



KARTLEGGING AV POLYBROMERTE FLAMMEHEMMERE I SJØMAT 2006

SLUTTRAPPORT 2006

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

Helge Hove, Amund Måge & Kåre Julshamn

FORORD

Denne rapporten beskriver undersøkelsen "Kartlegging av polybromerte flammehemmere i sjømat 2006". 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 Eva Torgilstveit. John Nielsen har vært ansvarlig for analysene.

Vi takker alle som har deltatt i gjennomføringen av prosjektet.

NIFES, august 2007

Bakgrunn.....	4
Polybromerte difenyletere (PBDE)	6
HBCD og TBBF-A.....	7
Utbredelse og fordeling av PBDE.....	8
Økende fokus i allmennhet og fra myndigheter mot BFH.....	8
Eksperimentelt.....	10
Prøvetaking og opparbeidning	10
Analysemetode og kvalitetssikring	10
Kvalitetssikringsrutiner.....	11
Dokumentasjon av analysekvalitet.....	15
Valideringsdata.....	15
Ringtestresultater (SLP).....	15
Resultater og diskusjon.....	17
Sild	17
Krabbe.....	19
Makrell	20
Oppdrettslaks.....	20
Ørret	21
Villfanget kveite og oppdrettskveite	21
Torskelever.....	23
Torskerogn	23
Kongenermønsterne	29
Sammenligning av nivåene mellom prøveslagene	31
Konklusjon og oppsummering	32
Referanser	33

Bakgrunn

Det er lang historisk praksis å redusere brennbarheten til organiske materialer ved ulike impregninger. Allerede i år 450 f. Kristi fødsel var vannløsninger av alun brukt til dette formål i Egypt.

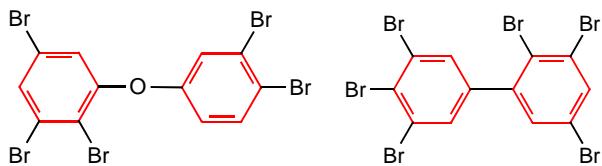
I dag er det tre hovedklasser av forbindelser som benyttes til dette formålet:

- 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 polybromerte bifenyler, PBB, en kjemisk klasse forbindelser strukturelt tilsvarende klassen polyklorerte bifenyler (PCB). Ettersom kunnskapen økte ble det rettet kritisk oppmerksomhet mot flere av disse halogenerte forbindelsene. PCB ble forbudt på grunn av spredning og persistens 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 storlefør i USA (Reich, 1983). Andre forbindelser som brukes eller har vært brukt til flammehemming er inkluderer aluminium- og magnesiumhydroksider, organofosfater og også andre organiske klorerte hydrokarboner enn PCB.

Den normale livssyklus for produktene som impregneres med flammehemmere medfører at etter en tids bruk av gjenstandene vil forbindelsene til sist bli tilgjengelige for spredning i miljøet. Dette kan skje via røyken fra forbrenningsanlegg eller ved avsig fra søppelfyllinger. Om forbindelsene har kjemiske og fysiske egenskaper som åpner for mobilitet og for akkumulering i næringskjeder så vil dette skje. I dag har mange av forbindelsene verdensvid spredning og persistens i miljøet. Men der er betydelige forskjeller i de relative mengdene av forbindelsene mellom verdensdelene. Dette reflekterer lokale forskjeller i bruk og eksponering, og at der fortsatt hele tiden er ny tilførsel til miljøet.

Innenfor gruppen BFH er det i dag en betydelig produksjon av polybromerte difenyletere (PBDE), men det brukes også store mengder bromerte fenoler, særlig tetrabrom bisfenol-A (TBBF-A) og polybromerte hydrokarboner, for eksempel heksabrom syklododekane (HBCD).



Figur 1: Eksempler på kongenere av PBDE (til venstre) og PBB. Forskjellen mellom disse klassene er oksygenatomet i broen mellom ringene. Det innskutte oksygenet skulle redusere giftigheten for PBDE 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.” Når disse behandlede produktene når enden av sin brukstid vil de havne i avfallssystemet. Fra det som ikke blir resirkulert vil disse forbindelsene kunne vaskes ut til naturen. De fleste av stoffene er lipofile (”fettelskende”) og hydrofobe (”vannskrekke”) og kan akkumuleres i næringskjeden på samme måten som andre halogenerte miljøgifter. Vurdert ut fra mattriggens tilstedeværelse av BFH et entydig negativt fenomen. Men det hører med til det totale bildet at mange av de kunststoffproduktene som nå impregneres med BFH kan gi veldig stygge brannskader på mennesker om de ikke innsettes med flammehemmer. BFH har reddet mange menneskers liv og livskvalitet. BFH har høy flammedempende effekt og de økonomiske kostnadene ved bruk er akseptable. Det er dette som er drivkraften bak den fortsatte produksjonen. Denne rapportens fokus og anliggende er mattriggens.

Human eksponering av BFH 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. Forbindelsene må regnes som allestedsnærværende i innemiljøet. Dette gjelder også labmiljøet, og analytisk er dette en utfordring for analysemetoden. Det kreves tiltak for å holde bakgrunnsnivåene på et lavt nivå i analysearbeidet.

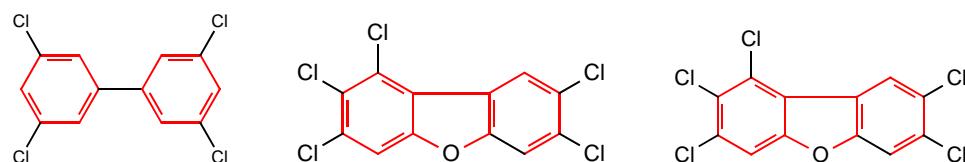
Det utføres jevnlig bestemmelser av BFH i human morsmelk i en rekke land for å måle graden av human eksponering. De høyeste verdiene av BFH i morsmelk er funnet i Nord-Amerika. Det er verd å merke seg at i motsetning til en del andre organiske miljøgifter er BFH i dag fremdeles aktiv produksjon og forbindelsene blir i stor utstrekning inkludert i industrielle produkter. Ut fra livstidssyklusen til produktene vil der være en forsinkelse mellom produksjonstidspunkt og miljøeksponering av forbindelsene. Dette er perioden der de impregnerte produktene er i aktiv bruk. Selv om produksjonen skulle opphøre i dag ville denne forsinkelsen medføre at miljøeksponeringen ville komme til å vokse i en årrekke før den ville begynne å flate ut og til sist langsomt avta. Dette i motsetning til for eksempel dioksiner og PCB der nivåene i miljøet nå er langsomt synkende.

Polybromerte difenyletere (PBDE)

Denne forbindelsesklassen avløste polybromerte bifenyler (PBB) da disse forbindelsene ble utfaset.

Den strukturelle likhet til PCB er stor, og i hver av disse klassene 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 posisjon for sine halogen atom som PCB-47 og PBB-47. Denne strukturelle likheten gir seg utslag i stor grad av kjemiske likheter mellom disse klassene. Men brom er et langt tyngre atom enn klor og de fysiske egenskapene er derfor forskjellige. Særlig er koke- og smelteemperaturene høyere enn hos de klorerte.

(Noen forfattere bruker forkortelsen BDE fremfor PBDE. Av plasshensyn vil vi i denne rapporten bruke BDE i tabellene.)



Figur 2: Andre forbindelser med strukturell slektskap 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, samme ID-nummer tilsier samme posisjoner for substituentene i forbindelsene.

Kommersielt omsettes det på verdensbasis tre ulike produktklasser av PBDE avhengig av graden av bromering av forbindelsene:

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

I EU, Japan og flere amerikanske stater er det innført, eller det er under innføring forbud mot de to letteste gruppene (penta-PBDE og okta-PBDE). Det er likevel verd å merke seg at produksjonen av disse blandingene skjer ved grove industrielle synteser. Det er derfor ikke rene produkter som omsettes (se bl.a. JECFA 2005 og VKM 2005). Benevnelsene deka-, okta- og pentabrom må forstås som substitusjonsgraden (antall brom) til de dominerende forbindelsene i blandingene. Der er i tillegg et stort antall PBDE forbindelser med andre substitusjonsgrader og også andre biprodukter. Noen av disse biproduktene er mer uønskede enn andre, så som 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 deka-forbindelsene kan bli brutt ned og gi bidrag til nivåene av pentabrom

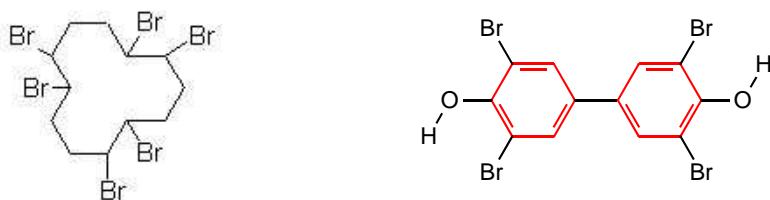
og andre lavere substituerte kongenere. Siden produktene heller ikke er helt rene vil forbudet av penta og okta-blandingene kanskje ikke helt ha den ønskede effekten.

I mindre grad kan polybromerte forbindelser også dannes (syntetiseres) ved for eksempel søppelforbrenning. Det vil da typisk være både brom og klor i samme molekyl, siden klor i søppel oftest er til stede i større mengde enn brom. Det bør være et mål å holde nivået av halogenerte forbindelser lavt i søppel som går til forbrenning. I Trondheim har der vært gjort ett arbeid overfor dagligvareforretningene om å unngå bæraposer laget av PVC-plast. Dette tiltaket har redusert utslippene av halogenerte forbindelser fra søppelforbrenningen i regionen.

HBCD og TBBF-A

Heksabrom syklododekane (HBCD) er en gruppe polybromert hydrokarbon. Forbindelsene har en ringstruktur med tolv karbon, substituert med seks bromatomer. De seks bromatomene i molekylstrukturen kan stå i ulike posisjoner på molekylet, og HBCD utgjør derfor flere forbindelser. NIFES rapporterer foreløpig kun sum HBCD. Forbindelsene har kjemiske og fysikalske egenskaper som ligner på PBDE og HBCD kan analyseres i samme analysemetode som 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 verdensforbruks av denne forbindelsen skjer i Asia. Forbindelsen ble ikke inkludert i dette prosjektet i 2006. Forbindelsen er mindre lipofil enn PBDE forbindelsene og den er noe vannløselig. Dette gir den mindre potensiale til bioakkumulering. Den kan likevel være en utfordring for mattrøyhet, for eksempel ved kontaminert fôr.



Figur 3: HBCD vises til venstre og TBBF-A til høyre.

Utbredelse og fordeling av PBDE

BFH forbindelsene er 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. I tillegg til miljøeksponering fra impregnerte produkter vil også produksjon kunne gi lokal eksponering.

Kulturelle og økonomiske forskjeller mellom landene gir utslag, for eksempel i 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 i det lokale tilsiget, forskjeller i forbindelsenes akkumuleringsevne og persistens, og biologiske forskjeller gir ulike mengder og sammensetning i ulike arter. Tilsiget inneholder flere forbindelser enn det vi finner igjen i de biologiske prøvene.

Det er et kun et lite antall forbindelser vi finner med en målbar konsentrasjon i fisk og marine pattedyr. Det er vanligvis mest av følgende forbindelser: PBDE-47 (tetrabrom), PBDE-99 og PBDE-100 (penta), og i mindre grad PBDE-153 og PBDE-154 (heksa). I fisk har PBDE-47 høyest nivå, mens i human morsmelk finnes det mest av PBDE-153. Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM) har anbefalt følgende åtte forbindelser for overvåkingsformål: PBDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 og -209. PBDE-209 (dekabrom-) er en lett nedbrytbar forbindelse og har høyt kokepunkt. Dette gir større analytiske utfordringer enn for de andre forbindelsene. Forbindelsen inngår for tiden ikke i NIFES sin metode. Det er ingen internasjonalt akseptert standard på hvilke kongener som blir analysert. Analyseparametren ”Sum PBDE” er derfor en lite definert størrelse. I denne rapporten inngår følgende BFR forbindelser: PBDE nr 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 (sju kongener, og sum-7 som er summen av dem) og dessuten sum HBCD. Metoden er akkreditert for disse forbindelsene. I tillegg måles uten akkreditering følgende forbindelser: PBDE nr 66, 119 og 138. PBDE-209 er eneste forbindelsen fra VKM sin liste som ikke inngår i dette årets rapport. Sum-7 som er brukt i denne rapporten er altså ikke en internasjonalt standardisert størrelse. Vi bruker den her for å lette drøftingen av resultatene. For sammenligning av resultater med andre undersøkelser er det generelt også viktig å vite hvordan nivåer som er lavere enn kvantifiseringsgrensen (LOQ) skal behandles i ”sum PBDE”. Tall lavere enn LOQ er så usikre at de normalt skal rapporteres som <LOQ. I denne rapporten benyttes lower bound rapportering. Det vil si at konsentrasjoner mindre enn LOQ settes til null når summen beregnes.

Økende fokus i allmennhet og fra myndigheter mot BFH.

Det er primært i det siste tiåret det er blitt stor interesse omkring spredning og oppkonsentrering av bromerte flammehemmere i miljø og matvarer. I samme periode er analysemetodene blitt bedre og den nødvendige instrumenteringen er blitt mer vanlig. Tidlige analyseresultater var av langt lavere pålitelighet enn de som måles i dag. Det er derfor fortsatt et stort behov for mer bakgrunnsdata på de

bromerte flammehemmerne. Dette er nødvendig for å sikre at risikovurdering for miljø og konsumenter er basert på tilstrekkelig mengde av gode data. NIFES har utført dette prosjektet på vegne av Mattilsynet. Tilsvarende prosjekter har vært utført for Mattilsynet både i 2004 og 2005.

Eksperimentelt

Prøvetaking og opparbeiding

Dette kartleggingsprosjektet gjøres som et samarbeid med prosjektet for kartlegging av dioksiner, dioksinliknende PCB og PCB-7. De samme prøvene benyttes i begge prosjektene. Begge prosjektene er finansiert av Mattilsynet. Prøvetakingsplanen er gitt i tabell 1. Tabell 2, a, b lister faktisk opprinnelsessted og leverandør for fiskeprøvene. Som det fremgår av tabell 2b ble NVG sild og makrell hentet fra samme område, men til ulik tid. Oljeprøvene ble kjøpt i butikker på Bergenshalvøyen. Oljenes identitet, produktnavn, produsent og ”batch” nummer er listet i tabell 2c og i tabell 14.

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. For fisk og hval ble filetstykker i passende størrelse skåret ut og malt til farse. Passende mengder av farsen ble veid og frysetørket som forberedelse til analysen. Deler av fisken og hvalen ble lagret som ”back-up” som sikring mot tap ved uhell under analyse. For torskerogn ble hele rognen homogenisert før innveiing av egnet prøvemengde. Rekene ble pillet som for humant konsum før homogenisering. Frysetørking og ekstraksjon ble utført som for filet

Analysemетод og kvalitetssikring

De homogeniserte prøvene ble frysetørket, malt opp til fint pulver og lagret på tette flasker. Før ekstraksjon ble prøvene blandet med hydromatrix som porøsits- og tørkemiddel, og det ble tilslatt intern standard (PCB-207). Prøven ble deretter overført til en ekstraksjonscelle. I denne er det på forhånd fylt i et lag med svovelsyreimpregnert silica. Til ekstraksjonen benyttes en blanding av heksan/diklorometan 80/20 (v/v). Prøven ble ekstraheres i en ASE 300 (Accelerated Solvent Extractor) under forhøyet temperatur og trykk. Ekstraktet ble renset for fett ved at det reagerte med og ble brutt ned av svovelsyre på silica gel i ekstraksjonscellen. Renset ekstrakt ble oppkonsentrert ved inndamping under N₂ atmosfære (Turbovap-II) før det ble analysert på GC/MS (Thermo Quest Trace GC 2000 og Trace DSQ massespektrometer). De konsentrerte prøveløsningene ble injisert i kolonnen ved hjelp av prøveveksler (Thermo Quest CE Instruments AS 3000). Analysen på GC/MS skjer i ”SIM mode”, Single Ion Monitoring, ved negativ kjemisk ionisering og med metan som reaktant gass. Denne deteksjonsmetoden gir lavt nivå av bakgrunnsstøy og derved lav LOQ.

Kvantifiseringen av ni PBDE kongenere samt sum HBCD skjer ut fra responsfaktorer beregnet ut fra seks punkts kalibreringskurve for den enkelte PBDE kongener, sum HBCD og intern standard. Listen

over akkrediterte og ikke-akkrediterte forbindelser som måles i metoden er gitt tidligere i denne rapporten.

Kvalitetssikringsrutiner

Til hver analyseserie analyseres kontrollprøve, reagensblank og en standardløsning. Disse har kjente konsentrasjoner. Resultatene for reagensblanken (full analyse uten noe prøve) 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 referanse materiale (SRM) sammen med nytt kontrollmateriale. Dette skjer når nytt kontrollmateriale skal tas i bruk. Fordi dette analyseres sammen med den nye kontrollprøven får kontrollmaterialet en sporbar riktighet og får status som "in-house" referanseprøve. Laboratoriet deltar i sammenlignende laboratorieprøving (ringtester, SLP) når dette arrangeres, 1-2 ganger i året.

Tabell 1. Prøvetakingsplanen for marine produkter som inngår i dette prosjektet i 2006.

Art	Villfanget/ Oppdrett (V/O)	Opprinnelsessted	Vevstype	Planlagte prøver
Torsk	V	Barentshavet	Filet	0
	V		Lever	2
	V		Rogn	2
Torsk	V	Lofoten	Filet	0
	V		Lever	10
	V		Rogn	2
Makrell	V	Norskehavet	Filet	2
Makrell	V	Nordsjøen	Filet	2
NVG sild	V	Norskehavet	Filet Samleprøver	2
NVG sild	V	Nordsjøen	Filet Samleprøver	2
Nordsjøsild	V	Nordsjøen	Filet Samleprøver	2
Kveite	V	Nordsjøen/ Barentshavet	Filet	10
Krabbe	V	Uspesifisert	Brunmat	2
Krabbe	V	Uspesifisert	Klokjøtt	2
Reker	V	Uspesifisert	Uten skall, samleprøve	2
Brisling	V	Uspesifisert	Helfisk, samleprøve	2
Laks	O	Fordelt over regionene	Filet	5
Ørret	O	Fordelt over regionene	Filet	5
Kveite	O	Fordelt over regionene	Filet	5
Tunfisk	V	Importert hermetikk	Filet i vann.	5
Hval	V	Felles prøve med tungmaller i sjømat prosjektet.	Kjøtt	5
Blåkveite	V	Felles prøve med kvikksolvkartleggings prosjektet	Filet	6
Ål	V	Uspesifisert	Uspesifisert	10
Marine Oljer	--	Uspesifisert	Olje for humant konsum	10
Sum				95

Tabell 2.a Leverandører og fangssted for de marine prøver som inngår i prosjektet i 2006.

Prøve – ID (antall)	Prøve beskrivelse	Område	Leverandør/ Produsent	Innkjøpt / fartøy
Kveite villfanget 1	Filet	673425N 143212E		Brødrene Åsjord
Kveite villfanget 2	Filet	672690N 14200E		Brødrene Åsjord
Kveite villfanget 3	Filet	673585N 143570E		Brødrene Åsjord
Kveite villfanget 4	Filet	Nordland	N 119	Alfheim og Nilsen
Kveite villfanget 5	Filet	Nordland	N 119	Alfheim og Nilsen
Kveite villfanget 6	Filet	69°00' 15°00"	MT DK Vesterålen	
Kveite villfanget 7	Filet	69°01'15°00"	MT DK Vesterålen	
Kveite villfanget 8	Filet	69°05'15°12"	MT DK Vesterålen	
Kveite villfanget 9	Filet	69°04'15°03"	MT DK Vesterålen	
Oppdretts kveite1	Filet		Marine Harvest R 110	Alfheim og Nilsen
Oppdrettskveite 2	Filet		Marine Harvest R110	Alfheim og Nilsen
Oppdrettskveite 3	Filet		Marine Harvest R110	Alfheim og Nilsen
Oppdrettskveite 4	Filet		Marine Harvest R110	Alfheim og Nilsen
Oppdrettskveite 5	Filet		Marine Harvest R110	Alfheim og Nilsen
Reker 1	Greenland prawns; kokte uten skall		Ocean Trader	Lidl
Reker 2	North Atlantic Shell on prawns frosne i kasse			OBS Lagunen
Tunfisk 1	LUXUS			Europri
Tunfisk 2	NIXE			Lidl
Tunfisk 3	ATHLANTIC			Lidl
Tunfisk 4	COOP			Coop prix
Tunfisk 5	ELDORADO			Drageset Spar
Tunfisk 6	KING OSCAR			Drageset Spar
Hval 1	Hvalbiff - Vilktkjøtt fra havet		Karsten J. Ellingsen; 8320 Skorva	Rimi
Hval 2	Hvalbiff; TOP 2; Renskåret hvalkjøtt		Hopen Fisk og Sild As; 8310 Kabelvåg	Rema 1000
Hval 3	"Ferskt Hvalkjøtt"	Breivik & Co, Finnmark		Ø. Fjellskål; Fisketorget
Hval 4	Frossent hvalkjøtt vakumpakket	Antok Lofoten; Skorva		Havets grøde
Hval 5	Hvalkjøtt snadder; TOP 2		Pakket av Hopen Fisk og Sild As	Strandkaien Fisk AS
Hval 6	Hvalkjøtt		Breivik	ICA Nordås
Blåkveite 1	Filet	70,5000N17,08E		Frøydis
Blåkveite 2	Filet	70,12N17,09E		Mjøsund
Blåkveite 3	Filet	68,1600N10,4164E		Frøkna
Blåkveite 4	Filet	70,3500N17,0700E		Vårheim
Blåkveite 5	Filet	71,2315N28,13E		Marlov Senior
Blåkveite 6	Filet	Vardøhola		Rubin

Tabell 2.b Flere leverandører og fangssted for de marine prøver som inngår i prosjektet i 2006.

Prøvetype	Prøvebeskrivelse	Område	Leverandør/ Produsent	Innkjøpt / fartøy
Prøvetype	Prøvebeskrivelse	Område	Leverandør/ Produsent	Innkjøpt / fartøy
Torsk	Filet	Barentshavet	HI	
Torsk	Lever	Barentshavet	HI	
Torsk	Filet	Lofoten	HI	
Torsk	Lever	Lofoten	HI	
Makrell	Filet	Norskehavet		Alfheim og Nilsen
Makrell	Filet	Nordsjøen	HI	
NVG Sild	Filet	Norskehavet	HI	
NVG Sild	Filet	Nordsjøen		Alfheim og Nilsen
Nordsjøsild	Filet	Nordsjøen	HI	
Krabbe	1: Innmat og 2:klokjøtt	Åkra		OBS Lagunen
Krabbe	3:Innmat og 4:klokjøtt	Hitra		Fisketorget Os
Brisling 3	Helfisk	Lysefjord		Norges Sildesalgslag
Brisling 5	Helfisk	Åkerfjorden		Norges Sildesalgslag
Oppdrettslaks 1-5	Filet	Sunnhordland	10303 Nappholmane	MT
Oppdrettslaks 6-10	Filet	Sunnhordland	Breivik	MT
Oppdrettslaks 11-15	Filet	Sunnhordland	16797 Folderøyholmen	MT
Oppdrettsørret 1	Filet	Sunnhordland	KH 21 Ystaneset 12113	MT
Oppdrettsørret 2	Filet	Sunnhordland	KH 21 Ystaneset 12113	MT
Oppdrettsørret 5	Filet		H107 Sjøtroll	Alfheim og Nilsen
Oppdrettsørret 6	Filet		H107 Sjøtroll	Alfheim og Nilsen
Oppdrettsørret 8	Filet	Hitra og Frøya	Måøydraga 12370	
Ål; 1 -10	Filet	Fanafjorden		MT T.Halsteinsen, fisker

Tabell 2.c Prøver av fiskeolje som inngår i dette prosjektet

Prøvetype	Prøvebeskrivelse	Leverandør/ Produsent	Innkjøpt hos
Marine oljer 1	Tran ; Omega -3; Vit A-D-E	Eldorado - Norgesgruppen	Lerøy mat , Galleriet
Marine oljer 2	Lofot Tran fra torsk fanget i Lofoten	Collet	Lerøy mat , Galleriet
Marine oljer 3	Naturlig TRAN av torskelever med Omega 3	Vitalift	Lidl
Marine oljer 4	Møllers Barnetrans- frukttsmak	Møller	ICA
Marine oljer 5	Møllers tran - naturell	Møller	ICA
Marine oljer 6	Apotekets tran	Nycomed	apotek
Marine oljer 7	Kaptein Sabeltann Familie tran - tutti frutti smak	Norwegian choice	OBS
Marine oljer 8	Møllers Omega – 3	Møller	OBS
Marine oljer 9	RUIS Omega - 3 Selolje	Naturkost RUI	Life Helsekost
Marine oljer 10	Eskimo - 3 kids -tutti frutti smak	Cardinova AB- Sverige	Life Helsekost

Dokumentasjon av analysekvalitet

Valideringsdata

Riktighet (tabell 3) er bestemt ved gjenfinningsforsøk etter tilsetting av standard ("spiking") for de sju PBDE kongenerne og HBCD. Dessuten analyseres SRM samt at laboratoriet deltar i ringtester. Gjenfinningsdata er rimelig nær 100% ved spiking på høyt nivå. Mange feilkilder vil da ha mindre relativ betydning.

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

Måleusikkerhet (tabell 3) er beregnet matematisk ut fra intern reproducertbarhet og fra usikkerheten til de sertifiserte SRM verdiene. Måleusikkerheten til både PBDE og HBCD ble beregnet til 40% for lavt konsentrationsnivå og 30% for middels og høyt konsentrationsnivå (tabell 4). Middels og høyt nivå er her definert ved gjenfinningsforsøk. Lavt nivå er uten "spiking" (tilsatt reagens). Senere på bakgrunn av ringtestresultater har dette blitt justert til 34% over hele måleområdet.

Kvantifiseringsgrensen (LOQ) vil variere noe fra datasett til datasett ut fra den analytiske støyen. Støyen vil variere med tiden fra siste instrumentvedlikehold og med hvor vellykket prøverensingen var. Det vil også i prinsipp være artsvariasjoner i analytisk støy. Dette er synliggjort ved ulike antall gjeldende sifre mellom tabellene i denne rapporten. Typiske nivåer er: 30 pg/g våtvekt (tilsvarer 0,030 ng/g) for PBDE-kongenerne og 5 ng/g våtvekt for HBCD. LOQ er oppgitt for hver enkelt tabell med data.

Linearitet (tabell 4) er bekreftet ut fra gjenfinningsforsøk. Det er derfor mulig at det lineære området er større enn det som her er verifisert.

Robusthet (tabell 4) er vurdert ut fra kontrollkortene for hele perioden som metoden har vært i drift.

Ringtestresultater (SLP)

NIFES har deltatt i fem ringtester i 2004, 2005 og 2006 arrangert av Qasimeme og FHI.

Prøvematrissene har vært Standardløsninger, laks, makrell, flyndre, rødspette, ørret, palmeolje, sild, torskeleverolje, sandflyndre og kveite. For de fleste forbindelsene utgjør dette 15 prøver.

Godkjenningskriteriene vi har satt opp er basert på ringtestens middelverdi og spredning (z-score), og NIFES sin oppgitte måleusikkerhet på 34%. Det siste kriteriet beregner tilsvarende z-score med

NIFES egen måleusikkerhet i nevneren ("u-score"). NIFES konkluderte følgende:

BDE-28: Godkjent: 12 av 15 prøver. Avvikene ligger over og under. Ikke systematisk.

BDE-47: Godkjent: 13 av 15 prøver. Avvikene ligger over og under. Ikke systematisk.

BDE-99: Godkjent: 12 av 15 prøver. Avvikene ligger over og under. Ikke systematisk.

BDE-100: Godkjent: 14 av 15 prøver. Avvikene ligger over og under. Ikke systematisk.

BDE-153: Godkjent: 13 av 15 prøver. Avvikene ligger over og under. Ikke systematisk.

BDE-154: Godkjent: 13 av 15 prøver. Avvikene ligger over og under. Ikke systematisk.

BDE-183: Godkjent: 4 av 5 prøver. Avviket ligger over.

Total HBCD: Godkjent: 5 av 6 prøver. Avviket ligger over.

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

Prøve ID	Kontrollprøve	Kontrollprøve + 10ng/g	Kontrollprøve + 30ng/g
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
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: 0,030 ng/g våtvekt (tilsvarer 30 pg/g) for PBDE-kongenerene og 0,5 ng/g våtvekt for HBCD (tabell 4).

Tabell 4. Valideringsdata for selektivitet, intern reproducerbarhet, måleusikkerhet, linearitet, robusthet, LOQ og LOD er gitt. Intervallet for alle forbindelsene er gitt.

Validerings parameter	Laks (kontrollprøve)	Fôr	Olje
Selektivitet	God	God	God
Intern Reproducerbarhet (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: 0,5-50 ng/g	Samme	Samme
Robusthet	God	God	God
LOQ	BDE: 30 pg/g HBCD: 0,5 ng/g	Samme	Samme
LOD	BDE: 10 pg/g HBCD: 1.7 ng/g	Samme	Samme

Resultater og diskusjon

Sild

Analyseresultatene av PBDE kongenere og sum PBDE samt innholdet av sum HBCD i sild er gitt i tabell 5.

Nordsjøsild: Etter planen skulle det være to prøver av Nordsjøsild og fire av NVG sild. To fra Norskehavet og to fra Nordsjøen. På grunn av en forsinkelse i resultater fra labben ble to andre sett med resultater, to stykker nordsjøsild, inkludert i første utgave av rapporten. Verdiene av sum PBDE varierte fra 1,2 til 2,0 ng/g v.v. med et snitt på 1,5. For 2005 prøvene (nordsjøsild) var variasjonen 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. Andelene i sum PBDE viser PBDE nr 47, 99, 100, og 154: 61%, 14%, 17% og 4%. SUM HBCD var < LOQ i alle prøvene.

NVG sild: Verdiene for sum PBDE varierte fra 0,5 ng/g v.v til 2,4 ng/g med et snitt på 1,2 ng/g. Kongenerne som bidrar mest til summen er PBDE nr 47, 99, 100, og 154 med en andel på 63%, 9%, 17%, og 6%. Det er verd å merke seg verdiene for sum HBCD som for NVG sildene ligger høyere enn Nordsjøsildene og varierer fra 0,5 ng/g v.v til 2,4 ng/g, mens verdiene i 2005 varierte fra <0,5 ng/g til 0,7 ng/g v.v. Det er for få prøver til å trekke ut informasjon om forskjeller mellom Norskehavet og Nordsjøen.

NIFES har tidligere analysert sild som del av prosjektet Miljødatabasen. Gjennomsnittsverdiene for sum PBDE i nordsjøsild var da noe høyere enn i denne undersøkelsen med henholdsvis 2,8 og 2,4 ng/g v.v. i 2003 og 2004 (www.nifes.no/sjømatdata). Men NVG-sild hadde da lavere sum PBDE med henholdsvis 1,2 og 1,1 ng/g v.v. i 2003 og 2004. I et arbeid på prosesserte sildeprodukter i 2005 utført av NIFES for mattilsynet var 2,0 ng/g v.v. den høyeste koncentrasjonen som ble funnet av sum PBDE, 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 NVG sild har mer HBCD enn nordsjøsild.

Tabell 5, Sild, Innholdet av bromerte flammehemmere i ng/g våt vekt.

Matriks	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154	BDE_183	Sum ²⁾ BDE	BDE38 1)	BDE66 1)	BDE119 1)	sum HBC D
Nrdsjøsild	0,056	1,202	0,270	0,394	0,023	0,071	<0.003	2,015	<0.003	0,056	0,003	<0.5
Nrdsjøsild	0,042	0,898	0,180	0,243	0,025	0,066	<0.003	1,454	<0.003	0,030	0,004	<0.5
Nrdsjøsild	0,043	0,771	0,184	0,180	0,018	0,049	<0.003	1,245	<0.003	0,030	<0.003	<0.5
Nrdsjøsild	0,045	0,778	0,197	0,216	0,018	0,049	<0.003	1,302	<0.003	0,033	<0.003	<0.5
Middeltall	0,05	0,91	0,21	0,26	0,02	0,06	<LOQ	1,50	<LOQ	0,04	0,00	<LOQ
Sd	0,01	0,20	0,04	0,09	0,00	0,01	<LOQ	0,35	<LOQ	0,01	0,00	<LOQ
Antall	4	4	4	4	4	4	0	4	0	4	2	0
Størst	0,06	1,20	0,27	0,39	0,02	0,07	<LOQ	2,02	<LOQ	0,06	0,00	<LOQ
Minst	0,04	0,77	0,18	0,18	0,02	0,05	<LOQ	1,24	0,00	0,03	0,00	0,00
Andel av sum (%)	3	61	14	17	1	4	0	100	0	2	0	0
NVG-Sild-NS	0,05	0,929	0,266	0,181	0,045	0,129	0,002	1,604	0,002	0,041	0,009	0,524
NVG-Sild-NS	0,08	1,391	0,455	0,172	0,037	0,095	0,002	2,231	0,002	0,097	0,014	0,990
NVG-sild-NH	0,017	0,297	0,030	0,037	<0.003	0,023	<0.003	0,404	0,011	<0.003	<0.003	2,377
NVG-sild-NH	0,018	0,296	0,029	0,032	<0.003	0,023	<0.003	0,398	0,012	<0.003	<0.003	1,644
Middeltall	0,04	0,7	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	1,2	0,0	0,1	0,0	1,4
Sd	0,03	0,53	0,21	0,08	0,01	0,05	0,00	0,91	0,01	0,04	0,00	0,81
Antall	4	4	4	4	2	4	2	4	4	2	2	4
Størst	0,08	1,39	0,45	0,18	0,04	0,13	0,00	2,23	0,01	0,10	0,01	2,38
Minst	0,02	0,30	0,03	0,03	0,04	0,02	0,00	0,40	0,00	0,04	0,01	0,52
Andel av sum (%)	4	63	17	9	4	6	0	100	1	6	1	119

1) Kongeneret er ikke omfattet av metodeakkrediteringen. 2) Verdier lavere enn LOQ er ikke inkludert i sum7 BDE
LOQ for sild er 0,003 ng/g våtvekt for hver kongener BDE og 0,5 ng/g for HBCD

Makrell

Dataene fra de fire makrellene som ble analysert er listet i tabell 6. Tallene viser forskjell i sum PBDE fra 0,7 til 2,4 ng/g v.v. med middelverdi lik 1,4 ng/g v.v. I 2005 varierte konsentrasjonen fra 1,0 til 2,5 ng/g v.v. sum HBCD hadde i to av prøvene konsentrasjoner høyere enn kvantifiseringsgrensen (LOQ) og var da til stede i nesten like stor mengde som PBDE-47. De relative mengdeforholdene for PBDE-47, -99 og -100 er: 56%, 21% og 11%. I 2005 var forholdet PBDE-47, -99, -100: 52 %, 15 % og 14 %. Tallene er relativt til sum PBDE. Tidligere tall fra analyser av makrell i et prosjekt finansiert av FHF (N=5) ga et gjennomsnitt på 1.5 ng/g v.v. og med en variasjon fra 1,3 ng/g til 8 ng/g v.v. og 25 makrell analysert i NIFES' Miljødatabasen 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/Sjømatdata).

Oppdrettslaks

Tabell 7 viser data for fem oppdrettslaks fra tre ulike anlegg. Den innbyrdes forskjellen i sum-7 PBDE er fra 0,7 ng/g v.v. til 1,6 ng/g v.v. med et snitt på 1,1 ng/g. I 2005 varierte konsentrasjonene fra 0,6 til 2,5 ng/g v.v. med snitt på 1,3 ng/g. De forbindelsene som er til stede i størst mengde er PBDE-47 (41%) fulgt av PBDE-99 (11%) og PBDE-100 (10%). Tall fra Miljødatabasen til NIFES (www.nifes.no/sjømatdata) 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. Disse prøvene er i det samme konsentrasjonsområdet, men noe lavere. Sum HBCD ble ikke kvantifisert i noen av prøvene.

Tabell 7, Ørret og laks, Innholdet av bromerte flammehemmere i ng/g våt vekt.

Matriks	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154	BDE183	sum ₇ BDE ¹	BDE138 ¹	BDE66 ¹	BDE119 ¹	sum HBCD
Ørret	0,039	0,557	0,099	0,114	0,025	0,075	0,002	0,909	0,002	0,019	0,004	0,297
Ørret	0,041	0,594	0,106	0,121	0,026	0,069	0,002	0,956	0,002	0,022	0,004	0,275
Ørret	0,044	0,730	0,129	0,143	0,026	0,072	0,002	1,144	0,002	0,026	0,006	0,310
Ørret	0,071	0,923	0,150	0,172	0,031	0,083	0,002	1,429	0,002	0,034	0,006	0,333
Ørret	0,056	1,262	0,380	0,173	0,032	0,088	0,002	1,993	0,002	0,073	0,008	0,958
Middel tall	0,050	0,813	0,173	0,145	0,028	0,077	0,002	1,286	0,002	0,035	0,006	0,435
SD	0,014	0,289	0,118	0,028	0,003	0,008	0,000	0,445	0,000	0,022	0,002	0,293
Antall	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Størst	0,071	1,262	0,380	0,173	0,032	0,088	0,002	1,993	0,002	0,073	0,008	0,958
Minst	0,039	0,557	0,099	0,114	0,025	0,069	0,002	0,909	0,002	0,019	0,004	0,275
Andel %	4	63	13	11	2	6	0	100	0	3	0	34
Laks	0,032	0,464	0,079	0,079	0,015	0,035	<0.003	0,704	<0.003	0,031	<0.003	<0.50

Tabell 7, Ørret og laks, Innholdet av bromerte flammehemmere i ng/g våt vekt.

Matriks	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154	BDE183	sum ₇ BDE ²⁾	BDE138 ¹	BDE66 ¹	BDE119 ¹	sum HBCD
Laks	0,040	0,780	0,141	0,143	0,023	0,061	<0.003	1,187	<0.003	0,050	<0.003	<0.50
Laks	0,048	1,092	0,184	0,193	0,033	0,083	0,006	1,639	<0.003	0,050	<0.003	<0.50
Laks	0,034	0,749	0,144	0,119	0,029	0,071	<0.003	1,145	<0.003	0,038	<0.003	<0.50
Laks	0,031	0,544	0,092	0,098	0,020	0,053	0,006	0,842	<0.003	0,024	<0.003	<0.50
Middel tall	0,04	0,73	0,13	0,13	0,02	0,06	0,01	1,10	<LOQ	0,04	<LOQ	<LOQ
SD	0,01	0,24	0,04	0,04	0,01	0,02	0,00	0,36	<LOQ	0,01	<LOQ	<LOQ
Antall	5	5	5	5	5	5	2	5	<LOQ	5	<LOQ	<LOQ
Størst	0,048	1,092	0,184	0,193	0,033	0,083	0,006	1,639	<LOQ	0,050	<LOQ	<LOQ
Minst	0,031	0,464	0,079	0,079	0,015	0,035	0,006	0,704	<LOQ	0,024	<LOQ	<LOQ
Andell %	3	66	12	11	2	5	1	100	0	3	0	0

2) Kongeneret er ikke omfattet av metodeakkrediteringen. 2) Verdier lavere enn LOQ er ikke inkludert i sum7 BDE
LOQ for ørret og laks er 0,003 ng/g våtvekt for hver kongener BDE og 1,0 ng/g for HBCD

Ørret

Det ble inkludert 5 oppdrettsørret i denne undersøkelsen (tabell 7). Konsentrasjonen av sum-7 PBDE varierte fra 0,9 ng/g v.v. til 2,0 ng/g v.v. og med et gjennomsnitt på 1,3 ng/g v.v. Resultatene for sum PBDE i oppdrettsørret var tilsvarende det nivået som ble funnet for oppdrettslaks. Derimot var sum HBCD høyere for ørret enn for laks. Konsentrasjonen for sum HBCD i ørret varierte fra 0,3 ng/g v.v. til 1,0 ng/g v.v. og med et gjennomsnitt på 0,4 ng/g v.v.

Villfanget kveite og oppdrettskveite

Det inngår ni villfanget kveiter og fem oppdrettskveiter i undersøkelsen. Resultatene er gitt i Tabell 8. Konsentrasjonen av sum-7 PBDE i villfanget kveite varierte fra 0,2 ng/g v.v. til 4,1 ng/g v.v. og med et gjennomsnitt på 1,5 ng/g v.v., mens resultater for oppdrettskveite varierte fra 1,4 ng/g v.v. til 2,2 ng/g v.v. med et gjennomsnitt på 1,8 ng/g v.v.. Sum HBCD er under LOQ for alle prøvene unntatt for en oppdrettskveite. Resultatene er noe overraskende fordi de ville kveitene var større enn oppdrettsfisken, og fordi det var ventet at foret har lavere nivå av disse forbindelsene enn den føden de ville fiskene spiser.

Torskelever

Data for torskene er listet i tabell 9. På grunn av at de fleste innsamlete fiskene ikke hadde rogn såkte NIFES å kompensere dette med noen ekstra prøver av torskelever ut over det som var planlagt.

Prøvene kommer fra Barentshavet (4) og Lofoten(4). Resultatene er listet i tabell 9. Summen av de sju PBDE kongenerne er i snitt 11.1 ng/g v.v. mot 9.7 i 2005 (kun en prøve). Dette er de høyeste verdiene målt i denne undersøkelsen. Variasjonsbredden er fra 2 ng/g v.v. til 40 ng/g.

Sum HBCD er 3 ng/g v.v. mot 3,6 ng/g i 2005. Dette er også høye verdier. Mengdene beregnet relativt til sum PBDE-7 er for PBDE nr 47, 100 og 154: 77%, 12% og 5%, sum HBCD tilsvarer 27% målt i samme prosentskala. I 2005 var de relative mengdene: 83 %, 9 % og 4 %. Tidligere tall for torskelever analysert ved NIFES (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 Tallene for 2005 er kun en enkeltanalyse og bør ikke tillegges stor vekt.

Torskerogn

Den ene prøven som er analysert er ikke sporbare til Barentshavet / Lofoten som forutsatt i prøvetakingsplanen. De to rognprøvene viste svært lave nivåer. Dette gjør verdiene usikre, særlig for kongenermønsteret. Sum-7 PBDE er 0,06 ng/g v.v. Kongenerprofilen er spesiell fordi den viser høy verdi for PBDE-119: PBDE-47, 100, 28, 154 og 119: 82%, 9%, 6%, 5% og 84%. Dette samsvarer ikke med den ene prøven som ble analysert i 2005. PBDE-119 er en ikke-akkreditert parameter. Sum HBCD nivået er < LOQ.

denne undersøkelsen. Levesettet til ål er slik at forhøyet eksponering via tilsig i strandsonen og i havner er sannsynlig. Det er derfor ikke uventet at ål faktisk har høye verdier. På grunn av Fanafjordens nærhet til en stor søppelfylling var lokaliteten ikke et godt valg. Usikkerhet vil være knyttet til resultatene inn til flere analytiske data foreligger. Prøvetakingen av ål og valg av lokalitet var NIFES sitt ansvar.

Brisling

To samleprøver av brisling fra henholdsvis Lysefjorden og fra Åkerfjorden er analysert (tabell 10). Sum-7 PBDE i de to prøvene var 0,95 ng/g v.v. Det er mest av PBDE-47, PBDE-99 og PBDE-100 med henholdsvis 63%, 16% og 9%. sum HBCD nivåene var <0,50 ng/g v.v. i den ene, og 0,53 ng/g i den andre prøven.

Reker

To samleprøver av reker er inkludert i denne undersøkelsen. Resultatene for PBDE og sum HBCD er gitt i tabell 10. Sum-7 PBDE var for de to prøvene henholdsvis 0,002 og 0,013 ng/g v.v. Tilsynelatende er PBDE-153 til stede i størst mengde. Men konsentrasjonene er små og måleusikkerheten er betydelig. Konsentrasjonen av sum HBCD er mindre enn LOQ.

Tabell 10: Ål, brisling og reker, innholdet av bromerte flammehemmere i ng/g våt vekt.

Matriks	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	SUM BDE-7 ²	BDE 138 ¹	BDE 66 ¹	BDE 119 ¹	sum HBCD
Ål	0,067	11,129	0,910	2,180	0,228	0,214	<0.006	14,729	<0.006	0,106	0,011	4,651
Ål	0,062	8,101	0,287	2,254	0,122	0,199	0,013	11,039	<0.006	0,130	0,016	5,601
Ål	0,028	5,444	1,136	1,422	0,127	0,149	<0.006	8,306	<0.006	0,053	0,026	3,067
Ål	0,017	2,136	0,081	0,567	0,067	0,062	<0.006	2,930	<0.006	0,014	<0.006	1,306
Ål	0,039	5,847	0,257	1,821	0,187	0,236	<0.006	8,386	<0.006	0,064	0,008	2,266
Ål	0,043	2,662	0,075	0,841	0,099	0,068	<0.006	3,788	<0.006	0,012	<0.006	2,313
Ål	0,014	4,336	0,446	2,920	0,442	0,343	<0.006	8,501	<0.006	0,020	0,007	4,295
Ål	0,022	3,842	0,182	1,695	0,207	0,352	<0.006	6,301	<0.006	0,041	0,011	2,659
Ål	0,059	4,038	0,250	0,762	0,095	0,124	<0.006	5,328	<0.006	0,055	0,006	1,812
Ål	0,021	2,748	0,109	1,014	0,076	0,137	<0.006	4,105	<0.006	0,019	<0.006	1,651
Middel tall	0,04	5	0,4	1,5	0,2	0,2	<LOQ	7,3	<LOQ	0,05	0,012	3,0
SD	0,02	3	0,4	0,8	0,1	0,1	<LOQ	3,6	<LOQ	0,04	0,007	1,4
Antall	10	10	10	10	10	10	<LOQ	10	<LOQ	10	7	10
Størst	0,067	11,129	1,136	2,920	0,442	0,352	<LOQ	14,729	<LOQ	0,130	0,026	5,601
Minst	0,014	2,136	0,075	0,567	0,067	0,062	<LOQ	2,930	<LOQ	0,012	<LOQ	1,306
Andel%	1	68	5	21	2	3	0	100	0	1	0	40
Brisling	0,029	0,609	0,153	0,087	0,019	0,058	0,003	0,958	<0.003	0,010	<0.003	<0.5
Brisling	0,032	0,586	0,158	0,090	0,023	0,064	<0.003	0,953	<0.003	0,026	<0.003	0,530
Middel tall	0,03	0,60	0,16	0,09	0,02	0,06	0,00	0,96	<0.003	0,02	<0.003	0,53
Andel%	3	63	16	9	2	6	0	100	0	2	0	55
Reker	<0.001	0,002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0,002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.2
Reker	<0.001	0,004	<0.001	<0.001	0,008	<0.001	<0.001	0,013	<0.001	<0.001	0,002	<0.2
Middel tall		0,003	<LOQ	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Andel%	0	42	0	0	117	0	0	100	0	0	0	0

1)Kongeneret er ikke omfattet av metodeakkrediteringen. 2) Verdier lavere enn LOQ er ikke inkludert i sum7 PBDE
 LOQ for ål er 0,006 ng/g våtvikt for hver kongener PBDE og 1,0 ng/g for HBCD (Innveid 5g)
 LOQ for brisling er 0,003 ng/g våtvikt for hver kongener PBDE og 0,5 ng/g for HBCD (Innveid 10g)
 LOQ for reke er 0,001 ng/g v.v. og 0,25 ng/g for HBCD. (Innveid 25g)

Hval

Fem prøver ble analysert. Resultatene er listet i tabell 11. Det var følgende produkter (produsent i parentes): "Hvalbiff - Viltkjøtt fra havet" (Karsten J.Ellingsen; 8320 Skorva), Hvalbiff; TOP 2; "Renskåret hvalkjøtt" (Hopen Fisk og Sild As; 8310 Kabelvåg), "Ferskt Hvalkjøtt" (--), "Ferskt Hvalkjøtt" (--), "Hvalkjøtt snadder"; TOP 2 (Pakket av Hopen Fisk og Sild As; 8310 Kabelvåg), "Hvalkjøtt" (Breivik).

Sum-7 PBDE varierte fra 0,1 ng/g v.v. til 1,2 ng/g v.v. med gjennomsnitt på 0,6 ng/g v.v.

Standardavviket er 0,4 ng/g. Det er liten variasjon og det er relativt lave nivåer i forhold til sild og oppdrettslaks. Kongenersammensetningen viser at PBDE nr. 47, 154, 99 og 100 utgjør henholdsvis 73%, 12%, 7% og 4% av sum PBDE. HBCD var ikke målbar i noen av prøvene (<LOQ).

Tabell 11: Hvalkjøtt, Innholdet av bromerte flammehemmere i ng/g våt vekt.													
Matriks	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	SUM BDE 7 ²	BDE 138 ¹	BDE 66 ¹	BDE 119 ¹	sum HBCD	
Hvalkjøtt	<0.001	0,099	0,015	0,009	0,004	0,015	<0.001	0,142	<0.001	<0.001	0,017	<0.2	
Hvalkjøtt	0,002	0,566	0,086	0,033	0,016	0,063	0,002	0,767	<0.001	<0.001	0,002	<0.2	
Hvalkjøtt	0,005	0,889	0,192	0,049	0,025	0,072	0,001	1,233	<0.001	0,002	0,005	0,27	
Hvalkjøtt	0,001	0,294	0,020	0,017	0,005	0,032	<0.001	0,370	<0.001	<0.001	0,002	<0.2	
Hvalkjøtt	0,003	0,227	0,040	0,020	0,009	0,030	0,002	0,330	<0.001	<0.001	0,007	<0.2	
Middeltall	0,003	0,4	0,07	0,03	0,012	0,04	0,002	0,6	<LOQ	<LOQ	0,007	<LOQ	
Standard avvik	0,001	0,3	0,07	0,02	0,009	0,02	0,000	0,4	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	
Antall	4	5,0	5,00	5,00	5,000	5,00	3,000	5,0	<LOQ	1,000	5,000	1,00	
Størst	0,005	0,9	0,19	0,05	0,025	0,07	0,002	1,2	<LOQ	0,002	0,017	0,270	
Minst	<LOQ	0,10	0,01	0,01	0,004	0,02	0,001	0,1	<LOQ	<LOQ	0,0	<LOQ	
Andel (%)	0	73	12	4	2	7	0	100	0	0	1	0	
1)Kongeneret er ikke omfattet av metodeakkrediteringen. 2) Verdier lavere enn LOQ er ikke inkludert i sum7 PBDE LOQ for hvalkjøtt er 0,001 ng/g våtvikt for hver kongener PBDE og 0,2 ng/g for HBCD (Innveid 25g)													

Tunfisk

Det er fem prøver av hermetisk tunfisk kjøpt i butikker i Bergensregionen som ble inkludert i undersøkelsen. Fiskene var av merkene Luxus, Nixe, Atlantic, Coop, Eldorado og King Oscar. Resultatene er listet i tabell 12. Sum-7 PBDE viser liten variasjon fra 0,005 til 0,006 ng/g v.v med et standardavvik på 0,001 ng/g v.v. Tunfisk viste seg å ha de laveste konsentrasjonene av sum-7 PBDE av prøvene som ble inkludert i denne undersøkelsen. Det er mest av PBDE-47 og fulgt av PBDE-99. Andelsmengdene er henholdsvis 68% og 32%. PBDE-66 inngår ikke i vår "sum-7" PBDE. Mengden PBDE-66 er 22% relativt til summen. HBCD var ikke til stede i målbare mengder i noen av prøvene.

Tabell 12: Tunfisk, Innholdet av bromerte flammehemmere i ng/g våt vekt.

Matriks	PBDE2 8	PBDE4 7	PBDE9 9	PBDE10 0	PBDE15 3	PBDE15 4	PBDE18 3	SUM PBDE7 ²	PBDE138 1	PBDE66 1	PBDE11 9 ¹	sum HBCD
Tunfisk	<0.001	0,003	0,001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0,005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.2
Tunfisk	<0.001	0,004	0,001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0,006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.2
Tunfisk	<0.001	0,003	0,002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0,006	<0.001	0,001	<0.001	<0.2
Tunfisk	<0.001	0,005	0,002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0,006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.2
Tunfisk	<0.001	0,003	0,002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0,006	<0.001	0,001	<0.001	<0.2
Middeltall	<LOQ	0,004	0,002	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	0,001	<LOQ	<LOQ
SD	<LOQ	0,001	0,001	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,001	<LOQ	0,000	<LOQ	<LOQ
Antall	<LOQ	5	5	0	0	0	0	5	0	2	0	0
Størst	<LOQ	0,005	0,002	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	0,001	<LOQ	<LOQ
Minst	<LOQ	0,003	0,001	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,005	<LOQ	0,001	<LOQ	<LOQ
Andel(%)	0	68	32	0	0	0	0	100	0	22	0	0
1)Kongeneret er ikke omfattet av metodeakkrediteringen. 2) Verdier lavere enn LOQ er ikke inkludert i sum7 PBDE LOQ for tunfisk er 0,001 ng/g våtvekt for hver kongener PBDE og 0,2 ng/g for HBCD (Innveid 25g)												

Marine oljer

Tabell 13 og 14 viser identiteten til oljene. Tabell 13 viser analyseresultatene. Nivåene i 2006 var høyere enn nivåene i 2005. I 2006 varierte verdiene av sum-7 PBDE fra 0,2 ng/g olje til 10.0 ng/g. Gjennomsnittet er 4,9 og standardavviket er 2,7 med variasjonsbredde fra 0,2 til 10 ng/g v.v. I 2005 fordelte oljene seg på to i grupper. To av prøvene hadde en sum-7 PBDE mellom 5 og 6 ng/g olje, mens de fire øvrige har et innhold mellom 0,1 og 0,5 ng/g olje. Sum HBCD er i 2006 3,4 med variasjonsbredde fra <LOQ til 4,2 ng/g v.v. Standardavviket er 0,5 ng/g. Middeltallet er 69% relativt

til sum-7 PBDE. Dette er høyere enn PBDE-47 som normalt er den dominerende forbindelsen i marine prøver.

Kongenermønsterne

Mengdefordelingen av PBDE-7 kongenerne viser i rangert rekkefølge sum PBDE nr 47, nr 100 og nr 154, med henholdsvis 65%, 14% og 13%. I 2005 var det mest av PBDE-47 (83 %) fulgt av PBDE-99 (9 %). I gjennomsnitt var sum-7 PBDE i 2005 på 2,0 ng/g olje. HBCD konsentrasjonen var i 2005 under kvantifiseringsgrensen i alle oljene. Det er rimelig å tro at de lave nivåene i fire oljer i 2005 skyldes rensing.

I førprogrammet 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 renset og er på linje med de høye funnet i dette prosjektet.

Tabell 13: Marine oljer, Innholdet av bromerte flammehemmere i ng/g våt vekt.

Journ. Nr. ³	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	PBD E154	PBDE 183	SUM BDE ²	BDE 138 ¹	BDE 66 ¹	BDE 119 ¹	sum HBC D
764-1	0,057	1,946	0,890	0,586	0,296	0,833	<0.012	4,609	<0.012	0,036	0,090	2,68
764-2	0,173	5,489	0,142	0,896	<0.012	0,573	<0.012	7,274	<0.012	0,092	0,126	4,23
764-3	0,169	6,820	0,215	1,521	<0.012	1,320	<0.012	10,046	<0.012	0,099	0,117	3,11
764-4	0,077	3,300	0,316	0,733	0,099	0,665	<0.012	5,189	<0.012	0,128	0,066	3,16
764-5	0,063	2,706	0,116	0,620	0,022	0,468	<0.012	3,995	<0.012	0,064	0,085	3,56
764-6	0,050	4,444	0,179	0,884	<0.012	0,563	<0.012	6,120	<0.012	0,089	0,082	3,64
764-7	0,095	3,674	0,177	0,789	0,025	0,717	<0.012	5,478	<0.012	0,044	0,064	<2.0
764-8	<0.012	0,979	0,257	0,429	0,041	0,366	<0.012	2,072	<0.012	0,021	0,039	<2.0
764-9	<0.012	2,474	0,848	0,281	0,199	0,131	<0.012	3,934	<0.012	0,027	0,034	<2.0
764-10	<0.012	0,067	0,057	0,034	<0.012	<0.012	<0.012	0,158	<0.012	<0.012	<0.012	<2.0
Middelt all.	0,10	3,2	0,3	0,7	0,1	0,6	<LOQ	4,9	<LOQ	0,07	0,08	3,4
SD	0,05	2,0	0,3	0,4	0,1	0,3	<LOQ	2,7	<LOQ	0,04	0,03	0,5
Antall	7	10	10	10	6	9	<LOQ	10	<LOQ	9	9	6
Størst	0,17	6,8	0,9	1,5	0,3	1,3	<LOQ	10,0	<LOQ	0,13	0,13	4,2
Minst	<LOQ	0,07	0,06	0,03	<LOQ	0,1	<LOQ	0,2	<LOQ	0,02	0,03	<LOQ
Andel (%)	0	65	7	14	2	13	0	100	0	1	2	69
1)Kongeneret er ikke omfattet av metodeakkrediteringen. 2) Verdier lavere enn LOQ er ikke inkludert i sum7 PBDE LOQ for fiskeolje er 0,012 ng/g våtvekt for hver kongener PBDE og 2,0 ng/g for HBCD (Innveid 2,5g)												
3) Se tabell 14 for identiteten til oljen												

Tabell 14, Identiteten til de marine oljene

J.nr.	Merket	Produsent	Emballasje
06-764-1	Tran - omega 3	Eldorado	Plast
06-764-2	Lofot tran	Collet	Glass
06-764-3	Naturlig tran	Vitalift	Glass
06-764-4	Møllers barnetrans	Møller	Glass
06-764-5	Tran naturell	Møller	Glass
06-764-6	Apotekets tran	Nycomed	Glass
06-764-7	Kaptein Sabeltann familietran	Norwegian choice	Plast
06-764-8	Møllers omega 3	Møller	Glass
06-764-9	RUIS omega 3 selolje	Naturkost Rui	Plast
06-764-10	Eskimo 3 kids	Cardinova	Glass

Tabell 15 oppsummerer kongenermønstrene fra alle tabellene. Figur 1 er en grafisk fremstilling av de dataene i tabell 15 som inngår i PBDE-7.. Figuren viser at tunfisk og torskerogn har de mest atypiske mønstrene. Men for torskerogn er dette basert kun på en enkelt analyse, så en skal ikke legge for mye vekt i denne observasjonen. Tabellen viser at tunfisk har høyest verdi av alle for PBDE nr 99 og 66. Disse inngår ikke i figuren. Dette mønsteret avviker klart fra de andre. Kun seks av prøveslagene har nevneverdig HBCD konsentrasjoner, men for disse er denne parameteren en viktig del av mønsteret. Figuren bekrefter at PBDE 47 er den dominerende PBDE forbindelsen i alle disse prøveslagene.

	BDE2 8	BDE4 7	BDE9 9	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	Sum BDE- 7 ¹	BDE 138	BDE 66	PBDE 119	sum HBCD
Oljer	0,0	65,3	6,5	13,9	2,3	12,8	0,0	100	0,0	1,4	1,6	69,5
nordsjøsil d	3,1	60,7	13,8	17,2	1,4	3,9	0,0	100	0,0	2,5	0,2	0,0
NVG-sild	3,5	60,5	18,8	9,2	2,1	5,8	0,1	100	0,1	3,6	0,6	39,5
Kveite-V	2,4	79,4	4,9	8,5	1,8	3,5	0,0	100	0,0	1,3	0,6	0,0
Kveite-O	3,0	68,8	11,2	10,5	1,6	4,9	0,0	100	0,0	2,7	0,4	0,0
Ørret	3,9	63,2	13,4	11,2	2,2	6,0	0,2	100	0,1	2,7	0,4	33,8
Laks	3,3	65,7	11,6	11,4	2,2	5,5	0,5	100	0,0	3,5	0,0	0,0
Makrell	4,6	56,2	21,0	10,5	2,1	5,3	0,3	100	0,2	6,1	2,6	53,2
Brisling	3,2	62,5	16,2	9,3	2,2	6,4	0,0	100	0,0	1,9	0,0	55,5
Ål	0,5	68,5	5,1	21,1	2,2	2,6	0,0	100	0,0	0,7	0,2	40,3
Tunfisk	0,0	68,5	31,5	0,0	0,0	0,0	0,0	100	0,0	21,6	0,0	0,0
Hvalkjøtt	0,5	73,0	12,4	4,5	2,0	7,5	0,3	100	0,0	0,0	1,2	0,0
Torskele ver	4,6	77,4	0,9	11,7	0,3	5,2	0,1	100	0,0	1,3	0,9	27,0
Torske rogn	6,1	87,3	0,0	0,0	0,0	4,8	1,8	100	0,0	0,0	87,3	0,0

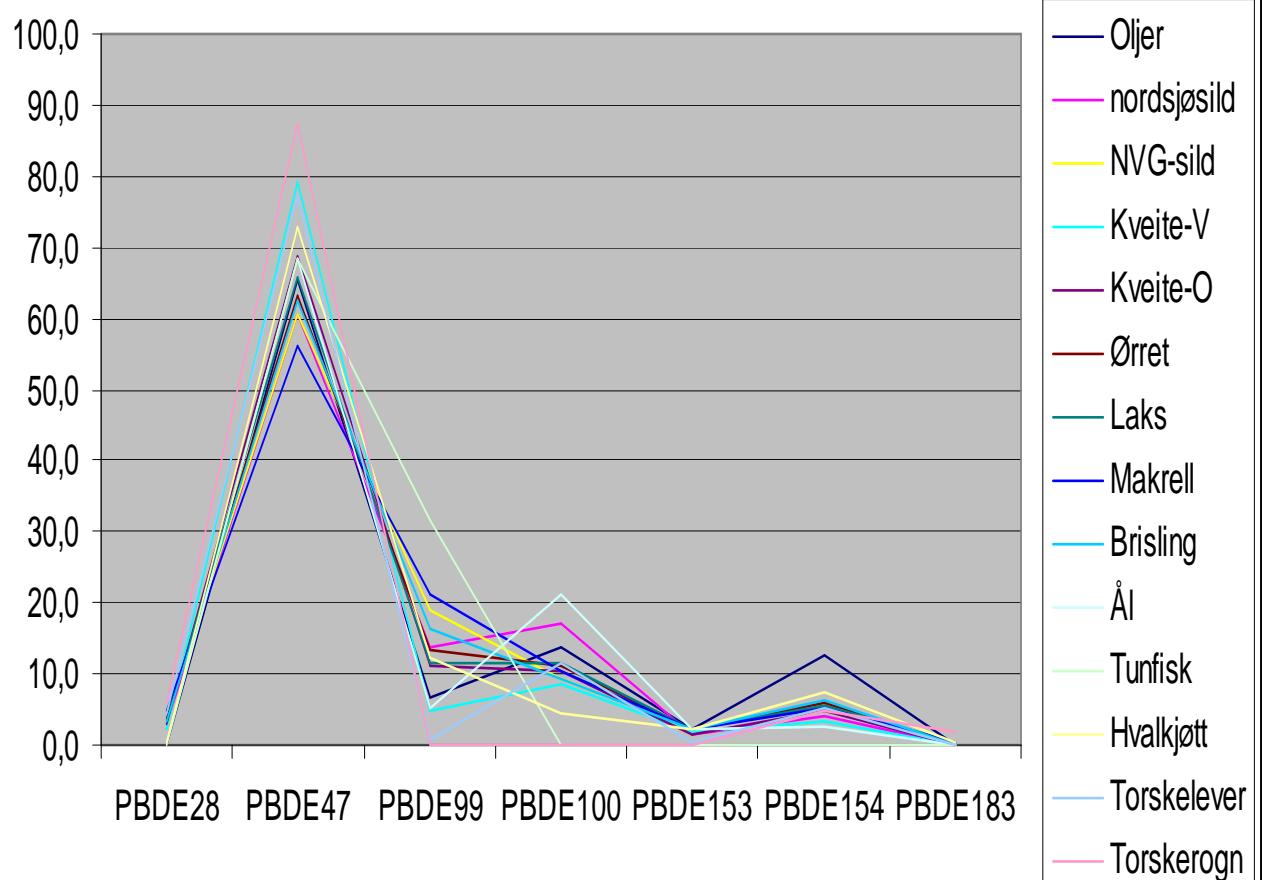
¹⁾ SUM PBDE-7 består av PBDE nr 28, 47, 99, 100, 154, 153 og 183. Følgende inngår ikke: sum HBCD, PBDE nr 138, 66 og 119. Men disse er likevel angitt relativt til sum PBDE-7 for å ha samme mengdeskala.

Sammenligning av nivåene mellom prøveslagene

Rangering av prøvene etter sum PBDE-7 gir i fra høy til lavere verdi denne rekkefølgen: Torskelever, ål, oljeprøvene, NVG-sild, kveite (oppdrett), nordsjøsild, kveite (vill), makrell, ørret, brisling, laks, hval, krabbe, reker og til sist tunfisk.

En tilsvarende rangering etter sum HBCD gir denne rekkefølgen: Oljene, ål og torskelever, makrell og NVG-sild, ørret og krabbe. Resten lå under LOQ. Denne rangeringen er i absolutte mengder mens i figur 1 er alle grafene skalert til 100% sum PBDE-7. Figur 1 viser derfor de relative mengdene.

Kongenermønster PBDE-7



Konklusjon og oppsummering

Det ble samlet inn prøver av NVG-sild, nordsjøsild, krabbe, oppdrettsørret, makrell, oppdrettslaks, vill og oppdrettet kveite, tunfisk, ål, brisling, reker, torskerogn og torskelever, hvalkjøtt, og marine oljer.

Prøvene er samlet fra havområdene rundt Norge, fra norske fjorder og fra oppdrettsanlegg og det er også kjøpt inn prøver i butikker i Bergensområdet. Det er langt flere prøveslag i 2006 enn i 2005, men fortsatt få fisk av hver art. Totalt sett er prøvesankingen god spredt geografisk og tidsmessig, men ikke for den enkelte art. Likevel er individvariasjonen betydelig større enn den analytiske usikkerheten.

Disse faktorene gjør middeltallene usikre. Tallene må leses som kun et anslag av nivået i populasjonen. Det er likevel verd å merke seg at tallene fra flere års undersøkelse stemmer godt overens. Over tid vil selv begrensede undersøkelser som dette bygge opp pålitelig informasjon.

Det er en variasjon i kongenermønsteret mellom de ulike fiskeslagene. Dette gjelder selv for nærliggende arter som nordsjøsild og NVG sild. PBDE-47 er den dominerende PBDE forbindelsen i alle prøvene. I enkelte arter er sum HBCD omtrentlig like stor, men nivået av denne er ellers lav for de fleste av de undersøkte prøveslagene. Oljeprøvene viste høyere verdier i prøvene fra 2006 enn i prøvene fra 2005.

Rangering av innholdet av BFH i disse fiskeslagene målt som sum-7 PBDE gir i fra høy til lavere verdi denne rekkefølgen: Torskelever, ål, oljeprøvene, NVG-sild, kveite (oppdrett), nordsjøsild, kveite (vill), makrell, ørret, brisling, laks, hval, krabbe, reker og til sist tunfisk.

En tilsvarende rangering etter sum HBCD innholdet gir denne rekkefølgen: Oljene, ål og torskelever, makrell og NVG-sild, ørret og krabbe. Resten lå under LOQ. Denne rangeringen er i absolutte mengder. Derimot, i figur 1 er alle grafene skalert til 100% sum PBDE-7. Figur 1 viser derfor de relative mengdene av kongenerne.

Resultatene fra filet (2005), rogn og lever av torsk stemmer med den generelle observasjonen at PBDE og HBCD er lipofile forbindelser. Nivåene er lave i filet fra magre fiskeslag. Eksponeringen vi får av å spise filet fra disse fiskeslagene er liten. Fettet, og de organiske miljøgiftene er da samlet i leveren. Siden fiskeolje utvinnes fra leveren vil det for noen anvendelser være riktig å rense oljen. Rogn har lave verdier og tilsynelatende et sterkt avvikende kongenermønster. Men dette er basert på et lite datasett.

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.
Overvakingsprogram for førvarer 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)

