



Basisundersøkelse av fremmedstoffer i Norsk Vårgytende Sild



Sylvia Frantzen, Amund Måge og
Kåre Julshamn

15. januar 2009

N I F E S

NASJONALT INSTITUTT
FOR ERNÆRINGS- OG
SJØMATFORSKNING

Nasjonalt institutt for ernærings- og sjømatforskning

Adresse: Postboks 2029 Nordnes, 5817 Bergen, Norway

Telefon: +47 55 90 51 00 **Faks:** +47 55 90 52 99

E-post: postmottak@nifes.no

Forord

Denne rapporten presenterer resultater fra den første basisundersøkelsen på fremmedstoffer i fisk fra norske fiskeriområder. Et omfattende materiale på 800 prøver av sild har blitt samlet inn, opparbeidet og analysert for en rekke stoffer.

Undersøkelsen er ledet av NIFES og er gjort mulig med midler fra Norges Sildesalgslag, Fiskeri- og kystdepartementet og Fiskeri- og havbruksnæringens forskningsfond. Havforskningsinstituttet har stått for all innsamling av prøver med sine fartøyer, samt veiing, måling og kjønns- og aldersbestemming av fisken.

Prøvene ble registrert og opparbeidet for analyse ved NIFES' prøvemottak, ledet av Eva Torgilstvedt frem til høsten 2007 og senere Elin Kronstad. Bestemmelse av fettinnhold ble utført ved Laboratoriet for næringsstoffer ledet av Annbjørg Bøkevoll.

Fremmedstoffanalysene har blitt gjort ved Laboratoriet for fremmedstoffer, under ledelse av Annette Bjordal. Berit Solli, Siri Bargård, Jorun Haugsnes, Tonja Lill Eidsvik, Edel Erdal og Laila Sedal har stått for metallbestemmelsene, mens Dagmar Nordgård, Karstein Heggstad, Tadesse T. Negash, John Nielsen, Pablo Cortez, Kari Breistein Sele og Kjersti Pisani har utført analysene knyttet til PCB, dioksiner og bromerte flammehemmere. Det er en rekke avanserte analysemetoder som har blitt benyttet, og analysene har krevd mye tid og krefter. Vi takker alle som har bidratt for en fantastisk innsats for å få ferdigstilt prosjektet.

Bergen, 15. januar 2009

Sylvia Frantzen

Amund Måge

Kåre Julshamn

Innhold

Forord	3
Sammendrag	5
Innledning	6
Materiale og metoder	8
<i>Innsamling og opparbeiding av prøver</i>	8
<i>Analyser</i>	9
Bestemmelse av totalt fettinnhold med etylacetat-metode (NIFES metode nr. 091)..	9
Bestemmelse av metaller med ICP-MS (NIFES metode nr. 197)	10
Bestemmelse av dioksiner, furaner, non-orto PCB og mono-orto PCB ved HRGC- HRMS (NIFES metode nr. 228)	10
Bestemmelse av PCB ₇ med GC-MS	10
Bestemmelse av polybromerte flammehemmere (PBDE) ved GC-MS	11
<i>Statistisk analyse</i>	11
Resultater og diskusjon	12
<i>Fiskens alder, størrelse, vekt, kjønn og fettinnhold</i>	12
<i>Metaller og andre grunnstoffer</i>	14
Innhold av uønskede grunnstoffer; kvikksølv, kadmium og arsen.....	14
Innhold av essensielle grunnstoffer; kobber, selen, sink og jern	18
<i>Organiske miljøgifter (POPs)</i>	19
Konklusjoner	22
Referanser	23

Sammendrag

Det er et økende krav til dokumentasjon på at fisk som eksporteres er ren og trygg å spise. Basisundersøkelser, med omfattende prøvetaking og analyse av fremmedstoffer i en art fra hele utbredelsesområdet og gjennom hele livssyklusen, kan bidra til å gi denne typen dokumentasjon, og kan samtidig gi et godt grunnlag for videre overvåkning. Norsk vårgytende (NVG) sild (*Clupea harengus*) er den første arten som det har blitt gjennomført en basisundersøkelse for. Sild er blant de fiskeartene Norge eksporterer mest av, og NVG-sild er den største sildebestanden vår. NVG-sild foretar store vandringer, mellom beiteområdene i Norskehavet, overvintringsområdene utenfor Nord-Norge og gyteområdene langs Norskekysten. Disse områdene regner man for å være lite forurenset, men det finnes lite data om innholdet av fremmedstoffer i NVG-sild, med unntak av noen få analyser publisert på www.nifes.no/sjomatdata.

I perioden september 2006 til oktober 2007 ble det ved hjelp av Havforskningsinstituttets fartøyer samlet inn 800 prøver av NVG-sild fra et stort område langs Norskekysten og i Norskehavet. Prøvene besto av gyteklar fisk fra Norskehavet i januar-februar, utgytt fisk fra Norskehavet i april-juni samt fet høstsild samlet inn i september-oktober. I tillegg var det noen prøver av relativt ung sild tatt i nordlige deler av Norskehavet til ulike tider på året. Fisken ble alders-, kjønns-, lengde- og vektbestemt, og filetprøver ble analysert for fettinnhold, konsentrasjon av en rekke ulike metaller inkludert As, Cd, Hg og Pb, konsentrasjon av de organiske miljøgiftene (POPs) dioksiner og dioksinlignende PCB, PCB7 og PBDE. Det var ingen av de stoffene EU har øvre grenseverdier for (Cd, Hg, Pb, dioksiner og dioksinlignende PCB) som oversteg grenseverdiene. Også de øvrige forbindelsene fantes i konsentrasjoner som var lave sammenlignet med tidligere resultater fra www.nifes.no/sjomatdata. På tross av lave nivåer var det forskjeller i konsentrasjon mellom ulike grupper av sild avhengig av alder, gytesyklus og fødestatus. Dette gjaldt spesielt for POPs, der gyteklar sild fanget langs Norskekysten hadde de høyeste konsentrasjonene og utgytt sild og ungsild hadde de laveste konsentrasjonene. Ved fremtidig overvåkning bør det fokuseres på de områdene der risikoen er størst for å få forhøyede konsentrasjoner av POPs, det vil si at det bør tas prøver langs Norskekysten før gyting, i januar-februar.

Innledning

Norsk sjømat har et omdømme som ren og av generelt høy kvalitet. At den faktisk er sunn og trygg for forbrukerne er en viktig forutsetning for norsk fiskerinæring. Samtidig stilles det stadig strengere krav til virkelig dokumentasjon på at fisk som eksporteres til andre land ikke har konsentrasjoner av fremmedstoffer som overstiger de grenseverdiene de enkelte land har satt for stoffene.

NIFES har gjennom en årrekke analysert for fremmedstoffer i stikkprøver av fisk fra norske havområder, mer eller mindre uregelmessig og med ulike arter fra år til år. Resultatene finnes allment tilgjengelig på www.nifes.no/sjømatdata. I forhold til størrelsen på fiskebestandene, utbredelsen deres og områdene det fiskes på, representerer de stikkprøvene som har blitt analysert et alt for lite materiale til å trekke konklusjoner om den faktiske tilstanden til bestandene. Det er behov for en mer grunnleggende kartlegging av innhold av uønskede forbindelser i ulike fiskebestander for å dokumentere nivået av fremmedstoffer og samtidig danne grunnlag for en målrettet overvåkning videre. Nivået av fremmedstoffer må kartlegges i alle områder der det fiskes, gjennom hele året og hele livssyklusen til arten. På den måten kan man fastslå hvor nivåene er høyest, for så å planlegge fremtidig overvåkning i områder/tid på året hvor risikoen er størst for at fisken har for høyt innhold av fremmedstoffene.

Norsk vårgytende sild (NVG-sild; *Clupea harengus*) er vår største fiskebestand, med en beregnet gytebestand i 2007 på 12 millioner tonn, og et fangstvolum på nærmere 800 000 tonn (Sandberg 2008). I 2006 ble det eksportert sild for 3 milliarder kroner til utlandet, med Russland som viktigste mottaker. Russland alene mottok en tredjedel av sildeeksporten (Eksportutvalget for fisk 2008). NVG-sild har sin utbredelse i hele Norskehavet der den beiter om sommeren, og vandrer til områdene utenfor Lofoten for å overvintre (Holst et al. 2004). Etter nyttår vandrer den videre til gyteområdene langs norskekysten før den igjen vandrer ut i havet for å beite. Oppvekstområdet til NVG-sild er i Barentshavet. Dette betyr at NVG-sild befinner seg på ulike steder til ulike tider på året, hvor den fysiologiske tilstanden varierer på grunn av ulik fødetilgang og modningsstatus i forhold til gyting. Alt dette kan påvirke hvordan innholdet av fremmedstoffer varierer. Fordi silda vandrer mye og over store områder er det lite sannsynlig at lokale forhold påvirker innholdet av fremmedstoffer i sild, men fordi den har ulik fysiologisk status avhengig av hvor den befinner seg til en bestemt tid på året, kan sild fanget i ulike områder ha ulikt innhold av fremmedstoffer.

Fremmedstoffer kjennetegnes ved at de er giftige, lite nedbrytbare og ofte oppkonsentreres i næringskjeden. Mange fremmedstoffer opphopes i dyr over tid og vil derfor finnes i økt konsentrasjon med økende alder og størrelse. Fremmedstoffer kan deles inn i uorganiske fremmedstoffer, som metaller, og organiske fremmedstoffer, som dioksiner, PCBer og bromerte flammehemmere. Metallene forekommer i et naturlig bakgrunnsnivå i naturen, men forurensning som skyldes menneskelig aktivitet er en viktig årsak til at det finnes forhøyede nivåer i mange fiskearter. Når nivået av fremmedstoffer i mat kommer over et visst nivå kan de gi helseskade ved normalt inntak. For tungmetallene kadmium (Cd), kvikksølv (Hg) og bly (Pb) har EU fastsatt øvre grenseverdier på henholdsvis 0,05, 0,5 og 0,3 mg/kg våtvekt i fisk. Arsen (As) er et grunnstoff som er giftig i uorganisk form, men i fisk foreligger det meste av arsenet som arsenobetain, som har høy LD50 og er ansett for ikke å være toksisk. Det finnes så langt ikke grenseverdier for arsen i sjømat. De stikkprøvene av sild fra norske havområder som tidligere har vært analysert for metaller har ikke vist noen nivåer av metaller som overstiger grenseverdiene. En rekke andre grunnstoffer regnes som fremmedstoffer men kan også ha positiv helsemessig betydning. Blant annet gjelder det de essensielle grunnstoffene kobber (Cu), sink (Zn), jern (Fe) og selen (Se), som det er gitt anbefalinger om inntak av (www.helsedirektoratet.no/ernaering).

De organiske fremmedstoffene (POPs), som dioksiner, PCB og bromerte flammehemmere, er for det meste menneskeskapt. Disse stoffene ble tidligere brukt i stort omfang til industrielle formål, men selv om de nå er forbudt å bruke i mange land finnes spor av stoffene fortsatt overalt i naturen. Organiske fremmedstoffer er fettløselige, og vil derfor akkumuleres mest i fettholdig vev, som i filet av fet fisk og fiskelever. Sild er relativt fet fisk, og kan derfor akkumulere relativt mye organiske fremmedstoffer i muskelvev. Sild fra Østersjøen er dokumentert å ha innhold av dioksiner som overstiger EUs øvre grenseverdi, som er 4 ng TE/kg våtvekt for dioksiner og 8 ng TE/kg våtvekt for summen av dioksiner og dioksinlignende PCB (Kiviranta et al. 2003; Parmanne et al. 2006; Karl and Ruoff 2007; Lizak et al. 2007; Koistinen et al. 2008; Pandelova et al. 2008). I tidligere analyser publisert på www.nifes.no/sjømattedata har det aldri blitt observert slike høye nivåer av dioksiner eller andre organiske fremmedstoffer i sild fra norske havområder (NVG-sild og Nordsjø-sild), men det finnes egentlig svært lite informasjon om nivået av fremmedstoffer i NVG-sild.

De områdene i Norskehavet og områdene langs kysten av midt- og Nord-Norge hvor NVG-sild fiskes er antatt å være lite forurenset, sammenlignet med for eksempel Østersjøen. Fremmedstoffer kan imidlertid transporteres over lange avstander gjennom luft eller vann (Berg et al. 2006), og ender gjerne opp ved høye breddegrader (Riget et al. 2004; Hylander and Goodsite 2006; Mergler et al. 2007).

Med mål om å gi en grundig kartlegging av innholdet av viktige fremmedstoffer i bestanden av NVG-sild, med fokus på sjømattrygghet, har det i denne basisundersøkelsen blitt samlet inn 800 filetprøver av individuelle NVG-sild fra store deler av det området der den fiskes og gjennom nesten hele året. Hver prøve har blitt analysert for en rekke metaller (inkludert Cd, Hg, Pb, As) samt dioksiner og dioksinlignende PCB (PCDD/F og dl PCB), syv ikke-dioksinlignende PCB (ICES PCB₇) samt syv polybromerte difenyletere (PBDE; bromerte flammehemmere).

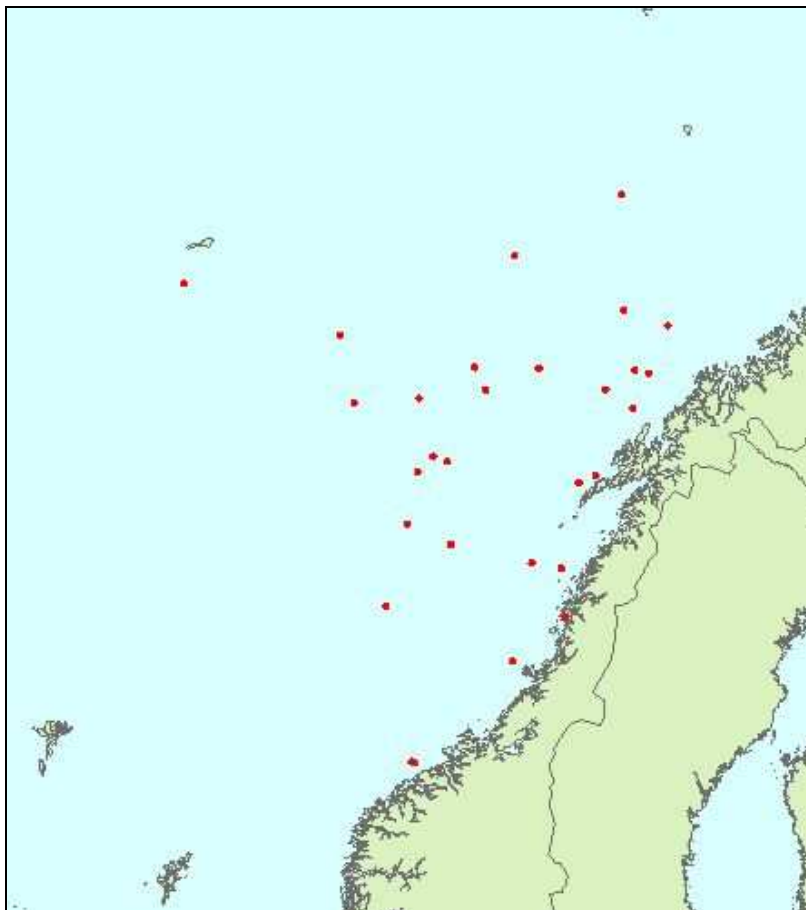
Materiale og metoder

Innsamling og opparbeiding av prøver

Prøveinnsamling ble gjennomført av Havforskningsinstituttet i perioden september 2006 til oktober 2007. Alle posisjonene som ble prøvetatt er vist i figur 1. Prøvene som ble tatt langs Norskekysten ble tatt i januar og februar 2007, mens prøver tatt ute i Norskehavet ble tatt i september 2006 og april, mai, juni, august, september og oktober 2007. Ved hver prøvetaking ble det tatt ut 25 sild, med unntak av de tre første prøvene, fra september 2006, da det ble tatt prøver av 30 og 40 individer, samt to av de siste prøvene, fra oktober 2007, da det ble tatt prøver av 50 individer (tabell 1).

Ved prøvetaking ble det for hver fisk bestemt lengde, vekt, alder og kjønn. Aldersbestemmelse ble gjort ved lesing av otolitter. Fisken ble frosset før den ble sendt/levert til NIFES.

Ved NIFES' prøvemottak ble det fra hver fisk tatt ut en filetprøve som ble homogenisert, og mesteparten ble deretter frysetørket. Tørrestoffinnholdet (g/100 g) ble bestemt ved å veie prøven før og etter frysetørking. Til forskjell fra de øvrige analysene ble bestemmelse av fettinnhold og PCB₇ gjort på vått materiale.



Figur 1. Kart over Norskehavet og Norskekysten som viser alle posisjonene (røde prikker) hvor det ble tatt prøver av NVG-sild til basisundersøkelse av fremmedstoffer.

Tabell 1. Tabell som viser antall prøver av NVG-sild som ble tatt ved hver posisjon og dato.

Stasjonsnr.	Fangstposisjon	Fangstdato	Antall prøver mottatt
1	6955N 1358E	23.09.06	30
2	6946N 0751E	25.09.06	30
3	6927N 0437E	30.09.06	40
4	6824N 1334E	16.01.07	25
5	6645N 1207E	17.01.07	25
6	6554N 1224E	24.01.07	25
7	6504N 1016E	28.01.07	25
8	6649N 1049E	29.01.07	25
9	6816N 1246E	29.01.07	25
10	6308N 0640E	06.02.07	25
11	6307N 0647E	07.02.07	25
12	6935N 1522E	27.04.07	25
13	6546N 0441E	30.04.07	25
14	6660N 0667E	04.05.07	25
15	6909N 1302E	09.05.07	25
16	7101N 1716E	13.05.07	25
17	7210N 0837E	14.05.07	25
18	7320N 1446E	18.05.07	25
19	7118N 1453E	22.05.07	25
20	7015N 00.00E	22.06.07	25
21	7015N 0830W	23.08.07	25
22	6715N 0503E	22.09.07	25
23	7014N 1028E	29.09.07	25
24	6829N 0545E	29.09.07	25
25	6811N 0508E	05.10.07	25
26	7008N 0711E	11.10.07	25
27	6826N 0626E	15.10.07	50
28	7015N 1528E	29.10.07	25
29	7012N 1613E	31.10.07	50
Totalt antall prøver			800

Analyser

Bestemmelse av total fettinnhold med etylacetat-metode (NIFES metode nr. 091)

Prinsippet for metoden er gravimetri. Prøvene ekstraheres med etylacetat, etylacetat dampes av og fett veies. Laboratoriet har deltatt på SLP (Sammenlignende laboratorieprøvninger) med metoden siden 1998 med godt resultat.

Bestemmelse av metaller med ICP-MS (NIFES metode nr. 197)

Det ble veid inn 0,20-0,25 g fra hver filetp prøve av sild til bestemmelse av metaller. Prøven ble dekomponert i ekstra ren salpetersyre og hydrogenperoksid og oppvarmet i mikrobølgeovn (Milestone-MLS-1200). Målingene ble utført med bruk av Agilent 7500c induktiv koplet plasma-massespektrometer (ICP-MS). Det ble anvendt kvantitativ ICP-MS med ekstern kalibrering (standardkurve) til bestemmelse av V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, Hg og Pb. Det ble tilsatt gull til prøveløsningene for å stabilisere kvikksølvionene. Analysemetoden baserer seg på NMKL metode 186 og (Julshamn et al. 2007) Metodens riktighet har blitt testet ved analyser av sertifisert referansemateriale (SRM) og deltagelse i ringtester, senest i en ringtest arrangert av Quasimeme i 2007. Testmaterialet besto av laksemuskel, og resultatene som ble oppnådd for metallene arsen, kadmium, kvikksølv og bly var tilfredsstillende (z-score >-2 og < 2).

Bestemmelse av dioksiner, furaner, non-orto PCB og mono-orto PCB ved HRGC-HRMS (NIFES metode nr. 228)

Testprøvene ble tilsatt tørkemiddel og ¹³C -merket internstandard før homogenisering. Fettet ble ekstrahert med heksan på ASE (Accelerated Solvent Extractor). Fettet ble rensed kromatografisk på Power Prep på kolonner pakket med henholdsvis svovelsur silica, multilayer silica, alumina og karbon.

Analysen ble utført på høyttoppløsende gasskromatograf- høyttoppløsende massespektrometer (HRGC-HRMS) med en 5 % fenylkolonne. Totalt 17 kongener av dioksiner og furaner (PCDD og PCDF) og 12 kongener av PCB ble kvantifisert ved isotopfortynning og intern standard. Konsentrasjonen av hver kongener ble regnet om til toksiske ekvivalenter, ng TE/kg våtvekt, ved å multiplisere hver kongenerkonsentrasjon med sine respektive toksiske ekvivalensfaktorer (WHO-TEF fra 1998). Ved summering av de ulike kongenerne settes konsentrasjoner <LOQ lik LOQ ("Upper bound LOQ"). Metoden har blitt testet i en ringtest ved å analysere ål (Folkehelseinstituttet, 2008) med tilfredsstillende resultat.

Bestemmelse av PCB₇ med GC-MS

To ulike opparbeidingsmetoder ble benyttet for analyse av PCB₇:

1) Egen metode for PCB₇ (NIFES metode nr. 137), der våt prøve ble tilsatt intern standard og tørkemiddel for å fjerne vann. Fettet ble ekstrahert med heksan og ekstrahert fett ble fjernet ved nedbryting med konsentrert svovelsyre i tørket kiselgel. Prosessen er automatisert og foregår på ASE 300 Accelerated Solvent Extractor.

2) Fellesmetode for opparbeiding av dioksiner og dioksinlignende PCB, PCB₇ og PBDE. Metoden følger opparbeidingsprosedyren for dioksiner og dioksinlignende PCB som beskrevet ovenfor, med intern standard for PCB₇ tilsatt.

Uavhengig av metode for opparbeiding ble bestemmelsene utført på koblet gasskromatograf/massespektrometer GC/MS. I gasskromatografen skjer den analytiske atskillelsen av de enkelte stoffene i prøven, mens massespektrometeret sørger for identifisering og mengdebestemmelse av de enkelte komponentene.

Kvantifiseringen av de ulike analytter (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180) er basert på ett-punkts kalibrering.

Metoden med opparbeiding for PCB₇ (1) har blitt testet i en ringtest ved å analysere torskeleverolje (Quasimeme, 2007) med tilfredsstillende z-score for alle PCB-kongenerne.

Bestemmelse av PCB₇ etter opparbeiding med fellesmetoden (2) har vært testet på standard referansemateriale (SRM 1588b) med tilfredsstillende resultat. Metoden har også vært testet i en ringtest ved analyse av kveitefilet (Folkehelseinstituttet, 2006), med tilfredsstillende resultat.

Bestemmelse av polybromerte flammehemmere (PBDE) ved GC-MS

To ulike opparbeidingsmetoder ble benyttet for analyse av PBDE:

1) Egen metode for PBDE (NIFES metode nr. 238): Før ekstraksjon med heksan og diklormetan ble den frysetørkede prøven tilsatt intern standard (PBDE-139). Prøven ble ekstrahert i en ASE 300 (Accelerated Solvent Extractor), og ekstraktet ble rensert for fett ved nedbrytning med konsentrert svovelsyre på silicagel.

2) Fellesmetode for opparbeiding av dioksiner og dioksinlignende PCB, PCB₇ og PBDE. Metoden følger opparbeidingsprosedyren for dioksiner og dioksinlignende PCB som beskrevet ovenfor, med intern standard for PBDE tilsatt.

Renset ekstrakt ble analysert med koblet gasskromatograf – massespektrometer (GC-MS; Thermo Quest Trace GC 200/Trace DSQ massespektrometer). Prøveløsningene ble injisert i kolonnen ved hjelp av prøveveksler (Thermo Quest CE Instruments AS 3000). Analysen på GC-MS ble gjort i SIM mode ved negativ kjemisk ionisering. Kvantifiseringen ble gjort ved hjelp av intern standard og en sekspunkts ekstern kalibreringskurve. Følgende polybromerte difenyletere (PBDE) ble bestemt: PBDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 og 186.

Metoden med egen metode for PBDE (1) er beskrevet av (Bethune et al. 2005). Metodens riktighet har blitt testet i en ringtest ved å analysere laksemuskel (Folkehelseinstituttet, 2007) med tilfredsstillende resultat for alle PBDE-kongenerne (z-score fra +0,18 til -1,2).

Resultatene oppnådd med felles opparbeidingsmetode (2) har blitt sammenlignet med den egne PBDE-metoden (1) med tilfredsstillende resultat.

Statistisk analyse

For hver stasjon (prøver av sild tatt samme tid og sted) ble det beregnet gjennomsnitt, standardavvik samt minste og største verdi for konsentrasjonene og de fysiologiske parametrene. På grunnlag av uttakssted og uttakstidspunkt, de fysiologiske parametrene, samt kunnskap om NVG-sildas vandringsmønster ble stasjonene delt inn i fire grupper; A, B, C og D.

Alle statistiske analyser ble utført ved hjelp av programvaren Statistica 8.0 (StatSoft 2008). Konsentrasjoner av fremmedstoffer i de ulike gruppene ble sammenlignet med enveis variansanalyse ("one-way ANOVA") og hierarkisk ANOVA ("Variance components and mixed model ANOVA"). Enveis ANOVA ble utført på gjennomsnittsverdiene for stasjonene.

Det ble utført korrelasjon mellom de ulike konsentrasjonene og alder og fettinnhold. For stoffer som viste klart positiv sammenheng mellom konsentrasjon og alder ble ANOVA gjennomført også etter at effekten av alder ble redusert ved å dividere konsentrasjonen med fiskens alder.

I forbindelse med alle de statistiske analysene ble det kontrollert at dataene oppfylte kravet om normalfordeling og homogene varianser.

Resultater og diskusjon

Fiskens alder, størrelse, vekt, kjønn og fettinnhold

Silda som ble samlet inn var fra tre til 16 år gammel, og veide fra 76 til 536 g med et gjennomsnitt på 276 g (tabell 2). Det var omtrent lik fordeling mellom kjønnene blant de 660 sildene som det var mulig å kjønnsbestemme.

Figur 3 viser aldersfordeling og fettinnhold i de fire ulike gruppene av sild som er fastsatt på bakgrunn av kunnskap om NVG-sildas vandringmønster, tidspunkt for prøvetaking og alder. Figur 4 viser hvor silda som ble plassert i de ulike gruppene ble fanget.

Gruppe A) *Gytemoden sild* besto av voksen sild prøvetatt ved Norskekysten i januar-februar. Dette er kjønnsmoden fisk som er under vandring til eller har kommet til gyteområdene. Fettinnhold i denne gruppen var relativt høyt, på $9,9 \pm 3,1$ g/100 g.

Gruppe B) *Utgytt sild* er fisk som ble fanget i Norskehavet (primært sørlige del) i april-mai, samt en stasjon i juni. Fettinnholdet var på bare 4,4 g/100 g, noe som skyldes at silda har gytt mens det ennå er tidlig i beiteperioden (Holst et al. 2004). Gjennomsnittsalderen i denne gruppen var noe lavere enn i gruppe A, og ingen individer var eldre enn 10 år. Dette kan trolig forklares med at silda fordeler seg ulikt avhengig av alder, der den eldste (lengste) silda befinner seg lenger vest på den tiden av året (Holst et al. 2004).

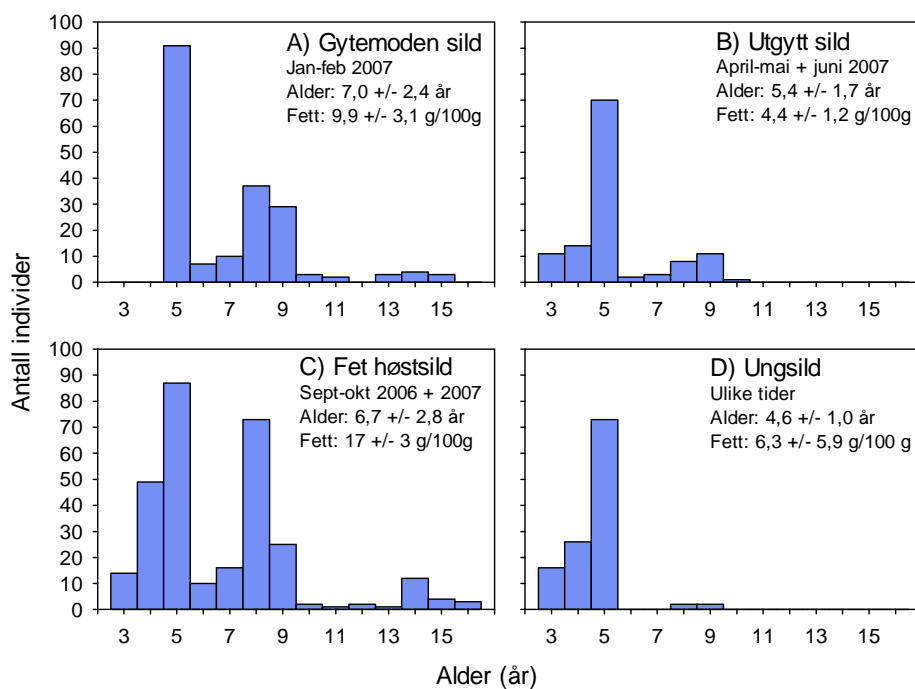
Gruppe C) *Fet høstsild* ble fanget i store deler av Norskehavet i september-oktober samt en prøve i august. På denne tida har silda beitet hele sommeren, og vi ser at fettinnholdet i denne gruppen var på hele 17 ± 3 g/100 g. Gjennomsnittsalder i denne gruppen var omtrent som i gruppe A, med $6,7 \pm 2,8$ år.

Gruppe D) *Ungsild* ble prøvetatt i den nordlige delen av Norskehavet til ulike tider på året. De hadde en gjennomsnittsalder på $4,6 \pm 1,0$ år, og bare to sild var mer enn fem år gammel. Sild har Barentshavet som sitt oppvekstområde, og det er mulig at denne gruppen relativt nylig hadde utvandret fra Barentshavet. Fettinnholdet var også relativt lavt i gruppe D, men litt høyere enn hos den utgytte silda.

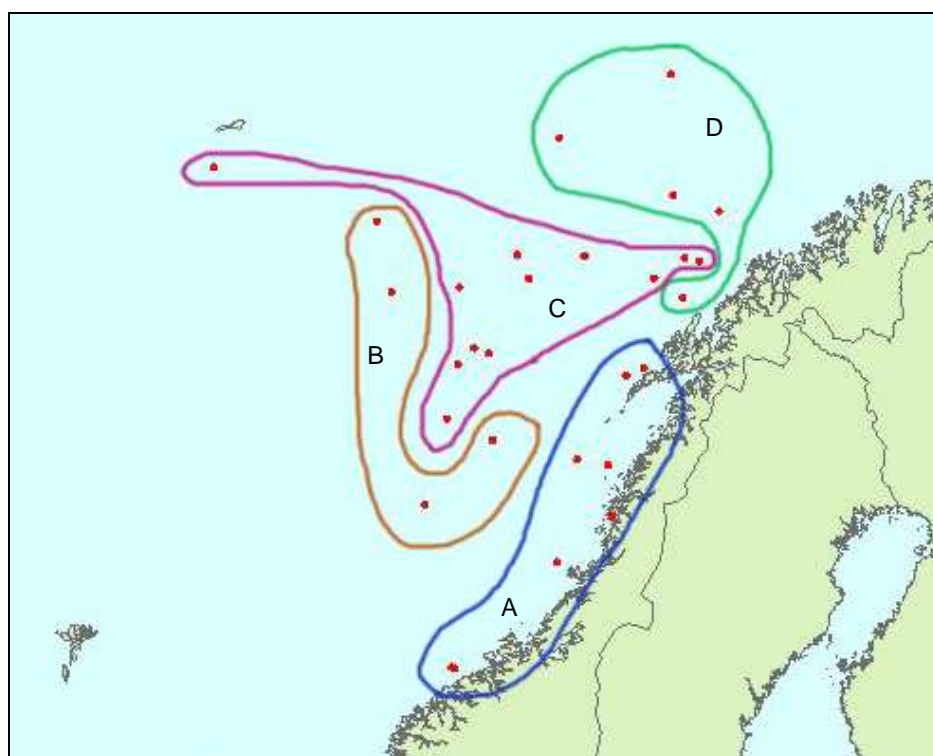
Kondisjon, gitt som vekt ved en bestemt lengde, var høyest i den fete høstsilda (Gruppe C), og avtok i løpet av vinteren frem til silda var gyteklar (Gruppe A; figur 5). Etter gyting avtok vekten enda mer, og var omtrent den samme i utgytt sild som i ungsild. Vi vet at i gyteklar sild utgjør gonadene en stor andel av vekten, selv om dette ikke ble målt her.

Tabell 2. Statistikk (antall (N), gjennomsnitt, standardavvik (sd), minste og største verdi) over sildas fysiske og biologiske egenskaper; vekt, lengde, alder og fettinnhold. Kjønnfordeling (%) er vist, der ♂ og ♀ symboliserer henholdsvis hanner og hunner.

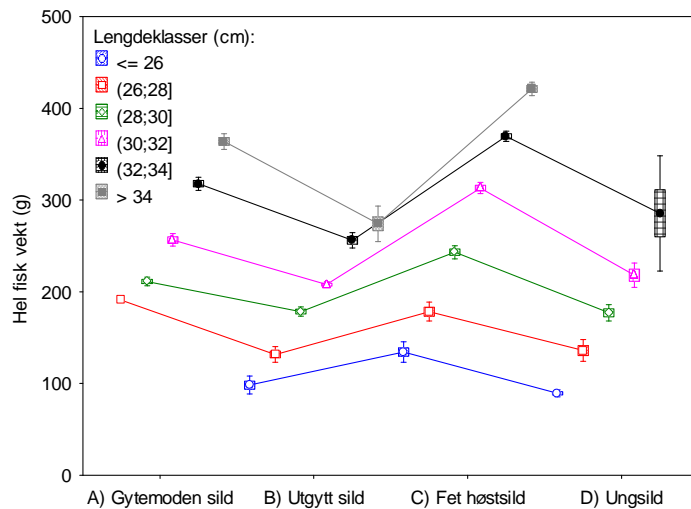
Parameter	N	snitt	sd	min	Maks
Vekt (g)	800	276	89	76	536
Lengde (cm)	800	31,4	2,6	23	38
Alder (år)	727	6,2	2,5	3	16
Kjønnfordeling (%)	660	50,5 ♂ + 49,5 ♀			
Fettinnhold (g/100g)	800	11,8	6,3	1,3	27



Figur 3 Aldersfordeling av sild i gruppe A, B, C og D med informasjon om gjennomsnittsalder (år) +/- standardavvik og gjennomsnittlig fettinnhold (g/100 g) +/- standardavvik.



Figur 4. Prøvetakingsposisjonene med prøvene av sild er gruppert som A) Gytemoden, B) Utgytt, C) Fet høstsild og D) Ungsild.



Figur 5. Kondisjon hos sild vist som "weight-at-length". Gjennomsnittsvekt i hver av gruppe A, B, C og D, fordelt på ulike lengdeklasser som vist. Standardfeil og 95 % konfidensintervall er vist.

Metaller og andre grunnstoffer

Gjennomsnitt, standardavvik samt største og minste konsentrasjon for hvert av grunnstoffene som ble bestemt er vist i tabell 3. Det var så godt som ingen konsentrasjoner av metaller (Cd, Hg, Pb) i de analyserte filetprøvene av NVG-sild som oversteg EUs øvre grenseverdier (tabell 3). Unntaket var en enkelt fisk som hadde Cd-konsentrasjon på 0,052 mg/kg våtvekt og som oversteg EUs øvre grenseverdi for Cd i fiskefilet på 0,05 mg/kg våtvekt.

For Cd hadde hele 777 av 799 fisk konsentrasjoner over kvantifiseringsgrensen på 0,003 mg/kg våtvekt. For bly (Pb) var det bare 13 fisk som hadde Pb-konsentrasjoner over kvantifiseringsgrensen (LOQ) på 0,01 mg/kg våtvekt. Også Ag, Ba, Mo og Sn var under LOQ i flesteparten av de 800 prøvene, mens Co og V var under LOQ i rundt halvparten av prøvene (tabell 3). De essensielle grunnstoffene kobber (Cu), sink (Zn), jern (Fe) og selen (Se) hadde ingen konsentrasjoner under LOQ.

Innhold av uønskede grunnstoffer; kvikksølv, kadmium og arsen

Kvikksølvkonsentrasjonen i de analyserte sildene varierte fra <0,01 til 0,40 mg/kg våtvekt, med et gjennomsnitt \pm standardavvik på $0,039 \pm 0,028$ mg/kg våtvekt. Kun en verdi var under kvantifiseringsgrensen på 0,01 mg/kg våtvekt.

Det var mistenkelig høye konsentrasjoner av kvikksølv i en av prøvene, i en rekke fisk som kom etter hverandre i nummerrekkefølgen. Dette kan skyldes en analysefeil, og derfor ble to posisjoner som ble analysert samtidig (stasjon 5 og 6; tabell 1) utelatt fra statistisk analyse av metallresultatene.

Kvikksølvkonsentrasjonen var positivt korrelert med fiskens alder (figur 6). Dette er fordi kvikksølv binder seg til muskelvev som metylkvikksølv, og fordi fisken ikke kan skille det ut øker kvikksølvkonsentrasjonen med økende alder (Clark 1992). Det var ingen sammenheng mellom kvikksølvkonsentrasjon og fettinnhold (g fett/100 g våtvekt; figur 7).

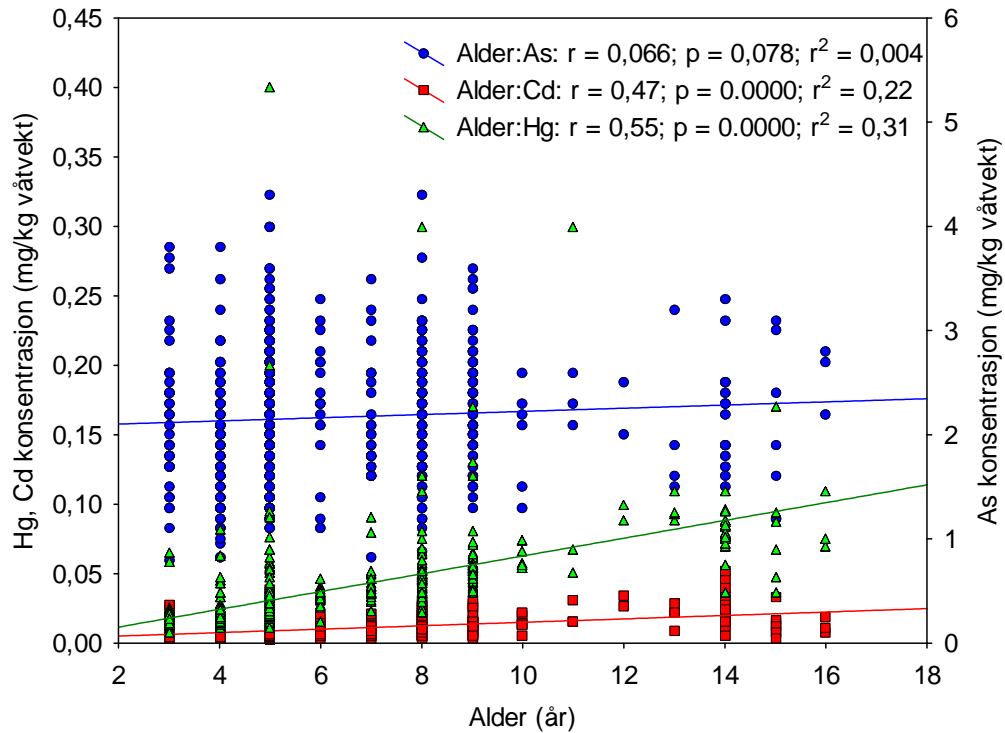
Det var ingen betydelige årstidsvariasjoner da det var store variasjoner mellom prøver, men når de fire gruppene (A gyteklar, B utgytt, C fet høstsild og D ungsild) ble sammenlignet, var det betydelig høyere Hg-konsentrasjon i den fete silda prøvetatt om høsten sammenlignet med ungsilda som ble prøvetatt både vår og høst (figur 8). Dette har mest sannsynlig sammenheng

med fiskens alder, siden høstsilda var gruppen med de eldste fiskene og gruppen ungsild inkluderte de yngste fiskene. Det var ikke betydelig forskjell i Hg-konsentrasjon mellom gyteklare, utgytte og fete sild.

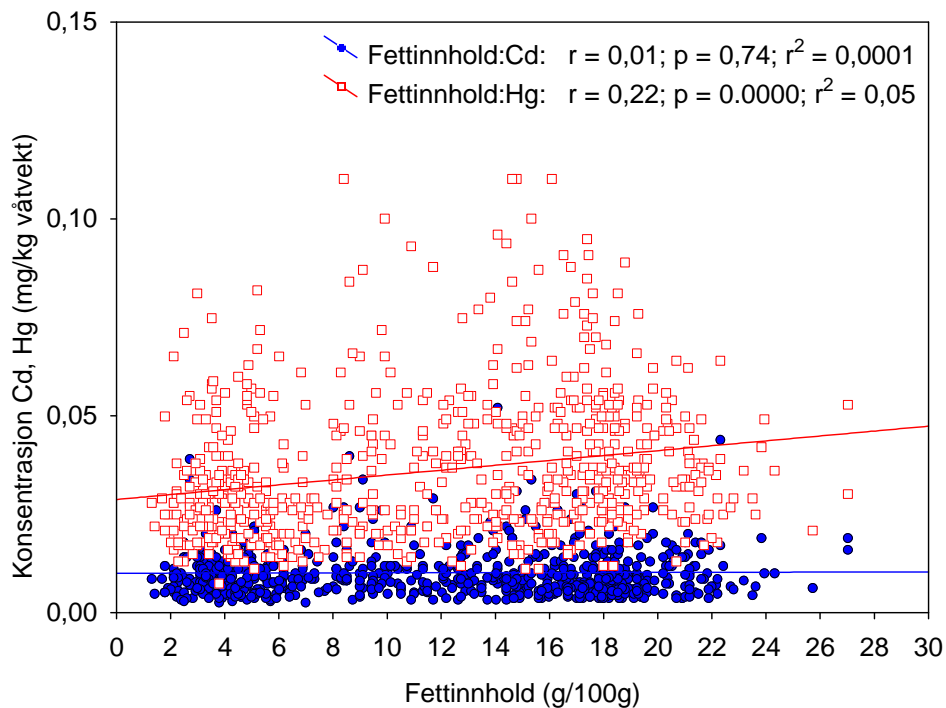
Konsentrasjonen av kadmium varierte fra <0,003 til 0,052 mg/kg våtvekt, og 22 sild hadde kadmiumkonsentrasjoner under LOQ. Gjennomsnittlig kadmiumkonsentrasjon var på 0,010 mg/kg våtvekt, og kun en enkelt sild hadde Cd-konsentrasjon over EUs øvre grenseverdi på 0,05 mg/kg våtvekt. Det var kun svak sammenheng mellom kadmiumkonsentrasjon og fiskens alder, med $r^2 = 0,22$ (figur 6), og ingen sammenheng mellom kadmiumkonsentrasjon og fettinnhold (figur 7). Det var ingen betydelige forskjeller i kadmiumkonsentrasjon mellom de ulike gruppene (figur 8).

Tabell 3. Konsentrasjoner av alle metallene det ble analysert for, gitt som gjennomsnitt, standardavvik (SD), minste og største verdi av alle prøvene (N=799). Antall prøver under LOQ er også vist, samt EUs øvre grenseverdier for Hg, Cd og Pb i filet av fisk, blant annet sild.

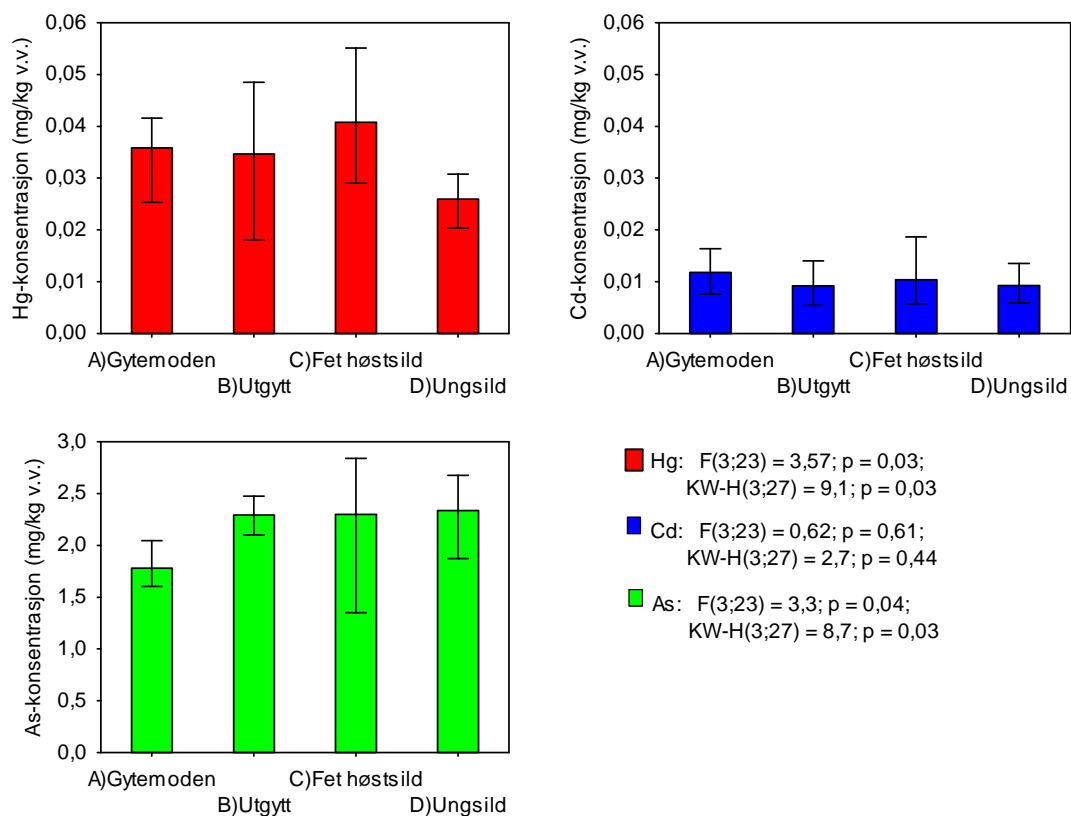
Grunnstoff	Snitt	SD	Min	Maks	Antall < LOQ	EU- grense
Cd	0,010	0,006	< 0,003	0,052	22	0,05
Hg	0,039	0,028	< 0,01	0,40	1	0,5
Pb			< 0,01	0,10	786	0,2
As	2,17	0,57	0,79	4,3	0	
Ag			<0,003	0,17 ¹⁾ (0,013)	764	
Ba			< 0,04	0,64	784	
Co			< 0,007	0,050	313	
Mn	0,34	0,10	0,14	0,85	0	
Mo	0,06	0,36	<0,008	4,3	634	
Sn			< 0,01	0,19	726	
Sr	0,88	0,38	0,23	3,7	0	
V			< 0,003	0,021	431	
Cu	1,02	0,20	0,50	2,8	0	
Zn	6,6	2,0	2,5	16	0	
Fe	12,2	2,4	7,3	26	0	
Se	0,61	0,14	0,32	1,2	0	



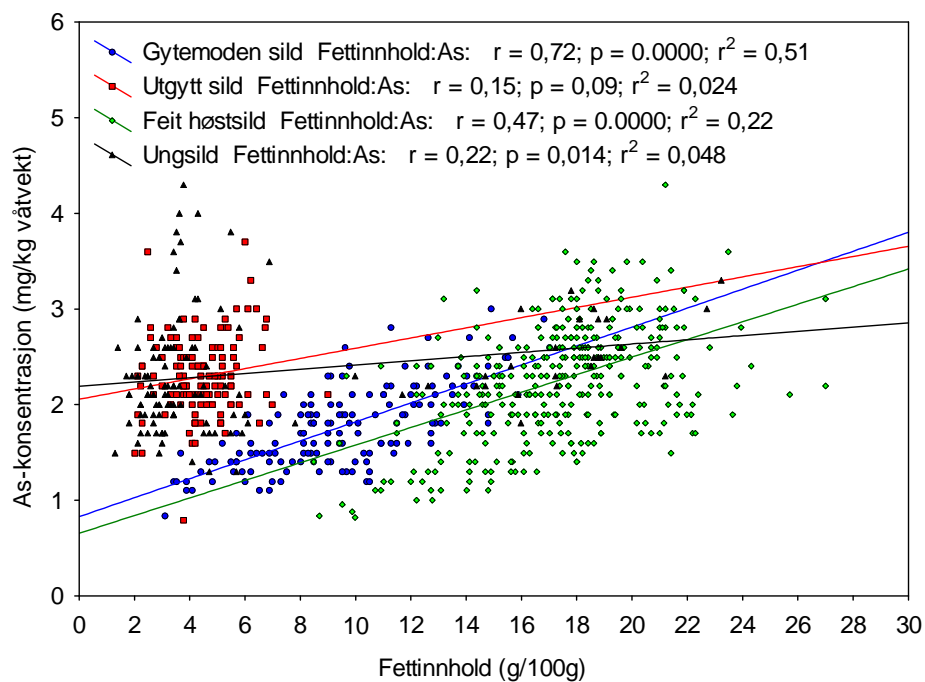
Figur 6. Korrelasjoner mellom konsentrasjon (mg/kg våtvekt) av Hg, Cd og As og sildas alder (år). As-konsentrasjon er vist på høyre akse.



Figur 7. Korrelasjoner mellom konsentrasjon (mg/kg våtvekt) av Cd og Hg og sildas fettinnhold i filet (g/100 g).



Figur 8. Konsentrasjoner av Hg, Cd og As (mg/kg våtvekt) i de ulike gruppene A) gytemoden, B) utgytt, C) fet høstsild og D) ungsild. Resultatene er vist som gjennomsnitt, \pm største og minste stasjonsgjennomsnitt. Uten jnr. 2007-469 og 2007-523. Resultat av sammenligning av gruppene med enveis ANOVA og Kruskal-Wallis ikke-parametrisk ANOVA er vist.



Figur 9. Korrelasjoner mellom konsentrasjon (mg/kg våtvekt) av As og sildas fettinnhold (g/100 g), vist for de fire ulike gruppene.

Konsentrasjonen av As varierte fra 0,79 til 4,3 mg/kg våtvekt, med et gjennomsnitt på 2,2 mg/kg våtvekt. Det er totalarsen som har blitt analysert, det vil si summen av både uorganiske og organiske former. Det er imidlertid organisk As, hovedsakelig i form av arsenobetain, som normalt dominerer i fiskefilet. Konsentrasjonen av As var betydelig lavere i gytemoden enn i utgytt sild (figur 7), noe som kan skyldes vektreduksjon slik at konsentrasjonen av As i fileten ble høyere selv om den totale mengden As var den samme. Selv om mye av nedgangen i fiskens vekt fra før til etter gyting trolig skyldtes reduksjon i gonadevekt, var det trolig også betydelig nedgang i filetvekt ettersom gjennomsnittlig fettinnhold i fileten ble mer enn halvert (figur 5).

Det var ingen sammenheng mellom As-konsentrasjon og alder (figur 6), mens det var betydelig positiv sammenheng mellom As-konsentrasjon og fettinnhold i gytemoden sild og fet høstsild (figur 8). I utgytt sild og ungsild var det ikke en slik sammenheng, fordi det var lavt fettinnhold men likevel relativt høy konsentrasjon av arsen.

Innhold av essensielle grunnstoffer; kobber, selen, sink og jern

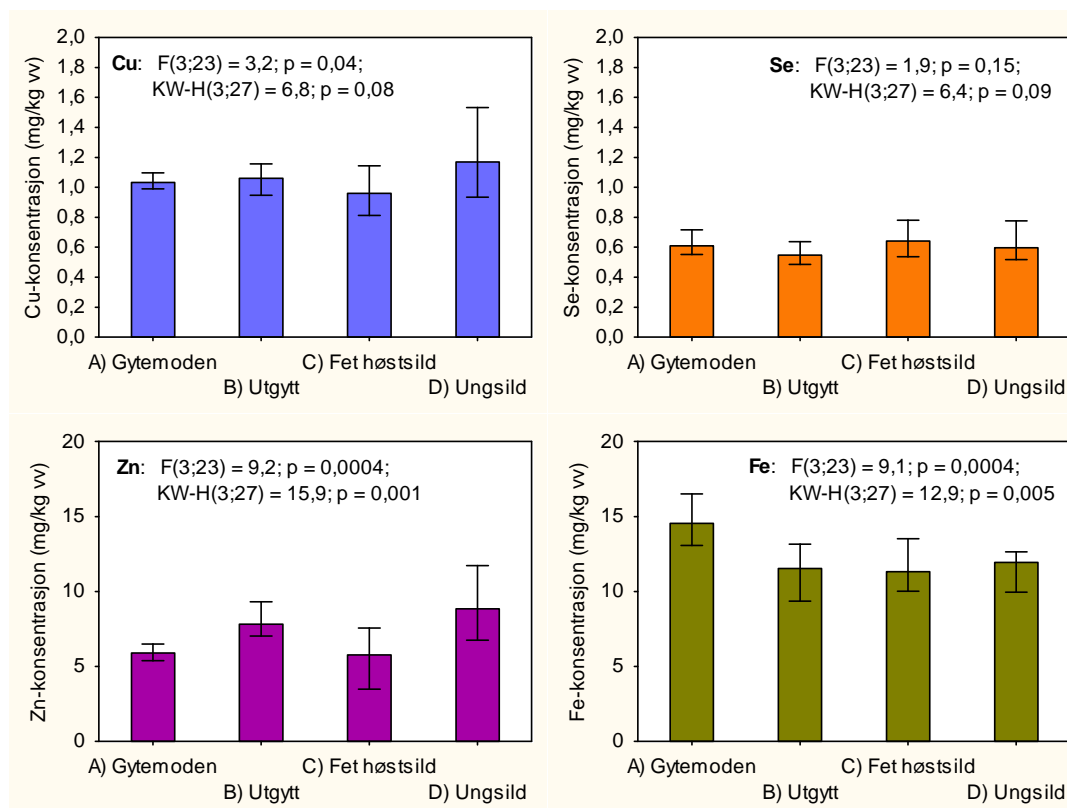
En rekke av grunnstoffene som ble bestemt er essensielle i kostholdet vårt, og for noen av de, Cu, Se, Zn og Fe er det gitt anbefalinger om inntak (www.helsedirektoratet.no/ernaering). Vi har sett litt nærmere på konsentrasjonen av disse stoffene i NVG-sild.

Gjennomsnittlig kobberkonsentrasjon i filet av NVG-sild var 1,0 mg/kg våtvekt (tabell 3), og selv om det var antydning til høyere konsentrasjon i ungsild enn i fet høstsild, så var ikke denne forskjellen signifikant (figur 10). Dagsbehovet av Cu for en voksen person er satt til 0,9 mg, og et måltid på 200 g NVG-sild vil dekke ca. 20 % av dagsbehovet.

Gjennomsnittlig selenkonsentrasjon på 0,61 mg/kg våtvekt viser at sild er blant de fiskeartene med høyest selenkonsentrasjon. Dagsbehovet er satt til 0,040 mg for kvinner og 0,050 mg for menn. For en kvinne vil dagsbehovet for selen være dekket hvis hun spiser ca. 80 g filet av NVG-sild. Det var ingen betydelige variasjoner mellom gruppene i konsentrasjon av selen, så sild er en like god kilde til selen hele året.

Når det gjelder sink, så varierte konsentrasjonen relativt mye; fra 2,5 til 16 mg/kg våtvekt. Her var det en betydelig forskjell mellom gruppene, der gytemoden sild og fet høstsild hadde gjennomsnittskonsentrasjoner på henholdsvis 5,9 og 5,7 mg/kg våtvekt, mens ungsild og utgytt sild hadde betydelig høyere gjennomsnittskonsentrasjoner med henholdsvis 8,8 og 7,8 mg/kg våtvekt. Dagsbehovet for voksne kvinner og menn er på henholdsvis 7 og 9 mg, og for en kvinne vil et måltid på 200 gram gytemoden sild dekke ca. 20 % av dagsbehovet.

Konsentrasjonen av jern varierte fra 7,3 til 26 mg/kg våtvekt, med et gjennomsnitt på 12 mg/kg våtvekt (tabell 3). Resultatene viser at NVG-sild har et høyere jerninnhold enn mager fisk (www.NIFES.no/sjomatdata). For jern var det betydelig høyere konsentrasjon i gytemoden sild enn i alle de andre gruppene (figur 10). For en kvinne i kjønnsmoden alder dekker et måltid NVG-sild på 200 g i gjennomsnitt 16 % av det anbefalte dagsbehovet på 15 mg, og spiser hun gyteklar sild får hun dekket ca. 20 %.



Figur 10. Konsentrasjoner (mg/kg våtvekt) av Cu, Se, Zn og Fe i de ulike gruppene, A) gytemoden, B) utgytt, C) fet høstsild og D) ungsild. Gjennomsnitt av alle posisjoner i hver gruppe, minste og største verdi er vist. Resultat av enveis variansanalyse og Kruskal-Wallis ikke-parametriske variansanalyse er vist.

Organiske miljøgifter (POPs)

De organiske miljøgiftene dioksiner og dioksinlignende PCB (PCDD/F og dl PCB), PCB₇ og PBDE var til stede i kvantifiserbare mengder i filet av de prøvetatte sildene (tabell 4-6). Konsentrasjonene av de ulike forbindelsene varierte på samme måte mellom gruppene, gyteklar, utgytt, høstsild og ungsild (figur 11).

Konsentrasjonen av sum dioksiner og dioksinlignende PCB (PCDD/F + dl PCB) varierte fra 0,24 til 3,5 ng TE/kg våtvekt, med et gjennomsnitt på 0,77 ng TE/kg våtvekt (tabell 4). Det vil si at ingen sild prøvetatt i denne undersøkelsen overskred EUs øvre grenseverdi for PCDD/F + dl PCB på 8 ng TE/kg våtvekt. Det var heller ingen sild som overskred grenseverdien for PCDD/F på 4 ng TE/kg våtvekt. Non-orto PCB og PCDF utgjorde størstedelen av TE, med gjennomsnittlig 0,27 og 0,29 ng TE/kg våtvekt. Konsentrasjonene av dioksiner og dioksinlignende PCB som ble funnet i denne basisundersøkelsen var i snitt lavere enn det som tidligere har vært analysert for Sjømatdata i både NVG-sild og Nordsjø-sild (www.nifes.no/sjomatdata). Det ble imidlertid funnet høyere enkeltverdier i denne undersøkelsen, noe som trolig skyldes at det tidligere har vært analysert mye færre fisk.

PCB₇ (summen av PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180) varierte i konsentrasjon fra 1,4 til 24 µg/kg våtvekt, med et gjennomsnitt på 5,0 µg/kg våtvekt. EU har ikke satt grenseverdi for PCB₇, men SFT klassifiserer forurensningstilstand basert på PCB₇ i sild, der lokaliteter med konsentrasjoner under 50 µg/kg våtvekt regnes å tilhøre klasse I, ubetydelig til lite forurenset. I Sjømatdata ligger gjennomsnittskonsentrasjonene av PCB₇ i sild på fra 6 til 13 µg/kg våtvekt, altså noe høyere. Også filet av sild fra Skottland har vist noe høyere konsentrasjoner av PCB₇ enn det vi fant i NVG-sild (Kelly and Campbell 1994).

Gjennomsnittskonsentrasjonen av PBDE (summen av PBDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) var 0,47 µg/kg våtvekt, med variasjon fra 0,09 til 3,1 µg/kg våtvekt. Dette er lavere enn i sild analysert for Sjømatdata, der gjennomsnittskonsentrasjon av PBDE har variert fra 1,1 til 2,4 µg/kg våtvekt i NVG-sild og fra 1,6 til 2,8 µg/kg våtvekt i Nordsjøsild.

Tabell 4. Konsentrasjoner av dioksiner (PCDD), furaner (PCDF), mono-orto PCB og non-orto PCB, , samt summen av dioksiner og furaner (PCDD/F), dioksinlignende PCB (dl PCB), og PCDD/F + dl PCB. Gjennomsnitt, standardavvik (SD) samt minste og største verdi for hele prøvematerialet er vist (N=797). EU-grense er vist for PCDD/F og PCDD/F + dl PCB. Enhet er ng TE/kg våtvekt, og summer er beregnet med "upperbound-LOQ".

Parameter (ng TE/kg våtvekt)	Snitt	SD	Min	Maks	EU-grense
PCDD	0,11	0,06	0,03	0,99	
PCDF	0,29	0,15	0,09	1,3	
Mono-orto PCB	0,11	0,06	0,03	0,42	
Non-orto PCB	0,27	0,12	0,07	0,83	
PCDD/F	0,39	0,21	0,14	2,3	4
dl PCB	0,38	0,18	0,10	1,2	
PCDD/F + dl PCB	0,77	0,37	0,24	3,5	8

Tabell 5. Konsentrasjoner av syv ulike PCB-kongenere, samt summen av dem som til sammen utgjør ICES PCB₇ (µg/kg våtvekt). Gjennomsnitt, standardavvik (SD) samt minste og største verdi for hele prøvematerialet er vist (N=794).

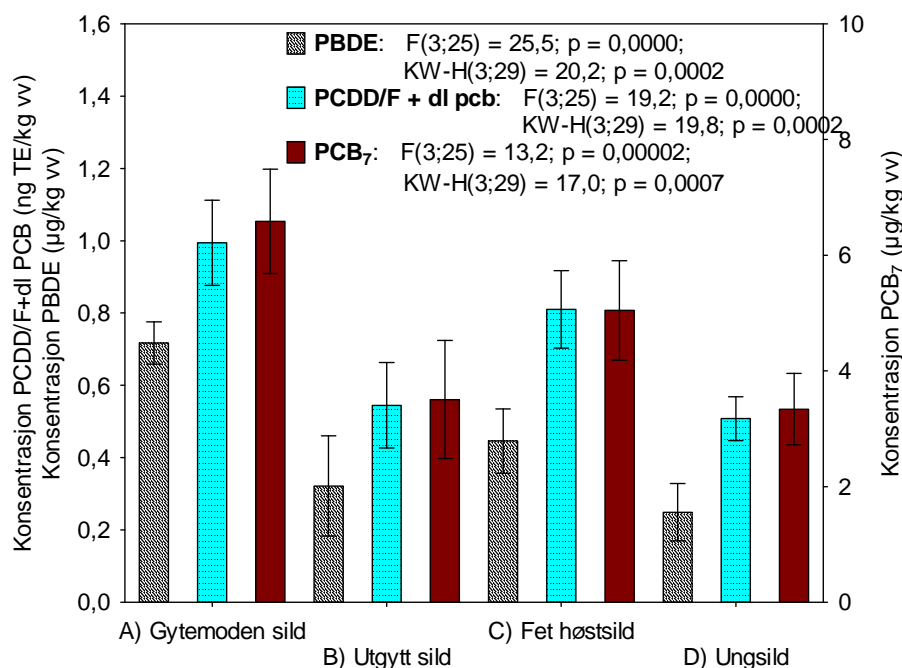
Parameter (µg/kg våtvekt)	SD	Snitt	Min	Maks
PCB 28	0,13	0,24	<0,06	1,1
PCB 52	0,28	0,57	<0,09	1,9
PCB 101	0,51	0,91	0,21	3,7
PCB 118	0,41	0,68	0,17	3,7
PCB 138	0,77	1,2	0,30	7,2
PCB 153	0,70	1,1	0,24	6,6
PCB 180	0,17	0,25	<0,15	1,7
Sum PCB ₇ *	2,8	5,0	1,4	24,0

*Sum PCB₇ beregnet med "Upper bound LOQ"

Tabell 6. Konsentrasjoner av syv ulike PBDE-kongenere, samt summen av dem som til sammen utgjør sum PBDE (µg/kg våtvekt). Gjennomsnitt, standardavvik (SD) samt minste og største verdi for hele prøvematerialet er vist (N=800).

	Snitt	SD	Min	Maks
PBDE 28	0,026	0,020	<0,003	0,25
PBDE 47	0,32	0,27	0,006	2,7
PBDE 99	0,040	0,10	<0,003	1,5
PBDE 100	0,041	0,029	<0,003	0,25
PBDE 153	0,006	0,006	<0,003	0,087
PBDE 154	0,031	0,015	<0,003	0,12
PBDE 183	0,007	0,019	<0,003	0,28
Sum PBDE*	0,47	0,35	0,091	3,1

*Sum PBDE beregnet med "Upper bound-LOQ"



Figur 11. Konsentrasjon av dioksiner og dioksinlignende PCB (PCDD/F + dl PCB; ng TE/kg våtvekt), summen av syv ulike PBDE (PBDE; µg/kg vv) og PCB₇ (µg/kg vv; høyre akse) i A) gytemoden sild, B) utgytt sild, C) fet høstsild og D) ungsild. Gjennomsnitt ± 95 % konfidensintervall for de ulike gruppene.

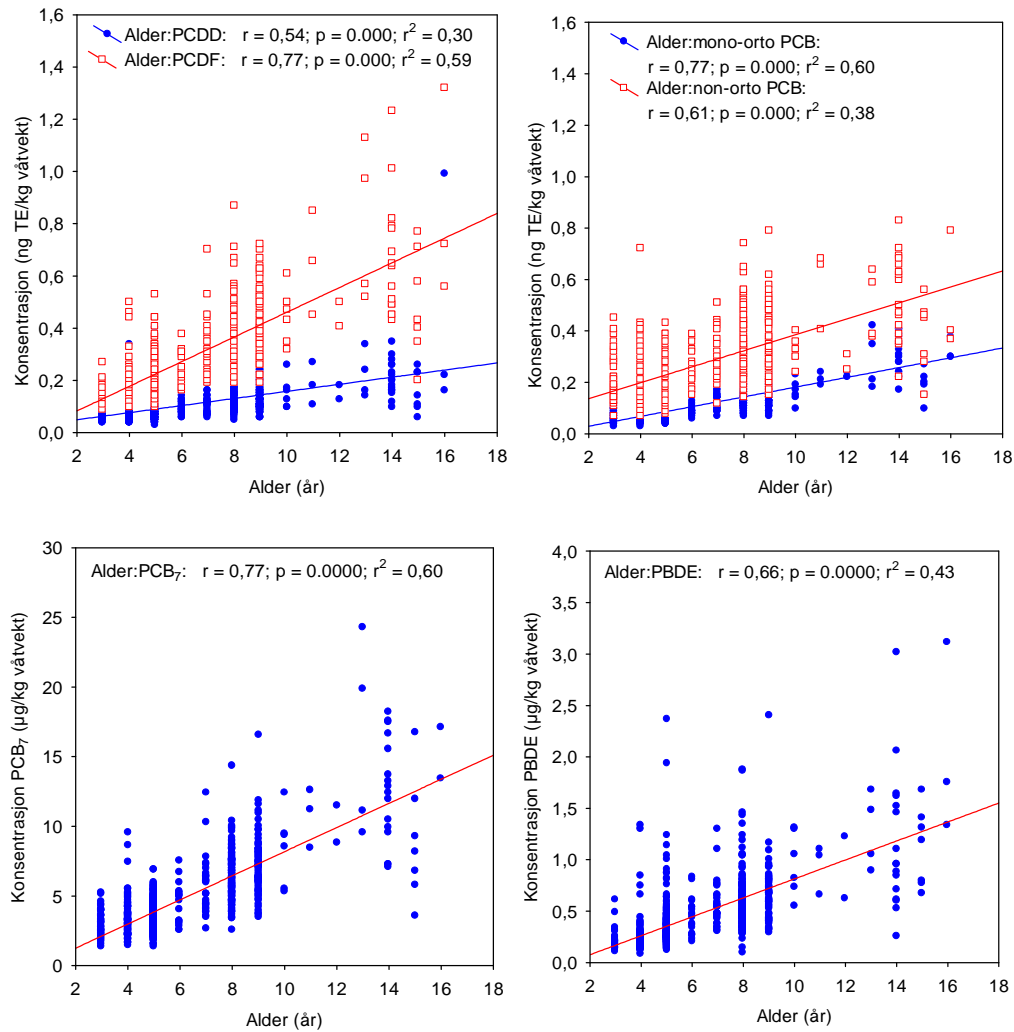
Alle de organiske miljøgiftene varierte på samme måte mellom gruppene (figur 11).

Det var betydelig forskjell mellom gruppene i konsentrasjon av alle de ulike POPs'ene, både PCDD, PCDF, non-orto PCB, mono-orto PCB, PCB₇ og PBDE (figur 11). De ulike forbindelsene varierte på samme måte, med høyest konsentrasjon i gytemoden sild, lavere i fet høstsild og lavest i ungsild og utgytt sild.

Hvis vi ser bort fra ungsilda, kan forskjellene i konsentrasjon av POPs mellom gruppene trolig forklares ved at silda tar opp miljøgifter gjennom maten i løpet av beitesesongen slik at konsentrasjonen øker fra vår til høst, og at relativt mye blir skilt ut igjen når fisken gyter slik at konsentrasjonen avtar om våren. Økningen i konsentrasjon av POPs fra fet høstsild i september-oktober til gytemoden sild i januar-februar kan skyldes at muskelmassen avtar i løpet av overvintringsperioden, sånn at det blir en oppkonsentrering av POPs uten at den totale mengden av stoffene øker.

For alle de organiske miljøgiftene var konsentrasjonen signifikant positivt korrelert med fiskens alder (figur 12), noe som skyldes at POPs skilles sent ut av kroppen og dermed bioakkumuleres over tid (Clark 1992). Tilsvarende har blitt vist for sild fra Østersjøen (Parmanne et al. 2006). Det var ingen tilsvarende sammenheng mellom disse forbindelsene og fettinnhold, selv om man kanskje skulle forvente dette ut fra at POPs er fettløselige forbindelser.

Den lave konsentrasjonen av POPs i den unge silda (gruppe D) var trolig på grunn av deres lave alder. Siden de utgytte sildene gjennomsnittlig var noe yngre enn de gytemodne kunne man kanskje forvente at alder hadde innvirkning på nedgangen i konsentrasjon av POPs ved gyting, men nedgangen var betydelig fra før til etter gyting også når konsentrasjonene var normalisert for alder. Det kan altså se ut til at en del POPs ble skilt ut før, under eller etter gyting. Trolig skjer dette fordi sild forbrenner mye muskelfett i denne perioden, slik at de fettløselige forbindelsene frigis, enten gjennom egg/melke eller på annen måte.



Figur 12. Korrelasjoner mellom konsentrasjon av de ulike organiske miljøgiftene dioksin (PCDD/F; ng TE/kg våtvekt), dioksinlignende PCB (dl PCB; ng TE/kg våtvekt), PCB₇ (µg/kg våtvekt) og PBDE (sum 7 PBDE; µg/kg våtvekt) og fiskens alder (år).

Konklusjoner

Konsentrasjonene av metaller og organiske fremmedstoffer i NVG-sild er generelt lave og under EUs øvre grenseverdier for de stoffene det finnes grenseverdier for (kadmium, kvikksølv, bly, dioksiner og dioksinlignende PCB).

For de fettløselige organiske fremmedstoffene (dioksiner og dioksinlignende PCB, PCB₇ og PBDE) var det høyest konsentrasjon i gytemoden sild prøvetatt langs Norskekysten i januar-februar.

Forskjellene mellom fisk tatt i ulike områder skyldes føde- og kjønnsmodningscyklus heller enn geografiske forskjeller i forurensning. Mye tyder på at de fettløselige organiske fremmedstoffene akkumuleres i fileten i løpet av sommerens beiteperiode, oppkonsentreres i løpet av vinterens sulteperiode, for så å bli delvis utskilt fra muskelvevet før, under eller etter gyting.

Konsentrasjon av kvikksølv, kadmium og organiske fremmedstoffer øker med økende alder hos NVG-sild.

En av hensiktene med basisundersøkelsene er å danne grunnlag for kunnskapsbasert overvåkning av våre viktigste fiskearter. Utfra disse funnene anbefaler vi at fremtidig risikobasert overvåkning av fremmedstoffer i NVG-sild skjer ved prøvetaking av sild når den befinner seg nær Norskekysten i januar-februar.

Referanser

- Berg, T., Fjeld, E. and Steinnes, E. (2006). Atmospheric mercury in Norway: Contributions from different sources. *Science of the Total Environment* 368: 3-9.
- Bethune, C., Julshamn, K. and Lundebye, A. K. (2005). A preliminary comparison of polybrominated diphenyl ether concentrations relative to lipid content and to levels of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Norwegian farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *International Journal of Food Science and Technology* 40: 143-148.
- Clark, R. B. (1992). *Marine Pollution*. Oxford, Oxford University Press 172 s.
- Eksportutvalget for fisk (2008). *Verden og vi - Med tall og fakta for hele 2007*. 31 s.
- Holst, J. C., Røttingen, I. and Melle, W. (2004). *The Herring. The Norwegian Sea Ecosystem*. Redaktør H. R. Skjoldal. Trondheim, Tapir Academic Press: 559 s.
- Hylander, L. D. and Goodsite, M. E. (2006). Environmental costs of mercury pollution. *Science of the Total Environment* 368: 352-370.
- Julshamn, K., Måge, A., Norli Skaar, H., Grobecker, K., Jorheim, L. and Fecher, P. (2007). Determination of arsenic, cadmium, mercury, and lead by inductively coupled plasma/mass spectrometry in foods after pressure digestion: NMKL Interlaboratory Study. *Journal of AOAC International* 90: 844-456.
- Karl, H. and Ruoff, U. (2007). Dioxins, dioxin-like PCBs and chloroorganic contaminants in herring, *Clupea harengus*, from different fishing grounds of the Baltic Sea. *Chemosphere* 67: S90-S95.
- Kelly, A. G. and Campbell, L. A. (1994). Organochlorine contaminants in liver of cod (*Gadus morhua*) and muscle of herring (*Clupea harengus*) from Scottish waters. *Marine Pollution Bulletin* 28(2): 103-108.
- Kiviranta, H., Vartiainen, T., Parmanne, R., Hallikainen, A. and Koistinen, J. (2003). PCDD/Fs and PCBs in Baltic herring during the 1990s. *Chemosphere* 50(9): 1201-1216.
- Koistinen, J., Kiviranta, H., Ruokojärvi, P., Parmanne, R., Verta, M., Hallikainen, A. and Vartiainen, T. (2008). Organohalogen pollutants in herring from the northern Baltic Sea: Concentrations, congener profiles and explanatory factors. *Environmental Pollution* 154(2): 172-183.
- Lizak, R., Piskorska-Pliszczynska, J., Kowalski, B., Rachubik, J., Warenik, M. and Wijaszka, T. (2007). PCDD, PCDF, and dl-PCB in baltic herring, salmon and sprat from Western Gotland basin of the Baltic Sea. *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy* 51(4): 661-666.

- Mergler, D., Anderson, H. A., Hing Man Chan, L., Mahaffey, K. R. and Murray, M. (2007). Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern. *Ambio* 36(1): 3-11.
- Pandelova, M., Henkelmann, B., Roots, O., Simm, M., Järv, L., Benfenati, E. and Schramm, K. W. (2008). Levels of PCDD/F and dioxin-like PCB in Baltic fish of different age and gender. *Chemosphere* 71(2): 369-378.
- Parmanne, R., Hallikainen, A., Isosaari, P., Kiviranta, H., Koistinen, J., Laine, O., Rantakokko, P., Vuorinen, P. J. and Vartiainen, T. (2006). The dependence of organohalogen compound concentrations on herring age and size in the Bothnian Sea, northern Baltic. *Marine Pollution Bulletin* 52(2): 149-161.
- Riget, F., Dietz, R., Vorkamp, K., Johansen, P. and Muir, D. (2004). Levels and spatial and temporal trends of contaminants in Greenland biota: an updated review. *Science of The Total Environment* 331(1-3): 29-52.
- Sandberg, P. (2008). Nøkkeltall for fiskeriene 2007. Fiskeridirektoratet.
- StatSoft, I. (2008). STATISTICA (data analysis software system), version 8.0. www.statsoft.com.