

ITM, STOCKHOLMS UNIVERSITET

# Halter av tennorganiska föreningar, irgarol och PAH i sediment från olika typer av hamnar i Stockholmsområdet.

---

Av

Britta Eklund

2007-11-30

## Sammanfattning

Sediment från olika typer av hamnar i Stockholmsområdet har analyserats för sitt innehåll av tennorganiska föreningar, irgarol och polyaromatiska kolväten. Högst värden av tennorganiska värden uppmättes vid en marina på Djurgården i Stockholm med ett maxvärde på 1300 µg TBT/kg torrsbstans 5 m ifrån den slip där båtarna tas upp. Halterna i centrala Stockholm i Wasahamnen var ca hälften och i Bullandö marina och naturhamnen Säck mellan 65 och 170. Detta kan jämföras med värden på 10 vid referensstationen i Klagsfjärden. Värden i djupled i sediment från marinan på Djurgården visar högst värden i ytan och vid 10 cm har halterna sjunkit 10 gånger. Detta liksom att halterna av TBTs nedbrytningsprodukter oftast var lägre indikerar att TBT fortfarande används som båtbottnfärg.

Mängden av de 16 vanligaste polyaromatiska kolväten var högst inne i Wasahamnen 18 mg/kg torrsbstans ( $\Sigma$  16 EPA-PAH). Lika höga värden uppmättes vid upptagningsplatsen vid Bullandö marina medan de i marinan på Djurgården var ca 1/3 del. När det gäller andelen av cancerogena polyaromatiska kolväten var andelen mellan 40 och 50 % både i Wasahamnen, Bullandö marina och i marinan på Djurgården.

Inga detekterbar halter av irgarol (detektionsgräns 0,1 mg/kg torrsbstans) kunde mätas i något av de analyserade sedimenten.

## Bakgrund

Under hösten 2006 samlades sediment in från olika typer av hamnområden i Stockholm såsom inne i Wasahamnen i centrala Stockholm, i Bullandö marina, i naturhamnen Säck och referensprover i Klagsfjärden. Två prov per plats har provtagits i juni, augusti och oktober. På dess sediment har det utförts ekotoxikologiska studier med bakterier, alger och kräftdjur och även utförts metallanalyser. Denna undersökning är redovisad i en rapport till trafik och regionalkontoret i Stockholm under titeln ”*Kemiska analyser i vatten och sediment och biologiska tester av sediment i anslutning till båtvtätt i Wasahamnen och jämförelse med Bullandö marina, Säck naturhamn och referensstation i Klagsfjärden*” (Eklund, 2007). (Eklund, 2007)

Dessutom togs ett antal prover under vintern 2007 i en marina belägen på Djurgården i samband med ett examensarbete som utförs av Maria Elfström på institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM) under handledning av Britta Eklund. I marinan provtogs fyra stationer i själva hamnbassängen och tre stationer på 5, 10 och 15 m avstånd från upptagningsslipen i hamnen. Även på dessa har det utförts metallanalyser och ekotoxikologiska tester har utförts med bakterier alg och kräftdjur på liknande sätt som ovan. Dessa resultat håller på att utvärderas och sammanställas och kommer att bli klara i början av januari 2008.

Sjöfartsverket har med den undersökning som här redovisas möjliggjort en utökad analys av sedimenten genom bekostnad av kemiska analyser av substanser som kommer från båtverksamhet såsom polyaromatiska ämnen (PAH) som kommer från utsläpp från motorer och irgarol och tennorganiska föreningar (tributyltenn (TBT) och nedbrytningsprodukterna av denna som är dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT)) som kommer från användning av båtbottnfärger. Denna rapport är en redovisning av resultaten från dessa kemiska analyser.

## Material och metoder

Från ovan redovisade provtagningar fanns frystorkade sedimentprover kvar. För att få ner kostnaderna gjordes samlingsprover på följande sätt. Eftersom resultaten av metallerna var väldigt lika från de olika provtagningsmånaderna sammanfördes dessa tre prov till ett prov. Eftersom det är viktigt med att kunna jämföra med bakgrundsförhållanden analyserades samlingsprover från båda referensstationerna i Klagsfjärden. Från naturhamnen Säck fanns det endast lite material och därför sammanfördes alla sex sedimentprover till ett prov. Från Bullandö sammanfördes på liknande sätt de tre proverna från inre delen av hamnområdet till ett prov och prover från yttre delen av hamnområdet till ett prov. Vid upptagningsplatsen togs ett särskilt prov. Från Wasahamnen fanns prover tagna dels framför och dels bakom båttvätten som är placerad intill Wasahamnens gästhamn. Även här gjordes samlingsprov av tre prover vardera liksom av prover tagna alldeles utanför Wasahamnens hamnområde (Wasa referens).

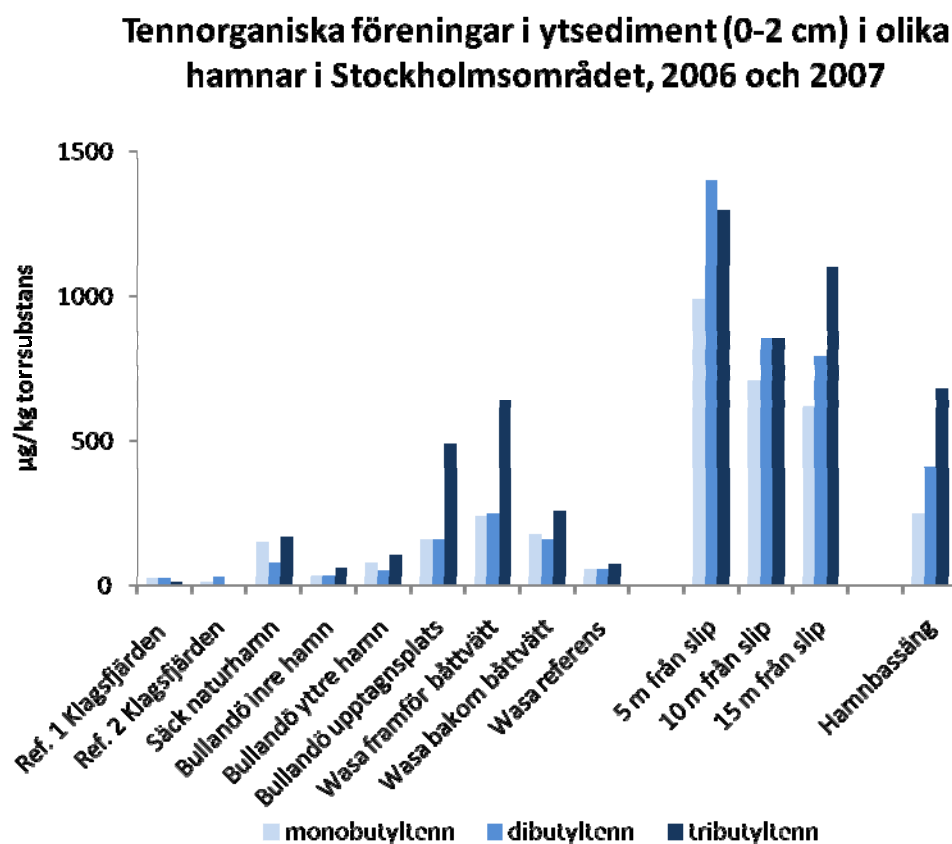
När det gäller proverna från marinan på Djurgården så fanns det inte så mycket material från stationerna från hamnbassängen. Eftersom metallanalyserna visade god överensstämmelse mellan proverna så gjordes ett samlingsprov av alla dessa fyra prover. De tre stationerna i en gradient utifrån båtslipen analyserades var för sig. Vid station 5 som låg närmast slipen (ca 5 m ifrån) analyserades förutom ytsedimentet även prov som var taget på 2-6 och 8-10 cm djup. Också på station 7, 15 m ut fanns sedimentprover från 10-12 cm djup som analyserades.

Samtliga prover har analyserats av ALS analytica AB. Bestämning av tennorganiska föreningar har skett enligt DIN 19744. Irgarol har bestämts med GC-MS. För bestämning av polyaromatiska kolväten (16 föreningar enligt EPA) extraherades material med aceton/hexan/cyclohexan (1:2:2) innan bestämning med GC-MS.

## Resultat

De fullständiga resultaten visas i appendix.

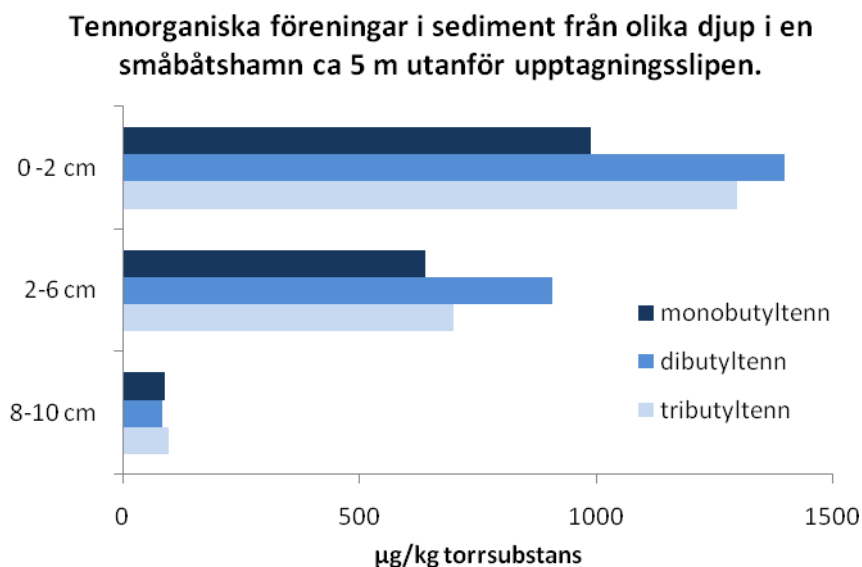
Koncentrationen av de tennorganiska föreningarna tributyltenn (TBT), dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT) visas i figur 1. De två senare är nedbrytningsprodukter av TBT.



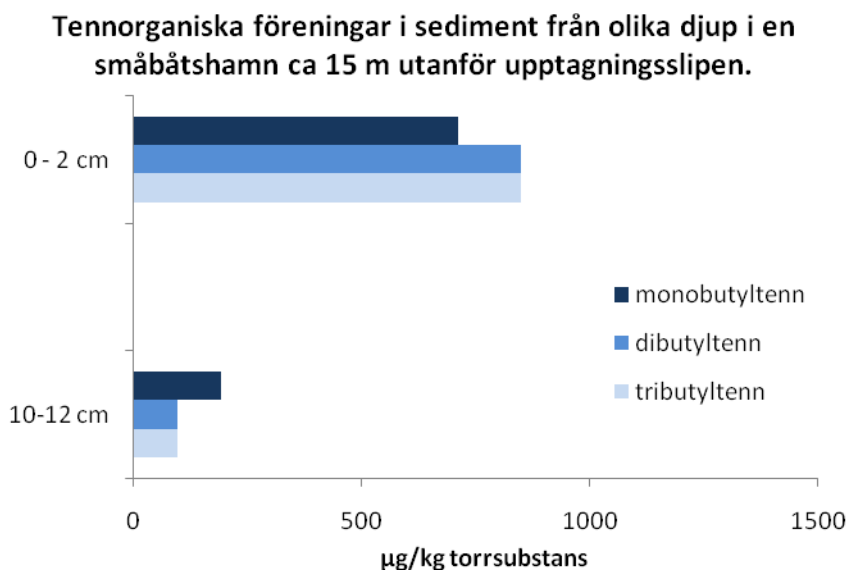
Figur 1. Halter av tennorganiska föreningar i ytsediment från olika typhamnar i Stockholmsområdet.

TBT halterna inne i centrala Stockholm vid båttväten är höga och uppvisar värden på mellan 500 och 600 µg TBT/kg TS. I referensstationen för Wasahamnen som är strax utanför är halterna endast 75 µg TBT/kg TS. Trots dessa höga halter fanns cirka dubbelt så höga halter i sedimenten från marinan på Djurgården. Särskilt i gradienten utifrån upptagningsslipen syntes en tydlig ökning av halter ju närmre slipen. Även i hamnbassängen var halterna höga och uppnådde 680 µg TBT/kg TS. Halterna av nedbrytningsprodukterna var lägre eller lika med TBT i nästan alla prov utom för referensproverna i Klagsfjärden där de var mer än dubbelt så höga.

På två stationer analyserade halter av tennorganiska föreningar i djupled. Resultaten visas i figur 2A och 2B.



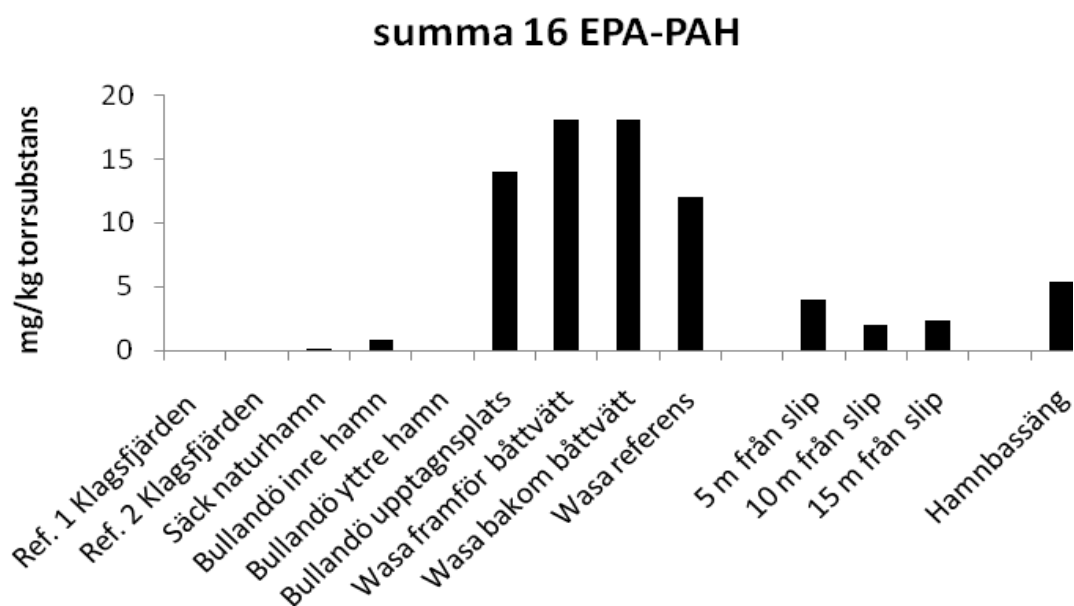
Figur 2A. Halter av tennorganiska föreningar i ytsediment 5 m från båtupptagningsplatsen i en marina på Djurgården i Stockholm.



Figur 2 B. Halter av tennorganiska föreningar i ytsediment 5 m från båtupptagningsplatsen i en marina på Djurgården i Stockholm.

Halterna visar sig sjunka med djupet. På båda stationerna är halterna på ca 10 cm djup runt 100  $\mu\text{g}$  TBT/kg TS. Detta är ca 13 gånger lägre än ytsedimentet på stationen närmast slipen och ca 10 gånger lägre än ytsedimentet på 15 m avstånd från slipen.

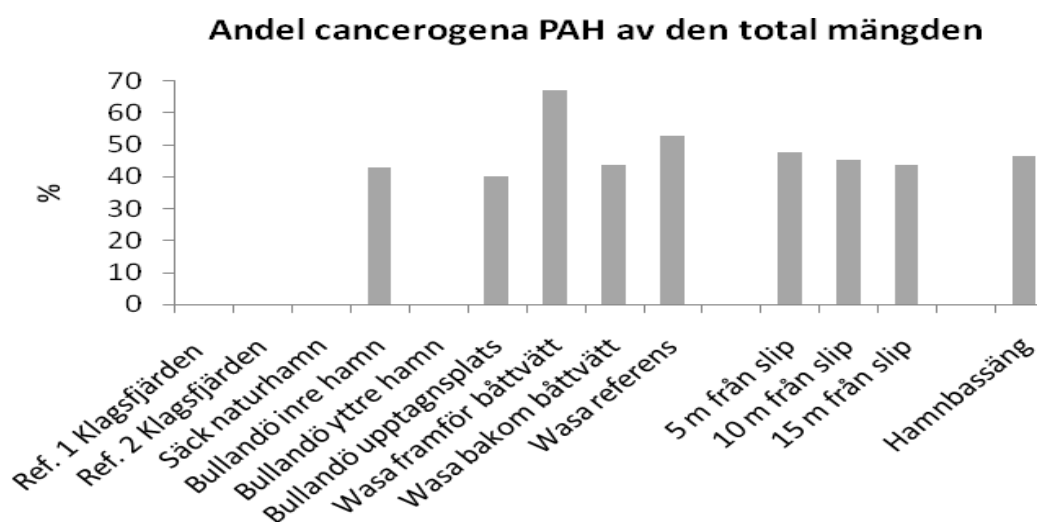
De sammanlagda halterna av de 16 vanligaste polyaromatiska kolväten visas i figur 3.



Figur 3. Den sammanlagda halten av de 16 vanligaste polyaromatiska föreningarna (PAH) i ytsediment från olika typer av hamnområden visas i figuren.

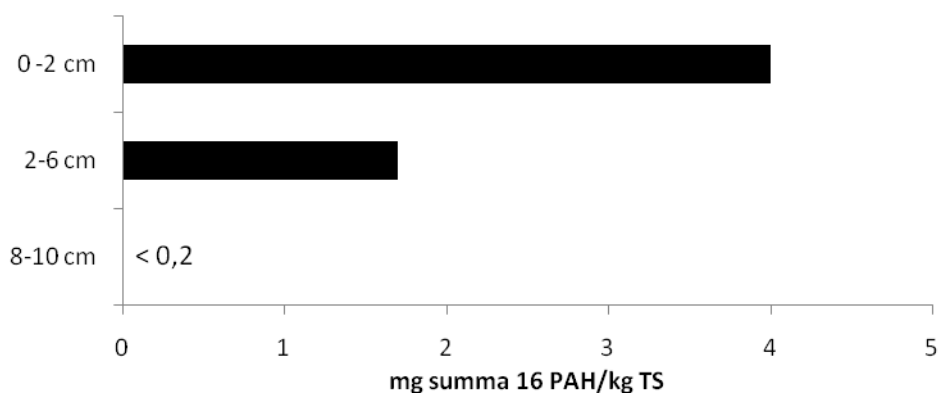
Halterna är allra högst i Washamnen vid samtliga stationer och uppgick till 18 mg  $\Sigma$ 16-PAH /kg TS. Nästan lika höga värden fanns i anslutning till kranplatsen vid Bullandö marina där det fanns 14 mg  $\Sigma$ 16-PAH /kg TS. I hamnbassängen i marinan på Djurgården var halten ca en tredjedel med ett värde på 5,4 mg  $\Sigma$ 16-PAH /kg TS. Även i gradienten till slipen i området var halterna relativt höga med det högsta värdet på 4 mg  $\Sigma$ 16-PAH /kg TS närmast slipen. I de övriga sedimenten var halterna låga.

Andelen cancerogena ämnen var mellan 40 och 50 % på de flesta platser där det fanns mätbara halter. Det högsta värdet var 67 % i anslutning till båttväten i Wasahamnen (figur 4).



Figur 4. Den procentuella andelen av cancerogena polyaromatiska kolväten visas i figuren.

**Halten av summa 16 PAH i sediment från olika djup i en småbåtshamn ca 5 m utanför upptagningslipen.**



Figur 5A. Den sammanlagda halten av de 16 vanligaste polyaromatiska föreningarna (PAH) i sediment från olika djup på en station 5 m utanför en slip i en marina i inre del av Stockholm visas i figuren.

**Halten av summa 16 PAH i sediment från olika djup i en småbåtshamn ca 15 m utanför upptagningslipen.**



Figur 5 B. Den sammanlagda halten av de 16 vanligaste polyaromatiska föreningarna (PAH) i sediment från olika djup på en station 15 m utanför en slip i en marina i inre del av Stockholm visas i figuren.

I båda de undersökta stationerna sjunker PAH halten med djupet med minst en faktor 10 på ner till 10 cm djup.

Halterna av irgarol var under detektionsnivån 0,1 mg/kg TS på samtliga stationer.

## Diskussion

Mycket höga halter av tennorganiska föreningar uppmättes i sedimentet i marinan på Djurgården. Det högsta värdet på tributyltenn (TBT) var på 1300 µg/kg TS och fanns i sediment taget ca 5 m från marinans upptagningslipp. Även i Wasahamnen i centrala Stockholm var halterna höga, men endast ca hälften jämfört med vad som uppmättes i marinan. Tidigare uppmätta halter av tennorganiska föreningar i centrala delarna av Stockholm har legat på 200 µg/kg TS i Riddarfjärden, 66 i Strömmen, 350 i Ulvsundasjön och 560 i Årstaviken (Sternbeck et al. 2003). Det finns inte så många andra källor till TBT än från båtbottnfärg, varför de höga halterna i marinan tyder på en fortsatt användning av TBT-innehållande färger trots att det har varit förbjudet sedan 1989 för användning på fritidsbåtar. På två stationer togs prover i djupled i sedimentet. Proverna från 10 cm djup på båda stationer hade endast 1/10 så höga halter som ytsedimentet och låg på ca 100 µg TBT/kg TS. Detta tyder på att användningen inte har minskat med åren utan snarare ökat. När TBT bryts ner bildas dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT) och ju längre tid sedan tillförseln, desto mer av dessa substanser bör finnas i förhållande till ursprungssubstansen. I samtliga fall utom för de två referensstationerna är halten TBT högre eller lika med halterna av DBT och MBT. Detta styrker slutsatsen att TBT fortfarande används av fritidsbåtägare. Halterna på > 1000 µg TBT/kg TS i marinan kan jämföras med halter uppmätta på prover tagna 2006 på ytsediment i olika hamnar längs med Sörmlandskusten (Sörmlands länsstyrelse, 2007). De högsta värdena i denna undersökning var i Oxelösunds fiskehamn och i Trosa hamn där halterna låg på 130 respektive 59 µg TBT/kg TS. Förutom i marinan på Djurgården fanns höga halter i Bullandö marina och särskilt vid upptagningsplatsen där det fanns 490 µg/kg TS. Enligt Oslo-Pariskommisionen (OSPAR 2000) är den högsta koncentration där inga ekotoxikologiska effekter anses förekomma 0,05 µg TBT/kg TS. Detta innebär att det finns > 10 000 gånger högre halter i marinorna på Djurgården och Bullandö. Det är anmärkningsvärt att så höga halter finns i hamnar som är till för fritidsbåtar särskilt med tanke på att TBT har varit förbjudet sedan 1989.

De uppmätta halterna av PAH på referensstationen utanför Wasahamnen låg på 12 mg  $\Sigma$ 16-EPA-PAH/kg TS. Detta är i samma storleksordning som uppmätts tidigare i Riddarfjärden och Strömmen (12 respektive 14 mg  $\Sigma$ 16-EPA-PAH/kg TS) (Sternbeck et al 2003). Inne i Wasahamnen i anslutning till bryggan närmast Wasavarvet var värdena förhöjda till 18 mg  $\Sigma$ 16-EPA-PAH/kg TS. Om detta beror på gamla synder som virvlas upp från den tiden där militären hade sina båtar i området eller om det är nya synder är svårt att särskilja. Tidigare mätningar i andra centrala delar av Stockholm som Fjäderholmarna, Reimersholme och Årstaviken har innehållit halter på 4,8, 5,5 och 7,1 mg  $\Sigma$ 16-EPA-PAH/kg TS (Sternbeck et al 2003). Detta är områden med mycket motortrafik och överensstämmer med förekomsten av polyaromatiska substanser i marinan på Djurgården där det fanns mellan 2 och 5,4 mg  $\Sigma$ 16-EPA-PAH/kg TS. Däremot vid upptagningsplatsen på Bullandö marina fanns lika höga halter, 14  $\Sigma$ 16-EPA-PAH/kg TS som inne i centrala Stockholm. Intill denna upptagningsplats ligger en motorverkstad som möjligen kan vara orsak till det höga värdet.

Förhållandet mellan cancerogena ämnen och  $\Sigma$ 16-EPA-PAH visade att i samtliga sediment där det gick att beräkna låg andelen på mellan 40 och 50 %. I ett av sedimenten i Wasahamnen uppgick andel till 67 %.

Irgarol förbjöds 2001 samtidigt med koppar, för användning i båtbottnfärger för fritidsbåtar <12 m på ostkusten. I inget av sedimentproverna fanns detekterbara mängder av irgarol (detektionsgräns 0,1 mg/kg TS). Inte heller i de hamnasediment som undersöktes längs med sömlandskusten hittades några mätbara halter av irgarol (Södermanlands länsstyrelse, 2007).

Alla resultat som har redovisats i denna rapport är baserade på torrsubstans. Mängden av organiskt material påverkar betydligt hur biotillgängligt olika eventuella toxiska substanser är vilket bör tas i åtanke inför betydelsen av olika halter.

## Referenser

Eklund, B., Ek, J., Holm, K., Linde, M. 2007. Kemiska analyser i vatten och sediment och biologiska tester av sediment i anslutning till båttvätt i Wasahamnen och jämförelse med Bullandö marina, Säck naturhamn och referensstation i Klagsfjärden. Miljöanslag från Stockholms landsting, regionplane- och trafikkontor, RTN 2006-0099

Kemikalieinspektionen, 2006. Kemiska ämnen i båtbottenfärger – en undersökning av koppar, zink och irgarol 1051 runt Bullandö marina 2004. Kemikalieinspektionen, Rapport Nr 2/06

Länsstyrelsen i Södermanlands län, 2007. Båtbottenfärger i Sörmländska natur- och småbåtshamnar. Organiska tennföreningar, koppar, zinkpyretion och irgarol i ytsediment. Rapport Nr 2007:11.

Sternbeck, J., Brorström-Lundén, E., Remberger, M., Kaj, L., Palm, A., Junedal, E., Cato, I. 2003. WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL rapport B 1538.



