

Bromerade flamskyddsmedel i fisk från Vänern och Vättern. Supplement till rapporten ”Miljögifter i fisk 2001/2002” (rapport nr. 25 2003)

Tomas Öberg

Inledning

Förekomst av ämnen enligt vattendirektivets lista i fisk från Vänern och Vättern har undersökts på uppdrag av Vätternvårdsförbundet och Vänerns vattenvårdsförbund. Naturvårdsverket har varit delfinansiär av projektet. Tomas Öberg Konsult AB utvärderade dessa undersökningsresultat som redovisas i rapporten ”Miljögifter i fisk 2002/2002 utgiven Vänerns vattenvårdsförbund (rapport 25/2003 ISSN 1403-6134), Vätternvårdsförbundet (rapport 73/2003) och Naturvårdsverket.

Analyserna av bromerade flamskyddsmedel försenades och kunde därför ej redovisas i huvudrapporten. Avsikten är nu att med detta supplement redovisa resultat, tolkningar och slutsatser för denna ämnesgrupp. Arbetet har även denna gång utförts av Tomas Öberg.

Provtagning, analys och statistisk utvärdering

Fisk infångades i Vänern och Vättern genom vattenvårdsförbundens försorg under senhösten och vintern 2001-2002. De fiskarter som har omfattats av analysprogrammet är röding (Vättern), öring (Vättern och Vänern) och lax (Vänern). Samlingsprov (10 st), omfattande mellan 7-10 individer (fiskar), har preparerats av Livsmedelsverket och analyserats där med avseende på polybromerade difenyletrar (PBDE) och hexabromcyklododekan (HBCD). Därutöver har nu ytterligare sju samlingsprov av lax från de båda sjöarna analyserats samt två prov avseende rom från siklöja (Vänern). Fisken för dessa prov fångades under senhösten och vintern 2002-2003. I bilaga A förtecknas information rörande provtagningen och primära analysdata.

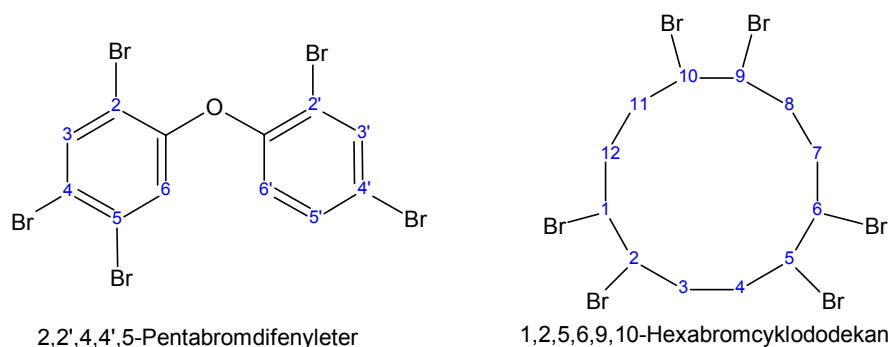
Alla analysresultat har redovisats och utvärderats som mängd per kg färskvikt. Den statistiska utvärderingen överensstämmer med förfarandet i huvudrapporten. Principalkomponentanalys har använts för jämförelse och tolkning av föroreningsmönster visavi klorpesticider, PCB och dioxiner.

Resultat och diskussion

De bromerade flamskyddsmedel som har analyserats i fiskproven är dels åtta kongener av polybromerade difenyletrar (PBDE), dels 1,2,5,6,9,10-hexabromcyklododekan (HBCD). PBDE är en grupp ämnen som består av 209 olika kongener. De namnges ofta enligt samma nummersystem som används för polyklorerade bifenyler (PCB) [1]. HBCD förekommer som tre olika isomerer (α -, β - och γ). I tabell 1 redovisas nomenklaturen och nummer enligt Chemical Abstracts Service (CAS) för de aktuella ämnena och i figur 1 visas den kemiska strukturen för några av dessa.

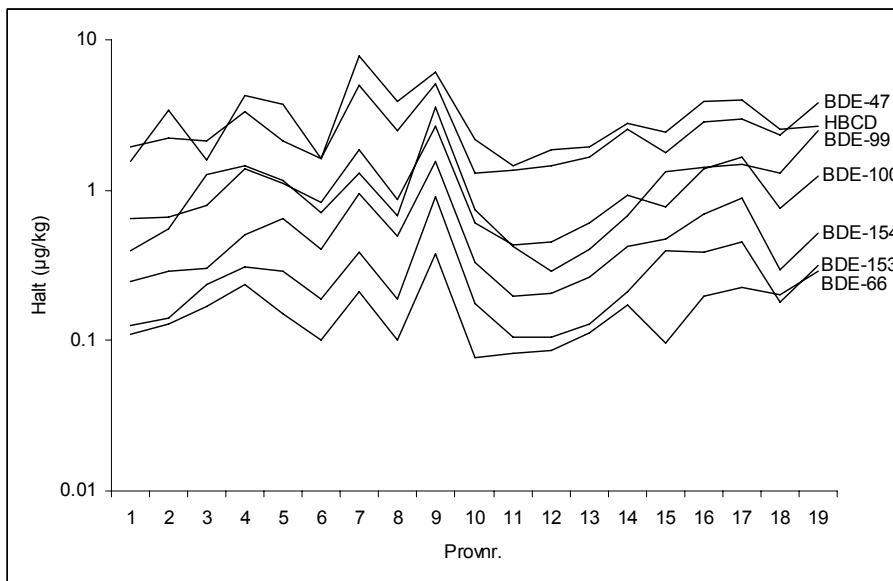
Tabell 1: Nomenklatur för PBDE och HBCD.

Namn	Beteckning	CAS-nr.
2,2',4,4'-Tetrabromdifenyleter	BDE-47	5436-43-1
2,3',4,4'-Tetrabromdifenyleter	BDE-66	189084-61-5
2,2',4,4',5-Pentabromdifenyleter	BDE-99	60348-60-9
2,2',4,4',6-Pentabromdifenyleter	BDE-100	189084-64-8
2,2',3,4,4',5'-Hexabromdifenyleter	BDE-138	182677-30-1
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdifenyleter	BDE-153	68631-49-2
2,2',4,4',5,6'-Hexabromdifenyleter	BDE-154	207122-15-4
2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromdifenyleter	BDE-183	207122-16-5
1,2,5,6,9,10-Hexabromcyklododekan	HBCD	3194-55-6



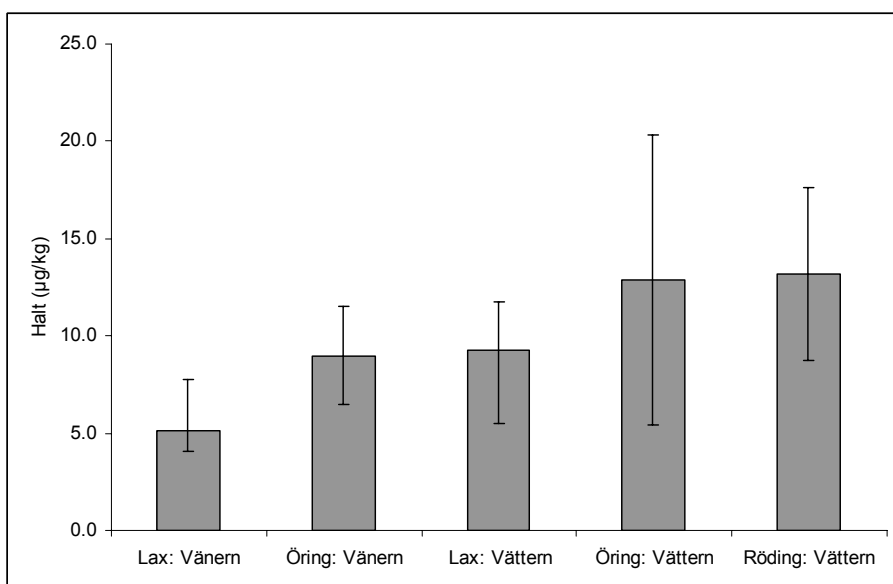
Figur 1: Strukturformler och numrering av kolatomerna för BDE-99 och HBCD.

De bromerade flamskyddsmedel som förekommer i högst halt är BDE-47, BDE-99 och HBCD. Halterna av de ämnen som detekterats uppvisar en hög av samvariation. I figur 2 visas haltvariationerna för de olika kongenerna i samtliga 19 prov (samma ordningsföljd som i bilaga A). Halterna anges i färskvikt och någon tydlig korrelation till fetthalten kan inte påvisas i det undersökta materialet. Det finns heller inga signifikanta skillnader mellan respektive provtagningsomgång.



Figur 2: Haltvariationer i de 19 samlingsproven av fisk och rom (logaritmisk skala på y-axeln).

I figur 3 redovisas totalhalten bromerade flamskyddsmedel för respektive fiskart och sjö, dock ej rom från siklöja. I diagrammet visas dels medianhalten, dels variationsintervallet mellan högsta och lägsta värde. Några av samlingsproven från södra Vättern (öring och röding) innehöll högre halter av flamskyddsmedel jämfört med de övriga. Det är samma mönster som tidigare kunnat iaktas för PCB och dioxiner.



Figur 3: Summa bromerade flamskyddsmedel i 17 samlingsprov av fisk från Vänern och Vättern (medianhalt och variationsintervall).

Andelen HBCD av summan bromerade flamskyddsmedel varierar mellan 30-45%.

Under senare år har en mängd rapporter publicerats avseende förekomst av PBDE i fisk från insjöar. Några rapporter avser även förekomst av HBCD. Halterna rapporteras växelvis som färskvikt/våtvikt och lipidvikt (normaliserat till fettinnehållet). I tabell 2 sammanfattas aktuella analysdata för summa PBDE och

HBCD tillsammans med jämförelsedata. I syfte att uppnå jämförbarhet så har endast litteraturuppgifter avseende laxfiskar i insjöar och vattendrag inkluderats.

Tabell 2: Halter av PBDE och HBCD i fisk från olika lokaler angivna som färskvikt (ww) och lipidvikt (lw)

Lokal/art	PBDE		HBCD		Ref.
	ng/g (ww)	ng/g (lw)	ng/g (ww)	ng/g (lw)	
Fisk från Vänern ^a	2.6-7.3	39-440	1.4-4.2	24-260	
Fisk från Vättern ^b	3.2-14	53-1200	1.6-7.9	26-520	
Röding, Vättern (1987)		520			[2]
Öring, Dalsland (1988)		290-1200			[2]
Regnbågslax, Schweiz (odlad)	0.74-1.3	12-24			[3]
Sik, Schweiz	1.6-7.4	36-165			[3]
Öring och röding, från europeiska bergsområden		4.8-180			[4]
Öring, Mjøsa (Norge)	73-360	3700-5800			[5]
Lax, Lake Michigan		770-8100			[6]
Kanadaröding, Great Lakes	27-95	120-430			[7]
Kanadaröding, Great Lakes		500-1400			[8]
Röding och öring, Kanada	0.31-3.9				[9]
Kanadaröding, Lake Ontario			0.5-4.6		[10]
Öring, Storbritannien			20-26		[11]
Sik, Schweiz				25-210	[11]
Sik, Lake Winnipeg			3		[11]

^a Lax och öring. ^b Lax, öring och röding.

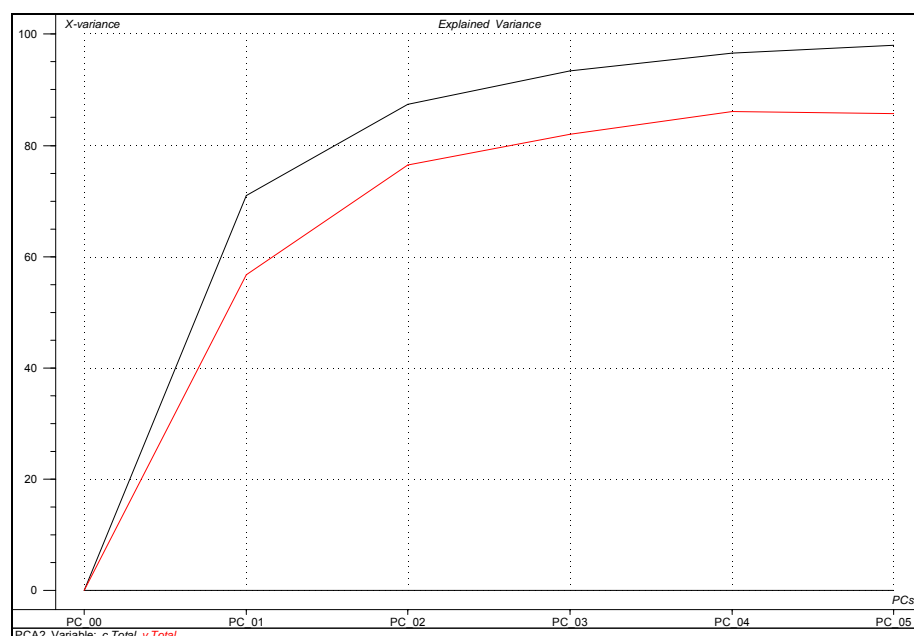
Halterna av PBDE skiljer inte påtagligt i den nu aktuella undersökningen från vad som rapporterades av Sellström *et al.* 1993 [2], men det bör observeras att analysernas omfattning inte är densamma. En jämförelse med andra nu aktuella undersökningar från Europa och Nordamerika visar att de uppmätta halterna av PBDE är högre än vad som kan betraktas som en ren bakgrundsnivå. I de flesta fall är dock halterna betydligt lägre än vad som förekommer i förorenade områden som exempelvis sjön Mjøsa i Norge. Samlingsproven från Vättern med de högsta rapporterade halterna når dock upp till samma nivåer som i Great Lakes. Ronald A. Hites har i en nyligen publicerad översiktsartikel angett normalnivån (geometriskt medelvärde) för fisk i Europa till 49 ng PBDE per g lipid och i USA till 310 ng PBDE per g lipid [12]. Motsvarande medelvärde är 87 respektive 170 ng PBDE per g lipid för fisk från Vänern och Vättern.

Jämförelsematerialet för HBCD är begränsat, men det finns en tydlig samvariation mellan halt HBCD och PBDE (se nästa avsnitt). Det är därför är det sannolikt att samma slutsatser som gäller för PBDE även är giltiga för HBCD.

Föroreningsmönster av klorpesticider, PCB, dioxiner och bromerade flamskyddsmedel

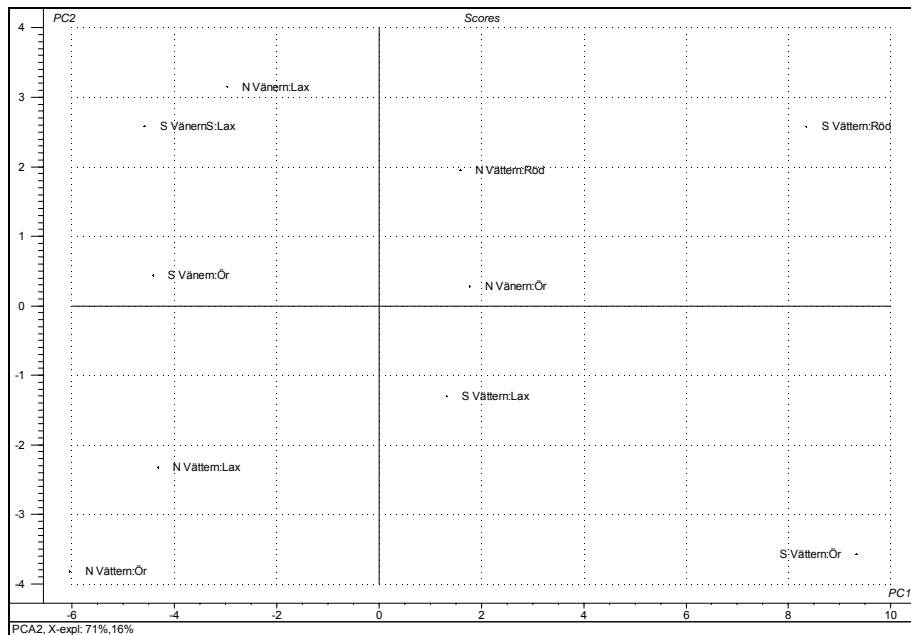
Klorpesticider, PCB-, PCDD och PCDF-kongener har tidigare analyserats i 10 st samlingsprov av Livsmedelsverket och Umeå universitet. Variationsmönster och samband mellan dessa mätvariabler har utvärderats med principalkomponentanalys (PCA). Metoden förklaras i huvudrapporten.

Nu finns även resultat för PBDE och HBCD och dataanalysen har därför uppdaterats med de nytilkomna resultaten. Mätvariablerna logaritmerades innan beräkningen för att uppnå en mer symmetrisk fördelning och alla ingående variabler viktades till samma varians. Variabler med mätvärden under detektionsgränserna uteslöts och 42 variabler ingick i den slutgiltiga beräkningsomgången. En PCA-modell med två signifikanta komponenter kunde förklara 87% av variansen i mätdata, figur 4.



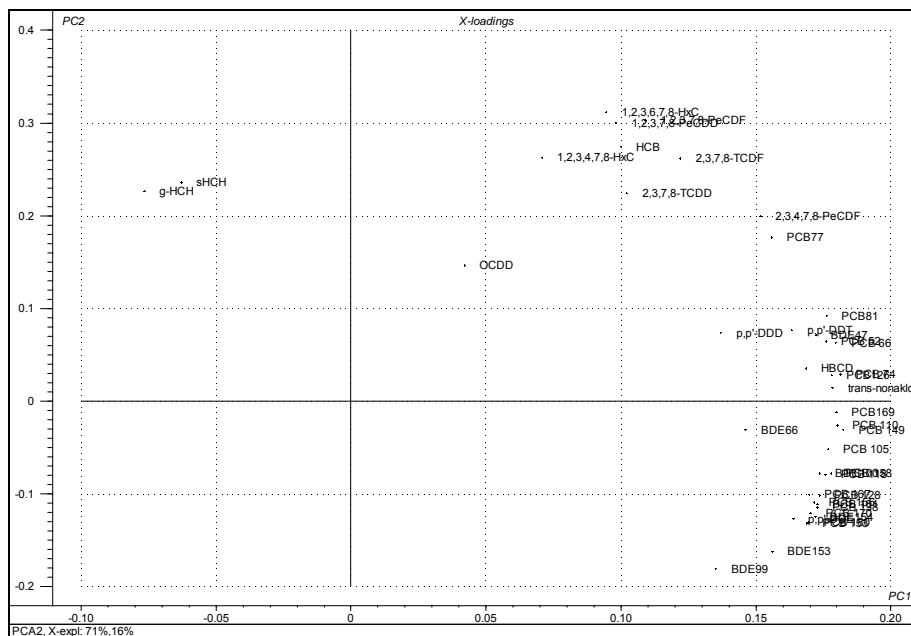
Figur 4: Förklarad varians som en funktion av antalet principalkomponenter för kalibrerings- respektive valideringsdata (korsvalidering).

Skillnader och likheter mellan olika prov framgår av objektendiagrammet, figur 5. Läget längs X-axeln, den första principalkomponenten, bestäms i huvudsak av halten föroreningar i respektive prov. Röding och öring infångade i södra Vättern återfinns i diagrammets högra del, och har högst halter av halogenerade miljöföroreningar.



Figur 5: Objektdiagram, respektive samlingsprovs läge längs den första (abskissan) och andra (ordinatan) principalkomponenten.

Variationsmönstret för de olika analysvariablerna avbildas i laddningsdiagrammet, figur 6. Variabler som ligger nära varandra är positivt korrelerade. De som befinner sig i inbördes rät vinkel jämfört med origo (axlarnas skärningspunkt) saknar samband och de på sinsemellan motsatt sida om origo är negativt korrelerade.

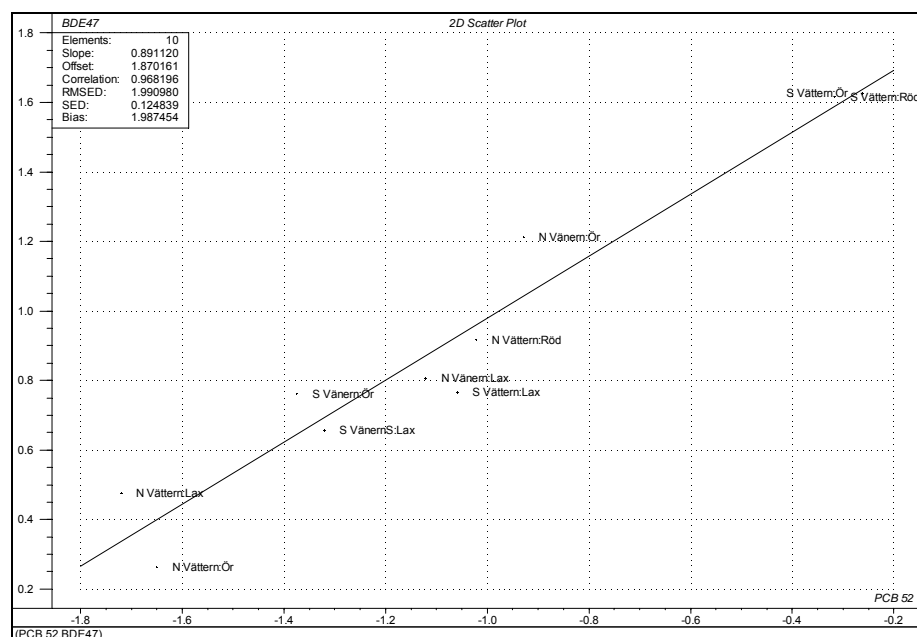


Figur 6: Laddningsdiagram, respektive variabls läge längs den första (abskissan) och andra (ordinatan) principalkomponenten.

Det framgår ur laddningsdiagrammet att analysvariablerna är fördelade på tre grupper, även om de enskilda variabelnamnen kan vara svåra att urskilja. I det övre högra hörnet återfinns PCDD och PCDF, men även hexaklorbensenen. I det nedre högra hörnet återfinns PBDE, HBCD, olika PCB-kongener, DDT och dess

nedbrytningsprodukter samt *trans*-nonaklor (en nedbrytningsprodukt till pestididen klordan). Lindan och övriga isomerer av hexaklorcyklohexan återfinns i det övre vänstra hörnet. ”Variabelkartan” inbjuder till tolkning av vad som är källorna/ursprunget till de olika föroreningarna, vilket tidigare har redovisats i huvudrapporten.

Halterna av PCB respektive PCDD/PCDF uppvisar ingen påtaglig samvariation. En möjlig tolkning är därför att dessa båda föroreningsgrupper har olika ursprung. PCB-kongenerna samvarierar däremot med PBDE, exemplifierat i figur 7 med två tetrahalogenerade kongener (PCB-52 och BDE-47). Båda föroreningsgrupperna är produktrelaterade och långväga transport kan vara en viktig källa



Figur 7: BDE-47 (ln[µg/kg färskvikt]) vs. PCB-52 (ln[µg/kg färskvikt]).

Förbränningskopplingen beträffande PCDD/PCDF och HCB har tidigare tolkats som att det här främst kan röra sig om utsläppskällor i närområdet eller inom landet. Kopplingen mellan PBDE, HBCD, PCB och klorpesticider antyder däremot att ursprunget kanske bör sökas i långväga transport eller ”depåer” i miljön.

Slutsatser

De resultat som presenteras i huvudrapporten visar att halterna av miljögifter i fisk från Vänern och Vättern är förhållandevis låga. En tydlig minskning skedde under 1970- och början av 1980-talet.

Kvicksilver, PCDD/PCDF och dioxinlika PCB är de ämnesgrupper som ligger högst i relation till de nivåer som har angetts som tolerabla från ett folkhälsoperspektiv. Det finns därför skäl att koncentrera undersökningsinsatserna till dessa grupper av miljöföroreningar. En annan ämnesgrupp som kan motivera en liknande uppmärksamhet är bromerade flamskyddsmedel. Halterna överstiger vad som kan betraktas som en ren bakgrundsnivå. Produktkontrollåtgärder de senaste åren har sannolikt minskat förbrukningen, men det finns inga säkra indikationer på att även halterna i miljön sjunker.

Långlivade halogenerade miljögifter fortsätter alltså att vara ett bekymmer, men när de gäller bromerade flamskyddsmedel så är det inte längre ett nationellt problem. Utvärderingen av föroreningsmönster tyder på att både bromerade flamskyddsmedel och de klorerade bekämpningsmedelsresterna samt PCB kan härröra från långväga transport eller från någon typ av ”depåer” (ifrån tidigare utsläpp och användning).

Källförteckning

1. Ballschmiter, K., et al., *The determination of chlorinated biphenyls, chlorinated dibenzodioxins, and chlorinated dibenzofurans by GC-MS*. Journal of High Resolution Chromatography, 1992. **15**(4): p. 260-270.
2. Sellström, U., et al., *Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment*. Chemosphere, 1993. **26**(9): p. 1703-1718.
3. Zennegg, M., et al., *Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout*. Chemosphere, 2003. **51**(7): p. 545-553.
4. Vives, I., et al., *Polybrominated diphenyl ether flame retardants in fish from lakes in European high mountains and Greenland*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(8): p. 2338-2344.
5. Schlabach, M., et al., *Pollution of Lake Mjøsa by brominated flame retardants*. Organohalogen Compounds, 2004. **66**: p. 3734-3736.
6. Manchester-Neesvig, J.B., K. Valters, and W.C. Sonzogni, *Comparison of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(6): p. 1072-1077.
7. Luross, J.M., et al., *Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes*. Chemosphere, 2002. **46**(5): p. 665-672.
8. Zhu, L.Y. and R.A. Hites, *Temporal trends and spatial distributions of brominated flame retardants in archived fishes from the Great Lakes*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(10): p. 2779-2784.
9. Tittlemier, S.A., et al., *Polybrominated diphenyl ethers in retail fish and shellfish samples purchased from Canadian markets*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(25): p. 7740-7745.
10. Tomy, G.T., et al., *Biomagnification of alpha- and gamma-hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario food web*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(8): p. 2298-2303.
11. Janák, K., et al., *Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt estuary: Diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(7): p. 1987-1994.
12. Hites, R.A., *Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(4): p. 945-956.

Bilaga A

Provnummer		FF2002 0117	FF2002 0106	FF2002 0138	FF2001 0193	FF2001 0238	FF2002 0035	FF2002 0010	FF2002 0047	FF2001 0227	FF2002 0167
Fiskart		Lax	Lax	Öring	Öring	Lax	Lax	Röding	Röding	Öring	Öring
Fångstplats		Södra Vänern	Norra Vänern	Södra Vänern	Norra Vänern	Södra Vättern	Norra Vättern	Södra Vättern	Norra Vättern	Södra Vättern	Norra Vättern
Fångstdatum		dec 2001- jan 2002	2002- 01-21	nov-dec 2001	okt 2001	nov-dec 2001	nov-dec 2001	nov-dec 2001	nov-dec 2001	nov-dec 2001	nov 2001- feb 2002
Antal individer		7	10	10	9	10	10	10	10	7	9
Kön (f=hona, m=hane)		f	5 f + 5 m	f	f	6 f + 4 m	3 f + 7 m	f	4 f + 1 m + 5 ?	f	f
Ålder, år	medel	1.4	1.6	3.0	3.1	1.4	1.4			2.0	1.4
	median	1.0	1.5	3	3.0	1.0	1.0			2.0	1.0
	min	1	1	2	2	1	1			1	0
	max	2	3	3.5	4	3	2			3	3
Vikt, kg	medel	3.215	3.516	4.013	4.868	3.574	2.955	1.014	0.707	1.781	1.168
	median	3.283	3.558	4.130	5.033	3.088	3.084	1.032	0.674	1.374	1.184
	min	2.656	2.845	2.443	2.303	2.267	2.015	0.793	0.535	0.746	0.535
	max	3.605	4.123	5.640	7.259	6.742	3.655	1.284	0.928	3.133	1.984
Längd, cm	medel	65.7	67.9	72.6	75.9	68.0	64.5	49.6	43.8	57.4	50.2
	median	66.0	67.8	73.0	77.0	66.0	64.0	50.5	43.3	51.0	49.5
	min	63	63.5	66	63	60	59.5	44.5	40.5	47	41
	max	68.5	71	79	86.5	79.5	71	53	48	76	58
Gonadv.,g	medel	9.32	12.2	17.3	731	360	4.91	12.7	3.68	274	5.00
	median	9.97	11.7	12.8	712	7.67	4.30	12.5	3.88	264	4.43
	min	4.79	9.16	7.20	162	3.46	3.72	7.07	1.33	3.40	1.73
	max	12.7	16.4	48.6	1244	1477	6.72	25.1	6.71	684	13.0
Leverv., g	medel	60.9	63.4	64.9	80.6	57.6	54.5	18.5	15.7	27.0	26.9
	median	56.4	64.5	57.5	87.6	56.9	50.7	18.7	13.6	21.5	26.2
	min	45.6	49.8	29.3	30.9	31.2	32.8	12.1	9.78	8.58	9.17
	max	91.7	77.1	118	128	88.2	89.3	27.4	27.3	68.4	63.4

Provnummer		FF 2003 0011	FF2003 0022	FF2003 0069	FF2003 0077	FF2003 0030	FF2003 0038	FF2003 0086b	FF2002 0288	FF2002 0517
Fiskart		Lax	Lax	Lax	Lax	Lax	Lax	Lax	Rom, siklöja	Rom, siklöja
Fångstplats		Södra Vänern	Södra Vänern	Norra Vänern	Norra Vänern	Norra Vättern	Norra Vättern	Södra Vättern	Vänern	Vänern
Fångstdatum		2002-12- 09	2002- 12-09	april- maj 2003	april- maj 2003	dec 02 - jan 03	dec 02 - jan 03	maj 2003	2002	2002- 11-29
Antal individer		9	10	10	7	7	7	8	-	87
Kön (f=hona, m=hane)		6 f + 3 m	6 f + 4 m	6 f + 4 m	3 f + 4 m	4 f + 3 m	3 f + 4 m	5 f + 3 m	f	f
Ålder, år	medel	3.0	3.1	2.6	3.3	3.3	3.9	3.1	-	-
	median	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	3.0	-	-
	min	2	2	2	2	2	3	3	-	-
	max	4	4	3	5	4	4	4	-	-
Vikt, kg	medel	3.28	4.54	3.25	4.61	4.86	7.63	6.17	-	27.9
	median	3.19	4.45	3.31	4.29	5.16	8.10	5.90	-	27.4
	min	2.94	3.90	2.74	4.09	3.11	5.96	4.25	-	23
	max	3.67	5.71	3.86	5.67	5.67	8.72	8.38	-	40.7
Längd, cm	medel	67.1	71.6	64.4	71.3	72.6	83.0	84.8	-	16.0
	median	66.0	71.0	64.5	71.0	75.0	81.5	85.0	-	16.0
	min	64.0	68.0	60.0	65	65.5	79.0	78.0	-	14.5
	max	74.5	77.0	68.5	78.5	77.0	89.5	90.0	-	17.8
Gonadv.,g	medel	5.6	8.7	7.7	10.5	11.3	20.9	169	-	-
	median	7.4	9.1	9.4	0	12.4	0	56.4	-	-
	min	0	0	0	0	0	0	15.4	-	-
	max	10.7	28.5	17.0	36.0	31.7	72.0	640	-	-
Leverv., g	medel	65.8	90.7	57.9	89.0	99.4	137	140	-	-
	median	69.1	90.6	56.7	87.4	96.0	127	139	-	-
	min	41.5	76.7	43.3	75.0	59.7	112	69.5	-	-
	max	79.1	114	76.6	102	151	171	223	-	-

Halter ($\mu\text{g}/\text{kg}$ färskvikt) av polybromerade difenyletrar (PBDE) och hexabromcyklododekan (HBCD) i samlingsprover av fisk från Vänern och Vättern.

Provnummer	Fiskart	Fångstplats	Fetthalt (%)	BDE-47	BDE-66	BDE-99	BDE-100	BDE-138	BDE-153	BDE-154	BDE-183	HBCD
FF20020117	Lax	S Vänern	4.63	1.93	0.109	0.398	0.654	<0.025	0.125	0.248	<0.025	1.57
FF20020106	Lax	N Vänern	5.68	2.24	0.128	0.548	0.664	<0.025	0.141	0.288	<0.025	3.37
FF20020138	Öring	S Vänern	2.04	2.14	0.168	1.28	0.785	<0.025	0.234	0.301	<0.025	1.58
FF20010193	Öring	N Vänern	1.64	3.36	0.235	1.44	1.40	<0.025	0.312	0.505	<0.025	4.24
FF20010238	Lax	S Vättern	3.86	2.15	0.151	1.17	1.12	<0.025	0.286	0.652	<0.025	3.75
FF20020035	Lax	N Vättern	3.49	1.61	0.101	0.714	0.822	<0.025	0.188	0.409	<0.025	1.62
FF20020010	Röding	S Vättern	2.86	5.04	0.211	1.31	1.87	<0.025	0.383	0.952	<0.025	7.82
FF20020047	Röding	N Vättern	3.05	2.50	0.101	0.676	0.872	<0.025	0.188	0.493	<0.025	3.93
FF20010227	Öring	S Vättern	1.19	5.09	0.381	3.54	2.66	<0.025	0.912	1.56	<0.025	6.16
FF20020167	Öring	N Vättern	1.57	1.30	0.077	0.739	0.610	<0.025	0.176	0.329	<0.025	2.20
FF20030011	Lax	S Vänern	5.92	1.35	0.082	0.424	0.435	<0.025	0.106	0.196	<0.025	1.44
FF20030022	Lax	S Vänern	6.68	1.44	0.086	0.288	0.455	<0.025	0.105	0.205	<0.025	1.84
FF20030069	Lax	N Vänern	6.04	1.68	0.112	0.405	0.601	<0.025	0.130	0.265	<0.025	1.95
FF20030077	Lax	N Vänern	7.85	2.53	0.172	0.683	0.932	<0.025	0.211	0.424	<0.025	2.79
FF20030030	Lax	N Vättern	9.17	1.79	0.096	1.32	0.783	0.040	0.399	0.471	<0.025	2.43
FF20030038	Lax	N Vättern	10.2	2.84	0.197	1.43	1.38	<0.025	0.389	0.700	<0.025	3.90
FF20030086	Lax	S Vättern	4.29	3.01	0.228	1.48	1.68	<0.025	0.450	0.885	<0.025	4.01
FF20020288	Rom, siklöja	Vänern	9.70	2.35	0.202	1.29	0.766	<0.025	0.179	0.298	<0.025	2.55
FF20020517	Rom, siklöja	Vänern	11.9	3.79	0.29	2.48	1.23	<0.025	0.319	0.522	<0.025	2.64