

# Notat om HELCOM-grænseværdier for god miljøtilstand med fokus på en række miljøfarlige stoffer

---

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 11. april 2016

Jakob Strand & Martin Mørk Larsen

Institut for Bioscience

Rekvirent:  
Naturstyrelsen  
Antal sider: xx

Faglig kommentering:  
Jens Würgler Hansen  
Kvalitetssikring, centret:  
Kirsten Bang



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tlf.: 8715 0000  
E-mail: [dce@au.dk](mailto:dce@au.dk)  
<http://dce.au.dk>



# Indhold

<b>1</b>	<b>Indledning</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Metaller</b>	<b>5</b>
	Baggrund	5
	Vurdering af grænseværdier	5
<b>3</b>	<b>PCB'er og dioxin</b>	<b>7</b>
	Baggrund	7
	Vurdering af grænseværdier	8
<b>4</b>	<b>PAH'er og metabolitter</b>	<b>10</b>
	Baggrund	10
	Vurdering af grænseværdier	11
<b>5</b>	<b>TBT og imposex</b>	<b>13</b>
	Baggrund	13
	Vurdering af grænseværdier	14
<b>6</b>	<b>Referencer</b>	<b>17</b>

# 1 Indledning

Naturstyrelsen har anmodet DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi om at udarbejde et notat, der fagligt vurderer HELCOMs forslag til grænseværdier for indikatorer, som er beskrevet i dokument 4J-6 med titlen "GES boundary proposals for hazardous substances" som bliver præsenteret på HELCOM STATE & CONSERVATION mødet i Schwerin, Tyskland, 11-15. april 2016. Det drejer sig om fire regionale indikatorer og deres grænseværdier for god miljøtilstand (GES) til brug for vurderingen af tilstanden i Østersøen:

1. Metaller
2. PCB'er og dioxiner
3. PAH'er og metabolitter
4. TBT og imposex

Notatet er opbygget efter ønske fra Naturstyrelsen og omfatter for hver indikator 1) en kort baggrund om de af HELCOM foreslåede grænseværdier for god miljøtilstand samt 2) DCEs faglige vurdering af, om grænseværdierne er retvisende for forholdene i den danske EEZ (Exclusive Economic Zone).

Dette notat skal desuden ses som en fortsættelse af den tidligere udarbejdede faglige vurdering fra DCE af HELCOM-indikatorer og tilknyttede grænseværdier, hvor der også indgik vurderinger af følgende grupper af miljøfarlige stoffer: HBCDD, PFOS, PBDE og metaller (DCE 2015). Metaller er medtaget igen i dette notat, da der er en sket en revision af HELCOMs forslag til, hvilke grænseværdier som bør anvendes for metaller.

## 2 Metaller

*Udarbejdet af Martin M. Larsen*

### Baggrund

Metaller er naturligt forekommende, men tilføres også til miljøet ved forarbejdning af metaller og ved afbænding af fossile brændstoffer, især kul, skovbrænde og lignende. En del metal konstruktioner (fx skibe, havne og olieplatforme) giver direkte afsmitning til havet, men historisk var den største kilde til bly (Pb) anvendelse af ethylbly som smøremiddel til benzin (op til 90% af tilførslen til havet indtil forbud i 1980'erne). Atmosfærisk deposition står for ca. 15% af cadmium (Cd) tilførslerne, 25% af kviksølv (Hg) tilførslerne og 50% af bly tilførslerne til Østersøen i dag. (HELCOM 2010).

Det oprindelige HELCOM 'core indicator fact sheet' for metaller (se DCE 2015) tog udgangspunkt i grænseværdien for Hg på 20  $\mu\text{g kg}^{-1}$  vådvægt for fisk (EQS biota), og grænseværdierne i vand på 0,2  $\mu\text{g l}^{-1}$  for Cd og 1,3  $\mu\text{g l}^{-1}$  for Pb, som er beskrevet i EU's liste over miljøkvalitetskrav (EU, 2013) til vurdering af, om "god kemisk tilstand" (GES) er opnået i henhold til EU's Vandrammedirektiv 2000/60/EC.

I det reviderede forslag fra HELCOM er vandmålinger af Cd og Pb erstattet med grænseværdier for fødevarer i form af fisk og muslinger (EU 2005a; 2011a):

"The proposal for the open sea assessment units for cadmium (Cd) and lead (Pb) is to use the foodstuff threshold values for fish muscle Cd: 50  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ww<sup>-1</sup> [vådvægt], Pb: 300  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ww<sup>-1</sup> and mussels Cd: 1000  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ww<sup>-1</sup>, Pb: 1500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ww<sup>-1</sup>."

Da der er tale om grænseværdier for fødevarer, er det fiskemusklens (filet) og ikke leveren, der refereres til, og HELCOM har et forbehold for anvendelse af omregningsfaktorer mellem lever og muskel data. Dette kan have betydning for anvendelse af danske overvågningsdata for Cd og Pb, da de i de første mange år er baseret på målinger i fiskelever. Der er dog i de seneste år både målt i både lever og muskel, men det er en del af udbuddet for den kommende periode, hvor der kun kan forventes analyser af Cd og Pb i lever. Det er blevet påvist, at lever giver de bedste muligheder for signifikante tids-trendanalyser, hvorfor levermålinger er den foretrukne matrix i OSPAR-regi.

Der er i HELCOM dokumentet ikke yderligere bemærkninger vedrørende kviksølv (Hg), som derfor formodes fortsat at være EU's EQS biota på 20  $\mu\text{g kg vådvægt}^{-1}$ .

### Vurdering af grænseværdier

De anvendte grænseværdier for Cd og Pb er i overensstemmelse med OSPARs tolkning af grænsen god/ikke god for GES og vil derfor ikke give anledning til problemer med klassificering i overgangsområdet Kattgat mellem Østersø og Nordsø konventionerne, HELCOM og OSPAR. Ved anvendelse af grænseværdier for fødevarer kan det diskuteres, om de mest følsomme arter er godt beskyttet. Der er for cadmium foreslået en QS på 160  $\mu\text{g}$

kg vådvægt<sup>-1</sup> for sekundær forgiftning af topprædatorer i ferskvand (EU 2005a), som ikke er taget i anvendelse. For fisk er QS for cadmium højere end grænseværdien for fødevarer, som derfor må forventes at være dækkende. For bly er QS for topprædatorer i ferskvand sat til 3600 µg kg vådvægt<sup>-1</sup> (EU 2011a) og dermed højere end grænseværdien for fødevarer, som derfor må forventes at være dækkende. Derudover findes også en QS for fisk i forhold til beskyttelse af fugle på 19,6 µg/kg vådvægt i biota (EU 2011a), som ikke er inkluderet i HELCOMs anbefalede grænseværdier.

I OSPAR anvendes BAC-værdier til at beskrive koncentrationer tæt på baggrund (OSPAR, 2013a), men disse er ikke anvendt i HELCOM-regi.

EUs QS-grænseværdier for sediment er bestemt til (2,3 mg kg<sup>-1</sup> tørvægt for Cd og 78,4 mg kg<sup>-1</sup> tørvægt for Pb i 2005 (EU 2005a,b), opdateret til 123 mg kg<sup>-1</sup> tørvægt for Pb i 2011 (EU 2011a) fastsat til beskyttelse af benthiske samfund. Disse grænseværdier er over OSPAR's BAC-værdier for sediment (0,31 mg Cd kg<sup>-1</sup> tørvægt hhv. 38 mg Pb kg<sup>-1</sup> tørvægt) og en faktor 2-3 over det "Effect range low" niveau, OSPAR hidtil har anvendt på 1,2 mg Cd kg<sup>-1</sup> tørvægt hhv. 47 mg Pb kg<sup>-1</sup> tørvægt (OSPAR 2013a). Sedimentværdierne er ikke understøttet af EU-lovgivningen endnu, hvor kun vand og biota indtil videre har fået status som EQS. Der er ikke inddraget grænseværdier for Cd og Pb i sediment i HELCOM dokumentet.

Det vurderes, at de af HELCOM foreslåede primære og sekundære grænseværdier for metaller vil være retvisende for vurderinger af miljø forholdene i den danske EEZ.

Der er danske data for både muslinger og fisk indsamlet under NOVANA-programmet, som kan anvendes i HELCOM-regi. I de fleste tilfælde er niveauer under de foreslåede GES-niveauer.

Der er også sedimentdata til rådighed, som kan sammenstilles med EU's QS-grænseværdier eller OSPARs ERL værdier, hvis der ønskes større grundlag for vurderingerne af tilstanden, men disse er ikke foreslået af HELCOM i denne omgang. Fra dansk side kan man godt anbefale at der udvikles sediment kvalitetskriterier til vurdering af GES for metaller i sediment, da der eksisterer et forholdsvist stort datamateriale, og der i åbne farvande stort set kun forefindes data for metaller målt i sediment.

Hg-indholdet i fisk vurderes at være over EQS-værdien i stort alle danske farvande. Hg-indholdet for muslinger vurderes at være over EQS-værdien i mindre halvdelen af områderne. OSPAR har et for HELCOM relevant dokument om anvendelse af Hg-EQS værdien, som beskriver de nødvendige trin for at omregne til det trofiske niveau, som Hg-EQS værdien er beskrevet til (OSPAR HASEC 2016, nr. HASEC 16/06/05(L)). Dette bør DK (sammen med Tyskland og Sverige, der også er med i OSPAR) gøre HELCOM STATE opmærksomt på, og få en vurdering af hvilken betydning, om nogen, dette vil have på HELCOMs anvendelse af EQS værdien for Hg i biota.

### 3 PCB'er og dioxin

Udarbejdet af Martin M. Larsen

#### Baggrund

PCB'er er en række stoffer, der har to sammenkoblede benzenringe med klor-atomer. Der findes 209 forskellige PCB'er; men hvoraf OSPAR har anbefalet grænseværdier for de 7 mest undersøgte i marine miljøer (CB28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (OSPAR 2009). Der er 12 af de 209 forskellige PCB'er, som betegnes som co-planare eller dioxinlignende (CB77, 81, 126, 169, 118, 156, 167, 114, 123 og 189). Da PCB 118 er coplanar anvendes denne ofte separat sammen med vurdering af dioxin/furaner, således at det kun er de øvrige 6 PCB'er der anvendes til PCB vurderinger.

PCB'er findes ikke naturligt, men har været anvendt i bl.a. transformator-, olie- og elektronikprodukter og som tilsætningsmiddel i byggematerialer (fx fugemasse og termoruder). Stofferne er udfaset fra 1977 og 1986, og der er generelt faldende tendenser i Østersøen, men PCB er meget lang tid om at blive nedbrudt og der er derfor stadig områder med forhøjede koncentrationer.

Dioxin anvendes her som samletitel for dioxiner, furaner og co-planare PCB'er, alle tre grupper der kemisk ligner dioxiner og har samme skadevirkninger.

Dioxin er et velkendt og stort problem i Østersøen, og er sammen med kviksølv årsag til kostråd for gravide om at minimere indtaget af fede fisk fra Østersøen. Man skal være opmærksom på, at der især i Finland er stor fokus på, at man skal kunne spise fisk fra Østersøen. Man vil derfor helst undgå unødigt forvirring i forhold til udmeldinger om kostråd og vurderinger af miljøtilstand.

Dioxiner og de dioxinlignende furaner i Østersøen stammer fra mange kilder. Papirindustrien har historisk forurennet med disse stoffer i forbindelse med klorblegning af papir, mens det mere nutidigt mest er forbrændingsanlæg og højtemperatur-industrielle-processer uden tilstrækkelig gasrensning, der er hovedkilden. Herudover er der et naturligt bidrag fra skovbrænde (HELCOM, 2010).

Dioxiner og de dioxinlignende furaner og co-planare PCB'er omfatter en lang række forbindelser, hvoraf den mest toksiske er 2,3,7,8-TCDD. Giftigheden opgives i "tox-ækvivalenter", som beregnes ved at gange WHO-vedtagne faktorer på koncentrationen af de enkelte stoffer af dioxiner og furaner. I nogle tilfælde anvendes der separate tox-ækvivalenter for dioxin/furaner  $TEQ_{PCDD/F}$  og coplanare PCB'er ( $TEQ_{PCB}$ )

HELCOMs anbefalinger for grænseværdier for PCB og dioxin er:

- Dioxin and dioxin-like compounds;  $EQS_{biota\ human\ health} = 0.0065\ TEQ\ kg\ wet\ weight^{-1}$  measured in fish, crustaceans or molluscs.
- Non-dioxin like PCBs; food safety threshold based on the sum of six congeners (28, 52, 101, 138, 153, 180) =  $75\ \mu g\ kg\ wet\ weight^{-1}$  fish muscle

#### Secondary GES boundary values

- Dioxin like-PCBs: EAC for PCB118 = 24  $\mu\text{g kg lipid weight}^{-1}$  measured in fish liver or muscle

Disse grænseværdier stammer fra EU's fødevarerkrav (EU 2011f) og for den sekundære værdi fra OSPAR's EAC (OSPAR 2013b).

I HELCOM-dokumentet anbefales det at normalisere data til brug for miljøvurderinger rettet mod deskriptor 8 (koncentration af forurenende stoffer) i EU's havstrategidirektiv. Det betyder, at koncentrationerne af dioxinlignende stoffer og PCB'er normaliseres til et indhold på 5 % lipid svarende til fisk med trofisk niveau på 4,5 med reference til "EC Guidance Document No. 32 on biota monitoring (the implementation of EQSbiota) under the Water Framework Directive" (EC 2014). Normalisering til lipid (fedtstof) åbner for muligheden for at anvende data for både lever og muskel overfor samme grænseværdi, og dermed give et større datagrundlag for vurderingen af tilstanden. Dette skyldes, at dioxinlignende stoffer og PCB'er hører til gruppen af bioakkumulerende stoffer. Dermed kan der forekomme en vis uoverensstemmelse mellem miljøvurdering af disse stoffer afhængigt af, om de er foretaget i forbindelse med deskriptor 8 (koncentration af forurenende stoffer, lipid normaliseret) eller deskriptor 9 (forurenende stoffer i fisk og skaldyr til konsum, vådvægts normaliseret) i EU's havstrategidirektiv.

#### Vurdering af grænseværdier

De anvendte EQS-grænseværdier for fødevarer er skærpet af EU i 2013 til 6,5 pg TEQ  $\text{kg}^{-1}$  vådvægt (EU; 2013) i forhold til den gamle fødevarergrænseværdi på 8 pg TEQ  $\text{kg}^{-1}$  vådvægt fra 2006 (1881/2006). I EUs EQS dossier (EU 2011e) er angivet den gamle 8 pg TEQ-grænse for dioxin, så det er fint, at den nye lavere grænseværdi er medtaget i HELCOMs forslag til grænseværdier. Der er i HELCOMs forslag til grænseværdier set bort fra dossierets EQS *secondary* Poising på 1,2 pg TEQ  $\text{kg}^{-1}$  vådvægt for fiskespisende predatorer. I dossieret er det noteret, at der er anvendt assessment faktorer på 3,2 – 9,6 for de angivne værdier (LOAEL assessment). Det er desuden vurderet, at grænseværdierne for fødevarer er de mest relevante for tilbageberegningen til vandkoncentrationer. Dermed virker HELCOMs valg af 6,5 pg TEQ  $\text{kg}^{-1}$  vådvægt, som det pt. bedste bud på en GES-grænse. Bemærk i øvrigt, at der ved fastsættelsen af den nye grænse nu skal anvendes WHO 2006-faktorer til beregning af TEQ, tidligere anvendtes WHO's 1998-faktorer. Grænseværdien for de seks PCB'er indgik heller ikke som specificeret grænseværdierne for fødevarer i 2006.

EQS for CB118 er udarbejdet som en EAC (OSPAR miljøvurderingskriterie) og godkendt af OSPAR (OSPAR 2008, 2013). Det skal dog bemærkes, at grænseværdien ikke baseres på miljøkvalitetskrav fastsat af EU til brug for vandrammedirektivet, som følger principperne i EU's tekniske retningslinjer (EU 2014). Anvendelse af OSPARs grænseværdi sikrer sammenhæng mellem Nordsøen og Østersøens miljøtilstandsvurdering.

OSPARs EAC-værdier for de individuelle PCB-stoffer i  $\mu\text{g lipidvægt}^{-1}$  er: 64 (CB28) + 108 (CB52) + 120 (CB101) + 316 (CB138) + 1600 (CB153) + 480 (CB180) = 2240  $\mu\text{g LW}^{-1}$  = 112  $\mu\text{g 5 \% lipid}^{-1}$ . (OSPAR 2008;2013). Denne sum er højere end fødevarerkravet (75  $\mu\text{g kg}^{-1}$  ved 5 % lipid), som derfor vælges som den mest følsomme. Det er muligt, at nogle af de individuelle PCB'ere udgør et problem, selv om den samlede koncentration er mindre end grænseværdien for summen. Så anvendelsen af grænseværdien for summen af de



seks PCB'er kan være mindre restriktiv, men med fødevarekriteriets 33 % lavere grænseværdi for summen vurderes denne grænseværdi at være tilstrækkelig til en samlet vurdering af PCB-forurening.

Der er i OSPAR regi også EAC-værdier for PCB'er i sediment, som ikke er medtaget af HELCOM. PCB'er i sediment indgår ikke i det danske overvågningsprogram, da stikprøver viste, at koncentrationerne normalt var på niveau med eller lavere end detektionsgrænsen. Der er ikke fastsat nogen QS-værdi for sediment pga. manglende information om data (EU 2011f). Fra DK side er der derfor ingen grund til at bede om at inddrage sediment i PCB vurderingerne.

Det vurderes, at de af HELCOM foreslåede grænseværdier for dioxin og PCB'er er retvisende for vurderinger af miljøforholdene i den danske EEZ.

## 4 PAH'er og metabolitter

Udarbejdet af Jakob Strand

### Baggrund

Polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH'er) i havet stammer dels fra , som tilføres havet fra diffuse kilder som produkt af forbrændingsprocesser dels fra oliespild. PAH'er har et højt potentiale for at bioakkumulere i fisk og især i muslinger, pga. deres ringe evne til at metabolisere disse forbindelser. Derimod vil PAH'er i reglen hurtigt biotransformeres til deres metabolitter i vertebrater som fisk, fugle og pattedyr, hvorfor det giver mere mening at undersøge for disse metabolitter, når effektniveauet af PAH'er skal vurderes for dyregrupper.

HELCOMs udkast til vurderingskriterier for PAH'er og deres metabolitter, som er anbefalet til at indgå i HELCOMs assessment protocol for belastningen og effekter af PAH'er i Østersøen, baseres på følgende forslag til grænseværdier for "god kemisk tilstand" (GES):

- A) Koncentration af PAH-forbindelsen benzo(a)pyren på  $5 \mu\text{g kg}^{-1}$  vådvægt i muslinger og krebsdyr ( $\text{EQS}_{\text{biota}}$ ) er foreslået som primær grænseværdier for GES. Denne EQS-værdi indgår i EUs liste over miljøkvalitetskrav til vurdering af, om "god kemisk tilstand" (GES) er opnået i henhold til EUs vandrammedirektiv 2000/60/EC (EU 2013). Dette miljøkvalitetskrav må ikke overskrides af hensyn til beskyttelse af både det marine økosystem og menneskers sundhed.
- B) Koncentration af PAH-metabolitten 1-hydroxypyren i galde fra fisk på  $483 \text{ ng ml}^{-1}$  galdevæske er foreslået som primær grænseværdier for GES, som dækker de PAH-specifikke biologiske effektparametre. Denne grænseværdi er anbefalet som miljøvurderingskriteriet "environmental assessment criteria" (EAC) af ICES til beskyttelse af det marine økosystem (Davies & Vethaak 2012) og er efterfølgende adopteret af OSPAR (OSPAR 2013a). EAC-værdien er afledt fra et norsk studie, der fremviste skadelige effekter på torsk og dets unger. Det forslås i HELCOM dokumentet, at denne EAC-værdi også kan anvendes for andre fiskearter.
- C) Koncentration af de to PAH-forbindelser fluoranthen og anthracen i sediment er foreslået som sekundære grænseværdier for GES på hhv. 2000 og  $24 \mu\text{g kg}^{-1}$  tørvægt. Disse grænseværdier baseres på kvalitetsstandarderne for sediment ( $\text{QS}_{\text{sediment}}$ ), som er blevet afledt i forbindelse med EUs risikovurderinger forud for fastsættelse af EQS-værdier for de i EUs vandrammedirektiv prioriterede stoffer (EU 2011b,c). For netop disse stoffer er  $\text{QS}_{\text{sediment}}$  afledt fra toksiske undersøgelser med sedimentlevende organismer og kan dermed anses som umiddelbart valide i henhold EUs retningslinjer (EU, 2011d). QS-værdierne indgår dog ikke på EUs liste over EQS-værdier til brug for vandrammedirektivet (EU 2013). I HELCOM-dokumentet nævnes dog ikke noget om normalisering af koncentrationer til 5 % TOC, som ellers er anbefalet af EU for hydrofobe stoffer som PAH-forbindelser, men det må formodes at dette vil være gældende.

- D) Koncentration af PAH-forbindelsen fluoranthen på  $30 \mu\text{g kg}^{-1}$  vådvægt i muslinger og krebsdyr ( $\text{EQS}_{\text{biota}}$ ) er også foreslået som sekundær grænseværdi for GES. Denne EQS-værdi indgår i EUs liste over miljøkvalitetskrav til vurdering af, om "god kemisk tilstand" (GES) er opnået i henhold til EUs vandrammedirektiv 2000/60/EC (EU 2013). Dette miljøkvalitetskrav må ikke overskrides af hensyn til beskyttelse af både det marine økosystem og menneskers sundhed.

### Vurdering af grænseværdier

A+D) Benzo(a)pyren og fluoranthen i biota: Grænseværdierne for koncentrationerne af PAH-forbindelserne benzo(a)pyren og fluoranthen i biota (dvs. muslinger og krebsdyr) er baseret på  $\text{EQS}_{\text{biota}}$  fra EU. Grænseværdierne er tilvejebragt til beskyttelse af mennesker, der i den bagvedliggende risikovurdering anses som de mest sårbare over for eksponering til disse PAH-forbindelser. Muslinger og krebsdyr er vurderet som de mest relevante miljømatricer, da de som nævnt indledningsvis har de højeste akkumuleringspotentialer, og da PAH-forbindelser i høj grad bliver biotransformeret til metabolitter i vertebrater som fx fisk, fugle og pattedyr. Da de foreslåede GES for benzo(a)pyren og fluoranthen baseres på  $\text{EQS}_{\text{biota}}$ , kan de anses som værende i overensstemmelse med målsætningerne i EUs havstrategidirektiv, som i deskriptor 8 er defineret ved "Koncentrationer af forurenende stoffer ligger på niveauer, der ikke medfører forureningsvirkninger". Det kan dog undre, at  $\text{EQS}_{\text{biota}}$  for fluoranthen ikke er sidestillet med  $\text{EQS}_{\text{biota}}$  for benzo(a)pyren som primær grænseværdi for GES, da de begge indgår på EUs officielle liste over EQS-værdier (EU 2013).

De foreslåede grænseværdier for benzo(a)pyren og fluoranthen i muslinger og krebsdyr mht. opnåelse af GES vurderes at være retvisende for forholdene i den danske EEZ, da de baseres på EUs miljøkvalitetskrav ( $\text{EQS}_{\text{biota}}$ ) for god kemisk tilstand i overfladevand. Ifølge Miljøministeriet gælder disse miljømål også for danske farvandsområder (bekendtgørelse nr. 1022 af 25/08/2010). Derudover er EQS-værdien for benzo(a)pyren også identisk med EUs og dermed også det danske fødevarekvalitetskrav for muslinger og krebsdyr. Det skal dog her bemærkes, at et miljøkvalitetskrav for PAH-forbindelser i biota endnu ikke specifikt er nævnt i BEK nr. 1022, da den ikke er blevet opdateret med EUs supplerende miljøkvalitetskrav, som blev offentliggjort i 2013 (EU 2013).

Det skal desuden bemærkes, at OSPAR hidtil har anvendt en anden EAC-grænseværdi for fluoranthen i muslinger på  $110 \mu\text{g kg}$  tørstof (OSPAR 2009). Men hvorvidt OSPAR fremover vil anvende EUs EQS-værdi i stedet for vides pt. ikke. Der kan dog derfor eventuelt forekomme en hvis uoverensstemmelse mellem miljøvurderinger udført i regi af hhv. OSPAR og HELCOM.

Undersøgelser af niveauer af PAH'er, herunder benzo(a)pyren og fluoranthen i muslinger, har siden 1998 indgået som parameter i den marine del af NOVANA-programmet. Overvågningen viser, at indholdet af disse PAH-forbindelser i muslinger fra danske havområder kun sjældent overskrider EUs EQS-værdier.

B) PAH-metabolitter i fiskegalde: Grænseværdierne for koncentrationerne af PAH-metabolitten 1-hydroxypyren i fiskegalde er tilvejebragt til beskyttelse

af fisk mod skadelige effekter af PAH'er baseret på undersøgelser af effekter på torsk og udvikling af deres unger. 1-hydroxypyren er generelt den mest dominerende PAH-metabolit i fiskegalde, og derfor er der fokus på netop denne specifikke type af PAH-metabolit. Grænseværdien er i første omgang anbefalet som miljøvurderingskriterie (EAC) af ICES (Davies & Vethaak 2012), som efterfølgende også er adopteret af OSPAR (OSPAR, 2012;2013a). Det bemærkes af HELCOM, at selvom EAC-værdien er afledt på baggrund af undersøgelser med torsk, så vurderes det, at værdien også kan anvendes for andre fiskearter, som forekommer i Østersøen herunder skrubbe, ålekvampe, sild og aborre.

Den foreslåede grænseværdi for 1-hydroxypyren i fiskegalde mht. opnåelse af GES vurderes at være retvisende for forholdene i den danske EEZ. Det skal dog bemærkes, at den ikke baseres på miljøkvalitetskrav fastsat af EU til brug for vandrammedirektivet, men kommer fra anden risikovurdering udført i regi af ICES. Det vil være at fortrække, hvis risikovurderingen også kunne baseres på inddragelse af effektstudier udført på andre Østerø-relevante fiskearter end torsk, men i manglen på dette må den pågældende grænseværdi for torsk anses som mest relevant.

PAH-metabolitter i fiskegalde fra ålekvampe er siden 2011 indgået som biologisk effektindikator i den marine del af NOVANA-programmet. Ved cirka halvdelen af NOVANA-stationerne i perioden 2011 - 2015 var middelværdien for koncentrationen af PAH-metabolitter i galde fra ålekvampe over den pågældende grænseværdi.

C) Fluoranthen og anthracen i sediment. Grænseværdierne for koncentrationerne af PAH-forbindelserne anthracen og fluoranthen i sediment er baseret på  $QS_{\text{sediment}}$  fra EU, som er tilvejebragt til beskyttelse af benthiske samfund.

Da de foreslåede GES for anthracen og fluoranthen baseres på  $QS_{\text{sediment}}$ , kan de anses som værende i overensstemmelse med målsætningerne i EU's havstrategidirektiv, som i d8 er defineret ved "Koncentrationer af forurenende stoffer ligger på niveauer, der ikke medfører forureningsvirkninger". Det skal desuden nævnes, at  $QS_{\text{sediment}}$  for de to PAH-forbindelser er fastsat på baggrund af toksicitetsdata med sedimentlevende organismer, hvorved de i henhold til EU kan anses som mere valide, end hvis de var blevet fastsat ud fra ekstrapolering med "Equilibrium partitioning principle" ud fra effekt-koncentrationer for pelagiske organismer (EU 2011b,c,d).

De foreslåede grænseværdier for anthracen og fluoranthen i sediment mht. opnåelse af GES vurderes at være retvisende for forholdene i den danske EEZ, da de er fastsat i henhold til EUs retningslinjer for etablering af valide sedimentkriterier for god kemisk tilstand i overfladevand. Det skal dog bemærkes, at ingen af disse sedimentkriterier er med på den officielle liste over EQS-værdier til brug for vandrammedirektivet (EU 2013).

Det skal desuden bemærkes, at OSPAR hidtil har anvendt andre vurderingskriterier for disse to PAH-forbindelser i sediment baseret på amerikanske ERL-værdier fra US-EPA (Buchman 2008, OSPAR 2009). Hvorvidt OSPAR fremover vil anvende EUs QS-værdier i stedet for vides pt. ikke. Der kan dog derfor eventuelt forekomme en hvis uoverensstemmelse mellem miljøvurderinger udført i regi af hhv. OSPAR og HELCOM.

## 5 TBT og imposex

Udarbejdet af Jakob Strand

### Baggrund

Tributyltin (TBT) er et aktivt antibegroningsmiddel (biocid), der igennem flere årtier, er blevet tilsat maling, der anvendes for at forhindre begroning af planter og dyr, fx på bunden af skibe og stationære marine konstruktioner. Undersøgelser har vist, at koncentrationer på mindre end 1 ng TBT per liter havvand kan medføre alvorlige effekter på dyrelivet, så som at hæmme vækst og reproduktion. Skadelige effekter af TBT er fundet inden for adskillige dyrerækker, men især krebsdyr og bløddyr som snegle og muslinger er særligt følsomme. Imposex i havsnegle er en særlig type af effekter, som kan sammenkædes til hormonforstyrrelser specifikt forårsaget af TBT, og hvor eksponeringsniveauet afspejles i en gradvis udvikling af stadier af imposex-, der i de mest fremskredne stadier kan medføre sterilitet af sneglene.

Pga. belastningen af havmiljøet både i Danmark og andre steder i verden er der siden 2008 tiltrådt et endeligt forbud mod brugen af TBT som biocid i maling, og efterfølgende er der også sket et betydeligt fald i TBT-niveauet. Lokalt forhøjede belastningsniveauer kan dog i dag stadig forekomme.

HELCOMs udkast til vurderingskriterier for tributyltin (TBT) og imposex i havsnegle, som er anbefalet til at indgå i HELCOMs 'assessment protocol' for belastningen og effekter af TBT i Østersøen, baseres på følgende forslag til grænseværdier for "god kemisk tilstand" (GES):

- A) Koncentration af TBT i sediment på  $1,6 \mu\text{g kg}^{-1}$  tørstof (ved 5 % TOC) er foreslået som primær grænseværdi for GES. Denne grænseværdi er fornyligt udarbejdet af miljømyndighederne i Sverige og fastsat på baggrund af toksicitetsdata med sedimentlevende organismer (Havs- og Vattenmyndighederne 2015).
- B) Imposex i havsnegle ved niveauer af indekssværdien VDSI = 0,1 i dyndsneglen *Peringia (Hydrobia) ulvae* samt for andre relevante arter af havsnegle med OSPARs tilstandsklasse 2, hvor effektniveauet vurderes at være sammenligneligt ift. et TBT-niveauet tæt på EUs EQS-værdi for vand (OSPAR 2008).
- C) Koncentration af TBT i havvand på  $0,2 \text{ ng l}^{-1}$  svarende til EUs EQS-værdi fastsat til beskyttelse af pelagiske samfund (EU 2005c, 2013) er foreslået som sekundær grænseværdi, da der ikke forefindes mange overvågningsdata for TBT i havvand. Denne EQS-værdi indgår i EUs officielle liste over miljøkvalitetskrav til vurdering af, om GES er opnået i henhold til EU's vandrammedirektiv (EU 2013).
- D) Koncentration for TBT i muslinger på  $12 \mu\text{g kg}^{-1}$  tørstof svarende til OSPARs EAC-værdi (OSPAR 2009), som er fastsat til beskyttelse af lave trofiske niveauer, er foreslået som sekundær grænseværdi. Fisk anvendes som alternativ matrice til muslinger for den nordlige del af Østersøen, hvor muslinger pga. begrænset udbredelse ikke er den foretrukne miljøindikator for belastningsniveauet. I så fald kan kvalitetskriteriet  $QS_{\text{seafood}}$  på  $15,2 \mu\text{g kg}$  vådvægt (EU 2005c) fastsat til beskyttelse af

mennesker eventuelt anvendes. Derved opnås dog ikke samme beskyttelsesniveau som for EAC i muslinger, især hvis der omregnes fra koncentration i lever til muskelvæv i fisk. Til gengæld foreslås det, at koncentrationen af triphenyltin, som er en anden bioakkumulerbar toksisk organotin forbindelse som bl.a. også har været anvendt som antibegroingsmiddel, sammenlægges med koncentrationen af TBT, når denne vurdering foretages.

## Vurdering af grænseværdier

A) TBT i sediment: Grænseværdierne for koncentrationen af TBT i sediment er fastsat på baggrund af toksicitetsdata med sedimentlevende organismer som følger EUs retningslinjer (Havs- og Vattenmyndighederne 2015). Dermed kan beregningsmetoden i henhold til EU anses som mere valid, end hvis den var blevet beregnet ud fra ekstrapolering med "Equilibrium partitioning (EqP)" metoden ud fra effekt-koncentrationer for pelagiske organismer (EU, 2011d). Da EU's forslag til  $QS_{\text{sediment}} = 0.02 \mu\text{g kg}^{-1}$  tørstof for TBT (EU 2005c) er baseret på EqP metoden, anses denne netop ikke for valid i henhold til EUs retningslinjer.

Den foreslåede grænseværdi for TBT i sediment mht. opnåelse af GES vurderes at være retvisende for forholdene i den danske EEZ. Det skal dog bemærkes, at den ikke baseres på miljøkvalitetskrav fastsat af EU til brug for vandrammedirektivet, men kommer fra anden risikovurdering udført i regi af de svenske miljømyndigheder.

TBT i sediment er siden 1998 næsten årligt indgået som parameter i den marine del af NOVANA-programmet. Efter forbuddet mod brugen af TBT som antibegroingsmiddel er TBT i de seneste år kun detekteret i en mindre andel af prøverne. Problemet er dog, at den analytiske detektionsgrænse ofte vil være højere end grænseværdien, især efter normalisering af data til 5 % TOC. Derfor kan det til tider være vanskeligt at vurdere, om grænseværdien er overholdt eller ej. I de tilfælde, hvor TBT detekteres i prøverne, er koncentrationen i reglen højere end den foreslåede grænseværdi.

B) Imposex i havsnegle. De foreslåede grænseværdier for TBT-specifikke biologiske effekter i form af imposex og intersex i havsnegle følger vurderingskriterierne, som også anvendes af OSPAR. Der er dog i HELCOMs forslag til grænseværdier tilføjet en ekstra sneglearart, dyndsneglen *Peringia (Hydrobia) ulvae*, i tillæg til de sneglearter, som er anvendt i OSPAR-regionen. Denne art er medtaget, da den har en større udbredelse i Østerø-regionen end de andre sneglearter i Nordsø-regionen. Sammenstillingen af VDSI-værdier for dyndsneglen i forhold til de andre arter er baseret på en tysk undersøgelse (Schulte-Oehlmann et al. 1998). Grænseværdien VDSI = 0,1 for imposex i *P. ulvae* er baseret på svenske og tyske undersøgelser.

De foreslåede grænseværdier for imposex (og intersex) i havsnegle mht. opnåelse af GES vurderes at være retvisende for forholdene i den danske EEZ, da de baseres på OSPARs vurderingskriterie, som er sammenligneligt med et TBT-niveau tæt på EUs EQS-værdi for vand. Den foreslåede grænseværdi VDSI = 0,1 for imposex i *P. ulvae* vurderes også at være dækkende for danske forhold. Det skal dog bemærkes, at grænseværdierne for imposex i havsnegle ikke baseres på miljøkvalitetskrav fastsat af EU til brug for vandrammedirektivet, men kommer fra anden risikovurdering udført i regi af OSPAR.

Imposex (og intersex) i forskellige havsnegle har siden 1998 indgået som parameter i den marine del af NOVANA-programmet. De seneste års overvågningsdata for imposex fra danske havområder overskrider stadig OSPARs EAC-værdier ved stationer placeret ved sejlruter i Øresund og Storbælt, i visse mere TBT-belastede fjordområder samt i nærheden af havneområder.

C) TBT i havvand. Grænseværdierne for koncentrationen af TBT i havvand er baseret på EQS<sub>vand</sub> fra EU, som er tilvejebragt til beskyttelse pelagiske samfund. Da de foreslåede GES for TBT i havvand baseres på EQS fastsat til brug for EUs vandrammedirektiv (EU, 2013) kan den derved også anses som værende i overensstemmelse med målsætningerne i EUs havstrategidirektiv, som i deskriptor 8 er defineret ved "Koncentrationer af forurenende stoffer ligger på niveauer, der ikke medfører forureningsvirkninger".

Den foreslåede grænseværdi for TBT i havvand mht. opnåelse af GES vurderes at være retvisende for forholdene i den danske EEZ, da den er fastsat i henhold til EUs retningslinjer.

I den marine del af NOVANA-programmet analyseres der ikke for TBT-koncentrationer i havvand. Ligesom for sediment vil der også i havvand være problemer med, at den analytiske detektionsgrænse som oftest vil være højere end grænseværdien, hvormed det til tider kan være vanskeligt at vurdere om grænseværdien er overholdt eller ej. I de tilfælde TBT kan detekteres i prøverne, vil koncentrationen i reglen være højere end den foreslåede grænseværdi. Projektdata fra DCE har på det seneste indikeret, at TBT-niveauer  $>1 \text{ ng l}^{-1}$  i dag kun kan detekteres i umiddelbar nærhed af belastede havneområder (Strand et al. unpubl.).

D) TBT i biota. Den foreslåede grænseværdi for TBT i muslinger baseres på EAC-værdien, som også anvendes af OSPAR (OSPAR 2009). Denne EAC-værdi er fastlagt til beskyttelse af lavere trofiske niveauer i forbindelse med en risikovurdering udført af OSPAR i 1997 (OSPAR 1998). Den anden foreslåede grænseværdi for TBT i fisk baseres på grænseværdi for marine fødevarer til brug for mennesker (EU 2005c).

Den foreslåede grænseværdi for TBT i muslinger mht. opnåelse af GES vurderes at være retvisende for forholdene i den danske EEZ, da grænseværdien baseres på OSPARs EAC-værdi, og denne værdi nogenlunde svarer til EUs EQS værdi for TBT i vand, hvis der tages højde for bioakkumuleringspotentialet af TBT i muslinger. Det skal dog bemærkes, at den ikke baseres på miljøkvalitetskrav fastsat af EU til brug for vandrammedirektivet, men kommer fra anden risikovurdering udført i regi af OSPAR.

Den foreslåede grænseværdi for TBT i fisk har ikke umiddelbart samme beskyttelses niveau som EAC for TBT i muslinger, hvorfor det kan være vanskeligt at sammenholde miljøvurderinger for TBT i biota, der baseres på data fra både muslinger og fisk. Det kan dog stadig være relevant at medtage grænseværdien for fisk for at imødekomme overvågningsaktiviteter omkring TBT i fisk, som foregår i den nordlige del af Østersøen (primært Finland). Det skal dog bemærkes, at overvågning af TBT-niveauer i fisk primært baseres på analyser af lever-prøver. Der bør derfor indregnes en endnu ikke fastsat omregningsfaktor, hvis niveauet i muskelvæv skal estimeres, da muskelvæv anses som mest relevant i forhold til et humant konsum af fisk. Da triphenyltin i dag ofte er mere dominerende end TBT i fiskelever gi-

ver det god mening at medregne denne forbindelse, som foreslået af HELCOM.

TBT i muslinger har siden 1998 indgået årligt som parameter i den marine del af NOVANA-programmet. Mere end halvdelen af de seneste års overvågningsdata for TBT i muslinger overskrider stadig OSPARs EAC-værdi. Det skal her bemærkes, at detektionsgrænsen for TBT i muslinger er på niveau med EAC-værdien (efter normalisering til tørstof), hvorfor det i reglen er muligt at vurdere, om EAC-værdien er overskredet eller ej.

Siden 2011 er der i NOVANA-programmet også blevet analyseret for TBT (og triphenyltin) i fiskelever fra ålekvabbe. Efter at TBT-niveauerne generelt er faldet i de danske farvande er triphenyltin blevet mere og mere betydnende for det samlede niveau. Niveaue af TBT og triphenyltin i lever fra ålekvabbe overskrider den foreslåede grænseværdi i ca. halvdelen af prøverne. Men det vurderes, at hvis omregning (fx med faktor 10) til et forventeligt lavere niveau i muskelvæv vil denne grænseværdi sjældent være overskredet.



## 6 Referencer

Buchman, M.F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 pp.

Davies, I. M. and Vethaak, A. D. 2012. Integrated marine environmental monitoring of chemicals and their effects. ICES Cooperative Research Report No. 315. 277 pp.

DCE 2015. Notat om HELCOM grænseværdier for god miljøtilstand. Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi Dato: 3. september 2015, 27 s.

EU 2005a. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 6. Cadmium and its Compounds

EU 2005b. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 20 Lead and its Compounds

EU 2005c. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 30 Tributyltin compounds (TBT-ion), Final version Brussels, 15 January 2005.

EU 2006. KOMMISSIONENS FORORDNING (EF) Nr. 1881/2006 af 19. december 2006

EU 2011a. Lead EQS dossier 2011

EU 2011b. Anthracene EQS dossier 2011.

EU 2011c. Fluoranthene EQS dossier 2011.

EU 2011d. Guidance Document No. 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055.

EU 2011e. Dioxin and Dioxin-Like PCBs EQS dossier 2011

EU 2011f. KOMMISSIONENS FORORDNING (EU) Nr. 1259/2011 af 2. december 2011 - om ændring af forordning (EF) nr. 1881/2006 for så vidt angår grænseværdier for dioxiner, dioxinlignende PCB'er og ikke-dioxinlignende PCB'er i fødevarer

EU 2013. DIREKTIVER EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV 2013/39/EU af 12. august 2013 om ændring af direktiv 2000/60/EF og 2008/105/EF for så vidt angår prioriterede stoffer inden for vandpolitikken. Den Europæiske Unions Tidende L 226/1, 24.8.2013.

EU 2014. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document No. 32 on Biota Monitoring (the Implementation of EQSbiota) under the Water Framework Directive, Technical Report - 2014 - 083, The European Commission.

Fødevarestyrelsen, 2014.

<http://www.foedevarestyrelsen.dk/SiteCollectionDocuments/Kemi%20og%20foedevarekvalitet/Kontrolresultater/2014/Dioxin%20og%20PCB%20i%20fisk%20fra%20Danmark%20-%202014.pdf>

HASEC 16/06/05(L) Assessment criteria comparison (EAC/EQS) for mercury.

Havs- och vattenmyndigheten 2015. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om ändring i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten. Havs- och vattenmyndighetens författningssamling, HVMFS 2015:4 inkl. Bilag 3 om Nationella gränsvärden och bedömningsgrunder för farliga ämnen.

HELCOM, 2010. Hazardous substances in the Baltic Sea. An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. BSEP 120B

Miljøministeriet 2010. Bekendtgørelse om miljø kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet. BEK nr 1022 af 25/08/2010.

OSPAR 1998. Report of the Third OSPAR Workshop on Ecotoxicological Assessment Criteria The Hague: 25-29 November 1996 (OSPAR Publication 81)

OSPAR 2008. Environmental assessment criteria for PCBs. Presented by the Netherlands. SIME 08/5/5-Add.2-E

OSPAR 2009. 2007/2008 CEMP Assessment: Trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and trends in TBT-specific biological effects.

OSPAR 2012. JAMP Guidelines for the Integrated Monitoring and Assessment of Contaminants and their effects. OSPAR Commission, Agreement 2012-09.

OSPAR 2013a. Background document and technical annexes for biological effects monitoring, Update 2013. Monitoring and Assessment Series 2013.

OSPAR 2013b. Levels and trends in marine contaminants and their biological effects - CEMP Assessment report 2012. Monitoring and assessment series 596.

Schulte-Oehlmann U., Oehlmann J., Bauer B., Fioroni P. and Leffler U.-S., 1998. Toxicokinetic and -dynamic aspects of TBT-induced imposex in *Hydrobia ulvae* compared with intersex in *Littorina littorea* (Gastropoda, Prosobranchia). *Hydrobiologia* 378: 215-225.