



**Vätternvårdsförbundet**

# **Miljögifter i fisk och kräftor**



**Rapport nr 101 från Vätternvårdsförbundet**



# Rapport nr 101 från Vätternvårdsförbundet

(Rapport 1-29 utgavs av Kommittén för Vätterns vattenvårds. Kommittén ombildades 1989 till Vätternvårdsförbundet som fortsätter rapportserien fr o m Rapport 30.)

Rapport	101
Framsida	Röding och kräfte. Teckningar: Röding: Liselott Öhman; kräfte: Thommy Gustavsson
Utgivare	Måns Lindell (red), Oktober 2009
Kontaktperson	Ann-Sofie Weimarsson, Telefon 036-395000, e-post: ann-sofie.weimarsson@lansstyrelsen.se
Webbplats	<a href="http://www.vattern.org">www.vattern.org</a>
Författare	Anges i respektive kapitel
Fotografier	Vätternvårdsförbundets arkiv (om inget annat anges)
Kartmaterial	Anges i respektive kapitel
ISSN	1102-3791
Upplaga	200 ex.
Tryckt på	Länsstyrelsen, Jönköping 2009
Miljö och återvinning	Rapporten är tryckt på miljömärkt papper och omslaget består av PET-plast, kartong, bomullsväv och miljömärkt lim. Vid återvinning tas omslaget bort och sorteras som brännbart avfall, rapportsidorna sorteras som papper.

© Vätternvårdsförbundet 2009



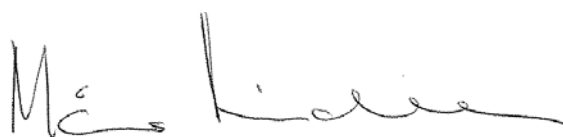
## Förord

Det ironiska med Vättern är att vattnet är så pass rent och klart att många av s k fettlösliga miljögifter ej trivs i vattenfasen utan dras till närmast ”feta objekt” som miljögiften kan hitta. I Vättern finns dessa ”fett-samlare” ofta i form av fet fisk t ex rödingen. Rödingen kan på så sätt (olyckligtvis!) fungera som en indikator för föroreningsituationen och utvecklingen av olika föroreningar i Vättern. Rödingen fiskas dessutom mycket, utgör en symbol för hela Vätterns ekosystem och är en delikatess för oss människor varför det finns ett intresse att följa miljögiftsutveckling i just röding. På grund av föroreningsinnehållet kontroller Livsmedelsverket regelbundet miljögifter i röding och har även utfärdat s.k. kostrekommendationer för hur mycket vätternfisk människan kan äta utan hälsorisk. Miljömålet för Vättern är att fisk ska kunna ätas utan kostrekommendationer d v s att miljögiftshalterna ska vara så pass låga.

På Riksmuseet i Stockholm finns en s k miljöprovbanks där det låg ett antal rödingar infångade från mitten av 1960-talet och framåt. Nya fiskar infrysades varje år nuförtiden. Bitar av dessa fiskar har analyserats med en och samma analysmetod avseende såväl ”gamla klassiska” miljögifter som ”nya” t ex flamskyddsmedel. Härigenom kan utvecklingen beskrivas t ex hur flamskyddsmedel ökar och efter införande av förbud minskar. Ett av huvudsyftena har varit att för första gången belägga tidsutveckling av dioxin i röding, samt att komplettera tidigare datamaterial/trender med fler analyser i ”mellanåren” för att erhålla ett säkrare bedömningsunderlag. Glädjande är att de flesta miljögifterna minskar i rödingen, tyvärr är flera dock på alltför höga nivåer trots avklingningen.

En av delrapporterna har kontrollerat miljögifterna i Vätternkräftor. Kräftorna har ett annat födoval än fisk, äter i princip allt som erbjuds, men kan visa på exponering för bottenlevande organismer. Det förefaller vara samma ”typer” av miljögifter i kräftor som i fisk som visar på förhöjda halter. Det bör kanske betonas att normal konsumtion av såväl fisk som kräftor är ingen hälsorisk – oftast tvärtom!

Studierna har bekostats av flera olika aktörer där oftast författarnas egna organisationer bidragit med medel. Flera av studierna har delfinansierats av Naturvårdsverket. Vätternvårdsförbundet tackar samtliga för öka kunskapsunderlaget om miljögifter i Vättern!



Måns Lindell  
*Sakkunnig vattenfrågor*  
*Vätternvårdsförbundet*



# Innehållsförteckning

**Del 1:** Miljögifter i kräftor (förf: Lennart Lindeström, Mats Tröjbom, Svensk MKB AB och Marie Aune, Livsmedelsverket)

**Del 2:** Miljögifter i röding från Vättern, 1965-2006 (förf: Sara Danielsson, Anders Bignert; Naturhistoriska Riksmuseet, Stockholm)

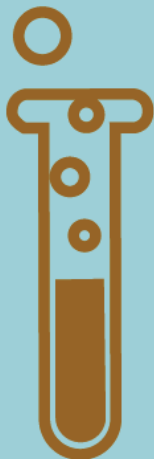
**Del 3:** Perfluorerade alkylsyror i matkorgsprover och fisk från Vättern och Ålands hav (förf: Urs Berger, Katrin Holmström, Stockholms universitet, Anders Glynn, Emma Ankarberg, Anna Törnkvist, Livsmedelsverket och Marika Berglund, Karolinska Institutet)





**DEL 1**





Nya gifter -  
nya verktyg

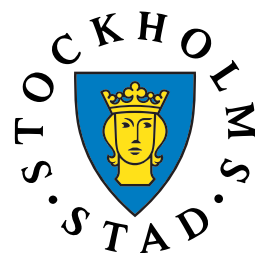


ISSN 1653-9168

# Miljögifter i kräftor

– ett nytt instrument för miljöövervakning?

Lennart Lindeström och Mats Tröjbom, Svensk MKB AB  
Marie Aune, Livsmedelsverket



Under åren 2004-2008 driver Miljöförvaltningen tillsammans med Stockholm Vatten AB projektet Nya gifter – Nya verktyg med finansiering ur stadens Miljömiljard.

Projektets mål är att ta fram information om vilka ämnen som bör prioriteras i stadens miljögiftsarbete, både i form av åtgärder och miljöövervakning. Det ska också beskriva var i staden de prioriterade ämnena används, hur de når stockholm-miljön och vad staden och andra aktörer kan göra för att minska de problem som är förknippade med miljögifter i Stockholm.

En sammanfattande slutrapport kommer att publiceras under våren 2008.

Varje författare ansvarar för innehållet i respektive delrapport.

Stockholm 2008

Omslagsillustration:  
Tobias Flygar

Ett samarbete mellan:



MILJÖFÖRVALTNINGEN



Svensk  
MKB



LIVSMEDELSVERKET



Vätternvårdsförbundet

ISSN: 1653-9168

# Innehåll

Sammanfattning	2
Abstract	3
1 Varför har vi gjort denna undersökning?	4
2 Vilka sjöar har provtagits?	6
3 Vilka delar på kräftan har undersökts?	8
4 Vilka ämnen har analyserats?	10
5 Vilka halter uppmättes i kräftorna?	12
Metallerna kvicksilver, kadmium och bly	12
Polyklorerade bifenyler, PCB	14
Klorpesticider såsom DDT, HCB m.fl.	17
Bromerade flamskyddsmedel	19
Perfluorerade ämnen	20
6 Ser vi något samband mellan halter i kräftor och sediment?	23
7 Vad har man sett i andra undersökningar?	25
8 Vilka osäkerhetsfaktorer måste beaktas?	27
9 Kan kräftor fungera som ett mätinstrument för dessa ämnen?	28
10 Går det att äta kräftorna?	29
11 Referenser	30
Bilaga A	Analysrapporter från SLV, Livsmedelsverket. PCB-kongener, klorpesticider och bromerade flamskyddsmedel. Sammanställning över kräftornas storlek, provvikt etc.
Bilaga B	Analysrapport från ITM, Intitutet för tillämpad miljövetenskap vid Stockholms universitet. Perfluorerade ämnen
Bilaga C	Analysrapporter från MeAna-Konsult, Uppsala. Kviksilver, kadmium och bly.

## Sammanfattning

Inom ramen för projektområdet Nya gifter – nya verktyg har kräftor infångats och analyserats från ett antal sjöar i Stockholm. Genom samarbete med flera organisationer har även andra delar av mellersta Sverige undersökts. Syftet har varit att undersöka om kräftor skulle kunna fungera som ett lämpligt mätinstrument för att bedöma förekomsten av, och tillgängligheten hos, miljögifter i vattenmiljön.

De ämnen vars förekomst undersökts i olika organ hos kräftan är metallerna kvicksilver, bly och kadmium samt de stabila organiska ämnen PCB, klorpesticider, bromerade flamskyddsmedel och perfluorerade ämnen. Organ i kräftan som analyserats är stjärtmuskeln (kräftköttet), den speciella tarmkörteln hepatopancreas (bukhålans huvudsakliga fyllning), samt i några fall även rom. Åtta sjöar i Stockholm har ingått i undersökningen samt ytterligare fem sjölokaler i Mellansverige, varav två i Vättern.

Den generella bilden är att högst halter förekommer i tarmkörteln, följt av rom, medan lägst halter uppmättes i kräftkött. Undantag utgör kvicksilver som förekommer i ungefär samma haltnivåer i alla tre organen.

Inga generella geografiska mönster noterades, med exempelvis högre eller lägre halter i kräftor från Stockholms sjöar jämfört med de övriga. Alla sjöarna är på ett eller annat sätt påverkade av mänsklig aktivitet.

Korrelationsanalyser mellan halter i kräftor och tidigare uppmätta halter av samma ämnen i sediment i motsvarande sjöar visar endast undantagsvis på samband. Sådana konstateras för kongener av PCB, möjligen också för något DDT-metaboliter, men knappast för andra ämnen som analyserats i både kräfta och sediment. En ämneskategori som inte analyserats i sediment och följaktligen inte heller ingått i korrelationsanalysen är de perfluorerade ämnena.

Brist på samband mellan halt i sediment och kräfta är dock inte detsamma som att kräftan inte återspeglar den biotillgängliga fraktionen på ett korrekt sätt. Vissa omständigheter i kräftans metabolism som har samband med skalömsningen måste dock tas hänsyn till, och framför allt bättre studeras, innan kräftan mer allmänt kan användas i monitoringsammanhang för att mäta föroreningars spridning och biotillgänglighet i vattenmiljön.

## Abstract

Within the scope of the project New Pollutants – New Tools (Nya gifter – nya verktyg), crayfish from a number of lakes in Stockholm have been analysed. By the collaboration with several organizations, other lakes in of the middle part of Sweden have also been investigated. The aim has been to investigate whether crayfish could be used as a tool to estimate the occurrence and availability of environmental pollutants in the water environment.

The substances investigated in different organs of the crayfish are the metals mercury, lead and cadmium together with the persistent organic pollutants PCB, chlorinated pesticides, brominated flame retardants and perfluorinated substances. The organs of the crayfish analysed are the abdominal muscle (muscle meat), the midgut gland hepatopancreas, and in some cases also the roe. In the study, eight lakes from Stockholm have been investigated together with five lakes from the middle part of Sweden, including two locations in Lake Vättern.

Generally, the highest levels are found in the hepatopancreas followed by the roe, while the lowest levels are quantified in the muscle meat. However, the levels of mercury are approximately the same in the three different organs.

No general geographic pattern was found, with for instance higher or lower levels in crayfish from Stockholm compared with the other lakes investigated. All the lakes are in some way influenced by human activities.

A correlation analysis between the levels in crayfish and earlier measured levels of the same compounds in sediment samples from the corresponding lakes, showed associations only in exceptional cases. Correlations can be established for PCB congeners and possibly also for some DDT metabolite, but hardly for any of the other compounds analysed in both crayfish and sediment samples. The perfluorinated substances were not analysed in the sediment samples and therefore no correlation analysis was made.

The absence of correlation between levels in sediment and crayfish does not necessarily mean that crayfish does not reflect the bio available fraction in a correct way. Certain circumstances in the metabolism of the crayfish, connected with the moulting, have to be considered and more thoroughly studied before crayfish can be used more generally in monitoring purposes to investigate the distribution and bioavailability of pollutants in the water environment.

## Varför har vi gjort denna undersökning?

Tidigare undersökningar av sediment Stockholms vattenområden har i vissa delområden visat på påtagliga halvförhöjningar av flera metaller och stabila organiska ämnen, däribland några av de 33 ämnen som prioriteras i EU:s vattendirektiv<sup>1</sup>. Frågan om dessa ämnens biotillgänglighet har diskuterats, liksom lämpliga metoder för att mäta biotillgängligheten.

Inom ramen för Stockholms stads projektområde Nya gifter – nya verktyg kräftor insamlats och analyserats från ett antal Stockholmssjöar kompletterat med sjöar från andra delar av Mellansverige. Tanken har varit att vi därigenom skulle få en ökad insikt om biotillgängligheten hos de ämnen som är förhöjda i sedimenten, dvs i vad mån de riskerar att spridas till sjöarnas växt- och djursamhällen. På så sätt skulle grunden även kunna läggas till att utveckla kräftan som ett kompletterande miljöövervakningsinstrument. Resultaten presenteras i denna rapport.

Anledningen till valet av kräftor är bl.a. kräftans levnadssätt nära botten och dess speciella körtel, en sammanslagning av lever och bukspottkörtel. Denna tarmkörtel har förmåga att ackumulera många ämnen och utgör samtidigt, tillsammans med stjärtmuskeln, den del av kräftan som vi människor äter.

Ett delsyfte med studien har varit att undersöka om kräftor från dessa vattenområden kan konsumeras av människan utan förbehåll eller restriktioner.

**MILJÖGIFTER**, benämning på särskilt skadliga kemiska ämnen i den yttre miljön. Entydig definition av begreppet saknas. Utmärkande för miljögifterna är inte bara deras direkta giftverkan på levande organismer utan att de är persistenta (mycket stabila) och endast långsamt bryts ned eller omvandlas till mindre farliga ämnen. Persistenta ämnen utövar sin giftverkan under lång tid och kan spridas över stora områden. Flera miljögifter har därför global spridning. De utmärks också av att de anrikas på olika sätt i organismer och i näringskedjor, och de kan därmed efter en längre tid orsaka skador även på organismer som inte primärt exponerats för ämnet.

Bland miljögifterna finns flera av människan framställda ämnen (t.ex. DDT, PCB, PBB), men också naturligt förekommande ämnen som av människan gjorts tillgängliga i ökad mängd (t.ex. tungmetallerna kvicksilver och bly).

Källa: Nationalencyklopedin, id=256121



Genom att samtidigt fånga och analysera kräftor från några andra mellansvenska vatten, har vi även velat få en viss uppfattning om stockholmsområdets representativitet i sammanhanget. Dessutom ges information om kräftornas lämplighet som föda eftersom alla undersökta organ konsumeras.

Att projektet har ett allmänintresse verifieras av att andra organisationer förutom Stockholms stad engagerat sig och på olika sätt medverkar i genomförandet. Således har Livsmedelsverket deltagit genom att bidra med vissa analyser, Vätternvårdsförbundet genom kräftinsamling och visst finansiellt bidrag, samt Fiskeriverket genom kräftinsamling.

Projektansvarig har varit Lennart Lindeström, Svensk MKB, som även svarar för rapportskrivningen. Ansvariga för analyser och kräftfångst framgår av faktarutan nedan. Mats Tröjbom, Mopelikan, har varit behjälplig med statistiska beräkningar och kartor. Marie Aune, Livsmedelsverket, har tillsammans med Mats svarat för rapportgranskning och bidragit med smärre kompletteringar av texten.

Uppdragsgivare har varit Miljöförvaltningen, Stockholms stad, genom Arne Jonsson.

#### **Ansvariga för analyser**

Marie Aune, Livsmedelsverket: PCB, klorpesticider och PBDE  
Urs Berger, Inst. för Tillämpad Miljöforskning: PFAS  
Roland Uhrberg, MeAna-Konsult: Metaller

#### **Ansvariga för leverans av kräftor**

Sverker Lovén, Idrottsförvaltningen i Stockholm: Sjöar inom Stockholms stad  
Måns Lindell, Vätternvårdsförbundet: Vättern och Munksjön  
Per Nyberg, Fiskeriverket: Hjälmarens  
Per Haglund, Falun: Varpan

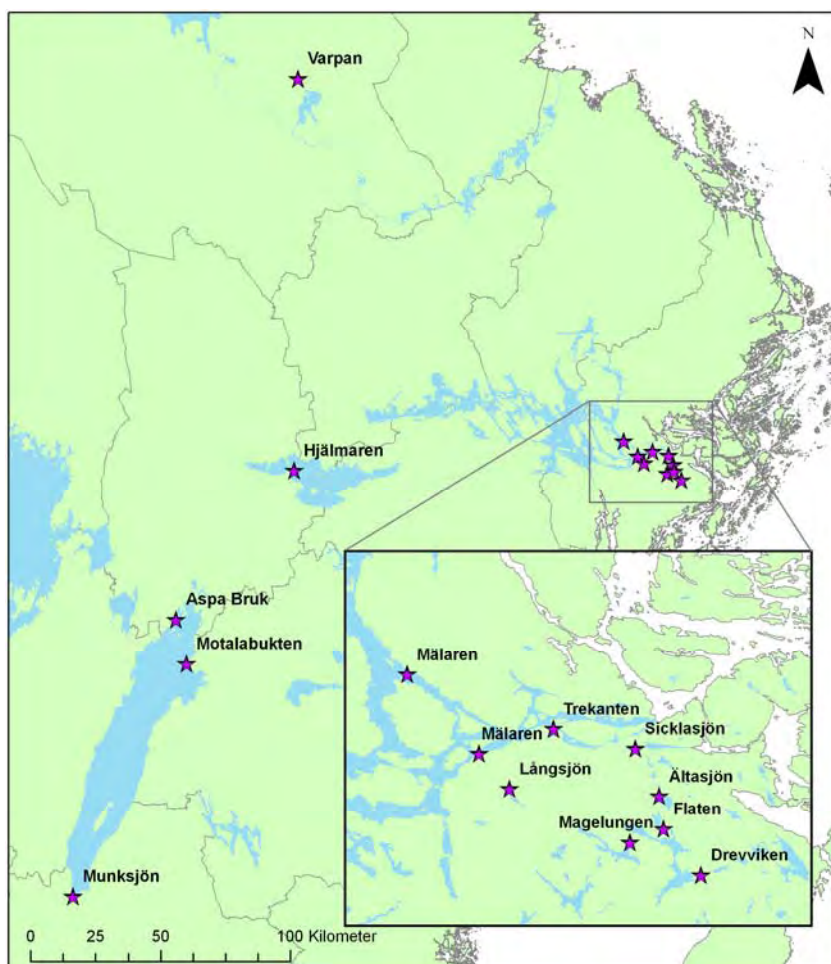
TACK ALLA FÖR HJÄLPEN!

## I Vilka sjöar har provtagits?

Sammanlagt tolv sjöar i Mellansverige har ingått i undersökningen. Provlokalernas geografiska lägen framgår av Tabell 1 och Figur 1.

Åtta av sjöarna ligger i Stockholms stad; Trekanten, Långsjön, Magelungen, Drevviken, Ältasjön, Flaten, Sicklasjön och östra Mälaren. Dessutom har kräftor från Hjälmarens undersökts, liksom från Varpan norr om Falun, Munksjön i Jönköping samt norra Vättern.

I norra Vättern har kräftor fångats på två platser, utanför Aspa bruk i väster och i Motalabukten i öster. Även i östra Mälaren hämtades kräftor från två lokaler, Sätra och Hässelby Holme, men här var fångsten så liten att vi tvingades slå samman kräftorna till ett samlingsprov från bägge lokalerna (ytterligare detaljer om provhantering i nästa avsnitt).



Figur 1. Sjöar som har ingått i kräftundersökningen.

Tabell 1. Sjöar som har ingått i utredningen, samt uppgifter om kräftors och provers storlek.

ID	Fångstplats	Område	Y-koordinat	X-koordinat	Kräftdata			Provdata		
					Antal individer	Vikt	Längd	Muskel	Hepatopancreas	Ronn
					g	cm	g	g	g	
F0601033a	Varpan	Falun	1489150	6723460	13	45.1	11.2	53	1-2	0
F0700011b	Hjälmaren	Örebro	1487664	6571605	15	75.1	13.6	96	13	6
F0700012b	Trekanten	Stockholm	1625940	6579020	20	27.6	11.3	58	17	1
F0700013c	Långsjön	Stockholm	1622620	6574500	18	27.9	10.5	61	23	2
F0700014b	Magelungen	Stockholm	1631740	6570410	19	37.7	11.1	80	13	5
F0700015d	Mälaren	Stockholm	1614900	6583179	6	45	11.6	20	14	0
F0700016e	Drevviken	Stockholm	1637090	6567930	20	30.4	11.5	77	9	4
F0700017b	Ältasjön	Stockholm	1633950	6573930	18	26.1	9.98	56	21	4
F0700018f	Flaten	Stockholm	1634270	6571430	18	22.4	10.3	56	16	5
F0700019b	Sicklasjön	Stockholm	1632137	6577550	13	27.9	10.7	36	8	17
F0700023	Munksjön	Jönköping	1402277	6406509	15	64.2	13.5	66	17	21
F0700024	Vättern	Aspa bruk	1442110	6514081	16	47.5	11.8	63	17	5
F0700025b	Vättern	Motala	1446074	6496822	17	57.7	11.9	74	25	27

#### Kort information om sjöarna

Varpan	Näringsfattig sjö NV Falun. Troligtvis viss förekomst av gruvavfall i omgivningarna. Delvis referenslokal.
Hjälmaren	Näringsrik och högproduktiv slättsjö omgiven av jordbruksmark.
Trekanten	Näringsrik Stockholmssjö i ett parkområde. Höga föroreningshalter i sediment.
Långsjön	Näringsrik Stockholmssjö vars tillrinningsområde domineras av bebyggelse.
Magelungen	En av Stockholms största sjöar. Näringsrik med låga metallhalter i sedimenten.
Ö:a Mälaren	Två fjärdområden med måttligt näringsrikt vatten i östra delen av Mälaren.
Drevviken	Relativt stor sjö bestående av två bassänger som omges av bebyggelse. Mycket näringsrik.
Ältasjön	Näringsrik Stockholmssjö vars tillrinningsområde upptas av skogsmark och villabebyggelse. Låga metallhalter i sedimenten.
Flaten	Förhållandevis näringsfattig jämfört med övriga Stockholmssjöar. Låga föroreningshalter i sediment.
Sicklasjön	Näringsrik sjö i Stockholm vars tillrinningsområde upptas av villabebyggelse och friluftsområde.
Munksjön	Föroreningsbelastad stadssjö i Jönköping.
Vättern-Aspa	NV Vättern utanför Aspa Pappersbruk
Vättern-Motala	NÖ Vättern – referenslokal för Aspa & Munksjön

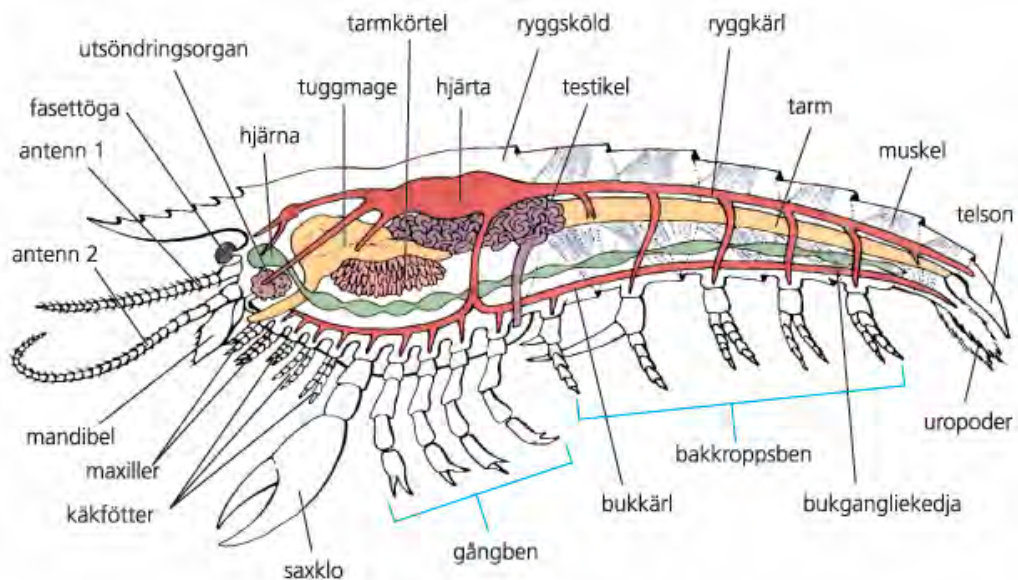
## 2 Vilka delar på kräftan har undersökts?

### Signalkräfta (*Pacifastacus leniusculus*)

Signalkräftan förekommer i Sverige söder om Dalälven. Leken sker under september - oktober på stenig botten från en halv till tre meters djup. Honan bär de befruktade äggen under stjärten. Inget larvstadium förekommer utan vid kläckningen liknar ungen en fullvuxen individ.

Kräftan är relativt stationär. Den blir 5-20 år gammal.

Kräftan lever företrädesvis på grunda bottnar i sjöars strandzon, dammar och mindre vattendrag. Den föredrar branta strandbrinkar där den gräver djupa hålor eller platser med gott om rötter, sten eller andra gömställen. Kräftan är i det närmaste allätare och äter bland annat insektslarver, musslor, snäckor, fiskrom och skott av skilda vattenväxter.



Illustrationer: Pål Thomas Sundhell (övre); Nationalencyklopedin/Typoform (nedre).  
Återgivna med tillstånd.

De ätbara delarna av kräftan utgörs i huvudsak av den stora stjärtmuskeln, den speciella tarmkörteln som fyller en stor del av bukhålan, samt i förekommande fall rom. I möjligaste mån har analyser gjorts på alla dessa organ. I de diskussioner som föregick studien diskuterades även möjligheten att analysera det s.k. kräftsmöret<sup>a</sup> med tanke på dess stora fettinnehåll. Men det visade sig att detta förekom i alltför liten mängd för att kunna analyseras.

Samlingsprov har bildats av respektive organ från de kräftor som fångats på var och en av undersökningslokalerna, mellan 6 och 20 individer per lokal. Analyser har senare gjorts på dessa samlingsprov. Antal kräftor, deras vikt och längd, samt de provmängder som skapats framgår av Tabell 1. I några fall har provmängden inte räckt till för att analysera alla de variabler som planerats (se kommande avsnitt).

Den stora stjärtmuskeln, i praktiken ”kräftköttet”, har analyserats därför att den utgör huvudparten av kräftans ätbara delar. Men av erfarenhet vet vi att vare sig flertalet metaller eller organiska ämnen anrikas särskilt effektivt i kräftans ganska magra muskelfvävnad. Det främsta undantaget från denna ”regel” är kvicksilver, som förekommer i väl så höga halter i muskulaturen som i andra vävnader.

Högst halter av flertalet ”miljögifter” ska vi istället förvänta i kräftans speciella tarmkörtel, *hepatopancreas* (se figur i faktaruta). Denna specialitet hos kräftdjuren är en kombination av djurens bukspottkörtel och lever. Den är fetare än muskulaturen och utgör samtidigt djurets avgiftningsorgan. Exponeras kräftan för metaller och stabila organiska ämnen (som vanligtvis är fettlösliga) ska vi därmed förvänta att de huvudsakligen återfinns i detta organ. Tarmkörteln benämns fortsättningsvis *hepatopancreas*.

Även kräftans rom innehåller mer fett än muskulaturen samtidigt som det är mycket rikt på proteiner. Rommens kvalitet är av fundamental betydelse för kräftans avkomma samtidigt som många ”kräftälskare” anser den vara en delikatess.

Alla tre organen, stjärtmuskel, *hepatopancreas* och rom, har det således funnits motiv för att ta med i undersökningen ur olika aspekter.

---

<sup>a</sup> Med ”kräftsmör” menas i detta fall det fett som ofta förekommer på insidan av skalet, vilket inte ska förväxlas med innehållet i bukhålan ( däribland *hepatopancreas*), som ibland går under samma beteckning.

### 3 Vilka ämnen har analyserats?

Tre metaller har analyserats; kvicksilver, bly och kadmium. Av skäl som redovisas i föregående avsnitt har kvicksilverhalten bestämts i alla tre organen medan bly- och kadmiumhalten endast bestämts i hepatopancreas. Alla tre metallerna är oönskade att få ut i miljön eftersom de är både potentiellt giftiga och icke-essentiella, dvs de har inte någon känd positiv egenskap för växter eller djur. Kviksilver förekommer i huvudsak i metylerad form i djurvävnad, men analyseras som totalkvicksilver beroende på analystekniska och ekonomiska skäl. I miljösammanhang uppmärksammades kvicksilver redan på mitten av 1950-talet. Analysmetodik m.m. framgår av Bilaga C.

Vidare har de ”klassiska” stabila organiska ämnesgrupperna PCB och DDT analyserats. PCB står för polyklorerade bifenyler som är ett samlingsbegrepp för organiska föreningar som framställts genom klorering av bifenyler. Genom sin isoleringsförmåga och tålighet mot höga temperaturer har PCB använts i flera elektriska material, som transformatorer och kondensatorer, men även som hudraulolja, ingrediens i PVC-plast, färger, fogmassa m.m. Olika PCB-isomerer skiljer sig åt genom bl.a. antalet kloratomer och deras position. Det finns 209 möjliga s.k. PCB-kongener och de benämns i nummerordning från 1 till 209 (exempelvis CB-52, CB-153 etc). I denna undersökning har 20 av dessa kongener analyserats (Bilaga A).

DDT, eller diklordifenyltrikloretan, lanserades under början av 1940-talet som ett insektbekämpningsmedel, och användes flitigt i Sverige fram till mitten av 1960-talet<sup>2</sup>. Liksom PCB lagras DDT främst i fettvävnader. Koncentrationen DDT har bestäms i form av isomererna p,p-DDT och o,p-DDT samt nedbrytningsmetaboliterna DDE och DDD.

#### Analysmetodik och medverkande laboratorier

Kviksilver: Atomfluorescens, reduktion med SnCl<sub>2</sub> (MeAna)  
Bly och kadmium: Atomabsorptionsspektrofotometri, GFAAS (MeAna)  
PCB-kongener: Gaskromatografi GC/ECD, SLV K2-m261-f3 (SLV)  
Klorpesticider: Gaskromatografi GC/ECD, SLV K2-m261-f3 (SLV)  
Bromerade flamskyddsmedel: Gaskromatografi GC/MS (ECNI), modifierad SLV K2-m261-f3 (SLV)  
Perfluorerade ämnen: Kromatografi & masspektrometri, HPLC/MS-MS (ITM)  
Fetthalt: Gravimetrisk bestämning (SLV)

För detaljer kring uppslutningsförfarande, mätosäkerhet m.m. hänvisas till bilagda analysrapporter.

MeAna = MeAna-Konsult AB i Uppsala

SLV = Livsmedelsverkets laboratorium i Uppsala

ITM = Institutionen för tillämpad miljövetenskap vid Stockholms universitet

Andra insektsmedel i form av klorpesticider som analyserats förutom DDT är hexaklorbensenen (HCB), olika isomerer av hexaklorcyklohexan (HCH) samt fyra metaboliter av klordan. Inget av dessa medel används idag i Sverige. HCB bildas dock oavsiktligt vid bl.a. avfallsförbränning.

Ett ”modern” organiskt miljögift är de bromerade flamskyddsmedlen, som under senare tid börjat användas i många material i allt större utsträckning. Inte minst ingår dessa ämnen som en viktig beståndsdel i plastmaterialen i kretskort och höljen till datorer och annan elektrisk och elektronisk utrustning. Den ledande gruppen bromerade flamskyddsmedel är idag polybromerade bifenyletrar (PBDE). Liksom PCB innefattar denna grupp av föreningar 209 teoretiskt möjliga kongener, varav 9 analyserats i denna studie. Ytterligare ett flamskyddsmedel som bestämts är hexabromcyklododekan (HBCD).

En annan ämnesgrupp som ingår i undersökningen är de perfluorerade ämnena (PFAS). PFAS-föreningar är en stor grupp kemikalier som sedan 1950-talet använts i tillverkning och behandling av konsumtionsvaror och industriförnödenheter, exempelvis som ytbehandlingsmedel i textilier och läderprodukter, i tvättmedel och vaxer, i hydraulikvätskor m.m. PFAS har nyligen uppmärksammats som ett möjligt miljöproblem genom att det vid bl.a. en nordisk undersökning konstaterats förekomma i nästan alla slags medier i miljön. Dessa ämnen har också registrerats i mycket avlägsna miljöer, vilket är tecken på att de är mycket stabila. I denna studie har sammanlagt 15 olika polyfluorerade föreningar analyserats. Kolkedjornas längd hos respektive förening redovisas i Bilaga B.

I de fall provmängden var för liten för analys av samtliga variabler, upprättades en prioriteringslista där vissa analyser utfördes i första hand och andra i mån av provtillgång. Detta förfarande drabbade i första hand vissa romprover och i några fall även samlingsprov av hepatopancreas.

## 4 Vilka halter uppmättes i kräftorna?

### Metallerna kvicksilver, kadmium och bly

Metallhalterna i de undersökta vävnaderna hos kräfta redovisas i Tabell 2 och åskådliggörs för några av fallen i Figur 2.

Tabell 2. Metallhalter i vävnader hos kräfta från de undersökta sjöarna. Alla värden är avrundade till två siffrors noggrannhet.

Fångstplats	Område	Kvicksilverhalt			Kadmiumhalt		Blyhalt	
		Muskel	Hepatopancreas	Rom	Hepatopancreas	Rom	Hepatopancreas	Rom
		µg/g Ts						
Varpan	Falun	0,16	0,37		0,33		0,28	
Hjälmaren	Örebro	0,069	0,099	0,069	1,0	0,078	0,077	0,028
Trekanten	Stockholm	0,050	0,025		0,078		0,46	
Långsjön	Stockholm	0,010	0,007		0,044		0,16	
Magelungen	Stockholm	0,045	0,048		0,16		0,23	
Ö. Mälaren	Stockholm	0,066	0,044		1,1		0,16	
Drevviken	Stockholm	0,043	0,073		0,25		0,23	
Ältasjön	Stockholm	0,011	0,016		0,050		0,097	
Flaten	Stockholm	0,031	0,051		0,22		0,26	
Sicklasjön	Stockholm	0,022	0,013	0,011	0,10	<0,010	0,22	0,018
Munksjön	Jönköping	0,15	0,077	0,028	0,19	<0,010	3,1	1,1
Vättern	Aspa bruk	0,070	0,092		0,64		0,38	
Vättern	Motala	0,13	0,080	0,042	0,82	<0,010	0,13	0,10

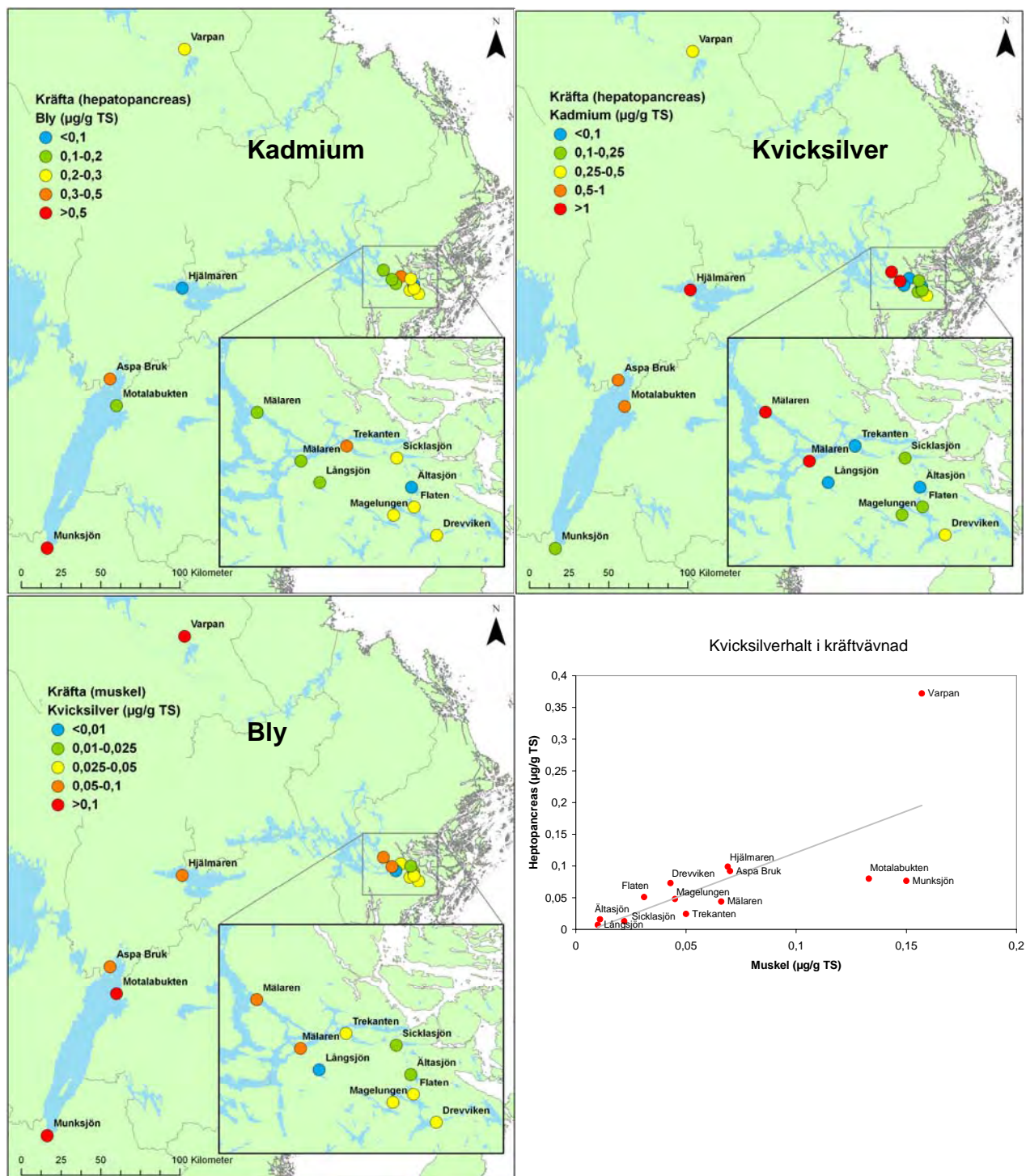
Högst kvicksilverhalt uppmättes muskelvävnad hos kräftorna från dalasjön Varpan följt av Vättern och Munksjön. Lägst kvicksilverhalt registrerades i Långsjön i Stockholm. Kvicksilverhalten var genomgående förhållandevis låg i kräftor från Stockholms sjöar.

Av diagrammet i Figur 2 framgår att kräftor med låg kvicksilverhalt i köttet i allmänhet också hade låg kvicksilverhalt i tarmkörteln, och vice versa.

En parallell undersökning av kvicksilver i abborre från sjöar i Stockholms stad utmynnade i att abborre föreslogs som lämplig fiskart för ett miljöövervakningsprogram för kvicksilver i Stockholm<sup>3</sup>.

I likhet med kvicksilver tillhörde Stockholms sjöar dem med lägst koncentration av kadmium och bly i hepatopancreas bland de undersökta sjöarna, med undantag för kadmium i kräftor från Mälaren.





Figur 2. Kartfigurena visar koncentrationen av kvicksilver i kräftans stjärtmuskulatur respektive kadmium och bly i tarmkörtels hepatopancreas. Av diagrammet framgår att sambandet mellan kvicksilver i muskel och hepatopancreas var relativt starkt.

## Polyklorerade bifenyler, PCB

Halten PCB har bestämts i både muskel, tarmkörtel och rom. Samtliga enskilda analysresultat för de 20 olika PCB-kongenerna i dessa organ presenteras i Bilaga A. I Tabell 3 nedan har sumnavärdet för alla kongenerna beräknats. Dessutom presenteras kongenen CB-153 för sig eftersom denna utgör basen för det svenska gränsvärde som Livsmedelsverket fastslagit (se sista avsnittet). Vidare anges halterna både som färskvikt och fettvikt, dvs baserat dels på provets totala vikt inklusive vätska, dels på provets fettinnehåll. Jämförelsen mellan färsk- och fettvikt åskådliggörs i Figur 3.

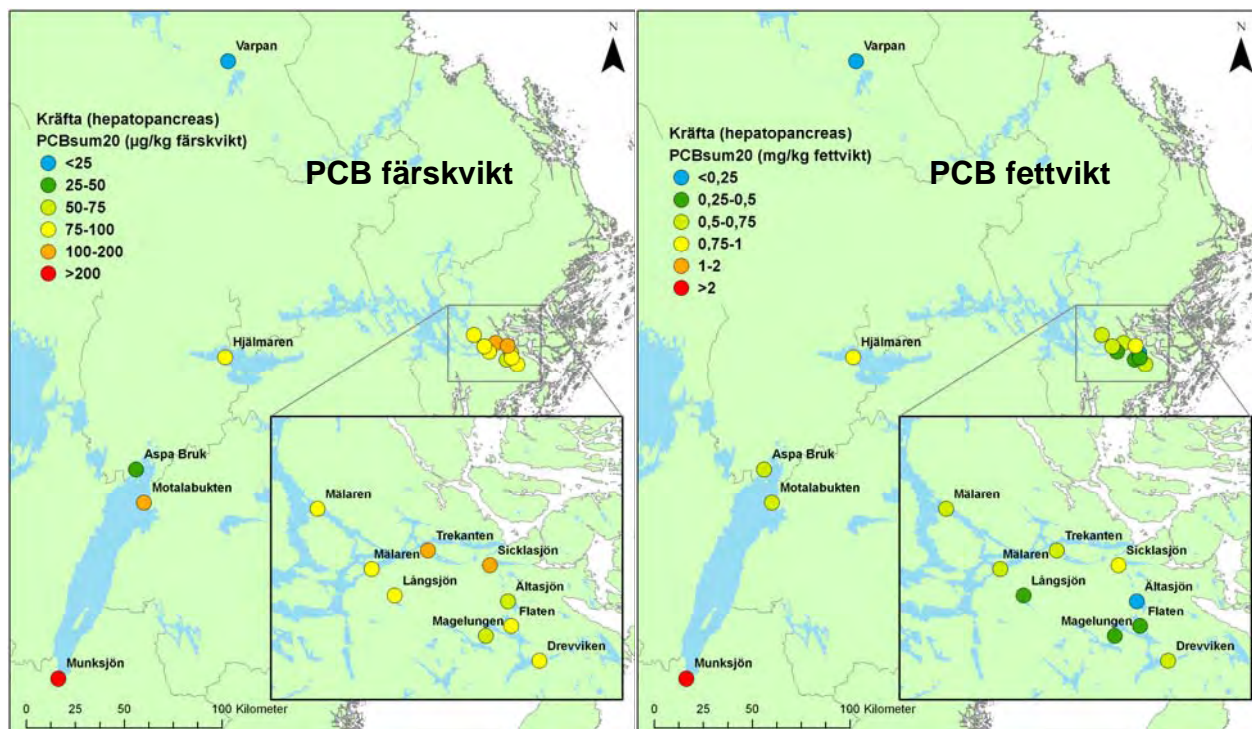
Tabell 3. PCB-halt i hepatopancreas i kräfta från de undersökta sjöarna uttryckt som färskvikt och fettvikt. Nederst presenteras medianvärden för samtliga sjöar i respektive organ. Alla värden är avrundade till två siffrors noggrannhet.

HEPATOPANCREAS		Färskvikt (µg/kg)		Fettvikt (mg/kg)	
Fångstplats	Område	PCB sum <sub>20</sub>	CB-153	PCB sum <sub>20</sub>	CB-153
Varpan	Falun	2,8	1,2	0,13	0,06
Hjälmaren	Örebro	85	34	0,77	0,31
Trekanten	Stockholm	150	51	0,60	0,21
Långsjön	Stockholm	83	27	0,37	0,12
Magelungen	Stockholm	56	19	0,44	0,15
Ö. Mälaren	Stockholm	78	27	0,64	0,22
Drevviken	Stockholm	100	41	0,71	0,28
Ältasjön	Stockholm	51	17	0,22	0,07
Flaten	Stockholm	82	30	0,47	0,17
Sicklasjön	Stockholm	140	52	0,82	0,29
Munksjön	Jönköping	240	93	2,2	0,86
Vättern	Aspa bruk	31	11	0,56	0,20
Vättern	Motala	130	53	0,67	0,27
MEDIANVÄRDEN					
Hepatopancreas		83	30	0,60	0,21
Stjärtmuskel		0,94	0,28	0,12	0,04
Rom		34	11	0,29	0,11

Högst PCB-halt uppmättes i kräftor från Munksjön i Jönköping och lägst i dem från Varpan i Dalarna.

Bland stockholmssjöarna uppvisade Trekanten och Sicklasjön de högsta halterna då de uttrycks som färskvikt. Baserat på fettinnehållet blir skillnaden mindre med Sicklasjön, Drevviken, Östra Mälaren och Trekanten på ungefär samma halter.

Generellt sett var PCB-halten högst i hepatopancreas och lägst i muskelvävnaden. Uttryckt i fettvikt var halten ungefär fem gånger högre i hepatopancreas, medan skillnaden var betydligt större relaterat till färskvikt eftersom muskelvävnaden hos kräftan är förhållandevis mager.



Figur 3. Koncentrationen PCB i kräftans tarmkörtel, hepatopancreas. Summan av de 20 analyserade kongenerna relaterat till färskvikt respektive fettvikt.

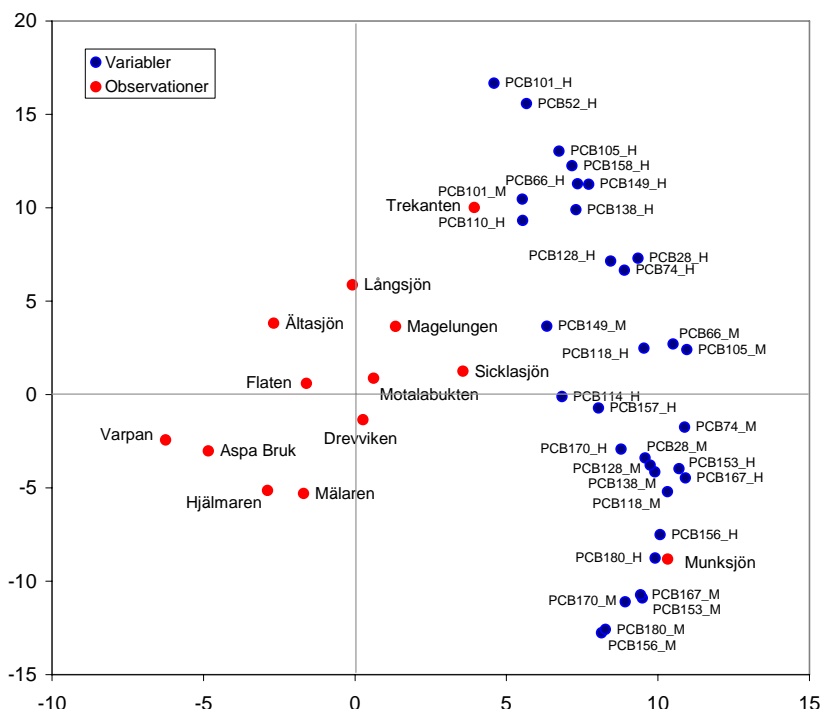
För att få en uppfattning om samvariationen m.m. mellan de enskilda kongenerna har även en s.k. principalkomponentanalys genomförts. Med denna multivariata metod finns det också möjlighet att synliggöra underliggande faktorer som styr variationen hos en eller flera av variablerna. Av variablernas placering i Figur 4 kan man utläsa att förekomsten av samtliga PCB-kongener samvarierar starkt. Vissa sjöar skiljer ut sig, exempelvis Trekanten där CB-101 och CB-52 dominerar, medan istället CB-156 och CB-180 dominerar i Munksjön.

FETTHALT (medianvärde)	
Hepatopancreas	15 %
Stjärtmuskel	0,8 %
Rom	12 %

### Principen bakom en principalkomponentanalys

En principalkomponentanalys (PCA) går i korthet ut på att försöka finna underliggande mönster i variationen hos ett större antal variabler/faktorer. Man söker en bild av vilka variabler som samvarierar i förhållande till en eller flera s.k. principalkomponenter (och därmed till varandra), respektive vilka som inte gör det. Principalkomponenterna är underliggande gemensamma faktorer för variablerna, som idealt sett har en verklig innebörd.

I de kombinerade s.k. "loading" (variabler) och "score" (observationer) projektionerna samvarierar de variabler som grupperar sig nära varandra. Variabler som ligger på motstående sidor om origo är omvänt korrelerade. Observationer som grupprar sig nära en variabel uppvisar höga värden för denna variabel. Variabler och observationer som grupperar sig nära origo uppvisar liten koppling till de redovisade principalkomponenterna och är därmed svagt kopplade till de variabler som grupperar sig långt ifrån origo.



Figur 4. Principalkomponentsanalys, PCA, för de enskilda kongenerna inom ämnesgruppen polyklorerade bifenylar, PCB (variabel) och provtagningslokalerna för kräftor (observationer). Analysen baseras på koncentrationer uttryckta i färskvikt. Kongener som förekom i halter som genomgående understeg detektionsgränsen har inte tagits med. M=muskel, H=hepatopancreas.

## Klorpesticider såsom DDT, HCB m.fl.

Många klorpesticider förekom i mycket låga halter i kräftans vävnader, i synnerhet i muskulaturen. Alla enskilda analysvärden redovisas i Bilaga A. I Tabell 4 och Figur 5 presenteras tre av de ämnen som förekom i högst koncentrationer; hexaklorbensen (HCB), transnonaklor och DDT-metaboliten p,p-DDE.

Sjön Trekanten i Stockholm uppvisar avsevärt högre halt av hexaklorbensen i hepatopancreas än övriga sjöar. Haltnivån är 200-300 gånger högre än genomsnittet för alla sjöarna i undersökningen. Även i muskulaturen är förhöjningen tydlig i denna sjö, nämligen 10-30 gånger över genomsnittet beroende på om skillnaden anges i färsk- eller fettvikt, medan avvikelserna i rom är marginella.

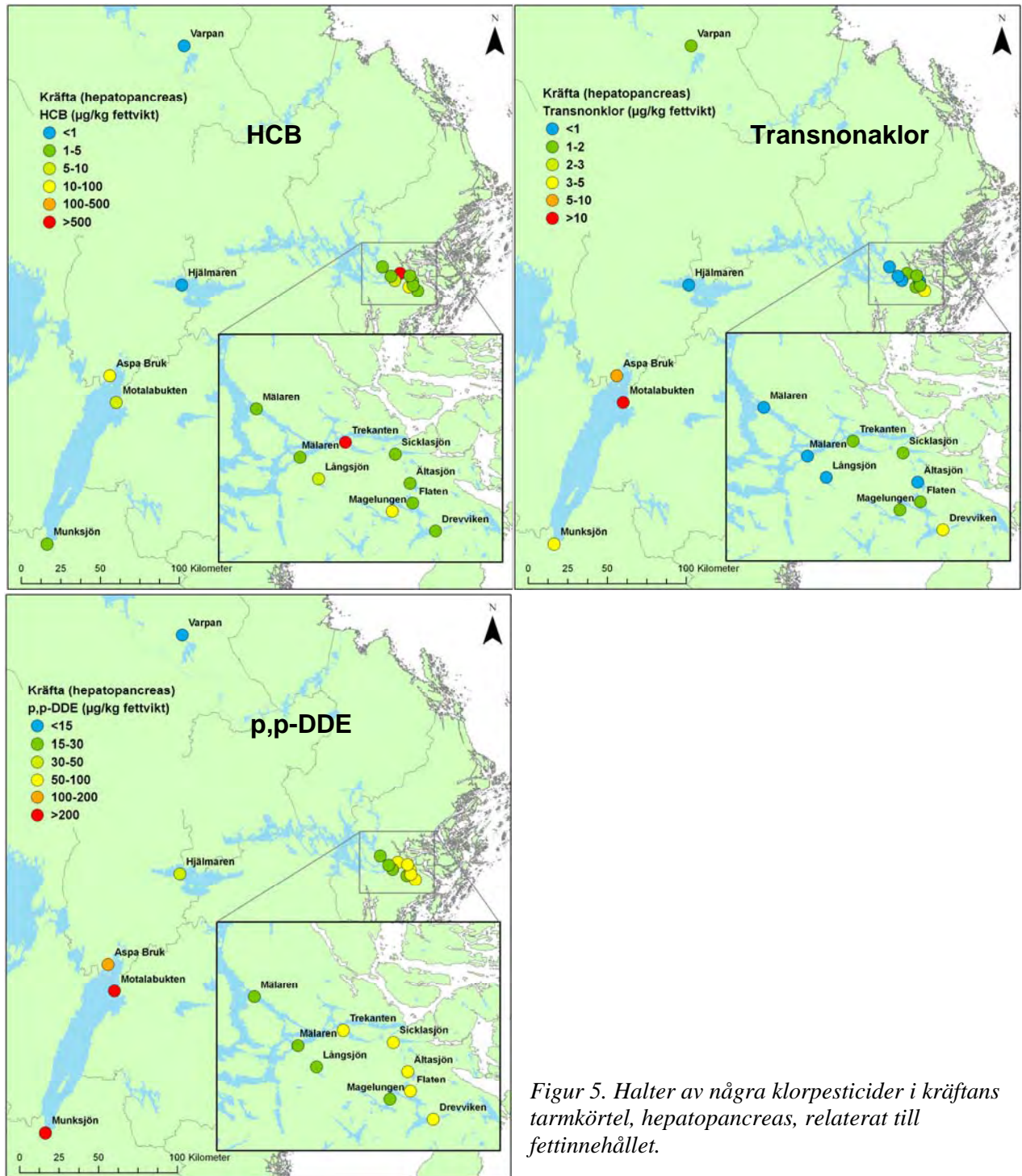
Tabell 4. Koncentrationer av några klorpesticider i hepatopancreas i kräfta från de undersökta sjöarna uttryckt som färskvikt och fettvikt. Nederst presenteras medianvärdena för samtliga sjöar i respektive organ. Alla värden är avrundade till två siffrors noggrannhet.

HEPATOPANCREAS		Färskvikt (µg/kg)			Fettvikt (µg/kg)		
Fångstplats	Område	HCB	Transnona- klor	p,p-DDE	HCB	Transnona- klor	p,p-DDE
Varpan	Falun	<0,02	<0,05	0,3	<1	<2,1	14
Hjälmaren	Örebro	0,06	0,10	4,2	0,5	0,9	38
Trekanten	Stockholm	204	0,34	19	820	1,4	77
Långsjön	Stockholm	2,3	0,22	5,7	10	1,0	25
Magelungen	Stockholm	2,5	0,24	3,0	20	1,9	24
Ö. Mälaren	Stockholm	0,23	0,13	2,5	1,8	1,0	21
Drevviken	Stockholm	0,68	0,45	7,8	4,7	3,1	54
Ältasjön	Stockholm	0,39	0,15	12	1,7	0,6	54
Flaten	Stockholm	0,28	0,29	12	1,6	1,7	66
Sicklasjön	Stockholm	0,28	0,22	11	1,6	1,2	64
Munksjön	Jönköping	0,51	0,51	23	4,7	4,7	220
Vättern	Aspa bruk	0,91	0,32	10	16	5,8	180
Vättern	Motala	1,7	2,7	66	8,8	14	350
MEDIANVÄRDEN							
Hepatopancreas		0,59	0,27	10	4,7	1,5	54
Stjärtmuskel		0,02	0,01	0,09	2,6	<0,6	11
Rom		0,65	0,10	5,4	4,2	0,8	48

För transnonaklor, DDE och även övriga DDT-metaboliter noteras högst koncentrationer i kräftor från Vättern utanför Motala. Relaterat till fettvikt är dock skillnaden relativt måttlig jämfört med den andra Vätterlokalen och Munksjön söder om Vättern. Lägst koncentrationer förekom liksom för PCB i kräftor från sjön Varpan i Dalarna.

I tabellen ovan presenteras enskilda mätvärden endast för hepatopancreas, men ungefär samma haltnivåer registrerades i rom i de fall rom fanns att tillgå för analys. I likhet

med PCB var klorpesticidhalterna, uttryckt i färskvikt, väsentligt lägre i den magra muskelfvävnaden än i körtelvävnad och rom.



Figur 5. Halter av några klorpesticider i kräftans tarmkörtel, hepatopancreas, relaterat till fettinnehållet.

## Bromerade flamskyddsmedel

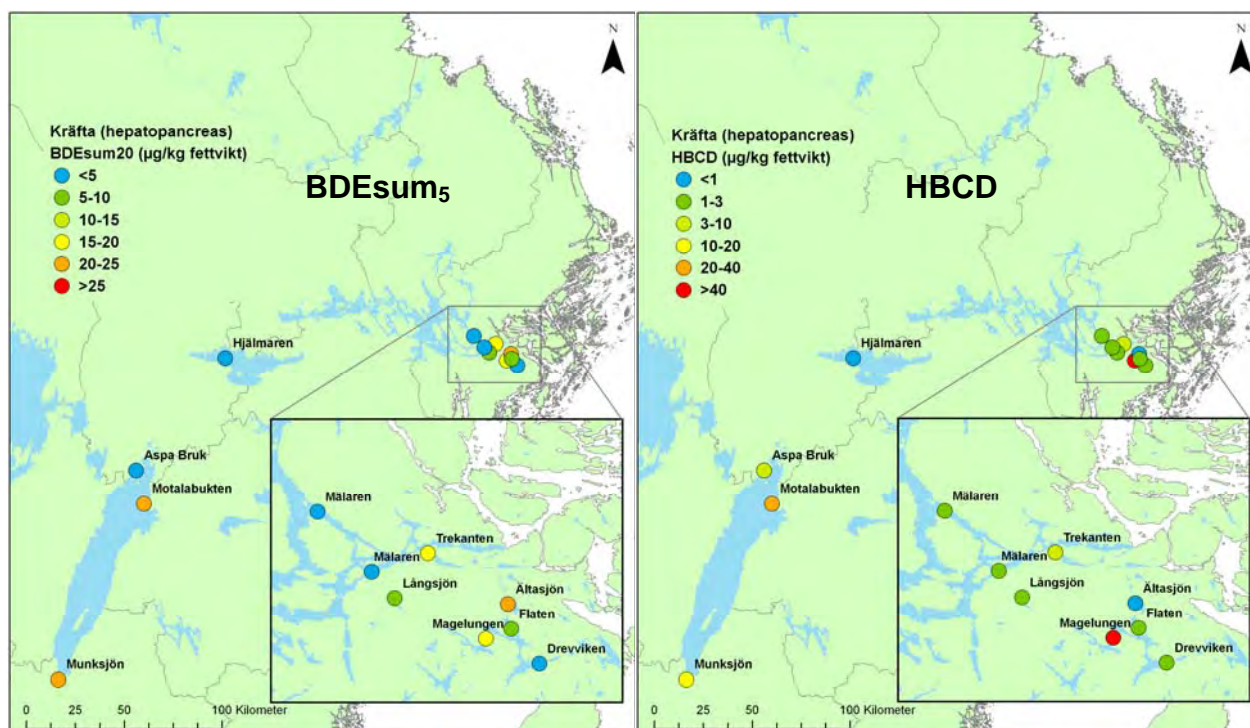
Som framgår av de enskilda mätvärdena i Bilaga A förelåg de flesta analyserade kongener av polybromerade bifenyletrar (PBDE) i halter som understeg analysmetodens detektionsgräns. För att få en någorlunda rättvis och tolkningsbar bild av resultaten har i Tabell 5 därför fem av kongenerna med högst uppmätta koncentrationer summerats till ett samlingsvärde benämnt BDEsum<sub>5</sub>. I tabellen presenteras även analysresultaten för den andra gruppen bromerade flamskyddsmedel, hexabromcyklododekan (HBCD). Observera att provtillgången inte tillåtit analys av hepatopancreas från två av sjöarna.

Tabell 5. Koncentrationer av några bromerade flamskyddsmedel i hepatopancreas i kräfta från de undersökta sjöarna uttryckt som färskvikt och fettvikt. Nederst presenteras medianvärden för samtliga sjöar i hepatopancreas och muskel. Alla värden är avrundade till två siffrors noggrannhet.

HEPATOPANCREAS		Färskvikt (µg/kg)		Fettvikt (µg/kg)	
Fångstplats	Område	BDE sum <sub>5</sub>	HBCD	BDE sum <sub>5</sub>	HBCD
Varpan	Falun	-	-	-	-
Hjälmaren	Örebro	0,43	<0,11	3,1	<0,8
Trekanten	Stockholm	4,2	1,9	18	7,9
Långsjön	Stockholm	1,4	0,45	6,4	2,1
Magelungen	Stockholm	2,3	5,3	19	43
Ö. Mälaren	Stockholm	<0,38	0,15	<3,3	1,3
Drevviken	Stockholm	<1,1	0,34	<6,9	2,1
Ältasjön	Stockholm	5,3	0,14	24	0,6
Flaten	Stockholm	1,1	0,36	6,3	2,1
Sicklasjön	Stockholm	-	-	-	-
Munksjön	Jönköping	2,3	1,1	23	11
Vättern	Aspa bruk	<0,38	0,22	<5,3	3,1
Vättern	Motala	4,1	4,0	23	22
MEDIANVÄRDEN					
Hepatopancreas		2,3	0,40	18	2,6
Stjärtmuskel		<0,02	<0,02		

De bromerade flamskyddsmedlen är i likhet med flertalet stabila organiska ämnen fettlösliga. Därför bör kräftornas exponering för dessa ämnen bäst återspeglas om halterna relateras till fettinnehållet. Baserat på fettvikt är halten BDEsum<sub>5</sub> högst i Ältasjön, Munksjön och i Vättern utanför Motala, medan den högsta HBCD-halten uppmättes i kräftor från Magelungen.

Koncentrationen bromerade flamskyddsmedel är väsentligt högre i tarmkörteln än i muskelvävnaden, upp mot 100 gånger högre. I de fåtal fall som även rom analyserats, noterades ungefär samma halter som i hepatopancreas.



Figur 6. Halter av bromerade flamskyddsmedel i kräftans tarmkörtel, hepatopancreas, relaterat till fettinnehållet. Varpan och Sicklasjön har inte undersökts pga brist på vävnad.

## Perfluorerade ämnen

Liksom var fallet för de bromerade flamskyddsmedlen förekom många föreningar av de analyserade perfluorerade ämnena i koncentrationer som understeg analysmetodens detektionsgräns (Bilaga B). Vid resultatredovisningen i Tabell 6 och Figur 8 har därför sammanlagt fem av föreningarna inte tagits med (se fotnot till tabellen). Istället har summavärden bildats av 6 perfluorerade karboxylsyresalter respektive 3 perfluorerade sulfonater. Som en separat grupp redovisas även sulfonamiden PFOSA.

Inga tydliga generella mönster kan skönjas i resultaten, förutom att kräftor från några av sjöarna genomgående har förhållandevis låga halter perfluorerade ämnen. Bland dessa märks i första hand Varpan i Dalarna följt av Ältasjön och Långsjön. Högst halt PF-sulfonater uppvisar kräftor från östra Mälaren medan Munksjöns kräftor innehöll mer PFOSA än de övriga.

Perfluorerade ämnen analyserades även i fyra romprover (Bilaga B). Haltnivån i rom var ungefär densamma eller något lägre än i hepatopancreas.



Tabell 6. Koncentrationer av perfluorerade ämnen i hepatopancreas i kräfta från de undersökta sjöarna uttryckt i färskvikt. Summavärden har bildats av 6 karboxylsyresalter respektive 3 sulfonater. Alla värden är avrundade till två siffrors noggrannhet.

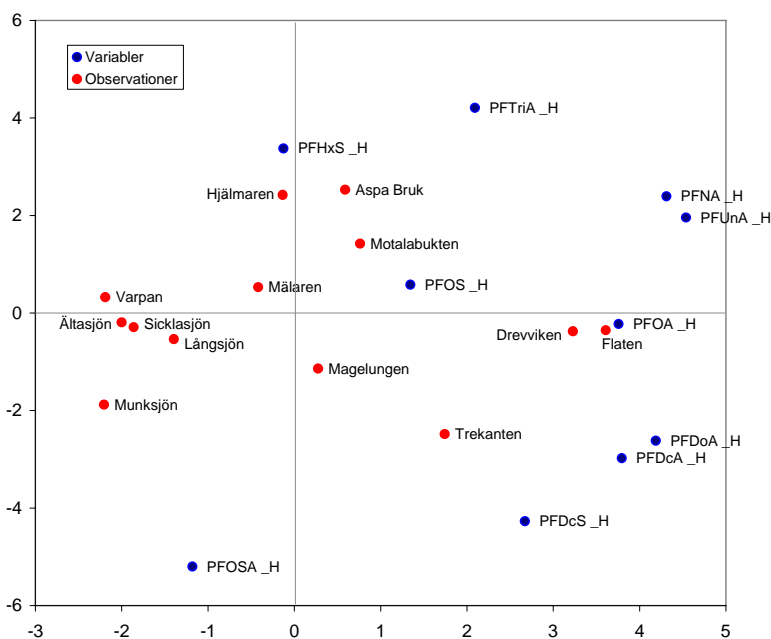
HEPATOPANCREAS		Färskvikt (µg/kg)		
Fångstplats	Område	PFsum <sub>6</sub> karboxylsyror*	PFsum <sub>3</sub> sulfonater**	PFOSA sulfonamid
Varpan	Falun	<9,0	<2,9	<0.10
Hjälmaren	Örebro	21	23	0,13
Trekanten	Stockholm	31	19	0,34
Långsjön	Stockholm	14	<7,5	0,35
Magelungen	Stockholm	23	27	0,30
Ö. Mälaren	Stockholm	17	79	0,16
Drevviken	Stockholm	33	45	0,17
Ältasjön	Stockholm	9,7	<11	0,16
Flaten	Stockholm	38	24	0,18
Sicklasjön	Stockholm	<11	32	0,26
Munksjön	Jönköping	<8,9	12	0,59
Vättern	Aspa bruk	24	16	<0.10
Vättern	Motala	22	10	<0.10
MEDIANVÄRDEN				
Hepatopancreas		21	19	0,17

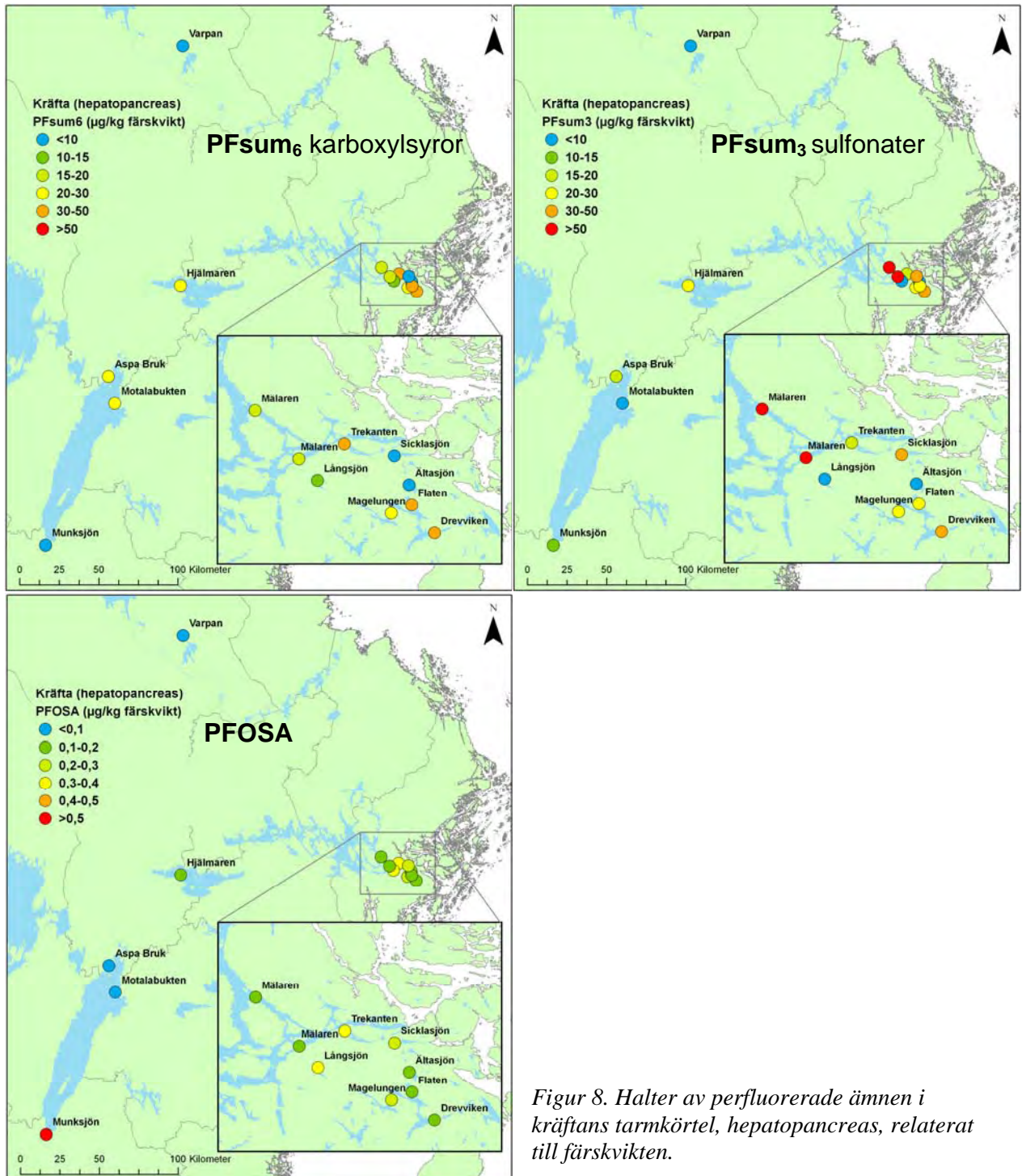
\* Exklusive PFHxA, PFHpA, PFTeA & PFPeDA

\*\* Exklusive PFBS

En PCA-analys har även gjorts för de perfluorerade ämnena (Figur 7). Här framträder en samvariation mellan framför allt de 5 föreningarna PFNA, PFUnA, PFOA, PFDoA och PFDcA. Övriga föreningar kan alltså förekomma i relativt höga halter även om dessa 5 är låga, och vice versa. Störst avvikelse uppvisar sulfonamiden PFOSA.

Figur 7. Principalkomponentsanalys, PCA, för de enskilda föreningarna inom ämnesgruppen perfluorerade ämnen (variabel) och provtagningslokalerna för kräftor (observationer). Analysen baseras på koncentrationer uttryckta i färskvikt. Föreningar som förekom i halter som genomgående understeg detektionsgränsen har inte tagits med.





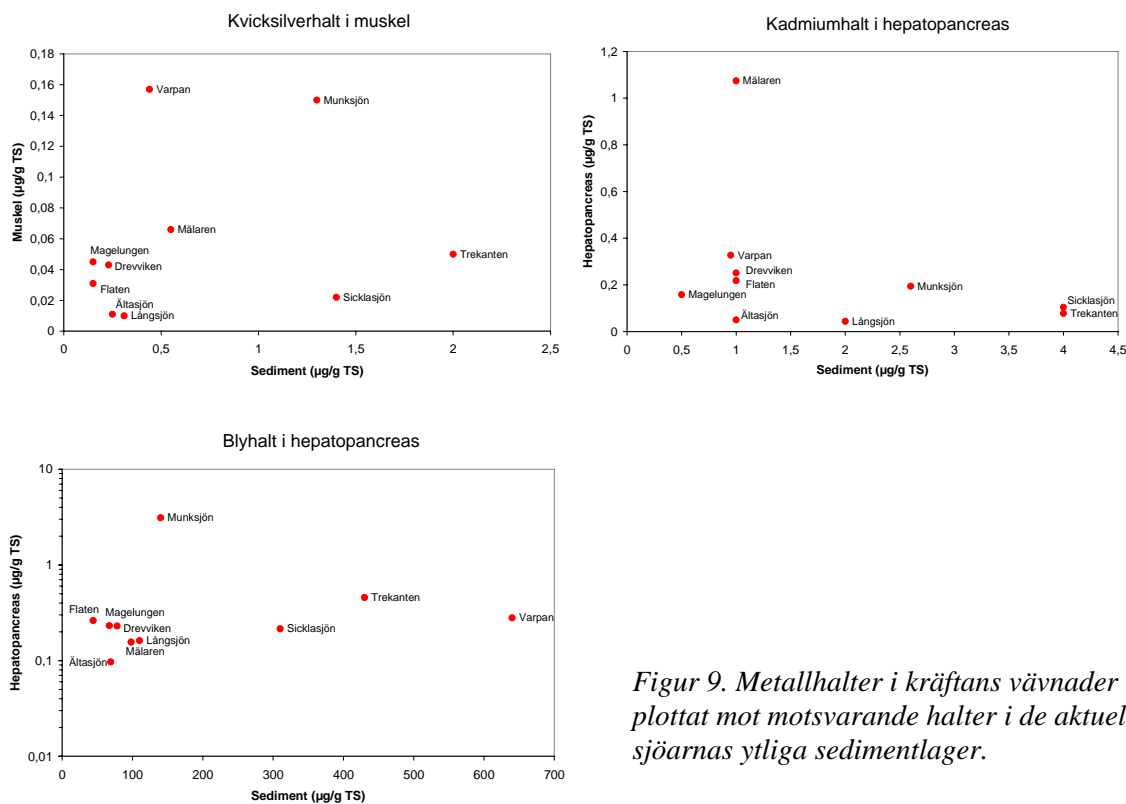
Figur 8. Halter av perfluorerade ämnen i kräftans tarmkörtel, hepatopancreas, relaterat till färskvikten.

## 5 Ser vi något samband mellan halter i kräftor och sediment?

I början av 2000-talet undersöktes de ytliga sedimentlagren i centrala Stockholms vattenområden, sjöar i Stockholms närhet och i angränsande delar av Östersjöns kustområden<sup>1</sup>. Analyser gjordes i material från sedimentens två översta centimetrar på förekomsten av de 33 prioriterade ämnena i EU:s vattendirektiv samt ytterligare några stabila organiska ämnen och metaller.

Om man bortser ifrån de mest flyktiga föreningarna och de som snabbt omvandlas i sediment, konstaterades en god överensstämmelse mellan uppmätta halter i de undersökta sedimenten och förväntad förekomst sett till kunskapen om ämnenas användning i samhället och utsläpp till miljön. Exempelvis noterades förhöjda halter av flamskyddsmedel (PBDE) i Stockholms centrala och närliggande vattenområden, liksom av PCB, DDT och metallerna kvicksilver, kadmium och bly. Perfluorerade ämnen (PFAS), som ingått i vår kräftundersökning, analyserades inte i dessa sediment.

Olika slags jämförelser och korrelationsanalyser har gjorts för att försöka fastställa om det finns något samband mellan tidigare registrerade halter i botten sediment och de halter som uppmäts i kräftor i denna studie. Av Figur 9 framgår att detta inte är fallet för de analyserade metallerna.



Figur 9. Metallhalter i kräftans vävnader plottat mot motsvarande halter i de aktuella sjöarnas ytliga sedimentlager.

För de organiska ämnena har en korrelationsanalys gjorts. Endast sjöar i Stockholms stad har tagits med i analysen (7 st.) eftersom uppgifter saknas om halter i sediment för flertalet ämnen i övriga sjöar<sup>b</sup>.

De ämnen där 50 % eller mer av observationerna ligger under detektionsgränsen har inte tagits med i analysen. Spearmans icke-parametriska korrelationsanalys har tillämpats<sup>c</sup>. Grönmarkerade celler i Tabell 7 indikerar signifikanta samband ( $p < 0,05$ )<sup>d</sup>.

Tabell 7. Beräknade samband mellan koncentrationer i sediment (torrsubstans) och i kräftans tarmkörtel, hepatopancreas (färskvikt), för de Stockholmsjöar som ingått i studien.

	Halt i hepatopancreas														
	BDE47	BDE99	CB28	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180	transnona- klor	p,p-DDD	p,p-DDT	p,p-DDE	b-HCH	
Halt i sediment	BDE47	-0,24	-0,43	-0,05	0,05	0,43	-0,14	-0,05	0,24	-0,10	0,24	0,62	<b>0,65</b>	-0,05	0,24
BDE99	-0,33	-0,33	0,05	-0,05	0,14	0,33	0,05	0,14	0,00	0,14	0,33	0,45	0,05	-0,05	
CB28	0,24	0,43	0,62	0,52	0,14	<b>0,71</b>	0,43	0,52	0,39	-0,05	0,14	-0,15	0,24	0,14	
CB52	0,05	0,24	0,43	0,33	-0,05	<b>0,90</b>	0,62	0,52	0,59	0,14	0,33	0,05	0,24	-0,05	
CB101	-0,05	0,14	0,33	0,43	0,05	<b>0,81</b>	<b>0,71</b>	0,62	<b>0,68</b>	0,24	0,43	0,15	0,14	0,05	
CB118	0,00	0,20	0,39	0,49	0,10	<b>0,78</b>	<b>0,68</b>	<b>0,68</b>	0,60	0,10	0,29	-0,10	0,00	0,10	
CB153	0,05	0,24	0,43	0,52	0,14	<b>0,71</b>	0,62	<b>0,71</b>	0,59	0,14	0,33	0,05	0,05	0,14	
CB138	0,05	0,24	0,43	0,52	0,14	<b>0,71</b>	0,62	<b>0,71</b>	0,59	0,14	0,33	0,05	0,05	0,14	
CB180	0,14	0,33	0,52	0,62	0,24	0,62	0,52	0,62	0,49	0,05	0,24	-0,05	0,14	0,24	
transnonaklor	-0,24	-0,24	-0,05	0,05	0,05	0,43	<b>0,71</b>	0,24	<b>0,68</b>	0,62	0,43	0,55	0,33	0,24	
p,p-DDD	0,14	0,14	0,14	0,05	-0,33	0,62	<b>0,71</b>	0,24	<b>0,68</b>	0,24	0,24	0,15	0,52	-0,14	
p,p-DDT	0,29	0,10	0,00	-0,29	0,10	0,10	0,20	-0,29	0,10	0,20	0,10	0,41	<b>0,78</b>	0,00	
p,p-DDE	0,24	0,43	0,62	0,52	0,14	<b>0,71</b>	0,43	0,33	0,39	-0,05	0,14	-0,15	0,43	-0,05	
b-HCH	-0,20	0,00	0,39	0,20	0,29	0,59	0,29	0,39	0,20	0,39	0,39	0,31	0,20	0,29	

Korrelationsanalysen visar på en tydlig koppling för PCB och dess kongener mellan sediment och kräfta. Möjligen finns det även ett samband mellan vissa DDT-metaboliter, men knappast mellan de ingående PBDE-föreningarna. Vissa samband kan sannolikt förklaras med autokorrelation beroende på att flera ämnen förorenar samma sjö. Exempel på trolig autokorrelation är de mellan DDT i sediment och PCB i kräfta.

Värt att notera är PCB-kongen CB118, som uppvisar korrelation med nästan alla PCB-kongener i sediment. Detta kan vara en indikation på att CB-118 är särskilt biotillgängligt.

<sup>b</sup> Följande Stockholmsjöar ingår i korrelationsanalysen: Trekanten, Långsjön, Magelungen, Drevviken, Ältasjön, Flaten och Sicklasjön.

<sup>c</sup> Denna metod korrelerar rangordningen istället för de absoluta värdena, vilket innebär att den är en robust metod när det finns påtagligt avvikande värden, som här är fallet.

<sup>d</sup> Vid den valda signifikansnivån kan man förvänta sig att 5 % av sambanden felaktigt pekats ut som signifikanta, vilket innebär att 1 till 2 av de grönmarkerade sambanden endast är signifikanta av slumpskäl (förmodligen t.ex. BDE47 mot DDT).

## 6 Vad har man sett i andra undersökningar?

Relativt få undersökningar har tidigare gjorts av föroreningsinnehållet i svenska kräftor.

Niklas Holmkvist doktorerade 2005 vid Lunds universitet<sup>4</sup> på ”persistenta organiska föroreningar i bottenlevande näringskedjor”. I hans arbete ingick bl.a. att analysera innehållet av PCB och DDT i vävnader hos signalkräfta från sjöar med olika näringsstatus. Signifikanta skillnader i halter av PCB och DDT registrerades i kräftor från olika sjöar<sup>e</sup>, men inget samband noterades med sjöarnas näringsrikedom. Inget tydligt samband förekom heller mellan halter i kräftans vävnader och dess ålder/storlek eller fetthalt.

Författaren förklarar bristen på samband med att kräftan genomgår minst en skalömsning per år och att den i samband med detta förbrukar stora mängder fett eftersom den då inte äter. De miljögifter som i huvudsak är bundna till fett kan då utsöndras från kräftan. En annan orsak kan vara att kräftan är allätare, varför föroreningsintaget till stor del beror på valet av och tillgången på föda, som i sin tur inte har någon direkt koppling till näringsstatus, ålder e.d.

Ett tydligt samband med sjöars näringsstatus konstaterades dock för kvicksilver och kadmium i kräftor, som infångades från 19 sjöar i södra Sverige<sup>5</sup>. En ökad näringsrikedom, som i inlandsvatten normalt beror på en ökad förekomst av fosfor, minskade halten av dessa två metaller i kräftan. Sambandet är känt från många andra studier på framför allt fisk, och brukar kallas ”bioutspädning”.

Livsmedelsverket undersökte vid slutet av 1990-talet innehållet av kvicksilver och några stabila organiska ämnen i svenska saluförda kräftor. De var inköpta i Uppsala<sup>f</sup> men fångade i Sörmland och Småland<sup>6 & 7</sup>. I kräftornas hepatopancres uppmättes en PCB-halt på i genomsnitt 25 µg/kg färskvikt angivet som kongenen CB-153. Motsvarande halt i stjärtmuskeln var 0,6 µg/kg färskvikt. Genomsnittsvärdet för DDE i samma material låg på knappt 12 µg/kg och HCB på 0,53 µg/kg. Kvicksilverhalten i kräftornas stjärtmuskelvävnad uppmättes till i genomsnitt 0,07-0,10 mg/kg färskvikt.

I vår undersökning låg medianvärdet för CB-153 på 30 µg/kg i hepatopancreas respektive 0,3 µg/kg i muskel, DDE på 10 µg/kg och HCB på 0,59 µg/kg i hepatopancreas samt kvicksilver på 0,05 mg/kg färskvikt i stjärtmuskeln. Dessa kräftor från i huvudsak Stockholms sjöar höll således ungefär samma genomsnittliga haltnivåer av kvicksilver, PCB och klorpesticider som ”Uppsala-kräftorna”.

På motsvarande sätt analyserades kvicksilver och ett antal klorerade kolväten i kräftor från Munksjön söder om Vättern år 2002<sup>8</sup>. Kvicksilverhalten i stjärtmuskeln uppmättes då till 0,05 mg/kg färskvikt medan halten DDT och PCB i hepatopancreas (som DDE respektive CB-153) bestämdes till 0,14 mg/kg respektive 0,44 mg/kg uttryckt som fettvikt. Ungefär dubbelt så höga koncentrationer registrerades i vår studie i kräftor från samma sjö år 2006, nämligen 0,15 mg/kg kvicksilver, 0,22 mg/kg DDE, respektive 0,86 mg/kg CB-153.

---

<sup>e</sup> Hela kräftan analyserades efter frystorkning.

<sup>f</sup> Kräftorna var färska, i något fall frysta, men ej kokta.

Uppgifter om bromerade flamskyddsmedel (PBDE) i vattenlevande organismer från svenska vatten finns veterligen endast för fisk, räkor och musslor från olika delar av Östersjön<sup>9 & 10</sup>, respektive gädda från sjön Bolmen<sup>11</sup>. Av den mest frekventa kongenen BDE-47 har under 1990- och 2000-talen exempelvis uppmätts ca 0,3 µg/kg färskvikt i muskulatur hos gädda från Bolmen, 1,6 µg/kg i strömming och 1,5-3 µg/kg i lax från Östersjön, respektive 4-8 µg/kg i lax från Vättern. I kräfta i vår studie låg halten BDE-47 i genomsnitt på nivån 0,6 µg/kg i hepatopancreas och <0,02 µg/kg i muskulaturen. BDE-halten var således betydligt lägre i kräftans än i fiskens muskelvävnad.

Koncentrationer i kräfta av den på sistone uppmärksammade ämnesgruppen perfluorerade föreningar (PFAS) har undersökts inom ramen för en näringskedjestudie i de stora nordamerikanska sjöarna (se uppgifter i Bilaga B). Man fann i dessa kräftors hepatopancreas halter av PFOSA (perfluorooctane sulfonamide) på samma nivå som i vår studie, medan PFOS (perfluorooctane sulfonate) och PFOA (perfluorooctanoate) låg ca en tiopotens lägre i de nordamerikanska kräftorna.

Förekomsten av PFAS i olika media i Nordens miljö undersöktes för några år sedan genom Nordiska Ministerrådets försorg<sup>12</sup>. Bland annat analyserades PFAS-koncentrationen i abborrlever från sjön Mjösa i Norge och havsområdet i Östersjön utanför Kristianstad, samt i gäddlever från Mjösa och kusten utanför Helsingfors. Man fann att PFAS-innehållet i abborre helt dominerades av föreningen PFOS, medan gäddan även innehöll förhållandevis mycket PFOSA.

PFOS-halterna i gädd- och abborrlever i den nordiska undersökningen varierade mellan 25 och 600 µg/kg (färskvikt), vilket kan jämföras med haltintervallet 1-70 µg/kg i hepatopancreas i vår studie. Halten av PFOSA i gäddlever uppmättes till mellan 30 och 120 µg/kg, att jämföra med halter under 1 µg/kg i kräftans leverkörtel, hepatopancreas. Även dessa föreningar verkar alltså förekomma i högre halter i fisk än i kräfta.

## 7 Vilka osäkerhetsfaktorer måste beaktas?

Det är ofrånkomligt att en relativt översiktlig undersökning av screeningkaraktär, som det här är frågan om, är förknippad med flera osäkerhetsfaktorer.

En övergripande osäkerhetsfaktor är att korrelationsberäkningar och andra jämförelser och bedömningar i rapporten bygger på endast en analys per ämne, vävnad och lokal. Visserligen utgör provet en sammanslagning av vävnad från många individer, men ett enskilt analysresultat har ändå sina begränsningar. Önskvärt vore att kunna bilda tre samlingsprov per vävnad och lokal, men detta kräver samtidigt mycket större ekonomiska resurser.

En annan osäkerhetsfaktor ur monitoringsynpunkt är kräftans skalömsning, som kan leda till såväl en omfördelning som utsöndring av tidigare ackumulerade föroreningar. Enligt Niklas Holmqvist' avhandling<sup>4</sup> slutar kräftan att äta perioden före sin årliga skalömsning, då den istället lever på sin fettreserv. Teoretiskt sett kan man tänka sig två diametralt olika konsekvenser av detta. De från fett frigjorda fettlösliga föroreningarna kan via blodet nå andra fettreserver i kräftan där de åter ackumuleras. Detta skulle leda till en uppkoncentrering av ämnena i dessa fettreserver. På längre sikt när även dessa fetter förbrukas borde föroreningarna istället utsöndras och lämna organismen. Även om dessa teoretiska tankar inte är faktamässigt underbyggda visar de ändå på en osäkerhet gällande vad vi egentligen mäter hos kräftan om vi inte tar hänsyn till skalömsningsperioden.

Ytterligare en omständighet att beakta är det faktum att kräftan är allätare. Vi vet egentligen ingenting om vad kräftorna på de olika lokalerna livnär sig på i huvudsak. I värsta fall (ur undersökningssynpunkt) är kräftorna i en sjö huvudsakligen asätare och i en annan växtätare, vilket kan leda till felaktiga överväganden då deras vävnaders föroreningsinnehåll jämförs. Men förmodligen är kräftans kost mestadels varierande och denna omständighet därmed inget problem.

## 8 Kan kräftor fungera som ett mätinstrument för dessa ämnen?

Denna fråga ställde även författarna till den ovan refererade undersökningen av saluförda kräftor från marknaden i Uppsala<sup>f</sup>. Förutom svenska kräftor analyserade de även stjärtmuskulatur och hepatopancreas i importerade kräftor från USA, Turkiet och Kina (som var kokta). Det faktum att man registrerade påtagliga skillnader i halter av stabila organiska ämnen hos kräftor, såväl mellan individer som hos populationer från olika länder, tog man som intäkt för att kräftor bör vara användbara i för monitoring, dvs som mätinstrument för de aktuella ämnena kvicksilver, PCB och klorpesticider.

Vår studie visar på ett ganska tydligt samband för PCB och dess kongener mellan halter i sediment och i kräftors hepatopancreas, ett möjligt samband för några DDT-metaboliter, respektive inget samband för bromerade flamskyddsmedel eller kvicksilver, kadmium och bly. För perfluorerade ämnen har ingen sambandsanalys kunnat göras.

En förenklad slutsats av detta resultat skulle kunna vara att kräftor framför allt är användbara för att registrera tillgången på PCB och dess kongener. Mot denna slutsats kan invändas att en praktisk konsekvens av ett tydligt samband mellan sediment och vävnader hos kräftan blir att det både är enklare och billigare att fortsättningsvis inrikta sig på att undersöka sediment istället för kräftor.

Det faktum att sambandet mellan sediment och kräfta är svagt eller saknas för övriga ämnen är nämligen inte liktydigt med att halten i kräftan inte återspeglar förekomsten av biotillgängliga fraktioner av ämnena ifråga på ett korrekt sätt. Men samtidigt har vi idag inga underlag för att påstå att återspeglingen verkligen är korrekt. För de tre metallerna vet vi exempelvis från andra studier att en rad omgivningsfaktorer ofta har väl så stor betydelse för haltnivån i de vattenlevande organismerna än den totala förekomsten av ämnet ifråga. För de ”nya” ämnesgrupperna PBDE och PFAS krävs dock en rad ytterligare undersökningar i varierande miljöer för att kunna påstå något liknande.

Vad som generellt sett talar till kräftans fördel som mätinstrument för miljögifter är dess levnadssätt nära botten (där föroreningarna mestadels finns) och dess stora tarmkörtel, hepatopancreas, som tack vare sin storlek möjliggör analys av förhållandevis många ämnen. Körteln är dessutom, till skillnad från muskulaturen, förhållandevis rik på fett vilket gör att fettlösliga ämnen anrikas i den.

Till kräftans nackdel som mätinstrument talar den årliga skalömsningen som diskuterats i föregående avsnitt. Jämfört med exempelvis fisk borde detta innebära att inga riktigt höga koncentrationer hinner byggas upp i kräftorna. Detta kan vara en förklaring till de förhållandevis låga halter av bromerade flamskyddsmedel och perfluorerade ämnen som registrerades i kräftans vävnader jämfört med de studier som gjorts på fisk.

Kan man å andra sidan genom fortsatta, mer ingående studier lära sig mer om kräftans metabolism och föroreningsinnehåll under olika perioder, skulle kräftans användbarhet som mätinstrument sannolikt öka. Genom att fånga och analysera kräftorna strax innan



skalömsningsperioden inleds skulle man kunna få en aktuell bild av föroreningarnas biotillgänglighet, som återspeglar förhållandena mindre än ett år tillbaka i tiden. Kräften bedöms i så fall ha en god potential att bli ett värdefullt tillskott i monitoringsammanhang.

## 9 Går det att äta kräftorna?

I faktarutan nedan har gällande svenska gränsvärden för de aktuella ämnena sammanställts. De avser egentligen saluförda kräftor, men bör samtidigt utgöra en bra bedömningsgrund för om kräftorna allmänt sett är lämpliga som föda oavsett om de inhandlats eller inte.

### Gränsvärden för de aktuella ämnena

Värdena avser skaldjur utom huvud och mellankropp

ÄMNE	MAX-HALT	REF
Kvicksilver, kadmium och bly:	0,50 mg/kg färskvikt	EU <sup>13</sup>
PCB (CB-153)	0,1 mg/kg färskvikt	LV <sup>14</sup>
(Dioxiner & dioxinlika PCB	8,0 ng TEQ/kg färskvikt	EU <sup>13</sup> )

För klorpesticider, bromerade flamskyddsmedel och perfluorerade ämnen finns inga gällande gränsvärden i Sverige.

Då våra undersökningsresultat jämförs med gränsvärdena ovan kan det konstateras halterna i kräftorna genomgående är lägre än gällande gränsvärden<sup>g</sup>.

I vår studie går resultaten endast att jämföra med gränsvärden för kvicksilver och CB-153 i kräftkött (stjärtmuskeln). För övriga ämnen har en annan del av kräftan analyserats än de som gränsvärdena gäller för (bly och kadmium), eller så saknas gränsvärden (organiska ämnen exklusive PCB).

Efter jämförelse med uppmätta halter i andra organ eller i fisk framstår dock halterna av ämnen som saknar gränsvärden som måttliga eller förhållandevis låga i de undersökta kräftorna. Om man väger in det faktum att kräftor normalt sett inte äts särskilt ofta, och att halterna i kräftans muskelvävnad genomgående är låga, gör vi bedömningen att kräftorna i vår undersökning kan ätas utan förbehåll.

<sup>g</sup> Ingen beräkning har gjorts av TEQ-värdet i dioxinlika PCB eftersom dioxiner inte ingått i analyspaketet.

## 10 Referenser

---

- <sup>1</sup> Sternbeck, J., Brorström-Lundén, E., Remberger, M., Kaj, L., Palm, A., Junedahl, E. & Cato, I. (2003). WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL rapport B1538.
- <sup>2</sup> Nationalencyklopedin 2001-11-06. [http://www.ne.se/jsp/search/article.jsp?i\\_art\\_id=151221](http://www.ne.se/jsp/search/article.jsp?i_art_id=151221)
- <sup>3</sup> Sundbom, M, Maili, M. & Johansson, A.-M. (2007). Kvicksilver i fisk 2006. Kartering och miljöövervakning i Stockholm. Stockholms stads miljöförvaltning. ISSN:1653-9168.
- <sup>4</sup> Holmqvist, Nicklas (2005). Persistent organic pollutants in benthic foodwebs. Doktorsavhandling vid Lunds universitet, Ekologiska institutionen. ISBN 91-7105-221-6.
- <sup>5</sup> Larsson, P., Holmqvist, N., Stenroth, P., Berglund, O., Nyström, P. & Granéli, W. (2007). Heavy metals and stable isotopes in a benthic omnivore in a trophic gradient of lakes. *Environ.Sci.Technol.*41: 5973-5979.
- <sup>6</sup> Darnerud, P-O., Aune, M., Larsson, L. & Atuma, S. (1999). POP levels in crayfish – environmental monitoring and risk assessment aspects. Rapport från Livsmedelsverket.
- <sup>7</sup> Darnerud, P-O. (1999). Sakrapport till Naturvårdsverkets Miljöövervakningsenhet: Hg och POPs i svenska kräftor. Rapport från Livsmedelsverket.
- <sup>8</sup> Greyerz, E. (2003). Analys av klorerade kolväten och kvicksilver i kräftor från Munksjön år 2002. Analysrapport från Riksmuseets Specialanalytiska Laboratorium, nr 2 2003.
- <sup>9</sup> Bjerselius, R. Aune, M., Darnerud, P.O., Törnkvist, A., Glynn, A. & Larsson, L. (2004). Sakrapport till Naturvårdsverkets Miljöövervakning: Persistenta organiska miljöföroreningar i fisk från Östersjöregionen 2000-2002. Rapport från Livsmedelsverket.
- <sup>10</sup> Ankarberg, E., Aune, M., Darnerud, P.O., Törnkvist, A. & Glynn, A. (2007). Sakrapport till Naturvårdsverkets Miljöövervakning: Analys av bromerade flamskyddsmedel i Östersjöfisk. Rapport från Livsmedelsverket.
- <sup>11</sup> Kierkegaard, A., Bignert, A., Sellström, U., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B. & de Witt, C.A. (2004). Polybrominated diphenyl esthers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in pike from Swedish waters with emphasis on temporal trends, 1967-2000. *Environmental Pollution* 130: 187-198.
- <sup>12</sup> Kallenborn, R., Berger, U. & Järnberg, U. (2004). Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. *TemaNord* 2004:552.
- <sup>13</sup> EG-kommissionens förordning nr 1881/2006 om fastställande av gränsvärden för vissa främmande ämnen i livsmedel.
- <sup>14</sup> SLVS 1993:36 / LIVSFS 2006:14





ISSN: 1653-9168

**DEL 2**



# Miljögifter i röding från Vättern 1965-2006

Sara Danielsson och Anders Bignert  
Gruppen för miljögiftsforskning  
Naturhistoriska riksmuseet  
Box 50007  
10405 Stockholm  
Sverige





# Innehållsförteckning

<b>Sammanfattning</b> .....	<b>5</b>
<b>Miljögifter i röding från Vättern 1965-2006</b> .....	<b>7</b>
<b>Inledning/bakgrund</b> .....	<b>7</b>
<b>Material och metoder</b> .....	<b>8</b>
Insamling och provberedning .....	8
Analys .....	13
Analyserade ämnen.....	13
Analysmetoder.....	14
Bearbetning av data .....	15
<b>Resultat och diskussion</b> .....	<b>17</b>
Organiska miljögifter.....	17
PCB .....	17
Pesticidier; DDT, HCH, HCB .....	18
Bromerade föreningar, PBDE och HBCD .....	19
Dioxiner, dibensofuraner och dioxinlika PCBer.....	22
Metaller .....	27
<b>Slutsatser</b> .....	<b>33</b>
<b>Referenser</b> .....	<b>34</b>



# Sammanfattning

Under 2007 utfördes en retrospektiv studie av miljögifter i röding från Vättern. Materialet som använts har lagrats fryst i miljöprovbanken på Naturhistoriska Riksmuseet. Syftet med studien var att få en bild av hur koncentrationen av miljögifter har förändrats över tidsperioden 1965-2006 samt att jämföra hur dessa förändringar förhåller sig till de resultat som observerats inom den nationella miljöövervakningen av metaller och miljögifter i biologiskt material. Undersökningen har även syftat till att titta på vilka nivåer miljögifterna ligger på i dagsläget, vilket är av stort intresse ur konsumtionssynpunkt. Koncentrationerna i röding från Vättern har även jämförts med halter som uppmäts vid referenslokaler utan lokala punktkällor.

Halterna av metaller i röding från Vättern ligger generellt sett på liknande nivåer som uppmäts i fisk från referenslokaler. Kvicksilverkoncentrationerna ligger dock nära EU:s gränsvärde (0,5 µg Hg/g färskvikt) för konsumtionsfisk.

Halterna av organiska miljögifter i röding från Vättern är höga. Koncentrationerna av dioxin och furaner ligger fortfarande över EU:s gränsvärde för konsumtionsfisk som är satt till 4 pg PCDD/PCDF-TEQ/g färskvikt. Koncentrationer av HBCD visar en ökande trend som även observeras i andra biologiska matriser från Östersjön men ökningen i röding från Vättern är sker i en högre takt.



# Miljögifter i röding från Vättern 1965-2006

## Inledning/bakgrund

Fet fisk från Vättern har i tidigare studier visat sig innehålla höga halter av organiska miljögifter såsom PCB, DDT och dioxiner (Rapport 45, 1997, Rapport 73, 2003). Halterna av organiska miljögifter är så pass höga att livsmedelsverket råder särskilt känsliga grupper att begränsa sitt intag av röding från Vättern ([www.slv.se](http://www.slv.se)). Vid de senaste analyserna av dioxiner, furaner och dioxinlika PCBer i Vätternfisk som utfördes 2001/2002 var halterna mellan 3,7-19 µg TCDD-ekvivalenter/g färskvikt. Dessa halter överstiger gränsvärdet i EU-direktiv 2375/2001 för saluföring av fisk inom EU (8 µg WHO-TEQ/g färskvikt).

Dioxinhalten i Vätternröding har orsakat livlig diskussion både regionalt och nationellt samt inom branschorganisationen för yrkesfiske. Underlag för att kunna undersöka förändringen av dioxinhalter i fisk från Vättern har tidigare varit bristfälligt p.g.a. för få analyser. Genom att använda material från miljöprovbanken på NRM har en retrospektiv tidsserie kunnat göras, med enhetlig och modern metodik, för att visa om halterna är tilltagande eller avtagande.

Syftet med studien var att:

- Undersöka hur olika miljögifter förändrats över tiden i röding från Vättern.
- Jämföra eventuella förändringar av miljögiftshalter över tid med resultat från den nationella övervakningen av miljögifter i marin och limnisk biota för att ge en bild av huruvida halterna i Vättern följer samma trender.
- Jämföra miljögiftshalterna med rådande gränsvärden för fisk.
- Jämföra miljögiftshalterna i röding från Vättern med halter som uppmätts i fisk från referenslokaler, utan lokala punktkällor.

## Material och metoder

### Insamling och provberedning

På initiativ av Vätternvårdsförbundet har röding från Vättern samlats in ett antal år under tidsperioden 1965-2006. Fisken har samlats in på hösten från olika delar av Vättern (Fig. 1) och har sedan lagrats nedfrost i ca  $-30^{\circ}\text{C}$  i miljöprovbanken på Naturhistoriska Riksmuseet.

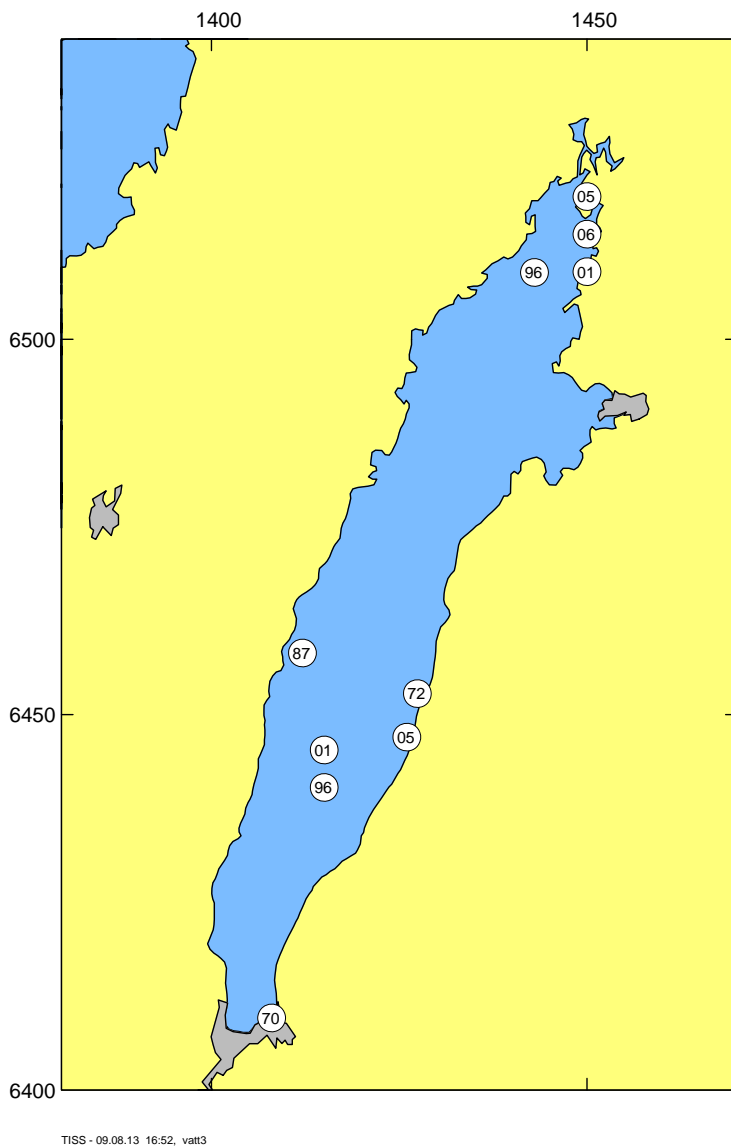
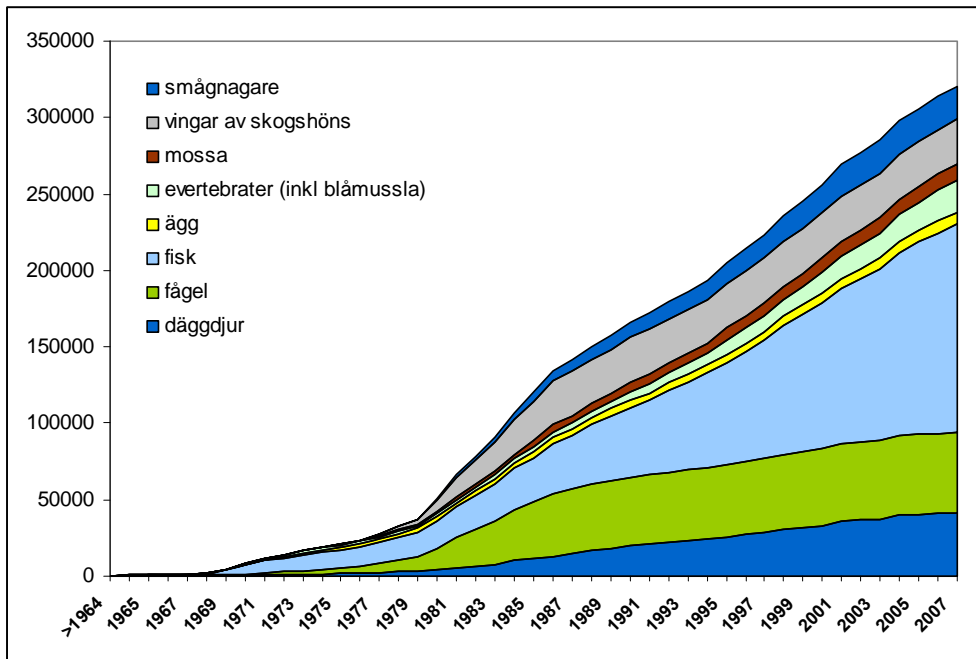


Fig. 1. Cirkelarna visar från vilka lokaler röding insamlats. Siffrorna i cirkelarna representerar året för insamling.

Miljöprovbanken på Naturhistoriska Riksmuseet innehåller omkring 290 000 nedfrysta prover från olika organismer, huvudsakligen djur- men även växtprover, fördelningen illustreras i Fig. 2. Den övervägande delen av proverna förvaras nedfryst vid  $-30^{\circ}\text{C}$  och  $-80^{\circ}\text{C}$  men vissa typer av material lagras torrt vid rumstemperatur. De längsta obrutna serierna av material täcker tiden från slutet av 1960-talet fram till idag.



Figur 2. Ackumulerade antal prov till miljöprovbanken, 1964-2007.

Miljöprovbanken utgör en central del i verksamheten för övervakning av miljögifter i svensk fauna. Inom den nationella övervakningen av miljögifter hanterar och lagrar Miljöprovbanken de prover som årligen insamlas från bestämda lokaler inom de terrestra, limniska och marina programmen. I Miljöprovbanken lagras även prover från tidigare års forsknings- och undersökningsverksamhet. Dessa enhetliga och obrutna serier av material används bl.a. för att belysa utvecklingen av koncentrationer av nya och nyupptäckta miljöföroreningar genom retrospektiv analys. Miljöprovbanken disponerar även över prover av landets mest sällsynta och hotade djurarter - statens vilt - som med stöd av Jaktlagen tillfaller Riksmuseet när de omhändertas, påträffas döda eller dödas. Materialet i miljöprovbanken har också betydelse för studier i syfte att belysa biologisk mångfald (t.ex. DNA-studier) samt för ekotoxikologiska projekt rörande hotade arter. Vävnadsprover och organ används för morfologiska, histologiska och patologiska studier för att mäta skadliga effekter av föroreningar i organismer.

Urvalet av det material som ingått i den här studien har gjorts med utgångspunkt från det rödingmaterial som fanns att tillgå i miljöprovbanken och de miljögiftsanalyser som tidigare utförts i Vättern.

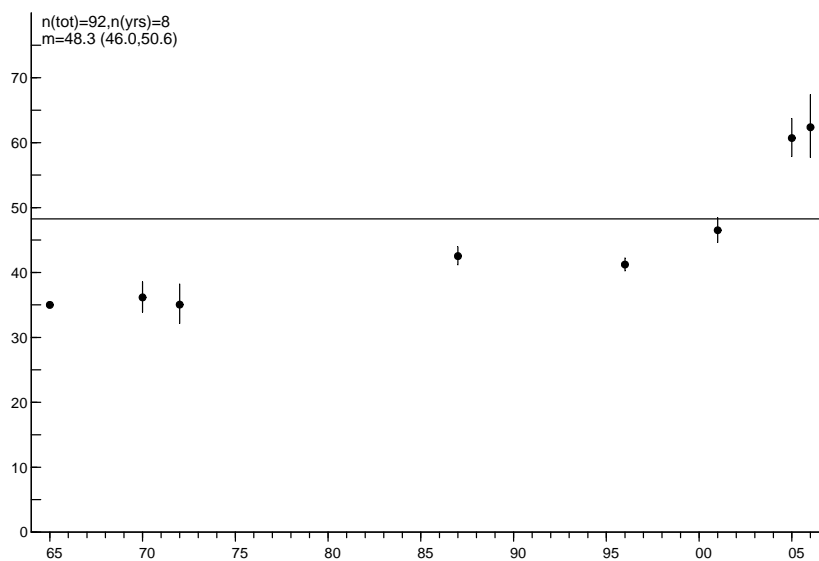
För de år som valts för analys har ett, alternativt två poolade prov (samlingsprov) av rödingmuskel analyserats, med undantag för 1965 då endast en individ fanns att tillgå. På grund av materialbegränsning varierar antalet individer som ingår i de poolade proven vilket framgår av tabell 1. I samband med provberedningen har även längd, vikt och kön noteras (se Tabell 1 samt Fig. 3 och 4). Fetthalten i proven bestämdes vid organisk analys och finns presenterad i Fig. 5.

**Tabell 1.** Översikt av de analyserade proven. Årtal för insamling, antal och könsfördelning samt total längd och vikt angivet som medelvärde och 95 % konfidensintervall. (\*summan av hanar och honor stämmer ej överens med totalantalet vilket beror på att könsbestämning saknas för vissa individer).

År	n totalt	n ♂	n ♀	medellängd (cm) (95 % konfidensintervall)	medelvikt (g) (95 % konfidensintervall)
1965	1			35	410
1970	5	0	5	36.2 (33.9-38.5)	727 (517-937)
1972	10*	8	1	35.3 (31.9-38.7)	539 (245-832)
1987	10	4	6	42.6 (41.2-43.9)	680 (604-757)
1996	5	2	3	41.5 (39.7-43.3)	752 (590-914)
1996	5	3	2	41.0 (39.1-42.9)	701 (589-813)
2001	10	0	10	49.6 (47.4-51.8)	1014 (895-1132)
2001	10*	1	4	43.7 (41.8-45.7)	707 (605-809)
2005	11	4	7	63.9 (59.0-68.7)	2666 (2059-3268)
2005	15	5	10	59.1 (55.8-62.4)	2026 (1753-2301)
2006	10	7	3	62.7 (58.1-67.3)	2689 (2064-3314)



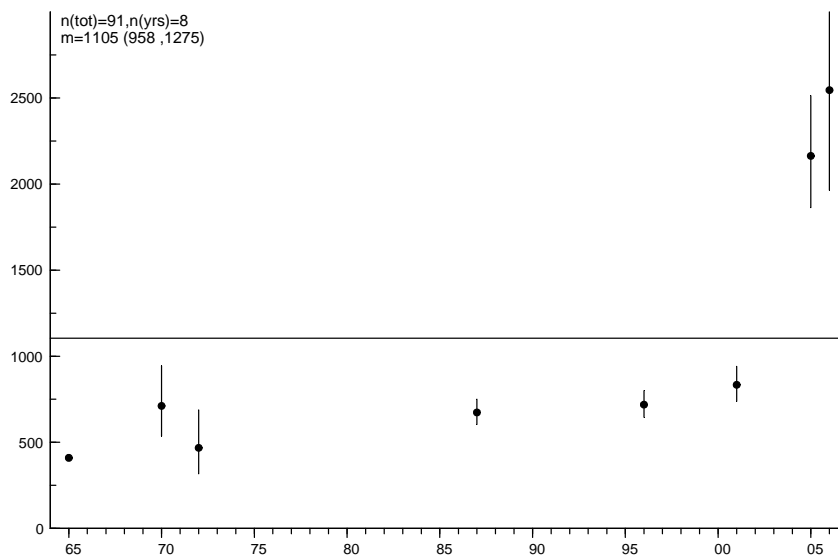
### Totallagd (cm)



plä - 09.03.15 16:24, TOTLR

Figur 3. Figuren visar medellängden hos rödingarna för respektive år. Den horisontella linjen anger det totala medelvärdet för alla år.

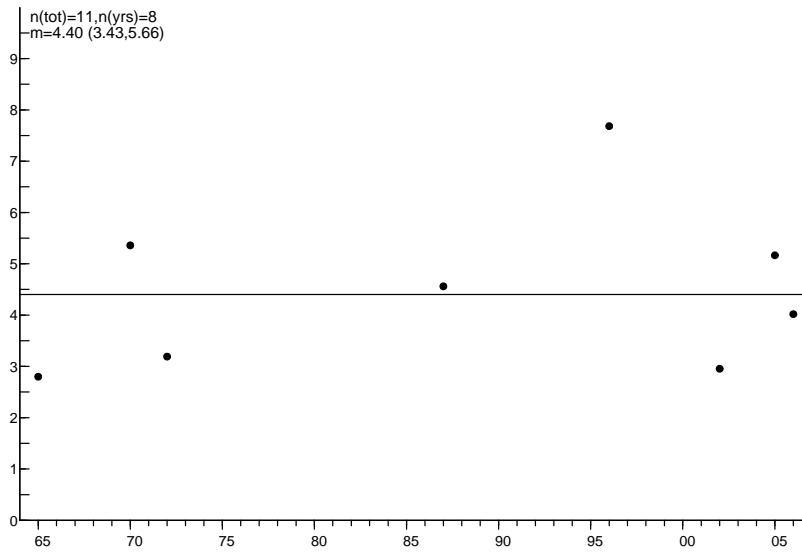
### Totalvikt (g)



plä - 09.03.15 16:30, TOTVR

Figur 4. Figuren visar medelvikten hos rödingarna respektive år. Den horisontella linjen anger det totala medelvärdet för alla år.

## Fetthalt (%)



pia - 09.03.15 16:46, FPRCR

Figur 5. Figuren visar fetthalten i de poolade muskelprov som analyserats för organiska miljögifter. Halterna som presenteras är ett medelvärde i de fall där fetthaltsbestämningar gjorts av mer än ett laboratorium. Den horisontella linjen anger det totala medelvärdet för alla år.

## Analys

### Analyserade ämnen

Totalt har 11 prov analyserats för miljögifter. I vissa fall har tidigare analyser av dessa fiskar utförts vilket innebär att analys schemat varierar något mellan proven, se tabell 2.

**Tabell 2.** Analyserade ämnen för respektive prov. OCP = organiska klorerade pesticider, BFR = bromerade flamskyddsmedel, PCB = Polyklorerade bifenyler, PCDD/F = polyklorerade dibenso-dioxiner/-furaner. Metaller inkluderar Al, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Ti, Pb, Bi, U. Ämnen som anges i kursiv stil har analyserats vid ett tidigare tillfälle.

År	analys
1965	OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller inkl. Hg
1970	OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller inkl. Hg
1972	OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller inkl. Hg
1987	<i>OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller, Hg</i>
1996	<i>OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller, Hg</i>
1996	<i>OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller, Hg</i>
2001	<i>OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller, Hg</i>
2001	<i>OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller, Hg</i>
2005	OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller inkl. Hg
2005	OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller inkl. Hg
2006	OCP, PCB, BFR, PCDD/F, Metaller inkl. Hg

Analys av organiska klorerade pesticider (OCP), bromerade flamskyddsmedel (BFR), polyklorerade bifenyler (PCB) samt metaller utfördes av ITM, Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms Universitet. Polyklorerade dibenso-dioxiner/-furaner samt dioxinlika PCBer analyserades vid kemiska institutionen, Umeå universitet.

---

Analysprogrammet omfattar:

**Metaller:** Aluminium (Al), krom (Cr), nickel (Ni), koppar (Cu), zink (Zn), arsenik (As), selen (Se), silver (Ag), kadmium (Cd), indium (In), tenn (Sn), antimon (Sb), wolfram (W), tallium (Tl), bly (Pb), vismut (Bi), uran (U), kvicksilver (Hg)

**Polyklorerade bifenyler (PCB):** PCB-kongenerna PCB-28, -52, -101, -153, (-138+-163), -180, dioxinlika PCB:er (dl-PCB); non-orto PCB-77, -81, -126, -169, mono-orto PCB-105, -114, -118, -123, -156, -157, -167, -189.

**Polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner (PCDD)** (kongenerna: 2378-TeCDD, 12378-PeCDD, 123478-HxCDD, 123678-HxCDD, 123789-HxCDD, 1234678-HpCDD, OCDD) och **polyklorerade dibensofuraner (PCDF)** (kongenerna: 2378-TeCDF, 12378-PeCDF, 23478-PeCDF, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 123789-HxCDF, 1234678-HpCDF, 1234789-HpCDF, OCDF).

**Organiska klorerade pesticider:** Diklordifenyltrikloretan (DDT) med nedbrytningsprodukterna diklordifenyldikloretylen (DDE) och diklordifenyldikloretan (DDD).  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -hexaklorcyklohexan (HCH) samt hexaklorbensen (HCB)

**Bromerade flamskyddsmedel:** Polybromerade difenyletrar (PBDE), lågbromerade kongenerna BDE-47, -99, -100, -153, -154 och de högbromerade kongenerna BDE-196, -197, -205, -206, -207 samt hexabromcyklododekan (HBCD)

#### Analysmetoder:

Metaller: Analyserna av metaller i rödingmuskel utfördes på Institutionen för Tillämpad miljövetenskap, Stockholms universitet

Muskelproverna frystorkades och uppslöts därefter med salpetersyra och väteperoxid i slutna teflonkär i mikrovågsugn (SS-EN 13805). Analys av metallerna gjordes med ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) (SS-EN ISO 17294-2).

Klorerade pesticider, PCB:er och bromerade flamskyddsmedel: Analyserna utfördes på Institutionen för Tillämpad miljövetenskap. De klorerade ämnena bestämdes med högupplöst gaskromatografi (Jensen *et al.*, 1983, Eriksson *et al.*, 1994). De bromerade ämnena analyserades med en gaskromatograf kopplad till en masspektrometer (Sellström *et al.*, 1996).

PCDD, PCDF och dl-PCB: Analyserna utfördes vid kemiska institutionen, Umeå universitet. Extraktion och fettviktsbestämning har utförts enligt Wiberg *et al.*, 1998, och uppreningen av proven enligt Danielsson *et al.*, 2005. Den instrumentella isomerspecifika analysen utfördes med hjälp av gaskromatografi-masspektrometri (GC-MS) och så kallad isotopspädningmetodik. GC-MS analyserna utfördes enligt Svensk standard SS-EN 1948:1-3. Koncentrationer bestämdes för alla 2,3,7,8-substituerade PCDD/PCDF kongener samt alla dl- och indikator-PCBer.

## Bearbetning av data

Utvärderingen av resultaten har främst gjorts genom tidsserieanalyser samt koncentrationsjämförelser med resultat inom den nationella miljögiftsövervakningen.

I utvärderingen av tidstrender har analysresultat från tidigare studier inkluderats för att få en så fullständig bild som möjligt över utvecklingen över tid. Trots detta är de år som analyserats i Vätternröding ganska få och utspridda över en lång tidsperiod vilket innebär att jämförelsen försvåras. Stora tidsglapp mellan analyserna kan göra att man missar viktig information om hur halterna har förändrats över tid.

Att rödingarna inte är fiskade på samma lokal alla år gör också att möjligheten att uttala sig om förändringar av halter över tid minskar. Eftersom Vättern är Sveriges näst största sjö kan olika provtagningsplatser göra att halterna varierar bland annat på grund av lokala utsläpp. Tidigare har man t ex sett att fisk från södra delarna av Vättern har högre halter av miljögifter jämfört med fisk från norra delarna (Rapport 73, 2003).

Det bör även påpekas att det finns en viss storleksskillnad i det analyserade materialet med större rödingar år 2005 och 2006 vilket kan påverka resultatet. Positiva samband mellan storlek eller ålder och koncentrationen av miljögifter som t ex kvicksilver har påvisats i flertal studier.

För att få en uppfattning om vilken nivå halterna i röding från Vättern ligger på har resultaten jämförts med resultat från den nationella miljöövervakningen av miljögifter i fisk (Tabell 3, 4 och 5) och även med gränsvärden som finns att tillgå. Jämförelserna är baserade på endast ett fåtal poolade prov vilket innebär att resultaten bör tolkas med försiktighet. Referenslokaler och arter som främst använts för jämförelser är röding från Abiskojaure, Tjulträsk och Stor Björsjön samt gädda från Bolmen. Där det har saknats jämförbara resultat från dessa lokaler har jämförelser även gjorts med andra fiskarter som till exempel strömming från det marina miljöövervakningsprogrammet i Östersjön. Jämförelser mellan arter är inte optimala då olika arter kan befinna sig på olika trofiska nivåer och ha artspecifika förutsättningar för t ex. nedbrytning av ämnen vilket bör beaktas i resultattolkningen.

För att minska skillnaderna mellan olika organismer är halterna av de organiska ämnena som jämförts uttryckta på fettviktsbasis.

I utvärderingen av PCDD, PCDF och dl-PCB har koncentrationerna av dessa ämnen uttryckts som TCDD-ekvivalenter (TEQ). Detta innebär att bidraget av (TEQ) från varje enskild kongen har beräknats enligt WHO-Tef skalan från 2005 för att sedan summeras till ett summaTEQ-värde.

Analysresultaten från 1965 års material har exkluderats från den statistiska bearbetningen. Anledningen till det är att resultaten från 1965 baseras på material från endast en röding jämfört med minst 5 rödingar från övriga år, det innebär att den individuella variationen kan få stort genomslag. Det saknas även information om insamlingslokal vilket försvårar tolkningen av resultaten. Halterna av PCB, sDDT och HCB i detta prov ligger mycket lägre än förväntat utifrån uppgifter om produktion och användning. Det kan därmed misstänkas att halterna generellt sätt ligger lägre än ett representativt värde från 1965 för organiska miljögifter. Det kan inte heller uteslutas att så är fallet även för metaller. På grund av detta har 1965 års prov ej inkluderats i den statistiska bearbetningen av resultaten.

---

1965 års värden som har exkluderats är enligt följande:

Klorerade ämnen i ng/g fettvikt; HCB:102,  $\alpha$ -HCH:196,  $\beta$ -HCH:21,  $\gamma$ -HCH:57, sDDT:11800, sPCB:8400, PCDD-TEQ:0,051, PCDF-TEQ:0,076, PCB-TEQ:0,25

Bromerade flamskyddsmedel i ng/g fettvikt; BDE-47:0,5, BDE-99:0,2, BDE-100:0,1, BDE-153:<LOQ, BDE-154:<LOQ, HBCD:0,4.

Metaller i ng/g färskvikt; Al:420, Cr:10,4, Ni:4,0, Cu:430, Zn:4300, As:100, Se:450, Ag:<0,12, Cd:0,78, In:0,064, Sn:2,6, Sb:<0,24, W:0,22, Tl:25, Pb:3,0, Bi:0,16, U:<0,05.

# Resultat och diskussion

## Organiska miljögifter

En tidigare studie visar att kvinnor som konsumerar stora mängder fisk från Vättern har högre halter av PCB i blodet både jämfört med en kontrollgrupp av kvinnor med en "normal" fiskkonsumtion och en grupp kvinnor som konsumerar mycket fisk från Östersjön. Undersökningen visar också att dessa kvinnor har förhöjda halter av HCB, DDE och BDE-47 jämfört med kontrollgruppen (Rapport 74, 2003).

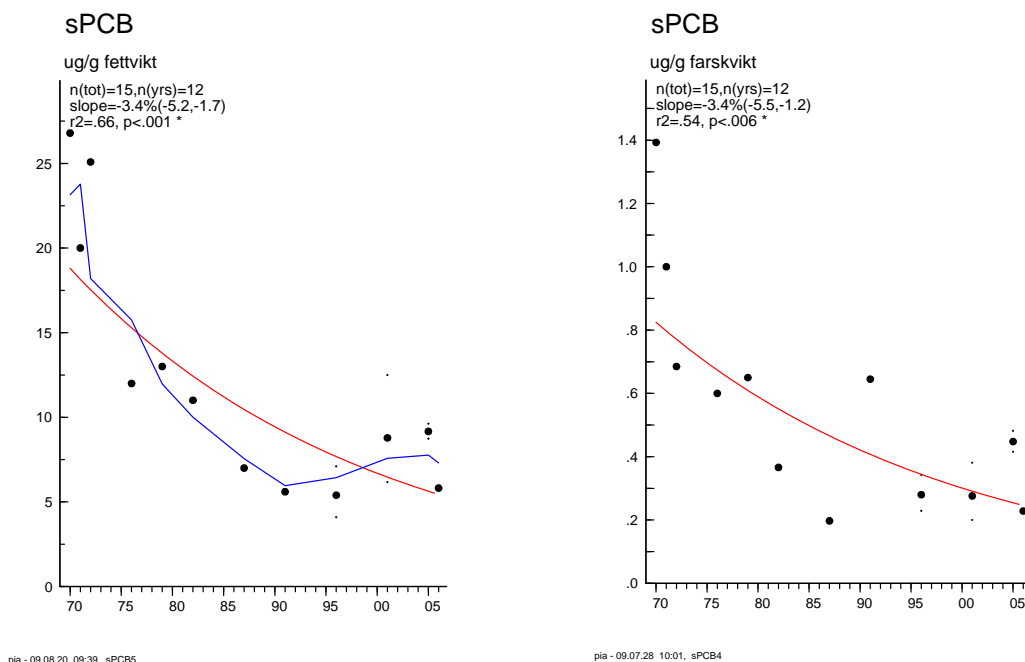
### PCB

I figur 6 visas förändringen av sPCB-koncentrationen i röding från Vättern under tidsperioden 1970-2006. sPCB (summan av PCB) innebär en uppskattning av den sammanlagda koncentrationen av alla PCB-kongener. Eftersom det relativa förhållandet mellan olika PCB kongener i samma matris är förhållandevis konstant kan sPCB uppskattas utifrån enstaka kongener. Förhållandet mellan PCB-kongen CB-153 och sPCB i Vätternröding har uppskattats till ca 12% (Atuma et al., 1996) För de prov som analyserats i den här undersökningen (tabell 2) är sPCB beräknat utifrån denna uppskattning.

Halterna av sPCB i röding från Vättern har sedan början av 1970-talet minskat med i genomsnitt drygt 3 % per år. Detta medför att halterna i dagens röding ligger omkring tre gånger lägre än de gjorde i början av 1970-talet. Resultat stämmer väl överrens med vad som observerats inom den nationella miljöövervakningen i både terrester, limnisk och marin miljö. Sedimentkärnor från Östersjön som visar ökande halter av PCB fram till mitten av 1970-talet då de högsta halterna uppmätts för att sedan vända till en nedåtgående trend (Johnsson et al., 2000).

En jämförelse av koncentrationer sPCB mellan röding från Vättern och röding från nationella referenslokaler visar att halterna ligger mellan 30-60 ggr högre i Vätternröding (Tabell 3). Det är möjligt att skillnaden i PCB-koncentration mellan dessa två sjöar överskattas en aning då de provtagna rödingarna från Vättern generellt sett är större än rödingar från som analyserats från referenslokalerna

En jämförelse av PCB-halterna i röding från Vättern med halter i strömning från Östersjön (Landsort) visar att halterna i röding från Vättern ligger omkring 8 ggr högre.



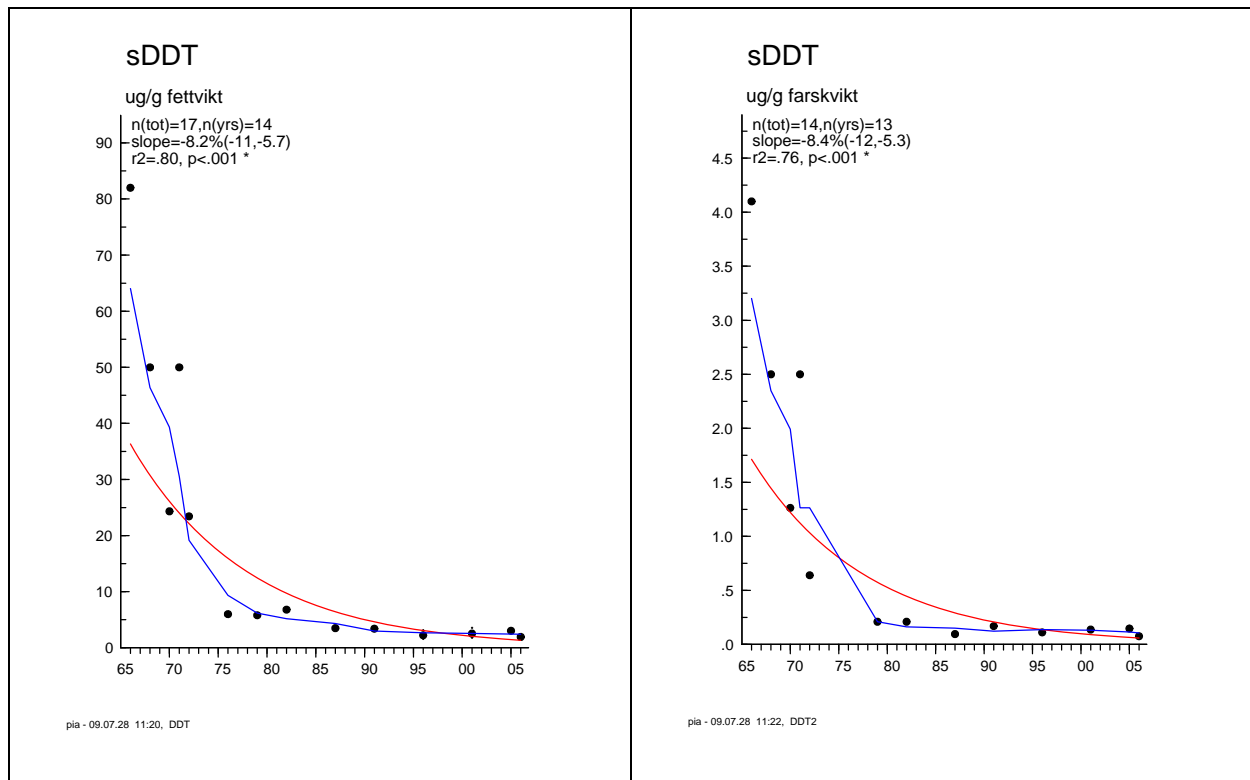
Figur 6. Koncentrationer av sPCB uttryckt på fettvikt till vänster och färskvikt till höger, under tidsperioden 1970 till 2006.

## Pesticider; DDT, HCH, HCB

Koncentrationerna av sDDT (summan av DDT samt dess metaboliter DDE och DDD) har under den undersökta tidsperioden årligen minskat med genomsnitt ca 8 % (Fig. 7). Den största minskningen skedde början av perioden och tittar man på perioden från 1980 och framåt ligger den årliga genomsnittliga minskningen lägre, omkring 4 %. Under 1970-talet förbjöds användningen av DDT i Sverige och den kraftiga minskningen i röding från Vättern som även ses i andra matriser inom den nationella miljöövervakningen är ett bevis för att dessa åtgärder har haft effekt. Minskningen av sDDT i biota i Östersjön har i de flesta fall varit större än i Vättern under motsvarande tidsperiod.

Halterna av sDDT i Vättern var trots kraftig minskning vid sista årets mätning mellan 30 till 100 gånger högre än i röding från referenslokalerna. Användningsområdet för DDT i Sverige var främst som insektsbekämpning inom jordbruket vilket kan ge en förklaring till de stora koncentrationsskillnaderna då jämförelsesjöarna med röding alla ligger långt norrut. Om man jämför halterna i Vätternröding med gädda från Bolmen ligger halterna ca 6 ggr högre i rödingarna och med strömming från Östersjön (Landsort) omkring 10 gånger högre.





Figur 7. Koncentrationer av sDDT uttryckt på fettvikt till vänster och färskvikt till höger, under tidsperioden 1966 till 2006.

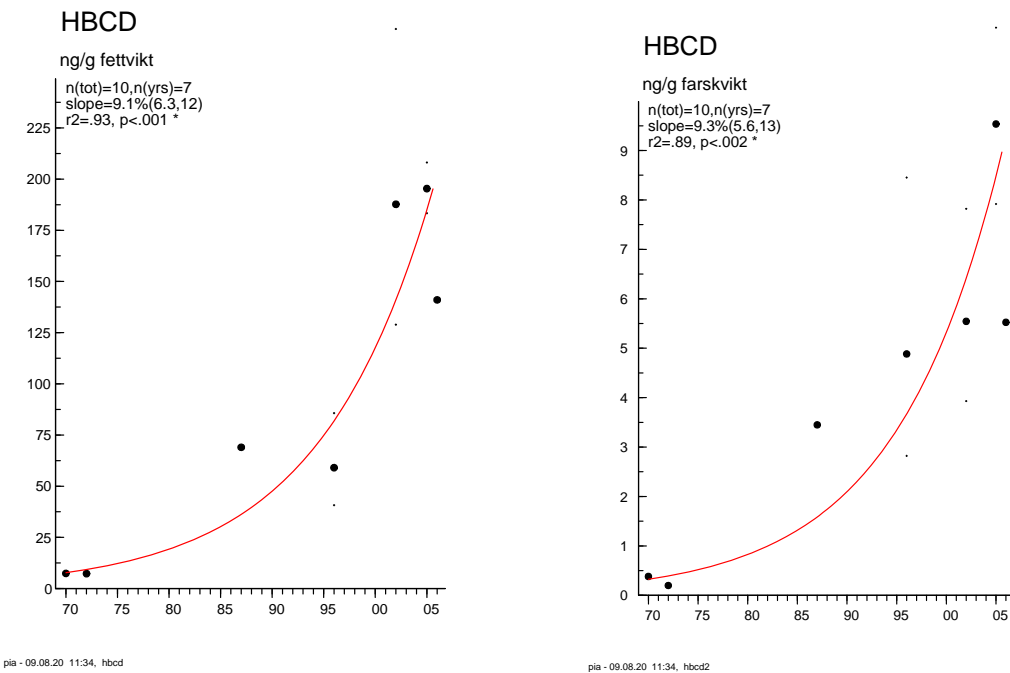
Koncentrationerna av HCH:er i röding från Vättern följer de trender som visats för andra organismer i marina och limniska system i Sverige. Halterna är som högst vid tidsperiodens början och minskar sedan snabbt för att idag ligga på gränsen till eller under detektionsnivån. Detta beror med största sannolikhet på att användningen av tekniskt HCH förbjöds mellan 1970 och 1980.

Halterna av HCB i röding från Vättern har även de minskat sedan början av 1970-talet då de högsta uppmätta halterna noterats på ca 350 ng/g fett. Halterna idag ligger ungefär på samma nivå som i både strömming och torsk från Östersjön på ca 40 ng/g fett, aningen högre än de nationella referenslokalerna med röding.

### Bromerade föreningar, PBDE och HBCD

Sedan 1970-talet har halterna av HBCD i vätternröding ökat med i genomsnitt 9 % per år (Fig. 8). En ökning av HBCD under motsvarande tidsperiod syns även i sillgrisslägg från Stora Karlsö även om den genomsnittliga ökningen där inte är lika kraftig utan ligger på ca 3 % per år.

Det sista årets mätning visar på halter av HBCD i röding från Vättern som ligger mer än 20 ggr högre än i röding från de nationella referenslokalerna. Även jämfört med gäddor från Bolmen ligger halterna ca 20 ggr högre och med marin biota är halterna ungefär 10 ggr högre än i strömming från Östersjön.

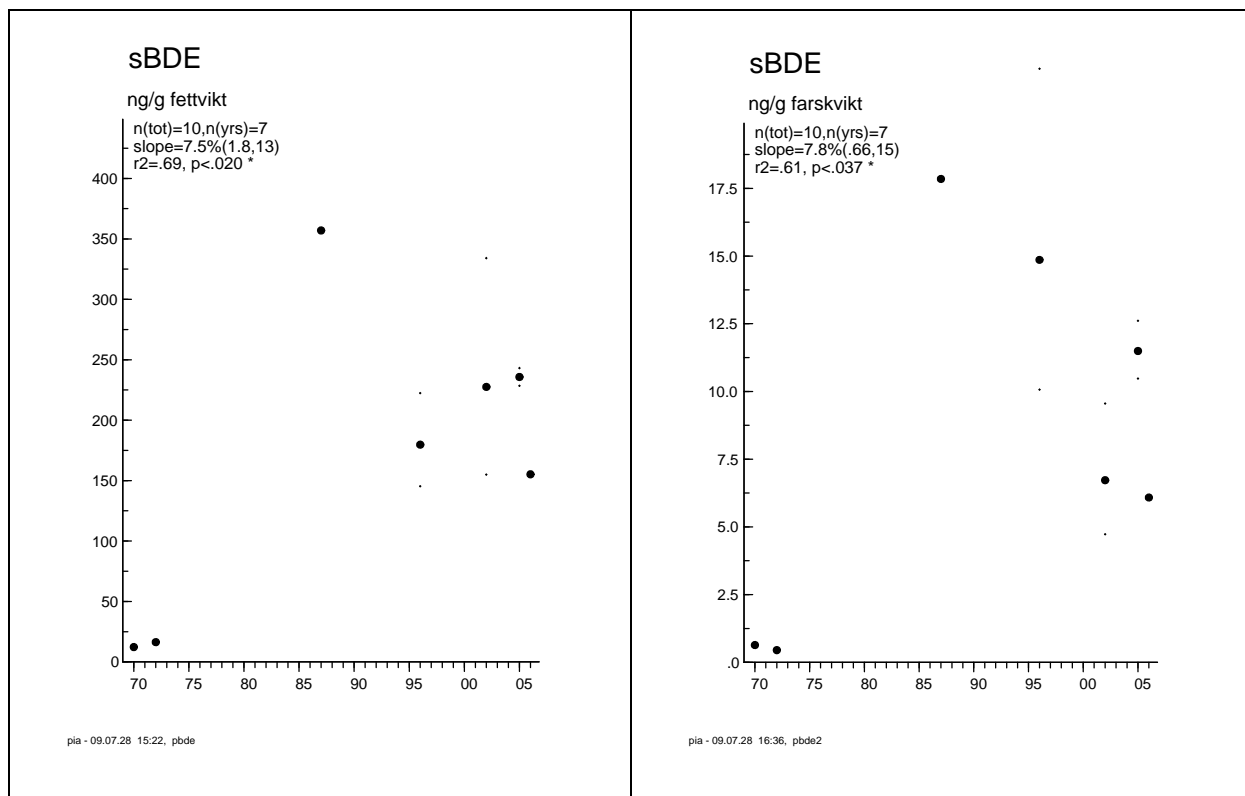


Figur 8. Koncentrationer av HBCD uttryckt på fettvikt till vänster och färskvikt till höger, under tidsperioden 1970 till 2006.

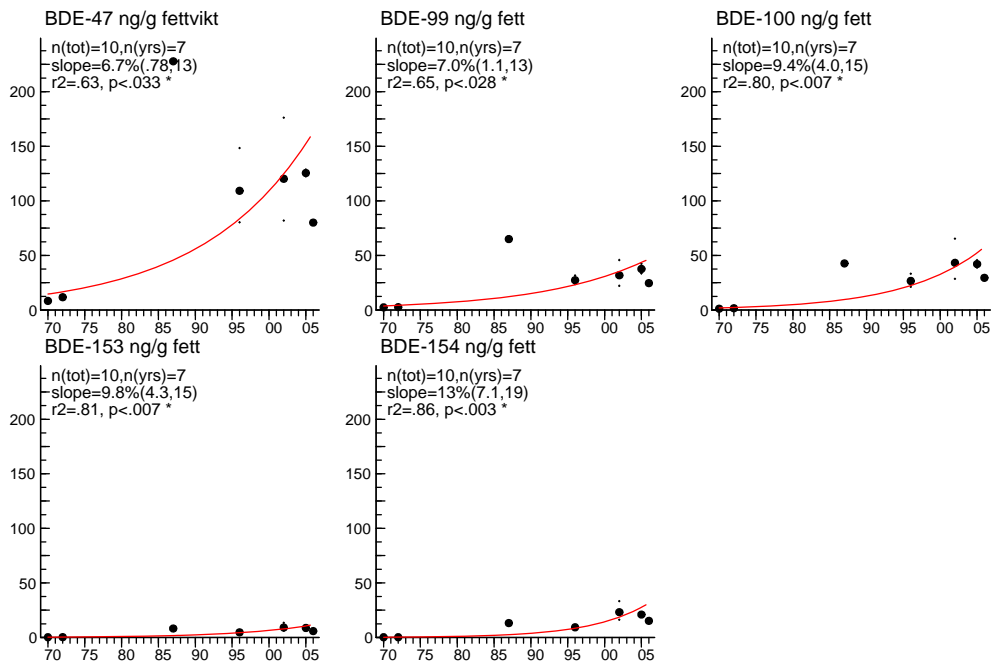
Trendanalyser av tillgänglig data för PBDE i Vätternröding visar på uppåtgående trender över tid. Detta är troligtvis inte en bild som återspeglar den verkliga förändringen över tid. Endast ett prov är analyserat under en tidsperiod (1973-1995) där tidigare undersökningar har visat på stora förändringar av PBDE-halter i miljön. Värdet som uppmättes under denna tid är även det högsta för flertalet PBDE:er. Mätningar i sillgrisslägg från Stora Karlsö visar på trender för PBDE:erna som ökade mycket under 70-talet för att nå sina högsta nivåer i slutet på 80-talet. Koncentrationerna har sedan dess minskat, troligen på grund av förbud mot främst låg-bromerade ämnen så som BDE-47. Även trendanalyser av PBDE:er i gädda från Bolmen (material från slutet av 1960-talet fram till 2000) har visat på ökande trender från slutet av 1960-talet för att sedan vända neråt under 1980-talet eller början av 90-talet (Kirkegard 2004). Glappet i analyser mellan 1972 och 1987 skulle kunna innebära att en ökning och vändpunkt mellan dessa år är möjlig och att halterna egentligen minskar. Dock ligger dagens halter högre än de som uppmätts under början av 1970-talet.

Halterna av BDE-47 ligger liksom HBCD ca 10 ggr högre än i strömning från Östersjön. Omkring 3 ggr högre halter är uppmätta i vätternröding i jämförelse i gädda från Bolmen och 4 ggr eller mer i jämförelse med röding från referenssjöar.

Även högbromerade ämnen har analyserats i denna studie, dessa ligger oftast under detektionsnivån men i fisk från båda lokalerna 2005 har detekterbara halter av högbromerade ämnen hittats.



Figur 9. Koncentrationer av sPBDE (kongenerna BDE-47, -99, -100, -153 och -154) uttryckt på fettvikt till vänster och färskvikt till höger, under tidsperioden 1970 till 2006.



pia - 09.08.20 09:42, bde

Figur 10. Koncentrationer av PBDE (kongenerna BDE-47, -99, -100, -153 och -154) uttryckta på fettvikt (ng/g fett) under tidsperioden 1970 till 2006.

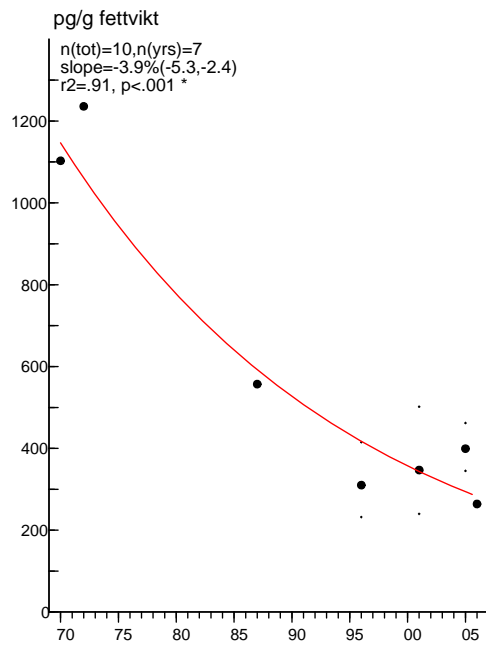
## Dioxiner, dibensofuraner och dioxinlika PCBer

De högsta halterna PCDD, PCDF och dl-PCB i det analyserade materialet återfinns under 1970-talet. Därefter har halterna minskat och ligger på en mycket lägre nivå från slutet av 1980-talet fram till dagens koncentrationer. Från 1970 har halterna minskat med i genomsnitt omkring 4% per år (Fig. 11, 12 och 13).

Bidraget av de olika ämnesgrupperna PCDD, PCDF och dl-PCB:er till det totala TEQ-värdet (PCDD/PCDF/dl-PCB) har ej förändrats nämnvärt under den övervakade tidsperioden. Den ämnesgrupp som bidrar mest till det totala TEQ-värdet är dl-PCB:er som står för mellan 65-75% (Fig 14). Detta skiljer sig från vad som observeras för strömming i Östersjön där bidraget av PCDD och PCDF dominerar i de Bottenhavet till att vara en jämnare fördelning längre söderut och på västkusten.

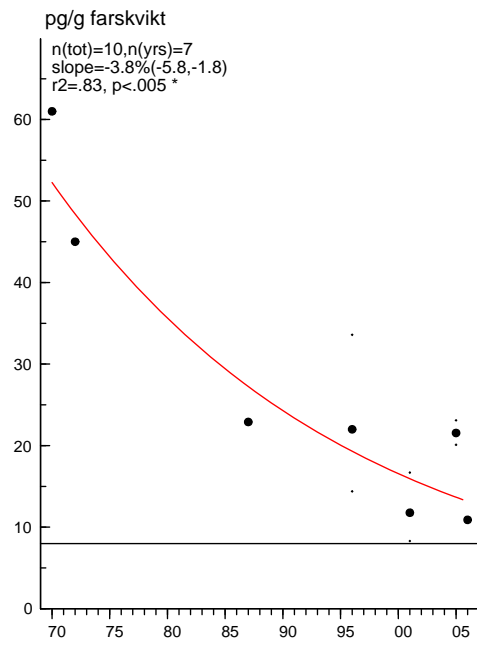
De gränsvärden för sTEQ som antagits av EU för försäljning av konsumtionsfisk är 4 pg/g färskvikt för sTEQ-värden som baseras på PCDD och PCDF och 8 pg/g färskvikt för sTEQ-värden som baseras på PCDD, PCDF och dl-PCB:er. Koncentrationerna i röding från Vättern överskrider dessa gränsvärden i princip varje år, även om 2001 och 2006 års värden ligger strax under 4 pg/g färskvikt för PCDD/PCDF-TEQ men däremot omkring 10 pg/g färskvikt för PCDD/PCDF/dl-PCB-TEQ (Fig. 11 och 12). I jämförelse med strömming från Östersjön, som också omfattas av Livsmedelsverkets kostrekommendationer för fet fisk, ligger koncentrationerna av sTEQ i Vätternröding omkring 4 till 5 gånger högre än i strömmings-muskel.

### PCDD/PCDF/PCB-Teq



pla - 09.07.29 13:42, teq3

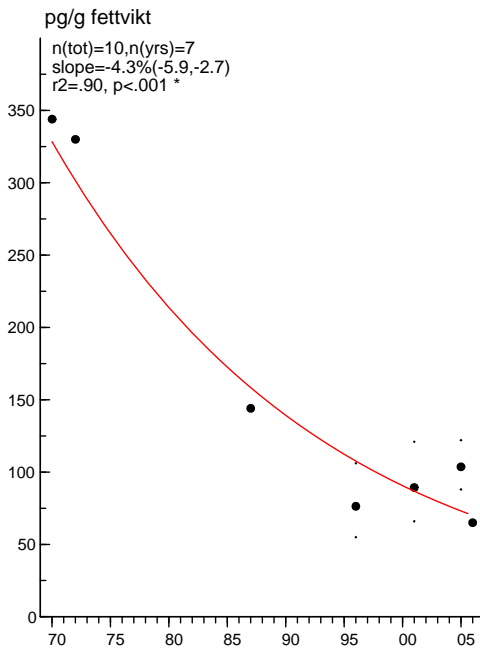
### PCDD/PCDF/PCB-Teq



pla - 09.07.29 13:38, teq2

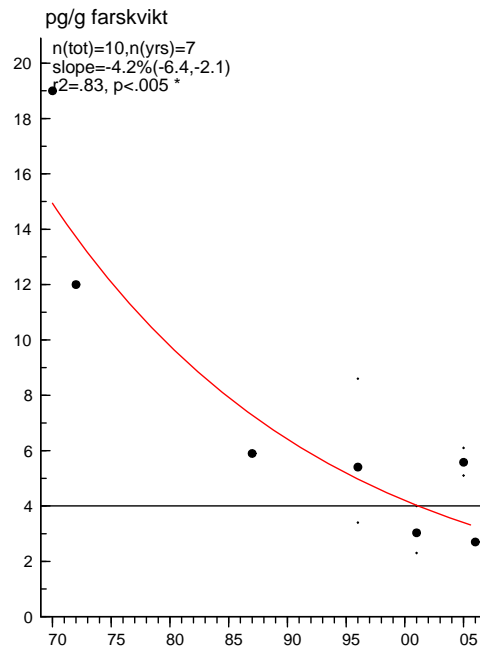
Figur 11. Koncentrationer av summan TCDD-ekvivalenter baserat på PCDD, PCDF och dl PCB:er uttryckta på fettvikt (pg/g fett) till vänster och på färskvikt (pg/g färskvikt) till höger under tidsperioden 1970 till 2006. Den vågräta linjen i den högra bilden anger EU:s gränsvärde för sTEQ (PCDD/PCDF/dl-PCB) i konsumtionsfisk på 8pg/g färskvikt.

### PCDD/PCDF-Teq



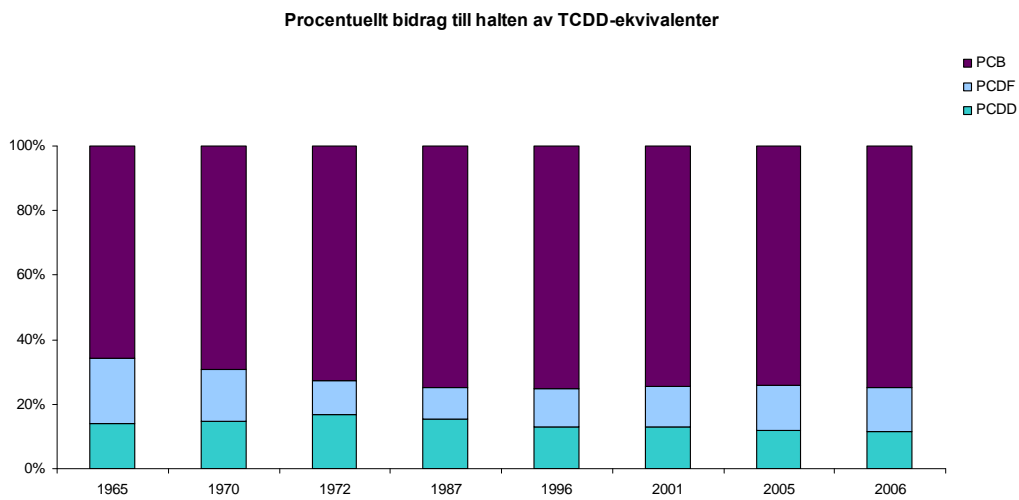
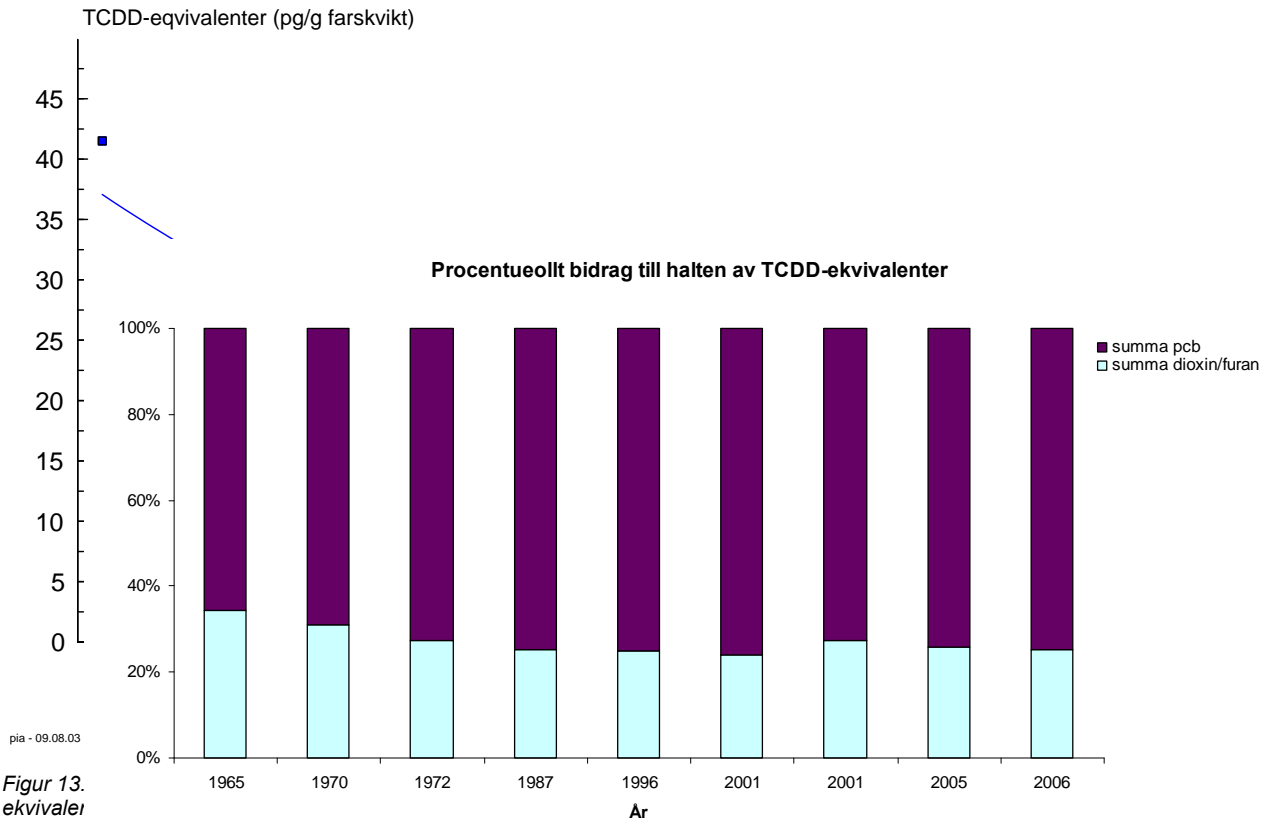
plå - 09.07.29 13:18, dioxin

### PCDD/PCDF-Teq



plå - 09.07.29 13:23, dioxin2

Figur 12. Koncentrationer av sTEQ baserat på PCDD och PCDF uttryckta på fettvikt (pg/g fettvikt) till vänster och på färskvikt (pg/g färskvikt) till höger under tidsperioden 1970 till 2006. Den vågräta linjen i den högra bilden anger EU:s gränsvärde för sTEQ (PCDD/PCDF) i konsumtionsfisk på 4 pg/g färskvikt.



Figur 14. Diagrammet visar det procentuella bidraget från PCDD, PCDF respektive di PCB till det totala TCDD-ekvivalent värdet.

**Tabell 3.** Tabellen visar en jämförelse av miljögiftskoncentrationer i röding från Vättern insamlad 2006 samt halter i röding, gädda och strömming från referenslokaler insamlade under 2007.

<b>Matris/Lokal</b>	<b>sPCB ug/g fettvikt</b>	<b>sDDT ug/g fettvikt</b>	<b>HCB ug/g fettvikt</b>	<b>a-HCH ug/g fettvikt</b>	<b>b-HCH ug/g fettvikt</b>	<b>g-HCH ug/g fettvikt</b>	<b>BDE-47 ug/g fettvikt</b>	<b>HBCD ug/g fettvikt</b>	<b>sTEQ (PCDD/F) pg/g färskvikt</b>
<b>Röding</b>									
Vättern	5.81	1.93	0.044	<0.003	<0.005	<0.005	0.080	0.141	2.7
Tjulträsk	0.13	0.058	0.010	<0.005	<0.006	<0.006	0.001	0.001	-
Stor-Björnsjön	0.19	<0.018	0.011	<0.005	<0.006	<0.006	0.002	0.006	-
Abiskojaure	0.10	0.018	0.013	<0.004	<0.006	<0.005	0.018	-	-
<b>Gädda</b>									
Bolmen	1.48	0.31	0.009	<0.010	<0.012	<0.013	0.027	0.008	-
<b>Strömming</b>									
Östersjön (Landsort)	0.69	0.21	0.021	0.004	0.005	0.005	0.008	0.016	0.72*

\* =Utlängan



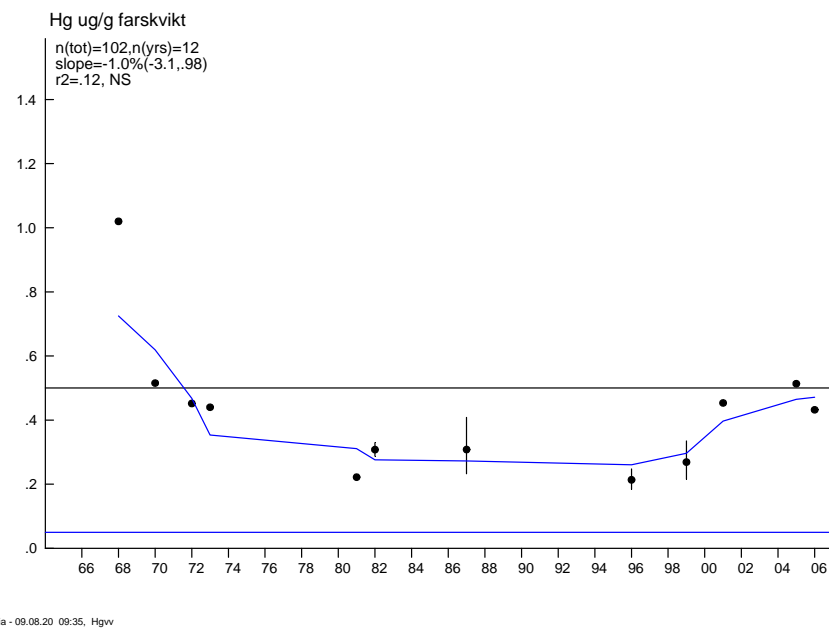
## Metaller

I många av Sveriges sjöar är halterna av kvicksilver i fisk så pass höga att livsmedelsverket avråder gravida och ammande kvinnor från att äta vissa arter av insjöfisk mer än 2-3 ggr/år ([www.slv.se](http://www.slv.se)). De högsta kvicksilverhalterna återfinns i stora rovfiskar då kvicksilver anrikas i näringskedjan.

Halten av kvicksilver i röding från Vättern ser inte ut att ha förändrats nämnvärt under den övervakade tidsperioden. Halterna ligger under 2000-talet på liknande nivåer som i början av 1970-talet medan lägre halter har uppmätts under 1980- och 90-talen. Det bör dock noteras att det föreligger en viss storleksskillnad mellan rödingarna som analyserats under 2000-talet som generellt sett är större än det övriga rödingmaterialet som har ingått i studien. Detta skulle kunna innebära att halterna av kvicksilver i miljön under 2000-talet överskattas en aning pga. biologiska skillnader i det undersökta materialet. Det är väl känt att Hg ackumuleras med stigande ålder hos fisken, i detta fall har vi tyvärr ej tillgång till åldersinformation om fiskarna men en större kroppsstorlek tyder på äldre fisk.

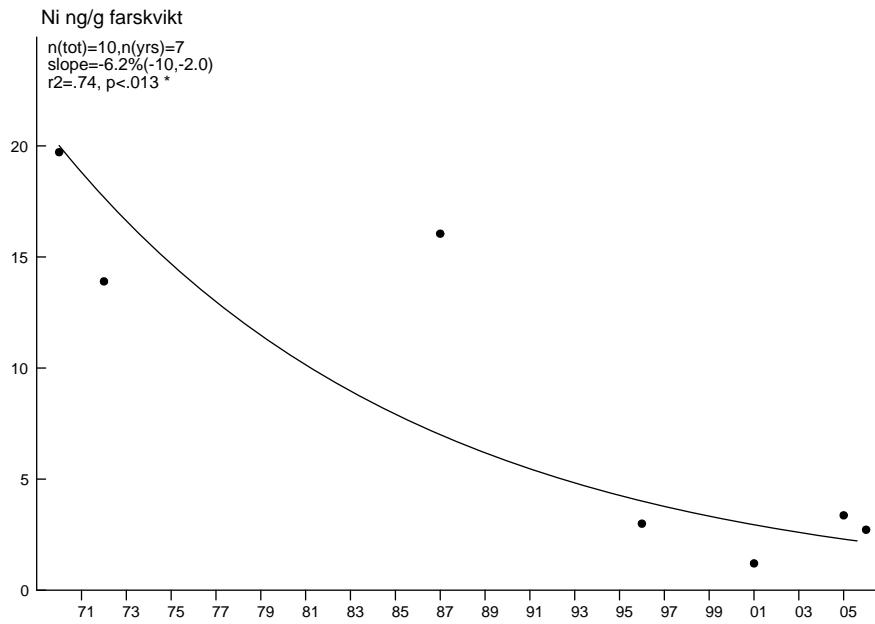
Halterna av kvicksilver som uppmätts under 2000-talet ligger nära EU:s gränsvärde för konsumtionsfisk på 0,5 µg/g färskvikt (förordning 1881/2006) och överskrids i rödingprov från 2005 (Fig. 14). Sverige har även antagit ett eget gränsvärde för kvicksilver i fiskbaserad barnmat som ligger på 0,05 µg/g (LIVSFS 2002:16). Detta värde överskrids i samtliga rödingprov från Vättern.

Kvicksilverhalterna i Vätternröding ligger mellan 3-10 ggr högre än röding från referenslokalerna. Däremot ligger halterna i referensgäddorna från Bolmen på liknande nivåer som uppmätts i röding från Vättern (Tab. 4). Även i jämförelsen med rödingar från referenslokaler föreligger det skillnader i storlek, rödingen från Vättern är längre. Det kan medföra en överskattning av skillnaderna mellan lokalerna. Det är dock inte troligt att denna skillnad i storlek mellan de olika grupperna skulle kunna förklara en koncentrationsskillnad på 10 ggr



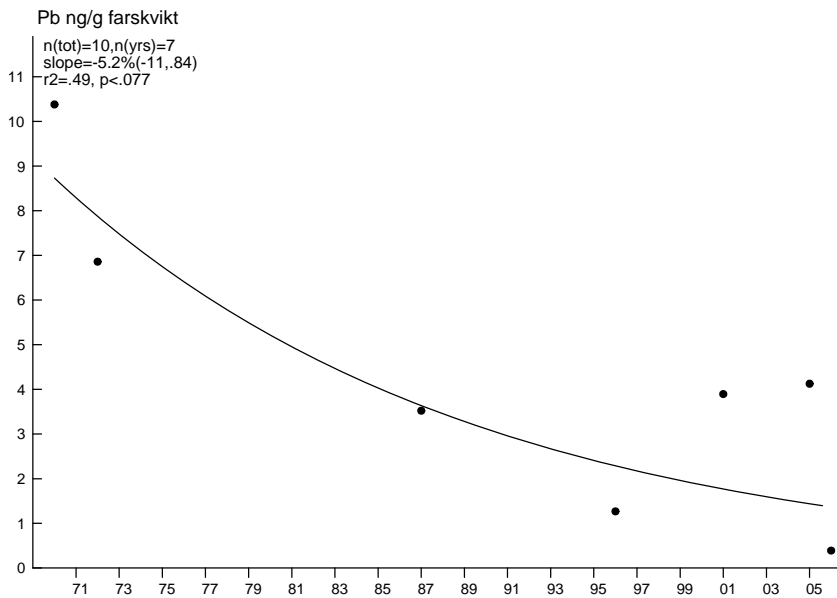
Figur 14. Kvicksilverhalter i röding från Vättern ( $\mu\text{g/g}$  färskvikt). Den övre (svarta) vågräta linjen representerar EU:s gränsvärde för konsumtionsfisk ( $0,5\mu\text{g/g}$ ) och den undre (blå) linjen Sveriges gränsvärde i barnmat ( $0,05\mu\text{g/g}$ ).

Andra metaller som årligen analyseras inom den nationella miljöövervakningen är kadmium, bly, nickel, krom, zink och koppar. Trendanalyser för dessa metaller i Vätternröding visar inte på några signifikanta trender under den aktuella tidsperioden utom för nickel där halterna har minskat med i genomsnitt ca 6% per år (Fig. 15). Även blykoncentrationerna ser ut att ha minskat i rödingmaterialet men trenden är ej signifikant (Fig. 16). Generellt sett har man sett minskande halter av bly i den svenska miljön. Årliga analyser av bly i biota från både terrester och marin miljö har uppvisat minskande halter sedan början av 1980-talet då dessa undersökningar startade.



pia - 09.08.05 15:32, Nivv

Figur 15. Nickelkoncentrationer (ng/g färskvikt) i rödingmuskel från Vättern under tidsperioden 1970-2006.



pia - 09.08.05 15:38, Pbv

Figur 16. Blykoncentrationer (ng/g färskvikt) i rödingmuskel från Vättern under tidsperioden 1970-2006.

---

Metallkoncentrationerna i röding från Vättern är analyserade i muskel. Jämförelsematerial från den nationella miljöövervakningen där metallkoncentrationerna är analyserade i lever. För att kunna göra en koncentrationsjämförelse så har en kvot på 8 för skillnaden mellan koncentrationer i lever jämfört med muskel antagits. Denna kvot baseras på information från en rapport där koncentrationsskillnader i lever och muskel för metaller undersökts i abborre och strömming (Strandmark et al. 2008). Torrsviktshalten i muskel hos jämförelsematerialet har uppskattats till 20% för att kunna jämföra metallkoncentrationerna på färskviktsbasis. Denna uppskattning bygger på att torrsviktshalten i muskel hos strömming och abborre ligger på ca 20%.

Ingen av de ovan nämnda metallerna (kadmium, bly, nickel, krom, zink, koppar) avviker anmärkningsvärt från de referensvärden som finns att tillgå för jämförelser (tabell 4).

Halterna av Pb och Cd där det finns gränsvärden för konsumtionsfisk inom EU ligger långt under dessa som är fastställda till 0,3 µg/g för Pb och 0,5 µg/g för Cd (förordning 1881/2006).

**Tabell 4.** Tabellen visar en jämförelse av metallkoncentrationer uttryckta i ng/g färskvikt i rödingmuskel från Vättern insamlad 2006 samt halter i röding, gädda och strömming från referenslokaler insamlade under 2006, koncentrationer för Hg i insjöarna kommer från 2007 års material.

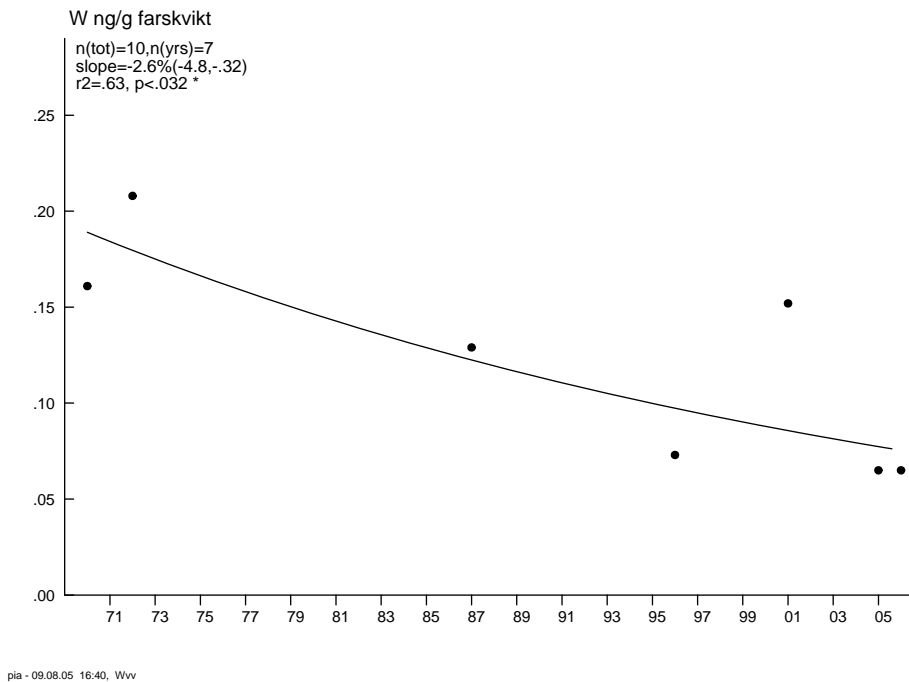
<b>Matris/Loka</b>	<b>Hg ug/g färskvikt</b>	<b>Cd ng/g färskvikt</b>	<b>Cu ng/g färskvikt</b>	<b>Ni ng/g färskvikt</b>	<b>Pb ng/g färskvikt</b>	<b>Zn ng/g färskvikt</b>	<b>Cr ng/g färskvikt</b>
<b>Röding</b>							
Vättern	0.43	0.33	579	2.7	<0.8	5363	8.5
Tjulträsk	0.15	-	-	-	-	-	-
Stor-Björnsjön	0.12	-	-	-	-	-	-
Abiskojaure	0.034	0.20	757	3.4	0.37	3112	-
<b>Gädda</b>							
Bolmen	0.37	0.064	185	0.9	<0.275	4128	-
<b>Strömming</b>							
Östersjön (Landsort)	0.035	0.84	300	3.5	2.75	2325	5.0

**Tabell 5.** Tabellen visar en jämförelse av metallkoncentrationer uttryckta i ng/g färskvikt i rödingmuskel från Vättern insamlad 2005-2006 samt halter i abborre och strömming från referenslokaler i Östersjön insamlade 2004-2006.

<b>Matris/Lokal</b>	<b>Ag ug/g färskvikt</b>	<b>As ng/g färskvikt</b>	<b>Bi ng/g färskvikt</b>	<b>Se ng/g färskvikt</b>	<b>Sn ng/g färskvikt</b>	<b>Tl ng/g färskvikt</b>	<b>In ng/g färskvikt</b>	<b>U ng/g färskvikt</b>	<b>W ng/g färskvikt</b>	<b>Sb ng/g färskvikt</b>	<b>Al ng/g färskvikt</b>
<b>Röding</b>											
Vättern	<0,1	125	0,13	510	3,8	17	<0,03	<0,05	<0,1	<0.3	240
<b>Abborre</b>											
Östersjön (Kvädöfjärden)	<0,1	180	1,2	231	1,3	0,83	<0,02	<0,06	<0,1	<0.2	<100
<b>Strömming</b>											
Östersjön (Landsort)	0,95	570	0,3	250	10	0,91	<0,02	0,12	<0,1	<0.2	260

Av de övriga metaller som har analyserats (silver, arsenik, vismut, selen, tenn, tallium, indium, uran, wolfram, antimon och aluminium) är det bara wolfram som visar en signifikant förändring över tid (Fig. 17). Halterna av wolfram har minskat med en genomsnittlig årlig förändring på ca 3%.

I tidigare studier från Östersjön har en nedåtgående trend i av silver och tenn i abborre visats. Även i strömmingsmuskel har man sett minskande koncentrationer av tenn samt även av vismut (Strandmark et al. 2008). Inga av dessa trender återfinns i rödingmaterialet från Vättern.



Figur 17. Koncentrationer av Wolfram i rödingmuskel från Vättern, tidsperioden 1970-2006.

De enda tillgängliga halterna från den nationella miljöövervakningen i biota att jämföra med för silver, arsenik, vismut, selen, tenn, tallium, indium, uran, wolfram, antimon och aluminium är analyser av muskelvävnad från abborre och strömming från Kvädöfjärden respektive Landsort.

För de flesta metallerna ligger halterna från Vättern på jämförbara nivåer med Östersjölokalerna. Tallium sticker dock ut och koncentrationerna i Vätternröding ligger ca 20 ggr högre än i abborre och strömming från Östersjön. Halterna av selen är även de högre i röding från Vättern och förekommer i omkring dubbla koncentrationer (Tab. 5).

Många av dessa metaller förekommer i koncentrationer nära eller under gränsen för kvantifierbara halter med den tillämpade metoden.

## Slutsatser

Flertalet undersökta organiska miljögifter såsom PCB, DDT, HCH, HCB och PCDD/PCDF i fisk från Vättern visar minskande halter sedan början av 1970-talet. Undantag från denna tydliga utveckling råder för bromerade flamskyddsmedel där utvecklingen för PBDE över tid fortfarande är ovisst till följd av otillräckligt material. När det gäller HBCD ser halterna ut att ha ökat sedan början av 1970-talet.

Trots denna generellt sett positiva utveckling av situationen med organiska miljögifter ligger halterna så gott som för alla ämnen på förhöjda nivåer i jämförelse med nationella referenslokaler från både limnisk och marin miljö. För PCDD/PCDF och dl-PCB där gränsvärden finns antagna för försäljning av konsumtionsfisk överstiger halterna i Vätternfisk fortfarande dessa.

För metaller i röding från Vättern har inga större förändringar över tid observerats. Halterna av metallerna ligger i de flesta fall på jämförbara nivåer med resultat från referenslokaler. Det undantagsfall som bör noteras är kvicksilver där relativt höga halter återfunnits. Halterna de senaste åren ligger i nivåer med vad som är satt som gräns för koncentrationer i konsumtionsfisk.

Sammanfattningsvis kan konstateras att organiska miljögifter och kvicksilver fortfarande ett problem i Vättern trots en i många fall positiv utveckling över tid.

---

## Referenser

Atuma S.S., Linder C-E., Andersson Ö., Bergh A., Hansson L., Wicklynn-Glynn A. 1996. CB153 as indicator for congener specific determination of PCBs in diverse fish species from Swedish waters. *Chemosphere*, Vol. 33, No 8 pp. 1459-1464.

Bignert A., Rapport 45. Miljögifter i röding och abborre från Vättern 1997. Vätternvårdsförbundet 1997.

Cory, N.D., 2006. Natural and Anthropogenic Influences on Aluminium in the Humic Rich Waters of Northern Sweden. Doctoral thesis. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.

Danielsson C., Wiberg K., Korytar P., Bergek S., Brinkman U.A., Haglund P. 2005. Trace analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and WHO polychlorinated biphenyls in food using comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, 2005, Vol. 1086:61-70.

Eriksson U., Johansson A., Litzén K., Häggberg L., Winberg A., Zakrisson S. 1994. Analysmetod för bestämning av klorerade organiska miljögifter i biologiskt material. ITM rapport 18.

Helmfrid I., Flodin U., Lindell M., van Bavel B., Andersson U., Karlsson M., Rapport 74. Miljögifter i blod hos högkonsumenter av Vätternfisk. Vätternvårdsförbundet 2003.

Jensen, S., Reutergårdh, L. and Jansson, B. 1983. Analytical methods for measuring organochlorines and methyl mercury by gas chromatography. *FAO Fish. Technical paper*, 212, 21-33.

Jonsson P., Eckhéll J., Larsson P. 2000. PCB and DDT in Laminated Sediments from Offshore and Archipelago Areas of the NW Baltic Sea. *Ambio* 2000, Vol. 29 No. 4-5.

Kierkegaard A, Bignert A, Sellström U, Olsson M, Asplund L, Jansson B, De Wit CA. 2004. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their methoxylated derivatives in pike from Swedish waters with emphasis on temporal trends, 1967-2000. *Environmental Pollution* 2004, Vol. 130(2):187-98.

Kommissionens förordning (EG) nr 1881/2006 av den 19 december 2006 om fastställande av gränsvärden för vissa främmande ämnen i livsmedel. *Europeiska unionens officiella tidning* 2006, L 364/5

Livsmedelsverkets föreskrifter om vissa främmande ämnen i livsmedel. LIVSFS2002:16

Sellström, U. 1996. Polybrominated diphenyl ethers in the Swedish environment. ITM-Report. Stockholm University.



Strandmark A., Danielsson S., Bignert A., Holm K. 2008. Metaller I strömming och abborre- En jämförelse mellan retrospektiva analyser i muskel och existerande tidsserier för leverkoncentrationer. Rapport till naturvårdsverket.

Wiberg K., Oehme M., Haglund P., Karlsson H., Olsson M., Rappe C. 1998. Enantioselective analysis of organochlorine pesticides in herring and seal from the Swedish marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, Vol. 36: 345-353.

Öberg T., Rapport 73. Miljögifter i fisk från Vänern och Vättern 2001/2002. Vätternvårdsförbundet 2003.



DEL 3



**Rapport till Naturvårdsverket  
Programområde Miljögiftssamordning  
Överenskommelse nr 219 0641  
Dnr: 721-5953-06Mm**

## **Perfluorerade alkylsyror i matkorgsprover och fisk från Vättern och Ålands hav**

Urs Berger\*, ITM, Stockholms universitet, 106 91 Stockholm  
Katrín Holmström, ITM, Stockholms universitet  
Anders Glynn, Livsmedelsverket, Box 622, 751 26 Uppsala  
Marika Berglund, IMM, Karolinska Institutet, Box 210, 171 77 Stockholm  
Emma Ankarberg, Livsmedelsverket  
Anna Törnkvist, Livsmedelsverket

\* Kontakt tel. 08-674 7099, e-post [urs.berger@itm.su.se](mailto:urs.berger@itm.su.se)

**Stockholm/Uppsala 2007-04-03**

## **Sammanfattning**

Perfluorerade alkylsyror (PFAS), dvs perfluoralkylkarboxylater, -sulfonater och en -sulfonamid analyserades i fiskprover från Vättern och Öregrundsgrepen/Dalälvens mynning (Ålands hav) och i matkorgsprover av animaliska livsmedel. Resultaten visade att halterna av många PFAS var högre i fisk från Vättern än i samma fiskarter från Ålands hav. Halterna av perfluorooktan sulfonat (PFOS) i muskel från abborre från Vättern låg endast något lägre än de halter som tidigare uppmätts i abborre fångad i Mälaren. PFOS var den PFAS-substans som förelåg i de högsta halterna i fisk från båda områdena. Halterna av PFOS tycktes vara högre i sötvattensarter såsom abborre, gös och lake än i lax och öring. Samma mönster antydde för halter av metylkvicksilver (MeHg) i fisk från Ålands hav. I Vättern sågs inga större skillnader i MeHg-halter mellan lake och de två laxfiskarterna. Analyserna av matkorgsproverna visade att halterna av PFOS i animaliska livsmedel i allmänhet är klart lägre än i fisk från Vättern. Det går dock inte att utesluta att enskilda livsmedel i matkorgsproverna kan innehålla förhöjda PFOS-halter. Haltdata saknas också helt för de många livsmedel som inte inkluderades i matkorgsanalyserna. Resultaten antyder dock att fisk från sjöar och vattendrag påverkade av PFAS-utsläpp kan vara en källa till PFOS-exponering. Det går dock ännu inte att dra säkra slutsatser om hur stort bidrag livsmedel ger till den totala PFAS-exponeringen hos den svenska befolkningen.

# **Perfluorinated alkyl substances in market basket food samples and fish from Lake Vättern and the Baltic Sea**

Urs Berger\*, ITM, Stockholm University, 106 91 Stockholm, Sweden

Katrin Holmström, ITM, Stockholm University

Anders Glynn, National Food Administration, Box 622, 751 26 Uppsala, Sweden

Marika Berglund, IMM, Karolinska Institutet, Box 210, 171 77 Stockholm, Sweden

Emma Ankarberg, National Food Administration

Anna Törnkvist, National Food Administration

\* Contact phone +46 8 674 7099, e-mail [urs.berger@itm.su.se](mailto:urs.berger@itm.su.se)

Financial support was granted by the Swedish Environmental Protection Agency

## Summary

Perfluorinated alkyl substances (PFAS), i.e. perfluoroalkyl carboxylates, -sulfonates and a -sulfonamide were analysed in fish muscle from fish species caught in the second largest lake in Sweden, Lake Vättern, and in the brackish water sea the Baltic Sea. Moreover, market basket samples of foods of animal origin were analysed for perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). Concentrations of many of the PFAS were higher in fish from Lake Vättern than in the same fish species from the Baltic Sea. Concentrations in perch (*Perca fluviatilis*) muscle tissue from Lake Vättern were only slightly lower than those recently found in perch from Lake Mälaren, which is situated in the most densely populated area of Sweden. Among all the studied PFAS, PFOS was predominant in both sampling areas. Concentrations of PFOS appeared to be highest in freshwater predatory fish in both areas. In the Baltic Sea these fish species also had higher concentrations of methyl mercury than the salmonid species salmon (*Salmo salar*) and brown trout (*Salmo trutta trutta*). In Lake Vättern no marked difference in MeHg concentrations was found between freshwater predatory fish and the salmonids. PFOS concentrations in the market basket samples were considerably lower than those in fish from Lake Vättern. However, it cannot be excluded that some individual food items in the composite market basket samples contained higher PFOS concentrations. Moreover, data on many foods on the Swedish market are still lacking. Nevertheless, our data suggest that predatory freshwater fish caught in waters affected by PFAS emissions may be a source of human PFOS exposure. It is still uncertain how much food exposure in general contributes to the total PFAS exposure of humans.



## Background

Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) are a group of anthropogenic chemicals, some of which have been manufactured for more than 50 years. PFAS are used in a multitude of industrial and commercial products such as stain repelling agents, fluoropolymers, pesticides, lubricants, paints and fire-fighting foams (Key et al., 1997; Prevedouros et al., 2006). The exceptional properties that make fluoroorganics so attractive for industrial applications also make them potentially hazardous to organisms and ecological systems. Ionic PFAS repel both water and lipids, and are extremely resistant towards degradation (Faithfull and Weers, 1998). Recently, the development of a new method sequence for analysis (Hansen et al., 2001) revealed relatively high levels of PFAS in the environment. Two of the main groups of PFAS, perfluorinated sulfonates (PFSs, including perfluorooctane sulfonate – PFOS) and perfluorinated carboxylates (PFCAs), were found to be widely distributed over the northern hemisphere, including remote areas such as the Arctic (Bossi et al., 2005; Giesy and Kannan, 2001; Verreault et al., 2005). Unlike legacy persistent organic pollutants, the amphiphilic PFAS have not been shown to accumulate preferentially in adipose tissue. They rather bind to blood proteins and accumulate in the liver of exposed organisms (Jones et al., 2003; Vanden Heuvel et al. 1991a,b). Experimental effect studies have demonstrated the toxicity of a number of perfluorinated substances through impedance of cell-to-cell communication and peroxisome proliferation, which are both mechanisms for hepatocarcinogenesis (Berthiaume and Wallace, 2002; Hu et al., 2002, Upham et al. 1998). Moreover, some PFAS are also suggested to affect lipid metabolism and reproduction (Haugom and Spydevold, 1992; Lau et al., 2003; Thibodeaux et al., 2003).

Despite being amphiphilic, PFAS demonstrate bioaccumulation tendencies due to their ability to bind to proteins. Their degree of bioaccumulation generally increases with perfluoroalkyl chain length (Martin et al., 2003a,b) and trophic position (Van de Vijver et al., 2003). The pattern of PFAS contamination in wildlife has been shown to vary greatly among species and geographical locations suggesting multiple emission sources (Houde et al., 2006). A decreasing gradient of PFOS concentration in perch muscle was e.g. found from lake Mälaren to the Stockholm archipelago (Järnberg and Holmström, 2003). Both PFOS and PFCAs are also regularly detected in human blood from all over the globe (Kannan et al., 2004). However, the exposure pathways for humans are scarcely investigated so far. Fish intake might be an important contribution to the ubiquitous levels of PFAS in human blood.

A previous Swedish study showed a significant positive correlation between levels of PFOS and perfluorooctanoate (PFOA), and methyl mercury (MeHg) in human blood (Holmström et al., 2005). MeHg is a well-known neurotoxic environmental contaminant with the highest concentrations found in predatory fish. Since fish is the only exposure source to MeHg in the general population, MeHg in blood can serve as a biomarker of fish intake, and especially of predatory fish species. In the study, blood samples from women with a moderate to high proportion of fish in their diet were collected along with detailed surveys on food habits (food frequency questionnaires). The blood samples were first analysed for MeHg, and subsequently also for PFOS and PFOA. PFOS and PFOA were significantly positively correlated to MeHg in blood ( $p=0.02$ ), and PFOS (not PFOA) to increasing intake of predatory fish species, and to intake of shellfish. Concentrations of PFOS and PFOA were not correlated to intake of fatty fish. No correlation was found to other types of food contained in the survey, such as meat or dairy. The results indicate that predatory freshwater fish species can be a source of exposure to PFAS for humans.

The aim of the present study was to investigate concentrations of PFAS in food with special emphasis on commercially important fish species. Furthermore, differences in PFAS

contamination of certain species living both in freshwater (lake Vättern) and the Baltic Sea were studied. Several predatory freshwater fish species live and reproduce in the brackish water Baltic Sea. MeHg was also analysed in some of the fish samples in order to compare concentrations in fish from Lake Vättern and the Baltic Sea, and to determine if predatory freshwater fish may be a source of MeHg and PFOS exposure to humans.

## Materials and methods

### Samples

Market basket samples of food of animal origin were used for analysis of PFAS in Swedish food in general (Table 1). Food products consumed at a rate of at least 0.5 kg per person and year were selected from *per capita*-consumption data, derived from Swedish producers and trade statistics (Swedish Board of Agriculture, 2005). Food items were obtained in 2005 at two places of purchase in the City of Uppsala, located close to the Swedish capital Stockholm. Samples of the foods were pooled into the different food groups given in Table 1. One percent of the yearly per capita consumption (by weight) was sampled from each food unit/package for homogenate preparation and subsequent analysis. In case of food items where wastage could be supposed, inedible parts such as bone, skin etc. were removed prior to homogenisation. Samples were thoroughly homogenised using a stainless steel Cut-o-mat® food processor with stainless steel knives. The mixer was thoroughly washed with acetone after mixing of each sample. All other materials used in sampling and preparation of the food samples were also washed in acetone. Homogenised composite samples were kept frozen at minus 20 °C before analysis.

**Table 1.** Market basket food samples from 2005 used for analysis of perfluorinated alkyl substances

Sample	Content of composite sample*
Meat and meat products	Smoked and boiled sausage, hotdog, liver paste, german sausage, hamburger, pork chop, stuffed cabbage roll, fried diced meat, chicken breast, beef steak, smoked ham, bacon, moose meat, lamb chop, canned hot dog, canned meat soup
Dairy products	Milk (0.5, 1.5 and 3% fat), fermented milk (0.5, 1.5 and 3% fat), hard cheese (28% fat), fruit yoghurt (0.5 and 3% fat), cream (12 and 40% fat), sour cream (12% fat), cottage cheese, processed cheese (10% fat)
Eggs	Egg
Seafood and seafood products	Cod, farmed salmon, fish balls, pickled herring, shrimp tails, herring, plaice, cod roe spread, fish sticks, canned tuna, pike/perch,

\* Food commodities in the composite samples are sorted in order of per capita consumption

In addition to the market basket samples, fish were sampled from two important commercial fishing areas of Sweden, Lake Vättern and the Baltic Sea. Lake Vättern is the second largest freshwater lake in Sweden. Fish from Lake Vättern have relatively high concentrations of environmental pollutants, such as methyl mercury and polychlorinated biphenyls (PCBs). This is due to a combination of current and historical releases of pollutants into the lake and the nutrient-poor state of the lake ecosystem. The Baltic Sea is a brackish water sea that also has been heavily polluted by persistent halogenated organic pollutants, such as PCBs. The methyl mercury levels in fish are, however, generally lower in fish from the Baltic Sea than in the same fish species from Lake Vättern (Emma Ankarberg, Swedish National Food Administration, personal communication).

Fish were caught by gill net or other commercial fishing methods in Lake Vättern, which is located in southern Sweden (position: N 58° 00' E 014° 20') and in the Baltic Sea. Fish from the Baltic Sea came from two areas; perch (*Perca fluviatilis*), pike-perch (*Sander lucioperca*), pike (*Esox lucius*), burbot (*Lota lota*) and whitefish (*Coregonus albula*) from Öregrundsgrepen (position: N 60° 27' E 018° 11') and salmon (*Salmo salar*) and brown trout (*Salmo trutta trutta*) from the mouth of the River Dalälven (position: N 60° 35' E 017° 27') (Table 2). Whole skinless fillets were sampled from perch, pike-perch, pike and burbot, and the fish muscle samples were homogenised using a food mixer (Grindmix GM200®) with a polypropylene or glass vessel and stainless steel knives. Muscle samples from salmon and brown trout were taken in the area around the dorsal fin. The mixers were thoroughly washed with acetone after mixing of each sample. All other materials used in sampling and preparation of the food samples were also washed in acetone. Homogenised individual fish muscle samples were kept frozen at -20 °C before analysis.

**Table 2.** Fish samples used for analysis of perfluorinated alkyl substances

Fish species	Location	Sampling yr/mo	Age (years)	Length (cm)	Weight (g)
Perch ( <i>Perca fluviatilis</i> )	Vättern (n=5)	2001/11		28 (28-31)	306 (260-330)
	Baltic Sea (n=5)	2001/09	7 (6-8)	25 (24-28)	185 (166-295)
Pikeperch ( <i>Sander lucioperca</i> )	Baltic Sea (n=5)	2001/09	4 (3-5)	35 (30-47)	327 (207-903)
Pike ( <i>Esox lucius</i> )	Baltic Sea (n=5)	2001/10		59 (48-85)	1270 (590-3570)
Burbot ( <i>Lota lota</i> )	Vättern (n=5)	2001/11		59 (44-68)	2050 (540-2920)
	Baltic Sea (n=5)	2001/11		52 (42-65)	1000 (500-2200)
Salmon ( <i>Salmo salar</i> )	Vättern (n=5)	2001/11	1 (1-2)	68 (54-76)	3130 (2850-4550)
	Baltic Sea (n=5)	2001/09	2 (1-3)	80 (68-100)	4800 (2700-9800)
Brown trout ( <i>Salmo trutta</i> )	Vättern (n=5)	2001/11	1 (1-2)	51 (47-54)	1060 (750-1370)
	Baltic Sea (n=5)	2001/09	1 (1-3)	62 (58-69)	2500 (2100-3600)
Whitefish ( <i>Coregonus lavaretus</i> )	Vättern (n=5)	2001/11	5 (4-7)	40 (38-40)	470 (400-650)
	Baltic Sea (n=5)	2001/09	5 (3-6)	37 (36-42)	390 (360-780)

### Chemical analysis

Chemical analyses of PFAS in the fish muscle tissue and the food samples were carried out in the laboratory of the Department of Applied Environmental Science (ITM), Stockholm University in October 2006-January 2007. MeHg was analysed at the Swedish National Veterinary Institute in January-April 2002.

### Sample preparation of fish muscle tissue

A 1 g aliquot of homogenized fish muscle tissue was transferred to a polypropylene (PP)-centrifuge tube, and spiked with 5 ng each of the mass-labeled internal standards <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-perfluorooctanoic acid (<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA) and ammonium <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-perfluorooctane sulfonate (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-PFOS). The samples were extracted twice with 5 mL of acetonitrile in an ultrasonic bath. Following centrifugation, the supernatant extract was removed and the combined acetonitrile phases were concentrated to 1 mL under a stream of nitrogen. The concentrated extract underwent dispersive clean-up on graphitized carbon and acetic acid. Approximately 0.5 mL of the cleaned-up extract was added to 0.5 mL of aqueous ammonium acetate. Precipitation occurred and the extract was centrifuged before the clear supernatant was transferred to an autoinjector vial for instrumental analysis. Finally, the volume standard 7H-perfluoroheptanoic acid was added.

### Instrumental analysis of fish samples

Aliquots of the final extracts were injected automatically on a high performance liquid chromatography system coupled to high resolution mass spectrometry (HPLC-HRMS for perfluorosulfonates (PFSs) including 6:2 fluorotelomer sulfonate and perfluorooctane sulfonamide) or tandem mass spectrometry (HPLC-MS-MS for perfluorocarboxylates (PFCAs)) (Table 3). The instrumental setup for the HPLC-HRMS was: Acquity Ultra Performance LC (Waters) and Q-ToF Premier (Micromass). For HPLC-MS-MS, an Alliance 2695 pump (Waters) was coupled to a Quattro II triple quadrupole MS (Micromass). Compound separation was achieved for both compound classes on a Discovery HS C18 column (Supelco) with a binary gradient of buffered (4 mM ammonium acetate) methanol and water. Quantification was performed in extracted high resolution mass chromatograms (PFSs) or selected reaction monitoring chromatograms (PFCAs) using the internal standard method.  $^{18}\text{O}_2$ -PFOS and  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA were employed as internal standards for the PFSs and PFCAs, respectively.

**Table 3.** Acronyms and compound-specific method detection limits (MDLs) (pg/g wet weight) of perfluorinated alkyl substances in fish muscle tissue.

	Acronyms	Internal standard used	MDLs
6:2 Fluorotelomer sulfonate	6:2 FTS	$^{18}\text{O}_2$ -PFOS	200
Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA	$^{18}\text{O}_2$ -PFOS	250
<i>Perfluorosulfonates</i>		<i>PFSs</i>	
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	$^{18}\text{O}_2$ -PFOS	50
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	$^{18}\text{O}_2$ -PFOS	20
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	$^{18}\text{O}_2$ -PFOS	250
Perfluorodecane sulfonate	PFDCS	$^{18}\text{O}_2$ -PFOS	200
<i>Perfluorocarboxylates</i>		<i>PFCAs</i>	
Perfluorohexanoate	PFHxA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	100
Perfluoroheptanoate	PFHpA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	120
Perfluorooctanoate	PFOA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	100
Perfluorononanoate	PFNA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	80
Perfluorodecanoate	PFDA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	80
Perfluoroundecanoate	PFUnA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	80
Perfluorododecanoate	PFDoA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	80
Perfluorotridecanoate	PFTriA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	100
Perfluorotetradecanoate	PFTeA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	150
Perfluoropentadecanoate	PFPeDA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	300

### Quality control - fish samples

Method detection limits (MDLs) for all compounds were determined on the basis of five blank extraction experiments. MDLs were defined for each compound as mean plus three standard deviations of the blank experiments. A complete list of the compound acronyms and specific MDLs can be found in Table 3. The stable isotope mass-labelled internal standards  $^{18}\text{O}_2$ -PFOS and  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA were used as surrogate standards for quantification of the PFSs and PFCAs, respectively. Recoveries of the internal standards were on an average ( $\pm 1$  standard deviation)  $74 \pm 10\%$  ( $n=60$ ) for  $^{18}\text{O}_2$ -PFOS and  $74 \pm 11\%$  ( $n=60$ ) for  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA.

Two of the low-contaminated samples (X 281 and X 332) were analysed in duplicate in two different batches at different days. Maximum deviation for the duplicate analyses was 27 % for PFDcA in X 281. Furthermore, a fish tissue sample used in an international inter-laboratory comparison (ILC) study in 2005 was analysed along with the samples. The obtained concentrations deviated by <20% from the median concentration in the ILC for all three detected PFSs and five detected PFCAs. Only for PFOSA the here obtained concentration (43 ng/g ww) deviated from the median in the ILC (28 ng/g ww) by 53%. However, due to high variability of results for PFOSA the mean value in the ILC was 60 ng/g ww and the median might not reflect the real value well for this compound.

### **Sample preparation of market basket samples**

The extraction method for the food samples was based on ion pairing as described by Hansen et al. (2001). Samples were first homogenized in Milli-Q purified water (sample/water ratio 1:5). A 1 mL sub-sample of the homogenate was transferred to a polypropylene (PP) tube and spiked with the mass-labelled internal standards <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-perfluorooctanoic acid (<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA) and ammonium <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-perfluorooctane sulfonate (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-PFOS). A volume of 2 mL of a sodium carbonate buffer (1 M) and 1 mL of tetrabutylammonium (TBA) hydrogensulfate solution (10 mM at pH 10) were added. The resulting aqueous suspension was vortex mixed, and extracted twice with 5 mL of methyl-*tert*-butyl ether (MTBE). The two MTBE fractions were combined and gently evaporated until dryness using dry nitrogen. Methanol (500 µL) was added to dissolve the residues, and the extract was filtered through a 0.46-µm PP-filter into a PP vial. Finally, the volume standard 7H-perfluoroheptanoic acid was added.

### **Instrumental analysis - market basket samples**

Aliquots of 10 µL of the final extracts were injected automatically on a high performance liquid chromatography system coupled to tandem mass spectrometry (HPLC-MS-MS). The instrumental setup for HPLC-MS-MS was an Alliance 2695 pump (Waters) coupled to a Quattro II triple quadrupole MS (Micromass). The analytes of interest were separated using a Discovery HS C18 column (Supelco) with a binary gradient of buffered (10 mM ammonium acetate) methanol and water. Quantification was performed in selected reaction monitoring chromatograms using the internal standard method. <sup>18</sup>O<sub>2</sub>-PFOS and <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA were employed as internal standards for PFOS and PFOA, respectively.

### **Methyl mercury analysis of fish samples**

MeHg in fish (Table 2) was analysed as total Hg. Homogenised samples were wet digested in concentrated nitric acid/perchloric acid (1/1) in an open system. Digested samples were diluted with 0.5 M hydrochloric acid and analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The limit of quantification was 7.5 ng Hg/g wet weight. A certified reference material for trace metals (dogfish liver, DOLT-3) from the National Research Council, Canada, with a high Hg level was analysed together with the samples. Analysis of 5 certified samples gave results (3.40±0.13 µg Hg/g dry weight; mean±standard deviation) that were similar to the certified value (3.37±0.14 µg Hg/g dry weight). A certified reference material with low Hg level (oyster tissue, SMR 1566b) from the National Institute of Standards and Technology was also analysed once and the result (36 pg Hg/g dry weight) was similar to the certified value (37±1 pg Hg/g dry weight).

### **Statistical analysis**

The Kruskal-Wallis test was used when results from more than two study groups were compared. The Mann-Whitney U-test was used for comparison of results of two groups.

## Results

PFOS and PFOA concentrations in the market basket food samples (including seafood products) were below the quantification limit of 2.2 and 3.2 ng/g fresh weight, respectively, for PFOS and PFOA (Table 4). Concentrations of PFOA in fish from both Lake Vättern and the Baltic Sea were also in many cases below LOQ (<0.10 ng/g fresh weight) (Table 5). Concentrations of PFOS were, however, higher in fish from Lake Vättern and the Baltic Sea than in the market basket samples. Moreover fish from Lake Vättern exhibited significantly higher PFOS concentrations than fish from the Baltic Sea, except in the cases of whitefish and brown trout. Whitefish deviated from the other fish species in that the median concentrations of all PFAS in the whitefish muscle were similar in the two study areas (Table 5).

**Table 4.** PFOS and PFOA concentrations in pooled food samples from two grocery store chains in Uppsala Sweden sampled in a market basket study 2005.

Food	PFOS (ng/g fresh weight)	PFOA (ng/g fresh weight)
Meat and meat products ( <i>n</i> =2)	<2.2	<3.2
Dairy products ( <i>n</i> =2)	<2.2	<3.2
Eggs ( <i>n</i> =2)	<2.2	<3.2
Fish and fish products ( <i>n</i> =2)	<2.2	<3.2

Concentrations of most of the other analysed PFAS in fish were low and often close to or below LOQ, which made statistical analysis difficult. Nevertheless, as in the case of PFOS, concentrations of PFNA, PFDcA, PFDoA, PFTriA, and PFTeA were higher in perch and burbot from Lake Vättern than in the same species from the Baltic Sea (Table 5). A similar concentration pattern was suggested for salmon and brown trout, although statistical analysis could not be performed for some compounds since all the samples had concentrations below the LOQ in the Baltic Sea salmon and trout.

The median concentrations of PFOS differed significantly between the studied fish species both in Lake Vättern (Kruskal-Wallis test:  $p=0.014$ ) and the Baltic Sea ( $p=0.005$ ) (Table 5). In Lake Vättern median concentrations changed in the order burbot $\approx$ perch>salmon>brown trout>whitefish (Table 5). In the Baltic Sea whitefish had the highest median concentrations followed by perch, burbot, brown trout and salmon. Pike and pikeperch from the Baltic Sea were also analysed and pikeperch had a median level of PFOS in the same range as the species with the highest concentrations (1.95 ng/g fresh weight (1.84-2.93); median (min-max)), whereas pike had a median concentration in the range of those with the lowest concentrations (0.70 ng/g fresh weight (0.55-1.26)). Also for the other PFAS with enough results above the LOQ the concentrations differed between species (Kruskal-Wallis test,  $p\leq 0.05$ ).

Among fish species with median concentrations above LOQ the pattern of PFAS contamination differed both between study areas and between fish species (Table 6). Perch, burbot, salmon and brown trout from the Baltic Sea had lower median quotients of PFOS and PFNA than the same species from Lake Vättern, whereas no difference was seen for whitefish. Similar patterns were observed for PFOS/PFDcA and PFOS/PFUnA quotients. In the cases of PFOS/PFDoA (perch) and PFOS/PFTriA (perch and burbot) quotients no differences were observed between the sampling areas (Table 6).

**Table 5.** Concentrations of perfluorinated chemicals in fish from Lake Vättern and the Baltic Sea (ng/g fresh weight)

Compound	Site	Perch	Burbot	Whitefish	Salmon	Brown trout
6:2 Fluorotelomer sulfonate	Vättern	<0.20 (<0.20-0.42)	0.22 (<0.20-0.36)	0.34 (0.30-1.01)	0.33 (<0.20-0.64)	<0.20 (<0.20-0.34)
	Baltic Sea	<0.20 (<0.20-0.26)	0.23 (<0.20-0.58)	<0.20 (<0.20-0.54)	0.25 (<0.20-0.29)	0.21 (<0.20-0.29)
PFOSA	Vättern	1.02 (0.42-1.41)	1.59 (1.02-2.21)	0.64 (<0.25-1.46)	0.69 (0.62-0.74)	0.53 (0.41-0.68)
	Baltic Sea	<b>&lt;0.25 (&lt;0.25-0.45)</b>	0.71 (0.47-3.30)	<0.25 (<0.25-0.52)	<0.25	0.71 (0.44-0.72)
<i>Perfluorosulfonates</i>						
PFBS	Vättern	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	Baltic Sea	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
PFHxS	Vättern	0.05 (0.03-0.14)	0.73 (0.50-0.80)	0.03 (<0.02-0.12)	0.08 (0.05-0.10)	0.04 (0.02-0.06)
	Baltic Sea	<0.02	<b>0.03 (&lt;0.02-0.20)</b>	<0.02 (<0.02-0.03)	<b>&lt;0.02</b>	0.04 (0.02-0.05)
PFOS	Vättern	11.2 (5.85-23.1)	12.0 (7.45-15.2)	2.86 (1.21-10.1)	8.49 (6.86-10.1)	5.73 (0.97-6.87)
	Baltic Sea	<b>2.13 (1.95-2.92)</b>	<b>1.69 (0.60-2.66)</b>	2.51 (0.73-3.34)	<b>0.98 (0.47-1.24)</b>	1.08 (0.58-1.38)
PFDcS	Vättern	<0.20	<0.20 (<0.20-0.25)	<0.20	<0.20	<0.20
	Baltic Sea	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
<i>Perfluorocarboxylates</i>						
PFHxA	Vättern	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	Baltic Sea	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
PFHpA	Vättern	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
	Baltic Sea	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12	<0.12
PFOA	Vättern	0.11 (<0.10-0.13)	0.25 (0.15-0.25)	<0.10 (<0.10-0.15)	<0.10 (<0.10-0.13)	0.10 (<0.10-0.11)
	Baltic Sea	<0.10	0.20 (<0.10-0.39)	<0.10	0.12 (<0.10-0.22)	0.12 (<0.10-0.16)
PFNA	Vättern	0.31 (0.22-0.51)	0.68 (0.33-0.10)	0.24 (<0.08-0.71)	0.15 (0.12-0.20)	0.21 (0.08-0.26)
	Baltic Sea	<b>0.16 (0.14-0.22)</b>	<b>0.17 (0.14-0.47)</b>	0.26 (0.18-0.38)	0.11 (0.10-0.19)	0.16 (<0.08-0.18)
PFDcA	Vättern	0.35 (0.28-0.75)	0.57 (0.39-0.81)	0.15 (0.13-0.37)	0.27 (0.23-0.32)	0.33 (0.15-0.41)
	Baltic Sea	<b>0.15 (0.12-0.20)</b>	<b>0.17 (0.10-0.27)</b>	0.15 (0.15-0.34)	<b>0.08 (&lt;0.08-0.12)</b>	<0.08
PFUnA	Vättern	0.37 (0.28-0.89)	0.61 (0.45-0.75)	0.15 (0.12-0.89)	0.43 (0.41-0.58)	0.32 (0.09-0.41)
	Baltic Sea	0.30 (0.18-0.37)	<b>0.17 (0.13-0.34)</b>	0.20 (0.12-0.61)	<0.08	0.08 (<0.08-0.18)
PFDoA	Vättern	0.32 (0.17-0.53)	0.31 (0.23-0.32)	<0.08 (<0.08-0.39)	0.29 (0.24-0.38)	0.15 (<0.08-0.25)
	Baltic Sea	<b>0.09 (&lt;0.08-0.10)</b>	<b>&lt;0.08 (&lt;0.08-0.12)</b>	<0.08 (<0.08-0.15)	<0.08	<0.08
PFtriA	Vättern	1.26 (0.69-1.60)	1.01 (0.86-1.32)	0.19 (<0.10-1.23)	1.44 (1.09-1.83)	0.69 (0.12-1.10)
	Baltic Sea	<b>0.23 (0.16-0.34)</b>	<b>0.19 (0.14-0.38)</b>	0.19 (<0.10-0.33)	<0.10	<0.10
PFTeA	Vättern	0.34 (0.31-0.48)	0.24 (0.21-0.36)	<0.15 (<0.15-0.29)	0.47 (0.27-0.65)	<0.15 (<0.15-0.34)
	Baltic Sea	<b>&lt;0.15</b>	<b>&lt;0.15</b>	<0.15	<b>&lt;0.15</b>	<0.15
PFPeA	Vättern	<0.30 (<0.30-0.36)	<0.30	<0.30	0.44 (0.31-0.74)	<0.30
	Baltic Sea	<0.30	<0.30	<0.30	<b>&lt;0.30</b>	<0.30

No statistical analysis could be performed in cases when all samples for a certain species had concentrations below the limit of quantification in one sampling location. Baltic Sea results in **bold** are lower than those for the same fish species from Lake Vättern (Mann-Whitney U-test,  $p \leq 0.05$ ,  $n=5$ )

**Table 6.** Quotient of concentrations of PFOS, PFOSA, PFNA and PFTriA

Compounds	Location	Perch	Burbot	Salmon	Brown trout	Whitefish
PFOS/PFOSA	Vättern		7 (5-10)		10 (2-14)	
	Baltic Sea		2 (1-2)*		2 (1-2)*	
PFOS/PFHxS	Vättern		15 (14-20)		109 (41-176)	
	Baltic Sea		54 (13-85)		31 (23-33)*	
PFOS/PFOA	Vättern		49 (48-61)		64 (10-114)	
	Baltic Sea		8 (2-46)*		12 (4-25)	
PFOS/PFNA	Vättern	39 (26-45)	17 (15-23)	51 (49-58)	27 (12-32)	13 (11-53)
	Baltic Sea	14 (10-20)*	7 (2-15)*	6 (4-10)*	7 (3-31)*	10 (3-14)
PFOS//PFDcA	Vättern	31 (21-38)	19 (15-27)	31 (29-32)		19 (8-27)
	Baltic Sea	15 (10-20)*	8 (5-20)*	12 (4-27)*		12 (4-22)
PFOS/PFUnA	Vättern	26 (21-36)	20 (17-24)		17 (10-21)	12 (10-19)
	Baltic Sea	8 (6-13)*	7 (4-13)*		12 (6-31)	9 (4-19)
PFOS/PFDoA	Vättern	38 (34-45)				
	Baltic Sea	29 (23-53)				
PFOS/PFTriA	Vättern	9 (8-17)	10 (8-18)			
	Baltic Sea	9 (6-13)	7 (3-15)			

Comparisons were only made when median concentration for a fish species was above LOQ in both study areas  
\* $p \leq 0.05$ , Mann Whitney U-test ( $n=5$ )

MeHg was not measured in all fish samples. However, similarly as in the case of PFOS, Lake Vättern burbot, salmon and brown trout had significantly higher MeHg concentrations than the same species caught in the Baltic Sea (Table 7).

**Table 7.** Concentrations of MeHg in fish from Lake Vättern and the Baltic Sea (median, min-max).

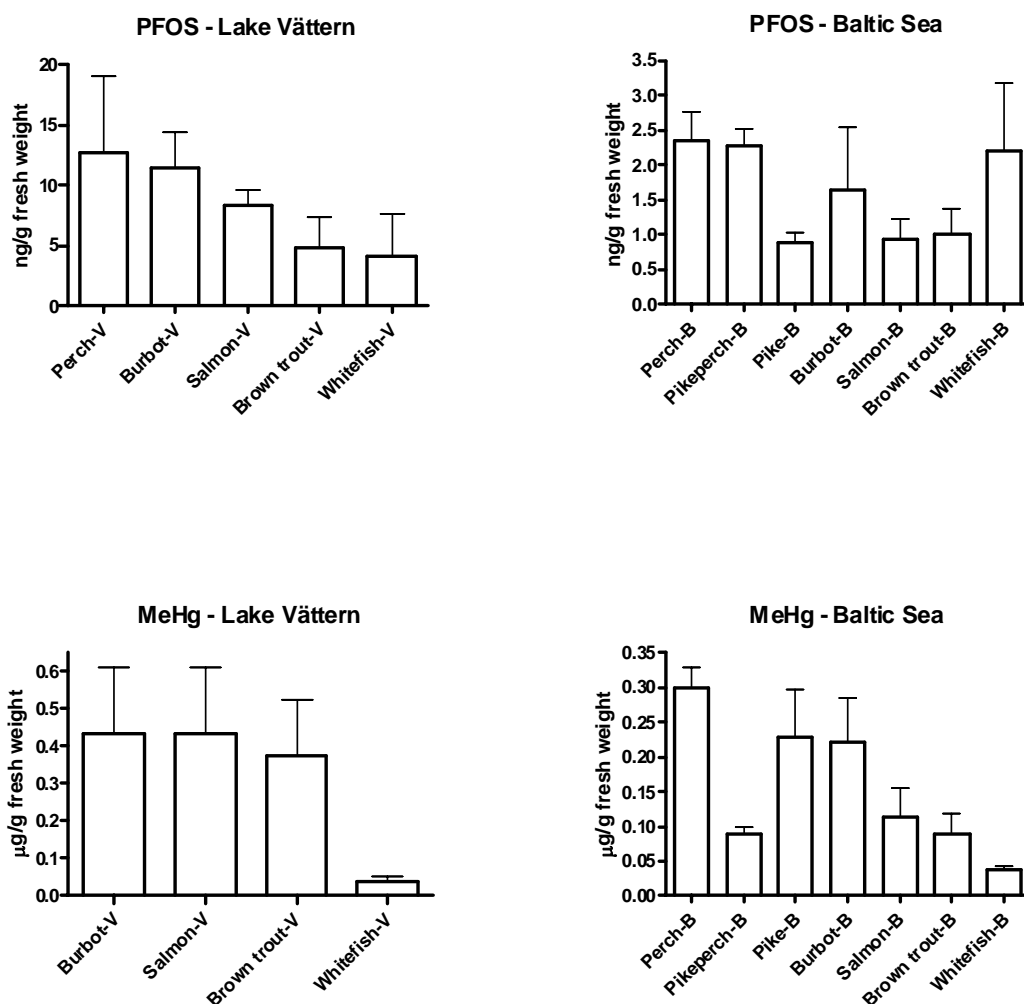
Fish species	Site	MeHg concentration ( $\mu\text{g/g}$ fresh weight)
Burbot	Vättern	0.51 (0.22-0.63)
	Baltic Sea	0.20 (0.17-0.33)*
Salmon	Vättern	0.25 (0.17-0.28)
	Baltic Sea	0.09 (0.08-0.18)*
Brown trout	Vättern	0.33 (0.25-0.64)
	Baltic Sea	0.08 (0.07-0.14)*

\* $p \leq 0.05$ , Mann Whitney U-test ( $n=5$ )

A plot of PFOS and MeHg concentrations in the different fish species suggests that PFOS concentrations were higher in freshwater predatory fish, such as perch and burbot, than in fat-rich fish (salmon and brown trout) from both sampling locations (Figure 1). Whitefish, however, was among the fish with the lowest concentrations in Lake Vättern, whereas in the Baltic Sea concentrations of PFOS in this salmonid species were among the highest. Pike, which similarly to perch and burbot is a lean predatory fish, had low concentrations of PFOS (only sampled in the Baltic Sea). Pikeperch from the Baltic Sea had among the highest concentrations of PFOS in this study area (Figure 1).

In Lake Vättern the concentrations of MeHg were similar among burbot, salmon and brown trout, whereas salmon and brown trout had lower concentrations than perch, pike and burbot in the Baltic Sea (Figure 1).





**Figure 1.** PFOS and MeHg concentrations in fish from Lake Vättern and the Baltic Sea

## Discussion

Our results show that the concentrations of PFAS in commercial fish species varies depending both on the study area and the fish species studied. We analysed PFAS in fish muscle from both lean and fat-rich fish species from Sweden's second largest lake, Lake Vättern, and from the brackish water sea the Baltic Sea. Concentrations of several PFAS were clearly higher in fish from Lake Vättern than in the same species from the Baltic Sea. PFOS was the compound that was present at highest concentrations among the PFAS at both sampling locations.

The analysis of the market basket food samples showed that concentrations of PFOS and PFOA were low in the foods of animal origin that contributes most to the per capita consumption of foods of animal origin in Sweden (<3.2 ng/g fresh weight). It cannot be ruled out, however, that certain foods contain higher levels of PFAS than shown in the market

basket study, since the use of composite samples may have masked high concentrations in individual food items. Moreover, many food items and food groups were not included in the analysis. In a total diet study in the UK most of the composite samples had PFOS concentrations below LOQ, which ranged from 0.5 ng/g fresh weight in milk and beverages to 20 ng/g in bread (FSA, 2006). PFOS was detected in composite samples of eggs (average 1 ng/g fresh weight), sugar and preserves (1 ng/g fresh weight), canned vegetables (2 ng/g fresh weight) and potatoes (10 ng/g fresh weight) (FSA, 2006). In another total diet study 49 composite food samples from Canada were analysed including samples of fast food and snacks, such as popcorn (Tittlemier et al., 2007). Seven composite samples, including beef steak, ground beef, cold cuts, marine fish, freshwater fish, and microwave popcorn, contained detectable concentrations of PFOS in the range 0.5 to 2.7 ng/g fresh weight.

PFOS concentrations in the Swedish market basket sample of seafood and seafood products were lower (<2.2 ng/g fresh weight) than concentrations in most of the fish samples from Lake Vättern and in some fish samples from the Baltic Sea. A comparison with fish from the Baltic Sea was difficult since the limit of detection was much higher in the market basket study. The market basket samples of sea food and seafood products mainly contained marine fish, such as cod, herring, plaice and tuna fish. Moreover, the fish products in the samples (fish balls and fish sticks) contained fish meat from marine fish species. Studies on PFOS concentrations in seafood from China showed that PFOS concentrations generally were low in muscle tissue from the marine fish species sampled (<3 ng/g fresh weight) (Gulkowska et al., 2006). Our finding of considerably higher PFOS concentrations in predatory fish from Lake Vättern than in the other foods analysed, at least partially, supports the hypothesis that predatory freshwater fish species may be a significant source of human PFOS exposure in Sweden. It is however currently not possible to draw firm conclusions about the contribution of PFOS in food to the total exposure of the compound. Drinking water, dust and air (via volatile PFOS precursors) in homes and commercial buildings may be other significant sources of human PFOS exposure (Skutlarek et al., 2006, Kubwabo et al., 2005; Moriwaki et al., 2003, Shoeib et al., 2005).

There could be several reasons behind the higher concentrations of certain PFAS in Lake Vättern than in the same fish species in the Baltic Sea. Apart from the large difference in water volume between Lake Vättern and the Baltic Sea, the Lake Vättern eco-system is nutrient-poor in comparison with the Baltic Sea eco-system. Consequently, environmental pollutants that are released into Lake Vättern are not "diluted" by the biomass to the same extent as in nutrient-rich aquatic systems (Lindell et al., 2001). Some of the differences in contamination levels and contamination patterns between the two study areas could also be due to differences in contribution of sewage treatment effluents to the PFAS emissions (Posner and Järnberg, 2004).

Elevated concentrations of PFOS have been found in muscle from perch caught in the vicinity of municipal sewage treatment plants and in waterways both upstream and downstream the City of Stockholm (Järnberg and Holmström, 2003). PFOS concentrations in fish from our study area of the Baltic Sea were in the same range as background concentrations reported for perch muscle (Järnberg and Holmström, 2003). Concentrations in perch muscle from Lake Vättern were slightly lower than those found in perch from Lake Mälaren (Järnberg and Holmström, 2003), which is located in the most densely populated area of Sweden. Obviously, there is a dilution gradient in PFOS (and in general PFAS) concentrations from lakes in populated, urban areas with several point and diffuse sources towards the open sea.

## References

- Berthiaume, J., Wallace, K.B., 2002. Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate, and *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol; peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis. *Toxicology Letters* 129, 23-32.
- Bossi, R., Riget, F.F., Dietz, R., Sonne, C., Frauser, P., Dam, M., Vorkamp, K., 2005. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and Faroe Islands. *Environmental Pollution* 136, 323-329.
- Faithfull, N.S., Weers, J.G., 1998. Perfluorocarbon compounds. *Vox Sanguinis* 74, 243-248.
- FSA, Fluorinated chemicals: UK dietary intakes, in Food Survey Information Sheet No. 11/06. 2006, Food Standard Agency, UK. p. 15.
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental Science and Technology* 35, 1339-1342.
- Gulkowska, A., Jiang, Q., So, M.K., Taniyasu, S., Lam, P.K., Yamashita, N., 2006. Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China. *Environ Sci Technol* 40, 3736-3741.
- Hansen, K.J., Clemen, L.A., Ellefson, M.E., Johnson, H.O., 2001. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environmental Science and Technology* 35, 766-770.
- Haugom, B., Spydevold, Ø., 1992. The mechanism underlying the hypolipemic effect of perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOSA) and clofibrilic acid. *Biochimica et Biophysica Acta* 1128, 65-72.
- Holmström, K.E., Berglund, M., Järnberg, U., 2005. Exposure to perfluorinated acids in 108 Swedish women in relation to methyl mercury and fish consumption. Poster presentation at FLUOROS conference, Toronto, Canada, August 18-20, 2005.
- Houde, M., Martin, J.W., Letcher, R.J., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2006. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review. *Environ. Sci. Technol.* 40: 3463–3473.
- Hu, W., Jones, P.D., Upham, B.L., Trosko, J.E., Lau, C., Giesy, J.P., 2002. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo. *Toxicological Sciences* 68, 429-436.
- Järnberg, U., Holmström, K., 2003. Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish urban and background fish samples. Poster presentation at the 13<sup>th</sup> annual meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC Europe), 27 April – 1 May 2003, Hamburg, Germany.
- Jones, P.D., Hu, W., de Coen, W., Newsted, J.L., Giesy, J.P., 2003. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 2639-2649.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K.S., Loganathan, B.G., Mohd M.A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J.H., Aldous, K.M., 2004. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4489-4495.
- Key, B.D., Howell, R.D., Criddle, C.S., 1997. Fluorinated organics in the biosphere. *Environmental Science and Technology* 31, 2445-2454.
- Kubwabo, C., Stewart, B., Zhu, J., Marro, L., 2005. Occurrence of perfluorosulfonates and other perfluorochemicals in dust from selected homes in the city of Ottawa, Canada. *J Environ Monit* 7, 1074-1078.

- Lau, C., Thibodeaux, J.R., Hanson, R.G., Rogers, J.M., Grey, B.E., Stanton, M.E., Butenhoff, J.L., Stevenson, L.A., 2003. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II: postnatal evaluation. *Toxicological Sciences* 74, 382-392.
- Lindell, M.J., Bremle, G., Broberg, O., Larsson, P., 2001. Monitoring of persistent organic pollutants (POPs): examples from Lake Vattern, Sweden. *Ambio* 30, 545-551.
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2003a. Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 189-195.
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Muir, D.C.G., 2003b. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 196-204.
- Moriwaki, H., Takatah, Y., Arakawa, R., 2003. Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *J Environ Monit* 5, 753-757.
- Posner, S., Järnberg, U., 2004. Fluorkarboner i slam och avloppsvatten från industritvätt och textila beredningsverk. Stockholm: VA-Forsk, Svenskt Vatten.
- Prevedouros, K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.H., 2006. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental Science and Technology* 40, 32-44.
- Shoeib, M., Harner, T., Wilford, B.H., Jones, K.C., Zhu, J., 2005. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6599-6606.
- Skutlarek, D., Exner, M., Färber, H., 2006. Perfluorinated Surfactants in Surface Drinking Waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 13, 299-307.
- Thibodeaux, J.R., Hanson, R.G., Rogers, J.M., Grey, B.E., Barbee, B.D., Richards, J.H., Butenhoff, J.L., Stevenson, L.A., Lau, C., 2003. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: maternal and prenatal evaluations. *Toxicological Sciences* 74, 369-381.
- Tittlemier, S.A., Pepper, K., Seymour, C., Moisey, J., Bronson, R., Cao, X.L., Dabeka, R.W., 2007. Dietary Exposure of Canadians to Perfluorinated Carboxylates and Perfluorooctane Sulfonate via Consumption of Meat, Fish, Fast Foods, and Food Items Prepared in Their Packaging. *J Agric Food Chem*, in press.
- Upham, L.B., Deocampo, N.D., Wurl, B., Trosko, J.E., 1998. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length. *International Journal of Cancer* 78: 491-495
- Vanden Heuvel, J.P., Kuslikis, B.I., Van Rafelghem, M.J., Peterson, R.E. 1991a. Tissue distribution, metabolism, and elimination of perfluorooctanoic acid in male and female rats. *Journal of Biochemical Toxicology* 6, 83-92.
- Vanden Heuvel, J.P., Kuslikis, B.I., Van Rafelghem, M.J., Peterson, R.E., 1991b. Disposition of perfluorodecanoic acid in male and female rats. *Toxicology and Applied Pharmacology* 107, 450-459.
- Van de Vijver, K.I., Hoff, P.T., Das, K., Van Dongen, W., Esmans, EL., Jauniaux, T., Bouquegneau, J.M., Blust, R., de Coen, W., 2003. Perfluorinated chemicals infiltrate ocean waters: link between exposure levels and stable isotope ratios in marine mammals. *Environmental Science and Technology* 37, 5545-50.
- Verreault, J., Houde, M., Gabrielsen, G.W., Berger, U., Haukås, M., Letcher, R.J., Muir, D.C.G., 2005. Perfluorinated alkyl substances in plasma, liver, brain and eggs of glaucous gulls (*Larus hyperboreus*) from the Norwegian Arctic. *Environmental Science and Technology* 39, 7439-7445.



