

Notat om HELCOM MFS assessment kriterier

Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 3. maj 2019

Martin Mørk Larsen

Institut for Bioscience

Rekvirent:
Miljøstyrelsen

Antal sider: 15

Faglig kommentering:
John Jensen

Kvalitetssikring, centret:
Susanne Boutrup



AARHUS
UNIVERSITET

DCE - NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Tel.: +45 8715 0000
E-mail: dce@au.dk
<http://dce.au.dk>

Indhold

Sammenfatning	3
1. Forord og problemstilling	5
2. Gennemgang af HELCOM vurderingskriterier	6
2.1 Vurdering af PAH metabolitten 1-hydroxypyren (primær grænse)	6
2.2 Vurdering af Cadmium (Sekundær grænse)	9
2.3 Vurdering af dioxin-lignende PCB'er, dioxiner og furaner (CB-118, sekundær grænse)	11
2.4 Vurdering af PAH'en fluoranthen i sediment (sekundær grænse)	11
3. Konklusioner	13
4. Referencer	14

Sammenfatning

Miljø- og Fødevareministeriet har bedt om en redegørelse om HELCOMS kriterier for PAH metabolitten 1-hydroxypyren, cadmium, dioxinlignende-PCB og dioxiner i biota samt fluoranthen i sediment. Kriterierne er fastsat i HELCOM CORESET og diskuteret i EN-HAZAS som optakt til HELCOMs 2. holistiske assessment rapport for 2011-2016 (BSEP 155, HELCOM (2018)).

HELCOM CORESET gruppen foreslog nye "core indikator" kriterier ud fra især EU EQS gennemgangene. Den oprindelige holistiske assessment rapport for miljøfarlige stoffer havde flere sammenfaldende grænser med OSPARs assessment produkter (HELCOM, 2010), hvilket Danmark, Sverige og Tyskland som "contracting party" i begge konventioner kan formodes at have stor interesse i. Med det nye sæt indikatorer og tilhørende EQS baserede grænseværdier er der større forskel mellem OSPARs og HELCOM's grænseværdier end i de tidligere HELCOM og OSPAR rapporter, så de tre lande burde have interesse i at få re-harmoniseret grænserne hvor der ikke er forventelige forskelle i følsomhed pga. salinitet, artsforskelle eller andre forskelle mellem Østersøen og Nordsøen. Dette vil også være en hjælp i forhold til afrapportering til EU, hvor det for Kattegat vil være problematisk med to forskellige vurderinger efter om det er OSPAR eller HELCOMs rapporter EU ligger til grund for vurderingen.

- *Vurdering af PAH metabolitten 1-hydroxypyren (Primær grænse)*
Data fra en række artikler om 1-hydroxypyrens forekomst i Østersøen viser, at en grænseværdi for Ålekvaaber bør ligge over den OSPAR anvendte grænse baseret på torsk. HELCOM CORESET har ved sidste indikator dokument for PAH og PAH metabolitter uddybet grænseværdien for 3 arter udover Torsk (Nyberg et al, 2013)..

Det anbefales at anvende de forhøjede grænseværdier for ålekvaaber i forhold til skrubber, som angivet i HELCOM core indikator for PAH'er og deres metabolitter.

Det er kun Polen og Tyskland, der indtil nu har indrapporteret data til ICES, og de to lande måler fortrinsvis i skrubber og torsk. Det anbefales derfor at resultater for ålekvaaber og andre arter såvidt muligt også rapporteres ind til ICES, så sammenligningsgrundlaget for PAH metabolitter bliver så stort som muligt.

- *Cadmium (Sekundær grænse)*
Efter revisionen af NOVANA programmet i 2017 måles der ikke længere Cd i fisk, kun i muslinger. Der vil måske stadig foreligge resultater fra AU's stationer i NOVANA programmet, men de vil ikke være landsdækkende, og kun 2 af stationerne ligger normalt i HELCOM området.

Fra det tidligere danske overvågningsprogram er der 41 prøver fra fisk, hvor der er analyseret Cd i både lever og muskel, og i gennemsnit findes en omregningsfaktor på 56x (± 68 , fra 3x til 351x) højere koncentrationer i leveren end i muskelen (som ofte er på detektionsgrænse niveau). Der er lidt variation mellem arter, men i alle tilfælde er den højeste artsomregningsfaktor mindst 91 (for rødspætter), så den svenske model med en faktor 100 kan derfor anvendes som et konservativt skøn på muskel indholdet

fra lever (median værdien for danske artsomregningsfaktorer er 33-55 så- den er nok ca 2x højere end danske forhold). Det forventes ikke at nogen danske stationer vil være over grænsen ved omregning med faktor 100, og i mange tilfælde er der også målt i muskel i de senere år, så omregningen ikke skal anvendes. Omregning mellem lever og muskel anvendes sam- men med fødevare kravet. Der er ingen data på Cd i hele fisk, så derfor kan der ikke omregnes mellem lever eller muskel og hele fisk (QS værdien)

Det anbefales derfor at anvende cadmiums sekundære grænse og accep- tere svenskernes forslag til omregningsfaktor som en ekstra sikkerheds- faktor ved omregning.

- *Vurdering af PAH'en fluoranthen i sediment (sekundær grænse)*
Den foreslåede QS på 2000 µg/kg TS fra HELCOM er fra fluoranthen EQS dossier fra 2011, og er baseret på økotoksikologisk vurdering af marine arter (4 akut toksiske taxonomiske grupper og 1 kronisk toksisk taxono- misk gruppe) normaliseret til 5% TOC. OSPARs værdi på 600 µg/kg TS er fra US-EPA "Effect Range Low" data ved 2,5% TOC, så den er noget mere restriktiv. Sammenholdt med værdier fra danske områder er ingen af grænserne overskredet for sedimentdata fra danske områder med HEL- COMs grænse, men 7 af 91 prøver ligger over OSPARs værdi ved 5% TOC.

Det anbefales at anvende HELCOMs værdi, samt at påvirke OSPAR til at anvende EU's QS værdi, som en mere robust værdi end US-EPA ERL sy- stem.

- *Vurdering af dioxin-lignende PCB'er, dioxiner og furaner (CB-118, sekundær grænse).*
Anvendelsen af fødevarekriterier til fastlæggelse af miljø grænseværdier er problematisk ud fra den mængde fisk, mennesker spiser i forhold til marsvin og sæler (topprædatorerne i HELCOM området). Da fødevare EQS_{food} værdien er lavere end den beregnede EQS_{sec.pois.} efter kriterierne for top-prædatorer anvendes den laveste værdi ud fra forsigtighedsprin- cippet, uafhængigt af at marsvin og sæler kun spiser fisk.

1. Forord og problemstilling

I forbindelse med udarbejdelsen af HELCOMs "State of the Baltic Sea – second HELCOM holistic assessment 2011-2016 (BSEP155) var der nedsat en arbejdsgruppe (EN-HZ), som skulle udarbejde forslag til EAC-værdier (Environmental Accept Criteria) og på baggrund heraf vurdere belastningen med miljøfarlige stoffer i Østersøen.

I forbindelse med fastlæggelsen af vurderingskriterier var der ikke enighed om enkelte af værdierne. En del af uenigheden blev afklaret inden den endelige vurdering af dataene, men for PAH'er er der stadig to udestående grænser der ikke er fuldt accepteret (anvendelsen af den biologiske effekt-markør 1-hydroxypyren i fiske galde som primær grænseværdi og fluoranthen i sediment som sekundær grænseværdi).

Med dette notat gennemgås de udestående vurderingskriterier med henblik på at kontrollere betydningen for danske farvandes vurdering ved at anvende kriterierne, og om der er ny viden der taler for at vurderingskriterierne kan anvendes i hele Østersøen.

2. Gennemgang af HELCOM vurderingskriterier

For at se på forholdene for danske stationer og deres niveau i forhold til de foreslåede grænseværdier, er data fra NOVANA-overvågningen 2010-2016 hentet fra den nationale overvågnings database (ODA), og suppleret med videnskabelige litteratur hvor data ikke har været til rådighed i ODA (især PAH metabolitter)

2.1 Vurdering af PAH metabolitten 1-hydroxypyren (primær grænse)

Den primære problemstilling i forhold til PAH-metabolitten 1-hydroxypyren er, om det giver mening at anvende EAC-værdien 483 ng/ml galde for ålekvabber. Baggrundsdokumentet er opsummeret i David & Vethaak (2012), og EAC værdien er fortrinsvis baseret på torsk og kuller fra norske farvande.

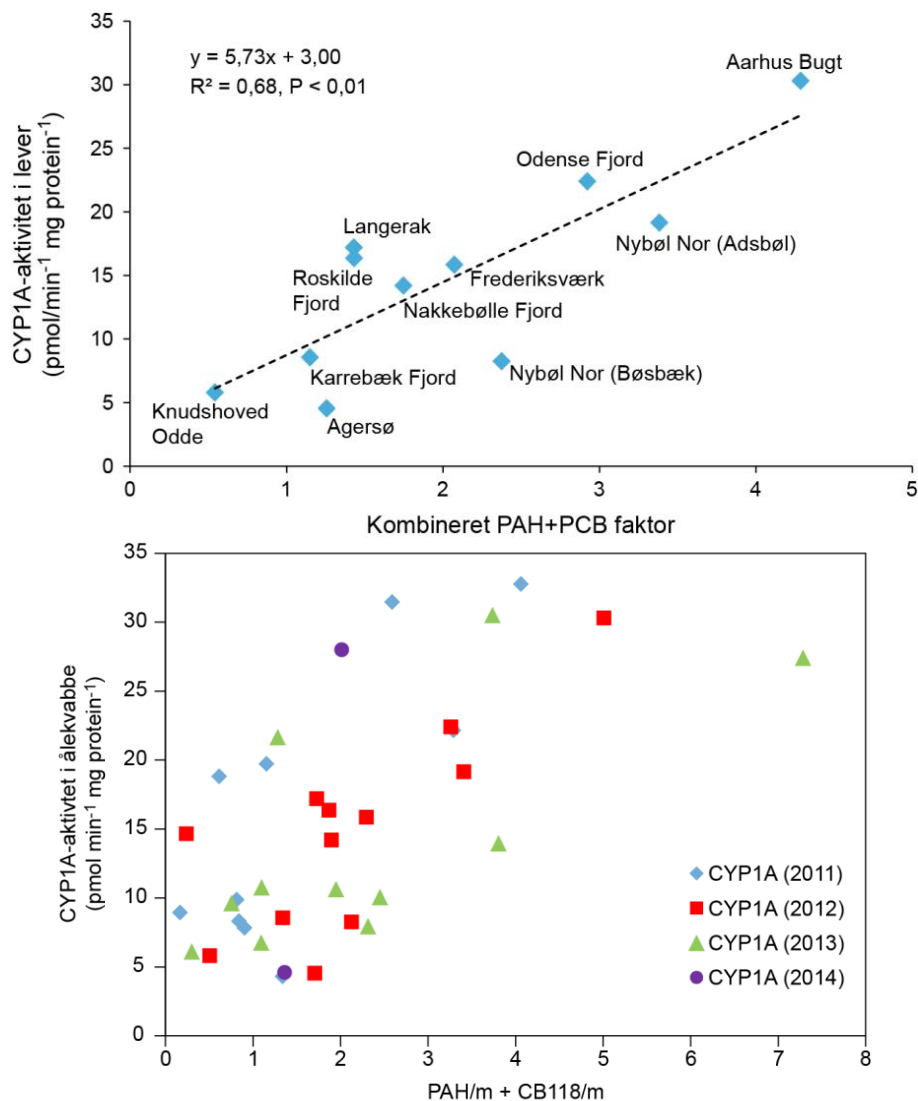
Der er ikke i NOVANA rapporteret 1-hydroxypyren i galde fra ålekvabbe til ODA, men i den tekniske anvisning for biologisk effektmonitoring af fisk er der foreslået målinger af 1-hydroxypyren i galde som supplement til ålekvabbe yngels misdannelser. Den biologiske effekt bestemmes ved at måle indholdet af 1-hydroxypyren i galde, enten med en HPLC eller en fluorescens metode. Der er i NOVANA målt for to parametre, som er indikatorer for biologiske effekter af påvirkning af fisk af forskellige grupper af kemisk forurening. De to indikatorer er reproduktiv succes og enzymaktiviteten CYP1A i ålekvabber.

Biologiske effekter anvendes bedst som integreret i monitoring (Vethaak et al, 2017), og der blev i Danmark kørt en række biologiske effekter i perioden 2011-2014. Data for biologisk effektmonitoring målt som CYP1A aktivitet i er vist i figur 1a og b nedenfor, som illustration af sammenhængen mellem biologisk effekt og kemiske målinger.

Data for 1-hydroxypyren i ålekvabber har indgået i en række artikler fra projekter med deltagelse fra Danmark og andre Østersølande. Tairova et al (2017) har vist en god korrelation mellem CYP1A aktivitet og 1-hydroxypyren i 12 prøver hvor begge parametre var målt (r^2 på 0,59; signifikant på $p < 0,05$). Niveauerne af 1-hydroxypyren i 12 danske ålekvabbe galde prøver fra 2009-2011 lå på 84-591 ng/ml (højeste værdi i Århus Bugt, eneste over EAC-værdien på 483 ng/ml), sammenlignet med seks svenske værdier på 214-4083 ng/ml (højeste værdier i Gøteborg Havn, men også Stenungssund og Fjällbacka ligger over EAC-værdien med 958 hhv. 875 ng/ml).

I et forstudie i 2007 og 2008 på fem danske stationer inden for HELCOMs område fandt Tairova et al (2012) niveauer på 50-400 ng/ml, ingen over EAC-værdien. Samtidig blev metoden, som er anvendt i NOVANA regi (fluorescens) dokumenteret over for en mere specifik HPLC metode. Som i de senere resultater i Tairova et al (2017) var det også i det indledende studie i Århus Bugt, der blev fundet de højeste resultater.

Figur 1. Resultater af sammenligning af CYP1A aktivitet over for summen af PAH og PCB koncentrationmålinger i NOVANA i perioden 2011-2014.

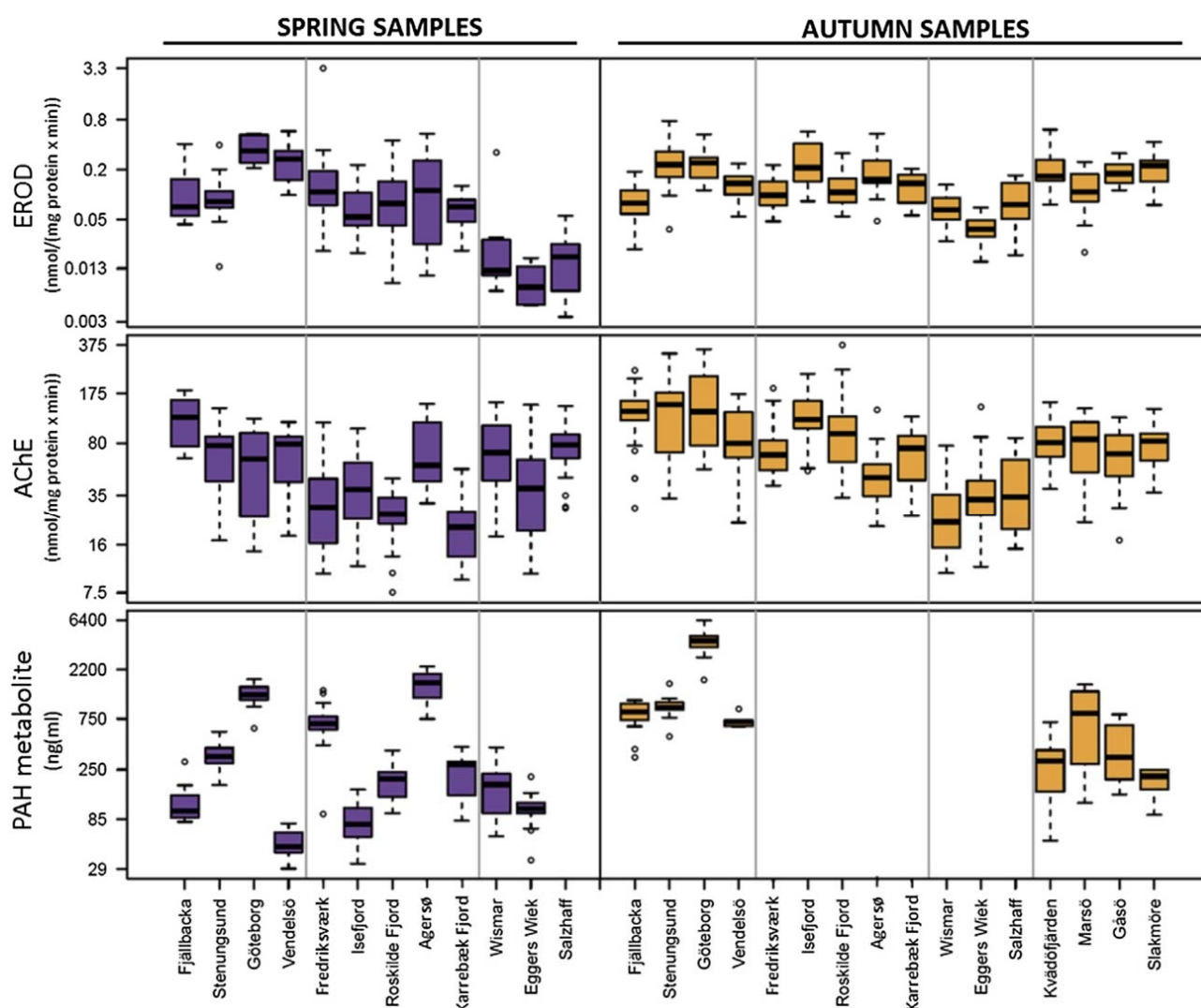


I en interkalibrering af 1-hydroxypyren analysemetoder (Kammann et al, 2013) blev der målt på galde fra et antal forskellige arter af fisk fra Nordsøen og Østersøen. Der blev sendt fem prøver rundt af blandet galdeprøver fra de fem arter, så koncentrationen lå på 41-370 ng/ml i: Den laveste koncentration i galde fra ising, mellem-koncentrationer i blandinger af galde fra ising, skrubber og ålekvalbe og de højeste koncentrationer i galde fra blandinger af ål og ålekvalbe. Blandingerne indikerer, at fladfisk fra mere åbne (upåvirkede) områder kan forventes at have de laveste indhold, hvorimod ål og ålekvalbe fra mere påvirkede inderfjorde kan forventes at have de højeste indhold. Heraf kan så udledes, at normalniveauer af 1-hydroxypyren i galde fra ålekvalbe fra de indre danske farvande sandsynligvis er høje i forhold til HELCOMs EAC-værdi.

I den endelige CORESET evaluering (Nyberg et al, 2013) er der foreslået forskellige niveauer for torsk (483 ng/g), helleflynder (745 ng/g), pighvar (909 ng/g) og ålekvalbe (1840 ng/ml). Det anbefales at der tages hensyn til disse niveau forskelle mellem arterne ved vurdering af god kemisk tilstand. Bemærk at der i nogle tilfælde anvendes ng/ml og i andre ng/g, i praksis forventes 1 ml = 1 g, så enhederne er reelt de samme, men afhænger af hvordan standarden (og metoden) er skrevet.

Under Balcofish blev der analyseret en række biologiske effektmarkører i prøver fra Østersøen, men PAH metabolitter blev fortrinsvis analyseret i fiskegalde fra svenske prøver den Svenske østkyst (436 ± 52 ng/ml) og vestkyst (1826 ± 186 ng/ml). I figur 2 indikerer data for danske fjorde i foråret, at indholdet af PAH metabolit var betydeligt højere i galde i ålekvabber fra Frederiksværk og Agersø (~800 og >1000 ng/ml) i forhold til ålekvabber fra Isefjord, Roskilde Fjord og Karrebækfjord (alle <250 ng/ml).

Der er i alt fundet værdier for 1-hydroxypyren i 27 prøver fra danske farvande, hvor der i tre forskellige områder blev fundet koncentrationsniveauer over den foreslåede OSPAR EAC-værdi. Alle tre områder kan betragtes som belastede (Århus Bugt med meget trafik ind til Århus Havn, Frederiksværk tidligere med stålvalseværket og Agersø med raffinaderi og trafik igennem Storebælt). Generelt er niveauerne af biologiske effekter ved de danske stationer sammenlignelige med hvad der ses i de øvrige Østersø-lande. Svenskerne og tyskerne anvender også ålekvabber (figur 2). Ingen af stationerne overskrider dog den ålekvabber specifikke HELCOM EAC for 1-hydroxypyren <1840 ng/ml.



Figur 2. Sammenligning af biologiske effekter i forår og efterår (ingen danske prøver i efteråret). Bemærk de Danske data i 2. afsnit (Frederiksværk – Karrebæk Fjord). Fra Asker et al (2016).

Der indgår data fra 24 stationer i HELCOMs holistiske assessment (HELCOM, 2017). De to mest anvendte arter er skrubber (ved i alt 9 stationer, heraf 6 tyske og 3 polske heraf en over HELCOM grænsen ved Gdansk) og torsk (9 tyske

stationer), fulgt af sild (i alt 3 stationer, heraf 1 tysk og 2 polske), aborre (2 polske stationer) og ising (1 tysk station). Der er ikke fra svenske stationer indrapporteret data til ICES eller medtaget i HELCOMs holistiske assessment.

I NOVANA er der siden 2016 målt biologisk effekt ved to ålekvabbe stationer (Roskilde Fjord og Kalveboderne). Det har dog i 2018 ikke været muligt at fange ålekvabber i Roskilde Fjord, og generelt er der set et kraftigt fald i bestanden af ålekvabber, sandsynligvis pga. den invasive sortmundede kutling. J. notatet Strand & Larsen (2016) er indholdet af 1-hydroxypyren ved ca. halvdelen af NOVANA stationerne højere end den foreslåede EAC-værdi på 483 ng/ml.

Det anbefales at anvende EAC-værdien for 1-hydroxypyren, forudsat at der anvendes de artsspecifikke EAC-værdier angivet i Nyberg et al (2013), samt at data fra de supplerende målinger i NOVANA programmet indrapporteres til ICES, og andre lande tilskyndes til at indrapportere deres resultater på andre fisk end skrubber og torsk. Det kan overvejes om grænseværdierne for fladfisk skal harmoniseres til fx 900 ng/g (pt. 745 og 909 for hhv. helleflynder og pighvar), det bør diskuteres i EN-HZ gruppens næste samling.

2.2 Vurdering af Cadmium (Sekundær grænse)

Frem til 2018 blev der målt Cd i 10-15 fiske prøver om året, langt de fleste i lever. Fra 2018 bliver der kun målt Hg i fiske muskel i NOVANA programmet, så der vil i princippet ikke fremover være Cd data for lever prøver. EQS værdien foreslået for Cd er omregnet fra muskel koncentrationer til lever koncentrationer via en faktor på 100 mellem muskel og lever analyser, baseret på Svenske data, ud fra EC foodstuff værdi i muskel.

Den svenske værdi for EC foodstuff på 50 µg/kg vådvægt i muskel svarer til 0,20-0,25 mg/kg TS i muskel (TS for muskel er typisk 20-25%). Ved derefter at anvende en faktor 100 omregnes fra muskel til lever. Der er i ODA-databasen 41 sæt af lever-muskel data i skrubber, rødspætter og ålekvabber med i gennemsnit en faktor på 55 (±68, median 35x og min-max 3 og 351x) på lever/muskel koncentrationerne. I flere tilfælde var koncentrationen af Cd i muskel under detektionsgrænsen (Larsen in prep, 2019, gengivet i tabel 1). For de 22 prøver, hvor muskel koncentrationerne var over detektionsgrænsen fås lever middelværdier på 55 for fladfisk og 56 gange for ålekvabbersmuskel koncentrationen, med en standard afvigelse på 41-84 µg/kg vådvægt. Dette svarer under hensyntagen til usikkerheden til de svenske omregningsfaktorer, men drevet af nogle høje værdier. Median værdierne er på 33-55 gange, hvilket tyder på at 100 er et overestimat med en faktor 2 til 3, som kan betragtes som en sikkerhedsfaktor ved omregningen.

De lave niveauer af Cd i muskel er en af årsagerne til, at der fortrinsvis er målt i lever i overvågningsprogrammerne i OSPAR og HELCOM. Omregningen af bløddele i muslinger til mg/kg TS i lever giver ikke helt mening, da det er mellem to forskellige organisme grupper samtidig med at fiskene kan være på forskellige trofiske niveauer, og normalt altid højere trofisk niveau end muslinger.

I NOVANA er der i perioden fra 2010 - 2018 målt Cd i 87 puljede eller individuelle leverprøver, med et gennemsnit på 0,4±0,6 mg/kg, mellem <0,01 - 1,58 mg/kg. Altså >15x lavere end den foreslåede EQS værdi. For 63 målinger af Cd i muskel er de tre højeste målte værdier under en detektionsgrænse på 200 µg/kg TS svarende til <45 µg/kg vådvægt, altså under fødevare kravet på 50 µg/kg.

Tabel 1. Omregningsfaktorer mellem Cd indhold i lever og muskel (tørstof basis, koncentrationer <DL er erstattet af $\frac{DL}{\sqrt{2}}$ hvor angivet i DL kolonnen) Uddrag fra Larsen (2019, in prep) Leverkoncentration = Faktor x muskel koncentration.

Metal	Species	DK art	<DL	median	middel	stdafv	min	Max
Cd	Platichthys flesus (n=15)	Skrubbe	DL	29	47,7	47,6	1,9	158
			$\frac{DL}{\sqrt{2}}$	35,4	55,1	47,0	2,7	158
	Pleuronectes platessa (n=4)	Rødspætte	DL	42.0	46.7	36.8	11.8	91
			$\frac{DL}{\sqrt{2}}$	55.0	54.4	40.9	16.7	91
	Zoarces Viviparus (n=22)	Ålekvabbe	DL	28.9	43.9	58.7	3.0	256.0
			$\frac{DL}{\sqrt{2}}$	32.6	55.9	84.2	3.0	351.4
	Alle arter (n=41)	alle	DL	29.0	45.6	52.0	1.9	256.0
			$\frac{DL}{\sqrt{2}}$	35.1	55.5	68.0	2.7	351.4

For muslinger derimod er indholdet i 42% af prøverne fra de 561 stationer, hvor der er målt siden 2010, over MKK'en på 160 µg/kg vådvægt, med det højest målte indhold på 710 µg/kg vådvægt og gennemsnittet på 160±84 µg/kg vådvægt.

Fra 2018 analyseres der som udgangspunkt ikke andre metaller end Hg i fiskemuskel i den marine del af NOVANA overvågningsprogrammet. Omregning mellem forskellige organdele vil derfor kun være aktuel på fisk frem til 2017. Der er 3 stationer fisk, som analyseres af AU som en del af NOVANA programmet, og i nogle tilfælde bliver de analyseret for metaller i muskel og lever også fremadrettet, uanset om det indgår i NOVANA programmet eller ej, af hensyn til eksisterende tidstrends for metaller i fiske lever.

Østersøen er et brakvandsområde, for de danske dele typisk 7-20 psu, med de laveste værdier omkring Bornholm. For ferskvand er miljøkvalitetskravet (AA_EQS) for Cd inddelt i fem klasser afhængig af hårdheden af vandet, og i kystvande er der kun en værdi mellem klasse 4 og 5 (0,2 µg/l mod 0,15 hhv. 0,25 µg/l i klasse 4 (100-200mg CaCO₃/l) og 5 (>200 mg CaCO₃/l) for ferskvand). Baggrunden for inddeling i klasser er, at Cd ikke optages i organismer, når der er andre anioner at binde sig til (CO₃²⁻ eller Cl⁻). Saliniteten er høj nok til at påvirke Cd specieringen i de danske dele af Østersøen, og derfor vil den PNEC_{oral}, der er foreslået i EQS datasheet for Cd på basis af ferskvandsdata ikke være retvisende for danske områder. Den kunne bringes i spil for de inderste dele af den finske bugt, men ville gå imod ideen om at anvende samme kriterium for hele Østersøen.

Der lader til at være lidt forvirring omkring anvendelsen af OSPARs BAC værdier (Background Assessment Criteria), bl.a. også til Cd. BAC værdierne er ikke generelt anvendelige som målværdi for GES (Good Environmental Status), men anvendelige til at dokumentere, at koncentrationen af et stof er "tæt på baggrund", altså endemålet som er lavere end god økologisk (kemisk) status.

Anbefalingen er derfor, at anvende omregningen for fisk, da den kun vil have betydning i få år (hvis der fortsat arbejdes med de seneste 6 års intervaller for fremtidige holistiske assessments også), måske med en lille bias for ålekvabber (mulighed for overkompensation af muskel koncentrationer omregnet fra lever). Da der er tale om en fast omregning, vil den ikke få indflydelse på vurderingen af tidstrends.

2.3 Vurdering af dioxin-lignende PCB'er, dioxiner og furaner (CB-118, sekundær grænse)

Grænseværdien for CB-118 er baseret på en OSPAR EAC værdi (24 µg/g lipid), der er beregnet som koncentration pr. lipid vægt i fiskelever.

I NOVANA er der i perioden fra 2010 til 2017 efter normalisering til lipid fundet højere indhold end 24 µg/kg lipid i 44% af de 239 resultater. Der er en tydelig artsforskel, idet 17% af de undersøgte rødspætter (12 resultater fra Nordsøen) overskrider grænsen, mod 38% af skrubber (hovedsageligt HELCOM) og 88% af ålekvabber (hovedsageligt HELCOM og meget kystnært). For skrubber og rødspætter er der i starten af programmet analyseret på individer, og kun de seneste år på puljede prøver, for ålekvabber er der i hele perioden analyseret på puljede prøver.

Der er en meget lang tradition for at angive indholdet af PCB og dioxiner på lipid vægt, da de er meget fedt opløselige. Selvom der hverken i det overordnede EQS direktiv, i Technical Guidance No. 27 (TGD Guidance 27, EU, 2011a) eller den biota specifikke vejledning (TGD Guidance 32, EU, 2014) er angivet måling på lipid basis, foreslås det (s. 76 nederst i EU (2011a) og afsnit 6.1 i EU (2014)), at man for stoffer, der primært opkoncentreres i lipider, normaliserer til 5% lipid. I praksis svarer dette til en omregnet EQS-værdi for CB-118 på 1,2 µg/kg (=1.200.000 pg/kg) for 5% lipid

Selve fastlæggelsen af EAC værdierne baserer sig på økotoksikologiske data. EAC og TGD fremgangsmåderne er ikke helt ens, specielt er der mere "expert judgement" indbygget i EAC fastlæggelsen, og som sådan er grænseværdierne fra OSPAR ikke direkte sammenlignelige med EQS værdier fastlagt efter TGD. Omregning af CB-118 til dioxin ækvivalenter giver 0,00012 µg TEQ /kg vådvægt ved 5% lipid for 1998 WHO TEQ korrektionen og 0,000036 µg TEQ /kg for den eksisterende 2005 WHO TEQ omregning til c-PCB dioxin, begge væsentligt under EU (2013) grænseværdien for summen af dioxinlignende PCB'er (0,0065 µg TEQ/kg).

OSPARs EAC værdi for CB-118 er dermed 180 gange mere beskyttende end fødevarer grænseværdien fastsat som TEQ af dioxinlignende PCB'er, hvilket må formodes at dække de øvrige 11 (PCB #126, 169, 77, 81, 105, 114, 123, 156, 157 og 189 i TEF rækkefølge fra højeste (0,1x conc for PCB 126) til laveste (0,00003x conc for 81 og efterfølgende, inklusiv 118)) konversions faktor.

Det anbefales derfor at anvende den sekundære grænse for CB-118.

2.4 Vurdering af PAH'en fluoranthen i sediment (sekundær grænse)

OSPAR anvender en grænseværdi for PAH'en fluoranthen i sediment på 600 µg/kg TS, baseret på US-EPA "Effect Range Low (ERL)" kriterier. Da OSPARs kriterie anvendes ved 2,5% TOC, og EU EQS kriteriet er baseret på 5% TOC svarer det til, at OSPARs kriterie er 1200 µg/kg TS ved 5% TOC. ERL er et empirisk derivet værktøj (Long & Morgan, 1990), som ikke følger EU's EQS metodik, hvorimod HELCOMs højere grænse er taget direkte fra det seneste EQS dossier for fluoranthen (EU, 2011b). ERL og lignende empiriske grænseværdier har en tendens til at nærme sig model baserede grænseværdier, især for sumparametre, men generelt er der for mange andre faktorer, der påvirker sedimentlevende organismers reaktion på et givent kemisk niveau til at et

simpelt kemisk mål kan garantere ingen effekter eller skadevirkning af et enkelt stof (Long & MacDonald, 1998).

EUs EQS grænseværdi (EU 2011b) er baseret på fire marine taxonomiske gruppers akutte toksikologiske respons og en taxonomisk gruppes kroniske respons, dvs. kun en faktor 10 som sikkerhedsfaktor. Meget tilsvarende resultater (med flere taxonomiske gruppers kroniske respons) ses for ferskvands-sediment. EU EQS må derfor formodes at være velunderbygget.

Status for danske sedimenter er, at der af 91 sedimentprøver kun er syv prøver med indhold over 600 mg/kg TS efter normalisering til 2,5% TOC, mens alle er under HELCOMs grænse ved normalisering til 5% (en over 2000 på 2,5% TOC). En accept af HELCOMs grænseværdi vil derfor ikke have betydning for vurderingen af danske sedimenter i praksis. Med normalisering til 5% TOC er forskellen på de to grænseværdier større (300 eller 2000 µg/kg TS).

For at få sammenfald mellem OSPAR og HELCOM kan DK forsøge at påvirke OSPAR til at lave en "trial run" af EU EQS grænseværdien. Et hurtigt screening af den seneste OSPAR assessment indikerer, at det vil ændre vurderingen af enkelte Franske, Hollandske, Irske og Engelske stationer fra overskridelse af grænseværdien (rød) til grøn, men generelt er der ikke mere end ca. 10 resultater omkring grænseværdien for fluoranthen, og de største overskridelser ved to engelske floder er langt over selv EU's EQS værdi.

3. Konklusioner

Det anbefales at HELCOM anvender vurderingskriterierne på 1-hydroxypyren, fluoranthen, cadmium og PCB-118. Baseret på NOVANA data fra 2010 til 2017 vil konsekvensen være en del potentielle overskridelse af vurderingskriterierne i NOVANA programmet (tabel 2). Ikke alle prøverne er fra HELCOM området, og der vil ved vurderingen i HELCOM blive anvendt værktøjer, som ikke ser på individuelle målinger for enkelte år, men fortrinsvis tidstrend stationer, så resultatet ved en HELCOM assessment kan ikke umiddelbart udledes af tabellen.

Tabel 2: Status for vurdering af NOVANA stationer fra ODA fra 2010 til 2017 ved accept af HELCOM kriterier (1-hydroxy pyren dog fra artikler, se afsnit 2.1).

Stof	Art	Kriterie	#prøver	>Kriterie
Cd	Muslinger	160 µg/g VV (OSPAR BAC)	561	42%
	Fisk	50 µg/kg VV i muskel (fødevarekrav)	63	0%
	Fisk	27,2 mg/kg TS i lever (omregn. lever)	87	0%
CB-118	Fisk	24 µg/kg lipid (EAC)	239	44%
heraf	Skrubber	-"-	193	38%
heraf	Ålekvabber	-"-	34	88%
Fluoranthen	Sediment	2000 µg/kg 5% TOC (QS)	91	0%
	OSPAR alternative Sediment	600 µg/kg 2,5% TOC (OSPAR ERL)	91	7%
1-hydroxypyren	Torsk	483 ng/g	27	11%
NOVANA 2011-15	Ålekvabber	483 ng/g for torsk anvendt	Ikke oplyst	~50%
NOVANA 2011-15	Ålekvabber	1840 ng/g for ålekvabber (S, vestkyst)	Ikke oplyst	ingen

4. Referencer

Asker, Noomi; Albertsson, Eva; Wijkmark, Emma; Bergek, Sara; Parkkonen, Jari; Kammann, Ulrike; Holmqvist, Inger; Kristiansson, Erik; Strand, Jakob; Gercken, Jens; Förlin, Lars (2016) Biomarker responses in eelpouts from four coastal areas in Sweden, Denmark and Germany. *Marine Environmental Research*, Bind 120, 2016, s. 32-43.

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.

EU 2011a. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) - Guidance Document No. 27 on Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Technical Report - 2011 - 055, The European Commission.

EU 2011b. Fluoranthene EQS dossier 2011. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKE-wio2rizo-HgAhXN6eAKHWf8CIUQFjAAegQI-CRAC&url=https%3A%2F%2Fcircabc.europa.eu%2Fsd%2Fd%2F4336e1e5-ba0c-4545-abee-7743d2085bc3%2FFluoranthene%2520EQS%2520dossier%25202011.pdf&usg=AOvVaw2EDuyKstpXllyEKFTedrlt>

EU 2011c. Cadmium EQS dossier 2011.

EU 2011d. Dioxins& PCB-DL EQS dossier 2011. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiLtYGYo-HgAhWoAWMBHVsmCpYQFjAAegQI-CRAC&url=https%3A%2F%2Fcircabc.europa.eu%2Fsd%2Fa%2Ff0d90906-c361-4af1-82b1-d2e52f826c14%2FDioxins%2520%2526%2520PCB-DL%2520EQS%2520dossier%25202011.pdf&usg=AOvVaw1DmZ6D2vIQA7N>

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.

HELCOM (2018): State of the Baltic Sea – Second HELCOM holistic assessment 2011-2016. *Baltic Sea Environment Proceedings* 155.

HELCOM (2010): Hazardous substances in the Baltic Sea - An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings* 120B.

Kammann, Ulrike; Askem, Clare; Dabrowska, Henryka; Grung, Merete; Kirby, Mark F.; Koivisto, Pertti; Lucas, Claudia; McKenzie, Margaret; Meier, Sonnich; Robinson, Craig; Tairova, Zhanna; Tuvikene, Arvo; Vuorinen, Pekka J.; Strand, Jakob. (2012) Interlaboratory proficiency testing for measurement of the polycyclic aromatic hydrocarbon metabolite 1-hydroxypyrene in fish bile for marine environmental Monitoring. *A O A C International Journal*, Bind 96, Nr. 3., 635-641.

Larsen, M.M., 2019 Omregning af indhold af miljøfarlige stoffer i forskellige organer i fisk. Med særlig fokus på kviksølv. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 44 s. - Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 144. <http://dce2.au.dk/pub/TR144.pdf>

Long, E.R. and L.G. Morgan. 1990. The Potential for Biological Effects of Sediment Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends program. NOAA. Technical Memorandum NOS OMA 52, Seattle, WA 175 pp & appendices

Long, E.D. and D.D. MacDonald. 1998. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. Human and Ecol. Risk Assess. 4: 1019-1093

NJDEP (2009)

https://www.nj.gov/dep/srp/guidance/ecoscreening/esc_table.pdf

Nyberg, Elisabeth; , Kammann, Ulrike; Garnaga, Galina; Bignert, Anders; Schneider, Rolf; Danielsson, Sara (2013) Polyaromatic hydrocarbons (PAH) and their metabolites - US EPA 16 PAHs / selected metabolites. . HELCOM Core Indicator Report. Online 27/2-2019. http://www.helcom.fi/Core%20Indicators/HELCOM_CoreIndicator_Polyaromatic_hydrocarbons_and_their_metabolites.pdf

Strand, Jakob; Larsen, Martin Mørk (2016) Notat om HELCOM-grænseværdier for god miljøtilstand med fokus på en række miljøfarlige stoffer. Aarhus Universitet, 2016. 18 s., apr. 11, 2016.

Tairova, Zhanna; Strand, Jakob; Bossi, Rossana; Larsen, Martin Mørk; Förlin, Lars; Bignert, Anders; Hedman, Jenny E.; Gercken, Jens; Lang, Thomas; Fricke, Nicolai F.; Asmund, Gert; Long, Manhai; Bonefeld-Jørgensen, Eva Cecilie. (2017) Persistent organic pollutants and related biological responses measured in coastal fish using chemical and biological screening methods. Journal of Toxicology and Environmental Health. Part A: Current Issues, Bind 80, Nr. 16-18, 2017, s. 862-880. long

Tairova, Zhanna; Strand, Jakob; Chevalier, Julie; Andersen, Ole.(2012) .PAH biomarkers in common eelpout (*Zoarces viviparus*) from Danish waters. Marine Environmental Research, Bind 75, 45-53.

Vethaak A.D, Davies I.M., Thain J.E., Matthew J. Gubbins M.J., Martínez-Gomez C, Robinson C.D., Moffat C.F., Burgeot T, Maes T, Wosniok W, Giltrap M, Lang T, Hylland K (2017) Integrated indicator framework and methodology for monitoring and assessment of hazardous substances and their effects in the marine environment. Marine Environmental Research 124, 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.09.010>