

Hexaklorbensen i svenska sediment 1986–2015

Sarah Josefsson

november 2018

SGU-rapport 2018:23

Diarie-nr: 35-778/2017



Omslagsbild: Ytan av en sedimentkärna från en sjö
Fotograf: Sarah Josefsson

Författare: Sarah Josefsson
Granskad av: Anna Apler
Ansvarig enhetschef: Lovisa Zillén Snowball
Projektnamn: Sedimentanalys – fördjupad analys av HCB i sediment
Projekt-id: 39158

Sveriges geologiska undersökning
Box 670, 751 28 Uppsala
tel: 018-17 90 00
fax: 018-17 92 10
e-post: sgu@sgu.se
www.sgu.se

INNEHÅLL

Sammanfattning.....	5
Abstract	7
Inledning.....	9
Rapportens bakgrund och syfte	9
Hexaklorbensen – bildning och utsläpp	9
Avsiktlig användning	10
Oavsiktlig bildning.....	10
Utsläpp	10
Sekundära källor	12
Långväga lufttransport	12
Globala tidstrender i halter.....	13
Material och metod.....	13
Prover och statistik.....	13
Bedömningsgrunder	14
Resultat och diskussion	15
Geografiska trender.....	15
Områden med höga halter	15
Variationer mellan områden.....	16
Trender i utsjön	19
Korrelationer till andra klorbensener, dioxiner och organiskt kol	20
Trender över tid.....	24
Slutsatser	28
Referenser.....	29



NATIONELL
MILJÖÖVERVAKNING
PÅ UPPDRAG AV
NATURVÅRDSVERKET

ÄRENDENUMMER NV-01960-17
AVTALSNUMMER 2219-17-001
PROGRAMOMRÅDE Miljögiftsamordning
DELPROGRAM Screening

Hexaklorbensen i svenska sediment 1986–2015

Rapportförfattare Sarah Josefsson, SGU	Utgivare Sveriges geologiska undersökning (SGU) Postadress Box 670, 751 28 Uppsala Telefon 018-17 90 00
Rapporttitel och undertitel Hexaklorbensen i svenska sediment 1986–2015	Beställare Naturvårdsverket 106 48 Stockholm Finansiering Nationell MÖ
Nyckelord för plats Östersjön, Västerhavet, Bottenviken, Bottenhavet, Egentliga Östersjön, Kattegatt, Skagerrak	
Nyckelord för ämne Hexaklorbensen, HCB, sediment, förorening, geografiska trender, tidstrender	
Tidpunkt för insamling av underlagsdata 1986 – 2015	
Sammanfattning Vid den nationella miljöövervakningen av föroreningar i utsjösediment har halterna av hexaklorbensen (HCB) visat en ökande trend. HCB har tillverkats för att t.ex. användas som fungicid inom jordbruket men bildas också oavsiktligt i olika förbrännings- och kloreringsprocesser. Det är oklart varför halterna nu ökar eftersom utsläppen har minskat sedan 1970-talet och tillverkningen har upphört. För att få en bättre bild av situationen har HCB-data i prover i SGUs databaser sammanställts och analyserats. Syftet var att undersöka var det finns höga halter av HCB i sedimentet, hur halterna varierar längs kusten och i utsjön, och hur utvecklingen har varit över tid. Högst halter förekom vid kusten eller i sjöar och vattendrag. På en del platser överskreds det indikativa värde som visar att det finns risk att sedimentlevande organismer påverkas. I utsjön hade inga prover halter som överskred det indikativa värdet. Även i utsjön finns det dock områden med förhöjda halter, vilket indikerar ett inflytande från punktkällor. Resultaten visar att HCB-halterna har ökat i utsjösediment under det senaste decenniet. Ökande tidstrender har också setts i biota i Östersjön och Västerhavet, luft i Arktis och Europa samt i ren och nötkreatur i Sverige. Orsaken till de ökande halterna har inte gått att fastställa. De möjliga orsakerna är ökade utsläpp från primära källor eller ökad remobilisering från sekundära källor, vilket diskuteras i rapporten.	

SAMMANFATTNING

Vid den nationella miljöövervakningen som görs av föroreningar i utsjösediment har halterna av hexaklorbensen (HCB) visat en ökande trend. Utsläppen av HCB har minskat sedan 1970/80-talet och tillverkningen ska ha upphört 2004. Det är därför oklart varför halterna nu ökar. För att få en bättre bild av situationen har Sveriges geologiska undersökning (SGU) på uppdrag av Naturvårdsverket sammanställt data över halterna av HCB i prover som finns i SGUs databaser. Syftet är att undersöka var det finns höga halter av HCB i sedimentet, hur halterna varierar längs kusten och i utsjön, och hur utvecklingen har varit över tid.

HCB är en persistent organisk förorening som har tillverkats avsiktligt, främst för att användas som fungicid inom jordbruket. Den bildas också oavsiktligt i olika förbrännings- och kloreringsprocesser. Under 1970- och 1980-talen förbjöd många länder användningen av HCB som fungicid vilket resulterade i kraftigt minskande utsläpp och sjunkande halter i miljön. Eftersom den avsiktliga produktionen har upphört står nu oavsiktlig bildning för de primära utsläppen. I Sverige kommer den största delen av HCB-utsläppen (år 2016) från el- och fjärrvärmeproduktion, gruvindustrin, tillverknings- och byggsektorn samt avfallssektorn. Luftutsläppen har dock minskat kraftigt sedan 1990. Förutom primära källor kan HCB också remobiliseras från sekundära källor, dvs. platser som förorenats från tidigare utsläpp och varifrån ämnet nu kan sprida sig, t.ex. förorenad mark, förorenade sediment och deponier.

HCB-data i denna undersökning kommer från två SGU-databaser över föroreningar i sediment där den ena innehåller data från prover tagna av SGU i olika projekt och den andra innehåller data som rapporterats in till SGU som datavärd. Sedimentproverna har tagits mellan 1986 och 2015 och totalt omfattar dataunderlaget 809 prover. I ett första skede av analysen, för att undersöka var det förekommer höga HCB-halter, inkluderades alla prover som omfattade sedimentytan oavsett hur djupt provet sträckte sig, dvs. som djupast inkluderades prover som integrerade djupet 0–50 cm. I det andra skedet, för att undersöka storskaliga geografiska och tidstrender, inkluderades endast ytprover, dvs. från 0–1 eller 0–2 cm djup i sedimentet. Detta representerar de partiklar som sedimenterat åren närmast innan provtagningen. För att utvärdera trender över tid användes enbart data från utsjöprover för att minimera inflytandet från punktkällor, eftersom en del data härrörde från projekt som fokuserat på förorenade sediment nära land.

Resultaten visade på högst halter vid kusten eller i sjöar och vattendrag. Endast ett utsjöprov hade en HCB-halt som klassades som mycket hög, dvs. i klass 5 enligt Naturvårdsverkets bedömningssystem. De högsta halterna förekom i Iggesund (som högst 450 µg/kg torrsustans (TS)), Örn-sköldsvik/Domsjö (140 µg/kg TS), Indalsälven nedströms Hissmofors (26 µg/kg TS), Stockholm (24 µg/kg TS) och vid Timrå/Östrand (21 µg/kg TS). Många av dessa är skogsindustriobjekt där klorblekning förekommit men även kloralkaliindustri med grafitelektroder vilket har gett upphov till HCB-förorening. Det bör noteras att denna undersökning endast omfattar data som förekommer i SGUs databaser, inklusive data från projekt som fokuserat på sediment påverkat av skogsindustrirelaterad verksamhet. Det finns därför högst troligt andra områden med höga halter HCB som inte har kunnat inkluderas i undersökningen. I många fall är de höga HCB-halterna kopplade till höga halter av dioxiner men i Hissmofors, ett område där det funnits massabruk och sågverksverksamhet, är dioxinhalterna överraskande låga. Anledningen till HCB-föroreningen här är oklar.

Även i utsjöområdena varierar HCB-halten geografiskt, med generellt lägre halter i Västerhavet än i Östersjön. Halterna i Västerhavet är dock förhöjda längst norrut respektive längst söderut, i Öresund. De lägsta HCB-halterna i Östersjön förekommer generellt i de sydöstra delarna av Egentliga Östersjön medan halterna är förhöjda utanför Stockholm samt i de västra delarna av

Arkonahavet söder om Skåne. I Bottenhavet och Bottenviken förekommer några prover med förhöjda halter vid Kvarken, men om dessa tidiga prover (alla tagna 1990) utelämnas är halterna förhöjda i de södra delarna av Bottenhavet jämfört med norra delarna av Bottenhavet eller Bottenviken, inte minst om halterna normaliseras till mängden organiskt kol i sedimentet.

Det finns ingen genomgående nord-sydlig trend i HCB-halter i utsjösediment i Västerhavet eller i Östersjön, varken normaliserat till torrsvikt eller till organiskt kol i sedimentet. Detta visar att global långväga lufttransport inte styr halterna utan att det även finns en påverkan från punktkällor.

HCB-halterna i utsjöproverna var signifikant korrelerade till halterna av pentaklorbensen, vilket är förväntat eftersom HCB bryts ned till detta ämne samt att de kan ha samma källor. Antalet utsjöprover för vilka det fanns både HCB- och dioxinhalter bestämda var lågt och det var därför inte möjligt att se eventuella korrelationer mellan dessa ämnen.

HCB-halterna verkar överlag öka i utsjön under det senaste decenniet. Detta är fallet i Bottenviken, Norra och Södra Egentliga Östersjön och Södra Västerhavet. I Bottenhavet är det svårare att se en tydlig trend, varken på torrsviktsbasis eller när halterna normaliseras till organiskt kol. I Norra Västerhavet förekommer prov med avvikande hög halt, men förutom detta verkar trenden ökande. Den ökande trenden i sediment över tid stöds av analyser i djupare sedimentlager, gjorda i en tidigare studie på ett urval av de nationella miljöövervakningsstationerna i Östersjön, där HCB-halterna börjar öka i sedimentet efter ca år 2000. Liknande tidstrender har också setts i biota i Östersjön och Västerhavet, med ökande halter för strömming, torsk och sillgrissleägg från ca 2005 på i stort sett alla övervakade lokaler. Förutom dessa marina matriser har under senare år ökande trender för HCB observerats även i exempelvis luft i Arktis och Europa samt i ren och nötkreatur i Sverige.

Orsaken till de ökande halterna har inte gått att fastställa. De möjliga orsakerna är ökade utsläpp från primära källor eller ökad remobilisering från sekundära källor. Emissionsinventeringar pekar snarare på minskande än ökande utsläpp från primära källor. Det finns sannolikt utsläppskällor som inte är inkluderade i inventeringen – i en modellering av HCB-halter i luft i Europa var de modellerade halterna, som bygger på rapporterade uppgifter om utsläpp, mycket lägre än de uppmätta halterna, vilket tyder på att det finns HCB-källor som saknas i inventeringen. Det är emellertid oklart varför HCB-utsläppen från dessa icke-inventerade källor skulle öka. Detta är dock en kunskapsbrist, t.ex. finns det en brist på information om innehållet av HCB-förening i bekämpningsmedel som innehåller klor, och därmed hur mycket HCB som sprids via bekämpningsmedel globalt.

Den andra möjligheten är ökade utsläpp från sekundära källor, det vill säga en ökad remobilisering från mer förorenade områden på grund av till exempel ökad evaporation av ämnet eller ökad avsmältning av is som innehåller ämnet på grund av klimatförändringar. Detta borde i så fall påverka fler ämnen än HCB, men det finns inte samma ökande halter för andra ämnen som övervakas i utsjösedimentet vilket talar emot detta scenario. Det är möjligt att HCB på grund av sina fysikalisk-kemiska egenskaper (t.ex. flyktighet) påverkas snabbare av förändringar, men en förändring borde ändå kunna observeras för andra ämnen med tiden. Det är således viktigt att fortsätta att granska eventuella ökningar över tid även för andra föroreningar än HCB.

ABSTRACT

During the Swedish environmental monitoring of contaminants in off-shore sediments, so far carried out in 2003, 2008 and 2014, the levels of hexachlorobenzene (HCB) have displayed an increasing trend. The emissions of HCB have decreased since the 1970/80s and the production is believed to have ceased in 2004. It is therefore unclear why levels are now increasing. To obtain a better picture of the situation, the Geological Survey of Sweden (SGU), commissioned by the Swedish Environmental Protection Agency, has compiled data on the levels of HCB in samples in SGU databases, encompassing Swedish sediment samples. The aim is to investigate where there are high sediment levels of HCB, how the levels vary along the coast and in the sea, and how the levels have changed over time.

HCB is a persistent organic pollutant that has been intentionally produced, primarily for use as a fungicide in agriculture. It is also unintentionally formed in various combustion and chlorination processes. During the 1970s and 1980s, many countries banned the use of HCB as fungicide, resulting in significantly decreasing emissions and declining levels in the environment. As the intentional production has ceased, the unintentional formation is now responsible for the primary emissions. In Sweden, the largest part of HCB emissions (in 2016) derive from electricity and district heating production, mining, manufacturing and construction, and the waste sector, but air emissions have fallen sharply since 1990. In addition to primary sources, HCB can also be mobilized from secondary sources, i.e. sites polluted from previous emissions and from where HCB can now disperse. Secondary sources are, for example, contaminated land, contaminated sediments and landfills.

HCB data in this study comes from two SGU databases of sediment pollution, one containing data from samples taken by SGU in different projects and the other containing data reported to SGU as a data host. Sediment has been sampled between 1986 and 2015 and in total the data comprises 809 samples. At the first stage of the analysis, to investigate where there are high HCB sediment levels, all samples encompassing the sediment surface were included regardless of how deep the samples stretched. The deepest sample integrated the depth 0–50 cm, although most samples covered the 0–1 cm depth. In the second phase, to investigate large-scale geographical and time trends, only surface samples were included, i.e. 0–1 or 0–2 cm deep in the sediment. This represents the particles that sedimented the years just before the sampling. To evaluate trends over time, only data from off-shore samples were used in order to minimize the impact of point sources, as some data was derived from projects focused on contaminated sediments near land.

The results showed that the highest levels were found at the coast or in lakes and streams. Only one off-shore sample had a HCB content that was classified as very high, i.e. in class 5 according to the Swedish Environmental Protection Agency's assessment system. The highest levels were found in Iggesund (up to 450 µg/kg dry weight (DW)), Örnköldsvik/Domsjö (140 µg/kg DW), the Indal river downstream of Hissmofors (26 µg/kg DW), Stockholm (24 µg/kg DW) and at Timrå/Östrand (21 µg/kg DW). Many of these sites are connected to forest-related industries, where for example chlorine bleaching of pulp has taken place but also chlor-alkali processes involving graphite electrodes, which has caused HCB contamination. It should be noted that this study only covers data from SGU databases, including data from projects focused on sediments affected by forest industry-related activities. There are therefore probably other areas with high levels of HCB which have not been included in the study. In many cases, the high HCB levels are linked to high levels of dioxins, but in Hissmofors, an area with a former pulp mill and a sawmill, dioxin levels are surprisingly low compared to the HCB levels. The reason for the HCB pollution here is so far unclear.

In the off-shore areas, the HCB content also varies geographically, with generally lower concentrations on the Swedish west coast (the Skagerrak and Kattegat seas) than in the Baltic Sea. However, the levels on the west coast are elevated at the far north and far south. The lowest levels in the Baltic Sea generally occur in the south-eastern parts of the Baltic Proper while the levels are elevated outside Stockholm as well as in the western parts of the Arkona basin south of Sweden. In the Bothnian Sea and Bay, some samples with elevated levels occur in the region of Kvarken, but if these early samples (all taken 1990) are omitted, the levels are elevated in the southern parts of the Bothnian Sea compared to the northern parts of the Bothnian Sea or the Bothnian Bay, especially if the levels are normalized to the amount of organic carbon in the sediment.

No north–south trend in HCB concentrations could be observed on the west coast or in the Baltic Sea, neither normalized to dry weight or to organic carbon in the sediment. This shows that global long-range air transport does not determine the levels of HCB; instead there seem to be an impact from point sources. HCB levels in off-shore samples were significantly correlated with the levels of pentachlorobenzene, which is expected because HCB is degraded to this substance and they have similar sources. The number of samples for which both HCB and dioxin levels were determined was low and it was therefore not possible to see any correlations between these substances.

Overall, HCB levels seem to have increased in the past decade. This is the case in the Bothnian Bay, north and south Baltic Proper and the south west coast (Kattegat). In the Bothnian Sea, it is more difficult to see a clear trend, either on a dry weight basis or when the levels are normalized to organic carbon. In the north west coast (Skagerrak) there are a few samples with deviating high levels, but apart from this, the trend seems to be increasing. The increasing trend in sediment over time is supported by analyses in deeper sediment layers made in a previous study of a few of the national environmental monitoring stations in the Baltic Sea, where levels of HCB were found to begin to increase after about 2000. Similar time trends have also been observed in biota from the Baltic Sea and the Swedish west coast, with increasing levels of HCB in herring, cod and guillemot eggs from around 2005 at most monitored stations. In addition to these marine matrices, increasing time trends for HCB have also been observed recently in, for example, air in the Arctic and in Europe, and in reindeer and cattle in Sweden.

The reason for the increasing levels has not been established. The possible reasons are increased emissions from primary sources or increased remobilization from secondary sources. Emission inventories point to decreasing rather than increasing emissions from primary sources. There are probably emission sources that are not included in the inventory – in a modelling of HCB levels in air in Europe, the modelled levels, based on reported emission data, are much lower than the measured levels, suggesting that there are HCB sources missing in the inventory. However, it is unclear why HCB emissions from these not inventoried sources would increase. This illustrates that there is a lack of knowledge on HCB primary sources, such as the content of HCB contamination in pesticides containing chlorine, and hence the amount of HCB dispersed via pesticides globally.

The second possibility is increased emissions from secondary sources, that is, increased remobilization from more polluted areas due to, for example, increased evaporation of the substance or increased melting of ice containing the substance due to climate change. However, this should affect more substances than HCB, but similar increasing trends in levels have not been observed for other substances in the monitoring of off-shore sediment. It is possible that HCB due to its physicochemical properties (e.g. relatively high volatility among the persistent organic pollutants) may be affected more quickly by climate changes, but a change should still be observed for other substances. It is thus important to continue to monitor possible increases over time also for other pollutants than HCB.

INLEDNING

Rapportens bakgrund och syfte

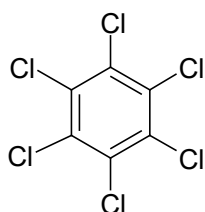
Vid den nationella miljöövervakning av organiska föroreningar som görs i svenska utsjösediment visar halterna av hexaklorbensen (HCB) en ökande trend. Denna miljöövervakning görs i ytsediment och återspeglar därför föroreningshalterna på de partiklar som sedimenterat de senaste åren innan provtagningen. Övervakningen har hittills genomförts 2003, 2008 och 2014. HCB förekom i signifikant högre halter 2014 än 2008 och halterna ökar successivt från 2003 till 2014 på några av de 16 övervakningsstationerna (Apler & Josefsson 2016; Josefsson, pågående arbete).

På grund av att halterna av HCB verkar öka i sedimenten trots att de primära utsläppen har minskat behöver fler undersökningar göras för att få en bättre bild av hur trenderna ser ut geografiskt och över tid. Sveriges geologiska undersökning (SGU) har därför på uppdrag av Naturvårdsverket sammanställt data över halterna av HCB i prover som finns i SGUs databaser. Syftet är att undersöka var det finns höga halter av HCB i sedimentet, hur halterna varierar längs kusten, hur halterna varierar i utsjön i olika havsbassänger och hur utvecklingen har varit över tid.

Data kommer från två SGU-databaser över föroreningar i sediment. Den ena innehåller data över prover som SGU har tagit i olika kartläggningar och projekt. Den andra innehåller data som rapporterats in till SGU som datavärd och innefattar främst miljöövervakningsdata. Sedimentproverna har tagits mellan 1986 och 2015 och totalt omfattar dataunderlaget 809 prover.

Hexaklorbensen – bildning och utsläpp

HCB är en fullt klorerad bensen med den kemiska formeln C_6Cl_6 (fig. 1). Det är ett av de ursprungliga 12 ämnena som listades som persistenta organiska föroreningar i Stockholmskonventionen om POPs (chm.pops.int). Den är också listad som ett prioriterat ämne i EUs vattendirektiv (Direktiv 2000/60/EG). HCB har tillverkats och använts som främst bekämpningsmedel men bildas också oavsiktligt i olika klorerings- och förbränningsprocesser. Den avsiktliga tillverkningen och användningen ska ha upphört 2004 (Wang m.fl. 2010), men oavsiktlig bildning förekommer fortfarande. Förutom primära källor, dvs. nya utsläpp, kan HCB också remobiliseras från sekundära källor, dvs. platser där HCB har ansamlats från tidigare utsläpp. Dessa sekundära källor omfattar förorenad mark, förorenade sediment och deponier från vilka spridning av ämnet kan förekomma.



Figur 1. Hexaklorbensens kemiska struktur.

Avsiktlig användning

HCB började tillverkas 1933 och användes som fungicid inom jordbruk och skogsbruk för att behandla utsäde såsom säd och lök, samt trä (Barber m.fl. 2005). HCB användes också i industrin, exempelvis i produktionen av klorerade ämnen som pentaklorfenol (Bailey 2001, Barber m.fl. 2005, Wang m.fl. 2010). Ämnet har också använts i t.ex. militära pyrotekniska produkter, som peptiseringsmedel vid tillverkning av nitroso- och styrengummi för däck och för att reglera porositeten vid tillverkning av grafitanoder (Bailey 2001, Barber m.fl. 2005). Ytterligare ett användningsområde för HCB var som flamskyddsmedel i trä och plast och som mjukgörare i framför allt PVC (Pacyna m.fl. 2003).

Oavsiktlig bildning

Eftersom den avsiktliga användningen av HCB uppges ha upphört står nu oavsiktlig bildning för de primära utsläppen av HCB. HCB bildas oavsiktligt i förbränningsprocesser och vid tillverkning av klorerade kemikalier och metaller (Barber m.fl. 2005, Bailey 2001). HCB bildas under förbränningsreaktioner i närvaro av klor och kolmaterial som sot (Bailey 2001). Dessa förbränningsprocesser kan omfatta avfallsförbränning (t.ex. av kommunalt avfall och farligt avfall), cementtillverkning, sintring av järnmalm, förbränning av kol och av biomassa. HCB kan också bildas i aluminiumtillverkning vid avgasning med hexakloretan för att bli av med vätgas som orsakar bubblor, och vid magnesiumtillverkning där koks och klor reagerar med magnesiumoxid för att bilda magnesiumklorid (Bailey 2001). HCB har också bildats i stora mängder vid elektrolytisk tillverkning av klor med grafitanoder, men bildningen minskade kraftigt när man gick över till metallanoder (Bailey 2001).

Eftersom HCB bildas vid tillverkning av klorerade kemikalier finns ämnet som en förorening i flera bekämpningsmedel som innehåller klor. I inventeringar i USA på 1990-talet uppskattades koncentrationerna vara högst i DCPA (dimetyltetraklortereftalat eller daktal, ca 1000 mg HCB/kg), PCNB (pentaklorinitrobensen, 500–1000 mg/kg), HCH (hexaklorcyklohexan, ca 100 mg/kg), klortalonil (40–100 mg/kg), pentaklorfenol (50–100 mg/kg), lindan (ca 50 mg/kg), och pikloram (ca 50 mg/kg), men förekom även i atrazin och simazin i lägre halter på ca 1 mg/kg (Bailey 2001). Användningen av en del av dessa bekämpningsmedel har upphört globalt medan några fortfarande används. Fungiciden PCNB (även känt som kvintozen; ett klor i HCB utbytt mot nitrogrupp) är förbjuden i många länder men framställs och används t.ex. i Kina (Huang m.fl. 2015). Wang m.fl. (2010) undersökte föroreningshalter av HCB i bekämpningsmedel i Kina och fann att det fanns halter på 1 mg/kg i pikloram, vilket var lägre än i den tidigare inventeringen i USA, men halterna i klortalonil var liknande som tidigare, ca 40 mg/kg. Generellt råder det stor osäkerhet om föroreningsinnehållet av HCB i bekämpningsmedel och därmed också om hur mycket HCB som idag sprids med bekämpningsmedel globalt.

Utsläpp

Utsläppen av HCB har minskat kraftigt som en följd av att användningen upphört och den oavsiktliga bildningen minskat. Den totala globala produktionen av HCB överskrider 100 000 ton och de år när tillverkningen var som störst, i slutet av 1970-talet och början av 1980-talet, tros ca 10 000 ton per år ha producerats (Barber m.fl. 2005). De primära utsläppen till atmosfären var troligtvis som högst på 1970-talet (Barber m.fl. 2005) och dominerades av användningen av HCB inom jordbruket (Bailey 2001). Under 1970- och 1980-talen förbjöd många länder användningen av HCB som fungicid, däribland Sverige 1980 (Barber m.fl. 2005). Förbudet mot användning av

HCB som fungicid inom jordbrukssektorn medförde att den största enskilda primära källan till HCB i miljön försvann. Detta resulterade i kraftigt minskande utsläpp under 1980-talet och fortsatta minskningar under 1990-talet (Barber m.fl. 2005). Tillverkningen av HCB i världen upphörde slutligt 2004 när Kina stängde sin sista fabrik (Wang m.fl. 2010). På 2000-talet härrör utsläppen från oavsiktlig bildning och har beräknats vara 70–95 % lägre än utsläppen år 1970 (Barber m.fl. 2005, Bailey 2001).

I Europa beräknas utsläppen av HCB ha minskat med 88 % mellan 1970 och 1995, från 192 ton/år till 23 ton/år (Pacyna m.fl. 2003). Minskningen beror, liksom den globala minskningen, främst på att användningen av HCB som bekämpningsmedel upphörde på 1980-talet i Europa. Åren 1993–1995 beräknades utsläppen fortfarande komma främst från jordbrukssektorn (80 %). Resterande källor beräknades innefatta användningen av lösningsmedel och andra produkter (13 %), tillverkningsprocesser (7 %) och mindre än 1 % från avfallssektorn (Pacyna m.fl. 2003).

Bailey (2001) gjorde en global inventering av HCB-utsläpp som kan nå atmosfären, dvs. utsläpp till luft. Han beräknade att utsläppen i mitten av 1990-talet var ca 23 ton/år, men med en stor osäkerhet (intervall på 12–92 ton/år). Av denna mängd kom 6,5 ton från användning av bekämpningsmedel förorenade med HCB (främst HCH, klortalonil, DCPA och PCNB), 9,5 ton från tillverkningsindustrin (främst från aluminiumgjutning) och 7,0 ton från förbränning (främst från förbränning av kommunalt avfall, följt av förbränning av biomassa). I jämförelse var utsläpp från användning av klorerade lösningsmedel som innehåller HCB små, och beräknades till 1 kg/år.

I Sverige uppskattades de primära utsläppen av HCB till luft uppgå till 2,7 kg år 2016, en minskning med 84 % sedan 1990 (Naturvårdsverket 2018). Den största delen (37 %) av utsläppen 2016 härrörde från el- och fjärrvärmeproduktion, och dessa utsläpp har mer än dubblats sedan 1990 på grund av ökad förbränning av biomassa. Andra viktiga källor var gruvindustrin (27 %), på grund av främst pelletstillverkning, och denna källa har också mer än dubblats sedan 1990 på grund av ökad produktion. Tillverknings- och byggsektorn stod för 15 % av utsläppen till luft, främst på grund av förbränning av biomassa, medan avfallssektorn stod för 10 % på grund av främst förbränning av avfall. Utsläppen från avfallsförbränning har ökat kraftigt (med ca 300 %) sedan 1990 på grund av ökad förbränning av farligt avfall. Överlag har dock utsläppen till luft minskat kontinuerligt.

Beräkningar av dagens globala utsläpp av HCB är osäkra. Bland faktorer med stora osäkerheter pekar Bailey (2001) på bland annat HCB-koncentrationer i bekämpningsmedel och utsläpp från kemikalieindustrin i utvecklingsländer, utsläppen av HCB från förbränning samt utsläpp från metallindustrin. Enligt Wang m.fl. (2010) kan pesticidanvändning vara en viktig källa till HCB i miljön i länder som Kina där bekämpningsmedel används brett och det överlag saknas regleringar mot HCB-föroreningar i bekämpningsmedel. Ännu en osäker faktor vid beräkningen av utsläppsmängder är hur mycket remobilisering som sker från förorenad jord och från andra sekundära källor (Bailey 2001, Breivik m.fl. 2004). En jämförelse mellan uppmätta och modellerade, dvs. beräknade, halter av HCB i luft inom EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) visade att de modellerade halterna var lägre än de uppmätta halterna (EMEP 2017). För tre av sex stationer var de modellerade halterna mindre än hälften så höga som de uppmätta halterna, vilket visar på en kraftig underskattning. Detta tros bero bland annat på att vissa utsläppskategorier saknas i utsläppsinventeringar på grund av att det inte finns mätningar av HCB-halter för dessa kategorier, t.ex. inom kemisk industri, metallindustri och cementtillverkning (EMEP 2017).

Sekundära källor

De tidigare stora utsläppen från olika industrier har gett upphov till områden förorenade med HCB. Exempel på verksamheter som orsakat betydande HCB-förorening är framställningen av PCP och klorsilaner i Rheinfelden vid Rhen, framställning av PCP och PCP-Na vid sjön Ya-Er i Kina och magnesiumtillverkning vid Porsgrunn i Norge. Vid Porsgrunn beräknas ca 1 kg HCB per dag ha släppts ut med avloppsvattnet (Oehme m.fl. 1989), vilket har gett upphov till kraftigt förorenade sediment i området (Miljödirektoratet 2013). De förorenade områdena kring dessa industrier fungerar som sekundära källor, det vill säga HCB kan spridas från dessa områden till andra, mindre påverkade områden. HCB har givetvis även spritts över större områden vid användning som fungicid inom jordbruket, men detta ger upphov till en mer diffus spridning utan punktkällor. De högsta halterna förekommer därför vid källor där HCB har använts i stora mängder eller tillverkats, avsiktligt eller oavsiktligt.

Eftersom de primära källorna har minskat tros en stor del av det HCB som idag finns i atmosfären komma från volatilisering från mark (Bailey 2001, Barber m.fl. 2005). I en beräkning för Tyskland på 1990-talet uppskattades de primära utsläppen av HCB uppgå till 200 kg/år, medan de sekundära utsläppen från mark uppskattades vara så mycket som 10–50 ton/år (Franke m.fl. 1996 i Barber m.fl. 2005). Utsläppen av HCB från förorenad mark bör ha minskat till följd av de generellt sjunkande halterna i miljön de senaste 20 åren.

Stora mängder HCB har också släppts ut med avloppsvatten från industrier och gett upphov till förorenat sediment, som vid de nämnda exemplen Rheinfelden, Ya-Er och Porsgrunn. Det finns ofta förhöjda halter vid utloppet av stora floder (Barber m.fl. 2005), vilket reflekterar användningen i avrinningsområdet. HCB-halterna i floder har sjunkit på många håll i världen, men att nivåerna är fortsatt höga i historiskt förorenade floder trots att primära utsläpp upphört tyder på att det sker en remobilisering från förorenade sediment (Barber m.fl. 2005).

Långväga lufttransport

Eftersom HCB är ett persistent ämne, samtidigt som det är relativt flyktigt och har lägre fördelningskoefficienter mellan oktanol och luft respektive oktanol och vatten än många andra persistenta organiska föreningar, kan det transporteras globalt med långväga lufttransport (Barber m.fl. 2005). Transporten tros ske genom upprepade cykler av remobilisering (förångning från mark och vatten) och deponering, den s.k. gräshoppeffekten. Eftersom förångningen är större i varma klimat medan deponeringen överstiger förångningen i kalla klimat gör detta att ämnet med tiden rör sig mot polerna och ansamlas där, s.k. kallkondensering (eng. *cold condensation*). Ett exempel på långväga lufttransport och kallkondensering är de ökande halterna av HCB (normaliserat till kol) med ökad latitud i sjöar i bakgrundsområden i Kanada (Muir m.fl. 1995). Atmosfären tros också vara den största externa källan till HCB i Östersjön enligt en massbalansmodellering av Wiberg m.fl. (2009).

HCB uppvisar relativt jämna atmosfärskoncentrationer, men de högsta halterna hittas fortfarande i de historiska källregionerna (Barber m.fl. 2005). Passiv provtagning av HCB i luft har visat att koncentrationerna är relativt lika över hela jordklotet, men med större variationen i prover från Asien vilket kan indikera ett större inflytande från primära källor, t.ex. förbränning eller användning av HCB-förorenade bekämpningsmedel (Shunthirasingham m.fl. 2010). Till exempel pekar Wang m.fl. (2010) på en stor variation i HCB-halter i både luft och skaldjur i Kina och tolkar detta som ett tecken på pågående utsläpp från primära eller sekundära källor.

Globala tidstrender i halter

Halterna av HCB i miljön (luft, regn, jord, floder, biota) har överlag sjunkit kraftigt i världen efter att utsläppen reducerats (Barber m.fl. 2005). Humanexponeringen har också minskat, vilket t.ex. visar sig i de sjunkande halterna i blod och fettvävnad hos kvinnor och män i Sverige mellan 1993 och 2007 (Hardell m.fl. 2010). Däremot förekommer det områden där halterna inte sjunkit, som vid flodmynningar i källregioner, dvs. regioner där HCB tillverkats eller använts, där halterna troligen påverkas av landavrinning eller remobilisering av förorenat sediment (Barber m.fl. 2005). Tidstrendsstudier i regioner som har haft avsiktlig tillverkning eller användning av HCB längre, som Kina, visar inte heller konsekvent nedåtgående halter (i luft, sediment, biota, och humant; Wang m.fl. 2010).

De ökande halterna i sediment, is och nederbörd i Arktis kan tolkas som att polerna fortfarande fungerar som sänkor för HCB i den globala atmosfäriska transporten (Barber m.fl. 2005). Undersökningar av luft mellan 1993 och 2006 på stationer i Arktis, som återspeglar diffusa källor och global transport, visade på sjunkande eller stabila halter av HCB fram till strax efter 2000, men sedan dess har halterna börjat öka igen (Hung m.fl. 2010). Att halterna först minskar och sedan ökar över tid är däremot svårt att förklara. Möjliga förklaringar som nämns är att ett minskat istäcke kan göra att mer HCB avdunstar från havet eller att en ökad eller fortsatt användning av bekämpningsmedel som är förorenade med HCB, t.ex. klortalonil och kvintozen, ger ökade halter i luften i Arktis. Eftersom inga korrelationer observerades mellan HCB-halter i luft och istäcke, tolkades det som att halterna fortfarande styrs av utsläpp från primära källor (Hung m.fl. 2016). Det finns emellertid inte tillräckligt med emissionsdata eller data över användande av HCB-förorenade bekämpningsmedel för att kunna bekräfta hypotesen (Hung m.fl. 2010). En senare sammanfattande rapport visade på ökande trender av HCB i luft på två av de tre övervakningsstationerna och en mycket långsam minskning på den tredje (Hung m.fl. 2016). Även på andra luftövervakningsstationer, inom den europeiska luftövervakningen, har halterna av HCB ökat under de senaste 5–10 åren (EMEP 2017).

I Sverige har Livsmedelsverket (2012) undersökt HCB och andra föroreningar i livsmedelsproducerande djur och baslivsmedel (vetemjöl, rågmjöl och vetekli). Halterna av HCB ökade i ren och nötkreatur 2000/2001–2010, med en fördubblingstid på ca 10 år i ren och 15–17 år i nötkreatur. Det är troligt att denna ökning är kopplad till ökade koncentrationer i luft och ökad deponering från luft till mark och därmed till djurens föda.

MATERIAL OCH METOD

Prover och statistik

För att utvärdera de geografiska trenderna och trenderna över tid för HCB i sediment i Sverige användes data från prover som har tagits 1986–2015. Proverna är tagna i svenskt inre vatten (dvs. från strandlinje ut till baslinje), territorialhav och ekonomisk zon och omfattar alltså både kustnära prover och utsjöprover. Data återfinns i två databaser på SGU och omfattar: 1) prover tagna av SGU i reguljära kartläggningar eller specifika projekt, och 2) prover inrapporterade till SGU som datavärd för föroreningshalter i sediment (data tillgängliga på www.sgu.se).

Proverna har tagits på olika djup i sediment. Inom miljöövervakningen tas prover vanligtvis på 0–1 eller 0–2 cm djup, dvs. ytsediment, och representerar således de partiklar och föroreningar som sedimenterat åren innan provtagningen eftersom miljöövervakningsproven företrädesvis tas

på ackumulationsbottnar. Antalet år intervallen representerar beror på sedimentackumulationshastigheten på den specifika platsen. I Egentliga Östersjön är ackumulationshastigheten av ytsediment ca 3 mm/år, vilket är lägre än i Bottenviken, Bottenhavet och vid kusterna, där ackumulationshastigheten generellt är högre (Mattila m.fl. 2006). I databaserna finns även data från prover som har tagits på andra djup i sedimentet eller som integrerar andra intervall än 0–1 eller 0–2 cm. I ett första skede av dataanalysen inkluderades alla prover som omfattade ytan (dvs. provtagningen startade på 0 cm djup) men som kunde sträcka sig som längst ned till 50 cm (dvs. 0–50 cm). Detta dataunderlag användes för att utvärdera var de högsta halterna av HCB i sediment förekom.

För att få ett mer jämförbart material vid analyser av storskaliga geografiska trender och trender över tid begränsades data sedan till att enbart innefatta ytprover vilket i detta fall motsvarar 0–1 eller 0–2 cm djup i sedimentet. För att utvärdera trender över tid användes enbart halter från utsjöprover, vilket definierades som prover tagna i svenskt territorialhav och ekonomisk zon men minst en nautisk mil, dvs. 1852 m, ut från baslinjen. Anledningen till att enbart utsjöprover användes var att minimera inflytandet från punktkällor, och för att en del data härrörde från projekt som fokuserat på förorenade områden nära land. Till exempel togs många prover av SGU nära förmodade punktkällor 2015. Att inkludera dessa i analyser av tidstrender skulle därför bli missvisande. För geografiska trender och tidstrender för utsjöproverna gjordes analyser av HCB-halter både med vanlig normalisering till sedimentets torrsubstans (TS) och med normalisering till sedimentets innehåll av organiskt kol (OC). Eftersom HCB binder till organiskt kol gjordes detta för att undersöka om variationen av HCB i tid och rum kunde bero på variationer i halter av organiskt kol i proverna, eller om trender med t.ex. latitud kunde ses efter normalisering till organiskt kol.

HCB kan brytas ned anaerobt i sediment genom reduktiv deklorering varpå pentaklorbensen och andra lägre klorerade bensener bildas (Adrian & Görisch 2002). Det hade därför varit intressant att även granska dessa ämnen i proverna, men det finns få ytprover (0–1 eller 0–2 cm) med andra klorerade bensener än HCB analyserade (främst de 16 stationerna för nationell miljöövervakning av utsjösediment). Dessa data har därför endast tagits med i undersökningen av korrelationer mellan halterna av HCB och andra ämnen, inte i dataanalysen av geografiska och tidstrender i sediment. För analys av korrelationer användes programmet JMP®, version 14.0.0.

Bedömningsgrunder

Bedömningsgrunder används för att avgöra hur höga halterna i ett prov är i förhållande till andra prover (klassning) och för att bedöma om halterna är toxiska för sedimentlevande organismer (effektbaserade gränsvärden).

För en klassning av halterna i sedimenten har den senaste indelningen för organiska miljöföroreningar i kust och hav från Naturvårdsverket använts (Josefsson 2017). Denna indelning återspeglar hur höga eller låga halterna är i förhållande till andra prover tagna i svenska kust- och utsjösediment och är inte baserad på vilka halter som är toxiska. Klassningen delar in halterna i fem klasser, från mycket låg halt (klass 1) till mycket hög halt (klass 5). Gränsen mellan klass 1 och klass 2 går vid 5-percentilen av data (0,02 µg/kg TS), gränsen mellan klass 2 och klass 3 vid 25-percentilen av data (0,15 µg/kg TS), gränsen mellan klass 3 och klass 4 vid 75-percentilen av data (0,45 µg/kg TS), och gränsen mellan klass 4 och klass 5 vid 95-percentilen av data (1,6 µg/kg TS). Majoriteten av proverna bör således falla i klass 3, medan klass 5 endast omfattar de fem procent mest förorenade proverna. Eftersom det inte finns motsvarande klassning för sjöar och vattendrag har denna indelning använts även för prover från inlandsvatten.

Det finns inga svenska sedimentgränsvärden för HCB baserade på toxicitet för sedimentlevande organismer, däremot finns det ett indikativt värde på 16,9 µg/kg TS avseende sediment med 10 % innehåll av totalt organiskt kol (TOC; Havs- och vattenmyndigheten 2018). Normaliseringen till kol görs eftersom HCB binder till organiskt kol och ett större kolinnehåll därför ger lägre biotillgänglig halt av HCB. Det indikativa värdet härrör från en omräkning till sediment utifrån HCBs toxicitet för vattenlevande organismer, och är samma värde som i den norska miljökvalitetsstandarden för HCB i sediment i kustvatten, dock utan specificering av TOC-halt (17 µg/kg TS, Miljødirektoratet 2016). Eftersom det finns osäkerheter förknippade med omräkningen från vatten till sediment är det indikativa värdet inte ett absolut värde på vilka halter som är toxiska utan indikerar att en risk för sedimentlevande organismer kan förekomma. Att en uppmätt halt underskrider det indikativa värdet innebär således inte att risk saknas. Då TOC inte har rapporterats för alla prover i dataunderlaget har det endast varit möjligt att utvärdera HCB-halter normaliserade till 10 % TOC för totalt 429 av 809 prover.

RESULTAT OCH DISKUSSION

Geografiska trender

Områden med höga halter

En överblick över HCB-halterna i sediment i Sverige (alla prover som omfattar ytsediment; fig. 2) visar på stora variationer i halterna vid kusten, i sjöar och vattendrag. Halterna hamnar i klasser från klass 1 (värden under rapporteringsgränsen och upp till 0,02 µg/kg TS) upp till klass 5 (högsta värdet 450 µg/kg TS). En del prover har halter över det indikativa värdet från Havs- och vattenmyndigheten på 16,9 µg/kg TS för sediment med 10 % TOC-innehåll, vilket visar att det finns risk att sedimentlevande organismer påverkas negativt. I utsjön är halterna mer jämna och överlag lägre. De varierar från under rapporteringsgränsen till som högst 3,1 µg/kg TS, och alla prover där TOC-normaliserade halter har kunnat bestämmas ligger under det indikativa värdet. Det är rikligt med mer variation och högre halter vid kusten samt i sjöar och vattendrag på grund av närheten till punktkällor.

Proverna med högst halter, det vill säga halter i klass 5, är alla tagna vid kusten eller i sjöar och vattendrag, förutom provet med en halt på 3,1 µg/kg TS taget i utsjön utanför Bohuslåns kust 2007. De högsta halterna i SGUs databaser förekommer i ytprover från Iggesund (som högst 450 µg/kg TS), Örnsköldsvik/Domsjö (140 µg/kg TS), Indalsälven nedströms Hissmofors (26 µg/kg TS), Stockholm (24 µg/kg TS) och vid Timrå/Östrand (21 µg/kg TS). Alla dessa överskrider det indikativa sedimentvärdet och det finns därför en risk att det förekommer negativa effekter på sedimentlevande organismer. De mycket höga halterna i Iggesund är kopplade till massabruk med klorblekning och sågverksverksamhet. Även i Domsjö och Östrand har det förekommit massabruk och sågverk, men även kloralkaliindustri med grafit elektroder. I Hissmofors har det förekommit massabruk och sågverk, men de höga halterna här är något överraskande. Anledningen till detta är att vid de övriga skogsindustriobjekten är HCB-halterna kopplade till höga dioxinhalter, men i Hissmofors är dioxinhalterna låga, däremot är halterna av bekämpningsmedlet HCH höga (Norrlin m.fl. 2017). Halterna av HCB är något högre än halterna av HCH vilket innebär att HCB-halterna inte härrör från förorening i HCH-produkter som eventuellt använts.

De flesta områden med höga HCB-halter i den här undersökningen är skogsindustriobjekt. Det bör dock noteras att denna undersökning endast omfattar data som förekommer i SGUs databaser,

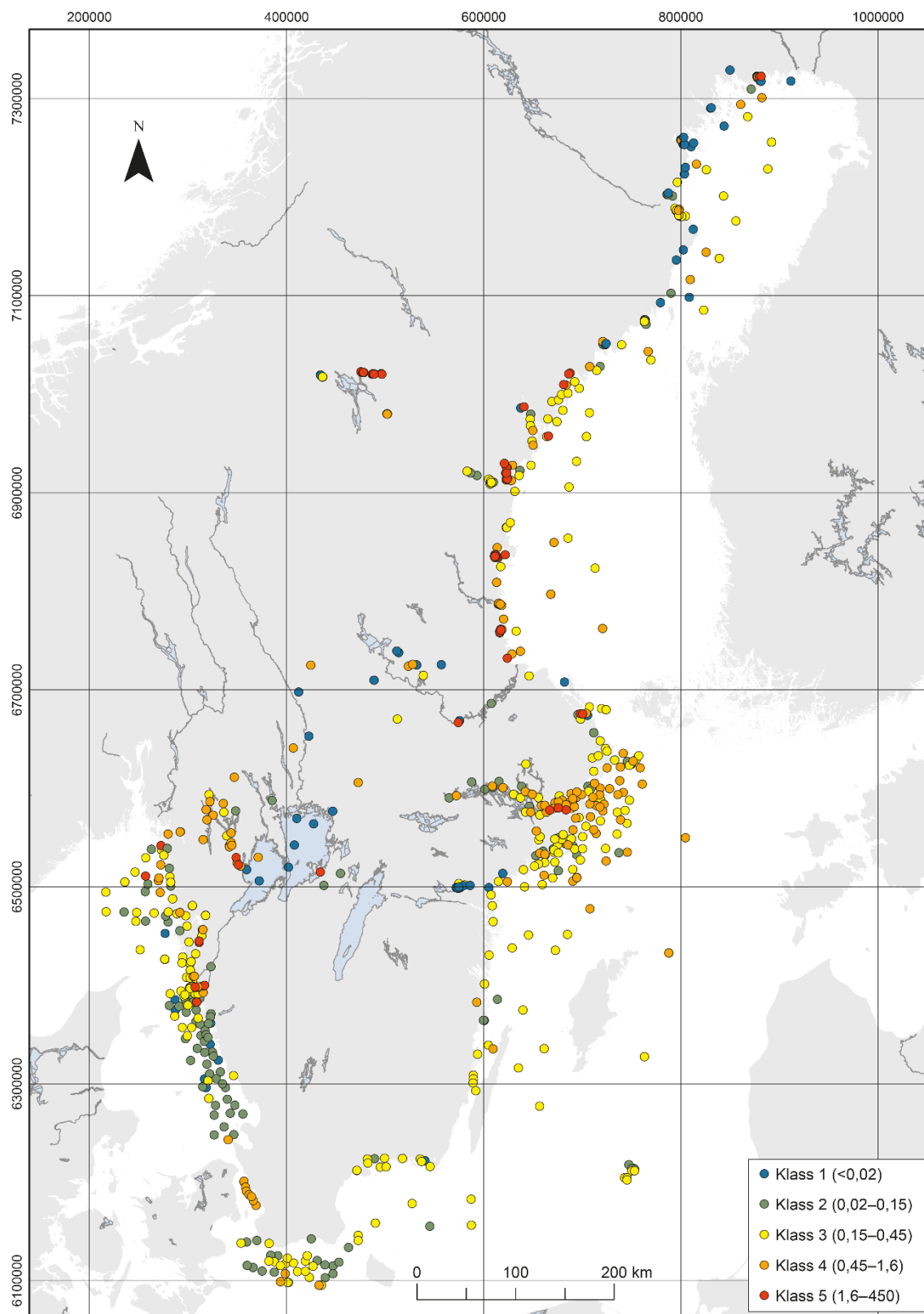
inklusive data från två projekt som fokuserat på sediment påverkat av skogsindustrirelaterad verksamhet i Norrlandslänen. Det finns således sannolikt andra områden med höga halter HCB som inte har provtagits av SGU eller rapporterats in till datavärdskapet.

De övriga proverna med halter i klass 5 förekommer på västkusten vid Strömstad, Stenungssund och Göteborg, i Väneren vid Mariestad och i tillflödet Dalslands kanal, i Dalälven nedströms Avesta/Krylbo, vid Norrköping, norr om Hallstavik, vid Gävle, Norrsundet, Sundsvall, i Kramforsfjärden vid Hornsudden, vid Köpmanholmen, Örnsköldsvik, Nordmaling/Rundvik, vid Piteå och sydost om Kalix.

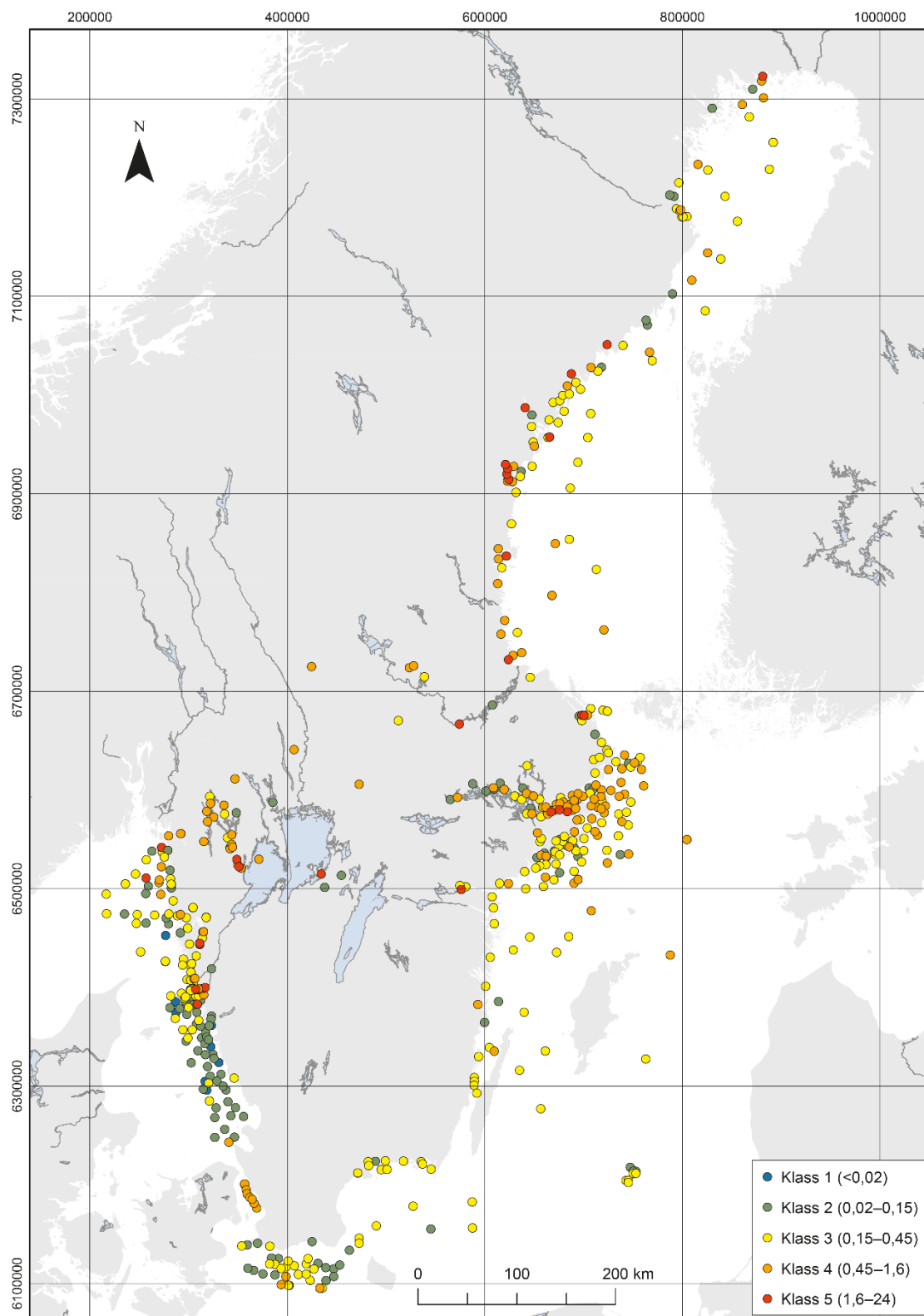
I en sammanställning av HCB-halter i sediment i sjöar, vattendrag, kust och hav (Barber m.fl. 2005) var halterna i bakgrundsområden långt bort från HCB-källor generellt under detektionsgränserna, som låg på runt 0,02–0,13 µg/kg TS. Halterna i sediment i källregioner var runt eller strax under 1 µg/kg TS med förhöjda halter i närheten av källor, t.ex. vid utloppen från stora floder. Halterna var förhöjda till runt 20 µg/kg TS i sediment nära Donaus utlopp i Svarta havet, 30–40 µg/kg TS vid Rhones utlopp i Medelhavet och 20 µg/kg TS vid Ebros utlopp (Barber m.fl. 2005). I närheten av fabriker som har tillverkat eller använt HCB och släppt ut förorenat avloppsvatten kan halterna vara mycket höga, som vid sjön Ya-Er (fabrik som tillverkade PCP och PCP-Na från HCB, 32000–57000 mg/kg TS, provtaget 1991–1994), Nanpaiwu-floden (fabrik som tillverkade HCB och PCP-Na, 1–141 mg/kg TS, provtaget 2002) och Hubei-provinsen (fabrik som använde HCB, 250–2280 mg/kg TS, provtaget 2005), enligt en översikt från Wang m.fl. 2010. I Grenlandsfjordarna i Norge, som har påverkats av HCB-utsläpp från den tidigare nämnda magnesiumfabriken i Porsgrunn, uppmättes 2012 halter på upp till ca 340 µg/kg TS i ytsediment (Miljödirektoratet 2013). Detta är således i nivå med halterna i Iggesund och Örnsköldsvik/Domsjö i den här rapporten.

Variationer mellan områden

För att kunna göra en bättre jämförelse har proverna i figur 3 begränsats till att endast omfatta prover tagna på 0–1 och 0–2 cm djup i sedimentet, dvs. partiklar och föroreningar som sedimenterat åren alldeles innan provtagningen. En storskalig granskning av halterna längs kusterna visar då på överlag högre halter utanför Bohuslän (övervägande HCB-halter i klass 3, med några prover i klass 4) än utanför Halland (övervägande klass 2). I Öresund ökar föroreningsnivån, med alla prover utom ett i klass 4, för att sedan sjunka söder om Skåne och Blekinge (övervägande klass 2 och 3), men med högre halter än utanför Halland. På östkusten söder om Stockholm finns det relativt få prover men halterna är till övervägande del inom klass 3. I närheten av Stockholm finns ett större antal prover och HCB-halterna ökar, med fler prover i klass 4. I Bottenhavet och Bottenviken dominerar återigen klass 3, men med inslag av halter i klass 4 och många kustnära prover i klass 5.



Figur 2. Halter av HCB ($\mu\text{g/kg TS}$) i ytsedimentprover tagna 1986–2015. Klassindelningen motsvarar Naturvårdsverkets senaste bedömningsgrunder för organiska förorening i kust och hav (Josefsson 2017). Proverna omfattar både prover tagna av SGU och prover inrapporterade till SGU som datavärd, och det totala antalet är 809. Prover med halter under rapporteringsgränsen har placerats i klass 1.



Figur 3. Halter av HCB ($\mu\text{g/kg TS}$) i ytsedimentprover (endast 0–1 och 0–2 cm) tagna 1986–2015. Klassindelningen motsvarar Naturvårdsverkets senaste bedömningsgrunder för organiska förorening i kust och hav (Josefsson 2017). Proverna omfattar både prover tagna av SGU och prover inrapporterade till SGU som datavärd, och det totala antalet är 606 stycken. Prover med halter under rapporteringsgränsen (69 prover) har utelämnats.

Trender i utsjön

I prover tagna nära kusten finns det som nämnts ett större inflytande från punktkällor men i utsjön är inflytandet från punktkällor litet, och det blir då lättare att få en bild av geografiska trender.

Det är tydligt att även halterna i utsjön varierar geografiskt (fig. 4, halter normaliserade till torrsubstans). Halterna i Västerhavet är överlag lägre än i Östersjön, med undantag för proverna tagna längst norrut respektive längst söderut (Öresund) i Västerhavet. Det går inte heller att urskilja några trender i nord-sydlig riktning i Östersjön. Istället verkar utsjöproverna i en del fall vara påverkade av punktkällor, både i Västerhavet och Östersjön. De utsjöområden som verkar vara påverkade av punktkällor är längst norrut i Västerhavet (eventuellt påverkan från Strömstad eller från norska kusten), utanför Göteborg, i Öresund och vid Stockholm.

I Arkonahavet, dvs. området söder om Skåne, går det inte att se någon halttrend med avstånd från kusten, utan det är snarare proverna tagna centralt i området som har högst halt (fig. 4). Om halterna normaliseras till halten organiskt kol i sedimentet verkar det däremot finnas högre halter i de norra och västra delarna av området jämfört med de sydöstra delarna (fig. 5).

De lägsta HCB-halterna i Östersjön förekommer generellt i de sydöstra delarna av Egentliga Östersjön, det vill säga Bornholmshavet och östra Gotlandshavet samt en bit upp i Västra Gotlandshavet. I Norra Gotlandshavet, utanför Stockholm, förekommer däremot de högsta halterna i Egentliga Östersjön även om det finns ett fåtal prover med höga halter även i de västra delarna av Arkonahavet (fig. 4). Om halterna normaliseras till organiskt kol kvarstår samma geografiska trend, med lägst halter i Bornholmshavet, östra Gotlandshavet och västra Gotlandshavet (fig. 5).

I Bottniska viken finns det tre prover med högre halt provtagna i och norr om Kvarken (utanför Västerbottenskusten; fig. 4). Dessa prover är tagna 1990 medan övriga prover i utsjön i Bottniska viken har tagits 2002–2014. Det går inte att avgöra om skillnaden i halt mellan dessa tre prover och övriga prover beror på skillnader i laboratorier och deras analysmetoder eller om halterna faktiskt har minskat från 1990 fram till 2002, eftersom det saknas utsjöprover tagna mellan dessa årtal. Om dessa prover utelämnas framkommer det att halterna är förhöjda i södra delarna av Bottenhavet jämfört med norra delarna av Bottenhavet eller Bottenviken. Återigen är emellertid proverna tagna olika år, vilket visar på svårigheterna att analysera geografiska trender med få prover tagna under samma tidsperiod. I Bottenviken finns det inga tydliga trender, även om halterna förefaller lägst i södra delarna av Bottenviken och i Kvarken, i synnerhet om halterna normaliseras till organiskt kol (fig. 5).

Att det inte finns någon genomgående nord-sydlig trend i HCB-halter på Västkusten eller i Östersjön, varken normaliserat till torrsvikt eller till organiskt kol i sedimentet, visar att global långväga lufttransport inte styr sedimenthalterna. Detta är i motsats till vad som har observerats för HCB i sjöar i bakgrundsområden i Kanada, där halterna var korrelerade till latitud när de normaliserades till organiskt kol (men inte på torrsviktsbasis; Muir m.fl. 1995). Detta förhållande kan råda i sediment långt bort från punktkällor, exempelvis i sjöar i bakgrundsområden, men i sediment i Östersjön finns det tydligt inflytande från punktkällor. Detta kontrasterar mot slutsatserna från en massbalansmodellering över HCB-flöden i Östersjön inom Baltic-POPs projektet (Wiberg m.fl. 2009), där slutsatsen var att atmosfären var den största yttre källan till HCB i Östersjön (i Egentliga Östersjön och Bottenhavet). Det är möjligt att halterna i sedimenten till stor del beror på atmosfärisk deposition, men det förefaller osannolikt att de förhöjda halterna i vissa utsjöområden enbart kommer från atmosfärisk deposition från punktkällor och inte påverkas av transport inom vattenmassan från mer förorenade områden vid kusten. Orsaken till slutsatsen från massbalansmodelleringen var att depositionen var mycket större än det beräknade inflödet via floder eller från kända direkta inflöden. Den atmosfäriska depositionen överskred de beräknade inflödena via

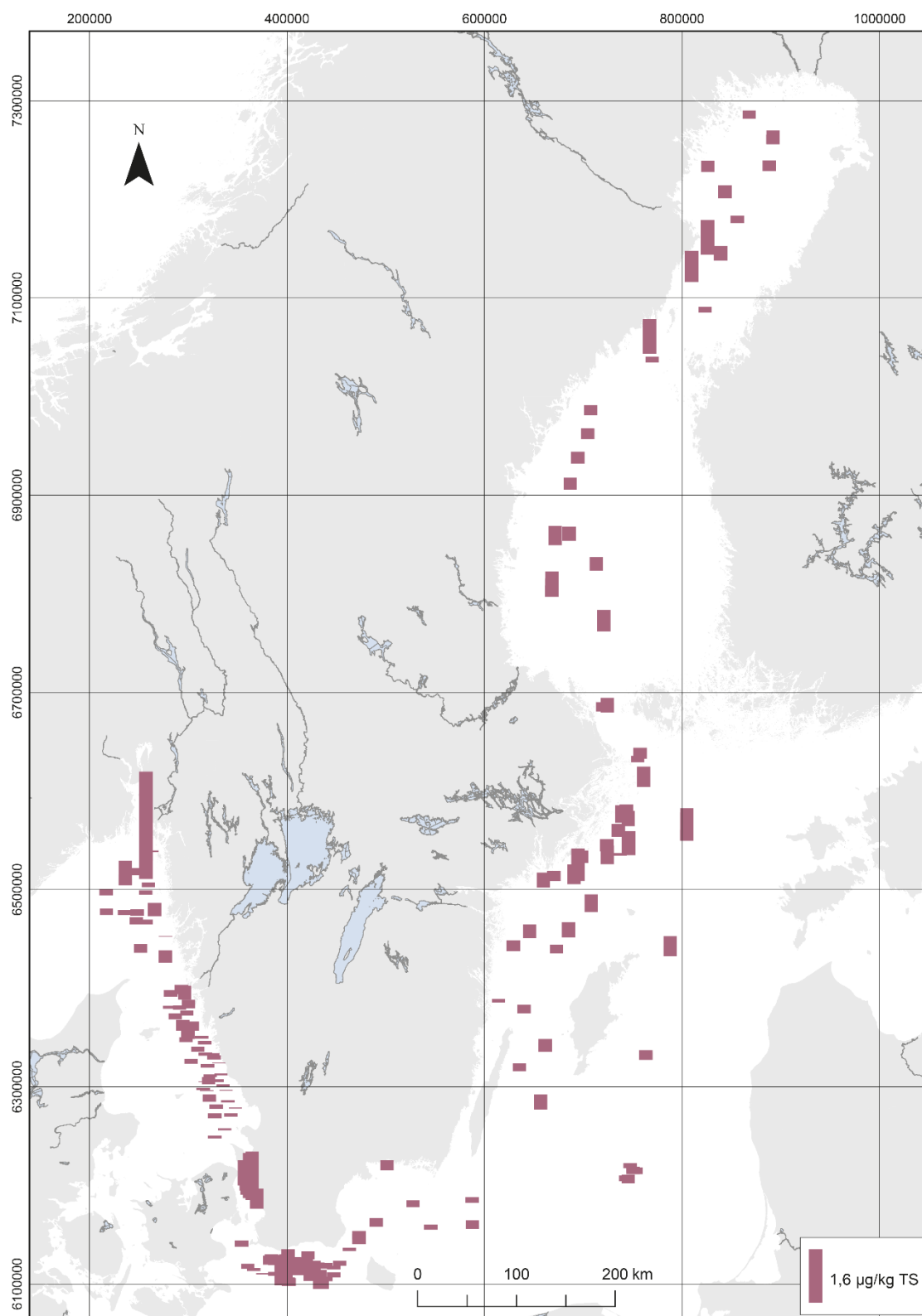
vattendrag med tre storleksordningar. För direkta utsläpp påpekade författarna att det inte fanns tillräckligt med information, men baserat på emissionsinventeringar ansågs punktkällorna vara mycket mindre än luftdepositionen (Wiberg m.fl. 2009). Denna slutsats stämmer således inte med resultaten från den här undersökningen, som pekar på ett inflytande från punktkällor. Fler studier av punktkällors betydelse skulle således behöva genomföras.

Korrelationer till andra klorbensener, dioxiner och organiskt kol

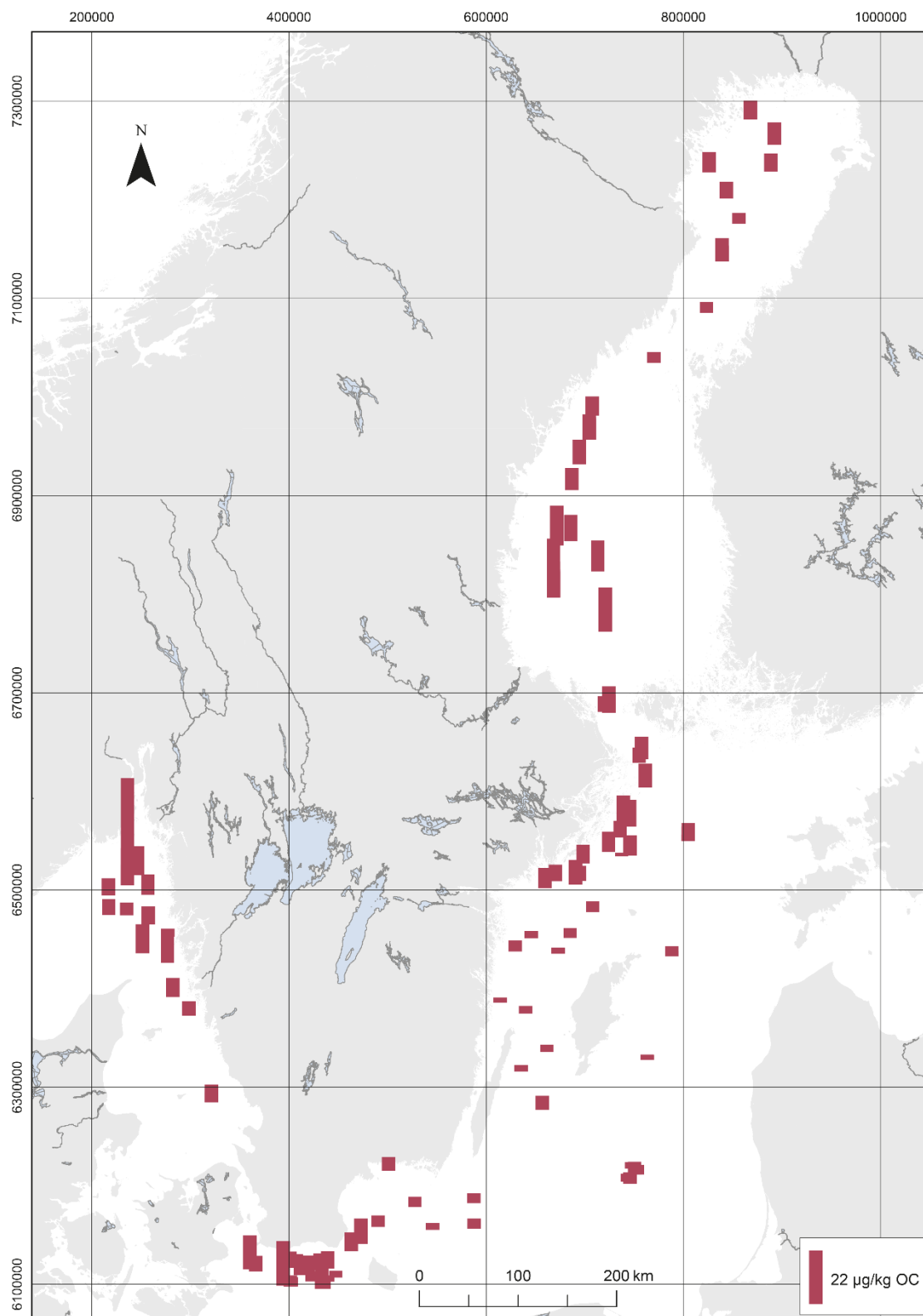
Det finns en stark och statistisk signifikant korrelation mellan HCB och pentaklorbensenen i utsjöproverna ($r^2 = 0,90$; $p < 0,001$; $n = 16$), vilket inte är överraskande med tanke på att HCB bryts ned till pentaklorbensenen samt att de kan ha samma källor, t.ex. avfallsförbränning. Det fanns också en statistisk signifikant korrelation mellan halterna HCB och 1,2,4-triklorbensenen, även om r^2 bara var 0,38 ($p < 0,01$; $n = 19$). För de andra två analyserade triklorbensenerna, 1,2,3- och 1,3,5-, sågs ingen signifikant korrelation men antalet prover med halter över detektionsgränsen var lågt, 4 respektive 7.

Det fanns ingen signifikant korrelation till summahalter av dioxiner på TEQ-basis (PCDD/F-TEQ), men antalet prover var lågt ($n=16$, från senaste nationella miljöövervakningen av utsjösediment 2014). I andra studier har korrelationer mellan HCB och dioxiner observerats (Barber m.fl. 2005), till exempel är utsläppen av HCB till luft korrelerade till utsläppen av dioxiner enligt emissionsfaktorer sammanställda av Gong m.fl. (2017). I undersökningar av halterna av dioxiner, PCB och HCB i luft vid övervakningsstationen Aspvreten ca 7 mil sydväst om Stockholm framgick det att dioxiner och HCB uppvisade högre halter under vintern, till skillnad från PCBer som uppvisade högre halter på sommaren (Assefa m.fl. 2018). Ökningen under vintern jämfört med sommaren var inte lika slående för HCB som för dioxiner (främst för de furaner som ingår i PCDD/F-TEQ) men slutsatsen var att ökningen på vintern indikerar att förbränningskällor relaterade till uppvärmning under vintern var en viktig källa till både dioxiner och HCB till luft. För sediment skulle fler prover där analyser av både dioxiner och HCB har gjorts behövas för en bättre undersökning av sambandet mellan HCB och dioxiner i sediment.

För utsjöproverna finns det en statistiskt signifikant korrelation mellan halterna HCB och innehållet av organiskt kol (TOC) i sedimenten, även om det finns en stor variation i data (fig. 6; $r^2 = 0,15$; $p < 0,0001$; $n = 132$). En låg korrelation mellan halten av HCB och av organiskt kol sågs också av Wiberg m.fl. (2009), i kustnära och utsjösediment provtaget i Östersjön 2007 ($r^2 = 0,28$). För HCB i jordar i bakgrundsområden (utan punktkällor) har däremot mycket bättre korrelationer till halten organiskt material observerats, med r^2 -värden på 0,485–0,875 beroende på latitud ($p < 0,001$; Meijer m.fl. 2003). Även om det finns en korrelation mellan HCB och TOC i sediment tyder skillnaden i korrelationen mellan sediment och jordar att halterna i utsjösediment i den här studien i mindre utsträckning kommer från diffusa källor via atmosfärisk deposition än vad fallet var för HCB i jord i bakgrundsområden undersökta av Meijer m.fl. (2003). En annan möjlighet är, liksom i studien av HCB i sjösediment i bakgrundsområden i Kanada (Muir m.fl. 1995), att HCB inte korrelerar med halten TOC, utan att halterna korrelerar med en nord-sydlig gradient när de uttrycks normaliserat till kol på grund av atmosfärisk deposition och s.k. kall-kondensering. Som redan nämnts kunde emellertid ingen variation på grund av latitud ses för HCB-halterna normaliserat till organiskt kol i den här undersökningen (fig. 5).

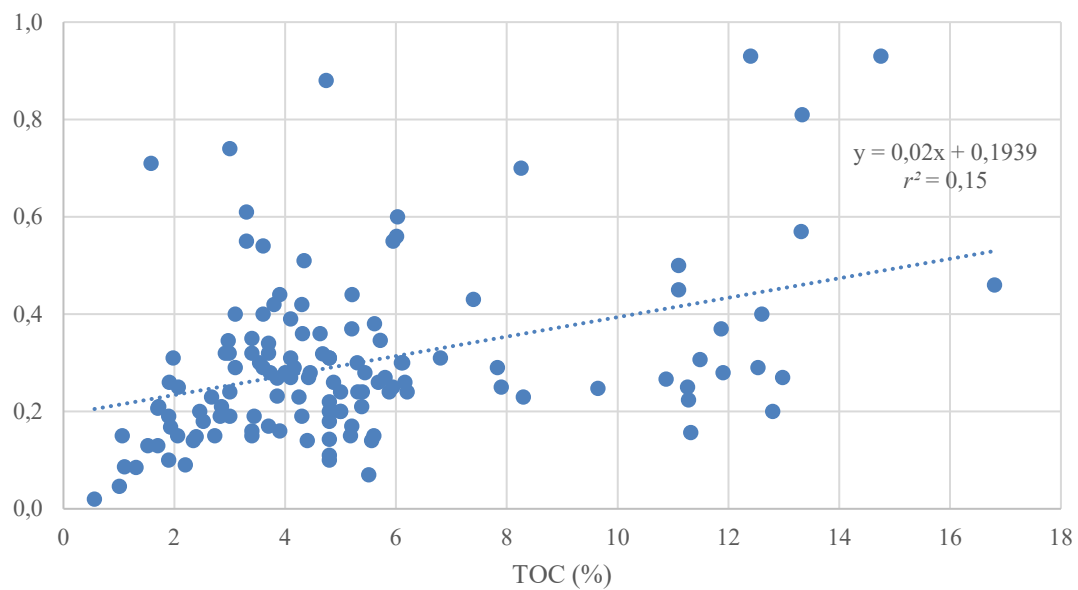


Figur 4. Halter av HCB i ytsedimentprover (endast 0–1 och 0–2 cm) i utsjön tagna 1986–2014. Proverna omfattar både prover tagna av SGU och prover inrapporterade till SGU som datavärd, och det totala antalet är 203 prover. Halterna varierar mellan 0,02 och 3,1 µg/kg TS, och prover med halter under rapporteringssgränsen har utelämnats.



Figur 5. Halter av HCB normaliserat till organiskt kol i ytsedimentprover (endast 0–1 och 0–2 cm) i utsjön tagna 1986–2014. Proverna omfattar prover tagna av SGU och det totala antalet är 132 prover. Halterna varierar mellan 1,3 och 45 µg/kg OC, och prover med halter under rapporteringsgränsen har utelämnats.

HCB ($\mu\text{g/kg TS}$)



Figur 6. Korrelation mellan halterna av HCB och TOC i utsjöprover (0–1 och 0–2 cm). Även om r^2 är relativt låg är korrelationen statistiskt signifikant ($p < 0,0001$; $n = 132$; $y = 0,01999 (\pm 0,0083) x + 0,1939 (\pm 0,0514)$, $r^2 = 0,1496$, (95%-konfidsintervall)).

Trender över tid

Eftersom olika områden har undersökts under olika år, t.ex. är de flesta av proverna utanför Halland på västkusten tagna på 1980-talet, blir det missvisande att se på halttrender för hela Sverige samtidigt. Dessutom har syftet med undersökningarna varierat så att provtagningen ibland inriktats på förmodat förorenade områden vid kusten, ibland på platser som förmodas att inte vara påverkade av punktkällor. För att minimera inflytandet från dessa två faktorer (skillnader mellan områden och riktad provtagning) har undersökningen av trender över tid begränsats till utsjöprover och grupperats per havsområde. Havsområdena har delats in i Bottenviken, Bottenhavet, Norra Egentliga Östersjön (dvs. norra, västra och östra Gotlandshavet), Södra Egentliga Östersjön (dvs. Arkonahavet, Bornholmshavet och Hanöbukten), Norra Västerhavet (dvs. Skagerrak) och Södra Västerhavet (dvs. Kattegatt). Öresund har inte inkluderats eftersom området är avgränsat från övriga Kattegatt och endast har prover tagna under ett år. Tidstrenderna för HCB-halter i sediment normaliserat till torrsubbstans visas i Figur 7 och normaliserat till sedimentets innehåll av organiskt kol i Figur 8.

Det finns ingen genomgående minskning av HCB-halterna, och under det senaste decenniet tycks halterna snarast öka (fig. 7 och 8). HCB-halterna var högre 1990 i Bottenviken och Bottenhavet än från 2002/2003 och framåt, men 1990 togs endast tre prover (två i Bottenviken och en i Bottenhavet) och inga prover togs sedan fram till 2002, vilket gör trenden osäker. I Bottenviken förefaller halterna stiga från 2003 och framåt (prover främst tagna på två stationer som ingår i den nationella miljöövervakningen av utsjösediment; fig. 7a). I Bottenhavet är halterna runt 2003 högre än i Bottenviken och högre än vid de senaste provtagningarna (år 2014), så det är möjligt att det har funnits en avtagande trend (fig. 7b). Det senaste decenniet verkar halterna dock stabila. I Norra och Södra Egentliga Östersjön ses ingen avtagande trend över tid, och även här verkar halterna öka det senaste decenniet (fig. 7c och d). I Västerhavet går det inte heller att se en avtagande trend. I de södra delarna har halterna ökat på den station som ingår i den nationella miljöövervakningen av utsjösediment (fig. 7e), och i de norra delarna går det inte att se någon trend, delvis på grund av ett avvikande högt värde (fig. 7f).

När HCB-halterna istället normaliseras till organiskt kol (fig. 8) verkar halterna ha minskat i Bottenhavet (fig. 8b; fram till runt 2007), Norra Egentliga Östersjön (fig. 8c; fram till ungefär 2007) och Södra Egentliga Östersjön (fig. 8d; fram till ungefär 2005). Eventuellt har halterna även haft ett minimum runt 2003 i Södra Västerhavet (fig. 8e), men på grund av ett litet antal prover är trenden mer osäker. I Bottenviken och Norra Västerhavet är HCB-halterna efter normalisering till organiskt kol snarast kontinuerligt ökande (fig. 8a och f). Sammanfattningsvis verkar halterna av HCB normaliserade till organiskt kol överlag ha minskat fram till början av 2000-talet, varpå de börjat öka igen.

Analyser av HCB har även gjorts i djupare sedimentlager, som återspeglar halterna under tidigare tidsperioder, på ett fåtal av de nationella miljöövervakningsstationerna i utsjön i Östersjön (Sobek m.fl. 2015). Dessa analyser visar generellt att HCB-halterna ökade fram till början av 1990-talet, följt av sjunkande halter tills halterna åter börjar öka efter ca år 2000 (Sobek m.fl. 2015). Slutsatsen från studien var att ökningen i HCB-halter i de nyare sedimentlagren troligen återspeglar pågående sekundära utsläpp av HCB.

Liknande tidstrender har också setts i biota i Östersjön och Västerhavet (Bignert m.fl. 2016). HCB-koncentrationerna har minskat signifikant sedan 1987/1988 för strömming, torsk och sill-grissleägg, men under de senaste 10 åren (från ca 2005) har halterna istället börjat öka för i stort

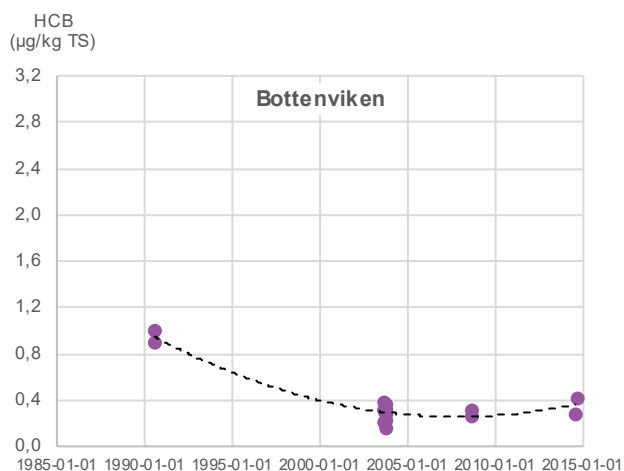
sett alla övervakade arter på alla lokaler, även om trenderna inte är signifikanta. För kortare tids-serier i biota, dvs. strömming på lokaler som provtagits från 2007/2008, syns inga trender över tid förutom en ökande koncentration i en station på Skånes sydkust.

I sediment från olika områden i världen har stora minskningar av halten HCB observerats, t.ex. med mer än 95 % från slutet av 1970 fram till ca 2000 i Mersey i Storbritannien, och med en faktor 5–10 i St Lawrence River i Kanada sedan 1970-talet (Barber m.fl. 2005). Även i sjöar i Nordamerika har halterna minskat från 1960- och 1970-talen, men det finns också områden där minskningar inte har observerats, som både minskande och ökande halter i olika sedimentkärnor från Venedig, och ökande halter nära mynningarna på förorenade floder i Nordsjön (Barber m.fl. 2005). I sedimentprover från Hongkongs kust fanns det toppar på 1960- och 1990-talet, men inte kontinuerligt minskande trender sedan dess (Wang m.fl. 2010). Halterna i sediment har alltså generellt minskat efter att de primära utsläppen minskat, men inte i regioner med fortsatta utsläpp eller där remobilisering från förorenade områden kan förekomma.

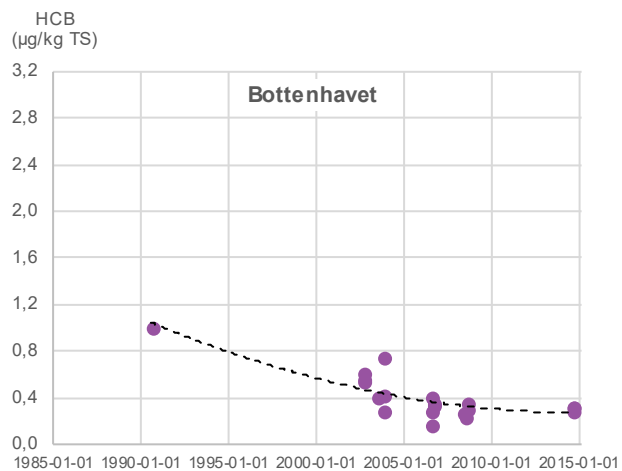
Analysen av HCB i sedimentkärnor från sju sjöar på Grönland, där det inte fanns några nämnvärda lokala källor utan långväga lufttransport bör vara källan till HCB, visade att halten började stiga runt 1960-talet på grund av den ökade HCB-användningen globalt men att det i de mer recenta sedimentlagren inte finns några tydliga trender med ökande eller sjunkande halter över tid (Malmquist m.fl. 2003). I tre av de sju kärnorna förekom de högsta HCB-halterna på djup som motsvarar 1970- eller 1980-talen (0,011–0,36 µg/kg TS), och i de återstående fyra kärnorna förekom de högsta halterna i ytlaget av sediment, dvs. det sediment som hade bildats åren innan proven togs år 2000 (0,087–0,10 µg/kg TS).

Sedimentkärnor i tre fjorder på Svalbard med olika grad av human påverkan undersöktes nyligen av Pouch m.fl. (2018; provtagning 2007, 2013 och 2014). Fjorden med störst human påverkan hade låga koncentrationer, vilket pekar på att det är långväga lufttransport som är den största källan till HCB i området. De mätta depositionsfluxerna från atmosfären var dock mycket högre än det som beräknades från luftkoncentrationer, vilket tydde på att direkt flöde från atmosfären inte var den dominerande källan av HCB till sedimentet i fjordarna. På några av stationerna förekom de högsta HCB-koncentrationerna i sedimentlager som hade bildats mellan 1940 och 1970, men på andra stationer ökade halten HCB i ytlagren och de högsta koncentrationerna (upp till 0,144 µg/kg TS) förekom i ytlagren i den kärna som provtogs nära en smältande glaciär, vilket tolkades bero på sekundära utsläpp via smältvatten från glaciären (Pouch m.fl. 2018). I den studien kopplades således ökade HCB-halter i sediment till ökad remobilisering på grund av global klimatförändring, men detta borde i så fall ses även för andra ämnen än HCB som har liknande fysikalisk-kemiska egenskaper. I den nationella svenska miljöövervakningen av utsjö-sediment har emellertid liknande öknings av halter över tid inte observerats för andra persistenta organiska föroreningar (Apler & Josefsson 2016; Josefsson, pågående arbete).

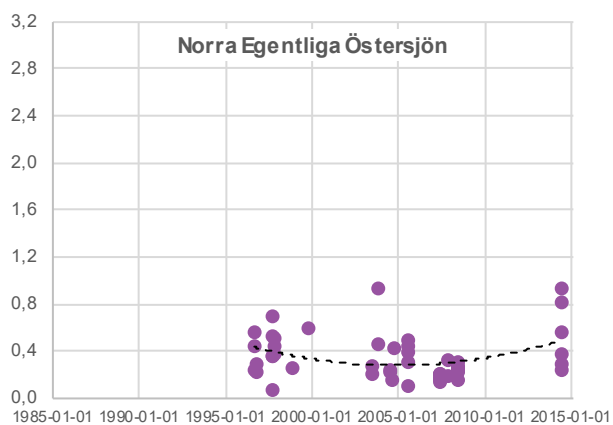
a)



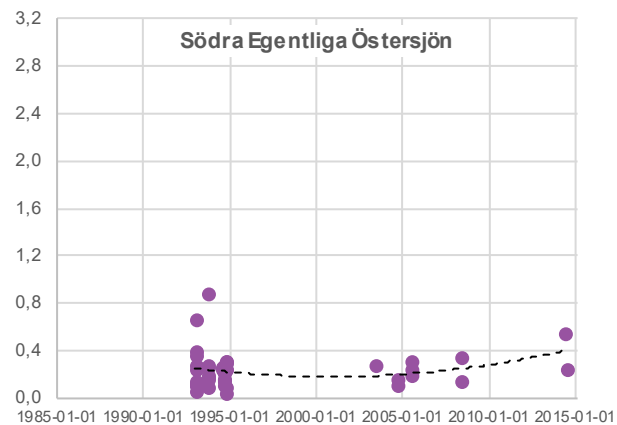
b)



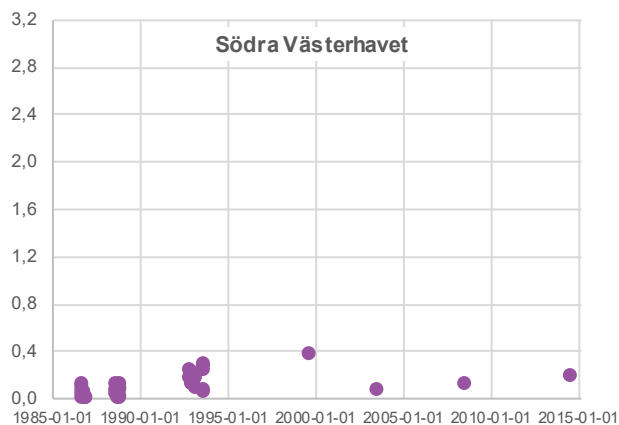
c)



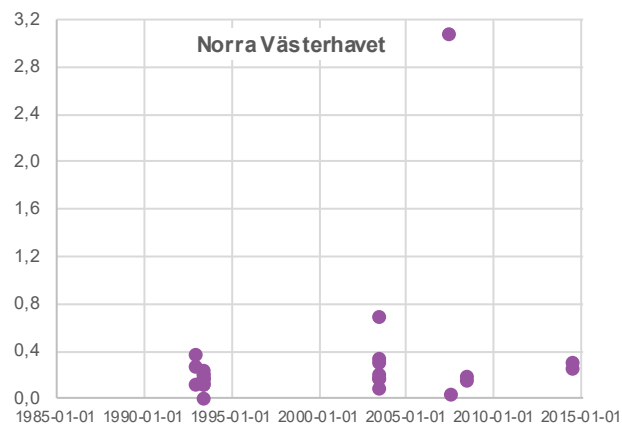
d)



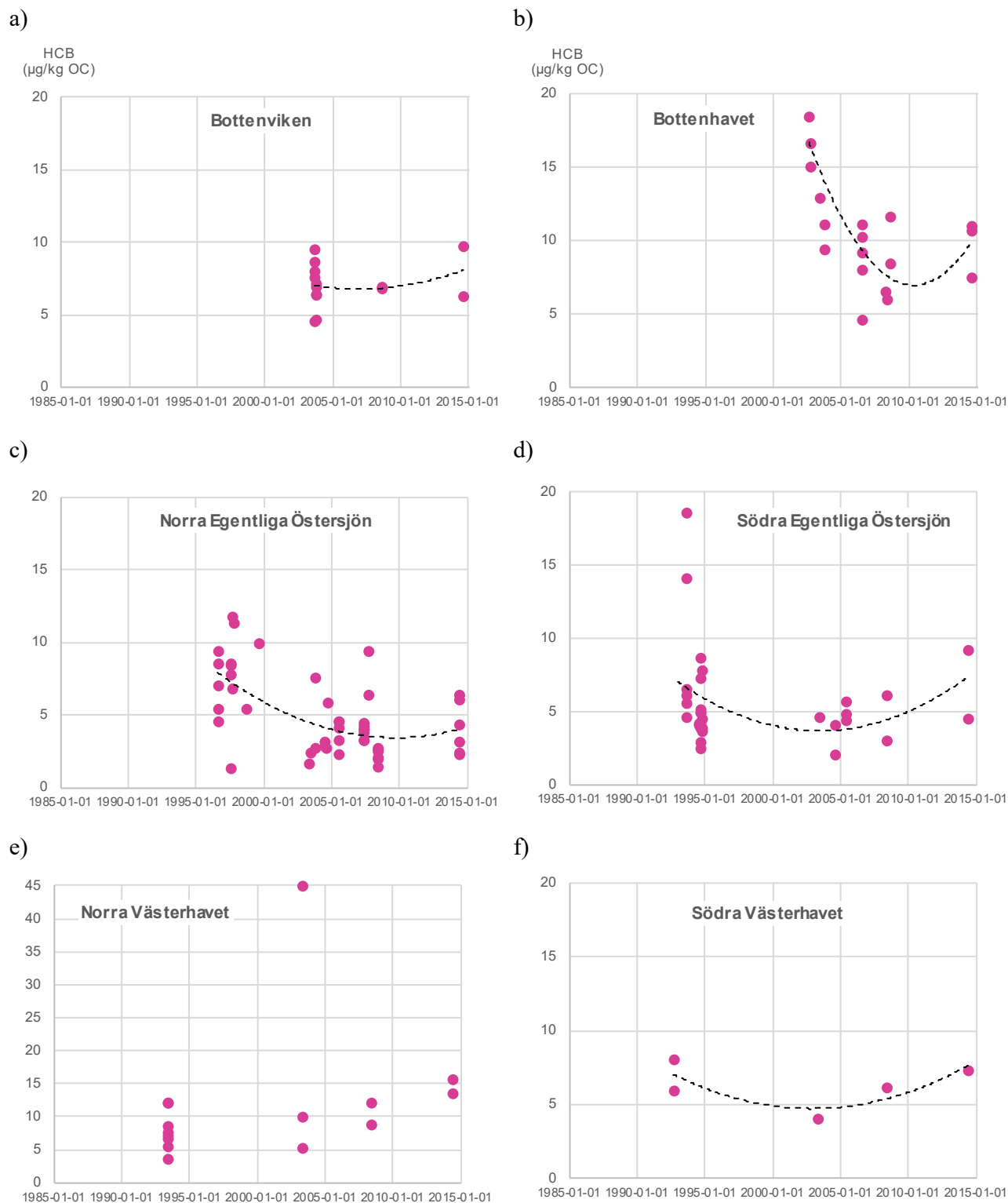
e)



f)



Figur 7. HCB-halter ($\mu\text{g/kg TS}$) i sedimenttyprover (0–1 eller 0–2 cm) tagna 1985–2104, i de olika havsbassängerna runt Sverige: a) Bottenviken; b) Bottenhavet; c) Norra Egentliga Östersjön; d) Södra Egentliga Östersjön; e) Södra Västerhavet (Kattegatt) och f) Norra Västerhavet (Skagerrak). För att illustrera trender har polynomiska linjer inkluderats i a–d.



Figur 8. HCB-halter normaliserat till halten organiskt kol i sedimentet (µg/kg OC) i ytprover (0–1 eller 0–2 cm) tagna 1985–2104, i de olika havsbassängerna runt Sverige: a) Bottenviken; b) Bottenhavet; c) Norra Egentliga Östersjön; d) Södra Egentliga Östersjön; e) Södra Västerhavet (Kattegatt) och f) Norra Västerhavet (Skagerrak). Observera den avvikande skalan för Norra Västerhavet på grund av ett högt värde.

SLUTSATSER

För kustnära sediment är det tydligt att det finns sedimentområden med så höga HCB-halter att det finns risk för att sedimentlevande organismer påverkas. De högsta halterna kan kopplas till skogsindustrirelaterade objekt och förekommer längs Norrlandskusten och i Jämtland. Det är dock troligt att det finns höga halter även i samband med andra industrier, men skogsindustriobjekten ingår i dataunderlaget eftersom två projekt inriktade på kartläggning av föroreningar i träfiber-påverkade sediment har genomförts i Norrland. För att få en uppfattning om saneringsbehoven kan det därför finnas anledning att genomföra fler undersökningar av halter av och spridning av föroreningar i sediment nära förmodade källor.

I utsjösediment är halterna lägre och överskrider inte i något område det indikativa värdet från Havs- och vattenmyndigheten. Det senaste decenniet har dock HCB-halterna ökat i sediment i både Östersjön och Västerhavet. HCB-halterna verkar överlag ha minskat i ytsediment fram till början av 2000-talet, åtminstone halter normaliserade till organiskt kol. Efter detta ökar halterna, både normaliserat till torrsubstans och till organiskt kol. Förutom de tidsserier av ytsediment som undersökts i denna sammanställning visar även analyser av sedimentkärnor (Sobek m.fl. 2015) och tidsserier i biota (Bignert m.fl. 2016) på ökande HCB-halter i Östersjön. Dessutom finns det trender med ökande HCB-halter i luft i Arktis och Europa (Hung m.fl. 2010, 2016; EMEP 2017) och i ren och nötkreatur i Sverige (Livsmedelsverket 2012).

Orsaken till de ökande halterna i sediment eller andra matriser har inte gått att fastställa. En möjlighet är att de primära utsläppen ökat. Den inventering som görs av luftemissioner pekar inte på någon ökning överlag från nu kända primära källor, men det skulle kunna finnas källor som inte kontrolleras. Den stora diskrepansen mellan modellerade och uppmätta HCB-halter i luft i Europa (EMEP 2017) pekar på att det finns källor som inte inkluderats i emissionsinventeringen. Det är dock oklart varför HCB-utsläppen från dessa icke-inventerade källor skulle öka. En annan möjlig orsak är ökade utsläpp från bekämpningsmedel även om det förefaller osannolikt att föroreningshalterna av HCB eller användningen av HCB-förorenade bekämpningsmedel i olika länder i världen skulle ha ökat. Dessa båda osäkerheter skulle dock behöva adresseras.

Det är också möjligt att de ökande halterna beror på ökade utsläpp från sekundära källor, det vill säga en ökad remobilisering från mer förorenade områden, t.ex. de kustnära sedimenten närmare tidigare punktkällor. I en studie på sedimentkärnor från Arktis har man också kopplat ökade halter i sedimentet till ökad avsmältning från glaciärer, vilket visar att även den globala klimatförändringen kan påverka halter i sediment. Ökade utsläpp från sekundära källor borde å andra sidan påverka fler ämnen än HCB, men det finns inte samma ökande halter för andra ämnen som övervakas i utsjösedimentet, vilket talar emot detta scenario. Dessa andra ämnen skulle kunna ha fysikalisk-kemiska egenskaper som gör att de inte påverkas lika snabbt som HCB, men en förändring borde ändå kunna observeras så småningom. Det är således viktigt att fortsätta att granska eventuella öknings över tid även för andra organiska föroreningar än HCB.

Sammanfattningsvis behöver man för att få en bättre uppfattning om orsakerna till de ökande halterna HCB i utsjösediment i första hand göra en bättre emissionsinventering när det gäller källor som ger ett utsläpp av HCB till luft samt studera spridningen av HCB från förorenade områden. För att minska risken för sedimentlevande organismer i kustnära områden kan saneringsinsatser behövas. I utsjösediment bedöms risken för sedimentlevande organismer i dagsläget inte så stor men det finns anledning att följa utvecklingen av halterna över tid.

REFERENSER

- Adrian, L. & Görisch, H., 2002: Microbial transformation of chlorinated benzenes under anaerobic conditions. *Research in Microbiology* 153, 131–137.
- Apler, A. & Josefsson, S., 2016: Chemical contamination in offshore sediments 2003–2014. *SGU-rapport 2016:04*. Sveriges geologiska undersökning.
- Assefa, A., Tysklind, M., Klanova, J. & Wiberg, K., 2018: Tracing the sources of PCDD/Fs in Baltic Sea air by using metals as source markers. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 20, 544–552.
- Bailey, R.E., 2001: Global hexachlorobenzene emissions. *Chemosphere* 43, 167–182.
- Barber, J.L., Sweetman, A.J., van Wijk, D. & Jones, K.C., 2005: Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Science of the Total Environment* 349, 1–44.
- Bignert, A., Danielsson, S., Faxneld, S. & Nyberg, E., 2016: Comments concerning the national Swedish contaminant monitoring programme in marine biota, 2016, 5:2016. Naturhistoriska riksmuseet.
- Breivik, K., Alcock, R., Lic, Y., Bailey, R.E., Fiedler, H. Pacyna, J.M., 2004: Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories. *Environmental Pollution* 128, 3–16.
- EMEP 2017: Transboundary transport of persistent organic pollutants with emphasis on PAHs: regional and national scale assessment and transition to the new EMEP grid. Status report 3/2017.
- Gong, W., Fielder, H., Liu, X., Wang, B., Yu, G., 2017: Emission factors of unintentional HCB and PeCBz and their correlation with PCDD/PCDF. *Environmental Pollution* 230, 516–522.
- Hardell, E., Carlberg, M., Nordström, M., van Bavel, B., 2010: Time trends of persistent organic pollutants in Sweden during 1993–2007 and relation to age, gender, body mass index, breast-feeding and parity. *Science of the Total Environment* 408, 4412–4419.
- 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*.
- Huang, J., Gao J., Yu, G., Yamazaki, N., Deng, S., Wang, B. & Weber, R., 2015: Unintentional formed PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs as impurities in Chinese pentachloronitrobenzene products. *Environmental Science & Pollution Research* 22, 14462–14470.
- Hung, H., Kallenborn, R., Breivik, K., Su, Y., Brorström-Lundén, E., Olafsdottir, K., J.M. Thorlacius, J.M., Leppänen, S., Bossi, R., Skov, H., Manø, S., Patton, G.W., Stern, G., Sverko, E. & Fellin, P., 2010: Atmospheric monitoring of organic pollutants in the Arctic under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993–2006. *Science of the Total Environment* 408, 2854–2873.
- Hung, H., Katsoyiannis, A.A., Brorström-Lundén, E., Olafsdottir, K., Aas, W., Breivik, K., Bohlin-Nizzetto, P., Sigurdsson, A., Hakola, H., Bossi, R., Skov, H., Sverko, E., Barresi, E., Fellin, P. & Wilson, S., 2016: Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). *Environmental Pollution* 217, 52–61.

- Josefsson, S., 2017: Klassning av halter av organiska föroreningar i sediment. *SGU-rapport 2017:12*. Sveriges geologiska undersökning.
- Liu, W., Li, H., Tao, F., Li, S., Tian, Z. & Xie, H., 2013: Formation and contamination of PCDD/Fs, PCBs, PeCBz, HxCBz and polychlorophenols in the production of 2,4-D products. *Chemosphere* 92, 304–308.
- Livmedelsverket 2012: Tidstrender av tungmetaller och organiska klorerade miljöföroreningar i baslivsmedel. *Rapport 3-2012*.
- Malmquist, C., Bindler, R., Renberg, I., van Bavel, B., Karlsson, E., Andersson, N.J. & Tysklind, M., 2003: Time trends of selected persistent organic pollutants in lake sediments from Greenland. *Environmental Science & Technology* 37, 4319–4324.
- Mattila, J., Kankaanpää, H. & Ilus, E., 2006: Estimation of recent sediment accumulation rates in the Baltic Sea using artificial radionuclides ¹³⁷Cs and ^{239,240}Pu as time markers. *Boreal Environment Research* 11, 95–107.
- Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J.O. & Jones, K.C., 2003: Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes. *Environmental Science & Technology* 37, 667–72.
- Miljødirektoratet 2013: Overvåkning av Grenlandsfjordene 2012. Sedimenter og bløtbunnsfauna. *Rapport M-9*.
- Miljødirektoratet 2016: Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment och biota. Veileder. *Rapport M-608*.
- Muir, D.C.G., Grift, N.P., Lockhart, W.L., Wilkinson, P., Billeck, B.N. & Brunskill, G.J., 1995: Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments. *Science of the Total Environment* 160–161, 447– 547.
- Naturvårdsverket 2018: Informative inventory report Sweden 2018. Submitted under the Convention of long-range transboundary air pollution.
- Naturvårdsverket 2005: Survey of sources of unintentionally produced substances. A report to the Swedish Government, 31 March 2005. *Rapport 4403*.
- Norrlin, J., Josefsson, S., Larsson, O. & Gottby, L., 2016: Kartläggning och riskklassning av fiberbankar i Norrland. *SGU-rapport 2016:21*. Sveriges geologiska undersökning.
- Oehme, M., Manø, S. & Bjerke, B., 1989: Formation of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins by production processes for magnesium and refined nickel. *Chemosphere* 18, 1379–1389.
- Pouch, A., Zaborska, A. & Pazdro, K., 2018: The history of hexachlorobenzene accumulation in Svalbard fjords. *Environ Monit Assess*, 190:360.
- Pacyna, J.M., Breivik, K., Münch, J. & Fudala, J., 2003: European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995. *Atmospheric Environment* 37, Supplement No. 1, 119–131.
- Shunthirasingham, C., Oyiliagu, C.E., Cao, X., Gouin, T., Wania, F., Lee, S., Pozo, K., Harner T. & Muir, D.C.G., 2010: Spatial and temporal pattern of pesticides in the global atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring* 12, 1650–1657.

Sobek, A., Sundqvist, K., Assefa, A.T. & Wiberg, K., 2015: Baltic Sea sediment records: Unlikely near-future declines in PCBs and HCB. *Science of the Total Environment* 518–519, 8–15.

Wang, G., Lu, Y. L., Han, J. Y., Luo, W., Shi, Y. J., Wang, T. Y. & Sun, Y. M., 2010: Hexachlorobenzene sources, levels and human exposure in the environment of China. *Environment International* 36, 122–130.

Wiberg, K., McLachlan, M., Jonsson, P., Johansson, N., Josefsson, S., Knekta, E., Persson, Y., Sundqvist, K., Armitage, J., Broman, D., Cornelissen, G., Egeback, A., Sellström, U. & Cato, I., 2009: Sources, transport, reservoirs and fate of dioxins, PCBs and HCB in the Baltic Sea environment. *Rapport 5912*. Naturvårdsverket.