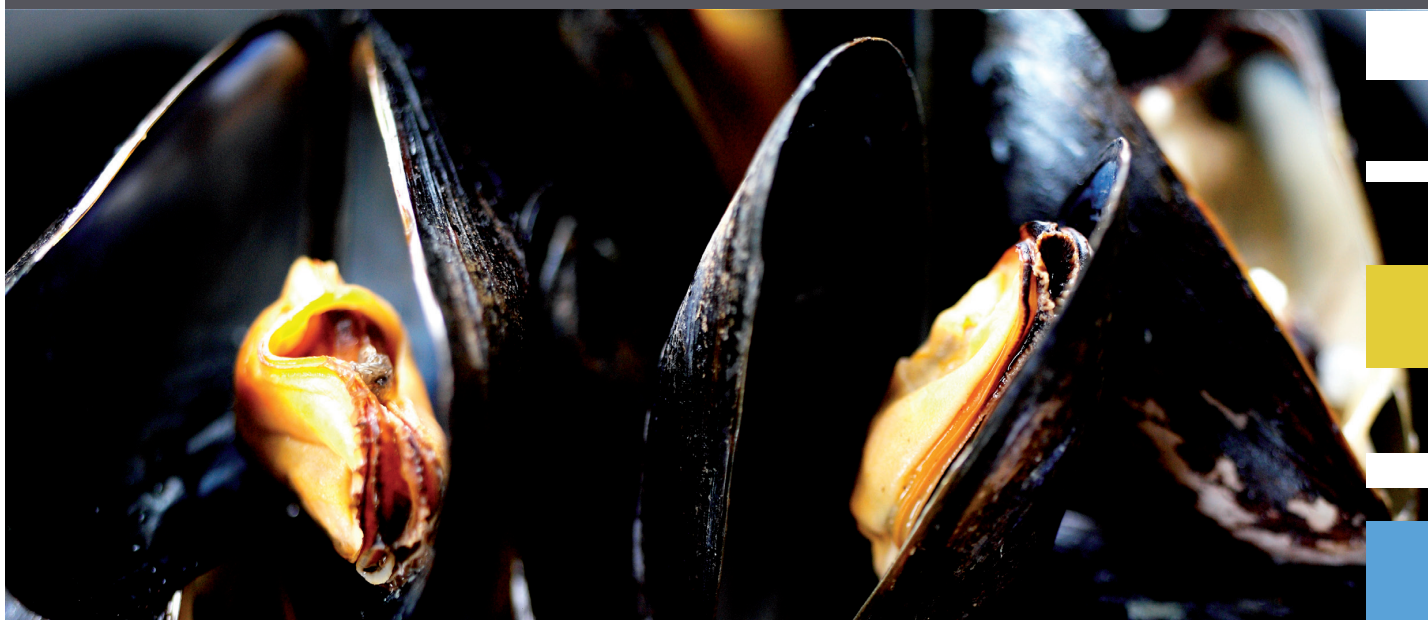


# Miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger

Delrapport III



.....  
MILJØMINISTERIET

By- og Landskabsstyrelsen

**Titel:** Miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger - Delrapport III

**Resume:** Koncentrationer af miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger blev sammenholdt med forekomst af misdannelser i ålekvabbeunger. Tungmetaller, organotin, dioxiner, dio-xinlignende PCB'er, samt bromerede flammehæmmer blev vurderet som stærke kandidatstoffer til at kunne være årsag til de observerede misdannelser.

**Forfatter:** Ingela Dahllöf & Jakob Strand, Dan-marks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet

**Andre bidragyder:** Poul Bjerregaard, Rossana Bossi, Kim Gustavsson, Martin M. Larsen, Pia Lassen, Gitte Petersen, Katrin Vorkamp

**Emneord:** Sediment, muslinger, tungmetaller, or-ganotin, PFAS, phthalater, dioxin, bromerede flammehæmmere

**URL:** [www.blst.dk](http://www.blst.dk)

**ISBN:** 978-87-92708-23-6 (PDF-udgave)

**Udgiver:** By- og Landskabsstyrelsen

**Udgiverkategori:** Statslig

**År:** 2010

**Sprog:** Dansk

**Copyright©** Må citeres med kildeangivelse.  
By- og landskabstyrelsen, Miljøministeriet

By- og Landsskabsstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter inden for miljøsektoren, finansieret af By- og Landskabsstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for By- og Landskabsstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at By- og Landskabsstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik

# Indhold

Forord.....	5
Sammenfatning .....	7
Summary .....	9
Introduktion.....	11
Lokaliteter i FORMÅL .....	11
Miljøfarlige stoffer i FORMÅL.....	12
Vurdering af belastning.....	13
Indsamling, analyser og beregningsmetoder .....	15
Prøveindsamling .....	15
Analysemetoder.....	15
Normalisering af data i forhold til eksponering af ålekvabber .....	15
Trendanalyser.....	15
Resultater .....	17
Misdannelser i ålekvabber .....	17
Tungmetaller.....	17
Organotin .....	18
PAH .....	19
PCB .....	20
Dioxin, furaner og dioxinlignende PCB'er .....	21
Phthalater .....	23
PFAS .....	24
Bromerede flammehæmmere.....	24
Nonylphenoler.....	24
Diskussion .....	27
Konklusioner og anbefalinger.....	31
Referencer.....	33



# Forord

I forbindelse med den nationale overvågning af vandmiljøet (NOVANA) i årene 2004-2008 er der fundet et stigende antal misdannede ålekvabbeunger i danske fjorde. I andre lande, herunder Tyskland og Sverige, er der gjort lignende fund af misdannede ålekvabbeunger.

Der er tidligere blevet gennemført to litteraturstudier i regi af Miljøministeriet, hvilke er afrapporteret i: 1) Misdannet ålekvabbeunger og andre biologiske effekter i danske vandområder. Litteraturudredning (Stuer-Lauridsen et al. 2008), og 2) Kemiske stoffer der kan føre til misdannelser i fisk. Indkredsning af stoffer ud fra deres biokemiske virkemekanisme (Halling-Sørensen et al. 2008).

Konklusionerne fra disse udredninger var, at ålekvabbeunger med misdannelser er hyppigst forekommende i kystnære områder med menneskelig aktivitet, og at der er mistanke om, at fx klorerede organiske forbindelser, TBT, PAH, pesticider, tungmetaller, lægemidler og stoffer med hormonforstyrrende effekter er årsagen til fund af misdannelser, evt. ved additiv virkning fra flere stoffer.

FORMÅL-projektet ('Et undersøgelsesforløb til at **FOR**klare fund af **M**isdannede **Å**lekvabbeunger i danske fjorde') er en del i Miljøministeriets tilvejebringelse af viden, der er nødvendig for, at By- og Landskabsstyrelsen kan opstille evt. forslag til indsatser, der kan imødegå biologiske effekter i miljøet.

FORMÅL består af tre trin:

1. Et måleprogram, der kan tilvejebringe et fyldestgørende billede af vandmiljøets tilstand med hensyn til miljøfarlige stoffer for at indkredse årsagen til fund af misdannelser i ålekvabbeunger.
2. Laboratorieforsøg til etablering af viden om effektive niveauer for udvalgte kemiske stoffer i ålekvabber.
3. En tværgående analyse af de gennemførte aktiviteter og resultater fra andre projekter, der sammenfatter viden om årsager til forekomst og udbredelse af effekter og misdannelser i ålekvabber.

De overordnede resultater og konklusioner fra trin 1, er samlet i Miljøfarlige stoffer og ålekvabbe – et feltstudie. Trin 1.

Denne delrapport er den tredje af tre, hvor resultaterne fra FORMÅLs første trin rapporteres og omhandler miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger. De andre to delrapporter omhandler: I) Miljøfarlige stoffer i ålekvabbe samt II) Biomarkører i ålekvabbe.



# Sammenfatning

Projektet FORMÅL (Et undersøgelsesforløb til at **FOR**klare fund af **Misdannede Å**lekvaibeunger i danske fjorde) er fase 3 i By- og Landskabsstyrelsens undersøgelsesforløb iværksat for at klargøre eventuelle sammenhænge mellem miljøfarlige stoffer og misdannelser. FORMÅL indeholder tre dele, hvor den første er et måleprogram, som vurderer vandmiljøets og ålekvaibens tilstand med hensyn til miljøfarlige stoffer. Denne rapport er en af tre delrapporter fra FORMÅLs første del og omhandler forekomst af miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger på de tre lokaliteter. De andre rapporter er: I) Miljøfarlige stoffer i ålekvaibe og II) Biomarkører i ålekvaibe. En overordnet sammenfatning af de tre delrapporter findes i projektartiklen: Miljøfarlige stoffer og ålekvaibe – et feltstudie.

Resultaterne fra litteraturstudier i de tidligere to faser har peget på bl.a. tungmetaller, organotin, tjærestoffer (PAH'er), klorerede aromatiske substanser som fx dioxin og dioxinlignende PCB'er og bromerede flammehæmmere som de mest sandsynlige årsager til misdannelser. Denne rapport er baseret på data fra overvågningsprogrammerne NOVA og NOVANA og med supplerende analyser i muslinger og sediment fra andre undersøgelser. Stærke kandidatstoffer er udpeget på baggrund af kraftigt forhøjede koncentrationer samt forhøjede koncentrationer i mindst to tilfælde i forhold til referencestationen Agersø, hvor der ikke blev fundet misdannede unger.

Konklusionerne fra måleprogrammet i sediment og muslinger var, at:

- tungmetaller, organotin, PCB, dioxin og dioxinlignende PCB'er samt bromerede flammehæmmere er stærke kandidatstoffer, som kan være årsag til misdannelser,
- koncentrationer af miljøfarlige stoffer i sediment normaliseret til tørstof var i højere grad i overensstemmelse med resultaterne fra målinger i ålekvaibe, i forhold til koncentrationer normaliseret til total organisk kul, og til målinger i muslinger, og
- eksponering gennem føde ser ud til at være vigtigere end vandeksponering for mange af stofferne.

Det anbefales, at der gennemføres kontrollerede eksponeringsforsøg med stærke kandidatstoffer i blandinger og som enkeltstoffer for at verificere de indikerede kausale sammenhænge mellem miljøfarlige stoffer og misdannelser.





# Summary

The Danish Ministry of the Environment has instigated a series of projects with the aim to clarify whether deformities in eelpout (*Zoarces viviparous*) larvae are caused by hazardous substances. The conclusions of the earlier literature-based projects were that substances such as heavy metals, organotin, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and halogenated aromatic compounds like dioxins, PCBs and flame retardants, were likely candidates to have caused the deformities.

FORMÅL is the third project with the aim to verify whether the candidate substances indeed are the cause for the observed deformities. In order to fulfil the aim FORMÅL consists of three parts: 1) a field study, 2) laboratory experiments with eelpout, and 3) an integrated analysis based on both part 1 and 2 of FORMÅL, as well as on results from other on-going projects on eelpout.

This report is one of three with results from the field study and focuses on hazardous substances in sediment and mussels. The overall results from the field study are also summarised in 'Miljøfarlige stoffer og ålekvabbe – et feltstudie'.

Data from the marine monitoring programme, together with some complementary new analyses were used to assess concentrations of hazardous substances at the three sites where eelpouts were caught. Agersø in the southern Belt Sea was considered a reference site, Roskilde and Frederiksværk, both situated in Roskilde Fjord, were considered impacted sites based on occurrence of deformities in eelpout.

The conclusions were:

- heavy metals, organotin, dioxins and dioxin-like PCBs, as well as brominated flame retardants were strong candidate substances as they occurred in much higher concentrations at sites with high incident of deformities.
- Concentrations of hazardous substances in sediments were more in agreement with concentrations measured in eelpouts than concentrations measured in mussels.
- The major exposure route for eelpout is suggested to be through food, rather than through water exposure.

Based on the conclusions, it is recommended that eelpout should be exposed to the candidate substances in controlled laboratory experiments, both as a mixture and as single substances.



# Introduktion

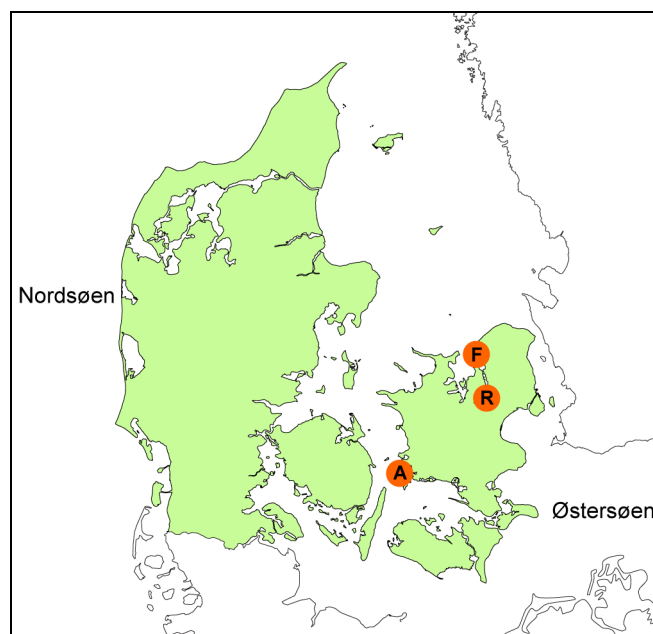
Det overordnede formål med undersøgelsesforløbet var at belyse årsagen til misdannelser i ålekvæbninger. Hypotesen var, at den øgede forekomst af misdannelser i fiskeunger er forårsaget af miljøfarlige stoffer, der inducerer toksiske effekter og processer, som kan lede til misdannelser.

Test af hypotesen og opfyldelse af det overordnede formål samt delmål forudsætter kendskab til miljøets, de voksne ålekvæbbers samt ungers belastning med miljøfarlige stoffer og forekomsten af misdannelser.

I denne delrapport sammenfattes analyserne af miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger på de tre lokaliteter, som indgår i FORMÅL.

## Lokaliteter i FORMÅL

Undersøgelsen fokuserer på tre lokaliteter (*figur 1*), Agersø i Storebælt, Frederiksværk og Roskilde, hvor prøvetagningen af ålekvæbber er forgået over tre perioder i august, september og november 2009.



Figur 1. Stationskort over de 3 undersøgelseslokaliteter: Agersø (A), Frederiksværk (F) og Roskilde (R).

Valget af de mere forurenedede lokaliteter Roskilde og Frederiksværk er baseret på tidligere undersøgelser, der har vist, at der er forhøjet forekomst af misdannelser og biomarkørrespons, at populationerne er store nok til at tillade en større prøvetagning, og at kontamineringsprofilen sandsynligvis er forskellig imellem områderne. Som referencestation er udvalgt området ved Agersø i Storebælt.

Stationen ved Agersø anses som referencestation, da den betragtes som den generelt mindst belastede station og stationen med størst vandudveksling af de tre. De andre områder ligger tæt på større byer og i mere aflukkede fjordområder med lavere vandudveksling.



### Miljøfarlige stoffer i FORMÅL

Flere grupper af miljøfarlige stoffer indgik i undersøgelsen for at kunne beskrive forskellige typer af forurening (tabel 1).

Disse stofgrupper er også i de tidligere litteraturundersøgelser blevet udpeget til at kunne forårsage misdannelser (Stuer-Lauridsen et al. 2008; Halling-Sørensen et al. 2008). Der er som udgangspunkt brugt målinger fra overvågningsprogrammerne NOVA og NOVANA for årene 1998-2009. Miljøfarlige stoffer i sediment måles ca. hvert 3. år, eftersom sediment integrerer belastning over mange år i modsætning til muslinger, som integrerer over uger til måneder. Sedimentdata er fra 2008, undtaget de analyser som er lavet i regi af FORMÅL i 2009.

Tabel 1. Stofgrupper i sediment og muslinger. i.a. = ikke analyseret.

	Sediment			Muslinger		
	Agersø	Roskilde	Frederiksværk	Agersø	Roskilde	Frederiksværk
Dioxin og dioxinlign. PCB						
Metaller						
Organotin						
Phthalater						
PFAS						
BFR						
PAH						
Σ7 PCB						
Nonylphenoler				i.a.	i.a.	i.a.

 Målt i FORMÅL  
 NOVA/NOVANA

I de tidligere litteraturstudier var også det klorede pesticid DDT samt plastikadditivet bisphenol A udpeget som mulige kandidatstoffer, der kunne påvirke ål-kvabber.

Der var i forvejen viden om, at DDT ikke kan detekteres hverken i muslinger eller sediment på de tre lokaliteter, og der var kun spor af DDT's nedbrydningsprodukter DDD og DDE. Dette tyder på, at der ikke er nytildførsler, så DDT forventes ikke umiddelbart at kunne være årsag til de observerede misdannelser ved Roskilde og Frederiksværk.

Bisphenol A har heller ikke tidligere indgået i den marine del af overvågningsprogrammet. Bisphenol A blev heller ikke prioriteret blandt de analyserede stoffer i FORMÅL-projektet, da en nylig screeningsundersøgelse har vist, at bisphenol A ikke kan detekteres i fisk og muslinger, og at der kun er lave koncentrationer til stede i vand og sediment fra Roskilde Fjord (Hansen & Lassen 2008).

### **Vurdering af belastning**

I denne rapport sammenlignes belastningen i de tre områder med forekomst af misdannelser i 2009 for at udpege de stofgrupper, som mest sandsynligt er årsagen til misdannelserne. Den nuværende belastning på de tre lokaliteter vurderes ved brug af såvel muslinge- som sedimentdata. Desuden vurderes forandringer i belastning over tid for de stofgrupper, som indgår i muslinger og, hvor datagrundlaget er tilstrækkeligt for trendanalyser.



# Indsamling, analyser og beregningsmetoder

## Prøveindsamling

Samtidigt med fangsten af ålekvabber i november blev der taget sediment- og muslingeprøver som supplement til de eksisterende NOVANA-data. Sediment og muslinger blev indsamlet ifølge de tekniske anvisninger for NOVANA (Pedersen et al. 2004a-c).

## Analysemetoder

Samtlige analyser blev udført af et akkrediteret laboratorium ifølge de tekniske anvisninger for NOVA/NOVANA (Pedersen et al. 2004 a-c) eller, når akkreditering ikke fandtes, af laboratorier udpeget af Miljøstyrelsen (*Annex 1, tabel 1*).

Analysemetoder, detektionsgrænser og usikkerhed for samtlige stoffer findes i *Annex 1, tabel 2*.

## Normalisering af data i forhold til eksponering af ålekvabber

Koncentrationer kan enten angives i relation til tørstof (TS) eller total organisk kulstof (TOC) i sedimentet eller som koncentration i siltfraktionen (< 65 µm). Siltfraktionen binder specielt uorganiske miljøfarlige stoffer som metaller, men også de organiske er koblet hertil, da det organiske materiale også findes i siltfraktionen. Hvis lokaliteten er et akkumulationsområde, hvor organisk materiale sedimenterer på bunden, bliver koncentrationerne per tørstofenhed derfor højere end i et sandet område. Hvis der omvendt normaliseres til silt eller TOC, bliver koncentrationerne lavere end i et sandet område, hvor silt og det organiske kulstofindhold er lavere. Normalisering til silt eller TOC siger derfor noget om kildestyrken, hvorimod tørstof fortæller hvor meget, der ender i området.

Det er derimod mere usikkert hvilken normalisering, der bedst beskriver ålekvabbers eksponering. Der kan desværre ikke kun sammenlignes med koncentrationerne i ålekvabbe, idet mange stoffer bliver omsat i organismen. Derudover forventes optaget af miljøfarlige stoffer i ålekvabbe at ske gennem føden. Ålekvabben spiser mindre dyr i sedimentet og i vandmassen, herunder orme, slikkrebs, snegle, fiskeæg og unger. Det betyder, at forekomst af miljøfarlige stoffer i muslinger og sediment kun indirekte er koblet sammen med ålekvabben via beskrivelsen af forholdene og belastningen i det samme geografiske område.

Den bedste mulighed for sammenligning opnås ved at anvende de forskellige normaliseringer for de stoffer, som kan betegnes som bioakkumulerbare og svært nedbrydelige, herunder fx bromerede flammehæmmere og dioxiner.

## Trendanalyser

Udvikling i belastning over tid vurderes ved trendanalyser af målinger af miljøfarlige stoffer i muslinger, da disse foretages hvert år. Trendanalysen foregår så

vidt muligt ifølge OSPARs anbefalinger, hvor der benyttes log-normaliserede koncentrationer. Trendanalyserne er gennemført for hele perioden (1998-2009), samt for de sidste seks målinger (2003/4-2009).



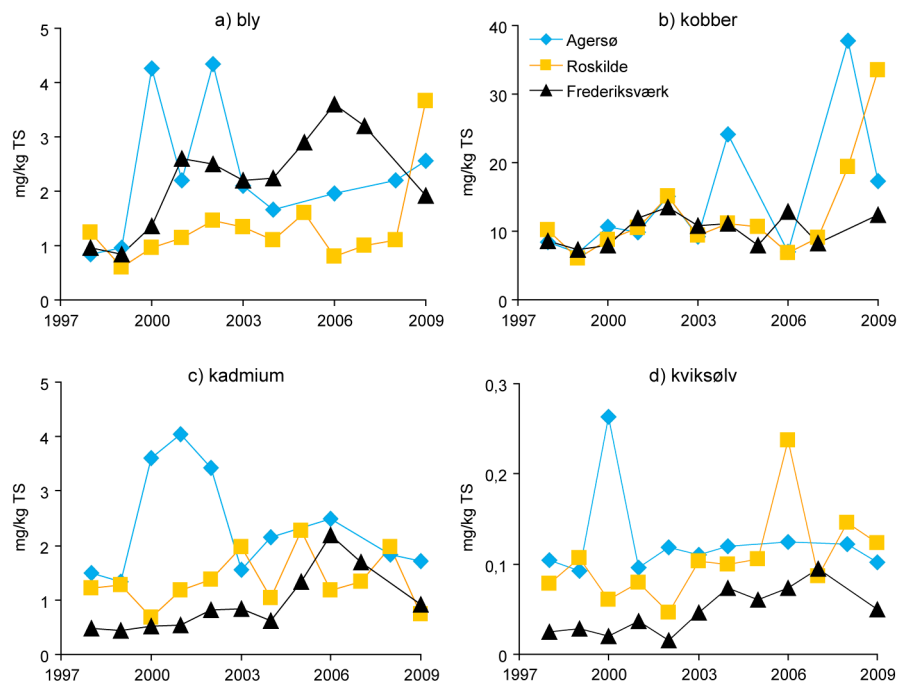
# Resultater

## Misdannelser i ålekvalber

Lokaliteterne ved Frederiksværk og Roskilde havde både i september og november højere forekomst af misdannelser (type B-G) end ved Agersø, hvor misdannelser ikke var til stede (se 'Biomarkører i ålekvalber - delrapport II'). I det følgende undersøges, om dette mønster af misdannelser er afspejlet i et tilsvarende mønster af belastning for de forskellige grupper af miljøfarlige stoffer. På denne måde kan de stofgrupper, der mest sandsynligt er årsag til misdannelser, udpeges.

## Tungmetaller

Den tidlige udvikling af de fire vigtigste tungmetaller er baseret på målinger i muslinger (figur 2).

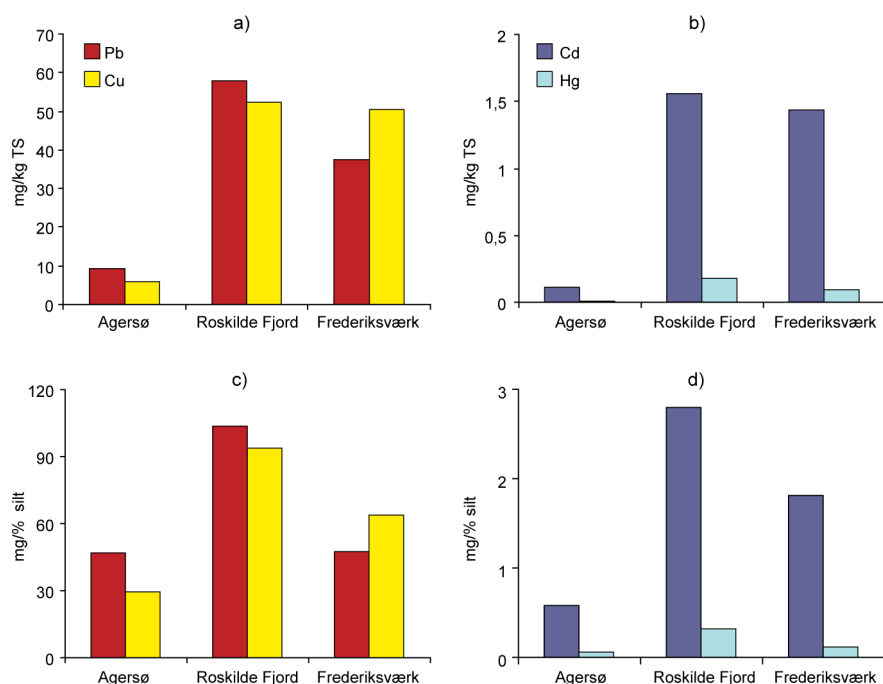


Figur 2. Tungmetaller i muslinger. a) bly, b) kobber, c) kadmium og d) kviksølv.

Der er signifikante stigninger ( $p < 0,05$ ) i koncentration over hele perioden for bly, kadmium og kviksølv ved Frederiksværk og tæt på signifikante ( $p < 0,06$ ) for kobber ved Roskilde og Agersø samt for kviksølv ved Roskilde. Der var dog ingen sammenhæng mellem misdannelsesfrekvens og koncentrationerne af tungmetaller i muslinger i 2009.

Tungmetaller i sediment viste forskelle mellem lokaliteterne svarende til forskelle i misdannelser (figur 3a-b). Forskelle fandtes også ved normalisering til siltfractionen (figur 3c-d), og det var kun for bly, at forskellen mellem Agersø og Frede-

riksværk blev udlignet. Det betyder, at kildestyrken for tungmetaller (undtaget bly) var højest i de områder, hvor der forekom misdannelser. Den største forskel, og bedste overensstemmelse med misdannelser, var for kobber og kadmium.

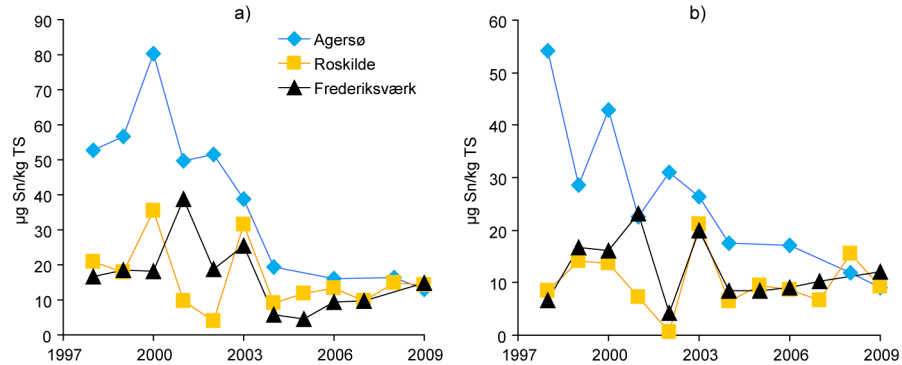


Figur 3. Koncentrationer af tungmetaller i sediment i 2009. a) bly og kobber, b) kadmium og kviksølv, c) bly og kobber normaliseret til siltfraktionen, d) kadmium og kviksølv normaliseret til siltfraktionen.

Sammenlignes forekomst af miljøfarlige stoffer i sediment med forekomst i ålekvalbe ('Miljøfarlige stoffer i ålekvalbe - Delrapport I') var der størst overensstemmelse for kobber. Det kan også bemærkes, at der kun blev fundet kadmium i æg ved Roskilde.

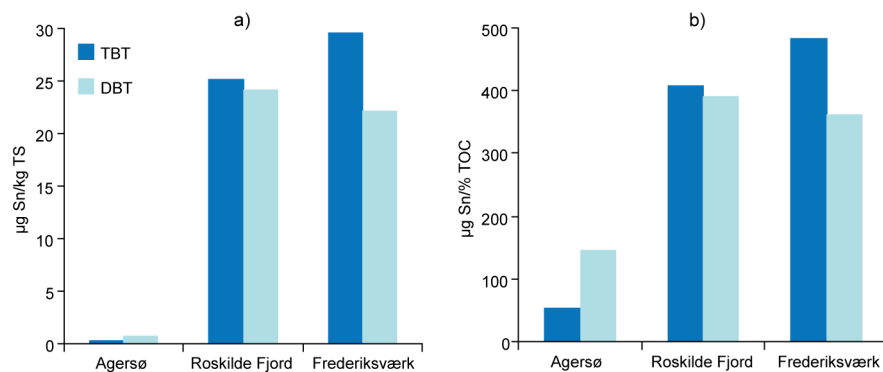
### Organotin

Der har været et signifikant fald i TBT og nedbrydningsproduktet DBT ved Agersø i hele perioden efter forbuddet mod at benytte organotin som antibegrovningsmiddel i skibes bundmaling (figur 4). På de to andre stationer var faldet ikke signifikant, og siden 2004 har der været en lille, men signifikant, stigning i TBT ved Frederiksværk.



Figur 4. Udvikling af organotinkoncentrationer i muslinger over tid for a) tributyltin (TBT) og b) dibutyltin (DBT).

Der var i 2009 ikke nogen signifikant forskel på TBT-koncentrationer i muslinger fra de tre lokaliteter. Til gengæld var der forskel på koncentrationerne i sediment, hvor de højeste koncentrationer i 2008 forekom ved Roskilde og Frederiksværk (figur 5), hvilket stemmer overens med misdannelsesfrekvensen. Forskellen udlignes noget ved normalisering til TOC, der giver det forhold mellem lokaliteterne, som svarer bedst til forekomsten af organotin i ålekvalbe (delrapport 1).



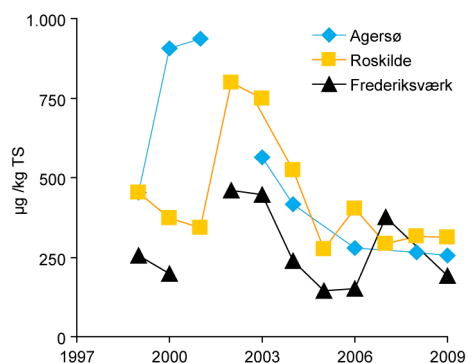
Figur 5. Forekomst af TBT og DBT i sediment i 2008, normaliseret til a) tørstof og b) 1 % organisk kulstof.

Triphenyltin (TPHT) forekom i ålekvalbe (delrapport I), men blev ikke detekteret i muslinger eller i sediment. TPHT tilhører sammen med TBT de mest toksiske organotinforbindelser.

## PAH

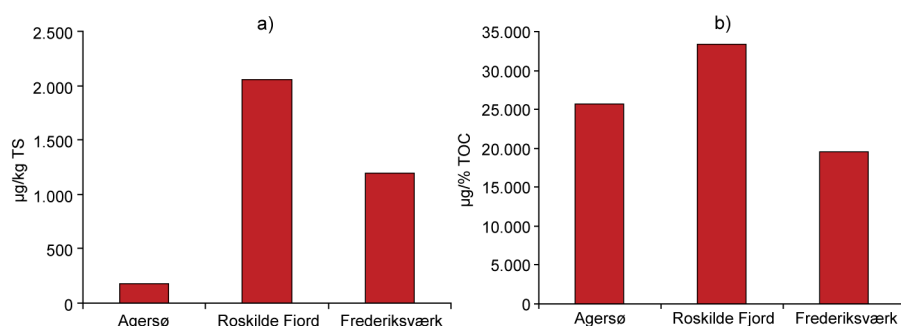
Koncentrationerne af PAH i muslinger varierede meget over tid, og der kunne ikke påvises signifikante trends (figur 6). Dog har koncentrationerne i de sidste

4-6 år været mindre svingede, men der er ikke nogen sammenhæng med misdannelser i ålekvabbeunger.



Figur 6. PAH-koncentrationer i muslinger over tid.

PAH-koncentrationerne i 2008, udtrykt som tørstof i sediment, svarede dog til frekvensen af misdannelser, og ved normalisering til TOC ser det ud til, at kildestyrken var højere i Agersø end ved Frederiksværk (figur 7).

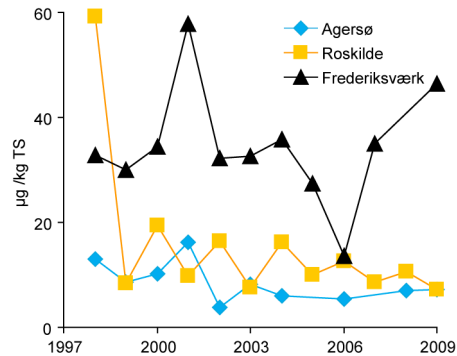


Figur 7. PAH-koncentrationer i sediment i 2008 i relation til a) tørstof (TS) og b) total organisk kulstof (TOC).

I ålekvabberne blev der ikke målt PAH'er, men derimod PAH-metabolitter som et mål for PAH-eksponering i de seneste dage til uger (delrapport II). PAH i sediment og muslinger stemmer ikke overens med eksponeringen målt som PAH-metabolitter, men det kan heller ikke forventes, eftersom omsætningen af PAH er meget forskellig i de tre prøvetyper.

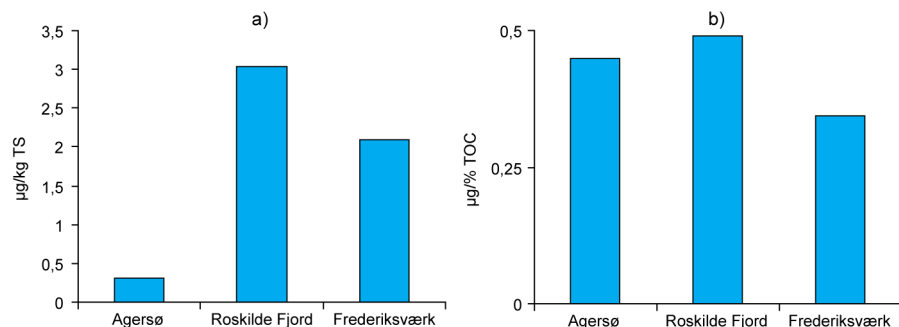
### PCB

Frederiksværk var den lokalitet, hvor sum af 7PCB-koncentrationerne i muslinger var højest, og der har ikke været nogen signifikant udvikling over tid. Generelt har der også været højere koncentrationer ved Roskilde end ved Agersø (figur 8).



Figur 8. Sum af 7PCB-koncentrationer i muslinger.

I sediment var koncentrationerne af sum 7PCB højest ved Roskilde og Frederiksværk (figur 9a), men en normalisering til total organisk kulstof viste, at kildestyrken ved Agersø var på niveau med de andre lokaliteter (figur 9b).



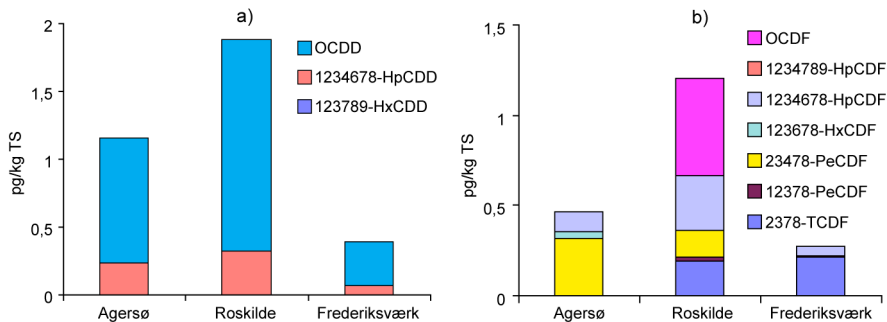
Figur 9. Sum af 7PCB-koncentrationer i sediment i 2008 i relation til a) tørstof (TS) og b) total organisk kulstof (TOC).

Der var sammenfald mellem PCB-koncentrationer i muslinger og sediment og misdannelser i ålekvabber i 2009.

### Dioxin, furaner og dioxinlignende PCB'er

Der findes kun få målinger af dioxin, furaner og dioxinlignende PCB'er i muslinger fra overvågningsprogrammet, så disse stoffer blev udvalgt til at indgå i FORMÅL.

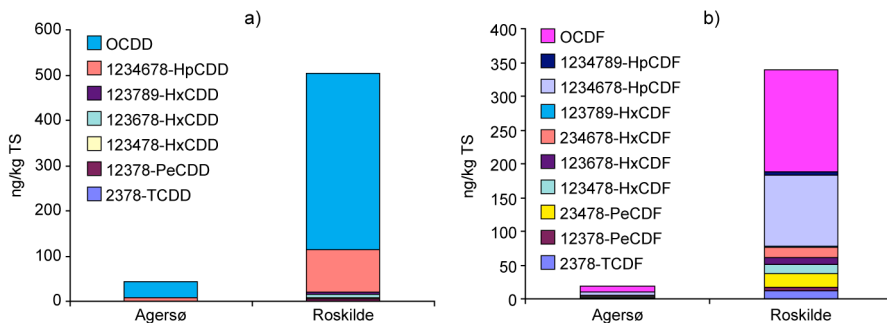
Der fandtes de samme dioxiner og furaner i muslinger som i muskel fra ålekvabbe i august (figur 10a, b). De dominerende stoffer var også overordnet de samme.



Figur 10. Dioxiner a) og furaner b) i muslinger i 2009.

I sediment blev der målt dioxiner og furaner fra Agersø og Roskilde (figur 11a, b). TOC blev ikke målt i disse prøver, så resultaterne er baseret på tørstof. Det kan derfor forventes, at en normalisering til TOC delvist ville udligne koncentrationerne mellem lokaliteterne, idet sedimentet ved Agersø oftest har et lavere indhold af TOC.

Fordelingen af stoffer i sediment svarede til indholdet i såvel muslinger som ålekvaiber på disse to lokaliteter, og det kan derfor forventes, at det samme gør sig gældende ved Frederiksværk.



Figur 11. Dioxiner a) og furaner b) i sediment i 2009.

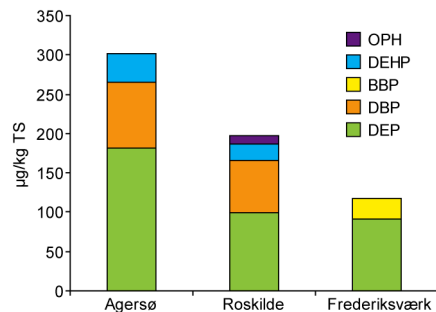
Forekomsten af de dioxinlignende PCB'er i muslinger og sediment svarede også til forskelle i koncentrationsniveauer fundet i ålekvaiber (delrapport I). Dog er sammensætningen af stoffer en blanding af muskelprøverne fra august og november.

Dioxin, furaner og dioxinlignende PCB'er må betegnes som mulige kandidater til at forårsage misdannelser i ålekvaiber.

## Phthalater

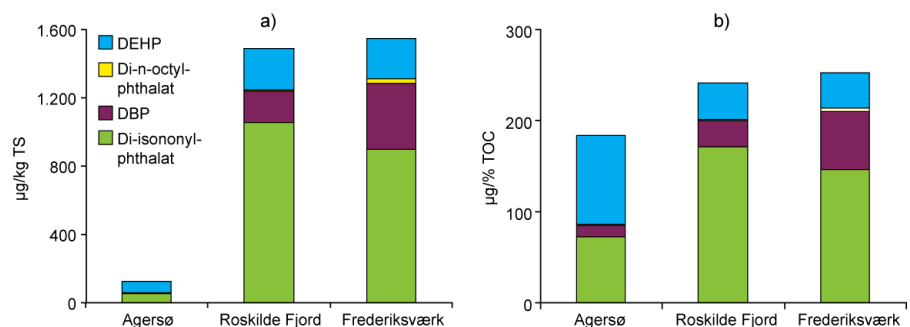
Der er meget få målinger af phthalater i muslinger fra overvågningsprogrammet, så supplerende målinger af phthalater blev gennemført i FORMÅL.

Agersø var lokaliteten, hvor der forekom de højeste koncentrationer af phthalater i muslinger i 2009 (*figur 12*). Sammensætningen adskilte sig noget i Roskilde, hvor octylphthalat (OPH) også var til stede. Ved Frederiksværk fandtes ikke dibutylphthalat (DEP), men derimod butylbenzylphthalat (BBP).



Figur 12. Phthalater i muslinger i 2009.

Phthalater i sediment blev målt i NOVANA i 2008, og koncentrationerne var højest i Roskilde og ved Frederiksværk (*figur 13*), også efter normalisering til TOC. Dette indikerer, at også kildestyrken var højest i disse områder. Koncentrationerne i sediment var væsentligt højere end i muslinger ved Roskilde og Frederiksværk.



Figur 13. Phthalatkoncentrationer i sediment i 2008 i relation til a) tørstof (TS) og til b) total organisk kulstof (TOC).

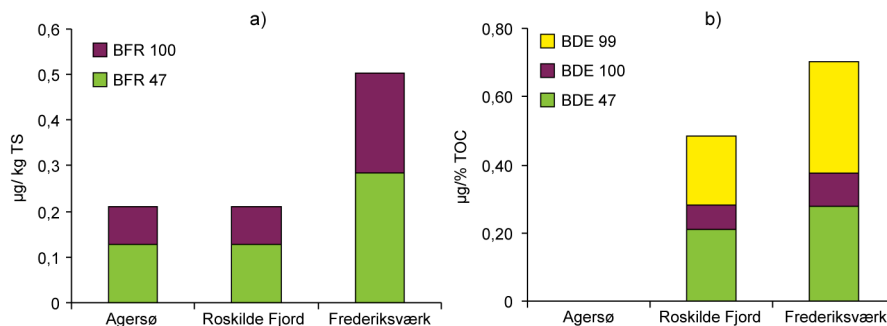
Forekomsten af phthalater i såvel muslinger som sediment stemmer overens med misdannelsesfrekvensen.

## PFAS

De perfluorerede stoffer (PFAS) har ikke indgået i overvågningen, så disse stoffer blev analyseret i sediment og muslinger i FORMÅL. PFAS kunne hverken detekteres i sediment eller muslinger i 2009, selvom der var markante fund i ålekvalbe. Dette tyder på, at der er en høj bioakkumulering gennem fødekæden, hvilket også tidligere er konkluderet (Strand et al. 2007).

## Bromerede flammehæmmere

I muslinger blev der kun fundet to typer bromerede flammehæmmere i 2009, og i sediment i 2008 kunne tre stoffer detekteres (figur 14).

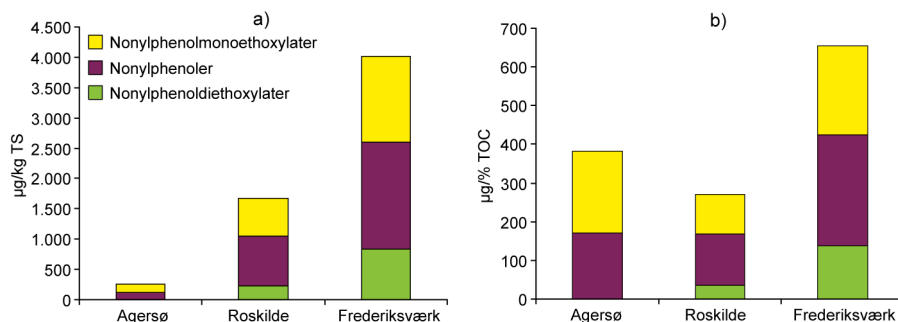


Figur 14. Bromerede flammehæmmere i a) muslinger i 2009 og b) sediment i 2008 i relation til total organisk kulstof (TOC).

Der fandtes ikke BFR i sediment ved Agersø, og derfor bliver forholdet mellem stationerne ens, uanset om der normaliseres til TOC eller tørstof. Forekomsten i sediment, og til en vis grad i muslinger, er i overensstemmelse med misdannelsesfrekvensen i ålekvalbe.

## Nonylphenoler

Nonylphenoler har heller ikke været målt i overvågningens muslinge-program, men derimod i sediment (figur 15).



Figur 15. Nonylphenoler i sediment i 2008 i relation til a) tørstof, b) total organisk kulstof (TOC).



Nonylphenoldiethoxylater kunne ikke detekteres ved Agersø. Niveauet af nonylphenoler og nonylphenolmonoethoxylater var ens ved Agersø i forhold til resultaterne fra Roskilde og Frederiksværk, hvor nonylphenoler dominerede. Dette tyder på en forskel i kilder. Forekomsten af nonylphenoler er i overensstemmelse med misdannelsesfrekvens, når data er normaliseret til tørstof.



## Diskussion

Stoffer, som kan forventes at være årsag til forekomst af misdannelser, burde forekomme i højere koncentrationer ved Roskilde og Frederiksværk end ved Agersø. Samtidigt kan der forventes en forskel i typen af stoffer, som dominerer ved Roskilde og Frederiksværk, da der var forskelle i typen af misdannelser på de to lokaliteter. Det kan dog ikke udelukkes, at andre stoffer, end dem som er blevet målt i FORMÅL, også kan bidrage til misdannelser.

Udpegning af kandidatstofgrupper på basis af sediment og muslingedata må betragtes som svagere end udpegning baseret på målinger i ålekvabbe. Dette da sedimentkoncentrationer ikke nødvendigvis siger noget om biotilgængelighed af stoffer, og fordi at koncentrationer i sediment integrerer over flere år, hvilket er afhængigt af sedimentationsraten i det pågældende område.

Koncentrationer i muslinger ses ofte som et mål for vandeksponering, men da muslinger også optager partikler og dertil knyttede miljøfarlige stoffer, er det mere passende at se det som et mål for eksponering over en kortere tidsperiode. Optag og metabolisme af miljøfarlige stoffer i muslinger og ålekvabbe kan også forventes at være forskellig, så optag i den ene organisme fortæller ikke nødvendigvis om optag i den anden.

På samme måde som for miljøfarlige stoffer i ålekvabbe har vi valgt at udpege stærke kandidater af stofgrupper baseret på sediment og muslingedata. Stærke kandidater er dels de stofgrupper, som i forhold til Agersø forekommer ved enten Roskilde og Frederiksværk i mere end 10 gange forhøjede koncentrationer, eller i mere end 5 gange forhøjede koncentrationer begge steder. Derudover er stærke kandidatstoffer dem, som også forekommer i mindst dobbelt så høje koncentrationer i sediment normaliseret til TOC og/eller i muslinger.

Det samlede billede af forekomst og koncentrationer af miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger peger på, at kadmium, kviksølv, kobber, organotin, PCB'er, dioxin og dioxinlignende PCB'er samt bromerede flammehæmmere er stærke kandidater til at være årsag til de observerede misdannelser (*tabel 2*). PAH'er, phthalater og nonylphenoler må anses for at være mindre stærke kandidater, da koncentrationer i og TOC-normaliserede sediment er på niveau med Agersø.

Tabel 2. Forekomst af miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger på de tre lokaliteter. Lysegrå, mellemgrå, mørkegrå og sorte felter angiver hhv. 2-< 5, 5-< 10, 10-< 25 og > 25 gange højere koncentrationer end i Agersø. i.a. = ikke analyseret.

Stof	Agersø	Roskilde	Frederiks- værk
<b>Sediment</b>			
Total forekomst (TS i sediment)			
ΣTBT, DBT (µg Sn/kg TS)	1,1	49	52
Cd (mg/kg TS)	0,12	1,6	1,4
Pb (mg/kg TS)	9,2	58	38
Hg (mg/kg TS)	0,01	0,18	0,10
Cu (mg/kg TS)	5,8	52	51
ΣPAH16 (µg/kg TS)	178	2.060	1.198
Σ7 PCB (µg/kg TS)	0,31	3,0	2,1
ΣDioxin + furan (ng/kg TS)	61	843	i,a
ΣDioxinlign. PCB (ng/kg TS)	110,9	2.084	i,a
ΣBFR (47, 99,100) (µg/kg TS)	0	0,48	0,70
ΣPhthalater (µg/kg TS)	127	1.491	1.545
ΣNonylphenoler (µg/kg TS)	263	1674	4.018
Kildestyrke (TOC i sediment)			
ΣTBT, DBT (µg Sn/kg TOC)	198	798	845
Cd (mg/kg TOC)	0,59	2,8	1,8
Pb (mg/kg TOC)	47	104	48
Hg (mg/kg TOC)	0,06	0,32	0,12
Cu (mg/kg TOC)	30	94	64
ΣPAH16 (µg/kg TOC)	25.757	33.298	19.551
Σ7 PCB (µg/kg TOC)	0,45	0,49	0,34
ΣDioxin + furan (ng/kg TOC)	i,a	i,a	i,a
ΣDioxinlign. PCB (ng/kg TOC)	i,a	i,a	i,a
ΣBFR (47, 99,100) (µg/kg TOC)	0	0,03	0,04
ΣPhthalater (µg/kg TOC)	184	241	252
ΣNonylphenoler (µg/kg TS)	381	271	656
<b>Muslinger</b>			
ΣTBT, DBT (µg Sn/kg TS)	22	23	27
Cd (mg/kg TS)	1,7	0,74	0,91
Pb (mg/kg TS)	2,6	3,7	1,9
Hg (mg/kg TS)	0,10	0,12	0,05
Cu (mg/kg TS)	17	34	12
ΣPAH16 (µg/kg TS)	255	313	190
Σ7 PCB (µg/kg TS)	7,2	7,1	46
ΣDioxin + furan (ng/kg TS)	1,6	3,1	1
ΣDioxinlign. PCB (ng/kg TS)	130	83	523
ΣBFR (47, 99,100) (µg/kg TS)	0,21	0,21	0,50
ΣPhthalater (µg/kg TOC)	480	308	118
ΣNonylphenoler (µg/kg TS)	i.a	i.a	i.a

Der var flere forskelle i resultaterne i forhold til målinger i ålekvabbe, fx kunne flere tungmetaller udpeges på basis af sedimentdata. Dette kan til dels skyldes, at organismer kan regulere cellekoncentrationer af tungmetaller, så selv om be-

lastningen er høj, er dette ikke altid afspejlet i høje koncentrationer i organismen. Belastningen kan dog udgøre en stressfaktor, idet metaller kan inducere oxidativ stress, selv om de ikke bliver opkoncentrerede.

En anden forskel er PAH'er, som er en mindre stærk kandidat baseret på sediment og muslingedata, hvorimod PAH'er blev vurderet til at være en stærk kandidatstofgruppe baseret på målinger i ålekvabbe. PFAS kunne ikke detekteres i sediment og muslinger, til forskel fra ålekvabbe, hvilket viser, at optag af miljøfarlige stoffer kan variere meget mellem organismer. Phthalater blev vurderet som en mindre stærk kandidatgruppe baseret på såvel sediment og muslingedata som på ålekvabbedata.

Da koncentrationsforhold mellem lokaliteter i ålekvabber bedst stemte overens med målingerne i sediment, må det formodes, at ålekvabbers optagelse af miljøfarlige stoffer er domineret af optag via føden, formentlig ved at ålekvabber spiser bundlevende fauna. En delvis analyse af maveindhold i ålekvabber udføres i BONUS-projektet BALCOFISH. Disse data er endnu ikke til rådighed, men vil kunne styrke denne formodning. Dog peger PFAS-indholdet i ålekvabber på, at også optag fra vandfasen kan være af betydning for visse stofgrupper.



# Konklusioner og anbefalinger

Konklusionerne fra måleprogrammet er, at:

- tungmetaller, organotin, PCB, dioxin og dioxinlignende PCB'er samt bromerede flammehæmmere er stærke kandidatstoffer, som kan være årsag til misdannelser,
- koncentrationer af miljøfarlige stoffer i sediment normaliseret til tørstof var i højere grad i overensstemmelse med resultaterne fra målinger i ålekvabbe, i forhold til koncentrationer normaliseret til total organisk kulstof og til målinger i muslinger, og
- at optag af miljøfarlige stoffer gennem føde ser ud til at være vigtigere end optag fra vand for mange stofgrupper.

Anbefalinger baseret på målinger af miljøfarlige stoffer i sediment og muslinger på de tre lokaliteter er i høj grad i overensstemmelse med anbefalingerne fra delrapport I ('Miljøfarlige stoffer i ålekvabbe').

1. Der bør gennemføres kontrollerede eksponeringsforsøg med ålekvabber for såvel blandinger som enkeltstoffer, ifølge det planlagte Trin 2 i FORMÅL.
2. Baseret på resultater af såvel ålekvabbe- som sediment- og muslingedata bør der i blandingerne indgå kobber (som repræsentant for tungmetaller), organotin, PAH'er, dioxin og dioxinlignende PCB'er samt bromerede flammehæmmere.
3. For at sikre at ålekvabber i laboratorieforsøg bliver eksponeret over for samtlige stofgrupper, som har meget forskellige vandopløseligheder, bør stofferne tilføres ålekvabbe via injektion eller fødeeksponering og ikke vandeksponering. Injektion er at foretrække, da man på den måde undgår forskelle i fødeoptag mellem individer.
4. Kobber, organotin, dioxin og dioxinlignende PCB'er bør undersøges enkeltvis i de samme koncentrationer, som de har i blandingerne, for at kunne vurdere både blandingseffekter og enkelte stoffers bidrag til effekter.
5. Vurdering af optag af miljøfarlige stoffer i ålekvabber gennemføres efter forsogenes afslutning og sammenlignes med indledende målinger i ålekvabbe, samt med indhold i den blanding, som ålekvabbe eksponeres for.
6. Biomarkører måles samtidig med vurdering af misdannelser for at kunne sammenligne respons af biomarkører i felten med respons under kontrollerede forhold.





# Referencer

- Halling-Sørensen, B., Petersen, G., Stuer-Lauridsen, F., Slothuus, T., Kinnberg, K. & Bjerregaard, P. 2008: Kemiske stoffer der kan føre til misdannelser i fisk. Indkredsning af stoffer ud fra deres biokemiske virkemekanisme. Rapport fra By- og Landskabsstyrelsen. 112 s.  
<http://www2.blst.dk/udgiv/Publikationer/2008/978-87-92256-41-6/pdf/978-87-92256-42-3.pdf>
- Hansen, A.B. & Lassen, P. 2008: Screening of phenolic substances in the Nordic environments. - TemaNord 2008:530. Nordic Council of Ministers, 146 pp.
- Pedersen, B., Larsen, M.M. & Dahllöf, I. 2004a: Teknisk anvisning for marin overvågning. 4.4 Miljøfarlige stoffer i muslinger. Danmarks Miljøundersøgelser. - Teknisk anvisning fra DMU's Marine Fagdatacenter. 19 s.  
<http://www.dmu.dk/myndighedsbetjening/overvaagning/fagdatacentre/fdcmarint/tekniskeanvisningernovana20042009/>
- Pedersen, B., Larsen, M.M. & Dahllöf, I. 2004b: Teknisk anvisning for marin overvågning. 6.2 Miljøfarlige stoffer i fisk. Danmarks Miljøundersøgelser. - Teknisk anvisning fra DMU's Marine Fagdatacenter. 19 s.  
<http://www.dmu.dk/myndighedsbetjening/overvaagning/fagdatacentre/fdcmarint/tekniskeanvisningernovana20042009/>
- Pedersen, B., Larsen, M.M. & Dahllöf, I. 2004c: Teknisk anvisning for marin overvågning. 5.4 Miljøfarlige stoffer i sediment. Danmarks Miljøundersøgelser. - Teknisk anvisning fra DMU's Marine Fagdatacenter. 22 s.  
<http://www.dmu.dk/myndighedsbetjening/overvaagning/fagdatacentre/fdcmarint/tekniskeanvisningernovana20042009/>
- Strand, J., Bossi, R., Sortkjær, O., Landkildehus, F. & Larsen, M.M. 2007: PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. NOVANA screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelser. 49 s. - Faglig rapport fra DMU nr. 608.  
<http://www.dmu.dk/Pub/FR608.pdf>.
- Stuer-Lauridsen, F., Gustavson, K., Møhlenberg, F., Dahllöf, I., Strand, J., Bjerregaard, P., Korsgaard, B., Rasmussen, T.H. & Halling-Sørensen, B. 2008: Misdannet ålekvabbeunger og andre biologiske effekter i danske vandområder. Litteraturudredning. Miljøministeriet, By- og Landskabsstyrelsen. 208 s.  
<http://www2.blst.dk/udgiv/Publikationer/2008/978-87-7052-384-4/html/default.htm>



Miljøministeriet  
By- og Landskabsstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

Telefon 72 54 47 00  
[blst@blst.dk](mailto:blst@blst.dk)  
[www.blst.dk](http://www.blst.dk)