



OMREGNING AF INDHOLD AF HBCDD MELLEM MUSKEL OG HELE FISK

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 280

2023



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

OMREGNING AF INDHOLD AF HBCDD MELLEM MUSKEL OG HELE FISK

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 280

2023

Martin M. Larsen¹

Katrin Vorkamp²

¹Aarhus Universitet, Institut for Bioscience

²Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer: Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 280

Titel: Omregning af indhold af HBCDD imellem fiskemuskel og hele fisk.

Forfattere : Martin M. Larsen & Katrin Vorkamp
Institution: Aarhus Universitet, Institut for Bioscience & Institut for Miljøvidenskab

Udgiver: Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi
URL: <http://dce.au.dk>

Udgivelsesår: 2023
Redaktion afsluttet: August 2023

Faglig kommentering: Pia Lassen
Kvalitetssikring, DCE: Iben Boutrup Kongsfelt

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsens kommentarerne findes her:
http://dce2.au.dk/pub/komm/TR280_komm.pdf

Finansiel støtte: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Larsen, M.M. & Vorkamp, K. 2023. Omregning af indhold af HBCDD imellem fiskemuskel og hele fisk. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 53 s. - Teknisk rapport nr. 280

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Sammenfatning: Fordelingen af hexabromcyclododecan (HBCDD)-indholdet i muskel og hele fisk er undersøgt for tre fiskearter fra danske marine (skrubber, ålekvarter) og ferskvands-områder (aborre), og litteratur er gennemgået for HBCDD-fordeling mellem muskel og hele fisk. Baggrunden er EU-fastsatte miljøkvalitetskrav (EQS) for biota, som gælder for hele fisk, mens HBCDD-analyser i det nationale overvågningsprogram NOVANA bruger muskel. Resultaterne viser, at der kan anvendes omregningsfaktorer mellem 2 og 4 afhængig af om det er marine eller ferskvandsfisk, i overensstemmelse med andre undersøgelser. Ved lipidnormalisering til 5% lipid er koncentrationerne overlappende mellem de forskellige prøvetyper. Der er generelt ikke koncentrationer i danske fisk der giver anledning til bekymring i forhold til EQS-grænseværdien, idet den højeste koncentration i hele fisk er fundet til under 1 µg/kg vådvægt i forhold til det nuværende miljøkvalitetskrav på 167 µg/kg vådvægt. Der er i 2023 stillet forslag om at sænke EQS grænseværdien til 3,5 µg/kg vådvægt i en revision af vandrammedirektivets EQS annex I.

Emneord: NOVANA, miljøkvalitetskrav, EQS, HBCDD, omregning

Layout: Grafisk Værksted, AU Silkeborg
Foto forside: Agersø Sund færgeren til Omø på vej retur efter afhentning af fiskeprøver til projektet, Martin M. Larsen AU

ISBN: 978-87-7156-791-5
ISSN (elektronisk): 2244-9991

Sideantal: 53

Indhold

1	Forord	5
2	English Summary	7
3	Baggrund og indhold	9
4	Introduktion til kvalitetskrav for biota	13
4.1	Fastlæggelse af miljøkvalitetskrav	13
4.2	Anvendelse af miljøkvalitetskrav	14
5	Udvælgelse af arter og organer	15
5.1	Marine arter	15
5.2	Ferskvandsarter	16
6	Dissektion og analyse	18
6.1	Dissektion og homogenisering	18
6.2	Analyse af HBCDD	18
6.3	Beregninger	21
6.4	Statistik	22
7	Resultater og diskussion	23
7.1	Fedtindhold	23
7.2	Resultater under detektionsgrænsen	25
7.3	Skrubber	26
7.4	Ålekvabber	28
7.5	Aborre	29
7.6	Opsummering	30
8	Litteraturværdier for HBCDD	32
8.1	Svenske sammenligninger mellem muskel og hele fisk	32
8.2	Tyske sammenligninger mellem muskel og hele fisk	33
8.3	Hollandsk sammenligning med hele fisk	34
8.4	Oversigt HBCDD-ratioer	35
8.5	Koncentrationer af HBCDD	35
9	Konklusion	39
10	Referencer	40
11	Appendiks	45
11.1	HBCDD-stoffer analyseret med fulde navn og koder	45
11.2	Dissektionsdata for puljer	46
11.3	HBCDD data	48
11.4	Ln-transformation vs linear regression i normal rummet	51
11.5	Anvendte forkortelser	52

1 Forord

Dette projekt er finansieret af Miljøstyrelsen med titlen "Bestemmelse af omregningsfaktorer for HBCDD i fisk" (sagsnr.: 2022 – 9102).

Projektet har til formål, på baggrund af koncentrationer af hexabromcyclododecan (HBCDD) i muskel og hel fisk i aborre (*Perca fluviatilis*), skrubbe (*Platichthys flesus*) og ålekabber (*Zoarces viviparus*), at bestemme omregningsfaktorer for HBCDD i fisk til brug for klassificering af miljøtilstanden i ferske og marine vandområder. HBCDD er en bromeret flammehæmmer, der består af tre diastereoisomerer, α -, β - og γ -HBCDD¹, og flere andre stereoisomerer, som dog hver især udgør <1% af de anvendte formuleringer (Heeb *et al.*, 2005). Som udgangspunkt blev prøverne kvantificeret som α -, β - og γ -HBCDD. Endvidere blev der indkøbt og testet standarder for to yderligere HBCDD CAS numre², som er indeholdt i bekendtgørelsen for vandkvalitetskrav (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017a). Disse to standarder indeholdt kun α -, β - og γ -HBCDD i målbare mængder og ingen yderligere HBCDD-komponenter.

Som en del af NOVANA-programmet overvåges forekomsten af miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i fisk i vandløb, sø- og kystvande. Resultaterne af denne overvågning anvendes i klassifikationen af vandområdernes tilstand, hvor de målte stofkoncentrationer sammenholdes med de miljøkvalitetskrav (Environmental Quality Standards, EQS), der er fastsat for fisk. For at sikre, at klassifikationen bliver foretaget på et korrekt grundlag, skal der tages højde for, hvorvidt de enkelte miljøkvalitetskrav er fastsat med henblik på menneskers sundhed eller sekundær forgiftning af toprovdyr, samt hvilken del af fisken det, som følge heraf, er relevant at bestemme MFS-koncentrationerne i (EU, 2011a). Er miljøkvalitetskravet fastsat med henblik på at sikre mod sekundær forgiftning, bør MFS-koncentrationen bestemmes i 'hel fisk', mens muskel bør anvendes i de tilfælde, hvor miljøkvalitetskravet er fastsat med henblik på at sikre menneskers sundhed. Det er ikke præciseret i bekendtgørelse nr. 1625, om kvalitetskravet for HBCDD gælder for 'hel fisk' eller for 'muskel' (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017a). Derimod fremgår det af EU's EQS-dossier (EU, 2011a), at kvalitetskravet for den anvendte EQS-værdi er $QS_{\text{toppredator}}$, dvs. miljøkvalitetskravet, der bør beskytte mod sekundær forgiftning. Fortolkningen af $QS_{\text{toppredator}}$ er, at EQS-værdien gælder for hele fisk. Der er siden 2011 udarbejdet nyt materiale med EQS-værdier for biota, stadig ud fra beskyttelse af toppredatorer, der foreslår at sænke den nuværende EQS-værdi på 167 $\mu\text{g/kg}$ vådvægt (vv) for HBCDD til 3,5 $\mu\text{g/kg}$ vv (EU, 2011a; EU, 2023). De reviderede EQS-værdier er pt. i høring (EU, 2023). Dermed vil der fortsat være et behov for at kunne omregne værdier målt i muskel til hele fisk.

¹ α -hexabromcyclododecan (CAS 134237-50-6), β -hexabromcyclododecan (CAS 134237-51-7) og γ -hexabromcyclododecan (CAS 134237-52-8).

² 1,3,5,7,9,11-hexabromcyclododecan (CAS 25637-99-4); 1,2,5,6,9,10-hexabromcyclododecan (CAS 3194-55-6)

I det nuværende Nationale Overvågningsprogram for Vand og Natur (NOVANA) er valget af fiskeorgan som overvågningsmatrice baseret på erfaringer fra OSPAR³ og HELCOM⁴ og på ønsket om at bevare tidsserier. For HBCDD er de eksisterende tidsserier baseret på fiskemuskel. Således er der tre stoffer, hvor der ikke er overensstemmelse mellem det organ, der analyseres i, og baggrunden for det fastsatte miljøkvalitetskrav, jf. EU-retningslinje 32 (EU, 2014): kviksølv, perfluoroktansulfonat (PFOS) og HBCDD. I 2019 blev omregningsfaktorer fastsat for kviksølv mellem lever, muskel og hele fisk (Larsen, 2019). I 2021 blev omregningen af PFOS mellem lever og muskel fastlagt (Larsen & Bossi, 2021), da den danske overvågning er baseret på leverprøver, mens miljøkvalitetskravet skal beskytte den humane sundhed og er derfor baseret på PFOS-indholdet i fiskemuskel.

Nærværende projekt skal fastlægge omregningsfaktor for HBCDD mellem muskel (analyseret i NOVANA) og hele fisk ($QS_{\text{toppredator}}$). Med fastlæggelsen af en omregningsfaktor for HBCDD vil projektet understøtte robuste tilstandsvurderinger og Miljøstyrelsens rapporteringsgrundlag.

Projektets følgegruppe har bestået af Rasmus Dyrmosse Nørregaard og Berit Borksted i Miljøstyrelsen. Der har været afholdt 3 møder i følgegruppen i løbet af projektet. På det første møde blev det aftalt at erstatte ørred med aborre i forhold til den oprindelige kontrakt, ud fra en vurdering af hvilke prøvetyper der vil være mest relevante, samt muligheden for at få tilstrækkeligt prøvemateriale. HBCDD indgår i det marine NOVANA-program, hvorfor hovedvægten er lagt på de marine arter.

Miljøstyrelsen har ligeledes haft lejlighed til at kommentere på rapportudkastet før publicering, jf. kolofonen.

³ Convention of the Protection of the Northeast Atlantic; Oslo-Paris-Konventionen.
www.ospar.org

⁴ Baltic Marine Environment Protection Commission; Helsinki-kommissionen.
www.helcom.fi

2 English Summary

The Water Framework Directive (WFD; EU, 2008) sets an Environmental Quality Standard (EQS) for hexabromocyclododecane (HBCDD) based on secondary poisoning. This EQS_{sp} is interpreted as being applicable to whole fish, whereas HBCDD measurements in the Danish monitoring programme NOVANA have typically been performed on muscle. Conversions from muscle to whole fish are therefore needed to compare the measured levels in muscle with the EQS_{sp}. This study determines muscle to whole fish HBCDD ratios for wet weight (R_{ww}), based on 9 – 11 samples of 3 – 10 pooled fish of flounder (*Platichthys flesus*; n=3 – 5), eelpout (*Zoarces viviparus*; n=10) and perch (*Perca fluviatilis*; n=5). The species were chosen as they are the main species used in the NOVANA programme for the marine and freshwater (lake) environment, and of large enough size to secure samples for the measurements in 3 to 10 individuals.

New and existing samples of whole fish were analysed, the latter dating back to 2007. Only samples of whole, not previously dissected, fish were used for analysis. All fish were kept frozen (-18°C) from sampling until dissection. Muscle samples were collected from each individual fish, pooled, homogenised and analysed for HBCDD, dry matter and lipid content. The rest of the fish (carcass including organ pack) was similarly pooled, homogenised and analysed. Based on the results of muscle and carcass, the whole fish HBCDD, dry matter and lipid content were calculated (according to formula 1, page 21).

Results summary

ΣHBCDD was calculated as the sum of individual quantifications of the diastereoisomers α-, β- and γ-HBCDD. Three cases were tested for the response of how results below detection limits should be included:

- a) Concentrations below detection limits were set to 0,
- b) Concentrations below detection limits set to half the detection limit (in this case 0.0012 µg/kg wet weight)
- c) Concentrations below detection limits were set to half the quantification limit (as mandated by the EU), in this case 0.004 µg/kg wet weight.

The effects of the different substitutions were important for non-lipid normalised tissues, but low for lipid normalised tissues, contributing less than 5% difference in the final ratios for each fish species.

For 97% of the samples α-HBCDD was found above the detection limit (with the exception of one flounder and one eelpout muscle sample), whereas β-HBCDD was detected in only 8% of the samples, mainly the bulk of the fish (two flounder and two perch) and one perch muscle. Finally, γ-HBCDD was detected in 42% of the samples, mainly in carcass and organ package (18 samples) and a little less often in muscle (seven samples). Details can be found in table 7.1.

The ratios were found by plotting the concentration in muscle against whole fish concentrations for α -HBCDD and Σ HBCDD, with the slope of the linear regression going through (0,0) in accordance with Sørensen (2023). This is expected to give a more robust ratio than averaging all measured samples, as the higher uncertainty closer to the detection limits has a smaller influence on the slope. The marine fish species flounder and eelpout are both at an expected trophic level of 3.3 to 3.5 and the freshwater/brackish water perch at 4.4 according to fishbase.se. The ratios found for the two marine species are very similar at 2.8 and 2.7 for α -HBCDD and at 3.1 and 2.5 for Σ HBCDD, for flounder and eelpout, respectively, versus 6.9 (α -HBCDD) and 4.5 (Σ HBCDD) in perch. One outlier with very high concentrations of γ -HBCDD was removed from the flounder dataset in calculations of Σ HBCDD (Table 7.2). For case a) and b) above, the ratio R_{ww} is 2.6 and 2.2 respectively. For case c), both flounder and eelpout have a ratio of 1.9. This gives a change of 35% for the flounder and 17% for the eelpout. For perch, ratios of 4.4 and 4.1 are found using half of detection and quantification limit, respectively, thus the effect of the different ways of treating values below detection limit is <10% (Table 7.3).

Confounding factors

Lipid normalisation to 5% lipids removes most of the difference between muscle and whole fish, resulting in a ratio of 0.51 to 0.97 for flounder, depending on the substitution of values below detection limits, and 0.89 to 1.06 for eelpout and finally 0.67 for perch. For lipid normalized ratios, 1 for marine fish and 0.7 for freshwater fish would be reasonable, and more robust than the wet-weight conversion factors, if less than detection limit results are not taken into account (set to 0). If results less than detection limits are replaced with half quantification limits as mandated by EU, a general average of 0.7 for all three species can be used (ranging from 0.5 to 0.9, tabel 7.3).

Conclusions

The ratio of recalculating from muscle to whole fish is 2 to 3.1 for Σ HBCDD in marine fish and 4.2 to 4.5 for perch (Table 2.1). The ranges for Σ HBCDD are due to the different approaches of replacing values below detection limits (point a-c above). For α -HBCDD only two values were below detection limits, so no ranges have been applied here. Using lipid normalization, the ratios are 0.5 – 1.1 for marine fish and 0.7 for perch. In general, the measured levels of HBCDD are low compared to some of the literature values (Table 8.3, page 38), and well below the current EQS of 167 $\mu\text{g}/\text{kg}$ wet weight and still below the suggested new EQS value of 3.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ wet weight.

Tabel 2.1. Conclusions for rounded species-specific recalculation factors for Σ HBCDD (α -HBCDD given for comparison) between whole fish and muscle. $C_{\text{whole fish}} = C_{\text{muscle}} \times R_{ww}$. For lipid normalization (e.g. 5% lipid) use $R_{\text{lipid,5\%}}$ instead of R_{ww} . Range given for Σ HBCDD corresponds to case a to c for replacing values below detection limits.

Species	n lin.regr	pooled	Whole fish: Muscle ratio		Whole fish: Muscle ratio	
			R_{ww}		$R_{\text{lipid,5\%}}$	
			Σ HBCDD	α -HBCDD	Σ HBCDD	α -HBCDD
Flounder	10	3-5	2.0 – 3.1	2.8	0.51 – 0.97	0.74
Eelpout	11	10	2.1 – 2.5	2.7	0.89 – 1.06	1.07
Perch	9	5	4.2 – 4.5	6.9	0.67	1.06

3 Baggrund og indhold

I forbindelse med det nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur (NOVANA) måles en række miljøfarlige forurenende stoffer (MFS) i fisk. Tidligere var målingerne af MFS i fisk kun medtaget i det marine delprogram. HBCDD (Figur 2.1) er blevet målt i marine fisk siden 2011. For ferskvand (søer og vandløb) har MFS indgået siden 2010, frem til 2016 kun for kviksølv, men derefter også for PFOS, dioxin-lignende polychlorerede biphenyler (PCB'er) og dioxiner/furaner. HBCDD og andre bromerede flammehæmmere er p.t. kun inkluderet i det marine program.

Ud over NOVANA-programmet foreligger der nogle danske HBCDD-data fra en screeningsundersøgelse i 2012, hvor der blev indsamlet prøver af aborre fra 6 søer og af flere fiskearter fra 5 marine områder til analyse for HBCDD (Vorkamp *et al.*, 2014). α -HBCDD blev fundet over detektionsgrænsen i 10 af de 11 prøver. For 3 prøver var γ -HBCDD over detektionsgrænsen, mens ingen af prøverne havde målbare indhold af β -HBCDD. Summen af HBCDD (Σ HBCDD) lå mellem mindre end detektionsgrænsen (0,005 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv) og den højeste værdi på 0,055 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv blev fundet i ålekvabber fra Århus Lystbådehavn.

Med udgangspunkt i anbefalinger fra OSPAR og HELCOM (se fodnoter 3 og 4) har der været fokus på måling af MFS i de fiskeorganer, hvor det var mest sandsynligt at påvise stofferne. Disse målinger udgjorde typisk opstarten på en tidsserie. For HBCDD betyder det, at NOVANA-analyserne har været baseret på målinger i fiskemuskel (filet), dog i enkelte tilfælde er der målt i lever ifølge Miljøstyrelsens overfladevandssystem (VANDA databasen). Appendiks 11.1 indikerer forkortelser anvendt i ICES⁵ og VANDA (stancode) for at gøre det nemmere at fremsøge data.

EU-direktivet om miljøkvalitetskrav har fastsat miljøkvalitetskrav ('Environmental Quality Standards', EQS), for en række stoffer i biota (EU, 2008; EU, 2013). EU-direktiverne er implementeret i dansk lov med bekendtgørelse 1625 (Miljø- og Fødevarerministeriet, 2017a). De fastsatte EU-krav gælder for hele fisk, når de er fastsat ud fra hensyn til beskyttelse af toprovdyr, og for muskel, når de er fastsat ud fra hensyn til beskyttelse af forbrugere, som typisk vil spise fiskefilet (EU, 2018; EU, 2014). EQS-værdien på 167 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv for Σ HBCDD er fastsat ud fra beskyttelse af toprovdyr (EU, 2011a). Det betyder, at der er opstået et mismatch mellem de hidtidige målinger af stofferne under NOVANA (i fiskemuskel) og de hensyn, som miljøkvalitetskravene er fastsat ud fra (hele fisk).

I de tekniske anvisninger for overvågning af miljøfarlige stoffer i biota (DCE, 2021) i vandløb og søer⁶ samt marine⁷ områder er der anført de foretrukne

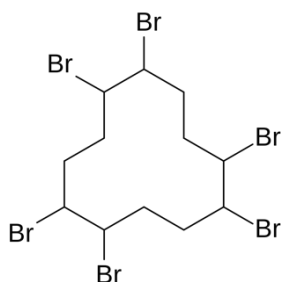
⁵ International Council for the Exploration of the Sea. Databaser: <https://www.ices.dk/data/data-portals/Pages/default.aspx>

⁶ <https://bios.au.dk/forskningraadgivning/fagdatacentre/ferskvand/>

⁷ <https://bios.au.dk/forskningraadgivning/fagdatacentre/marint-fagdatacentre/gældende-tekniske-anvisninger/>

fiskearter og alternativer hertil, hvis det ikke er muligt at få prøver fra de foretrukne arter. For fisk måles stort set alle stofgrupper incl. HBCDD siden 2011 i muskel, dog undtagen fluorerede forbindelser (PFAS) der måles i lever.

Figur 3.1. Hexabromocyclodecan, generel struktur. Hvert forbindingspunkt er en –CH₂– eller –CHBr– gruppe, hvor H og Br sidder enten over eller under planet for den alifatiske ring.



Denne rapport ser på forholdet mellem koncentrationer af HBCDD i muskel og hele fisk. Der estimeres faktorer til omregning af målte koncentrationer mellem muskel og hele fisk for skrubber, ålekvarter og ferskvandsfiske, aborre, som er den foretrukne fisk i søer. Med omregningsfaktorerne er det muligt at vurdere data fra NOVANA-overvågning af biota i ferskvand og marine områder i forhold til miljøkvalitetskravet for HBCDD.

Ifølge EQS-dossieret gælder miljøkvalitetskravet for summen af de tre diastereoisomerer α -HBCDD (CAS nr. 134237-50-6), β -HBCDD (134237-51-7) og γ -HBCDD (CAS nr. 134237-52-8) (EU, 2011a). Ydermere er der anført 1,3,5,7,9,11-HBCDD (CAS nr. 25637-99-4) og 1,2,5,6,9,10-HBCDD (CAS nr. 3194-55-6) under "kemisk identitet" (EU, 2011a). CAS nr. 25637-99-4 er en blanding af HBCDD-produkter, inkl. flammehæmmeren 1,2,5,6,9,10-HBCDD (Rüdel *et al.*, 2017). Til projektet blev der indkøbt standarder af alle fem CAS-numre. De to sidstnævnte CAS-numre indeholdt reelt kun målbare mængder af α -, β - og γ -HBCDD, og bidrog ikke med yderligere toppe i kromatogrammerne. Det blev derfor valgt kun at kvantificere prøverne overfor enkelte standarder af α -, β - og γ -HBCDD, hvilket svarer til fremgangsmåden i NOVANA.

Produktionen af HBCDD giver primært en blanding af de tre α -, β - og γ -diastereoisomerer, med γ -HBCDD som den mest forekommende (Covaci *et al.*, 2006). I miljøet sker der en omdannelse og/eller nedbrydning af γ -HBCDD, således at α -HBCDD akkumuleres i biota og bliver normalt den mest forekommende stereoisomer i fisk og fiskemuskel (Vorkamp *et al.*, 2014). En række data om HBCDD's fordeling i miljøet er samlet i EU-dossieret (2011a). Bl.a. er der forskelle i diastereoisomererne fysiske-kemiske egenskaber, inkl. en stor forskel i vandopløseligheden (Tabel 3.1).

For optag i fisk mv. er der i fastsættelsen af EQS-værdien anvendt organisk kulstof til vand koefficienten (K_{oc}), beregnet ud fra $\log K_{ow}$ for det tekniske produkt på 5,62, mens de enkelte værdier også varierer (Tabel 3.1). De høje K_{ow} -værdier giver en biokoncentrationsfaktor (BCF) på 8.974 – 21.940. Bioakkumulationsfaktorer fra vand til fedt i fisk er højest for α -HBCDD (Tabel 3.1). Omregnet til frisk vægt giver det en middel på 105.000 L/kg for Σ HBCDD. Afdækning af litteraturen indikerer et span af trofisk magnifikation fra 0,2 til 3,7 for de individuelle eller Σ HBCDD, med flere α -HBCDD og γ -HBCDD under en TMF på 1. To troværdige studier gav TMF'er der var 2,5 – 3,5 højere end den næsthøjeste værdi, og kan være outliers. I gennemsnit uden outliers var α -HBCDD TMF 2,08 (n=8), Σ HBCDD TMF 2,21 (n=5) og γ -HBCDD TMF 0,57 (n=5), for β -HBCDD var der kun et studie med TMF 1,83.

Tabel 3.1. Vandopløselighed, log K_{OW}-værdier og bioakkumuleringsfaktorer (BAF) for fisk for ΣHBCDD og enkelte diastereoisomerer (EU, 2011a og referencer i dokumentet). lw: lipid weight (indhold i fedt). For ΣHBCDD er log K_{OW} angivet for et teknisk produkt.

Stof	Vandopløselighed (mg/l)	log K _{OW}	BAF (L/ng lw)	TMF [§]
ΣHBCDD	0,066 (ved 20°C)	5,62	310-6000 [#]	1,72 -2,62 (6,3)
α-HBCDD	0,0488	5,07	1200-23000	0,65-3,7 (13,6)
β-HBCDD	0,0147	5,12	250-3500	1,83
γ-HBCDD	0,0021	5,47	110-3200	0,2-1,64

[#]: 195000 L/kg vv geometrisk middel for fisk efter omregning fra lipid til vådvægt i revideret HBCDD dossier (EU, 2023)

[§]: Span af troværdige trofisk magnifikationsfaktorer (TMF) fra appendiks i (EU, 2023). Værdier i () outliers

Det fastsatte miljøkvalitetskrav er implementeret i den danske lovgivning i bekendtgørelse nr. 1625 (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017a). Det står ikke specifikt, om kravene gælder for summen af HBCDD, men i fodnoten står det beskrevet som "Dette gælder for 1,3,5,7,9,11-hexabromcyclododecan (CAS 25637-99-4), 1,2,5,6,9,10-hexabromcyclododecan (CAS 3194-55-6), α-hexabromcyclododecan (CAS 134237-50-6), β-hexabromcyclododecan (CAS 134237-51-7) og γ-hexabromcyclododecan (CAS 134237-52-8)". Dette kan tolkes som enten at de individuelle HBCDD'er ikke må overskride grænsen, eller at det er summen af dem, der ikke må overskrides. I EQS-dossieret (EU, 2011b) er det entydigt beskrevet, at EQS-værdien gælder for summen af de tre stereoisomererne, da der primært er brugt blandinger i toksicitetstests, og fordi der kan ske en biotisk og abiotisk omdannelse mellem de tre diastereoisomerer. I resten af rapporten tolkes HBCDD-kvalitetskravet derfor som gældende for summen af α-, β- og γ-HBCDD.

I EU (2014) Guideline 32 om biota monitoring og anvendelse af EQS_{biota} diskuteres implikationerne af hel fisk versus fiskeorganer, og advares om, at anvendelse af muskel sandsynligvis vil underestimere koncentrationen i hele fisk, på grund af det lavere fedtindhold i fiskemuskel sammenlignet med indre organer og fiskehoved. Der opstilles tre muligheder for at afgøre, om EQS_{biota} i fisk er overholdt:

1) Gennemfør målingerne på hele fisk

Risiko for human exponering kan overvurderes for de stoffer, hvor EQS-værdien er fastsat ud fra betragtninger for human sundhed, dvs. baseret på muskelindhold (f.eks. polybromerede diphenyler, PBDE'er).

2) Gennemfør målingerne i fiskemuskel

Risiko for human eksponering bestemt jævnfør EC (2006), hvis fiskearterne anvendes til menneskeføde. For toprovdyrskal der fastlægges en omregningsfaktor for filet til hel fisk. Der henvises til annex A.6 (EC, 2006) for gennemførelse af en sådan undersøgelse, og det er en del af baggrunden for dette arbejde.

3) Brug af lipid-normaliserede koncentrationer af kontaminanter

Kan anvendes direkte, hvis EQS er fastsat på 5% lipid niveau. For mange organiske kontaminanter (PCB'er og organochlorin-pesticider nævnes) bringer lipid-normalisering forholdet mellem fiskemuskel og hel fisk tæt på 1:1, Usikkerheden bliver den samlede usikkerhed på lipid og HBCDD-

bestemmelserne, men sammenligneligheden mellem organer bliver større da de fleste upolære organiske forbindelser ophobes i fedtvævet. Guidelinen anbefaler kun lipidnormaliseringen for organochlorin-forbindelser (EU, 2014).

Denne rapport beregner omregningsfaktorer for muskel til hel fisk (ad 2), og omregningsfaktorerne efter lipid-normalisering (ad 3).

Baseret på litteratur og især oplysninger hentet fra HELCOM-netværket beskrives kort HBCDD og fordelingen mellem muskel og hele fisk i andre arter, der anvendes ved undersøgelser, specielt i Østersøen.

4 Introduktion til kvalitetskrav for biota

I dette kapitel introduceres de forskellige miljøkvalitetskrav, herunder hvordan de er fremkommet, og hvordan de kan anvendes. Dette er grundlaget for beregningerne af omregningsfaktorerne. Der lægges primært vægt på EU-fastsatte og danske miljøkvalitetskrav.

4.1 Fastlæggelse af miljøkvalitetskrav

Der blev i 2008 med direktiv om miljøkvalitetskrav (2008/105/EF) på EU-niveau fastsat en række miljøkvalitetskrav ("Environmental Quality Standards", EQS) for vand og biota (fisk og skaldyr). I dette direktiv indgik tre miljøfarlige stoffer med miljøkvalitetskrav i biota (kviksølv, hexachlorbenzen (HCB) og hexachlorbutadien) som alternativ til miljøkvalitetskrav i vand. Med en direktivændring i 2013 (EU, 2013) blev antallet af stoffer med EQS i biota udvidet til 11 stoffer eller stofgrupper: Fluoranthen og polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH'er) med angivelse af fem specifikke stoffer, PBDE'er (sum), dicofol, PFOS, dioxiner og dioxinlignende stoffer (som ækvivalenter for dioxin-furaner (WHO-PCDD/F) og dioxin-lignende polychlorede biphenyler (WHO-PCB)), HBCDD samt summen af heptachlor og heptachlorepoxyd.

Direktiv om miljøkvalitetskrav er implementeret i dansk lovgivning, hovedsageligt i bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017a), bekendtgørelse om overvågning (Miljø- og Fødevareministeriet, 2016) og bekendtgørelse om krav til udledning af visse forurenende stoffer (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017b).

Fastlæggelsen af miljøkvalitetskrav er nærmere beskrevet i Common Implementation Strategy (CIS) vejledning nr. 27 (EU, 2011b; revideret i EU, 2018), og der udregnes både en $EQS_{\text{sec pois}}$ for "secondary poisoning" af toprovdyr (opkoncentrering igennem fødekæden, herefter kaldet $EQS_{\text{toprovdyr}}$) og en $EQS_{\text{hh food}}$ for humant optag gennem fødevarer. Den laveste af de to værdier anvendes i udgangspunktet som EQS_{biota} . Anvendelsen af EQS_{biota} beregnet efter vejledning nr. 27 til vurdering af miljøtilstanden er beskrevet mere detaljeret i EU-vejledning nr. 32 (EU, 2014), hvor det bl.a. specificeres, at EQS_{biota} gælder for fisk (undtagen for PAH'er, der gælder for muslinger o.l.).

Den kritiske $EQS_{\text{toprovdyr}}$ på 167 µg/kg er fastsat som summen af HBCDD, da de underliggende forsøg er lavet med teknisk HBCDD, som er en blanding af de tre isomerer, og derfor ikke tillader individuel fastsættelse af de enkelte stereoisomerer. Grænsen for beskyttelse af mennesker ved indtag af fisk var på 6100 µg/kg og derfor ikke valgt som det kritiske beskyttelsesniveau.

Da den nu gældende EQS-værdi for HBCDD (EU, 2011a) blev fastlagt, forelå der toksicitetsdata fra forsøg med rotter, men også to fuglestudier. Værdien for $EQS_{\text{biota, secondary poisoning}}$ for HBCDD er baseret på en af fuglestudierne, som viste en non-observed-effect-concentration (NOEC) på 5 mg/kg føde. Kombineret med en assessment faktor på 30 resulterede denne NOEC-værdi i en EQS-værdi på 167 µg/kg.

Den Europæiske Fødevarsikkerhedsautoritet (EFSA) har for nyligt opdateret risikovurderingen for HBCDD i fødevarer (EFSA, 2021). Baseret på forsøg

med mus, identificerede EFSA en kritisk "body burden" på 0,75 mg/kg kropsvægt, svarende til et kronisk indtag på 2,35 µg/kg kropsvægt/dag. EFSA screenede mere end 6000 resultater for HBCDD i fødevarer og identificerede ingen umiddelbar risiko for befolkningen fra HBCDD, med en "margin of exposure" på mindst 650 (forskel mellem beregnet indtag og fundne koncentration). Den samlede vurdering for fødevarer er dermed også, at der er en lav risiko af HBCDD-indtag via føden for mennesker.

4.2 Anvendelse af miljøkvalitetskrav

Anvendelsen af miljøkvalitetskrav afhænger af, om det er EQS_{toprovdyr} eller EQS_{hh food}, der ligger til grund for EQS_{biota}. Hvis miljøkvalitetskravet er fastsat af hensyn til beskyttelse af toprovdyr, gælder værdien for hele organismer (hele fisk), mens den gælder for de dele, der spises af mennesker (dvs. musklen (filet) i fisk), hvis den er fastlagt af hensyn til humant fødeindtag.

HBCDD EQS-værdien på 167 µg/kg vv er fastsat som EQS_{toprovdyr} og gælder dermed for hele fisk. En revision af EQS-dossieret for HBCDD i januar 2023 (EU, 2023) er kommet frem til en lavere EQS-værdi for ferskvandsfisk på 90 µg/kg vv og for marine fisk på 3,5 µg/kg vv, fortsat baseret på EQS_{toprovdyr}. Den nye EQS-værdi er ikke formelt accepteret af EU og er derfor ikke endnu et gældende miljøkvalitetskrav.

Da NOVANA-overvågningen foretager HBCDD-målinger i muskel og ikke i hele fisk er det derfor ønskværdigt at kunne omregne fra muskelkoncentrationer til hele fisk, hvilket er formålet med nærværende rapport. Det er blevet testet, om der kan etableres en korrelation mellem muskel og hele fisk i tre forskellige arter.

5 Udvalgelse af arter og organer

Der er til nærværende undersøgelse udvalgt tre arter af fisk og to organer (muskel og restfisk, Tabel 5.1), da det kun er muskel, der er analyseret for HBCDD i NOVANA programmet. Der er valgt restfisk i stedet for hele fisk for at kunne bruge de samme individer til begge analyser. Indholdet i hele fisk bestemmes ved at lægge indholdet sammen for muskel og restfisk. Der er analyseret på puljer af 3-5 fisk for aborre og skrubber, og 10 fisk for ålekvabber, da disse er mindre og kræver flere individer for at få nok prøvemateriale. Planen var at analysere på 10 puljede prøver af hver af de 3 arter, i muskel og hele fisk, i alt 60 prøver. Det var svært at få aborre, så for at gennemføre projektet i 2022 blev der kun udtaget 9 stationer af aborre, og i stedet 11 ålekvabbe stationer.

Hvor muligt er der anvendt fisk fra vores prøvebank fra områder, hvor der tidligere er fundet HBCDD. Stationerne er angivet i appendiks 11.2 med gennemsnits vægte og længder for fisk der er analyseret. Det var kun muligt at finde hele fisk for ålekvabber og skrubber i prøvebanken, så alle aborrer er fanget specifikt til dette projekt.

Hvor der har været nok fisk (dvs. 2x5 individer for skrubber og aborre, 2x10 for ålekvabber) fra samme station er der lavet to uafhængige puljer af 5 (10) fisk, i nogle tilfælde inddelt i små og store fisk for at give maksimalt variationsbredde i koncentrationerne og kontrollere om størrelsen (alderen) har indflydelse på omregningsfaktoren.

Tabel 5.1. Arter, prøvetyper og antal prøver der indgår i denne rapport

Art	Prøvetype	Antal prøver per prøvetype	Årstal for indsamling af anvendte fisk
Skrubbe <i>Platichthys flesus</i>	muskel + restfisk	10 puljede prøver à 3–5 individer. Heraf 4 stationer med to delprøver	2021–2022
Ålekvabber <i>Zoarces viviparus</i>	muskel + restfisk	11 puljede prøver à 10 individer. Heraf 3 stationer med to delprøver	2005–2022
Aborre <i>Perca fluviatilis</i>	muskel + restfisk	9 puljede prøver à 5 individer. Heraf 2 stationer med to delprøver	2022

5.1 Marine arter

I det marine delprogram i NOVANA fokuseres der på fladfisk (skrubber eller rødspætter) og ålekvabber (DCE, 2017). I de seneste år har ålekvabben vist sig at blive udkonkurreret af sortmundet kutling, som derfor nogle steder anvendes som overvågningsorganisme i stedet for ålekvabber eller fladfisk. Hovedvægten af arter i NOVANA er dog fortsat skrubber og ålekvabber.

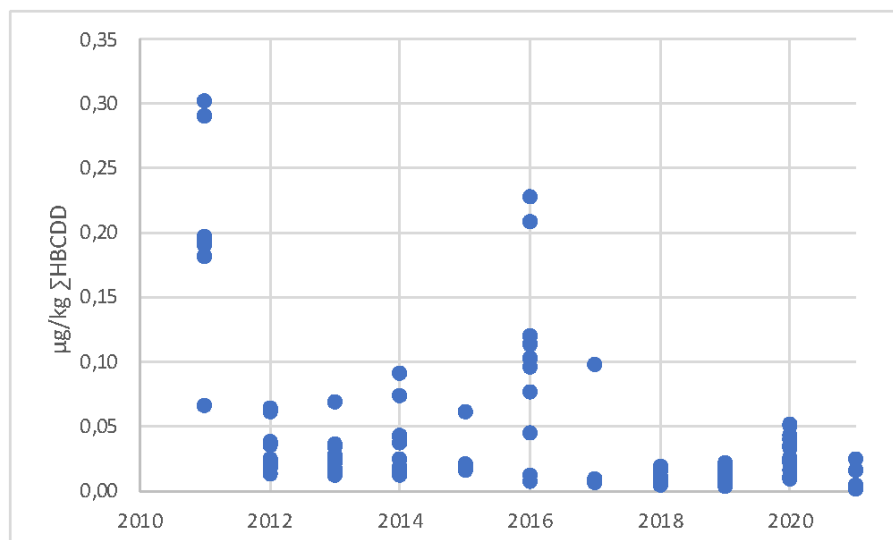
En gennemgang af data fra muskel i det marine NOVANA program viser, at kun i 10% af de 104 prøver med HBCDD-data fra 2011 til 2021 er alle tre diastereoisomerer fundet, i 24% er der fundet to og i de resterende 66% kun en

stereoisomer. Der er fundet resultater over detektionsgrænsen i 98% af tilfældene for α -HBCDD, i 24% for β -HBCDD og i 26% for γ -HBCDD. Koncentrationen af Σ HBCDD varierer mellem detektionsgrænsen og op til 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv mellem 2011 og 2021 (Figur 5.1), maksimalkoncentrationerne af α -HBCDD var 0,19 $\mu\text{g}/\text{kg}$, β -HBCDD 0,12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ og γ -HBCDD 0,15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv.

For prøverne i denne undersøgelse svinger koncentrationer af Σ HBCDD i hel fisk mellem $< 0,0024$ (detektionsgrænsen) og 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv, og for de 8 prøver med mindst to diastereoisomerer påvist findes 0,095-0,19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv (dog er der et tilfælde hvor der blev fundet γ -HBCDD i skrubber fra Agersø i en koncentration på 0,67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv som er udelukket som outlier i forhold til beregning af omregningsratioen). De højere koncentrationer er fortrinsvis fundet i ålekvabber og på lokaliteterne Århus Bugt, Nybol Nor, Randers Fjord, Karrebæksminde Bugt og -Fjord og Nakkebølle Fjord. Lige under disse var det Kalvebod, Langerak og Smålandsfarvandet, der havde de højeste koncentrationer med 2 eller 3 diastereoisomerer målt (0,06 til 0,09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv). Der var ældre prøver til rådighed fra Karrebæk Fjord (sammenlignes med Smålandsfarvandet), Langerak og Kalvebod, hvor der samtidig blev indsamlet nye prøver for at sammenligne med de ældre prøver. De generelt lave koncentrationer betyder, at der kun er et lille område at opstille sammenhængen mellem muskel og hel fisk på, hvilket giver en højere usikkerhed end hvis der havde været en større forskel mellem de højeste og laveste koncentrationer. Alle analyseresultater og omregning til hele fisk kan finde i appendiks 11.3.

Der har været en tendens til faldende koncentrationer i løbet af NOVANA perioden (Figur 5.1), idet den højeste værdi blev fundet i 2011, de fleste andre høje koncentrationer i 2016, alle prøver fra 2018 til 2021 er maksimalt fundet til 0,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv. Det er dog forskellige stationer, der bliver målt hvert år. Derfor blev det prioriteret at tage ældre prøver, for at øge muligheden for at kunne detektere HBCDD. Der forventes ikke omdannelse i nævneværdig grad af HBCDD ved opbevaring på frost og i mørke.

Figur 5.1. Σ HCBDD ($\mu\text{g}/\text{kg}$ vv) i NOVANA muskelprøver fra 2011 til 2021 (summen af målte HBCDD'er, koncentrationer $< \text{DG}$ er sat til 0 i summen).



5.2 Ferskvandsarter

Den foretrukne art ved overvågning i biota i søer er aborre, som nok er den mest udbredte fisk i danske søer, og som har mulighed for at gå ud i brakvand (DCE, 2018). I vandløb er ørred (bækørred) den foretrukne art (DCE, 2017), disse kan også overleve i brakvand. For at øge chancen for at kunne måle

HBCDD i muskler og resten af fisken, vælges aborre som ferskvandsarten, da aborre er større end bækørred og normalt nemmere at fange.

Ferskvandsprogrammerne har ikke inkluderet HBCDD indtil nu, så der er meget få informationer om koncentrationer i danske vandløb og søer i NO-VANA regi.

6 Dissektion og analyse

6.1 Dissektion og homogenisering

Fiskene blev dissekeret i laboratoriet hos AU Bioscience, Roskilde. Vægten af de enkelte dele efter dissektionen er angivet i appendiks 11.2.

Vægten af fisken før dissektion samt vægten af muskel blev noteret for hvert individ. Resten af fisken blev først neddelte i en blender, derefter blev delprøver af de 3-10 fisk homogeniseret med en ULTRA-TURRAX® homogenisator.

Der blev udtaget en delprøve af muskel til frysetørring, og tørstofindholdet blev bestemt, ligesom der blev udtaget delprøver til bestemmelse af lipidindhold. Resten af de homogeniserede prøver blev frosset ned ved -18 °C indtil analysen.

6.2 Analyse af HBCDD

Analyserne er gennemført med samme metode som NOVANA prøverne, som køres efter Vorkamp *et al.* (2014) med Soxleth ekstraktion med en n-hexan/acetone (4:1) blanding, efterfulgt af oprensning på aluminium oxid og silica gel (med og uden svovlsyre) og genopløsning i methanol før LC-MS-MS kvantificering.

Prøverne blev analyseret i tre batche. Der blev i hver batch medtaget blindprøver og to forskellige kontrolmaterialer. Kontrolmaterialerne er tidligere præstationsprøvninger fra Quasimeme⁸, hvor der er påvist HBCDD. Endvidere blev der medtaget dobbeltbestemmelser af prøver, således at der er en dobbeltbestemmelse for hver fiskeart, både for muskel og for restfisk.

Prøverne er kørt på Agilent LC-MS-MS, med en InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 kolonne (Agilent part. No. 695575-902). Da der ikke tidligere var kørt HBCDD på dette instrument, blev metoden indkørt for de tre diastereoisomerer α -, β - og γ - HBCDD.

Eluenterne var 5mM ammoniumacetat milliQvand og 5 mM ammoniumacetat methanol. Der er kørt en gradient. De tre batch blev kørt i hver sin analysekørsel og kvantificeret overfor kalibreringskurver af α -, β - og γ - HBCDD i sammenstik. Kalibreringsrækken indeholdt 10 koncentrationsniveauer (0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 6; 11; 23 og 60 ng/ml). En analysekørsel var opbygget på følgende måde: Først en kalibreringsrække, så prøver, blind og kontrol og så en kalibreringsrække til slut. Der blev foretaget en injektion af hver kalibreringsstandard og to injektioner af hver prøve.

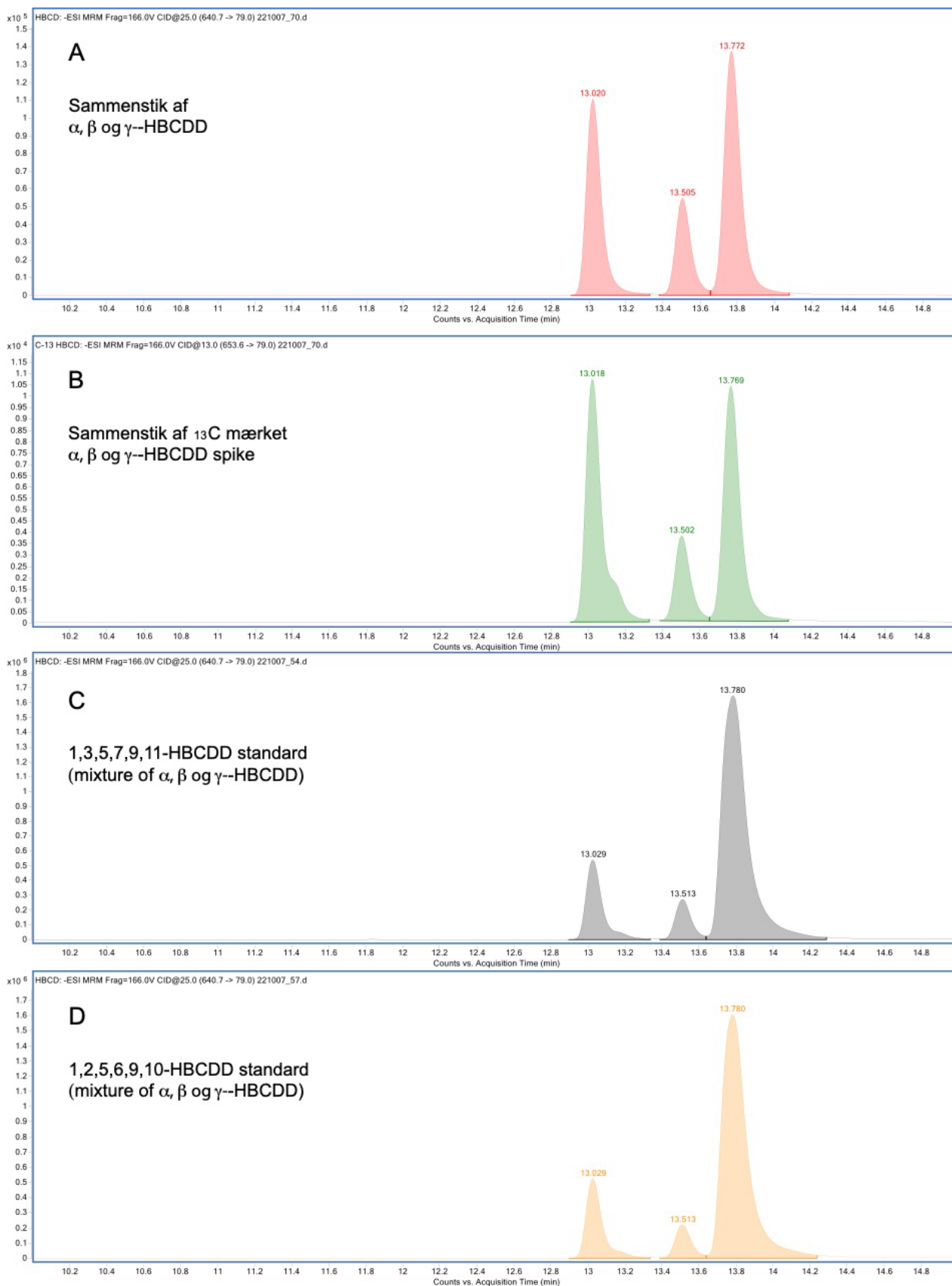
Kørsel af standarder med de to yderligere CAS-numre fra EQS-dossieret, som er 1,3,5,7,9,11-HBCDD og 1,2,5,6,9,10-HBCDD, viste ingen yderligere toppe i kromatogrammerne (Figur 6.1 C og D). Tabel 6.1 viser retentionstiderne (RT) på toppene i de enkelte standarder, samt standardafvigelsen (stdv.) på retentionstiderne igennem alle kørsler.

⁸ Udbyder af præstationsprøvninger for MFS. <https://www.wepal.nl/en/wepal.htm>

Den laveste detektionsgrænse for de enkelte stereoisomere i dette projekt er 0,0024 µg/kg vådvægt.

Tabel 6.1. CAS-numre og retentionstider (min) for de enkelte observerede stereoisomer toppe, inklusiv standard afvigelsen på retentionstiden for de tre standarder.

CAS nummer	α-HBCDD	β-HBCDD	γ-HBCDD	Andre toppe?
134237-50-6 (α-HBCDD)	13,020			Ingen observeret
134237-51-7 (β-HBCDD)		13,505		Ingen observeret
134237-52-8 (γ-HBCDD)			13,772	Ingen observeret
25637-99-4 (1,3,5,7,9,11-HBCDD)	13,029	13,513	13,780	Ingen observeret
3194-55-6 (1,2,5,6,9,10- HBCDD)	13,029	13,513	13,780	Ingen observeret
+/- stdv. på RT.	0,064	0,082	0,075	Ingen observeret



Figur 6.1. Kromatogram: A: sammenstik af α -HBCDD, β -HBCDD og γ -HBCDD, B: tilsvarende A men med ^{13}C -mærkede standarder, C: 1,3,5,7,9,11-HBCDD, D: 1,2,5,6,9,10-HBCDD. Bemærk C og D toppe overlapper med de andre individuelle α -, β - og γ -HBCDD standarder, hvilket viser at de består af en kombination af disse.

6.3 Beregninger

Fisken deles i muskel og restfisk, og HBCDD-koncentrationen i hver del bestemmes ($C_{rest\ fisk}$ og C_{Muskel}), sammen med vægten af muskel og restfisk (som består af organpakken, skrog, hoved og resten af musklen, der ikke er udtaget til muskelanalyse). Koncentrationerne omregnes først til total mængde HBCDD i hver del ud fra vægten af musklen og restfisk ($m_{rest\ fisk}$ og m_{Muskel}), og summen af de to divideret med total vægten ($m_{hele\ fisk}$) af fisken giver herefter koncentrationen i hel fisk ud fra formel 1. Da det er puljede prøver, anvendes middelværdien af massen for de individuelle fisk, der indgår i puljen. $m_{hele\ fisk}$ svarer til $m_{rest\ fisk} + m_{muskel}$.

Formel 1:

$$C_{Hel\ fisk} = \frac{C_{rest\ fisk} \times m_{rest\ fisk} + C_{muskel} \times m_{muskel}}{m_{hele\ fisk}}$$

En klassisk måde at undersøge på om et stof skal indgå i overvågning, er at se på fundprocenten (Formel 2), eller hvor mange resultater over detektionsgrænsen, man kan forvente at få, når der bliver analyseret prøver.

Formel 2:

$$\text{Fund\%} = \frac{\text{Antal resultater over detektionsgrænsen}}{\text{antal prøver analyseret}}$$

Omregningen baseres på Sørensen *et al.* (2022), som sammenstiller svenske data for lever, muskel og hele fisk for et antal ferskvands- og marine arter for forskellige miljøfarlige stoffer. Rapporten fra Naturhistorisk museum er senere publiceret som peer-reviewed artikel (Sørensen *et al.*, 2023), som generelt er anvendt som reference herefter.

For anvendelse af EQS-værdien betyder dette, at man kan omregne $QS_{toppredator}$, som gælder for hele fisk, til fiskemuskel:

Formel 3:

$$QS_{toppredator, muskel} = QS_{toppredator, hel\ fisk} / \text{Ratio}$$

Alternativt kan de individuelle muskelkoncentrationer omregnes til hel fisk:

Formel 4:

$$C_{hel\ fisk} = \text{Ratio} \times C_{muskel}$$

Dette er den foretrukne metode i OSPAR og de svenske studier. Det skal bemærkes, at det i fladfisk ikke er hele musklen, der udtages, men typisk udtages kun ca. 10-20 g neden for rygfinnen (typisk ned til sidelinjesystemet på fisken). For aborre og ålekvabber udtages ofte hele musklen (nogle gange begge sider), da musklen ofte er meget mindre end de 20 g, der skal bruges til analysen. Hvor det er muligt, er der puljet 5 fisk for skrubber og aborre, og 10 fisk for ålekvabber for at sikre nok prøvemateriale. Samme fremgangsmåde anvendes i det marine NOVANA program, hvor der typisk skal udtages mindst 100 g prøve til analyser af MFS, hvorfor der normalt puljes 10 individer af skrubber og 20 individer af ålekvabber. I ferskvandsprogrammet udtages typisk 5 individer af aborre til hver pulje for MFS- og kviksølvanalyser, men som tidligere nævnt er det ikke tidligere analyseret for HBCDD.

Sørensen (2023) beskriver nogle anbefalinger for omregning i EU's guidance dokument om biota monitoring (EU, 2014), som er baseret på Bevelhimer *et al.* (1997). Omregningen mellem væv 1 og væv 2 beskrives som

Formel 5: $C_{v\text{æ}v\ 1} = \text{ratio} \times (C_{v\text{æ}v\ 2})^b$

Hvor b er en konstant, der ifølge Bevelheim *et al.* (1997) fastlægges efter en række nul-hypoteser, hvor det testes om b er forskellig fra 0 og derefter om b er forskellig fra 1. Hvis første tests er accepteret, og anden test er afvist, sættes b til 1 (lineær sammenhæng kunne ikke afvises). Sørensen (2023) argumenterer for, at den mest relevante b -værdi er 1 i overvågningssammenhæng, især da der ofte ikke er målt værdier over et så stort span, at man kan lave en fornuftig test af, om der er lineær eller ikke-lineær sammenhæng og fastsætte b med en god præcision.

Ved at tage logaritmen på begge sider med $b=1$ fås derved formel 6, hvor det bemærkes, at man ikke kan anvende resultater, hvor resultater under detektionsgrænsen er sat til 0, da $\ln(0)$ ikke er defineret.

Formel 6: $\ln(C_{v\text{æ}v\ 1}) - \ln(C_{v\text{æ}v\ 2}) = \ln(\text{ratio})$

For at regne ratio' en ud anvendes middelværdien d for hvert stof af $\ln(C_{v\text{æ}v\ 1}) - \ln(C_{v\text{æ}v\ 2})$. Dette betyder, at d for et stof udregnes som middelværdien af alle n brugbare resultater som

Formel 7:
$$d = \frac{\sum_{i=0}^n (\ln(C_{i,v\text{æ}v\ 1}) - \ln(C_{i,v\text{æ}v\ 2}))}{n}$$

Og endelig kan ratio' en beregnes som:

Formel 8: $\text{ratio} = e^{-d}$

I praksis anvendes X-Y plots og lineær regression af C_{muskel} mod $C_{\text{hel fisk}}$ til fastsættelse af ratio , ud fra hældningen med tilhørende usikkerhed på hældningen som estimat af usikkerheden på omregningsfaktoren. I appendiks 11.4 er resultatet for naturlig logaritme-transformationerne sammenlignet med lineær regression hældningerne, efter omregning til ng/kg vv for at undgå værdier <0 ved $\ln(\text{koncentration})$. I alle tilfælde er usikkerheden (standardafvigelsen) væsentligt større efter $\ln$ -transformationen og den lineære regression giver resultater indenfor 1 standard afvigelse på ratioen fra $\ln$ transformationerne.

6.4 Statistik

Alle statistiske beregninger er foretaget i MS Excel for mac, engelsk version 16.72.

Lineær regression er udført med LINEST funktionen, og standard afvigelser og middelværdier med STDEV og MEAN. Endelig er p -værdien er udregnet fra LINEST matricen ved brug af FDIST funktionen på F -værdien, LINEST beregner, og antallet af frihedsgrader.

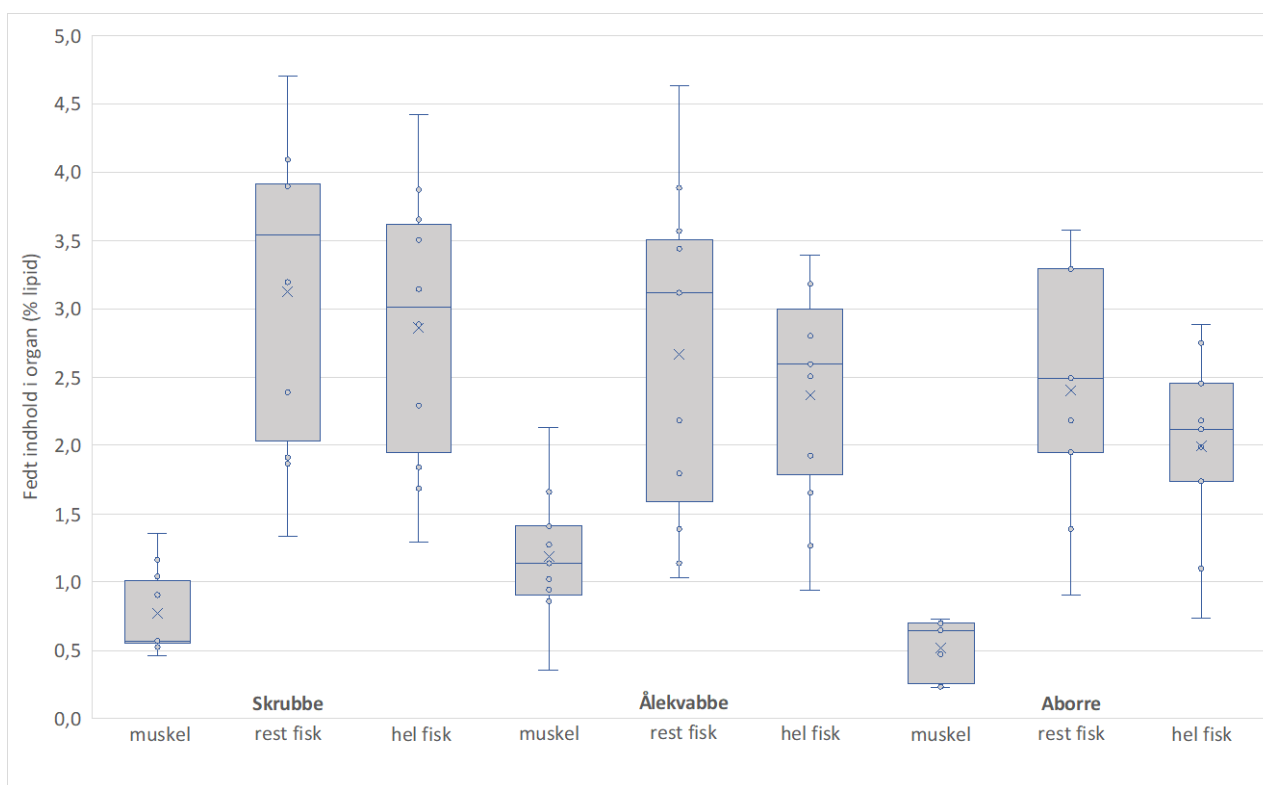
Figureerne er alle udført med Excel. Box-plot Figureerne viser nedre og øvre kvartil (25 – 75% percentilerne) som boksen, med medianværdien som en streg i boksen, og middelværdien som et kryds. De to streger indikerer minimum- og maksimumkoncentrationer udenfor øvre og nedre kvartil, hvis nogle værdier er outliers vises de som prikker. Outliere defineres af Excel box-plots som værdier 50% over øvre kvartil eller 50% under nedre kvartil.

7 Resultater og diskussion

Alle individuelle resultater er angivet i appendiks 11.3, nedenfor opsummeres resultaterne for de enkelte arter.

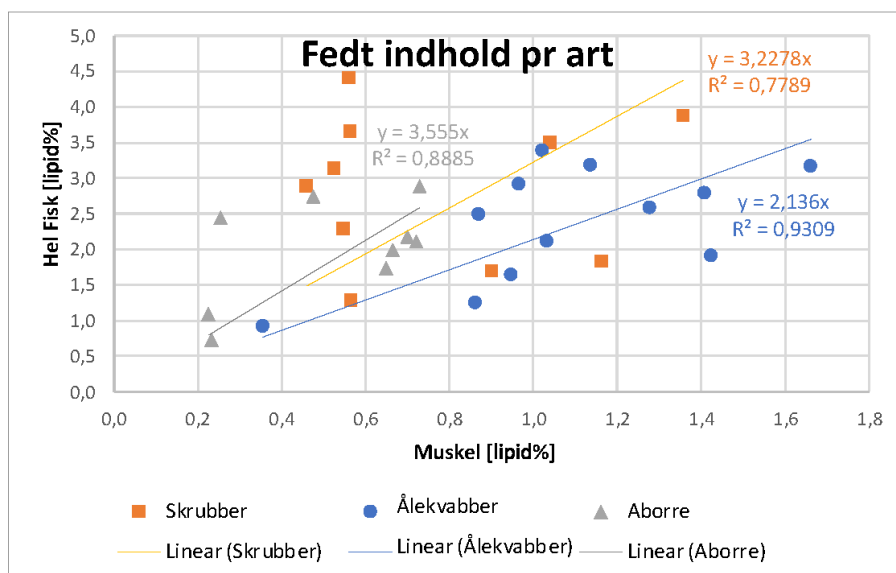
7.1 Fedtindhold

Der er en tendens til faldende HBCDD-koncentrationer over tid, og dette betyder, at det kun er de to ældste prøver (2007 og 2009) som har kunnet kvantificeres over detektionsgrænsen for både α -, β - og γ - HBCDD i begge matricer og derfor også Σ HBCDD til beregning af ratio mellem de to prøvetyper. Fedtindholdet i restfisk (2-4%) er generelt højere end i muskel (0,5-1,5%). Fedtindholdet i lever og andre indre organer samt hovedet er den sandsynlige grund til de højere fedtindhold i restfisken (Figur 7.1). Omregnet til hel fisk, dvs. restfisk + muskel, bliver det totale fedtindhold ca. 0,5 % lavere end indholdet i restfisken alene. Ved lineær regression imellem fedtindholdet i muskel mod hele fisk kan det konstateres, at hele fisk indeholder en faktor 2-4 mere fedt end muskel (Figur 7.2). Pga. det højere lipidindhold i restfisk forventes restfisken også at indeholde mere HBCDD end muskel, der anvendes til overvågning i NOVANA regi.



Figur 7.1. Boxplot af indholdet af fedt (lipid) i muskler, restfisk og hele fisk (beregnet) for hver af de tre arter.

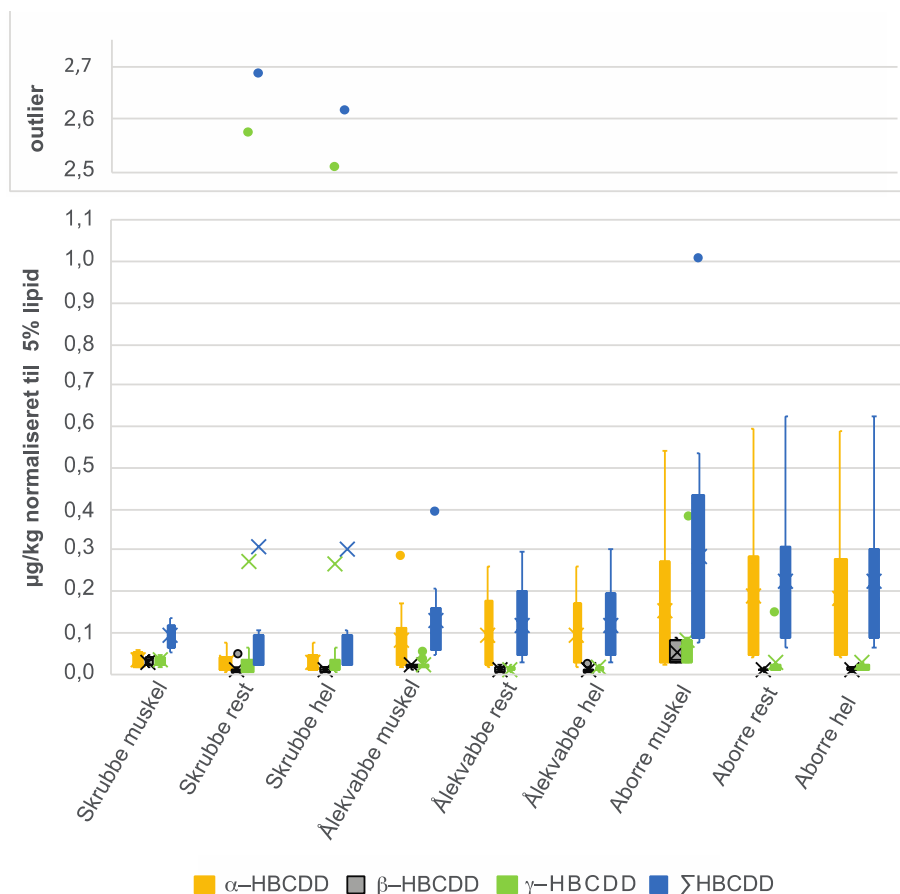
Figur 7.2. Korrelation mellem fedtindhold i muskel vs. hele fisk. Der er en faktor 2 mellem fedtindholdet i muskel og hele fisk for aborre (ferskvand) og 3 -3,5 for de marine arter ålekvabbe og skrubbe. Især for skrubber er lipid % i muskel ofte lav uanset indholdet i hele fisk.



I litteraturen er HBCDD-koncentrationer ofte normaliseret til prøvens lipidindhold, pga. stoffernes lipofile egenskaber (Tabel 3.1). For biomagnificerende stoffer stiger koncentrationerne med hvert trofisk niveau. For de valgte arter er det trofiske niveau fra fishbase.se for ålekvabber $3,5 \pm 0,49$; skrubber $3,3 \pm 0,2$ og aborre $4,4 \pm 0,0$. Der er svenske data for sild (*Clupea harengus*) også, med trofisk niveau $3,4 \pm 0,1$ fra fishbase.se. De marine fisk ligger alle omkring 3,5 i trofisk niveau, hvor de ferske aborre ligger på et højere trofisk niveau, og dermed forventes at have større HBCDD-koncentrationer.

Ved normalisering til $\mu\text{g}/\text{kg}$ 5% lipid, ses forskellen i opkoncentrering i arterne trods ens fedtindhold (Figur 7.3), med laveste HBCDD-koncentrationer i de lavere trofiske niveauer (skrubberne og ålekvabber), og aborre på et højere trofisk niveau (Figur 7.3). Koncentrationsforskellen kan også skyldes, at HBCDD typisk er en landbaseret forurening, og aborre lever i søer, med potentielt større tilførsler, ålekvabber i inderfjorde og kystnært mod skrubbernes mere åbent vands levesteder. For sammenligning med målinger baseret på lipidvægt (lw) i afsnit 8 skal resultaterne ganges med 20 for at gå fra 5% lipid til 100% lipidvægt.

Figur 7.3. HBCDD-resultater fordelt på art og organer som boxplot, efter normalisering til 5% fedt. Bemærk outlier værdi for γ -HBCDD og Σ HBCDD i skrubber fra Agersø (AU ID 21130) er afbildet på en adskilt skala (outlier). Der er ingen resultater mellem 1 og 2,5 $\mu\text{g/kg}$ 5% lipid



7.2 Resultater under detektionsgrænsen

Der blev fundet α -HBCDD i stort set alle prøver, undtagen to muskelprøver (Tabel 7.1, appendiks 11.3), hvorimod der kun i 8% af prøverne blev fundet β -HBCDD (en muskel og fire restfisk) og γ -HBCDD i 42% af prøverne (1-3 muskler og 4-8 restfisk per art).

Tabel 7.1. Fund af α -, β - og γ -HBCDD for de forskellige arter og prøvetyper. N= 60.

Art	Prøvetype	α -HBCDD	β -HBCDD	γ -HBCDD
Skrubbe	Muskel	9	0	3
10 prøver	Restfisk	10	2	8
Ålekvabber	Muskel	11	0	3
11 prøver	Restfisk	11	0	4
Aborre	Muskel	8	1	1
9 prøver	Restfisk	9	2	6
Alle	Muskel	28	1	7
30 prøver	Restfisk	30	4	18
FUND %		97%	8%	42%

Ud fra de tre individuelle HBCDD'er blev Σ HBCDD beregnet på basis af formel 1 med tre varianter for resultater under detektionsgrænsen. (For a) kan prøver uden nogle HBCDD stereoisomerer ikke logaritme transformeres og udgår derfor i appendiks 11.4):

- a) Sat til 0 når resultatet var mindre end detektionsgrænsen
- b) Sat til den halve detektionsgrænse ved resultater mindre end detektionsgrænsen (0,0012 µg/kg)
- c) Sat til den halve kvantifikationsgrænse ved resultater mindre end detektionsgrænsen (0,004 µg/kg, EU guideline).

Da detektionsgrænsen (DG) kan defineres som 3x standardafvigelsen på blind/lavt koncentrationsniveau (analysekvalitetsbekendtgørelsen) og kvantifikationsgrænsen (KG) som 10x standardafvigelsen på blind/lavt niveau, svarer $\frac{1}{2}$ KG til $\frac{5}{3} \times DG$ (dvs. $0,0024 \mu\text{g/kg} \times \frac{5}{3} = 0,0040 \mu\text{g/kg}$ hvor 0,0024 µg/kg er middelværdien af de tre HBCDD'ers laveste detektionsgrænser). I appendiks 11.3 er ΣHBCDD angivet med <DG værdier sat til 0.

I det følgende vil de enkelte arter blive gennemgået individuelt, og opsummeret til sidst. For ΣHBCDD beregnes udfaldet af a), b) og c) i forhold til fastsættelsen af værdier under detektionsgrænsen.

Da der ikke er data nok for β-HBCDD, indgår β-HBCDD i de fleste tilfælde som 0, $\frac{1}{2}$ DG eller $\frac{1}{2}$ KG (92% af prøverne). Det tilsvarende gælder for γ-HBCDD i 58% af prøverne.

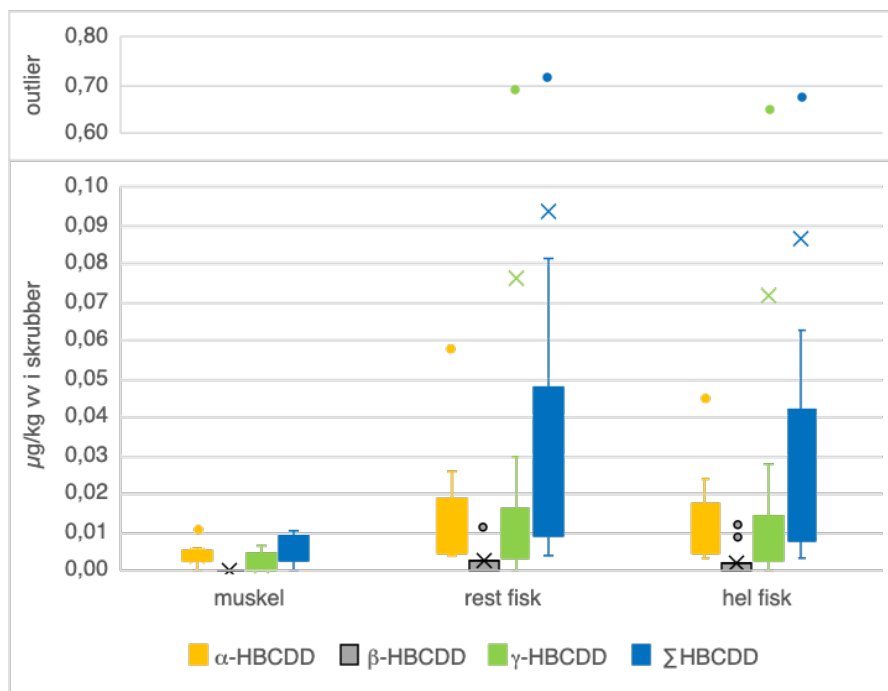
7.3 Skrubber

Der er fundet α-HBCDD i 9 af de 10 stationer, kun en muskelprøve i Smålandsfarvandet (21615) havde koncentrationer <DG. γ-HBCDD er fundet på 8 stationer, dog kun 3 i muskelprøver fra Agersø 21607, Anholt 21605 og Langerak 21331. For de to prøver fra Smålandsfarvandet var både restfisk og muskel <DG. Endelig blev β-HBCDD påvist i to restfiskprøver (Agersø 21130 og Stubbekøbing 21556).

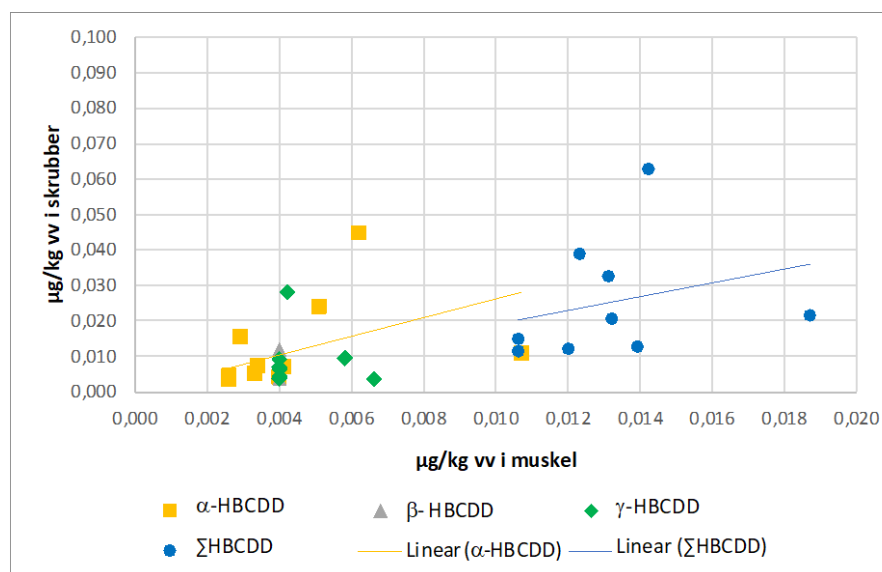
For prøven fra Agersø 21130 blev γ-HBCDD fundet i restfisk med en koncentrationsfaktor på 9 over alle øvrige målte koncentrationer i restfisk (Figur 7.4, outlier og appendiks 3.1 røde tal). Denne prøve er derfor udelukket i de statistiske beregninger og ved fastsættelsen af ratioer for skrubber. Hvis den medtages, er hældningen 7 ± 10 , og r^2 værdien 0,05 for omregning mellem hele fisk og muskel, og omregningen derfor ikke relevant. Der er ikke nogen forklaring på de høje resultater for denne ene prøve eller dens utypiske HBCDD-mønstre.

De tre γ-HBCDD hvor der er data fra både muskel og restfisk giver ratioer mellem muskel og hel fisk på 6,7 for Agersø, 1,7 for Anholt og 0,7 for Langerak, hvor koncentrationen i muskel faktisk er højere end i restfisk. Det giver i gennemsnit en ratio på 3, men med 100% usikkerhed.

Figur 7.4. HBCDD-resultater som boxplots for skrubber i $\mu\text{g/kg}$ vådvægt, bemærk outlier værdi for Agersø 21130 har egen akse.



Figur 7.5. Linearitet af skrubbe muskel vs. hel fisk. Outlier γ -HBCDD i hel fisk fra Agersø (0,67 $\mu\text{g/kg}$ ww) er ikke vist og indgår ikke i regressionen linear(Σ HBCDD)



Hældningen på muskel vs. hel fisk giver en omregnings-ratio på 2,8 for α -HBCDD og 3,1 for Σ HBCDD (Figur 7.5), hvis værdier $< \text{DG}$ sættes til 0. Hvis værdier $< \text{DG}$ erstattes med den estimerede kvantifikationsgrænse/2 fås en meget lavere hældning for Σ HBCDD på 2,0 (Tabel 7.2).

Selv efter udelukkelse af den høje γ -HBCDD prøve er r^2 værdien for skrubber den laveste af alle arter (0,58 for både α -HBCDD og Σ HBCDD), så den mest usikre omregningsfaktor er beregnet for skrubber med ca. 30% usikkerhed på 3,1 (Tabel 7.2).

Ved lipidnormalisering findes en ratio på 0,7 for α -HBCDD og 1,0 for Σ HBCDD. For Σ HBCDD falder ratioen til 0,5 hvis $< \text{DG}$ resultater erstattes med den halve kvantifikationsgrænse (Tabel 7.2, 7.3 nederst).

7.4 Ålekvabber

Der er analyseret 11 prøver af ålekvabber. Der blev fundet α -HBCDD i alle prøver, men ingen af prøverne var over detektionsgrænsen for β -HBCDD. Endelig blev der fundet γ -HBCDD i tre muskelprøver og fire restprøver. Fordeelingen mellem stereoisomerer for ålekvabber er vist i Figur 7.6.

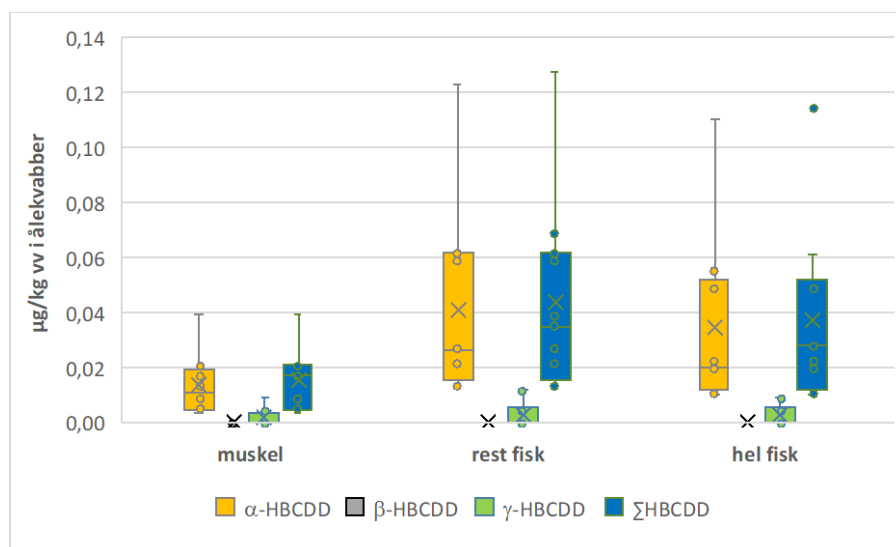
Kun for Agersø i 2005 og 2022 og Langerrak findes der γ -HBCDD i både muskel og restfisk. I de to prøver findes der henholdsvis 0,004 $\mu\text{g/kg}$ vv γ -HBCDD i muskel og 0,0054 $\mu\text{g/kg}$ vv i hele fisk, 0,006 $\mu\text{g/kg}$ vv i muskel og 0,0094 $\mu\text{g/kg}$ vv i hele fisk, hvilket giver en direkte ratio på hhv. 1,4 og 1,6 mellem muskel og hel fisk, en faktor på $\sim 1,5$ i gennemsnit.

For de øvrige fisk er der kun detekteret γ -HBCDD i restfisk fra Langerak og Karrebæk Fjord 2009.

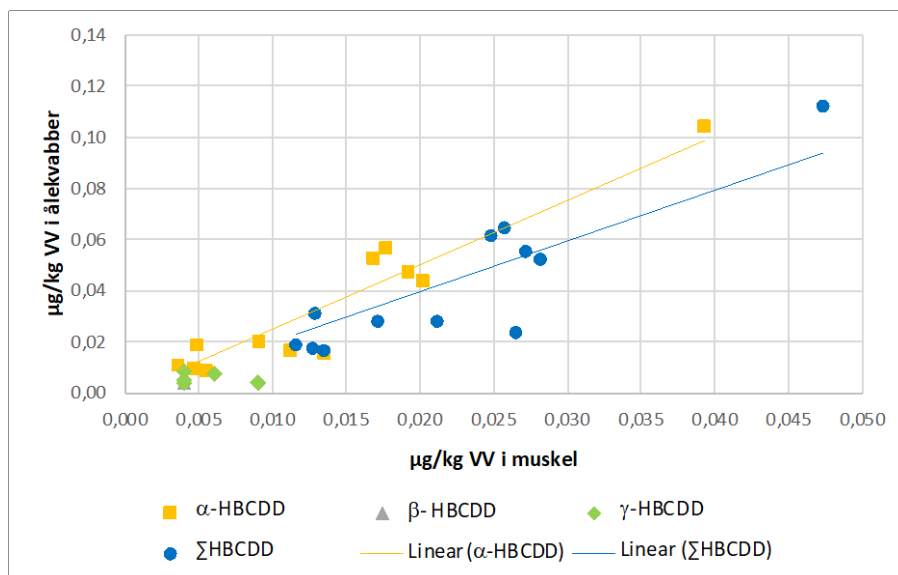
Ud fra hældningerne er der beregnet en omregningsratio på 2,7 for α -HBCDD og 2,5 for Σ HBCDD, med god $r^2 > 0,9$ og $< 10\%$ usikkerhed på ratioerne (Figur 7.7, Tabel 7.2), hvis værdier under detektionsgrænsen erstattes med 0.

Ved lipidnormalisering findes der for ålekvabber en ratio på 1,06 hhv 1,07 for Σ HBCDD og α -HBCDD og, for Σ HBCDD ned til 0,89 hvis $< \text{DG}$ resultater erstattes med den halve kvantifikationsgrænse (Tabel 7.2, 7.3 nederst).

Figur 7.6. HBCDD-resultater som boxplots for ålekvabber fordelt på prøvetyper i $\mu\text{g/kg}$ vådvægt.



Figur 7.7. Linearitet af ålekvabber muskel vs. hel fisk



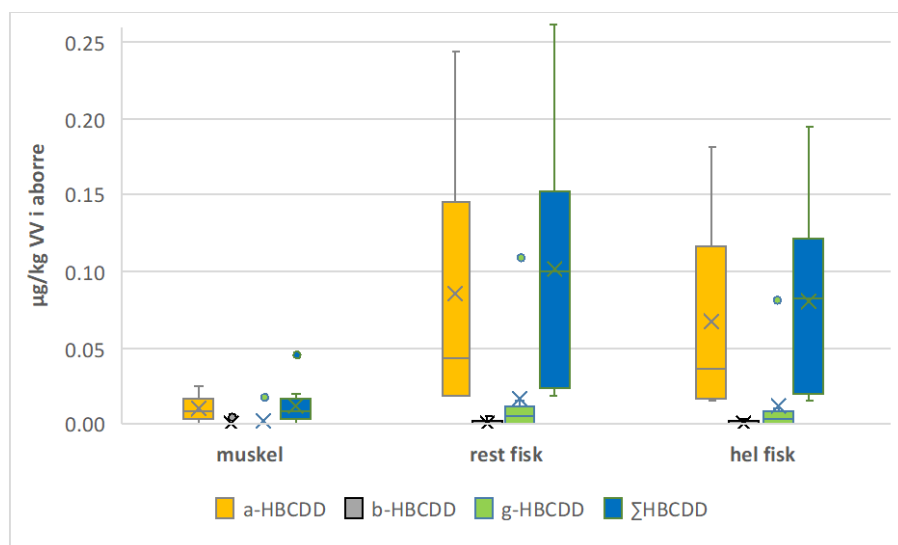
7.5 Aborre

Der er udtaget aborre på 9 stationer. Ingen historiske prøver var tilgængelige, så alle fisk er fanget i 2022. Bortset fra en muskelprøve fra Søbygård Sø under detektionsgrænsen, er der fundet α -HBCDD i alle restfisk og muskler. I to restfisk prøver (Haderslev Dam og Furesø) og en muskelprøve (Furesø) er der fundet β -HBCDD, og i seks restfisk og en muskel er der fundet γ -HBCDD. Oversigt over fordelingen, som boxplot, er vist i Figur 7.8.

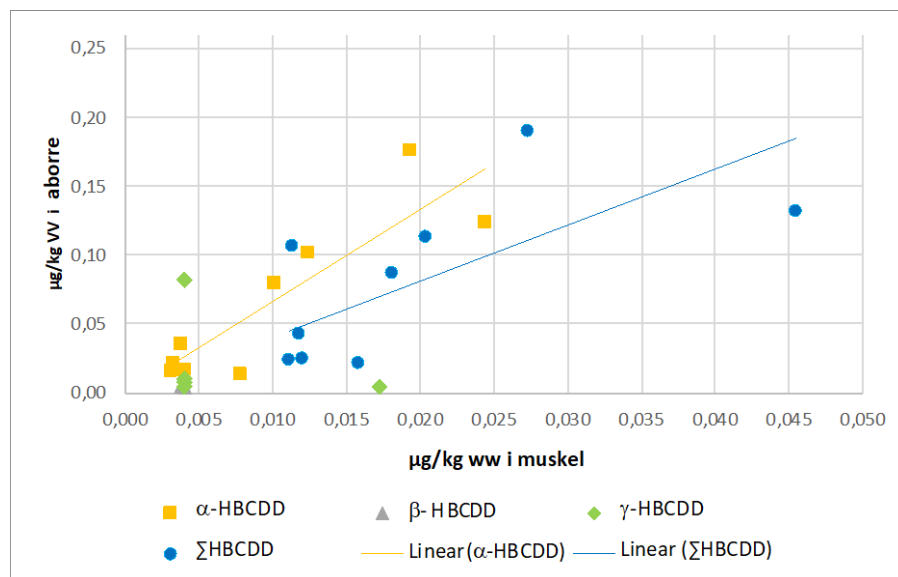
Da der ikke er fundet sammenhørende β - og γ -HBCDD i både muskel og restfisk for nogen prøver, kan der ikke gives et bud på omregningsratioen for β - og γ -HBCDD i aborre. Det er dog interessant at se, at der i Furesø er fundet γ -HBCDD over detektionsgrænsen i muskel, men ikke i restfisk. Om det har nogen særlig betydning er uklart. Der er beregnet en omregningsratio på 6,9 for α -HBCDD og 4,5 for Σ HBCDD, med en usikkerhed på ~25% for Σ HBCDD, og en ratio på 4,2 hvis <DG tal erstattes med den halve kvantifikationsgrænse (Figur 7.9, Tabel 7.2).

Ved lipidnormalisering findes der en ratio på 1,1 for α -HBCDD, og 0,67 for Σ HBCDD for alle tre valg for <DG resultater (Tabel 7.2, 7.3 nederst).

Figur 7.8. HBCDD-resultater som boxplots for aborre fordelt på prøvetype i µg/kg vådvægt



Figur 7.9. Linearitet af HBCDD i aborre muskel vs. hel fisk.



7.6 Opsummering

Statistikken for de enkelte arter er opsummeret i Tabel 7.2. I skrubber og ålekvaabber (marine arter) har α -HBCDD en hældning mellem muskel og hele fisk på omkring 2,7 for marine arter, dvs. hele fisk er 2,7 gange højere i α -HBCDD end muskel-målingerne fra NOVANA programmet. Hældningen er argumenteret som et bedre omregningsmål end et simpelt gennemsnit af forholdene mellem prøver af Sørensen *et al.* (2022, 2023), da der er meget stor variation for de lave koncentrationer som øger usikkerheden på gennemsnittet væsentligt, hvorimod hældningen giver mindre vægt til de lave (mere usikre) koncentrationer og større til de høje (normalt mindre usikre) koncentrationer. For aborre (ferskvandsart) hældningen for α -HBCDD 6,9. Standardafvigelsen på hældningen indikerer, at der er en usikkerhed på denne ratio på ca. 10% for ålekvaabber, men godt 25% for skrubber og α -HBCDD i aborre. Den lineære regression forklarer >90% af variationen for ålekvaabber og α -HBCDD i aborre, men kun omkring 60% for skrubber og Σ HBCDD i aborre.

For Σ HBCDD findes en tilsvarende hældning på 2,5 for ålekvaabber, men lidt højere (3,1) for skrubber og igen højere for aborre (4,5). Der er høj usikkerhed på hældningen for skrubber og aborre (31 og 27%) men meget lav for ålekvaabber (11%) (Tabel 7.2, øvre).

Med normalisering til 5% lipid udlignes forskellene væsentligt, hvilket indikerer, at HBCDD-koncentrationer som forventet co-varierer med lipidindholdet, og at dette måske er hovedårsagen til forskellen mellem arter. Generelt er hældningen for Σ HBCDD efter lipid-normaliseringen 0,51 – 0,97 for skrubber, 0,89 – 1,06 for ålekvaabber med de laveste ratioer for $<DL = \frac{1}{2}$ KG og de højeste når der anvendes 0, mens aborre skiller sig ud med 0,67 med ændringer på 3. decimal (ikke vist), men lidt forskellig standard afvigelse på hældningen og r^2 (Tabel 7.2, nederst).

Tabel 7.2. Statistik for lineær regression gennem (0,0) for α -HBCDD og Σ HBCDD. Koncentrationer under detektionsgrænsen er sat til 0. \$: en outlier fjernet for skrubber. $p < 0.05$ betyder at den lineære model er signifikant.

	Skrubber		Ålekvabber		Aborre	
Statistik	α -HBCDD	Σ HBCDD [#]	α -HBCDD	Σ HBCDD	α -HBCDD	Σ HBCDD
Hældning	2,79	3,06	2,65	2,46	6,94	4,49
Std. afv. på hældning	0,84	0,93	0,14	0,24	0,76	1,19
r^2	0,58	0,58	0,97	0,91	0,91	0,64
frihedsgrad	8 [#]	8 [#]	10	10	8	8
p	0,011	0,011	<0,001	<0,001	<0,001	0,005
Normaliseret til 5% lipid						
Statistik	α -HBCDD	Σ HBCDD [#]	α -HBCDD	Σ HBCDD	α -HBCDD	Σ HBCDD
Hældning	0,74	0,97	1,07	1,06	1,06	0,67
Std. afv. på hældning	0,13	0,16	0,11	0,11	0,08	0,10
r^2	0,81	0,82	0,91	0,90	0,95	0,84
frihedsgrad	8 [#]	8 [#]	10	10	8	8
p	0,0004	0,0003	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0002

#: Efter fjernelse af outlier for γ -HBCDD (se tekst)

Tabel 7.3. Statistik for lineær regression gennem (0,0) for Σ HBCDD, hvor koncentrationer af β - og γ -HBCDD under detektionsgrænsen er sat til enten det halve af detektionsgrænsen ($\frac{1}{2}$ DG) eller det halve af kvantifikationsgrænsen ($\frac{1}{2}$ KG). $p < 0.05$ betyder at den lineære model er signifikant.

	Skrubbe Σ HBCDD		Ålekvabbe Σ HBCDD		Aborre Σ HBCDD	
<DG sat til	$\frac{1}{2}$ DG	$\frac{1}{2}$ KG	$\frac{1}{2}$ DG	$\frac{1}{2}$ KG	$\frac{1}{2}$ DG	$\frac{1}{2}$ KG
Hældning	2,69	1,98	2,33	2,08	4,53	4,20
Std. afv. på hældning	0,69	0,41	0,21	0,16	1,00	0,70
r^2	0,66	0,74	0,93	0,94	0,72	0,82
frihedsgrad	8	8	10	10	8	8
p	0,005	0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001
Normaliseret til 5% lipid						
Hældning	0,77	0,51	1,00	0,89	0,67	0,67
Std. afv. på hældning	0,12	0,09	0,10	0,09	0,09	0,06
r^2	0,83	0,83	0,91	0,91	0,88	0,93
frihedsgrad	8	8	10	10	8	8

8 Litteraturværdier for HBCDD

For at få et sammenligningsgrundlag med de fundne resultater, både omregningsfaktorer og koncentrationsniveauer, er der lavet en litteratursøgning for at finde, hvilke niveauer HBCDD findes på internationalt plan, og samtidig om der er data, der indikerer, i hvilket organ HBCDD opkoncentreres i fisk.

Der er relativt få studier, hvor der er analyseret på hele fisk eller hvor spørgsmålet om stoffernes fordeling i fisken adresseres. I stedet er der ofte kun valgt en type prøve til analysen, ud fra undersøgelsens formål. Mange undersøgelser vælger muskel og bruger resultaterne til en indikation af miljøbelastning samt estimeringer af menneskers eksponering for HBCDD (f.eks. Kuc *et al.*, 2014; Qian *et al.*, 2022). Son *et al.* (2015) fremhæver, at det også er relevant for invertebrater at skelne mellem muskel og andre organer, hvor HBCDD-koncentrationerne typisk er højere. I miljøovervågningen er valget mellem matrixer oftest reduceret til et valg mellem lever og muskel, selvom det for nogle stoffer er i nyrer og skelet de højeste koncentrationer findes. Ved udvidelse til flere organer kræver det yderligere optræning af medarbejdere til at udføre dissektion i de udførende laboratorier. Målinger i flere organer øger også udgifter for analyserne.

8.1 Svenske sammenligninger mellem muskel og hele fisk

Naturhistoriske Riksmuseet har i 2018 gennemført en undersøgelse af indholdet af miljøfarlige stoffer i silds organer (Danielsson *et al.*, 2018). Fra to puljer af 25 fisk, respektive hanner og hunner, er der udtaget prøver af mave-tarm systemet, nyrer, gæller, øjne, gonader, hjerne, rygsøjlen (knogle) og en separat prøve af det sub-kutane fedtlag, lige under skindet. Resten af fisken blev homogeniseret og analyseret som "skroget" (carcass).

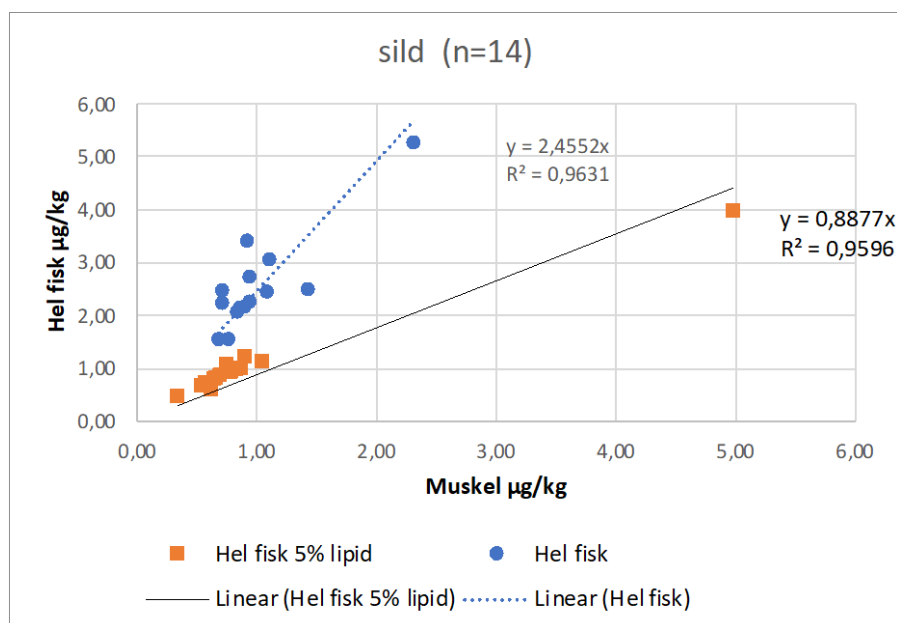
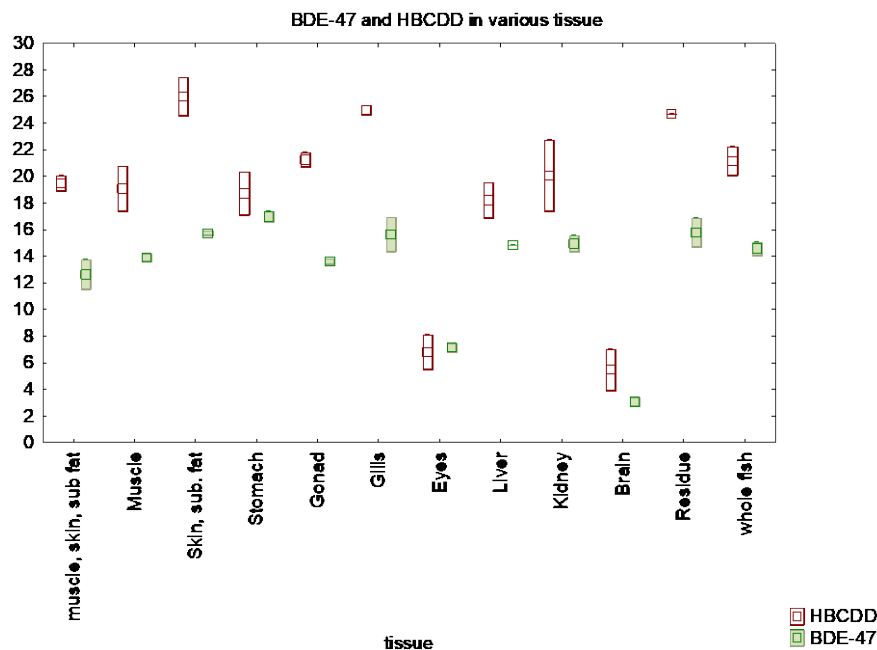
Prøverne blev herefter analyseret for PCB, chlorerede pesticider (DDT, HCB og hexachlorcyclohexan (HCH)), bromerede flammehæmmere (PBDE, HBCDD⁹), 10 metaller og PFAS-forbindelser. For HBCDD er kun puljede prøver rapporteret for hunner (0,83 µg/kg i muskel vs. 2,1 µg/kg i hel fisk) og hanner (1,1 µg/kg i muskel vs. 2,5 µg/kg i hel fisk)

For lipid-normaliserede puljer af hunner blev der fundet HBCDD i koncentrationer på 17 µg/kg lw i muskel og 20 µg/kg lw i hel fisk, for hanner hhv. 21 og 22 µg/kg lw (Figur 8.1). På lipidbasis var koncentrationerne dermed sammenlignelige.

Ved en gennemgang af ældre data for individmålinger af 12 sild udover de to puljede prøver med hjælp fra Anne Sørensen, NRM (Danielsson *et al.*, 2018; Sørensen, 2023), blev der etableret en omregningsfaktor mellem muskel og hele fisk.

⁹ I denne undersøgelse (Danielsson *et al.*, 2018) blev HBCDD analyseret med gas kromatografi-massespektrometri (GC-MS). Denne analyse giver ikke diastereomer-specifikke data. De enkelte diastereoisomerer viser kun én top i kromatogrammet. HBCDD i denne undersøgelse svarer dermed til ΣHBCDD.

Figur 8.1. TOP: Forskelle i koncentrationer ($\mu\text{g/kg lw}$) for HBCDD i vævet fra puljer af han- og hunsild ($n=25$). De højeste koncentrationer for HBCDD findes i skind og gæller, forskellen på muskel og hel fisk er meget lille (5-10% mere i hel fisk). BUND: Regression af 12 individ og 2 puljede prøver af sild (Danielsson *et al.*, 2018; Sørensen, 2023).



8.2 Tyske sammenligninger mellem muskel og hele fisk

I et tysk studie blev muligheden for at omregne data for fiskemuskel til hele fisk undersøgt, samt valg af fisk til biotamonitering under Vandrammedirektivet (Fliedner *et al.*, 2018). Her blev tre ferskvandsarter fra Donau floden undersøgt: Døbel (karpefisk, *Squalius cephalus*, $n = 28$), brasen (*Abramis brama*, $n = 11$) og aborre ($n = 19$). Med ca. 10 i hver pulje blev døbel puljet i 3 prøver og aborre i 2 prøver, og α -HBCDD målt i dem. Resultaterne blev angivet på vådvægt og normaliseret til 5% lipid.

Der blev kun præsenteret data for α -HBCDD pga. problemer med analyseserien for β - og γ -HBCDD, og da α -HBCDD normalt står for 80% af HBCDD blev det antaget, at α -HBCDD ratioerne kan anvendes på sum også. Brasen var den klart mest forureneede fisk.

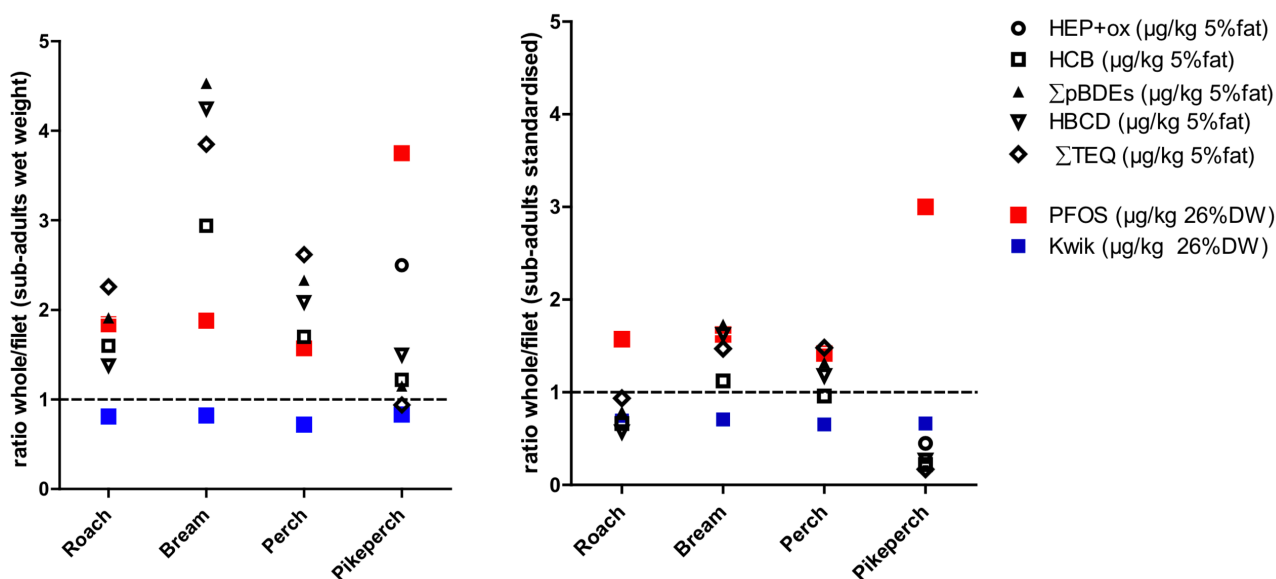
Undersøgelsen viste et forhold på 9,8 mellem aborre muskel og hele fisk, og 2,5 for døbel, svarende nogenlunde til brasens 2,3 (Tabel 8.1). Det trofiske niveau blev bedømt ud fra kvælstof isotop-ratioer, og sammenholdt med tidligere studier baseret på fødeindtag. Døbel og brasen ligger på trofisk niveau 2,7-3,1 og er planteædere, hvorimod aborre er en kødæder på trofisk niveau 3,7-3,8 efter isotop-ratioerne og 4,4 efter fødestudier. Aborrrens forhold mellem hele fisk og muskel er noget højere både i lipid og vådvægt end hvad vi har fundet i nærværende undersøgelse (sml. Tabel 7.3).

Tabel 8.1. Koncentration af α -HBCDD i døbel (*Squalius cephalus*), brasen (*Abramis brama*), og aborre (*Perca fluviatilis*) indsamlet fra Kelheim/Donau i 2015. Både de målte koncentrationer i vådvægt og efter 5% lipidnormalisering er vist, for puljede prøver af filet og restfisk, omregnet til hel fisk. Antal fisk i de puljede prøver er: døbel 1: n = 9; døbel 2: n = 11; døbel 3: n = 8; brasen: n = 8; aborre 1: n = 10; aborre 2: n = 8. Data fra Fliedner *et al.* (2018)

Stof	Pool	Målt fisk [$\mu\text{g/kg}$ vådvægt]				Normaliseret til 5% lipid		
		Muskel	Rest fisk	Hel fisk	Forhold: hel fisk/muskel	Muskel	Hel fisk	Forhold: hel fisk/muskel
α -HBCDD	døbel 1	0,76	1,54	1,37	1,81	2,72	1,89	0,69
	døbel 2	0,91	3,46	2,94	3,22	2,70	4,19	1,55
	døbel 3	2,82	7,32	6,38	2,26	3,75	4,89	1,30
	brasen	3,91	28,8	24,0	6,13	5,73	21,6	3,77
	aborre 1	0,54	5,68	4,46	8,33	2,17	3,35	1,54
	aborre 2	0,84	12,0	9,38	11,24	3,57	6,07	1,70

8.3 Hollandsk sammenligning med hele fisk

En hollandsk undersøgelse (Foekema *et al.*, 2016) af hele fisk fra fire vandområder (2 marine: IJsselmeer og Ketelmeer og 2 brakvand/ferskvandsområder: Hollands Diep og Getijdenmass) medtog i alt fire arter. Der er målt på aborre fra de ferske områder og skalle (roach; *Rutilus rutilus*), brasen og sandart (pikeperch; *Sander lucioperca*). Bortset fra brasen ligger de fleste ratioer mellem 1 og 2, afhængig af om man lipid-normaliserer eller anvender vådvægt. For brasen findes en faktor 4 højere værdier i hele fisk end muskel, og for sandart er det en faktor 5 lavere efter normalisering til 5% lipid (Figur 8.2, store nedadpegende trekkanter).



Figur 8.2. Ratio for koncentration i muskel og hel fisk fra Ketelmeer (Foekema *et al.*, 2016). Venstre Figur viser ratioen på vådvægt, højre figur efter normalisering til 5 % lipidvægt (lw) for HBCDD (her kaldet HBCD). Brasen (bream) skiller sig ud for PBDE'er og HBCDD (Faktor 4 i ung fisk målt på vådvægt), øvrige arter varierer faktoren mellem 1,4 og 2. Generelt er ratioen

meget tættere på 1 for standardisering til 5% lipid. Ratio >1 betyder højere koncentration i hel fisk end i musklen (muskel). Resultaterne er fra ikke-kønsmodne fisk.

Tabel 8.2. Opsummering af ratioer for HBCDD mellem hel fisk og muskel, for denne undersøgelse og litteraturen. Variationsbredden for Σ HBCDD reflekterer bl.a., at faktoren vil afhænge af, hvilken værdi der vælges for koncentrationer under detektionsgrænsen.

Art	vådvægts ratio		5% lipid normaliseret ratio		Kilde
	α -HBCDD	Σ HBCDD	α -HBCDD	Σ HBCDD	
Aborre	6,9	4,2-4,5	1,06	0,67	<i>Denne rapport</i>
Aborre	8,3-11,2		1,5-1,7		Flidner <i>et al.</i> (2016)
Aborre		2,1		0,7	Foekema <i>et al.</i> (2016)
Brasen	6,1		3,8		Flidner <i>et al.</i> (2016)
Brasen		1,5		1,3	Foekema <i>et al.</i> (2016)
Døbel	1,8-3,2		0,67-1,5		Flidner <i>et al.</i> (2016)
Sandart	-	4,3	-	0,4	Foekema <i>et al.</i> (2016)
Skalle	-	1,4	-	1,8	Foekema <i>et al.</i> (2016)
Sild	-	-	-	1,0-1,2	Danielsson <i>et al.</i> (2018)
Sild	-	2,5	-	0,89	Sørensen (2023)
Skrubbe	2,8	2,0-3,1	0,74	0,5-1,0	<i>Denne rapport</i>
Ålekvalbe	2,7	2,1-2,5	1,07	0,9-1,1	<i>Denne rapport</i>

8.4 Oversigt HBCDD-ratioer

De fundne ratioer er sammenlignet i Tabel 8.2. Lipidnormalisering (til 5% eller pr. lipid vægt) reducerer ratioen for de fleste arter, i overensstemmelse med forventningen om at HBCDD er knyttet til lipid. For de marine fisk er omregningen <10% ved lipid normalisering. Generelt er ratioerne fundet i denne rapport i overensstemmelse med, eller indenfor rammerne af andre undersøgelser af ferskvandsfisk og marine fisk (resultater fundet for aborre, sild, skrubber og ålekvalbe i litteraturen se nedenfor).

8.5 Koncentrationer af HBCDD

Sammensætningen af de forskellige stereoisomerer i fisk og topovdyr indikerer, hvilke stereoisomerer, der dominerer i de forskellige niveauer af fødekæden. Vi har undersøgt litteraturen for at identificere om de danske fisks tendens til fortrinsvis at indeholde α -HBCDD er en global tendens, sat om der er nogle steder hvor de to sidste to stereoisomerer faktisk bliver målt.

8.5.1 HBCDD i fisk

Tabel 8.4 giver en oversigt over koncentrationer i fisk fra fødevarestudier og undersøgelser af miljøindikatorer, inklusiv fordelingen mellem de forskellige diastereoisomerer for HBCDD. Der er gennemgået nyere, direkte relevante undersøgelser. Ud over forskelle mellem arter og over tid, kan der også forventes geografiske forskelle i HBCDD-koncentrationer, pga. forskellige anvendelsesmønstre. Det største marked for HBCDD har været i Europa og i Kina (UNEP, 2011). Data fra Kina er for nylig blevet gennemgået mhp. bioakkumulering og biomagnificering i den marine fødekæde, hvor der generelt blev fundet evidens for biomagnificering, dog med undtagelser (Zhang *et al.*, 2022).

Tyske ferskvandsarter blev undersøgt for retrospektiv udvikling i HBCDD ved at analysere prøver fra den tyske miljøprøvebank (Flidner *et al.*, 2016).

Der var ikke nogen entydig udvikling fra 1995 til 2013, men både stigende og faldende lineære tendenser, afhængig af arter og stationer. HBCDD blev målt i brasenmuskel som summen af de tre diastereoisomere, og α -HBCDD udgjorde 71-97% af summen, som også diskuteres i afsnit 8.2.

Hollandske fødevarer blev i 2019 undersøgt for bromerede forbindelser, inklusiv 21 akvatiske arter, hvoraf der kun blev detekteret HBCDD i 5 arter (Tabel 8.3), fra 1-8 prøver af hver art (Gebbinck *et al.*, 2019). Ved mere end tre fund er middel $\pm$ standard afvigelsen angivet. Generelt er koncentrationerne meget lave i hollandske fødevarer, og i de marine prøver blev der kun påvist α -HBCDD.

Baseret på hel fisk blev HBCDD bestemt i to ferskvandsarter, knude (*Lota lota*) og skalle fra Genevesøen (Babut *et al.*, 2021). HBCDD-koncentrationen var sammenlignelig for de to arter og langt under EQS-værdien for toppredatorer. Middelkoncentrationen for α -HBCDD var 1,43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv. I middel udgjorde α -HBCDD ca. 95% af ΣHBCDD .

Ikke-europæiske undersøgelser

I en undersøgelse fra Tanzania (Mwakalapa *et al.*, 2018) på både fisk fra fiskefarme og vilde fisk blev der kun fundet HBCDD i stribet mulle (*Mugil cephalus*), men ikke i farmede eller vilde mælkefisk (*Chanos chanos*). Denne undersøgelse brugte også GC-MS til analysen (se fodnote 9), som kun giver resultater for ΣHBCDD , ikke for de enkelte stereoisomerer.

En kunstig saltindsø Lake Shihwa, tæt på et industriområde med stort forbrug af flammehæmmere i Korea, blev undersøgt for HBCDD og andre bromerede forbindelser (Lee & Moon, 2021). Der blev fundet HBCDD i vand og sediment, og i tre af 14 marine arter: Rødfisk (*Sebastes schlegelii*), Konosiro-kråsesild (*Konosirus punctatus*) og muslinger (*Mytilus coruscus*). For fisk fanget tæt på land var det især kråsesild, der udviste høj opkoncentrering fra sediment, mens det i mere åbne vande var muslinger, der viste den højeste opkoncentrering fra sediment til biota. Der blev påvist γ -HBCDD i alle tre arter tæt på land, men kun i kråsesild i mere åbent vand. I en tidligere, meget omfattende undersøgelse fra Korea blev HBCDD bestemt i marine invertebrater, marine fisk og ferskvandsfisk (Son *et al.*, 2015). Blandt fiskene blev de højeste ΣHBCDD -koncentrationer fundet i sild med ca. 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vv. α -HBCDD havde de højeste koncentrationer i fisk, mens α - og γ -HBCDD var mere ens i invertebraterne.

Fra de kinesiske flodudløb af Yangtze, Guangdong, og Pearl River, Taihu lake, er der fanget kinesiske aborre (*Siniperca chuatsi*) med et lipidindhold mellem 0,62 og 1,1% for Guangdong og 1,9-3,3% for Taihu sø, og krebs (*Procambarus clarkii*), med overlappende niveauer i de to områder, med stor spredning især i Guangdong (n=10) (Qiu *et al.*, 2012). Qian *et al.* (2022) analyserede HBCDD i 114 fiskeprøver fra forskellige regioner i Kina. α -HBCDD var igen den dominerende diastereoisomer, mens β -HBCDD blev detekteret sporadisk og γ -HBCDD i ingen af prøverne. Den højeste middelkoncentration for α -HBCDD var 0,51 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vådvægt i muskel af pighvar (*Scophthalmus maximus*). Eksposeringen blev vurderet for en region med højt fiskindtag, men gav ikke anledning til bekymring for den humane sundhed (Qian *et al.*, 2022).

Tabel 8.3. Koncentrationer af HBCDD i marine og ferskvandsfisk og lavere trofiske niveauer. Tabellen viser minimums- og maksimumskoncentrationer samt (middel) og/eller [median]. Enheden kan variere mellem vådvægt (vv) og lipidvægt (lipid weight, lw). Fedtindholdet er typisk ~1% for muskel og ~5% for lever (og mellem de to værdier for hele fisk).

Art	Organ	Lokalitet	α -HBCDD	γ -HBCDD	Σ HBCDD	Enhed	Reference
Aborre	Muskel Hel fisk	Danske søer	<DG – 0,024 0,015 – 0,181	<DG – 0,017 <DG – 0,082	<DG – 0,046 0,015 – 0,195		
Skrubber	Muskel Hel fisk	Danske marine områder	<DG – 0,011 0,004 – 0,046	<DG – 0,007 <DG – 0,647	<DG – 0,011 0,004 – 0,675	µg/kg vv	Denne rapport
Ålekvabber	Muskel Hel fisk	Danske marine områder	0,004 – 0,039 0,010 – 0,110	<DG – 0,009 <DG – 0,009	0,004 – 0,039 0,010 – 0,114		
Multe N=4	Lever	Pemba, Tan- zania	-	-	<DG – 0,86 (0,26) [0,13]	µg/kg vv	Mwakalapa <i>et al.</i> (2018)
					<DG – 16,93 (5,23) [2,87]	µg/kg lw	
Brasen	Muskel	Tyskland	71-97% af sum		0,17 – 45,6	µg/kg vv	Flidner <i>et al.</i> (2016)
Rødfisk/ kråse- sild/ musling	Muskel	Korea	<DG-8.09 (2,28)	<DG-0,2 (0,03)	<DG-8,09 (1,55)	µg/kg vv	Lee & Moon (2021)
			<DG – 209 (57,8)	<DG – 23,2 (3,12)	<DG – 225 (60,9)	µg/kg lw	
Aborre	Muskel	Kina Yangtze			3,1-17 [5,6]	µg/kg lw	Qiu <i>et al.</i> (2012)
Aborre	Muskel	Kina Pearl			10-14 [11]	µg/kg lw	
Krebs	Muskel				3,7	µg/kg lw	
Europæisk malle	Muskel	Fiskemarked	0,079-0,15	<DG		µg/kg vv	Gebbink <i>et al.</i> (2019)
kulmule	Muskel	Fiskemarked	0,29	<DG		µg/kg vv	
sild	Muskel	Fiskemarked	0,26±0,018	<DG		µg/kg vv	
Makrel	Muskel	Fiskemarked	0,42			µg/kg vv	
Laks	Muskel	Fiskemarked	0,21±0,037	<DG		µg/kg vv	
Aborre	Muskel ^a	Søer i Danmark	0,006-0,018	<DG-0,005	0,012-0,022 ^b	µg/kg vv	Vorkamp <i>et al.</i> (2014)
Ålekvabbe	Muskel ^a	Århus Marina	0,05	0,004	0,056 ^b	µg/kg vv	
Skrubbe	Muskel ^a	Vedbæk Marina	0,010	<DG	0,015 ^b	µg/kg vv	
Skalle	Muskel ^a	Ringkøbing Fjord	0,013	<DG	0,017 ^b	µg/kg vv	
Skalle	Hel fisk	Genevesøen	0,42-3,39 (1,49) [1,27]	<DG-0,74 (0,074) [0,035] ^b	0,44-3,48 (1,59) [1,37] ^b	µg/kg vv	Babut <i>et al.</i> (2021)
Knude	Hel fisk	Genevesøen	0,24-2,67 (1,33) [1,36]	<DG-0,060 (0,016) [<DG] ^b	0,25-2,69 (1,37) [1,38] ^b	µg/kg vv	Babut <i>et al.</i> (2021)
Pighvar (Scophthalmus maximus) ^c	Muskel	Xianmen, Kina	<DG-2,22 (0,51) [0,11] ^b	<DG	<DG-2,22 (0,51) [0,11] ^b	µg/kg vv	Qian <i>et al.</i> (2022)
Sild ^c	Muskel	Fiskemarket, Korea, flere lo- kaliteter	4,31-6,57 (5,50) [5,56]	0,098-1,23 (0,55) [0,44]	Ikke oplyst	µg/kg vv	Son <i>et al.</i> (2015)

^a Pulje af fem individer. ^b Værdier < DG er erstattet med ½DG. ^c Undersøgelsen indeholder flere arter, her er der kun valgt arten med den højeste koncentration.

8.5.2 Top rovdyr

HBCDD forventes at opkoncentreres i fødekæden, og niveauerne i forskellige top rovdyr (hajer og hvaler) er vist i Tabel 8.4. Der er en meget stort variationsbredde i de fundne HBCDD-værdier fra art til art, hvilket kan hænge sammen med geografiske forskelle, typiske fødeemner og biologiske variabler, f.eks. dyrenes alder.

Toppredatorer i det vestlige Atlanterhav blev undersøgt af Marler *et al.* (2022), med 4 hajarter: Makohaj (*Isurus oxyrinchus*; n = 26), sildehaj (*Lamna nasus*; n = 4), revleahaj (*Carcharhinus plumbeus*; n = 6), og almindelig rævehaj (*Alopias vulpinus*; n = 4). De 4 arter havde imellem 17,2 og 99,3 µg/kg lw gennemsnitlige HBCDD-koncentrationer (detekteret i 80% af prøverne), mens tidligere undersøgelser af Marler havde fundet højere værdier i sorttippet revhaj (*Carcharhinus melanopterus*) på 170 µg/kg lw og sølvtippet haj (*Carcharhinus brevipinna*) på 478 µg/kg lw. Tilsvarende niveauer blev fundet for delfiner ved Gibraltar strædet og Cadisbugten med 30 – 300 µg/kg lw i fedtvævet, de højeste i øresvin (*Tursiops truncatus*), grindehval og almindelig delfin. Der blev fundet væsentligt lavere koncentrationer i øresvin og almindelig delfin lidt nord for Gibraltar strædet, 50,9 mod 300, henholdsvis 30,2 mod 107 µg/kg lw.

Tabel 8.4. Koncentrationer af ΣHBCDD (i ng/g lipidvægt, lw) for marine toprovdyr

Art	Organ	Lokalitet	ΣHBCDD	Enhed	Ref.
Makohaj	Lever	West Atlantic Ocean	99,3	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2022)
Sildehaj	Lever	West Atlantic Ocean	38,4	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2022)
Revleahaj	Lever	West Atlantic Ocean	17,2	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2022)
Alm.rævehaj	Lever	West Atlantic Ocean	68,5	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2022)
Sortnæset haj	Lever	West Atlantic Ocean	11	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2018)
Sorttippet haj	Lever	West Atlantic Ocean	170	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2018)
Huehammerhaj	Lever	West Atlantic Ocean	14,8	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2018)
Carribisk spids-snudet haj	Lever	West Atlantic Ocean	65,7	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2018)
Spinnerhaj	Lever	West Atlantic Ocean	478	µg/kg lw	Marler <i>et al.</i> (2018)
Almindelig Delfin	Spæk	Gulf of Cadiz, Spain	30,2	µg/kg lw	Ref i Marler (2018)
Øresvin	Spæk	Gulf of Cadiz, Spain	50,9	µg/kg lw	Ref i Marler (2018)
Almindelig Delfin	Spæk	Strait of Gibraltar, Spain	107	µg/kg lw	Ref i Marler (2018)
Øresvin	Spæk	Strait of Gibraltar, Spain	300	µg/kg lw	Ref i Marler (2018)
Grindehval	Spæk	Strait of Gibraltar, Spain	144	µg/kg lw	Ref i Marler (2018)
Spættet sæl	Spæk	San Fransisco Bay, USA	7,1	µg/kg lw	Ref i Marler (2018)
Ringsæler	Spæk	Østgrønland	9,56 i 2008 (<2,5-17,9 µg/kg lw for prøver fra 1986 til 2007; 8,49-12,4 µg/kg lw for prøver fra 2008)	µg/kg lw	Vorkamp <i>et al.</i> (2011)

9 Konklusion

Datagrundlaget for Σ HBCDD-omregningsfaktorer er baseret på, hvordan resultater mindre end detektionsgrænsen for β - og γ -HBCDD behandles. De laveste af de angivne ratioer gælder for EU definitionen om, at ikke-detekterede stoffer sættes til $\frac{1}{2} \times$ kvantifikationsgrænsen, hvilket normalt vil være over den faktiske detektionsgrænse.

Tabel 9.1. Sammenfatning af foreslåede afrundede artsspecifikke omregningsfaktorer for Σ HBCDD (α -HBCDD givet til sammenligning) mellem hel fisk og muskel, på vådvægtbasis. $C_{\text{hel fisk}} = R_{\text{vv}} \times C_{\text{muskel}}$ (Formel 4). Der er angivet en variationsbredde, som reflekterer de forskellige måder at behandle data < DG på. Hvis koncentrationer normaliseres til fedtindhold (f.eks. 5% lipid) anvendes R_{lipid} i stedet for R_{vv} . Intervallet afspejler erstatning af <DG med 0, $\frac{1}{2}$ DG eller $\frac{1}{2}$ KG.

Art	n lin.regr.	#puljet	Hel Fisk: Muskel ratio		Hel Fisk: Muskel ratio	
			R_{vv}		$R_{\text{lipid,5\%}}$	
			Σ HBCDD	α -HBCDD	Σ HBCDD	α -HBCDD
Skrubber	10	3-5	2,0 – 3,1	2,8	0,51 – 0,97	0,74
Ålekvabber	11	10	2,1 – 2,5	2,7	0,89 – 1,06	1,07
Aborre	9	5	4,2 – 4,5	6,9	0,67	1,06

Hvis data mangler for individuelle stereoisomere eller koncentrationen sættes til 0 for værdier under detektionsgrænsen, anbefales det at anvende en ratio på 2,5 for ålekvabber, 3,1 for skrubber og 4,5 for aborre, dvs. de højeste værdier i ratio-beregningen. Hvis der derimod omregnes efter EU's anbefaling (erstatning af <DG med $\frac{1}{2} \times$ KG) vil ålekvabber og skrubber kunne omregnes fra muskel til hel fisk med en ratio 2 som gennemsnit for ålekvabber og skrubber, og 4,2 for aborre (Tabel 7.2 og 7.3)

For α -HBCDD er der målinger for stort set alle prøver. Gennemsnits omregningsratio er 2,7 og 2,8 for hhv. ålekvabber og skrubber og 6,9 for aborre til omregning fra muskel til hel fisk. Der er ingen grænseværdi for α -HBCDD, men som den mest forekommende stereoisomer er der oftest data for denne, som ikke ændres væsentligt for resultater under detektionsgrænsen, samt i litteraturen.

De højeste koncentrationer fundet i projektet er fra 2007-prøverne ved Agersø på 0,7 $\mu\text{g/kg}$ vv Σ HBCDD på grund af en meget høj γ -HBCDD-værdi i restfisk, men for muskler er den højeste værdi i datasættet 0,05 $\mu\text{g/kg}$ vv i aborre og 0,04 $\mu\text{g/kg}$ vv i marine fisk. Omregnet til hele fisk svarer det til en værdi omkring 0,2 $\mu\text{g/kg}$ vv i aborre (ferskvandsfisk) og 0,09 $\mu\text{g/kg}$ vv i de marine fisk. De højeste Σ HBCDD-koncentrationer i NOVANA datasættet (Figur 5.1) var 0,3 $\mu\text{g/kg}$ vv i muskel, svarende til 0,7 i hel fisk og på niveau med Agersø fisken fra 2007. Disse værdier er langt under den aktuelle EQS_{biota}-værdi på 167 $\mu\text{g/kg}$ vv, og under den forventede revision til 3,5 $\mu\text{g/kg}$ hvis nye EQS_{biota} værdier kommer ind i EU's lovgivning.

Acknowledgement

Dette projekt er støttet af Miljøstyrelsen. Forfatterne ønsker at takke laboranterne Sabrina June Hvid, Sandra Drewes Fabricius, Christina Lærke Wiberg og Cecilie Carlé Berg Nobel Zabel på Institut for Ecoscience, Aarhus Universitet, for dissektion og hjælp med afhentning af prøver og uddeling til analyser. Tak til laboranterne Annegrethe Ljungqvist og Birgit Groth på Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet, for lipid- og HBCDD-analyser og bidrag til figurer og metodebeskrivelsen.

10 Referencer

Babut, M., Marchand, P., Venisseau, A., Veyrand, B., & Ferrari, B.J.D. (2021) "Legacy and alternative halogenated flame retardants in Lake Geneva fish." *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 7766–7773. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11118-y>

Bevelhimer, M., Beauchamp, J., Sample, B., Southworth, G. (1997) "Estimation of whole-fish containment concentrations from fish fillet data, Oak Ridge National Lab (ORNL)." Oak Ridge, TN (United States).

Covaci, A., Gerecke, A.C., Law R.J., Voorspoels, S., Kohler, M., Heeb, N.V., Leslie, H., Allchin, C.R., de Boer, J. (2006) "Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review". *Environ. Sci. Technol.* 40 (12) 3679–3688.

Danielsson, S., Benskin, J., Bignert, A., Bizkarguenaga, E., de Wit, C., Egeback, A-L., Eriksson, U., Faxneld, S., Hjelmquist, P., Johansson, A-M., Jones, D., Kruså, M., Kylberg, E., Mechedal, J., Nyberg, E., Sundbom, M. (2018) "Distribution and conversions of metal- and POP concentrations among various tissues in herring". *Naturhistoriska riksmuseet Report nr. 2:2018.* 57 sider.

DCE (2017) "Miljøfarlige stoffer i fisk. Teknisk Anvisning nr. S09. 13.07.2018." https://bios.au.dk/fileadmin/bioscience/Fagdatacentre/Ferskvand/V20_MFS_TM_sediment_biota_Version_2.pdf

DCE (2018) "Miljøfarlige forurenende stoffer i fisk i søer – prøveindsamling. Teknisk Anvisning nr. S09. 13.07.2018." <http://bios.au.dk/raadgivning/fagdatacentre/fdcfersk/>

DCE (2021) Fagdatacentre. <https://bios.au.dk/forskningraadgivning/fagdatacentre/> besøgt 12/2/2021

EFSA (2021) "Scientific Opinion on the update of the risk assessment of hexabromocyclododecanes (HBCDDs) in food." EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain, Schrenk D, Bignami M, Bodin L, Chipman JK, del Mazo J, Grasl-Kraupp B, Hogstrand C, Hoogenboom L, Leblanc J-C, Nebbia CS, Nielsen E, Ntzani E, Petersen A, Sand S, Schwerdtle T, Wallace H, Benford D, Furst P, Rose M, Ioannidou S, Nikolic M, Bordajandi LR and Vleminckx C. *EFSA Journal* 19(3), 6421 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2021.6421>.

EU (2000) "EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV 2000/60/EF af 23. oktober 2000 om fastlæggelse af en ramme for Fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger." <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/?uri=CELEX:32000L0060>

EU (2008) "EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV 2008/105/EU af 16. december 2018 om miljøkvalitetskrav inden for vandpolitikken, om ændring og senere ophævelse af Rådets direktiv 82/176/EØF, 83/513/EØF, 84/156/EØF, 84/491/EØF og 86/280/EØF og om ændring af Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2000/60/EF." <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105&from=EN>

EU (2011a) "HBCDD EQS dossier 2011. HEXABROMOCYCLODODECANE" (<https://circabc.europa.eu/sd/a/086ffe7c-8e63-4893-baac-994f3ff0eb34/HBCDD%20EQS%20dossier%202011.pdf>)

EU (2011b) "Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) Guidance Document No. 27 For Deriving Environmental Quality Standards . Technical Report - 2011 - 055". ISBN 978-92-79-16228-2, doi: 10.2779/43816. (<https://circabc.europa.eu/sd/a/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>)

EU (2013) "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." <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN>

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." ISBN 978-92-79-44634-4, doi: 10.2779/833200. (<https://circabc.europa.eu/sd/a/62343f10-5759-4e7c-ae2b-12677aa57605/Guidance%20No%2032%20-%20Biota%20Monitoring.pdf>)

EU (2018) "Final draft revised Guidance Document No. 27 Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards." WD 2018-1-1. Sofia, 12 June 2018.

EU (2023) "HBCDD_Final Dossier after SCHEER final opinion. 17.01.2023_CLEAN" https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/e17b108c-221f-4882-a038-a6c8447af4ca?p=1&n=10&sort=modified_DESC

Fliedner, A., Lohmann, N., Rüdél, H., Teubner, D., Wellnitz, J. Koschorreck, J. (2016) "Current levels and trends of selected EU Water Framework Directive priority substances in freshwater fish from the German environmental specimen bank." *Environ. Pollut.* 216, 866-876.

Foekema, E.M., Kotterman, M., Hoek-van Nieuwenhizen, M. (2016) "Chemische biotamonitoring conform KRW Methodeontwikkeling en compliance-check 2014/2015." Wageningen, IMARES Wageningen UR (University & Research centre), IMARES rapport C082/16. 91 blz. (på hollandsk, engelsk abstract)

Heeb, N.V., Schweizer, W.B., Kohler, M., Gerecke, A.C. (2005) "Structure elucidation of hexabromocyclododecanes -- a class of compounds with a complex stereo-chemistry". *Chemosphere* 61(1), 65-73. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.015>

Johansson, L.S. Wiberg-Larsen, P. (2018) "Miljøfarlige forurenende stoffer i fisk i søer – prøveindsamling" - Teknisk Anvisning S9. http://bios.au.dk/fileadmin/bioscience/Fagdatacentre/Ferskvand/S09_mfs_i_fisk_version3_20180713_endelig.pdf

Johansson, L.S., Søndergaard, M., Jeppesen, E., Landkildehus, F., Kjeldgaard, A., Sortkjær, L., Windolf, J., Bøgestrand, J. (2016) "Søer 2015. NOVANA." Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 90 s. - Videnskabelig rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 207. <http://dce2.au.dk/pub/SR207.pdf>

Kuc, J., Grochowalski, A., Mach, S., Placha D. (2014) "Level of Hexabromcyclododecane Isomers in the Tissue of Selected Commonly Consumed Fish in Central European Countries." *Acta Chromatographica* 26 (4), 575–585. <https://doi.org/10.1556/ACHrom.26.2014.4.1>

Larsen M.M., Strand, J. (2017) "Miljøfarlige stoffer i fisk." Teknisk anvisning M25. http://bios.au.dk/fileadmin/bioscience/Fagdatacentre/MarintFagdatacenter/TekniskeAnvisninger2011_2015/TA_M25_Miljoefarlige_stoffer_i_fisk__version_2_.pdf

Larsen, M.M. (2019) "Omregning af indhold af miljøfarlige stoffer i forskellige organer i fisk: Med særlig fokus på kviksølv." Faglig rapport nr. 144 fra DCE. 44 sider. <https://dce2.au.dk/pub/TR144.pdf>

Larsen, M.M., Bossi, R. (2021) "Omregning af indhold af PFAS mellem muskel og lever i fisk." Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 44 s. - Teknisk rapport nr. 199. <http://dce2.au.dk/pub/TR199.pdf>

Larsen, M.M., Strand, J. (2018) "Værktøj til håndtering og behandling af data for miljøfarlige forurenende stoffer." Faglig rapport nr. 127 fra DCE. 42 sider.

Lee, S., H.-B. Moon, H.-B. (2021) "Multi-matrix distribution and contamination profiles of HBCDD isomers in a man-made saltwater lake near industrial complexes with high flame retardant consumption in Korea." *Mar. Pollut. Bull.* 172, 112812.

Marler, H., Adams, D.H., Wu, Y., Nielsen, C.K., Shen, L., Reiner, E.J., Chen, D. (2018) "Maternal transfer of flame retardants in sharks from the Western North Atlantic Ocean." *Environ. Sci. Technol.* 52, 12978-12986.

Marler, H., Xie, J., Adams, D.H., Nielsen, C.K., Wu, Y., Chen, D. (2022). "Legacy and emerging flame retardants in sharks from the Western North Atlantic Ocean." *Sci. Total Environ.* 829, 154330.

Miljø- og Fødevareministeriet (2016). "Bekendtgørelse om overvågning af overfladevandets, grundvandets og beskyttede områders tilstand og om naturovervågning af internationale naturbeskyttelsesområder." Bekendtgørelse nr. 1001 af 29/06/2016.

Miljø- og Fødevareministeriet (2017a). "Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand." Bekendtgørelse 1625 af 19/12/2017. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=196701>

Miljø- og Fødevareministeriet (2017b). "Bekendtgørelse om krav til udledning af visse forurenende stoffer til vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og havområder." BEK nr. 1433 af 21/11/2017. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=194607>

Miljø- og Fødevareministeriet (2018). "Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger." Bekendtgørelse 974 af 27/06/2018. <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=202284>

Miljøstyrelsen (2023). "Kvalitetskriterier for miljøfarlige forurenende stoffer i vandmiljøet." <https://mst.dk/kemi/kemikalier/graensevaerdier-og-kvalitetskriterier/miljoekvalitetskriterier/> (tilgået 27/3/2023)

Son, M.-H., Kim, J., Shin, E.-S., Seo, S., Chang, Z.-S. (2015) "Diastereoisomer- and species-specific distribution of hexabromocyclododecane (HBCD) in fish and marine invertebrates." *J. Hazard. Mater.* 300, 114-120. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.023>.

Mwakalapa, E. B., Mmochi, A.J., Müller, M.H.B., Mdegela, R.H., Lyche, J.L., Polder, A. (2018). "Occurrence and levels of persistent organic pollutants (POPs) in farmed and wild marine fish from Tanzania. A pilot study." *Chemosphere* 191, 438-449. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.121>

Qian, Z., Tang, S., Liu, Z., Luo, F., S. Wei, S. (2022) "Levels, distribution and risk assessment of hexabromocyclododecane (HBCD) in fish in Xiamen, China." *Environ. Monit. Assess.* 194, 371. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10049-0>

Qiu, Y., Strid, A. Bignert, A. Zhu, Z. Zhao, J. Athanasiadou, M., Athanassiadis, I., Bergman, Å (2012) "Chlorinated and brominated organic contaminants in fish from Shanghai markets: A case study of human exposure" *Chemosphere* 89, 458-466.

Rüdel, H., Müller, J., Nowak, J., Ricking, M., Klein, R., Kotthoff, M. (2017) Hexabromocyclododecane diastereomers in fish and suspended particulate matter from selected European waters - trend monitoring and environmental quality standard compliance. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(22), 18048-18062. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9469-4>.

Sørensen, A.L. (2023) Personlig kommunikation i HELCOM EG-HAZ-regi.

Sørensen, A.L., Faxneld, S. Pettersson, M. Sköld, M (2023) "Fish tissue conversion factors for mercury, cadmium, lead and nine per- and polyfluoro-alkyl substances for use within contaminant monitoring." *Sci. Total Environ.* 858, 159740.

Strand, J., Vorkamp, K., Larsen, M.M., Reichenberg, F., Lassen, P., Elmeros, M. et al. (2010) "Kviksølvforbindelser, HCBd og HCCPD i det danske vandmiljø: NOVANA screeningsundersøgelse." Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet, 36 s. (Faglig rapport fra DMU; Nr. 794).

UNEP (2011) "Hexabromocyclododecane. Risk management evaluation of hexabromocyclododecane." POP Review Committee (POPRC) of the Stockholm Convention, 10-14 October 2011, Geneva, Switzerland

Vorkamp, K. Riget, F. Bossi, R. Dietz, R. (2011) "Temporal Trends of Hexabromocyclododecane, Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Ringed Seals from East Greenland" *Environ. Sci. Technol.* 45, 4, 1243-1249.

Vorkamp, K., Bossi, R., Bester, K., Bollman U.E., Boutrup, S. (2014) "New priority substances of the European Water Framework Directive: Biocides, pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark" *Sci. Total Environ.* 470–471, 459-468.

W.A. Gebbink, van der Lee, M.K., Peters, R.J.B., Traag, W.A., ten Dam, G., Hoogenboom, R.L.A.P., van Leeuwen, S.P.J. (2019) "Brominated flame retardants in animal derived foods in the Netherlands between 2009 and 2014." *Chemosphere* 234, 171-178.

Zhang Y., Li, S., Zhang Y., Chen Y., Wang, X., Sun Y. (2022) "Bioaccumulation and Biomagnification of Hexabromocyclododecane in Marine Biota from China: A Review" *Toxics* 10(10), 620. <https://doi.org/10.3390/toxics10100620>

11 Appendiks

11.1 HBCDD-stoffer analyseret med fulde navn og koder

Tabel 11.1. HBCDD koder og navne. Bemærk at vi ikke har kunnet påvise de to δ -HBCDD og ϵ -HBCDD i indkøbte standarder med de to CAS no, vi finder dem en blanding af de øverste tre

ID	DK navn	Std19	Stancode	ICES	CAS no	EQS dossier
α -HBCDD	alfa-Hexabromocyclo-dodecane	5062	1360	HBCDA	134237-50-6	α -Hexabromocyclo-dodecane
β - HBCDD	beta-Hexabromocyclo-dodecane	5063	1361	HBCDB	134237-51-7	β -Hexabromocyclo-dodecane
γ - HBCDD	gamma-Hexabromocyclo-cododecane	5064	1362	HBCDG	134237-52-8	γ - Hexabromocyclo-dodecane
(δ - HBCDD) [§]	-	-	-	HBCD	3194-55-6	1,2,5,6,9,10- Hexabromocyclo-dodecane
Σ HBCDD # (ϵ - HBCDD)	Hexabromocyclo-dodecane, sum	5065	1363	-	25637-99-4	1,3,5,7,9,11-He-xabromocyclo-dodecane

Std19: Standat 000019 parameter kodenr (<https://dce.au.dk/overvaagning/standat/>)

Stancode: StancodeKeyUniqueIdentifier (<https://dce.au.dk/overvaagning/stancode/>)

ICES: ICES PARAM kode (<http://vocab.ices.dk>) Bemærk kun 4 PARAM koder i ICES

CAS no: ID numre for ~175 mio. Kemikalier. Chemical Abstracts service CAS Registry Number® is a Registered Trademark of the American Chemical Society (<http://www.cas.org>).

EQS dossier: HBCDD EQS dossier 2011 (EU, 2011a)

[§] Bemærk at hvad ICES betragter som HBCD (summen af HBCDD) i EQS dossieret er angivet som en specifik isomer (δ -HBCDD). Indkøbt standard med dette CAS nr var en blanding af α -, β - og γ -HBCDD

Bemærk at hvad StanCode betragter som Σ HBCD i EQS dossieret er angivet som en specifik isomer (ϵ -HBCDD). Indkøbt standard med dette CAS nr var en blanding af α -, β - og γ -HBCDD

- = Ingen information/match

11.2 Dissektionsdata for puljer

Puljede fisk længde samt vægt af hele fisk, lever og muskel for hver station. Gennemsnit $\pm$ std.afv af de indgående fisk er angivet for længde (mm) og vægt (g). For køn angives hunner (F), hanner (M) eller mix (hunner:hanner) afhængig af kønnet for hver pulje. For 4 station er der udtaget 2 puljer af 3 til 5 fisk.

11.2.1 Puljer af skrubber

AU ID	Station	n	Køn	Længde (mm)	Vægt (g)
21129 1-5	Agersø	5	F	315,4 $\pm$ 28,9	291,82 $\pm$ 49,88
21607	Agersø	5	F	330,6 $\pm$ 31,1	351,58 $\pm$ 71,95
21127 1-5	Anholt	5	mix (4:1)	249,4 $\pm$ 22,3	93,22 $\pm$ 23,06
21605	Anholt	5	mix (3:2)	282,4 $\pm$ 6,4	239,38 $\pm$ 25,29
21131 1-5	Bornholm	5	F	291,4 $\pm$ 10,5	265,64 $\pm$ 25,63
21333 1-3	Langerak	3	F	269,7 $\pm$ 33,2	259,23 $\pm$ 62,65
21344 1-5	Smålands FV	5	M	237,2 $\pm$ 14,1	157,22 $\pm$ 38,94
21615	Smålands FV	5	mix (4:1)	239 $\pm$ 23,1	167,48 $\pm$ 29,64
21555	Stubbekøbing	3	M	246 $\pm$ 41,5	64,48 $\pm$ 49,33
21557	Stubbekøbing	3	M	294,7 $\pm$ 5	313,27 $\pm$ 9,88

11.2.2 Puljer af ålekvarber

PrøveID	Station	n	Køn	Længde (mm)	Vægt (g)
21266-1	Agersø 2005	10	Mix (8:2)	206 $\pm$ 18,9	43,16 $\pm$ 13,07
21609	Agersø 2007	10	Mix (7:3)	249,4 $\pm$ 22,3	93,22 $\pm$ 23,06
21559	Agersø	10	Mix (5:5)	213,3 $\pm$ 8,9	47,77 $\pm$ 6,7
21561	Agersø	10	Mix (9:1)	237,8 $\pm$ 19,8	73,61 $\pm$ 19,84
21580	Kalvebod	10	M	227,1 $\pm$ 9,9	51,44 $\pm$ 8,27
21268 1-10	Karrebæk 2009	10	Mix (8:2)	230,6 $\pm$ 26,8	80,1 $\pm$ 34,02
21329 1-10	Langerak	10	Mix (7:3)	233,2 $\pm$ 19,9	79,48 $\pm$ 29,77
21611	Langerak	10	Mix (7:3)	225,6 $\pm$ 12,8	88,08 $\pm$ 16,72
21346 1-10	Smålands FV	10	Mix (6:4)	233,2 $\pm$ 19,9	79,48 $\pm$ 29,77
21617	Smålands FV	10	Mix (9:1)	225,6 $\pm$ 12,8	88,08 $\pm$ 16,72
21553	Stubbekøbing	10	F	248,6 $\pm$ 15,9	78,66 $\pm$ 13,26

11.2.3 Puljer af aborre

PrøveID	Station	n	Køn	Længde (mm)	Vægt (g)
21469 1-5	Bygholm	5	F	213 ± 9,4	154,7 ± 24,97
21588	Furesø	5	Mix (:2)	251 ± 10,5	218,62 ± 53,43
21590	Furesø	5	Mix (4:1)	180 ± 5,2	72,2 ± 8,82
21446 1-5	Haderslev dam	5	F	225 ± 13,7	230,8 ± 53,77
21705	Køge Å	4	Mix (2:3)	217 ± 18,9	125,525 ± 34,65
21333 1-5	Søbygård sø	5	mix (3:2)	171,6 ± 17,7	71,3 ± 25,01
21613	Søbygård sø	5	mix (3:2)	167,2 (157 – 190)	66,8 (51,8 – 91,2)
21707	Sortedamssø	3	F	187 ± 39,2	87,27 ± 53,25
21592	Utterslev mose	5	F	225 ± 13,7	230,8 ± 53,77

11.3 HBCDD data

Puljede prøver af muskel og rest fisk resultater LI%= lipid (Fedt) procent, TS%=tørstof procent, α -, β -, γ -, Σ HBCDD de individuelle HBCDD'er (HBCD anvendes ofte som forkortelse for HBCDD). Hel fisk værdierne er beregnet udfra formel 1 på basis af koncentrationerne og middelvægten af fiskemuskel og rest fisk. Værdier under detektionsgrænsen angivet som "<" og regnet som 0 ved beregning af hel fisk koncentrationer (beregnete værdier sat i kursiv).

11.3.1 Skrubber

Målte koncentrationer i skrubbe muskel og restfisk samt beregnet koncentration i hel fisk. Alle HBCDD-værdier i $\mu\text{g/kg}$ vådvægt. For hel fisk (beregnet): "-": beregning ikke mulig fordi stoffet ikke er fundet i hverken restfisk eller muskel. Røde tal: outlier γ -HBCDD og Σ HBCDD (se tekst), korrekte, men uforklarligt høje værdier der ikke kan anvendes til ratio beregning.

AU-ID	Station	Organ	LI%	TS%	α -HBCDD	β -HBCDD	γ -HBCDD	Σ HBCDD
21129	Agersø	muskel	0,57	17,3	0,0029	<0,0025	<0,0026	0,0029
21130	Agersø	rest fisk	1,33	22,2	0,0166	0,0128	0,6877	0,7171
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	1,29	21,9	0,0158	0,0120	0,6470	0,6749
21607	Agersø	muskel	0,55	16,4	0,0041	<0,0025	0,0042	0,0083
21608	Agersø	rest fisk	2,39	18,1	0,0075	<0,0036	0,0296	0,0371
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	2,29	18,0	0,0073	–	0,0282	0,0355
21127	Anholt	muskel	0,57	22,0	0,0026	<0,0024	<0,0025	0,0026
21128	Anholt	rest fisk	3,90	26,4	0,0049	<0,0038	0,0069	0,0118
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	3,66	26,1	0,0047	–	0,0064	0,0111
21605	Anholt	muskel	1,36	23,5	0,0034	<0,0025	0,0058	0,0092
21606	Anholt	rest fisk	4,09	29,2	0,0079	<0,0039	0,0104	0,0183
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	3,87	28,7	0,0075	–	0,0100	0,0176
21131	Bornholm	muskel	0,56	19,7	0,0051	<0,0024	<0,0024	0,0051
21132	Bornholm	rest fisk	4,70	25,1	0,0259	<0,0038	0,005	0,0309
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	4,42	24,7	0,0245	–	0,0047	0,0291
21331	Langerak	muskel	1,04	20,7	0,0033	<0,0024	0,0066	0,0099
21332	Langerak	rest fisk	3,90	25,4	0,0061	<0,004	0,0043	0,0104
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	3,50	24,8	0,0057	–	0,0046	0,0103
21344	Smålands FV	muskel	0,46	20,4	0,0026	<0,0024	<0,0025	0,0026
21345	Smålands FV	rest fisk	3,19	24,8	0,0041	<0,004	<0,0041	0,0041
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	2,89	24,3	0,0039	–	–	0,0039
21615	Smålands FV	muskel	1,16	19,4	<0,0025	<0,0025	<0,0026	0,0000
21616	Smålands FV	rest fisk	1,91	26,0	0,0048	<0,0041	<0,0042	0,0048
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	1,84	25,3	0,0043	–	–	0,0043
21555	Stubbekøbing	muskel	0,53	21,1	0,0062	<0,0028	<0,0059	0,0062
21556	Stubbekøbing	rest fisk	3,92	24,2	0,0582	0,0113	0,0119	0,0814
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	3,15	23,5	0,0464	0,0087	0,0092	0,0643
21557	Stubbekøbing	muskel	0,90	18,8	0,0107	<0,0028	<0,0057	0,0107
21558	Stubbekøbing	rest fisk	1,87	22,9	0,0132	<0,0038	0,0086	0,0218
	<i>Beregnet:</i>	hel fisk	1,69	22,1	0,0127	–	0,0070	0,0197

11.3.2 Ålekvalber

Målte koncentrationer i ålekvalbe muskel og rest fisk samt beregnet koncentration i hel. Alle HBCDD værdier i µg/kg vådvægt. For hel fisk (beregnet):"-": beregning ikke mulig fordi stereoisomeren ikke fundet i hverken rest fisk eller muskel.

AU-ID	Station	Organ	LI%	TS%	α-HBCDD	β-HBCDD	γ-HBCDD	ΣHBCDD
21266	Agersø 2005	muskel	0,95	20,4	0,0168	<0,0024	0,004	0,0208
21267	Agersø 2005	rest fisk	1,79	21,6	0,0632	<0,004	0,0057	0,0689
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>1,65</i>	<i>21,4</i>	<i>0,0554</i>	–	<i>0,0054</i>	<i>0,0608</i>
21609	Agersø 2007	muskel	0,86	18,0	0,0192	<0,0025	<0,0026	0,0192
21610	Agersø 2007	rest fisk	1,39	22,0	0,0617	<0,0039	<0,004	0,0617
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>1,26</i>	<i>21,1</i>	<i>0,0516</i>	–	–	<i>0,0516</i>
21559	Agersø 2022	muskel	1,28	20,8	0,0135	<0,003	0,009	0,0225
21560	Agersø 2022	rest fisk	3,13	22,5	0,0217	<0,0037	<0,0077	0,0217
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,60</i>	<i>22,0</i>	<i>0,0194</i>	–	–	<i>0,0219</i>
21561	Agersø 2022	muskel	1,66	19,9	0,0112	<0,0026	0,006	0,0172
21562	Agersø 2022	rest fisk	3,89	22,7	0,0237	<0,004	0,011	0,0347
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>3,18</i>	<i>21,8</i>	<i>0,0197</i>	–	<i>0,0094</i>	<i>0,0292</i>
21268	Karrebæk 2009	muskel	1,14	19,7	0,0393	<0,0024	<0,0025	0,0393
21269	Karrebæk 2009	rest fisk	3,57	20,3	0,1233	<0,0036	0,0046	0,1279
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>3,19</i>	<i>20,2</i>	<i>0,1102</i>	–	<i>0,0039</i>	<i>0,1141</i>
21329	Langerak	muskel	1,42	20,2	0,0055	<0,0023	<0,0023	0,0055
21330	Langerak	rest fisk	2,18	23,2	0,0126	<0,0038	<0,0039	0,0126
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>1,92</i>	<i>22,2</i>	<i>0,0102</i>	–	–	<i>0,0102</i>
21611	Langerak	muskel	1,03	21,2	0,0049	<0,0024	<0,0025	0,0049
21612	Langerak	rest fisk	2,63	22,3	0,0267	<0,004	0,0122	0,0389
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,13</i>	<i>22,0</i>	<i>0,0199</i>	–	<i>0,0084</i>	<i>0,0282</i>
21346	Smålands FV	muskel	1,02	17,9	0,0036	<0,0024	<0,0025	0,0036
21347	Smålands FV	rest fisk	4,63	25,6	0,016	<0,0038	<0,004	0,0160
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>3,39</i>	<i>22,9</i>	<i>0,0117</i>	–	–	<i>0,0117</i>
21617	Smålands FV	muskel	1,41	18,1	0,0047	<0,0024	<0,0025	0,0047
21618	Smålands FV	rest fisk	3,44	23,1	0,0134	<0,0038	<0,004	0,0134
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,80</i>	<i>21,5</i>	<i>0,0107</i>	–	–	<i>0,0107</i>
21553	Stubbekøbing	muskel	0,87	19,0	0,0091	<0,0028	<0,0059	0,0091
21554	Stubbekøbing	rest fisk	3,12	23,3	0,0270	<0,0041	<0,0084	0,0270
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,51</i>	<i>22,2</i>	<i>0,0222</i>	–	–	<i>0,0222</i>
21580	Kalvebod	muskel	0,36	18,3	0,0202	<0,0026	<0,0054	0,0202
21581	Kalvebod	rest fisk	1,14	22,1	0,0589	<0,0039	<0,008	0,0589
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>0,94</i>	<i>21,2</i>	<i>0,0490</i>	–	–	<i>0,0490</i>

11.3.3 Aborre

Målte koncentrationer i aborre muskel og restfisk samt beregnet koncentration i hel fisk. Alle HBCDD-værdier i µg/kg vådvægt. For hel fisk (beregnet): "–": beregning ikke mulig fordi stoffet ikke er fundet i hverken restfisk eller muskel.

AU-ID	Station	Organ	LI%	TS%	α–HBCDD	β–HBCDD	γ–HBCDD	ΣHBCDD
21469	Bygholm Sø	muskel	0,70	19,4	0,0038	<0,0024	<0,0025	0,0038
21470	Bygholm Sø	rest fisk	2,51	24,6	0,0429	<0,0042	0,0047	0,0476
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,18</i>	<i>23,7</i>	<i>0,0357</i>	–	<i>0,0038</i>	<i>0,0396</i>
21333	Søbygård Sø	muskel	0,65	19,0	0,0031	<0,0025	<0,0026	0,0031
21334	Søbygård Sø	rest fisk	1,95	25,4	0,0189	<0,0019	0,0048	0,0237
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>1,74</i>	<i>24,4</i>	<i>0,0163</i>	–	<i>0,0040</i>	<i>0,0203</i>
21613	Søbygård Sø	muskel	0,66	18,7	<0,0026	<0,0026	<0,0027	0,0000
21614	Søbygård Sø	rest fisk	2,18	25,9	0,0187	<0,004	0,0045	0,0232
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>1,99</i>	<i>25,0</i>	<i>0,0164</i>	–	<i>0,0039</i>	<i>0,0203</i>
21446	Haderslev Dam	muskel	0,73	17,7	0,0033	<0,0024	<0,0025	0,0033
21447	Haderslev Dam	rest fisk	3,58	24,9	0,0279	0,0042	0,1082	0,1403
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,88</i>	<i>23,2</i>	<i>0,0219</i>	<i>0,0032</i>	<i>0,0819</i>	<i>0,1070</i>
21588	Furesø	Muskel	0,26	19,6	0,0193	<0,0026	<0,0053	0,0193
21589	Furesø	rest fisk	3,29	31,9	0,2431	0,0051	0,0142	0,2624
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,45</i>	<i>28,5</i>	<i>0,1815</i>	<i>0,0037</i>	<i>0,0103</i>	<i>0,1954</i>
21590	Furesø	muskel	0,22	19,6	0,0244	0,0038	0,0173	0,0455
21591	Furesø	rest fisk	1,39	28,4	0,1648	<0,0039	<0,0081	0,1648
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>1,10</i>	<i>26,2</i>	<i>0,1297</i>	–	–	<i>0,1350</i>
21592	Utterslev mose	muskel	0,23	19,4	0,0078	<0,0026	<0,0054	0,0078
21593	Utterslev mose	rest fisk	0,90	27,7	0,0179	<0,0039	<0,008	0,0179
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>0,74</i>	<i>25,7</i>	<i>0,0154</i>	–	–	<i>0,0154</i>
21705	Køge Å	muskel	0,48	21,1	0,0124	<0,0024	<0,005	0,0124
21706	Køge Å	rest fisk	3,30	28,0	0,1262	<0,002	0,0088	0,1350
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,75</i>	<i>26,7</i>	<i>0,1041</i>	–	<i>0,0071</i>	<i>0,1112</i>
21707	Sortedamssø	muskel	0,72	20,0	0,0101	<0,0024	<0,005	0,0101
21708	Sortedamssø	rest fisk	2,49	25,9	0,1004	<0,0039	<0,0081	0,1004
	<i>Beregnet:</i>	<i>hel fisk</i>	<i>2,11</i>	<i>24,7</i>	<i>0,0812</i>	–	–	<i>0,0812</i>

11.4 Ln-transformation vs linear regression i normal rummet

De anbefalede ratioer beregnet via formel 3 og 4 er baseret på lineær regression i "normal" rummet, dvs. målte koncentrationer i $\mu\text{g/kg}$ i organerne.

Anvendes Bevelhim (1997) er anbefalingen at ln-transformere data og så tage et geometrisk gennemsnit af koncentrationerne (d , formel 7). For at undgå negative værdier omregnes alle koncentrationer først til ng/kg ved at gange med 1000 før deres tages naturlig logaritme. Denne gennemsnits difference d kan så transformeres tilbage til normal rummet som $\text{ratio} = e^{-d}$ (formel 8), og sammenlignes med ratioerne fra de lineære regressioner. Der er ikke nogen triviell måde at gennemføre en lineær regression i det ln-transformerede rum, og så på tilsvarende konvertere tilbage til ratioen i normalrummet.

Som det fremgår bliver usikkerheden væsentligt større i $\ln(\text{ng/kg VV})$ rummet, og alle resultaterne for $\text{ratio} = a$ ligger indenfor usikkerheden på $\text{Ratio} = e^{-d}$

Art	lineær regression (Tabel 7.2)		middelværdi $\ln(\text{ng/kg vv})$	
	Ratio= a	stdev a	Ratio = e^{-d}	$e^{-\text{stdev}}$
Skrubber α -HBCDD	2,79	$\pm 0,84$	2,40	$\pm 1,99$
Ålekvabber α -HBCDD	2,65	$\pm 0,14$	2,17	$\pm 1,46$
Aborre α -HBCDD	6,94	$\pm 0,76$	5,94	$\pm 1,73$
Skrubber Σ HBCDD	3,06	$\pm 0,93$	2,81	$\pm 2,27$
Ålekvabber Σ HBCDD	2,46	$\pm 0,24$	2,11	$\pm 1,73$
Aborre Σ HBCDD	4,49	$\pm 1,19$	7,14	$\pm 2,43$
Med resultater <DG sat til $\frac{1}{2} \times \text{KG}$ (0,004 $\mu\text{g/kg}$)				
Skrubber Σ HBCDD	1,98	$\pm 0,41$	2,22	$\pm 2,00$
Ålekvabber Σ HBCDD	2,08	$\pm 0,16$	2,17	$\pm 1,49$

11.5 Anvendte forkortelser

De anvendte forkortelser og kort forklaring på dem er angivet i dette anneks

Forkortelse	Betydning
CAS	Chemical Abstracts Service, system til entydig navngivning af kemikalier
DG	Detektionsgrænsen, laveste målbare koncentration der giver et signifikant signal, forskelligt fra nul. I defineret som 3x standard afvigelsen (95% konfidensgrænse) på en blind eller lav prøve (analysekvalitetsbekendtgørelsen).
EQS	Environmental Quality Standard, på dansk miljøkvalitetskrav
EU	Europæiske Union
F	Fiske køn - "Female", hun
HBCDD	HexaBromoCycloDoDecan, en bromeret flammehæmmer med en alifatisk ring af 12 C-atomer (cyclododecan) og 6 brom atomer koblet på i en række forskellige konfigurationer, kaldet stereoisomere. I litteraturen benævnes den nogle gange kun HBCD
HELCOM	HELSinki konventionen (regional Østersø konvention, www.helcom.fi)
ICES	International Council for the Exploration of the Sea. Internationale havforskningsråd, der fungerer som datacenter for OSPAR og HELCOM og hvortil alle danske data indrapporteres
KG	Kvantifikationsgrænsen, laveste koncentration hvor resultatet har en usikkerhed der kan anvendes i EU lovgivningssammenhæng. Sættes til 10 gange standard afvigelsen på en blind/lav prøve (analysekvalitetsbekendtgørelsen).
ln(x)	Den naturlige logaritme til x, defineret ud fra grundtal e =2,71828.... (ln(e) = 1)
LW	Lipid vægt (resultater angivet på lipid vægt) Lipid % = fedtindhold
M	Fiske køn - "Male", han (et bogstavs forkortelsen virker ikke på dansk)

NOVANA	National Overvågnings program af VAndmiljø og Natur
OSPAR	OSlo-PARis konventionen (regionale Nordsø konvention, www.ospar.org)
PFOS	Perfluoroktansulfonsyre, det mest anvendte polyfluorerede stof og det eneste der indtil 2023 er fastsat EQS-værdi for
QS	Quality Standard, baggrundsværdierne for EQS, fastlægges for fx toprovdyr, menneskers fødeindtag og de laveste værdier vælges til EQS
Std.afv.	Standard afvigelsen – statistisk usikkerhed med samme enhed som måleværdien. 2x standard afvigelsen giver 95% konfidensinterval hvis måleværdierne er normal-fordelte
TS	Tørstof (målt i tørret form, værdier højere end i vådvægt)
vv	Vådvægt (målt i foreliggende form)

OMREGNING AF INDHOLD AF HBCDD MELLEM MUSKEL OG HELE FISK

Fordelingen af hexabromcyclododecan (HBCDD)-indholdet i muskel og hele fisk er undersøgt for et antal arter af fisk fra danske marine og ferskvands-områder, og litteratur er gennemgået for HBCDD fordeling mellem muskel og hele fisk. Efterfølgende er der gennemgang af anvendelsen af fordelingsfaktorerne til vurdering af resultater i forhold til EU-fastsatte miljøkvalitetskrav (EQS) for biota, samt hvornår det er relevant at konvertere fra muskelkoncentration til hele fisk for sammenligning med EQS grænseværdien. Resultaterne viser, at der kan anvendes omregningsfaktorer mellem 2 og 4 afhængig af om det er marine eller ferskvandsfisk, i overensstemmelse med andre undersøgelser. Ved lipidnormalisering er koncentrationerne sammenlignelige indenfor 30%. Der er generelt ikke koncentrationer i danske fisk der giver anledning til bekymring i forhold til EQS grænseværdien selvom der omregnes, idet den højeste koncentration i hele fisk er fundet til under 1 µg/kg i forhold til det nuværende miljøkvalitetskrav på 167 µg/kg. Der er stillet forslag om at sænke EQS grænseværdien til 3,5 µg/kg i en revision af vandrammedirektivets EQS annex I.

