

Säsongsvariation och geografisk variation i koncentrationer av dioxiner, dibensofuraner och dioxinlika PCB:er i strömming från Bottenhavet



Länsstyrelsen
Gävleborg

Säsongsvariation och geografisk variation
i koncentrationer av dioxiner, dibensofuraner
och dioxinlika PCB:er i strömming
från Bottenhavet



Länsstyrelsen
Gävleborg

Anders Bignert¹, Sara Danielsson¹, Erik Greyerz¹, Sture Bergek²

¹Enheten för miljögiftsforskning, Naturhistoriska riksmuseet, Box 50007, 104 05 Stockholm

² Kemiska institutionen, Umeå Universitet, 901 87 Umeå

Innehållsförteckning

Bakgrund.....	5
Material och metoder.....	7
Insamling och provberedning.....	7
Kemisk analys	8
Statistisk bearbetning.....	8
Resultat och diskussion.....	9
Säsongsvariation.....	9
Geografisk variation	13
Dioxinlika PCB-er	18
Slutsatser	21
Referenser	21

Säsongsvariation och geografisk variation i koncentrationer av dioxiner, dibensofuraner och dioxinlika PCB:er i strömning från Bottenhavet

Anders Bignert¹, Sara Danielsson¹, Erik Greyerz¹, Sture Bergek²

¹Enheten för miljögiftsforskning, Naturhistoriska riksmuseet, Box 50007, 104 05 Stockholm

²Kemiska institutionen, Umeå Universitet, 901 87 Umeå

Bakgrund

PCB och många andra persistenta föroreningar, som studerats inom det nationella programmet för övervakning av miljögifter i biota, visar sjunkande trender i Östersjön som en följd av vidtagna åtgärder (Bignert *et al.*, 1998). För polykloreerade *p*-dioxiner (PCDDs) och polykloreerade dibenzofuraner (PCDFs), är situationen annorlunda. Halterna av dioxiner (uttryckta som TCDD-ekvivalenter) i sillgrisslägg från St Karlsö i centrala egentliga Östersjön har legat på en oförändrad nivå under de senaste 20 åren. Detsamma gäller för de tre strömmingslokaler där dioxinmätningar pågått sedan 1991, dvs Harufjärden i Bottniska viken, Utlängan i södra Östersjön samt ifrån Fladen i Kattegatt, (Bignert *et al.*, 2007).

Dioxinhalterna i Bottenhavet får betraktas som förhöjda och är en orsak till att Livsmedelsverkets rekommenderar begränsningar i konsumtion av fet fisk för flickor och kvinnor i fertil ålder. Koncentrationerna i strömning fångad under vår/sommar överstiger också i genomsnitt EU's gränsvärde på 4 pg/g färskvikt.

Vid en undersökning av dioxiner, dibensofuraner och dioxinlika PCB:er i strömning insamlad i Bottniska viken under 2004 (Bignert *et al.*, 2005, Bignert *et al.*, 2007) konstaterades stora skillnader mellan strömning fångad under sommaren jämfört med ett fåtal prov som fångats under hösten. Endast fyra prover i undersökningen var från fisk fångad på hösten. För tre av dessa fyra lokaler fanns ett motsvarande sommarprov tillgängligt inom ett avstånd på högst 50 km. Ytterligare tre årsprov med höst- resp vår-resultat (2001-2003) finns tillgängliga inom det nationella övervakningsprogrammet (Bignert *et al.*, 2007b). Dessa sammanlagt sex dubbla prov (vår-sommar/höst) visade samtliga högre koncentrationer under vår-sommar jämfört med höst med kvoter som varierade mellan 2,0 och 5,0 (medelvärde = 3,6) baserade på färskviktskoncentrationer. På fettviktsbasis varierade kvoterna mellan 1,6 och 5,0 (medelvärde = 3,2).

I Bottniska viken insamlades strömning under sommaren 2004 vid ett 30-tal stationer. Halterna för dessa befanns i medeltal ligga över EU's gränsvärde för konsumtionsfisk på 4 pg/g färskvikt. Om skillnaden mellan höst och vår/sommar verkligen är så stor som de 6 proven antyder skulle dock koncentrationerna hamna under gränsvärdet om strömmingsfisket ägt rum under hösten. Orsakerna till den förmodade säsongsvariationen är okända. Flera undersökningar har visat ett förhållandevis starkt positivt samband mellan dioxinkoncentrationer och ålder (Bjerselius *et al.* 2003a, Kiviranta *et al.* 2003). Detta gör det svårt att tänka sig att koncentrationerna ökar under vår/sommar för att sedan minska under hösten i samma åldersklass

från samma biologiska fiskpopulation, då kopplingen till ålder tyder på att det inte föreligger en snabb jämviktsanpassning till koncentrationerna i födan/omgivningen. En faktor som kan tänkas påverka koncentrationer av fettlösliga ämnen uttryckta på färskviktsbasis under året är förändringar i fetthalten. En annan om det faktiskt är fisk från populationer som under större delen av året uppehåller sig i olika områden som fångas under olika månader på året.

För att beskriva denna säsongsvariation i dioxin- och fetthalt med högre tidsupplösning och eventuellt kunna ge råd om bästa tid att fiska strömming från konsumtionssynpunkt, insamlades strömming under september år 2005 till oktober 2006 under varje månad (när vädret och issituationen tillät) dels i södra dels i norra Bottenhavet.

Vid den geografiska undersökningen år 2004 togs de flesta proven nära kusten. I den föreliggande undersökningen togs därför också några prov på ett längre avstånd från kusten.

Syftet med föreliggande rapport är att:

- Tillföra nya prov för att se om årstidsvariationen är av samma storleksordning som i det tidigare, begränsade, materialet
- Beskriva denna säsongsvariation med högre tidsupplösning
- Studera om det finns en säsongsvariation även när det gäller de relativa koncentrationerna av olika dioxin- och dibensofuraner (mönsterskillnader)
- Undersöka om det finns något samband mellan koncentration/mönster och avstånd från kust
- Studera årstidsvariation i fetthalt och fetthaltens eventuella betydelse för dioxinkoncentrationernas årstidsvariation
- Undersöka storlek av mellanårsvariation mellan 2004/2005/2006.

Tack

Ett varmt tack riktas till länsstyrelsen i Gävleborg som finansierat undersökningen. Lars Berglund vid Gävlefisk tackas för deltagande i och koordinering av insamlingen och Mats Hjelmberg och Henrik Dahlgren vid Naturhistoriska riksmuseet för provberedning av samlingsproverna. Även referensdata från det nationella programmet för övervakning av miljögifter i biota, finansierat av Naturvårdsverket, har utnyttjats.

Material och metoder

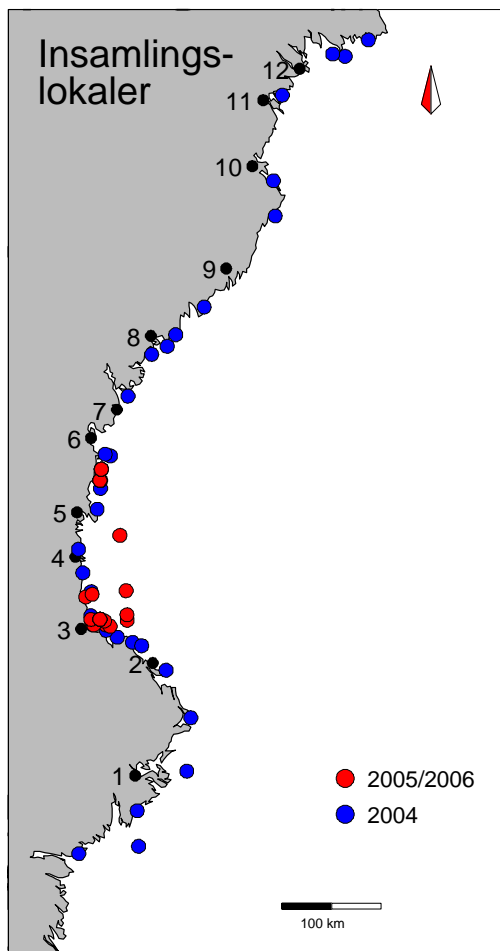
Insamling och provberedning

Från november år 2005 till oktober 2006 insamlades strömming vid 26 tillfällen. Detta skedde under varje månad (när vädret och issituationen tillät) dels i södra (11 prov) dels i norra Bottenhavet (9 prov). Ytterligare prov togs vid olika avstånd från kusten i södra Bottenhavet under september (5 prov) och oktober (1 prov) (Se Figur 1).

Från varje lokal homogeniserades lika stora muskelprov från 15 individer till ett samlingsprov. Urvalet av storlek gjordes för att representera konsumtionsfisk. Medeltalet för strömmingarnas totallängd och -vikt (\pm S.D.) var $20,0 \pm 0,6$ cm respektive $48,5 \pm 3,2$ g. Detta torde grovt räknat motsvara ett åldersintervall på mellan 5 och 10 år baserat på tillväxtdata från Bottniska viken (nationella övervakningsprogrammet). Individernas reproduktionsstatus uppskattades enligt en skala från 1-5 där 5 representerar fullt lekmogna individer. Medelvärdet för de 15 individerna beräknades.

Vid provberedningen avlägsnades skinnet samt fett mellan muskel och skinn. Detta innebär att en del av den mängd som normalt konsumeras inte räknas med i analysresultatet. För att kompensera för denna förlust kan resultaten multipliceras med en faktor. I den föreliggande rapporten har vi, när så varit motiverat, använt en omräkningsfaktor på 1,6 enligt resultaten från den tidigare refererade undersökningen (Bignert *et al.*, 2005).

Från samlingsprovet gick 100 g muskelvävnad till analys.



Figur 1. Insamlingslokaler för strömming under september 2005 till oktober 2006, röda cirklar. Insamlingslokalerna för den tidigare undersökningen 2004 visas med blå cirklar.

Svarta prickar markerar orter:

- 1) Stockholm, 2) Öregrund, 3) Gävle, 4) Söderhamn, 5) Hudiksvall, 6) Sundsvall, 7) Härnösand, 8) Örnsköldsvik, 9) Umeå, 10) Skellefteå, 11) Piteå, 12) Luleå.

Kemisk analys

Den kemiska analysen av polyklorerade dioxiner, polyklorerade dibensofuraner och PCB-er utfördes av Sture Bergek vid institutionen för Miljökemi, Umeå universitet. Upparbetning av proverna och kemisk analys beskrivs i Danielsson *et al.* 2005.

Extraktion

Före extraktionen tillsattes internstandard bestående av ¹³C-anrikade isotoper av de ämnen (kongener) som skall bestämmas. Proven extraherades med organiska lösningsmedel, lösningsmedlet avlägsnades genom indunstning och mängden fett bestämdes genom vägning.

Upprening

Uppreningen av polyklorerade dibenso-p-dioxiner (PCDD), polyklorerade dibensofuraner (PCDF) och polyklorerade bifenyler (PCB) utfördes med två vätskekromatografikolonner. En flerskikts-kolonn bestående av kiselgel, svavelsyra- och kaliumhydroxidimpregnerad kiselgel samt en kolonn med aktivt kol. På den sistnämnda separeras provet i två fraktioner innehållande 1) merparten av PCB, 2) PCDD/F och plana PCB. Innan den slutliga analysen tillsattes ytterligare ¹³C-kongener, sk. återfinningsstandarder.

Analys

Isomerspecifik analys har utförts med hjälp av gaskromatografi-masspektrometri (GC-MS) och så kallad isotopspädningmetodik. En högupplösande masspektrometer (Waters, Autospec) har använts. Den opererades med elektronstöt jonisering (EI) och selektiva joner registrerades (SIR).

Kvantifiering

Vid MS-analys är det möjligt att selektivt detektera ämnen med specifika massor, vilket innebär att ¹³C-kongener utnyttjas som internstandarder. Kvantifieringen utfördes enligt Svensk standard SS-EN 1948:1-3. Härvid jämförs responskvoten mellan naturliga kongener och ¹³C-kongener i provet med motsvarande kvot i en kvantifieringsstandard innehållande kända mängder av naturliga och ¹³C-kongener. Detta förfarande medför att de framräknade koncentrationerna är kompenserade för upparbetningsförluster.

Koncentrationerna bestämdes för alla 2,3,7,8-substituerade PCDD/F kongener samt alla WHO- och indikator-PCBer.

Statistisk bearbetning

Det kortaste avståndet mellan varje provpunkt och kustlinjen beräknades automatiskt med programpaketet TISS (Thematic Images and Spatial Statistics). Därefter undersöktes eventuella samband mellan koncentration och avstånd till kustlinjen med regressionsanalys.

Samband mellan koncentration och månad undersöktes med regressionsanalys.

Eventuell säsongsvariation i kongenermönstret undersöktes med en principalkomponentanalys (PCA).

Resultat och diskussion

Säsongsvariation

Vid den tidigare refererade undersökningen på strömning från Bottniska viken (Bignert *et al.*, 2005) ingick endast fyra prover från fisk fångade på hösten. För tre av dessa fyra lokaler fanns ett motsvarande sommarprov tillgängligt inom ett avstånd på högst 50 km. Ytterligare tre årsprov med höst- resp vår-resultat (2001-2003) fanns tillgängliga inom det nationella övervakningsprogrammet (Bignert *et al.*, 2007b). Dessa sammanlagt sex dubbla prov (vår-sommar/höst) visade samtliga högre koncentrationer under vår-sommar jämfört med höst med kvoter, som varierade mellan 2,0 och 5,0 (medelvärde = 3,6) baserade på färskviktskoncentrationer. På fettviktsbasis varierade kvoterna mellan 1,6 och 5,0 (medelvärde = 3,2).

Medelstorleken för strömningen fångad vår-sommar respektive höst var inte identisk lika, vilket i sin tur innebar att även medelåldern skiljde sig åt mellan de jämförda proverna. I två av de tre i den här undersökningen jämförda proverna var medellängden mindre på hösten och eftersom vi förväntar oss högre dioxinkoncentrationer med ökande ålder (Bjerselius *et al.* 2003a, Kiviranta *et al.* 2003) skulle detta kunna förklara en del av skillnaden mellan vår-sommar och höst. Å andra sidan bygger den jämförelse som ger den lägsta koncentrationen på hösten jämfört med sommarprov från samma område på höstprov med en *större* medellängd jämfört med sommarprovet. Åldersskillnader ger alltså inte en entydig förklaring till de säsongskillnader som redovisades.

En tänkbar förklaring till denna säsongsvariation skulle kunna vara att vårproverna kommer från strömning som lever nära kusten, utsatta för en högre exponering, medan höstproverna kommer från strömmingspopulationer som tillbringar större delen av sitt liv längre ut i havet med en lägre exponering som följd. Om så inte är fallet och belastningen verkligen ökar under vår - sommar, kanske som en följd av snösmältningen och ökad avrinning, krävs att jämvikten mellan vatten och fiskmuskel sker förhållandevis snabbt. De geografiska mönster som kan märkas i kartorna skulle kunna tyda på detta. Det förhållande att dioxinkoncentrationen synes öka med ökande ålder enligt ovan talar dock emot en snabb jämviktning.

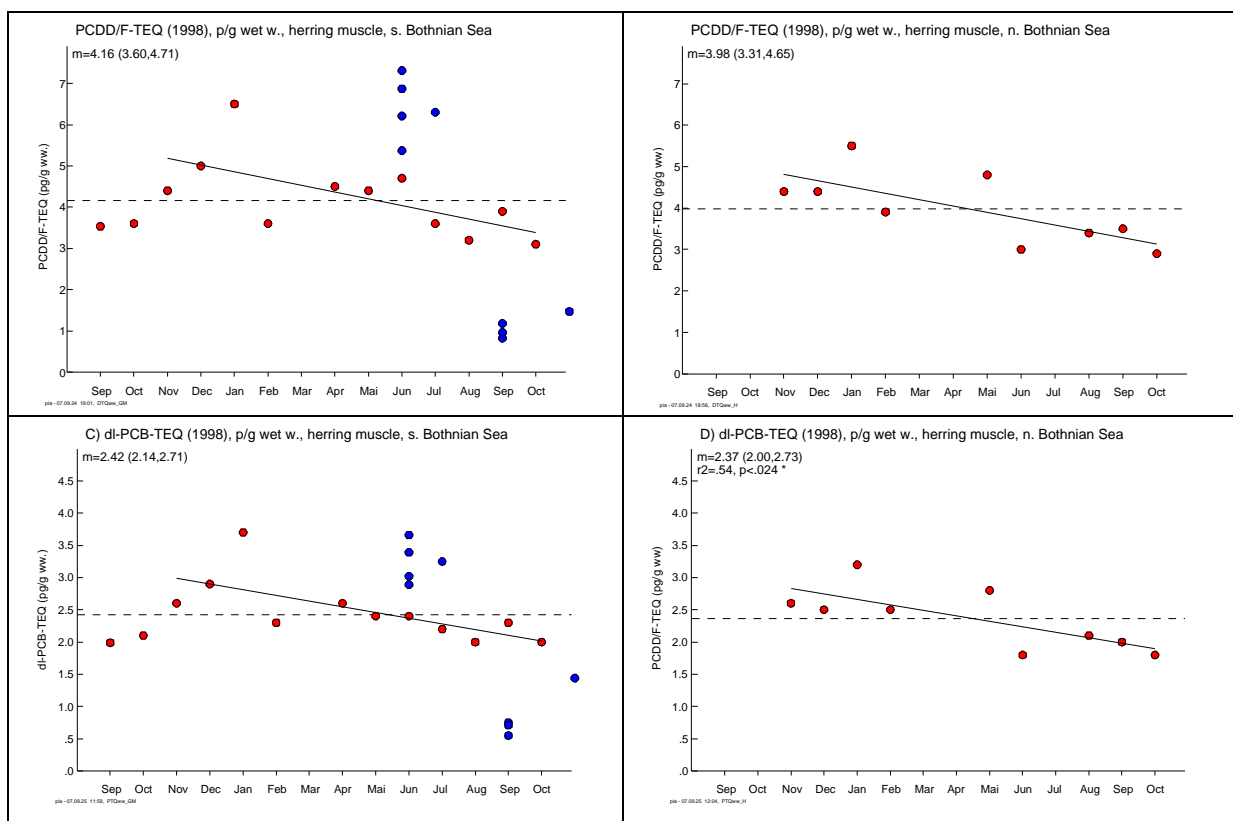
En variation i koncentration mellan årstiderna av den storleksordning som rapporterats har givetvis stor betydelse för en riskbedömning. Om vi använder medelvärdet för skillnaden mellan vår-sommar och höst på 3,6 och antar att detta gäller för alla lokaler längs hela kusten visar en karta med uppskattade höstkonzentrationer värden som i samtliga fall ligger under gränsvärdet på 4 pg/g (Bignert *et al.*, 2005, Figur 9 i rapporten). Detta gäller också om vi räknar med konsumtion av muskel med skinn där kvoten (muskel + skinn)/muskel satts till 1,6 (Figur 10 i samma rapport).

Ett sätt att ange en summakoncentration (PCDD/F-TEQ) för alla dioxiner och dibensofuraner som samtidigt ger ett jämförbart mått på den toxiska exponering som konsumenten utsätts för, är att multiplicera varje kongen med en faktor (TEF-värde) vars storlek bestäms av respektive kongeners giftighet innan koncentrationerna av de olika kongenerna summeras ihop. Motsvarande sätt kan man använda för de dioxinlika PCB-erna (dl-PCB-TEQ). En omvärdering har nyligen gjorts av de TEF-värden som tidigare bestämdes år 1998. För att kunna jämföra värden med de resultaten i den tidigare rapporten har de gamla TEF-värdena från 1998 behållits. Om vi antar att medelkongener-sammansättningen (mönstret för kongenerna) är konstant kan man räkna om de presenterade TEQ-värdena (baserade på 1998 års TEF-värden) till de nya TEQ-värdena genom att multiplicera PCDD/F-TEQ med 0,73 och dl-PCB-TEQ med 0,81.

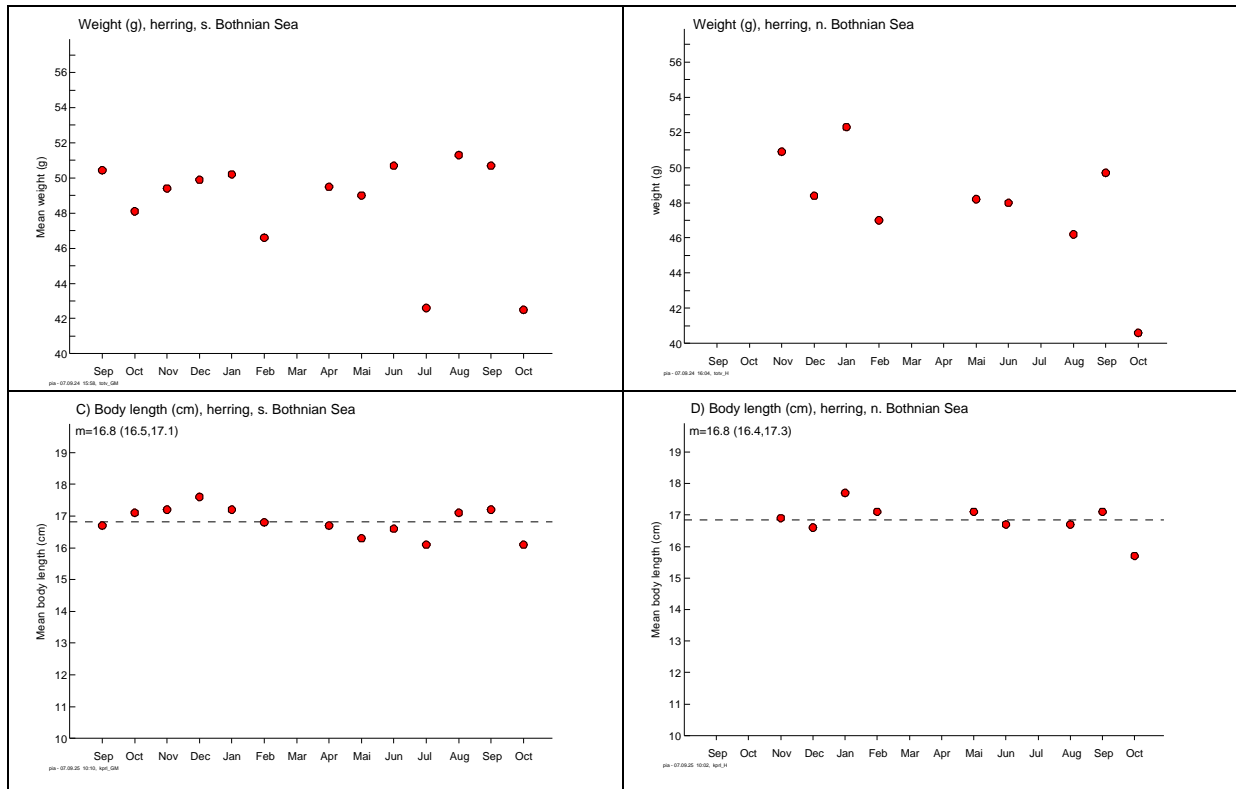
Exempel. Vill vi räkna om medelvärdet på 4.16 PCDD/F(1998) pg/g färskvikt för ren muskel (Fig 2a) till hela filéer med skinn och underhudsfett med de nu gällande TEF-värdena, får vi ett nytt medelvärde på 4,86 pg/g ($4,16 \times 0,73 \times 1,6$).

I figur 2 A&B, redovisas den förändring i PCDD/F på färskviktsbasis som kunde uppmätas under åren 2005/2006. Säsongsvariationen var betydligt mindre jämfört med år 2004 (blå cirklar). Kvoten mellan sommar och höst uppskattas till ca 1,3 och 1,5 i södra respektive norra Bottenhavet, att jämföra med medelkvoten 3,6 under 2004 (se ovan). Vidare uppmättes de högsta koncentrationerna under januari månad både i norra och södra Bottenhavet. Detta talar således emot en hypotes om att vårfloden skulle kunna frigöra större mängder dioxiner och förklara de högre vår- och sommarkoncentrationerna. Toppen i januari följs i bägge områdena av lägre värden i februari. Tyvärr saknas material från mars men i april, maj är koncentrationerna åter lite högre. Detta kan naturligtvis vara en ren slumpvariation. Man kan notera att medelvikten är något lägre i februari, men å andra sidan är medelvikterna i juli i södra Bottenhavet och i oktober på bägge lokalerna ännu lägre utan att det ser ut att påverka koncentrationerna särskilt mycket (Figur 3). Den uppskattade medelreproduktionsfasen över året antyder att den provtagna strömmingen är vårlekare (Figur 4).

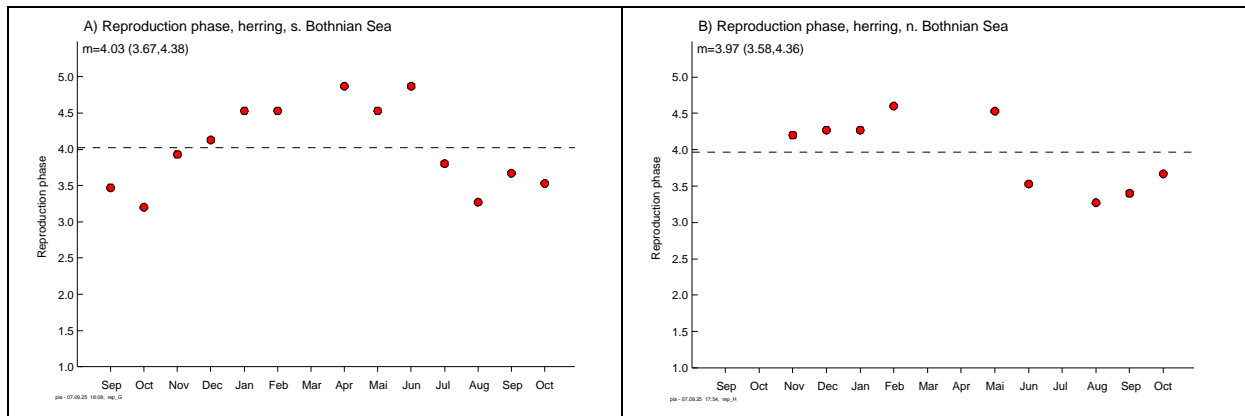
Minskningen från november till oktober nästföljande år är signifikant ($p < 0,04$ resp. $p < 0,03$) i södra respektive norra Bottenhavet.



Figur 2. Förändring över tid av PCDD/F (TCDD- ekvivalenter, 1998-års TEF-värden, pg/g färskvikt) **A)** f o m september 2005 till oktober 2006 (enbart muskel) i södra Bottenhavet, blå cirklar representerar skillnad mellan sommar och höst 2004. **B)** f o m november 2005 till oktober 2006 i norra Bottenhavet. **C)** & **D)** samma sak för dl-PCB-TEQ.

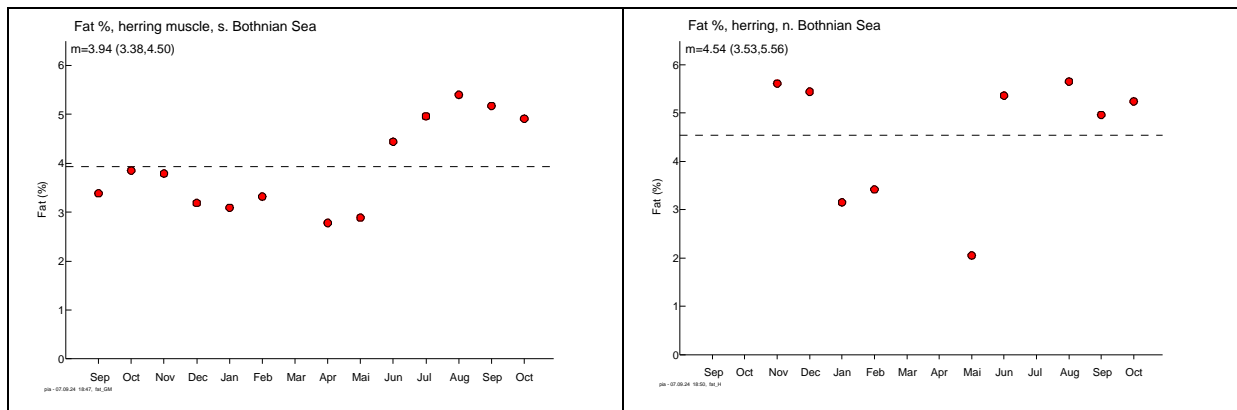


Figur 3. Fördelningen av medelvikten (g) i de proven över tid. **A)** södra Bottenhavet **B)** norra Bottenhavet. Fördelning av kroppslängd (cm) över tid. **C)** södra Bottenhavet **D)** norra Bottenhavet.

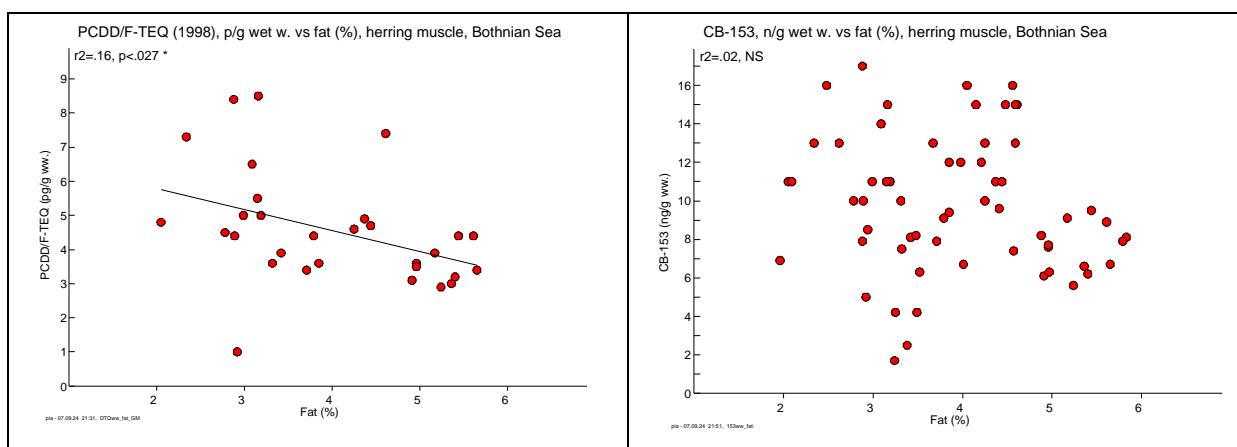


Figur 4. Reproduktionsfas, medelvärde för de 15 individer som ingick i de poolade proven, klassade enligt en skala från 1 till 5, där 5 motsvarar fullt lekmogna individer **A)** södra Bottenhavet **B)** norra Bottenhavet.

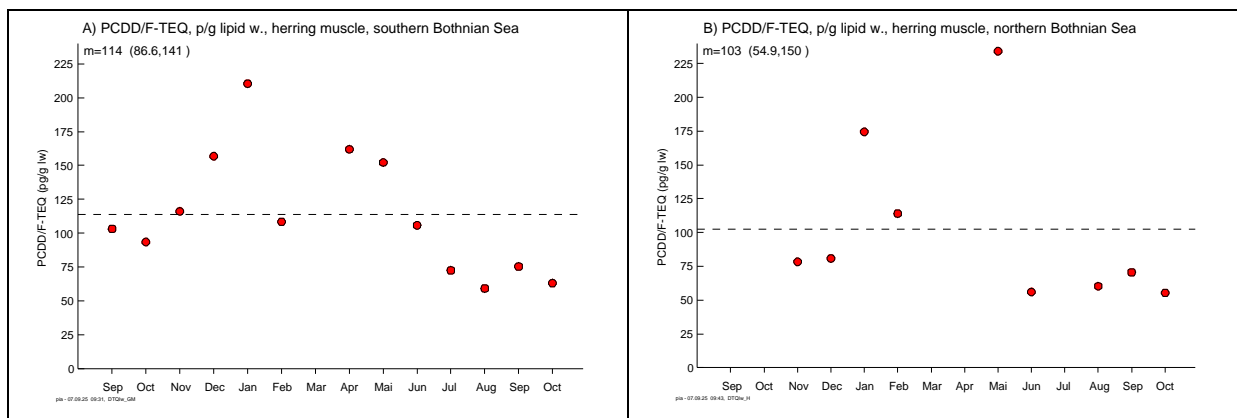
Även fetthalten visar en säsongsvariation (Figur 5) som i någon mån stämmer överens mellan den sydliga och nordliga lokalen. Man kan förvänta sig att dioxinerna som är fettlösliga borde visa ett positivt samband med fetthalten. Förvånande nog är sambandet det motsatta (Figur 6A). För PCB-kongenern CB-153 ser man inget samband alls (Figur 6B). PCDD/F-koncentrationerna uttryckta på fettviktbasis (Figur 7) visar en något större variation mellan vår och sommar med en kvot på ca 2,3 för södra Bottenhavet (jfr 3,2 i den tidigare undersökningen).



Figur 5. Fettinnehållet (%) fördelningen i de poolade muskelproven över tid. **A)** södra Bottenhavet **B)** norra Bottenhavet.

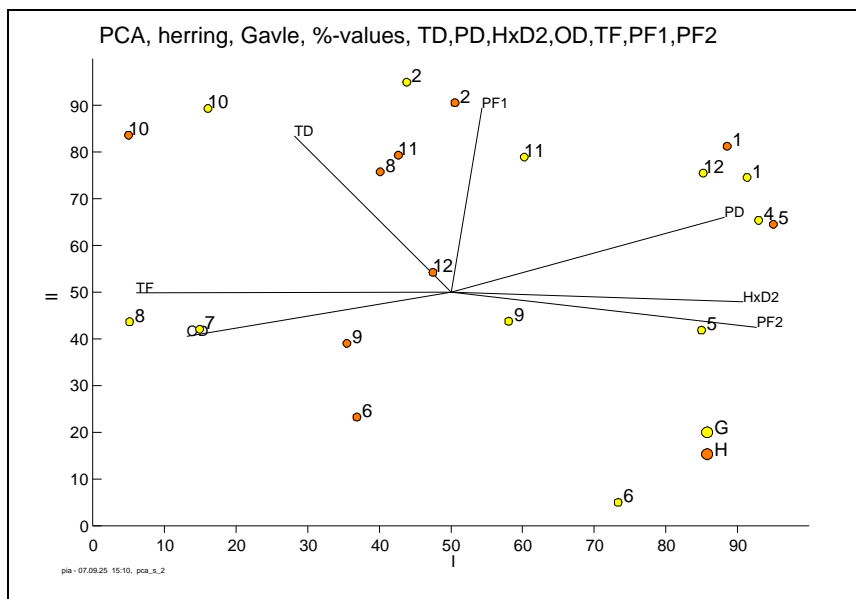


Figur 6. **A)** PCDD/F visar ett negativt signifikant samband ($p < 0,03$) med fetthalt. **B)** CB-153 (ng/g färskvikt.) visar inget samband med fetthalt.



Figur 7. PCDD/F uttryckt på fettviktsbasis (pg/g fett) **A)** södra Bottenhavet. **B)** norra Bottenhavet

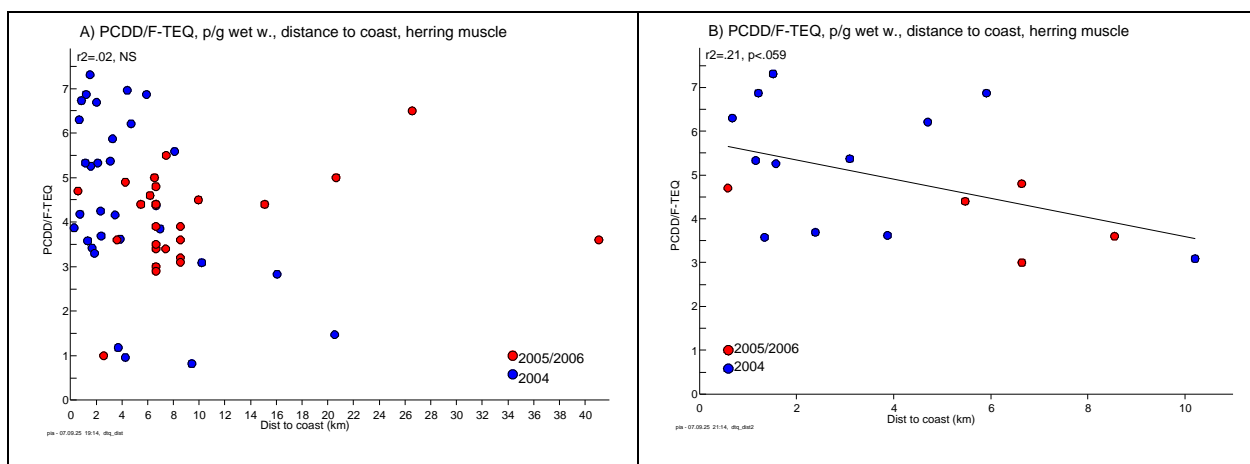
Den relativa fördelningen (den enskilda kongenerns koncentration delad med summan av de olika kongenerna) av de dioxin- och dibensofuraner som förekommer i de högsta koncentrationerna under tidsperioden studerades med principalkomponentanalys (PCA) (Figur 8). Resultatet antyder att den relativa sammansättningen förändras över året. Sammansättningen i proverna från månaderna januari, februari, oktober och november var mer lika mellan de två undersökta lokalerna än vad som kan förväntas av slumpen. Januariproven karakteriseras av höga relativa koncentrationer 12378-PeCDD (PD), i februari av 12378-PeCDF (PF1) i oktober av 2378-TeCDD (TD) och 2378-TeCDF (TF).

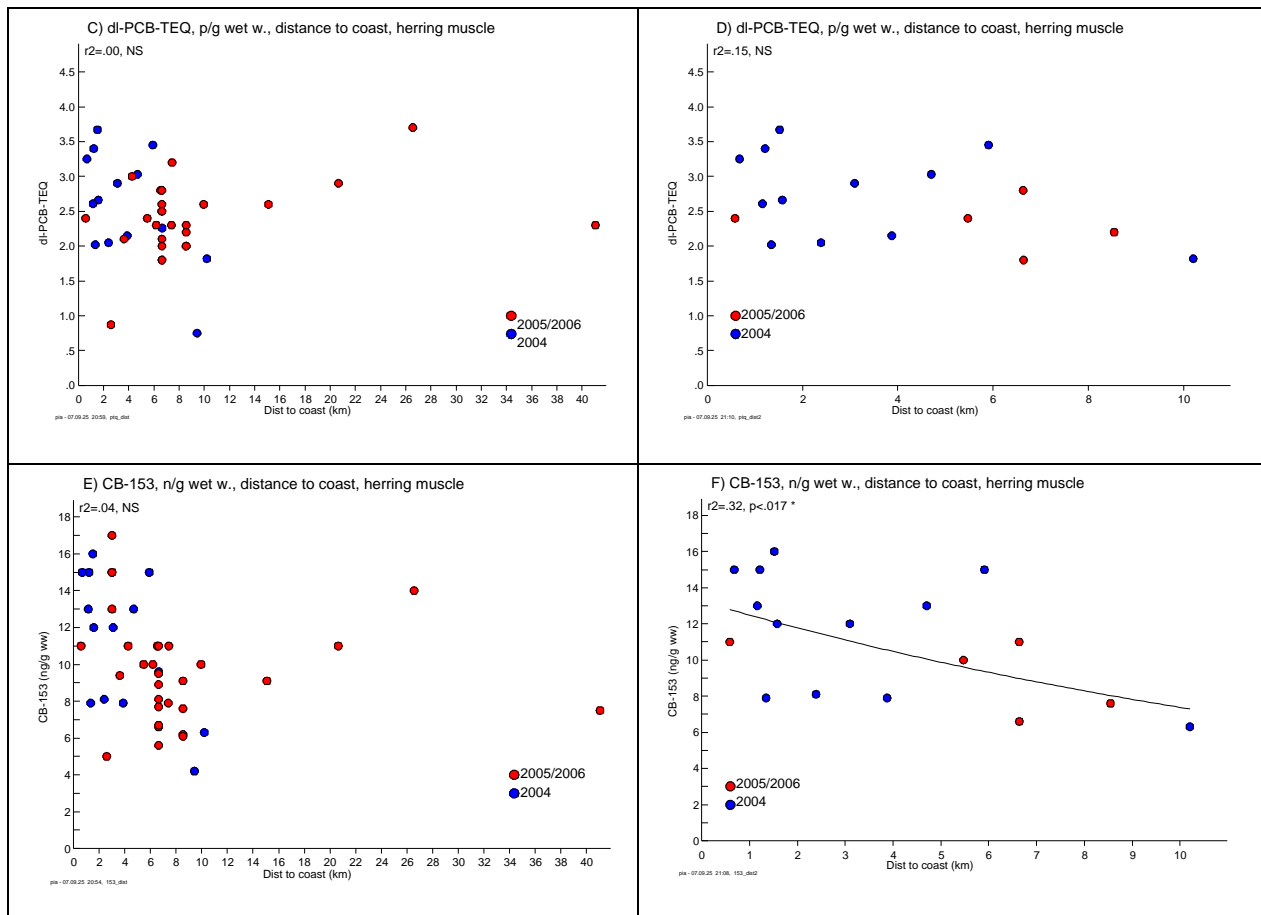


Figur 8. Den relativa fördelningen av de dioxin- och dibenzofuraner som förekommer i de högsta koncentrationerna under tidsperioden studerades med principalkomponentanalys (PCA). G=södra Bottenhavet, H=norra Bottenhavet. TD=2378-TeCDD, TF = 2378-TeCDF, PD=12378-PeCDD, PF1=12378-PeCDF, PF2 = 23478-PeCDF, HxD2= 123678-HxCDD, OD = OCDD.

Geografisk variation

För att utröna huruvida avståndet från närmaste kustremsa har någon betydelse för den uppmätta koncentrationen, avsattes koncentration mot avstånd i en enkel regressionsanalys. När alla analysresultat blandades kunde inga statistiska signifikanta samband påvisas (Figur 9). Detta kan i viss mån förklaras med att de höga koncentrationerna som uppmättes i vinterproverna från södra Bottenhavet, olyckligtvis också insamlades längre utanför kusten. Om man begränsar undersökningen till vår/sommar (maj – juli) kommer de prov som tagits längst ut att ligga på ett avstånd av lite drygt 10 km från kusten. En tendens till minskande koncentrationer med ökande avstånd kan då eventuellt märkas men det är endast för CB-153 av de undersökta kongenerna som denna minskning är signifikant.

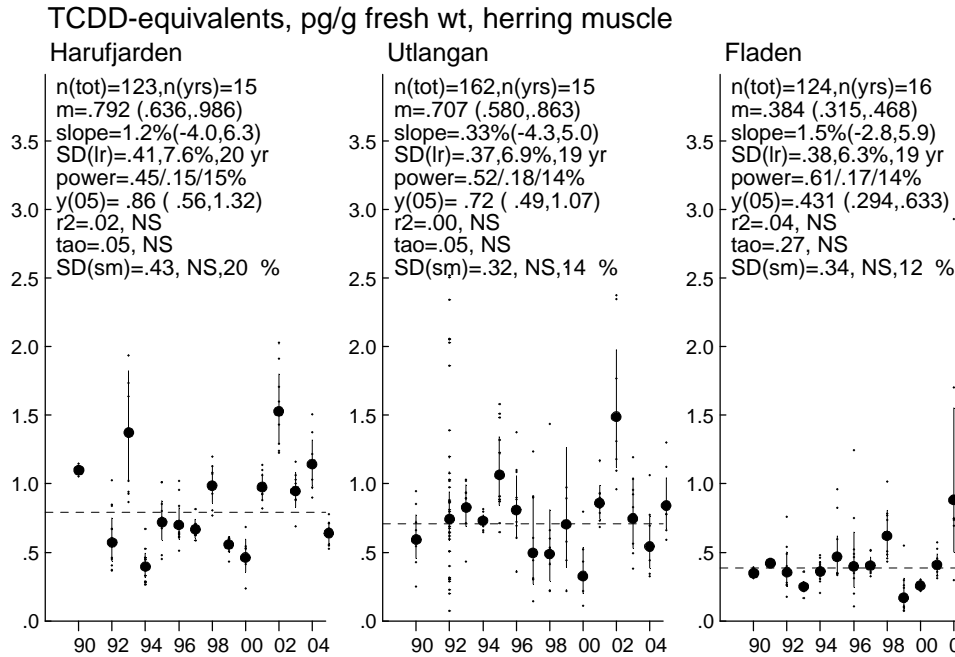




Figur 9. Koncentrationer av **A, B** PCDD/F-TEQ (pg/g ww), **C,D** dl-PCB-TEQ (pg/g ww), **E,F** CB-153 (ng/g ww) avsatt mot avstånd från närmaste kustremsa. **A,C,E**: alla månader; **B,D,F**: maj-juli

Inom det nationella programmet för övervakning av miljögifter i biota analyseras dioxiner i strömning från tre lokaler sedan början av 1990-talet (Figur 10). Tidsserierna antyder ingen trend i dioxinkoncentration under denna period. Däremot varierar medelkoncentrationen mellan år. Koncentrationer uppmätta i prov tagna ett enstaka år kan påverkas av faktorer som inte har med en förändrad miljöbelastning att göra (exempelvis temperatur, födotillgång mm).

För att få en representativ bild av det geografiska belastningsmönstret räcker det därför inte med att provta och analysera ett enstaka år. För att se hur de prov som tagits under 2005-2006 påverkar bilden som gavs av proven från 2004, presenteras några kartor, dels med bara vår/sommarprov, dels med alla prov. Eftersom de nya proven bara täcker en liten del av området som provtogs 2004 (se Figur 1), kan man bara förvänta skillnader i södra Bottenhavet samt utanför kusten mellan Hudiksvall och Sundsvall.

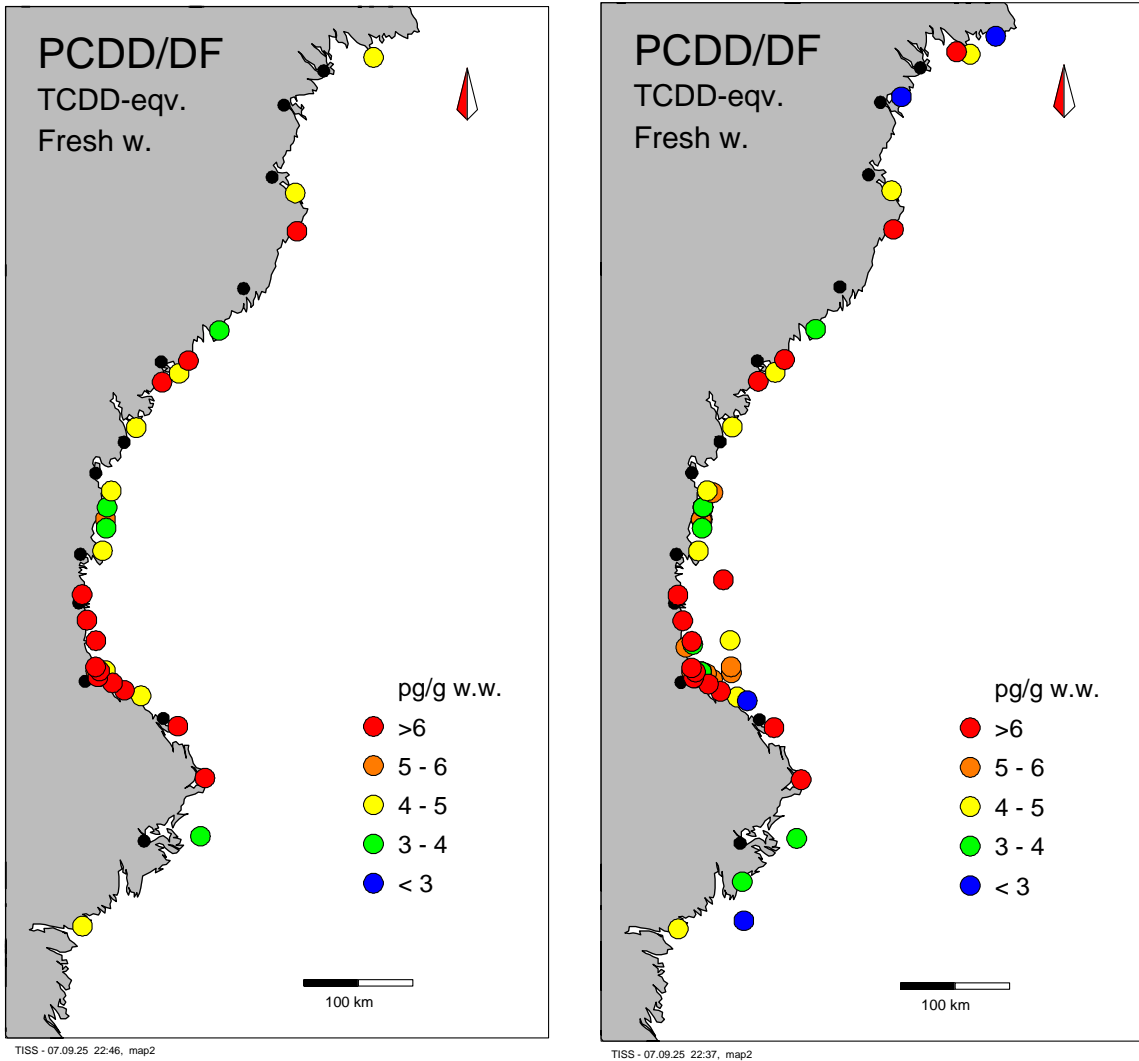


pla - 07.01.03 15:04, tcdddecw

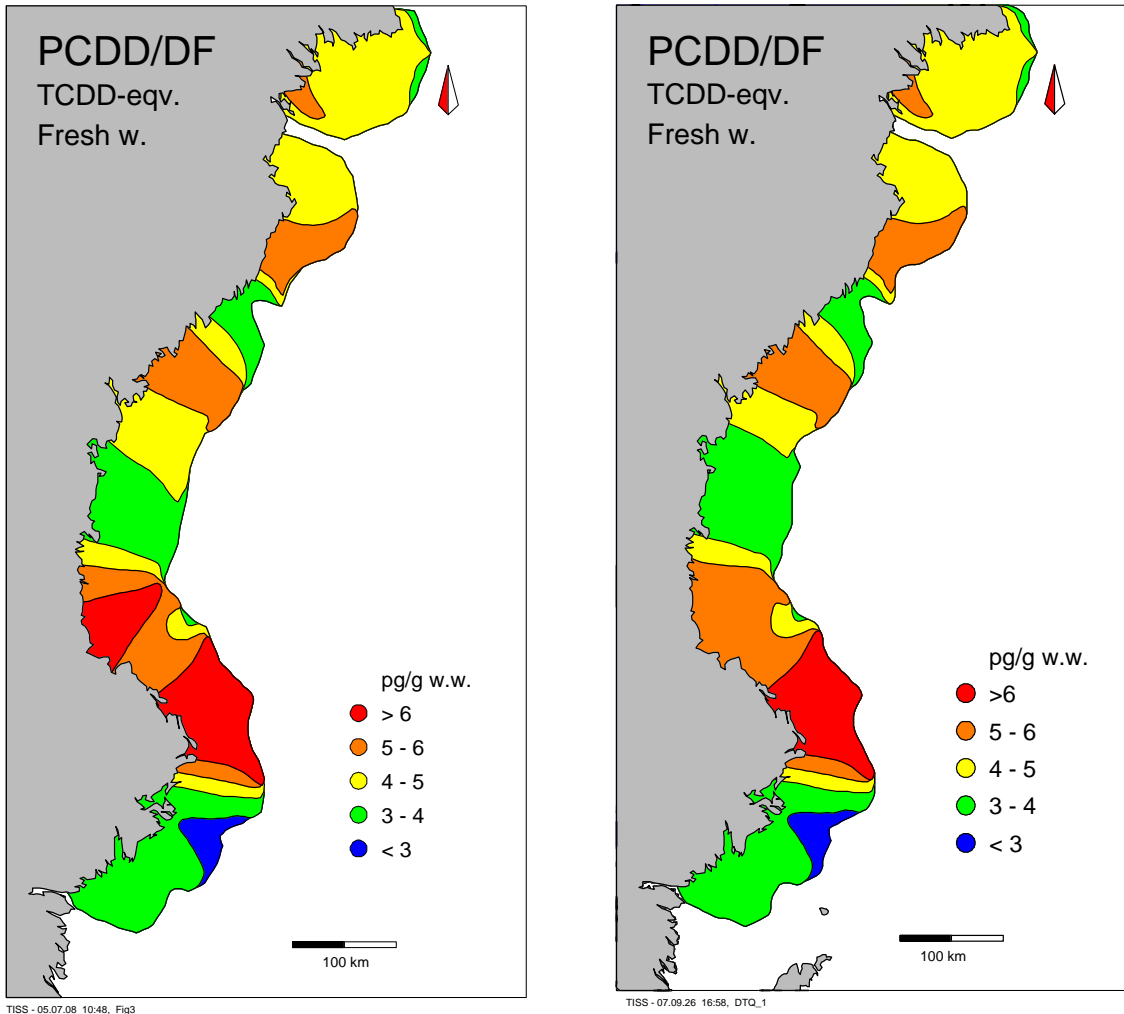
Figur 10. PCDD/DF-TCDD-ekv pg/g färskvikt i höstfångad strömning (muskel) från referenslokaler i Bottenviken, södra egentliga Östersjön och Kattegatt, 1990-2005. Data från det nationella övervakningsprogrammet för övervakning av miljögifter i marin biota, Naturhistoriska riksmuseet, analyser utförda vid Umeå universitet (Bignert *et al.*, 2007).

Kartorna som presenteras i figur 11 – 13, visar analysresultat från prov som togs 2004 – 2006. Figur 12 visar skillnaden mellan en bild som baseras endast på 2004 års material med en sammanslagen bild som i någon mån utjämnar mellanårsvariationen i södra Bottenhavet och kuststräckan mellan Hudiksvall och Sundsvall och sänker medelkoncentrationerna något. För jämförelsens skull baseras denna karta på 1998 års TEF-värden och rena muskelprov utan skinn och underhudsfett. Detta är det sätt på vilket prov tas inom det nationella övervakningsprogrammet för att reducera en variation som beror på små skillnader vid provtagningen eller på en ökad variation beroende på större individuella skillnader i prov med skinn. Därigenom ökas precisionen när man vill studera skillnader över tid eller mellan regioner. Provtagningsmetoden följer också de regler som gäller inom EU för dioxinprovtagning (Anon. 2002a och b, 2004). Strömning äts emellertid nästan uteslutande med skinn. Detta gör att den faktiska belastningen på konsumenten av dioxiner och PCB är större än den ovan redovisade. Samma förhållande gäller givetvis för andra toppkonsumenter såsom säl.

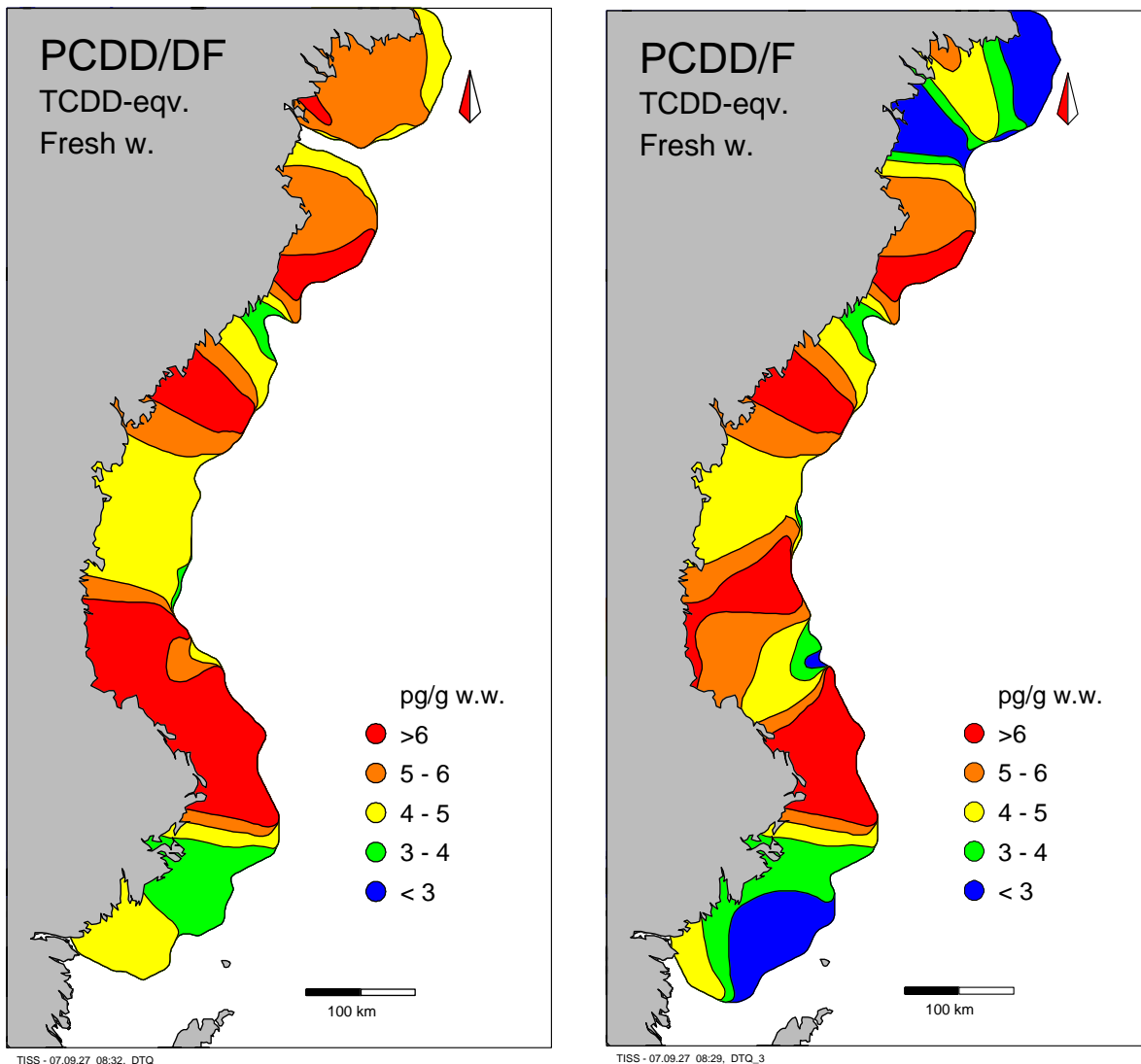
Figur 13 visar generaliserade kartor baserade på de nya TEF-faktorerna och uppskattade koncentrationer *med* skinn. Kartan visar tydligt en förhöjd risk att överskrida det gällande gränsvärdet vid konsumtion av strömning fångad under sommaren ifrån de södra delarna av Bottenhavet. De uppskattade nivåerna för Bottenviken är osäkra p g a den glesare provtagningen. Sammanfattningsvis kan konstateras att stora områden visar dioxinkoncentrationer ovanför det tillåtna gränsvärdet (4 pg/g färskvikt).



Figur 11. Koncentrationer av klorerade dioxiner och dibensofuraner (TCDD-ekvivalenter, pg/g färskvikt, baserade på de *nya* TEF-värdena) beräknade för muskel *med skinn* från strömming fångad under **A)** vår/sommar 2004-2006. **B)** oavsett årstid 2004 – 2006. Gult, orange och rött överskrider gällande gränsvärde. Svarta prickar markerar orter (se figur 1).



Figur 12. Generaliserad karta som visar koncentrationer av klorerade dioxiner och dibensofuraner (TCDD-ekvivalenter baserade på 1998 års TEF-värden, pg/g färskvikt) **A)** i muskel utan skinn från strömming fångad under sommaren 2004 från lokaler längs norra egentliga Östersjön och Bottniska viken. Gult, orange och rött överskrider gällande gränsvärde, **B)** kompletterade med de nya analyserna från prov som togs under sommaren 2006 (jämförbara med 2004).



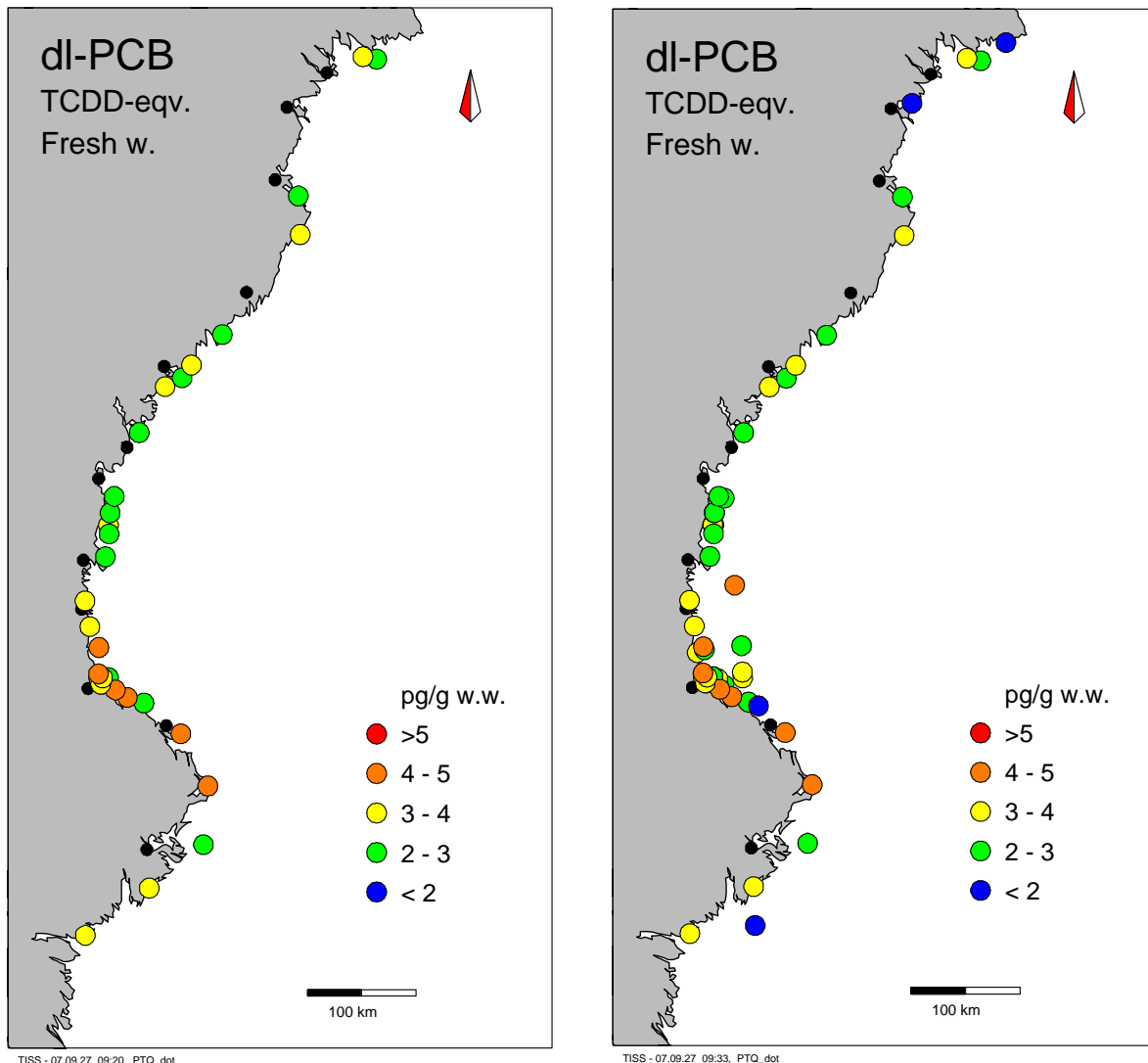
Figur 13. Generaliserade kartor **A)** baserade på *nya* TEF-faktorer, uppskattade koncentrationer *med skinn* för prov tagna under vår/sommar 2004-2006, **B)** samma fast baserade på samtliga prov, oavsett årstid.

Dioxinlika PCB-er

De PCB-kongener som saknar eller endast har ett klor i orto-position (s k plana eller dioxinlika PCB-er) har en viss förmåga att binda till samma receptor som dioxiner. Plana PCB-er har alltså liknande giftverkan som dioxiner och dibensofuraner (PCDD/DF) om än generellt sett betydligt svagare (med undantag för CB-126 som har ett TEF-värde på 0,1 som är jämförbart med vissa dioxinkongener). Koncentrationer av olika PCB-kongener kan alltså räknas om till TCDD-ekvivalenter precis som för PCDD/DF. Tidigare undersökningar i Östersjön har uppskattat bidraget från plana PCB-er till summan av TCDD-ekvivalenter till ca 50% (Bjerselius *et al.*, 2003b). I de prov som analyserats i den föreliggande undersökningen i Bottenhavet är bidraget från plana PCB-er till summan mindre.

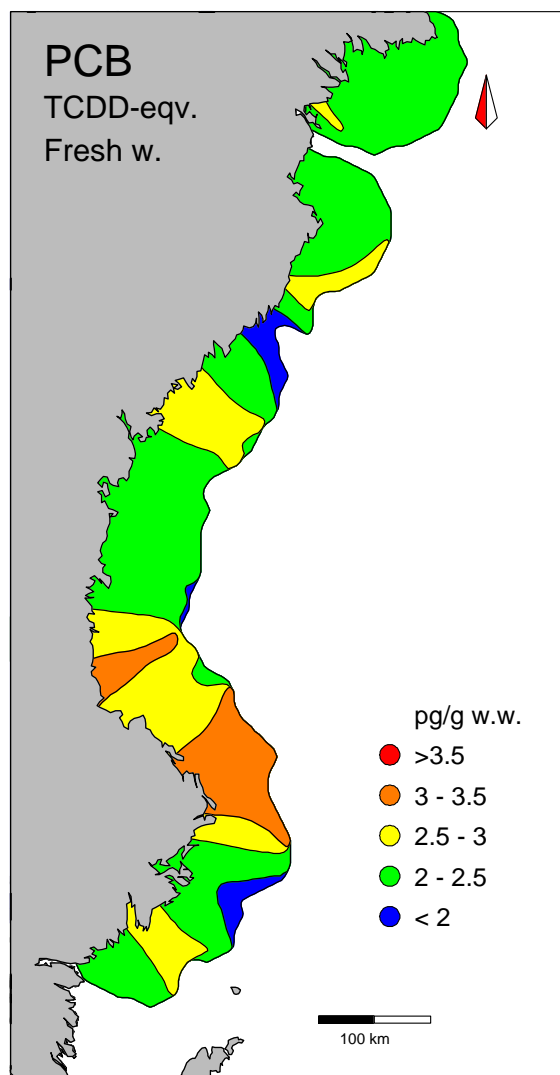
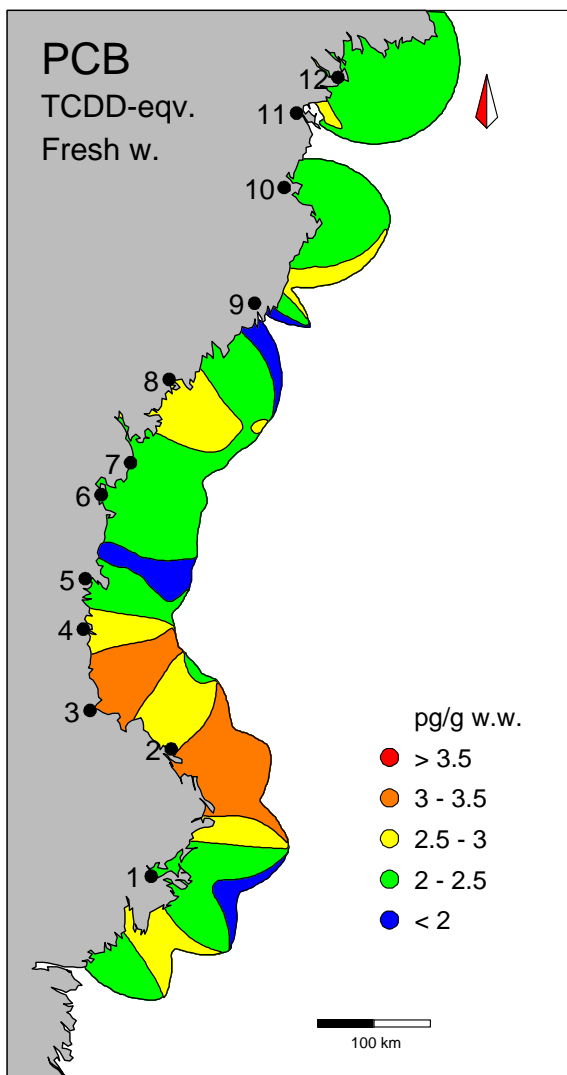
En karta över provresultaten visar att de högsta koncentrationerna av plana PCB-er (Figur 14 A och B) återfinns i samma områden som där de högsta PCDD/DF-koncentrationerna uppmättes (jfr Figur 11 och 12). I Figur 15 visas skillnaden mellan en bild som baseras endast på 2004 års material och en sammanslagen bild som i någon mån utjämnar mellanårsvariationen

i södra Bottenhavet och kuststräckan mellan Hudiksvall och Sundsvall. Skillnaden är obetydlig. För jämförelsens skull baseras denna karta på 1998 års TEF-värden och rena muskelprov utan skinn och underhudsfett.



Figur 14. Koncentrationer av plana PCB-er (uttrycka som TCDD-ekvivalenter baserade på de nya TEF-värdena, pg/g färskvikt) i muskel med skinn och underhudsfett från strömming fångad under 2004-2006, från lokaler längs norra egentliga Östersjön och Bottniska viken. **A)** Prov från strömming insamlad under maj-juli, **B)** Samtliga prov, oavsett årstid.

Orange färg indikerar prov som överskrider 4pg/g färskvikt. Svarta prickar markerar orter (se figur 1)



TISS - 05.07.08 12:33, Fig6B

TISS - 07.09.27 09:45, PTQ_1

Figur 15 A) Koncentrationer av plana PCB-er (uttryckta som TCDD-ekvivalenter, pg/g färskvikt) i muskel utan skinn från strömning fångad under sommaren 2004. Rödfärgade områden överskrider 4 pg/g.

B) Koncentrationer av det summerade bidraget från PCDD/DF och plana PCB-er (uttryckta som TCDD-ekvivalenter, pg/g färskvikt) i strömningmuskel utan skinn. Rödfärgade områden överskrider det föreslagna gränsvärdet på 4 pg/g.

Svarta prickar markerar orter: 1) Stockholm, 2) Öregrund, 3) Gävle, 4) Söderhamn, 5) Hudiksvall, 6) Sundsvall, 7) Härnösand, 8) Örnsköldsvik, 9) Umeå, 10) Skellefteå, 11) Piteå, 12) Luleå.

Slutsatser

- Resultaten visar att det finns en tydlig säsongsvariation för PCDD/F, men skillnaden mellan vår/sommar och höst är betydligt mindre i den föreliggande undersökningen jämfört med den som utfördes 2004.
- De högsta koncentrationerna uppmättes i januari.
- Även fetthalten visar säsongsvariation, men det finns inget positivt samband mellan koncentration och fetthalt. För PCDD/F finns däremot ett oväntat negativt samband.
- Även den relativa sammansättningen av olika dioxiner och dibensofuraner förändrades under året.
- Det finns inget påvisbart samband mellan koncentration av PCDD/F-TEQ och avstånd från kust i det sammanlagda materialet från 2004-2006 i Bottenhavet.
- En övervägande del av kuststräckan visar dioxinkoncentrationer över det tillåtna gränsvärdet (4 pg/g färskvikt).
- Det högst belastade området är södra Bottenhavet både vad gäller PCDD/F och dl-PCB:er.

Referenser

Anon 2001. Council regulation amending commission regulation (EC) setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. EC No 2375/2001. The Council of the European Union.

Anon 2002a. Commission recommendation on the reduction of the presence of dioxins, furans and PCBs in feedingstuffs and foodstuffs (2002/201/EC). The Commission of the European Communities.

Anon. 2002b. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2002/69/EG av den 26 juli 2002 om fastställande av provtagnings- och analysmetoder vid offentlig kontroll av dioxiner och bestämning av dioxinlika PCB i livsmedel . Europeiska gemenskapernas officiella tidning L 209/5.

Anon. 2004. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2004/44/EG av den 13 april 2004 om ändring av direktiv 2002/69/EG om fastställande av provtagnings- och analysmetoder vid offentlig kontroll av dioxiner och bestämning av dioxinlika PCB i livsmedel. Europeiska gemenskapernas officiella tidning, L 113/17.

Aune M., Bjerselius R., Atuma S., Larsson L., Bergh A., Darnerud P-O., Andersson A., Arrhenius F., Bergesk S., Tysklind M. and Glynn A. 2003. Large differences in dioxin and PCB levels in herring and salmon depending on on tissue analysed. Organohalogen Compounds, Volumes 60-65, Dioxin 2003 Boston

- Bergqvist P.-A., Tysklind M., Marklund S., Åberg Å., Sundqvist K., Näslund M., Rosén I.-L., Tsytsik I. and Malmström H. 2005 Kartläggning av utsläppskällor för oavsiktligt bildade ämnen: PCDD/F, PCB och HCB. MK2005:01, 1-241.
- Bignert, A., Olsson, M., Persson, W., Jensen, S., Zakrisson, S., Litzén, K., Eriksson, U., Häggberg, L. And Alsberg, T. 1998. Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environmental Pollution* 99:177-198.
- Bignert A., Greyerz E., Nyberg E., Sundqvist K., Wiberg K. 2005. Geografisk variation i koncentrationer av dioxiner och PCB i strömming från Bottniska viken och norra egentliga Östersjön. Rapport till länsstyrelsen i Gävleborgs län. 22 pp.
- Bignert A., Nyberg E., Sundqvist K. L., Wiberg K. 2007. Spatial and seasonal variation in concentrations and patterns of the PCDD/F and dioxin-like-PCB content in herring from the northern Baltic Sea. *J. Environ. Monit.* DOI:10.1039/b700667e
- Bignert, A., Nyberg E., Asplund L., Eriksson U., Wilander A., Haglund P. 2007. Comments Concerning the National Swedish Contaminant Monitoring Programme in Marine Biota. Report to the Swedish Environmental Protection Agency, 2007-03-31. 128 pp.
http://www.nrm.se/download/18.6e158479110cb414d54800016288/Marina_programmet2007.pdf
- Bjerselius R., Aune M., Darnerud P-O., Andersson A., Tysklind M., Bergek S., Lundstedt- Enkel K., Karlsson L., Appelberg M., Arrhenius F., Wickström H. and Glynn A. 2003a. Study of dioxin levels in fatty fish from Sweden 2001 – 2002 Part II. Organohalogen Compounds, Volumes 60-65, Dioxin 2003, Boston
- Bjerselius R., Aune M., Darnerud P-O., Andersson A., Tysklind M., Bergek S., Lundstedt- Enkel K., Karlsson L., Appelberg M., Arrhenius F., Wickström H. and Glynn A. 2003b. PCDD/PCDF contribute with half of the total TEQ found in fatty fish from the Baltic Sea. Organohalogen Compounds, Volumes 60-65, Dioxin 2003, Boston
- Danielsson C., Wiberg K., Korytar P., Bergek S., Brinkman U.A.T. and Haglund P. 2005, J. Trace analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and WHO polychlorinated biphenyls in food using comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection *Chromatogr. A*, 1086 (2005) 61-70.
- Davis J.C. 1986 *Statistics and Data Analysis in Geology*, Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-08079-9
- Jensen, S., Reutergårdh, L. and Jansson, B. 1983. Analytical methods for measuring organochlorines and methyl mercury by gas chromatography. *FAO Fish. Technical paper*, 212, 21-33.
- Karl H., Ruoff U. 2004. Dioxines and dioxin-like PCBs in fish in general and in particular from the Baltic Sea. *Organohalogen compounds – Volume 66* (2004).
- Kiviranta H., Vartiainen T., Parmanne R., Hallikainen A., Koistinen J. 2003. PCDD/Fs and PCBs in Baltic herring during the 1990s. *Chemosphere* 50 (2003) 1201–1216
- Parmanne R. 1990. *Finn. Fish. Research* 10: 1-48.

Länsstyrelsens rapporter 2009

- 2009:1 Bräddning av avloppsvatten i Sverige och Gävleborgs län
- 2009:2 Lex Sarah – del av kommunernas kvalitetsarbete? LexSarah anmälningar och kunskapsinventering i Gävleborgs län 2008.
- 2009:3 Inventering av blåtryffel (*Chamonixia caespitosa*) i Gävleborgs län 2008
- 2009:4 Inventering av fjälltaggsvampar (*Sarcodon*) och violgubbe (*Gomphus clavatus*) i Gävleborgs län 2008
- 2009:5 Regional strategi för naturvårdsbränning i skyddade områden Gävleborgs län
- 2009:6 Förslag till övervakningsprogram för större vattensalamander (*Triturus cristatus*) i Gävleborgs län 2008
- 2009:7 Säsongsvariation och geografisk variation i koncentrationer av dioxiner, dibensofuraner och dioxinlika PCB:er i strömning från Bottenhavet

Länsstyrelsen Gävleborg
Tryck: Länsstyrelsen Gävleborg
Rapportnr: 2009:7
ISSN: 0284:5954
Upplaga: 60 ex



Länsstyrelsen
Gävleborg

Besöksadress: Borgmästarplan, 801 70 Gävle **Telefon:** 026-17 10 00
Webbadress: www.lansstyrelsen.se/gavleborg