



N I F E S
NASJONALT INSTITUTT
FOR ERNÆRINGS- OG
SJØMATFORSKNING

SLUTTRAPPORT 2005

KARTLEGGING AV POLYBROMERTE FLAMMEHEMMERE I SJØMAT 2005

Helge Hove, Amund Måge & Kåre Julshamn

Nasjonalt institutt for ernærings- og sjømatforskning
Postboks 2029 Nordnes, 5817 Bergen

Oppdragsrapport, arbeid utført på oppdrag av Mattilsynet, Nasjonalt senter for fisk og sjømat

FORORD

Denne rapporten beskriver undersøkelsen ”Kartlegging av polybromerte flammehemmere i sjømat 2005”. Prosjektet ble gjennomført etter bestilling av Mattilsynet, Nasjonalt senter for fisk og sjømat i Bergen.

Faglig ansvarlig ved NIFES har vært Kåre Julshamn med deltagelse av Helge Hove og Amund Måge. Teknisk ansvarlig for prosjektet ved NIFES har vært Annette Bjordal. John Nielsen og Claudette Bethune har vært ansvarlig for analysene av de sjømatproduktene for polybromerte difenyletre (PBDE) og heksabrom cyklododekan (HBCD)

Vi takker alle som har deltatt i gjennomføringen av prosjektet.

NIFES, 17. februar 2006

Bakgrunn

Det er lang historisk praksis å redusere brennbarheten til organiske materialer ved ulike impregneringer. Allerede i år 450 f. Kristi fødsel var vandige løsninger av alum brukt til dette formål i Egypt.

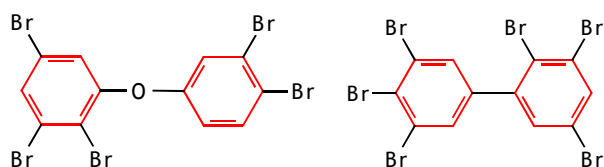
I dag er det tre hovedklasser forbindelser som benyttes til dette formålet:

- Halogenerte hydrokarboner
- Organiske fosforforbindelser
- Uorganiske forbindelser

I 1999 utgjorde bromerte flammehemmere (BFH) ca 40 % av totalproduksjonen av kommersielle flammehemmende forbindelser.

Bromerte flammehemmere er en heterogen gruppe kjemiske forbindelser. Det ble tidlig produsert bromerte forbindelser tilsvarende de klorerte forbindelsene som da var i produksjon. For eksempel er polybromerte bifenyler, PBB, strukturelt ekvivalent til klassen PCB. Etersom kunnskapen økte ble det rettet kritisk oppmerksomhet mot flere av disse halogenerte forbindelsene. PCB ble forbudt ut fra effektene i miljøet. PBB ble forbudt til bruk i klær i EU i 1984 og i elektroniske produkt fra 2006 blant annet på grunn av ettervirkninger av en skandale med kontaminert storfefôr i USA (Reich, 1983).

Av BFH er det i dag en stor produksjon av polybromerte difenyletere (PBDE), men det brukes også store mengder aromatiske fenoler, særlig tetrabrom bisfenol-A (TBBF-A) og polybromerte hydrokarboner, for eksempel hekso brom sykloodekan (HBCD).



Figur 1: Eksempler på en PBDE (til venstre) og en PBB kongener. Forskjellen mellom disse klassene er oksygenatomet i broen mellom ringene. Dette var antatt å skulle redusere giftigheten relativt til PBB som de erstattet. Antallet og posisjonene til bromatomene varierer mellom forbindelsene i klassene. Det er 209 mulige forbindelser i hver av disse to klassene.

Anvendelsesspekteret for BFH er stort. Klær, møbler og tekstiler impregneres for å hindre brannskader på mennesker og eiendom. Men også leker, bygningsartikler, trevirke,

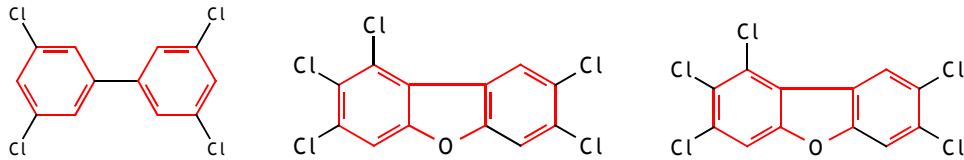
elektroniske kretskort og et stort antall kunststoffer som vi uspesifisert omtaler som ”plastikk” er behandlet med disse forbindelsene. Dette er produkter som vil bli tatt ut av bruk og vil da havne i avfallssystemet. Det som ikke blir resirkulert vil kunne komme ut i naturen. Stoffene er lipofile og hydrofobe og kan akkumuleres i næringskjeden på samme måten som andre halogenerte miljøgifter. Det hører med til bildet at mange av disse kunststoffene gir veldig stygge brannskader på mennesker. BFH har reddet mange liv.

Human eksponering skjer primært via føden, men det kan også skje via innemiljøet i boliger og på arbeidsplasser. Vi omgir oss med en rekke produkter av elektronikk, møbler og tekstiler slik at forbindelsene må regnes som allesteds nærværende i innemiljøet. Analytisk er dette en utfordring for analysemetoden og det kreves tiltak for å holde bakgrunnsnivåene på et lavt nivå i analysearbeidet.

Det utføres jevnlig bestemmelser av BFH i human morsmelk i en rekke land for å måle graden av human eksponering. De høyeste verdiene av BFH i morsmelk er funnet i Nord-Amerika. Det er verd å merke seg at i motsetning til en del andre kjemikalier er BFH i dag fremdeles aktivt inkludert i industrielle produkter. Nivåene i miljøet vil derfor ventelig komme til å stige i mange år fremover. Dette i motsetning til for eksempel dioksiner og PCB der nivåene nå er langsomt synkende.

Polybromerte difenyletere (PBDE)

Denne forbindelsesklassen avløste polybromerte bifenyler (PBB) da disse forbindelsene gradvis ble utfaset. Den strukturelle likhet til PCB er stor, og som for PCB er det 209 mulige kongenere (enkeltforbindelser). IUPAC har standardisert et tilsvarende numerisk nomenklatur som for PCB for å skille kongenerne fra hverandre: PBDE-47 har tilsvarende substitusjonsmønster som PCB-47 og også som PBB-47. Den strukturelle likheten gir seg utslag i stor grad av kjemiske og toksikologiske likheter mellom klassene PCB, PBDE og PBB. Brom er likevel et langt tyngre atom enn klor, slik at de fysiske egenskapene er forskjellige. De bromerte forbindelsene har således høyere koke- og smeltepunkt enn de klorerte. (Til nomenklaturet: Noen forfattere bruker BDE fremfor PBDE. Av plasshensyn i vil denne rapporten bruke BDE i tabellene.)



Figur 2: Forbindelser med beslektet struktur til PBDE, fra venstre: PCB, PCDD (dioksiner) og PCDF (furaner). Antallet og posisjonene til kloratomene varierer. De ulike variantene kalles kongenere, og de identifiseres ved et nummersystem som for eksempel PCB-209.

Kommersielt omsettes det på verdensbasis tre ulike produkter av PBDE avhengig av graden av brominering av PBDE:

- Dekabrom (10 brom)
- Oktabrom (8 brom)
- Pentabrom (5 brom)

I EU, Japan og flere amerikanske stater innføres det for tiden forbud mot de to letteste gruppene (penta-PBDE og okta-PBDE). Det er verd å merke seg at produksjonen av disse blandingene skjer ved grove industrielle synteser. Det er således ikke rene produkter som omsettes (Se bl.a. JECFA 2005 og VKM 2005). Benevnelsene deka, okta og pentabrom må kun forstås som substitusjonsgraden (antall brom) til de forbindelsene som er til stede i størst konsentrasjon. Det er et stort antall biprodukter med andre substitusjonsgrader i blandingene. Det finnes også små mengder av uønskede biprodukter. Disse inkluderer bromerte dioksiner og PBB. At disse forbindelsene finnes i løsningene (i små mengder) kompliserer tolkningen for en rekke toksikologiske studier der disse kommersielle blandingene har vært undersøkt.

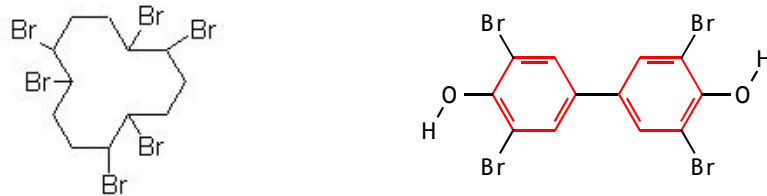
PBDE forbindelsene med høyest substitusjonsgrad er generelt de minst toksiske forbindelsene. Men det pågår en diskusjon om dekaforbindelsene som fortsatt er tillatt brukt kan bli brutt ned og gi bidrag til nivåene av pentabrom og andre lavere substituerte kongenere. Forbudet av penta og oktablandingene vil i så fall ikke fullt ut ha den ønskede effekten.

I mindre grad kan polybromerte forbindelser også dannes ved for eksempel søppelforbrenning. Det vil da typisk være både brom og klor i samme molekyl, siden klor oftest er til stede i søppel, i større mengde enn brom.

HBCD og TBBF-A

Heksabrom sykloodekane (HBCD) er et polybromert hydrokarbon. Forbindelsen har egenskaper som ligner på PBDE og den kan bestemmes sammen med PBDE.

Tetrabrom bisfenol-A (TBBF-A) er en polybromert fenol (en ringstruktur alkohol). Denne forbindelsen er mer polar og har høyere vannløselighet enn PBDE. Den avviker så mye i kjemiske og fysikalske egenskaper at den må bestemmes med en annen analysemetode. Over 80 % av verdensforbruket av denne forbindelsen skjer i Asia.



Figur 3: HBCD (til venstre) og TBBF-A

Utbredelse og fordeling av PBDE

BFH forbindelsene er på grunn av det formål de tjener inkorporert i en rekke produkter som blir solgt og spredt over hele verden. Belastningen via produkter og produksjon er størst i rike land med høyt forbruk og i produksjonslandene. Kulturelle og økonomiske forskjeller mellom landene gir utslag, for eksempel hvor mye tekstiler og elektronikk som brukes. Dette fører også til forskjeller i de relative mengdeforholdene mellom kongenere og forbindelser, selv mellom nærliggende land som Norge og Sverige.

Sammensetningen av det lokale tilslaget, forskjell i akkumulering og persistens, og artsforskjeller er eksempler på forhold som vil påvirke konsentrasjonen som finnes i ulike arter. Sammensetningen av det som fins av BFH i fisk og marine pattedyr avviker derfor fra mengdeforholdene i de kommersielle blandingene og fra det som skulle forventes ut fra bruksmønsteret i regionen.

I praksis er det et begrenset antall forbindelser vi finner med en målbar konsentrasjon i fisk og marine pattedyr. Det er vanligvis følgende forbindelser: PBDE-47 (tetra), PBDE-99 og PBDE-100 (penta), og i mindre grad PBDE-153 og PBDE-154 (hexa). I fisk har PBDE-47 høyest nivå, mens i human morsmelk finnes det mest av PBDE-153. Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM) har anbefalt følgende liste for overvåkingsformål: PBDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 og -209. PBDE-209 (dekabrom) er lett nedbrytbar noe som fører til større analytisk usikkerhet enn for de andre forbindelsene. Det er ingen internasjonalt akseptert standard på hvilke kongener som blir analysert. Analyseparameteren "Sum PBDE" er derfor en lite definert størrelse.

Det er generelt også viktig å vite hvordan nivåer som er lavere enn kvantifiseringsgrensen (LOQ) skal behandles i summen PBDE. Som for dioksin kan man velge å sette disse som 0 ("lower bound") eller som LOQ ("upper bound"). Ved sammenligninger mellom forsøk, land og produkter er dette essensielt. Derfor er det også viktig at verdiene for den enkelte kongener, spesielt de høyeste, rapporteres.

Toksikologiske effekter og grenseverdier

Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM) har på oppdrag fra Mattilsynet vurdert BFH. EU har laget tre rapporter, en om penta-PBDE, en om okta-PBDE og en om deka-PBDE. Også Committee on Toxicity of Chemicals in Food (COT, Storbritannia, 2003) har foretatt en risikovurdering av PBDE og det samme har JECFA gjort i 2005. Det er rapportert at BFH forstyrrer tyroidbalansen og det er også vist histopatologiske endringer, begge deler hos forsøksdyr. Flere studier har rapportert nevrotoksiske effekter og adferdsendringer også det hos forsøksdyr. Det er så langt ikke gitt TWI verdier (tolerabelt ukentlig inntak) for noen BFH forbindelser verken nasjonalt eller internasjonalt. Det er nødvendig med flere data særlig angående effekter på mennesker. Som tidligere nevnt er noen av studiene hemmet av at det ikke er brukt rene substanser og det kan derfor ikke utelukkes at noen av de observerte effektene kan tilskrives urenheterne (bromerte dioksiner o.a.) i de kommersielle blandingene som er brukt.

Inntaksstudier

Fiskekonsumet i Norge er beregnet til 70 g fisk/dag, i Sverige til 38 g fisk/dag, mens det i Finland kun er beregnet til 27 g fisk/dag (VKM, 2005). Ettersom marine lipider bl.a. fra fisk er høyt på BFH er det å forvente at inntaket av PBDE, er høyere i Norge enn i de andre nordiske landene. Norsk eksponering er imidlertid lavere enn den er i Storbritannia og betydelig lavere enn i Nord-Amerika, blant annet på grunn av høyere nivåer i innemiljøet.

Motivasjon for denne rapporten

Ut fra at det først nylig er blitt stor interesse omkring spredning og oppkonsentrering av bromerte flammehemmere i akvatiske miljø og at metodene for analyser nylig er blitt tilgjengelige, er det et stort behov for mer bakgrunnsdata på de bromerte flammehemmerene for å sikre at miljø og konsumenter får risikovurdering basert på gode data. Mattilsynet tok derfor initiativ til dette arbeidet som er utført av NIFES.

Eksperimentelt

Prøvetaking og opparbeiding

Dette kartleggingsprosjektet gjøres som et tillegg til prosjektet for kartlegging av dioksiner, dioksinliknende PCB og PCB₇. Noen av de forespurte prøvene var de samme i begge prosjektene og samme prøvene kunne bli analysert i begge prosjektene.

Prøveinnsamlingen er beskrevet tabell 1. Det var ikke mulig å oppfylle planen i detalj. Lokale leverandører klarte ikke å fremskaffe ønsket art. Noen arter ble derfor anskaffet fra annet opprinnelsessted enn planlagt. Tabell 2, a og b lister opprinnelsessted og leverandør for prøvene.

Fiskene ble sendt til NIFES i frossen eller islagret tilstand. Ved mottak hos NIFES ble prøvene registrert og lagret i frys. Prøvene ble senere tint og veid. Filetstykker i passende størrelse ble skåret ut og malt til farse. Passende mengder av farsen ble veid og frysetørket som forberedelse til analysen. Deler av fisken ble lagret som ”back-up” som sikring mot tap ved uhell under analyse.

Som det fremgår av tabell 2a ble NVG sild og makrell hentet fra samme område. Men de ble fisket til ulik tid. Antallet fisk ble oppfylt. De marine oljene ble kjøpt i butikker i Bergen. Oljenes identitet, produktnavn, produsent og ”batch” nummer er listet i tabell 2b.

Tabell 1. Oversikt over prøver som inngår i dette prosjektet

Art	Opprinnelsessted	Vevstype	Prøver til BFH analyse
Torsk	Barentshavet	Fillet	1
		Lever	1
Torsk	Lofoten	Fillet	1
		Lever	1
Makrell	Nordsjøen	Fillet	2
NVG sild	Norskehavet	Fillet	2
NVG sild	Nordsjøen	Fillet	2
Laks (oppdrett)	Fordelt over regionene	Fillet	5
Marine Oljer		Olje for humant konsum	6
Sum			21

Tabell 2.a Leverandører og fangststed for de prøver som inngår i dette prosjektet

Art	Leverandør	Opprinnelsessted
Laks fra hele landet (Oppdrettet fisk)	Brødrene Aasjord AS Torstein Halstensen Halvard Lerøy/ Alfheim og Nilsen	Nordland Hordaland Rogaland og Hordaland
Makrell fra Norskehavet	Torstein Halstensen	Nordsjømakrell
NVG sild fra Norskehavet	Havforskningsinstituttet	Vestfjorden
NVG sild fra Norskehavet	Torstein Halstensen	Vestfjorden
Torsk, fillet og lever fra Lofoten	Brødrene Aasjord AS	Vestfjorden
<i>Torsk, fillet og lever fra Barentshavet</i>	<i>Berlevåg Fiskemottak</i>	Barentshavet/ Finmarkskysten

Tabell 2b

	Olje	Produsent	Batch nr.	Best før
Nr1	Omega-3	Eldorado	L8505042	29.06.07
Nr2	Triomega, kids	Pronova	108012A/1	mar.06
Nr3	Pikasol, omega3	Pronova	2274143	20.07.07
Nr4	Eskimo-3	Cardinova AB	0960289E925	nov.06
Nr5	Ultimate Omega	Nordic Naturals, INC	229365	nov.07
Nr6	Selolje	Bioflora	24054	01.12.07

Analysemetode og kvalitetssikring

De homogeniserte prøvene frysetørkes, males opp til fint pulver og lagres på tette flasker til analyse. Før ekstraksjon blandes prøven med hydromatrix som porøsitet- og tørkemiddel og det tilsettes intern standard (PCB-207). Prøven overføres så til en ekstraksjonscelle. I denne er det på forhånd fylt i et lag med svovelsyreimpregnert silica. Til ekstraksjonen benyttes en blanding av heksan/ diklormetan 80/20 (v/v). Prøven ekstraheres i en ASE 300 (accelerated solvent extractor) under forhøyet temperatur og trykk. Ekstraktet renses for fett ved at det

reagerer med og brytes ned av svovelsyre på silica gel i ekstraksjonscellen. Renset ekstrakt oppkonsentreres under N₂ atmosfære (Turbovap-II) før det analyseres på Thermo Quest Trace GC 2000/Trace DSQ massespektrometer. De konsentrerte prøveløsningene blir injisert i kolonnen ved hjelp av prøveveksler (Thermo Quest CE Instruments AS 3000). Analysen på GC/MS skjer i SIM mode ved negativ kjemisk ionisering med metan som reaktant gass.

Kvantifiseringen av ni PBDE kongenerne samt HBCD skjer ut fra responsfaktorer beregnet ut fra seks punkts kalibreringskurver for den enkelte PBDE kongener, HBCD og intern standard. Følgende polybromerte difenyletere (PBDE) kongener ble bestemt: PBDE-28, 47, 99, 100, 119, 138, 153, 154, 183 og HBCD.

Kvalitetssikring

Til hver analyseserie analyseres kontrollprøve, reagensblank og en standard løsning med kjente konsentrasjoner. Resultatene for reagensblanken verifiserer renheten til utstyr og reagenser. Resultatet for standardløsningen verifiserer kalibrering av instrumentet og gyldigheten til de relative responsfaktorene. Kontrollprøvens resultater bekrefter at hele metoden har vært korrekt utført. Resultatene for kontrollprøve og standardløsning føres i elektronisk kontrollkort. (MS-Excel). Med en gitt frekvens analyseres et sertifisert referansemateriale sammen med nytt kontrollmateriale. Dette skjer når nytt kontrollmateriale skal tas i bruk. Siden dette analyseres sammen med den nye kontrollprøven får denne en sporbar riktighet og får status som ”in-house” kontrollprøve. Laboratoriet deltar i ringtester når dette arrangeres, 1-2 ganger i året.

Valideringsdata

Riktighet er bestemt ved gjenvinningsforsøk etter tilsetning av standard ("spiking") for sju PBDE kongenerne og HBCD. Dessuten analyseres SRM samt at laboratoriet deltar i ringtester (tabell 3). Gjenvinningsdata er stort sett nærmere 100% ved spiking på høyt nivå. Mange feilkilder vil da ha mindre relativ betydning.

Selektivitet er vurdert ut fra kromatografisk toppfasonger og ut fra riktigheten til prøver med lavt nivå av analytt (tabell 4).

Måleusikkerhet er beregnet matematisk ut fra intern reproduserbarhet og fra usikkerheten til de oppgitte konsentrasjonene til SRM prøvens sertifiserte verdier. Måleusikkerheten til både PBDE og HBCD ble beregnet til 40% for lavt konsentrasjonsnivå og 30% for middels og høyt konsentrasjonsnivå (tabell 4). Middels og høyt nivå er her definert ved spikingsforsøkene (tabell 3). Lavt nivå er uten spiking.

Linearitet er bekreftet ut fra gjenvinningsforsøk (tabell 4).

Robusthet er vurdert ut fra kontrollkortene for hele perioden som metoden har vært i drift.

Tabell 3. Riktighet, som gjenfinning (%) fra tilsatt standard ("spiking"), og SRM og ringtest (SLP) resultater

		Spiket + 10ng/g Kontrollprøve	Spiket + 30ng/g Kontrollprøve
Kontrollprøve			
	BDE-28	118	106
	BDE-47	103	98
	BDE-99	97	94
	BDE-100	98	95
	BDE-153	89	89
	BDE-154	91	90
	BDE-183	86	81
	HBCD	81	95
Olje:			
	BDE-28	92	95
	BDE-47	90	94
	BDE-99	95	98
	BDE-100	99	101
	BDE-153	93	94
	BDE-154	97	97
	BDE-183	100	96
	HBCD	115	107
Fôr:			
	BDE-28	120	105
	BDE-47	77	79

		Spiket + 10ng/g Kontrollprøve	Spiket + 30ng/g Kontrollprøve
BDE-99		98	89
BDE-100		91	91
BDE-153		89	85
BDE-154		87	82
BDE-183		95	89
HBCD		80	114
	SRM gjenfinning%	SLP gjenfinning%	
BDE-28	85	65	
BDE-47	77	113	
BDE-99	78	90	
BDE-100	72	114	
BDE-153	61	80	
BDE-154	100	87	
BDE-183	55	N.A.	
HBCD	N.A.	N.A.	

Kvantifiseringsgrensen ble beregnet til: 30 pg/g våtvekt (tilsvarer 0,030 ng/g) for PBDE-kongenerene og 5 ng/g våtvekt for HBCD (tabell 4).

Tabell 4. Valideringsdata for selektivitet, intern reproduserbarhet, måleusikkerhet, linearitet, robusthet, LOQ og LOD er gitt. Tallene er for dårligste kongener/ forbindelse, eller intervallet som spennes ut av alle forbindelsene er gitt.

Valideringsparameter	Laks (kontrollprøve)	Fôr	Olje
Selektivitet	God	God	God
Intern Reproduserbarhet (RSD %)	Lavt nivå: 11-19% Middels nivå: 5-19% Høyt nivå: 7-20%	<20% <20% <20%	Samme
Måleusikkerhet	Lavt nivå < 38% Middels <30% Høyt nivå: <30%	Samme	Samme
Linearitet	PBDE: 1-50 ng/g HBCD: 5-50 ng/g	Samme	Samme
Robusthet	God	God	God
LOQ	BDE: 30 pg/g HBCD: 5 ng/g	Samme	Samme
LOD	BDE: 10 pg/g HBCD: 1.7 ng/g	Samme	Samme

Resultater og diskusjon

Analyseresultatene av PBDE kongenere og sum PBDE samt innholdet av HBCD i sild og makrell er gitt i tabell 5, resultatene for laks, torsk og torskelever er gitt i tabell 6 og resultatene for oljer er gitt i tabell 7. Resultatene er basert på våt vekt (v. v.) hvis ikke noe annet er sagt.

Sild

Fra tabell 5 ser vi at innholdet av sum PBDE i sild varierte fra 0,5 ng/g v.v. til 2,4 ng/g v.v. med et gjennomsnitt av fire prøver på 1,2 ng/g v.v. Konsentrasjonen av HBCD varierte fra <0,5 ng/g til 0,7 ng/g v.v. (tabell 5). Tabell 5 viser videre at de høyeste konsentrasjoner av kongenerne er PBDE-47 med en andel på 81 % og PBDE-100 med en andel på 7%. PBDE-47 er således totalt dominerende i sildeprøvene.

Resultatene funnet i denne undersøkelsen samsvarer med, men er noe lavere enn NIFES sine tidligere undersøkelser utført som en del av arbeidet med miljødatabasen der det er funnet en snittkonsentrasjon på henholdsvis 2,8 og 2,4 ng/g v.v. i 2003 og 2004 på PBDE i Nordsjøsild (www.nifes.no). Norsk vårgytende sild derimot er lavere i sum PBDE og ble funnet å ha en konsentrasjon på 1,1 og 1,2 ng/g v.v. i henholdsvis 2004 og 2003.

I et nylig utført arbeid på prosesserte sildeprodukter var dog 2,0 ng/g v.v. den høyeste konsentrasjonen funnet av sum PBDE i en rekke sildeprodukter, mens 26 av 35 produkter lå mellom 0,5 ng/g og 1,0 ng/g v.v. i sum PBDE. Ut fra dette datamaterialet kan det se ut til at Nordsjøsild har mer PBDE enn sild fra Norskehavet.

Makrell

De to makrellene som ble analysert i dette arbeidet viser stor innbyrdes forskjell for sum PBDE fra 1,0 til 2,5 ng/g v.v. HBCD hadde konsentrasjoner lavere enn kvantifiseringsgrensen (LOQ). Av tabell 4 fremkommer det videre at det er mest av PBDE-47 (52 %) fulgt av PBDE-99 (15 %) og PBDE-100 (14 %). Sum av de sju PBDE-28, -47, -100, -99, -154, -153 og 183 er i snitt 1,7 ng/g v. v. Tidligere tall fra analyser av makrell i et prosjekt finansiert av FHF fondet (N=5) ga et gjennomsnitt på 1.5 ng/g v. v. med en variasjon fra 1,3 ng/g til 1,8 ng/g v.v. og 25 makrell analysert i NIFES sin Miljødatabase i 2004 viste en spredning fra 0,6 ng/g til

3,5 ng/g v. v. med et snitt på 1,4 ng/g v.v. (www.nifes.no). Således er både snitt og spredning på de to makrellene analysert her representative for våre andre data for makrell på PBDE. I og med at de to prøvene hadde konsentrasjoner lavere enn kvantifiseringsgrensen for HBCD for makrell, kan det indikere at makrell har et lavere innhold enn sild, men her har vi ikke andre data å sammenligne med.

Oppdrettslaks

De seks laksene viser stor innbyrdes forskjell, fra sum PBDE på 0,6 til 2,5 ng/g v.v. (Tabell 6). Det fremkommer videre at det er mest av PBDE-47 (41 %) fulgt av PBDE-99 (11 %) og PBDE-100 (10 %). Sum av de sju PBDE kongenerne (PBDE-28, -47, -100, -99, -154, -153 og 183) er 1,3 ng/g v.v. Tall fra Miljødatabasen til NIFES (www.nifes.no) viser et snitt på 2,5 ng/g v.v. i 2003 (N=20) og 2,4 ng/g v.v. (N=12) i 2004 med felles spredning fra 1,1 ng/g v.v. til 4,5 ng/g v.v. Disse prøvene er i det samme konsentrasjonsområde, men noe lavere.

HBCD ble kvantifisert i to av seks prøver, begge i området fra 0,5 til 1,0 ng/g v.v. og i det samme konsentrasjonsområde som for sild.

Torsk

Torsk har som kjent svært lite fett i fileten. Vi har heller ikke klart å kvantifisere verken PBDE eller HBCD i prøvene av torskefilet. I og med at tallene er lave er de usikre, men dette er i tråd med det vi har funnet tidligere der vi i 2003 analyserte 25 torsk og fant konsentrasjoner av PBDE < 0,1 ng/g v. v. for samtlige, noe som den gangen var metodens kvantifiseringsgrense.

Torskelever

Av tabell 6 fremkommer det at summen av de sju PBDE kongenerne (PBDE-28, -47, -100, -99, -154, -153 og 183) er 9,7 ng/g v.v. Det er mest av PBDE-47 (83 %) fulgt av PBDE-100 (9 %) og PBDE-154 (4 %). Tidligere tall fra analyser av torskelever (N=5) ga et gjennomsnitt på 7,3 ng/g v. v. og med en variasjon fra 5,2 ng/g til 9,5 ng/g v.v. Den ene målingen utført i dette prosjektet ligger altså i samme intervall.

Kvantifiseringsgrensen for fete prøver, slik som torskelever, er dessverre høyere enn for magre prøver for HBCD slik at i ikke kunne detektere HBCD i prøven med en kvantifiseringsgrense på 5,0 ng/g v.v.

Marine oljer

Tabell 2b viser identiteten til oljene. Tabell 7 viser analyseresultatene. Det fremgår at oljene fordeler seg på to i grupper. To av prøvene har en sum PBDE mellom 5 og 6 ng/g olje, mens de fire øvrige har et innhold mellom 0,1 og 0,5 ng/g olje.

Når det gjelder fordelingen av kongenerne så er det igjen mest av PBDE-47 (83 %) fulgt av PBDE-99 (9 %). I gjennomsnitt er sum av de sju PBDE-kongenerne 2,0 ng/g olje, men dette er ikke et fornuftig verdi ut fra den fordelingen som resultatene viser (tabell 7).

HBCD konsentrasjonen er under kvantifiseringsgrensen i alle oljene. Årsaken til at nivået er så lavt i 4 oljer kan være at de har vært rensset.

I fôrprogrammet for 2004 (Måge m. fl., 2005) ble det analysert 6 marine oljer for PBDE. Det ble funnet fra 1,1 til 8,5 ng/g olje med et snitt på 5,1 ng/g olje. Disse oljene var trolig ikke rensset og er på linje med de høye funnet i denne studien.

Dette arbeidet er en liten oversikt over 20 prøver på bromerte flammehemmere. Det er få fisk i hver gruppe, noe som gjør middeltallene usikre. De blir mer en pekepinn på nivåene enn et grunnlag for en dypere drøftelse. Individvariasjonen er langt større enn den analytiske usikkerheten. Rangering av innholdet av BFH i disse fiskeslagene målt som sum PBDE gir i økende rekkefølge: Torskefilet (<0,1 ng/g), sildefilet (1,2 ng/g) laksefilet (1,3 ng/g), makrellfilet (1,7 ng/g), marine oljer (2,0 ng/g) og til sist torskelever (9,7 ng/g).

Resultatene fra torsk og lever stemmer med det som er funnet før for lipofile miljøgifter i magre fiskeslag. Belastning av å spise fillet fra disse fiskeslagene er liten. De organiske miljøgiftene blir opphopet i leveren. Siden fiskeolje utvinnes fra leveren viser det at i noen anvendelser vil det være riktig å rense oljen.

Konklusjon og oppsummering

Det ble samlet inn prøver av laks, sild, makrell og torsk fra havområdene rundt Norge og fra oppdrettsanlegg. Det ble kjøpt inn marine oljer i butikker i Bergen. En leverprøve av torsk ble inkludert i undersøkelsen.

Antall fisk av det enkelte slag var lite og gjennomsnittsverdiene er derfor ikke gode estimat av nivåene i bestanden siden individvariasjonen var betydelig. Tallene må leses som omtrentlige anslag av nivået i populasjonen.

Det er en variasjon i kongenermønsteret mellom de ulike fiskeslagene. Felles for alle er at PBDE-47 er den dominerende forbindelsen.

Nivåene målt som sum PBDE gir i rangert i økende rekkefølge: Torskefilet (<0,1 ng/g), sildefilet (1,2 ng/g), laksefilet (1,3 ng/g), makrellfilet (1,7 ng/g), marine oljer (2,0 ng/g) og til sist torskelever (9,7 ng/g).

Referanser

JECFA, 2005. Polybrominated diphenyl ethers.

Report from Sixty-fourth Meeting, Rome, 8-17 February 2005, s. 25-32.

Måge, A., Julshamn, K., Hemre, G.-I. og Lunestad, B.T. 2005. Årsrapport 2004.

Overvåkingsprogram for fôrvarer til fisk og andre akvatisk dyr.

Rapport til Mattilsynet, 39 sider. (ligg på www.mattilsynet.no)

NIFES, 2006. Seafood data at www.nifes.no/seafooddata.

Reisch, M.R., 1983. Environmental Politics and Science. The case of PBB contamination in Michigan. American journal of Public Health, 73: 302-313.

VKM, 2005. Risikovurdering av PBDE, 27 sider (fins på: www.vkm.no)

Tabell 5. Innholdet av PBDE kongenere og sum PBDE (ng/g våt vekt) samt HBCD i sild og makrell. Den prosentvise andelen av de ulike kongenerne er også gitt

Matriks	BDE_28 ng/g våt v.	BDE_47 ng/g våt v.	BDE_100 ng/g våt v.	BDE_99 ng/g våt v.	BDE_154 ng/g våt v.	BDE_153 ng/g våt v.	BDE_183 ng/g våt v.	Sum BDE ng/g våt v.	HBCD ng/g våt v.	BDE_138* ng/g våt v.	BDE_66* ng/g våt v.	BDE_119* ng/g våt v.
Sild	0,1	2,0	0,2	0,1	0,1	<0.030	<0.030	2,4	0,7	<0.030	<0.030	<0.030
Sild	<0.03	0,6	0,1	<0.030	0,1	<0.030	<0.030	0,8	<0.50	<0.030	<0.030	<0.030
Sild	<0.03	0,8	0,1	0,1	<0.030	<0.030	<0.030	1,1	0,6	<0.030	<0.030	<0.030
Sild	<0.030	0,4	<0.030	<0.030	<0.030	<0.030	<0.030	0,5	<0.50	<0.030	<0.030	<0.030
Middeltall		1,0	0,1	<0.030	<0.030	<0.030		1,2	0,6		<0.030	<0.030
Andel (%)	3	83	7	1	4							
Makrell	<0.03	0,5	0,2	0,1	0,1	<0.030	<0.030	1,0	<1.00	<0.030	<0.030	<0.030
Makrell	<0.03	1,4	0,4	0,4	0,1	0,1	<0.030	2,4	<1.00	<0.006	0,2	<0.030
Middeltall		1,0	0,3	0,3	0,1	0,1		1,7	<1.00	0,0	0,1	
Andel (%)		57	16	17	6	3						

Tabell 6. Innholdet av PBDE kongenerer og sum PBDE (ng/g våt vekt) samt HBCD i laks, torsk og torskelever. Den prosentvise andelen av de ulike kongenerne er også gitt

	BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153	BDE 183	Sum BDE**	HBCD	BDE 138*	BDE 66*	BDE 119
ng/g våt vekt												
Matriks												
Laks	<0.030	0,5	0,1	0,1	<0.030	<0.030	<0.030	0,7	<0.50	<0.030	<0.030	<0.030
Laks	<0.030	0,8	0,1	0,1	0,1	<0.030	<0.030	1,2	<0.50	<0.030	<0.030	<0.030
Laks	<0.030	0,4	0,1	0,1	<0.030	<0.030	<0.030	0,6	<0.50	<0.030	<0.030	<0.030
Laks	0,1	1,8	0,3	0,3	0,1	0,1	<0.030	2,5	0,8	<0.030	0,1	<0.030
Laks	<0.030	0,8	0,1	0,2	0,1	<0.030	<0.030	1,3	<0.50	<0.030	<0.030	<0.030
Laks	<0.030	0,5	0,1	0,1	<0.030	<0.030	<0.030	0,8	<0.50	<0.030	<0.030	<0.030
Middeltall	<0.030	0,9	0,1	0,1	0,1	<0.030	<0.030	1,3	0,6			
Andelen (%)	3	65	10	11	5							
Torsk	<0.030	<0.030	<0.030	<0.030	<0.030	<0.030	<0.030	Ikke bestemt	<0.20	<0.001	<0.001	<0.001
Torsk	<0.001	<0.030	<0.001	<0.030	<0.001	<0.030	<0.030	Ikke bestemt	<0.20	<0.001	<0.001	<0.001
Middeltall												
Andelen (%)												
torskelever	0,3	8,1	0,9	<0.003	0,4	0,0	<0.006	9,7	3,6	<0.006	0,1	<0.006
Andelen (%)	3	83	9	1	4	0	0					0,0

Tabell 7. Innholdet av PBDE kongenere og sum PBDE (ng/g våt vekt) samt HBCD i diverse oljeprøver. Den prosentvise andelen av de ulike kongenerne er også gitt. Identiteten til oljene er listet i tabell 2b.

Oljeprøve	BDE_28 ng/g prøve	BDE_47 ng/g prøve	BDE_100 ng/g prøve	BDE_99 ng/g prøve	BDE_154 ng/g prøve	BDE_153 ng/g prøve	BDE_183 ng/g prøve	Sum BDE** ng/g prøve	HBCD ng/g prøve	BDE_138* ng/g våt v.	BDE_66* ng/g våt v.	BDE_119* ng/g våt v.
Nr.1	0,1	0,3	0,1	0,1	<0.030	<0.030	<0.030	0,5	<5.0	<0.030	<0.030	<0.030
Nr.2	<0.030	2,6	0,5	1,7	0,1	0,3	<0.030	5,2	<5.0	<0.030	<0.030	<0.030
Nr.3	<0.030	0,2	<0.030	0,0	<0.030	<0.030	<0.030	0,2	<5.0	<0.030	<0.030	<0.030
Nr.4	<0.030	<0.030	<0.030	0,1	<0.030	<0.030	<0.030	0,1	<5.0	<0.030	<0.030	<0.030
Nr.5	<0.030	0,1	<0.030	0,0	<0.030	<0.030	<0.030	0,2	<5.0	<0.030	<0.030	<0.030
Nr. 6	<0.030	3,6	0,3	1,3	0,1	0,2	<0.030	5,6	<5.0	<0.030	<0.030	<0.030
Middeltall		1,4	0,3	0,5	0,1	0,2	<0.030	2,0				
Andel (%)	3	83	9	1	4	0	0					