



POTENTIALE FOR ANVENDELSE AF KRABBER I NOVANA TIL OVERVÅGNING AF MILJØFARLIGE STOFFER

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 282

2023



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

POTENTIALE FOR ANVENDELSE AF KRABBER I NOVANA TIL OVERVÅGNING AF MILJØFARLIGE STOFFER

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 282

2023

Martin M. Larsen
Zhanna Tairova
Helle Buur
Rossana Bossi
Katrin Vorkamp

Aarhus Universitet, Institut for Ecoscience



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer:	Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 282
Kategori:	Rådgivningsrapporter
Titel:	Potentiale for anvendelse af krabber i NOVANA til overvågning af miljøfarlige stoffer
Forfattere: Institution:	Martin M. Larsen, Zhanna Tairova, Helle Buur, Rossana Bossi, Katrin Vorkamp Aarhus Universitet, Institut for Ecoscience
Udgiver: URL:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi © http://dce.au.dk
Udgivelsesår: Redaktion afsluttet:	Oktober 2023 Oktober 2023
Faglig kommentering: Kvalitetssikring, DCE: Sproglig kvalitetssikring:	Jørgen L. S. Hansen Iben Boutrup Kongsfelt Charlotte Hviid
Ekstern kommentering:	Kommentarerne findes her: http://dce2.au.dk/pub/komm/TR282_komm.pdf
Finansiel støtte:	Miljøstyrelsen
Bedes citeret:	Larsen, M.M., Tairova Z, Buur, H., Bossi, R. & Vorkamp, K. 2023. Potentiale for anvendelse af krabber i NOVANA til overvågning af miljøfarlige stoffer. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 63 s. - Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 282
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	Projektet undersøger muligheden for at anvende krabber i stedet for fisk til overvågning af miljøfarlige stoffer i NOVANA programmet. Et litteraturstudie viser, at de fleste parametre kan analyseres fornuftigt i krabber, men organvalget er ikke trivielt. Der er indsamlet krabber fra 6 lokaliteter af forskellig forventet forureningsgrad, som er analyseret for metaller, organotin (TBT), per- og polyfluoralkylstoffer (PFAS), (PCB'er), udvalgte klorerede pesticider, bromerede flammehæmmere og dioxiner/furaner. For PCB'erne, dioxiner/furaner og de bromerede flammehæmmere ser det, med det begrænsede antal prøver, ud til, at der kan etableres en (lineær) korrelation mellem koncentrationer i krabbe bløddele og fiskemuskel fra ålekvabber, mens der er mindre sammenhæng for de fleste metaller. For mange af de stoffer der indgår i NOVANA for fisk, ser det altså ud til, at strandkrabber kan være en alternativ monitoringsorganisme, selvom strandkrabber ikke endnu indgår i andre landes vandramme- eller regionale overvågningsprogrammer.
Emneord:	NOVANA, miljøkvalitetskrav, strandkrabber
Illustrationer: Foto forside:	Martin M. Larsen Strandkrabbe på vagt ved Hatter Barn 2014, Karsten Dahl med Nikon D810
ISBN: ISSN (elektronisk):	978-87-7156-799-1 2244-9991
Sideantal:	63

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	5
Summary	7
1 Baggrund og indhold	9
2 Krav til en god monitoringsorganisme - litteraturstudie	11
2.1 Strandkrabbers biologi og økologi	12
2.2 Økotoxikologi	14
2.3 Eksisterende grænseværdier	16
2.4 Måling af MFS og biologiske effekter i krabber	17
2.5 Tjærestoffer (PAH'er)	22
2.6 Konklusioner på litteratur studie	28
3 Udvælgelse af stationer og organer	30
3.1 Udvælgelse af organer	30
3.2 Protokol for prøvetagning og analyse	31
4 Resultater	34
4.1 Støtteparametre	34
4.2 Organotin forbindelser (TBT)	35
4.3 Metaller	36
4.4 Fluorerede forbindelser (PFAS)	37
4.5 Dioxiner og furaner	37
4.6 Bromerede flammehæmmere (PBDE'er)	38
4.7 Klorerede pesticider	38
4.8 Polyklorerede biphenyler (PCB'er)	39
5 Omregningsfaktorer krabber – fisk	40
5.1 Strandkrabbe versus fiske koncentrationer af metaller	40
5.2 Strandkrabbe versus fiske koncentrationer af klorerede og bromerede stoffer	42
6 Konklusion	50
7 Referencer	52
8 Appendiks	56
8.1 Analyseresultater	56

Forord

Den marine del af overvågningsprogrammet for national overvågning af vand og natur (NOVANA) har siden etableringen i 1998 omfattet analyser af miljøfarlige stoffer i sediment, muslinger og fisk, som de matricer, der anbefales i OSPAR, HELCOM og senere EU's vandrammedirektiv. Af forskellige årsager er det blevet sværere og sværere at fange fisk, ligesom der fra de oprindelige to arter af fladfisk (skrubber og rødspætter) er tilføjet ålekvabber og sortmundet kutling for at kunne gøre programmet landsdækkende.

Strandkrabber (*Carcinus maenas*) findes i hele Danmark og er relativt nemme at fange med ruser og madding (eller de eventuelle fisk, der går i rusen), de er normalt meget talrige og robuste under fangsten. Miljøstyrelsen har derfor ønsket af få undersøgt muligheden for at bruge strandkrabber i stedet for fisk til analysen af miljøfarlige stoffer i NOVANA programmet.

Første del af denne rapport handler om anvendelsen af strandkrabber som monitoringsorganisme, som beskrevet i forhold til EU's guideline for vandrammedirektivs monitorering, og hvor fordele og ulemper ved anvendelser af krabber er diskuteret. Den største udfordring ved skifte til strandkrabber frem for fisk er anvendelsen af miljøkvalitetskrav, som fortrinsvis er fastsat for fisk. Det betyder, at der skal etableres omregningsfaktorer. I anden del af rapporten gives der derfor en foreløbig vurdering af, om det er muligt at etablere omregningsfaktorer mellem strandkrabber og fisk, fortrinsvis ålekvabber. Til dette formål gennemgås den praktiske del af prøvetagning og dissektion, og der analyseres krabbepøver og sammenlignes med prøver af fisk taget på de samme stationer.

Dette projekt er finansieret af Miljøstyrelsen med titlen "Potentiale for anvendelse af strandkrabber i NOVANA", projektnummer 2022 - 41697.

Sammenfatning

Strandkrabber findes i alle danske kystnære områder, er nemme at indsamle og ser ud til at overholde de 9 krav der stilles i EU's vejledning no 25 for biota overvågning af bentiske arter (EU, 2010; kapitel 6.2.2). Der er en sammenhæng mellem koncentrationer i strandkrabber og det omgivne miljø, strandkrabber spises af rovdyr, akkumulerer miljøfarlige stoffer og er stationære, flerårige og meget udbredte ud til 6-10 m vanddybder. Samtidig er strandkrabber store nok til at give nok materiale til analyse ved at pulje ~20 individer fra hver station, er hårdfør og nem at indsamle og identificere, herudover er det nemt at skelne køn, skalskifte status og parasitter, der potentielt kan påvirke optaget af miljøfarlige stoffer. Den er også almindelig i de fleste lande omkring Nordsøen, men udbredelsen stopper i den vestlige del af Østersøen, så den er sjælden i kystvandene omkring Bornholm pga. den lavere salinitet.

For at sikre nok prøvemateriale og et materiale der giver mening at sammenligne med MKK værdier baseret på beskyttelse af toprovdyr, foreslås det at anvende alle bløddele fra strandkrabber til et eventuelt overvågningsprogram (kapitel 3). Strandkrabber bør indsamles i samme periode som fisk indsamles i det nuværende NOVANA program (oktober-november) og ved udvælgelse til analyse skal det sikres, at det er hanner af en passende størrelse (ca. 5 cm) med fuldt gennemført skalskifte og uden parasitter der anvendes til samleprøver på hver station.

Koncentrationerne af miljøfarlige stoffer i strandkrabbe bløddele ligger generelt over middelinholdet i fisk fanget i NOVANA regi, og med koncentrationer lige under 90 % percentilen af koncentrationer der findes i NOVANA fisk- og muslingeundersøgelser (kapitel 4). For Klorerede og bromerede miljøfarlige stoffer indikerer parallel undersøgelse af ålekvabbe muskel og strandkrabbe bløddele (n=4) en korrelation mellem koncentrationerne (kapitel 5), dog - drevet mest af de høje koncentrationer fundet ved Kalvebod udfor Hvidovre Havn. Flere sammenlignende prøver er nødvendige, for at fastslå om der kan laves en lineær korrelation mellem fisk og strandkrabber så de eksisterende MKK værdier, der fortrinsvis gælder for fisk og muslinger, kan anvendes direkte eller skal omregnes for at kunne anvendes til kontrol overvågning i vandramme- og havstrategidirektiv sammenhæng. For metallerne viste kviksølv en god korrelation mellem strandkrabbe bløddele og ålekvabbe muskel (n=6), men kun nikkel og chrom udviste herudover positiv korrelation, hvorimod bly, cadmium, arsen, kobber og zink viste negativ eller ingen udvikling ved sammenligning mellem koncentrationer i ålekvabbe muskel og strandkrabbe bløddele. I det nuværende NOVANA program analyseres kun kviksølv i fisk, de øvrige metaller i muslinger. For de fluorerede forbindelser findes lavere koncentrationer end i fiskelever, og for de fleste er koncentrationen lavere end detektionsgrænsen. PFOS koncentrationer i fiskemuskel er en faktor 5-10 lavere end i fiskelever, men selv med en faktor 10 er krabberne lavere end forventet i fiskemuskel, og vil derfor ikke være en god indikator organisme for PFOS og andre fluorerede forbindelser. Det kunne være en mulighed at anvende hepatopancreas til videreførelse af målinger af PFOS i fiskelever prøverne, men det er ikke undersøgt i denne rapport.

Anvendelse af strandkrabber åbner også for mange biologiske effekt undersøgelser, som i flere tilfælde er dokumenteret lænket til generelle effekter af

miljøfarlige stoffer eller specifikke påvirkninger med stofgrupper som metaller og tjærestoffer (polyaromatiske hydrokationer, PAH). Biologiske effekter kan anvendes til at give et generelt indtryk af sundhedstilstanden, som kan bruges som en markør for, om der er potentielle miljøfarlige forureninger, som ikke fanges med den traditionelle overvågning af specifikke stoffer.

Der er mange indikationer på, at strandkrabber kan anvendes som monitoringsorganisme i stedet for eller som supplement til det eksisterende fiske overvågningsprogram, især for de klassiske parametre som klorerede biphenyler, dioxin og furaner hvor koncentrationerne formodentligt vil være højere i strandkrabbe bløddele end i den nuværende fiskemuskel overvågning, og for kviksølv og bromerede flammehæmmere, hvor koncentrationerne nok vil være lidt lavere end i det nuværende NOVANA program. For fluorerede forbindelser (især PFOS) vil strandkrabber give flere resultater under detektionsgrænsen end de nuværende målinger i fiskelever.

Summary

As it is becoming more and more difficult to catch fish and invasive species are taking over from native species, alternatives for monitoring of hazardous substances in coastal areas are required and, in this light, the Danish shore crab or common littoral crab (*Carcinus maenas*) was investigated as a potential monitoring organism for the national monitoring program (NOVANA) for hazardous substances in the marine environment.

Distribution and Ecology

The common littoral crab is widespread and native in the western Baltic Sea and North Sea, but as the only Danish monitoring area it is not common around the island of Bornholm. Common littoral crabs are also found in America, Australia and South Africa, but are considered an invasive species. The common littoral crab can be found down to 10 meters, but is most common at 6-7 m. It is mainly found in areas protected from wave actions, and mainly in eelgrass meadows or stone reefs. The common littoral crab is usually found the same locations as eelpouts and Gobies used in the National Monitoring program for the marine area (NOVANA) and stay in the same area, albeit with a mobility of up to 2 km in 6 hours. The common littoral crab can live up to 5 to 7 years and size varies, but in Danish waters their maximum size is 7 to 9 cm for males and 6 cm for females. The young crabs are herbivores, but at approximately 4 cm, they turn carnivorous and end up at trophic level 3-3.5 when reaching adulthood. This is around the same trophic level as currently used fish species.

Biological effects and metabolism of hazardous substances

The common littoral crab hepatopancreas (brown meat) is the organ that ensures uptake of food, by has a metabolism system that can “detoxify” by excretion of some hazardous substances upon exposure from food, sediment, and water intake, particularly concentrating fat-soluble substances in the brown meat (hepatopancreas). The enzymatic system can metabolize some organic pollutants, while e.g. metallothionein (an intracellular metal regulation protein) system in crabs was shown to be induced by several metals. The efficiency of the metabolism with regard to detoxification is generally better than mussels but not as good as fish.

Indications for use of common littoral crab for monitoring

The common littoral crab all the nine points in EU Guideline 25 for biota monitoring of benthic species (EU, 2010; chapter 6.2.2):

- There is a coupling between concentration in the common littoral crab and the surrounding environment;
- It is being a food source for predators, not so much by humans;
- It is accumulating contaminants;
- The common littoral crab is quite sedentary, and not farmed anywhere in Denmark;
- The common littoral crab is widespread and abundant;

- It is long-lived with at least 5 years lifespan;
- After maturity it is big enough to yield sufficient tissue for analysis when pooling 10 or more individuals;
- It is very easy to catch and transport;
- It is very easy to identify.

The species is also abundant in most of the North Sea, so could also

Organs to measure

Food safety limit values and EQS values for human health all disregard the hepatopancreas (brown meat) and focus on either muscle tissue or soft parts except the hepatopancreas. For secondary poisoning EQS values, the whole organism (soft parts including hepatopancreas) is considered.

Collecting common littoral crabs around 5 cm size ensures mature and carnivorous crabs, ~20 crabs contains enough soft tissue to perform analysis of the normal NOVANA parameters in fish and mussels. Analysis of soft tissue demonstrated that metals, PAH, PCB, BDE and dioxin/furans can be measured in the common littoral crab, mostly at the same or higher levels as for fish or mussels for PAH. PFAS substances was the only substance group where concentrations were mostly below detection limits, and lower than in fish liver.

Conclusions

The common littoral crab has the potential to be a good monitoring species in the sense that it is omnipresent in shore areas around Denmark and concentrates most hazardous substances in its soft tissues. Some substances will not be measurable due to fast metabolism, and some metals can be lost during the shell-change operation, so as for fish, confounding factors can be minimized by sampling narrow size classes and same sex-crabs in a specific time frame. The common littoral crab fulfils all nine criteria set out in EU Guidance number 25 (EU, 2010) for being a monitoring organism in the EU water framework directive, but the biota EQS values are currently developed for a small number of parameters and, mainly, fish and shellfish species. To use the EQS values, it is therefore necessary to develop conversion factors between the EQS target species and common littoral crabs before accepting them as monitoring organisms at par with fish and shellfish.

Concentration levels will probably be much smaller if measured excluding the brown meat, as this is very lipid rich and therefore tends to attract lipophilic organic pollutants. For comparison with EQS based on secondary poisoning, brown meat should be included, whereas EQS based on human consumption should be measured without the brown meat. For general monitoring and time trend analysis, we recommend that the brown meat should be included, as it has been in this report.

The crabs offer several opportunities for measuring biological effects, to either corroborate findings of specific contaminant concentrations (e.g. PAH and metals) with effects on organisms or as a general indicator of biological health that could point to other kinds of hazardous substances not included in the current chemical monitoring NOVANA program.

1 Baggrund og indhold

I det nationale overvågningsprogram for vandmiljø og natur (NOVANA) måles en række miljøfarlige forurenende stoffer i fisk, men der har været stigende problemer med at fange fisk. Der er op til fire forskellige arter, som indgår afhængig af lokaliteten: fladfisk som rødspætter (*Pleuronectes platessa*) og skrubber (*Platichthys flesus*) i de mere åbne farvande, og ålekvabber (*Zoarces viviparus*) i brakvandsfjordene i Østersøen, fortrinsvis fra Bælthavet og Øresund og indefter i Østersøen. I mange områder er ålekvabben dog fortrængt af den invasive art sortmundet kutling (*Neogobius melanostomus*), som derfor anvendes som alternativ til ålekvabber.

Der er stor forskel på leverstørrelsen i ålekvabber og sortmundet kutling samt indikationer på artsforskelle i bioakkumulering af nogle stoffer i de fire arter, der pt. anvendes i det marine NOVANA program. Samtidig er der problemer med at fange fisk i det hele taget, således er det i 2020 til 2022 kun lykkedes at skaffe fisk fra op til 25 % af de planlagte stationer. Denne rapport skal afklare, om strandkrabber (*Carcinus maenas*) kan anvendes som alternativ til især ålekvabber og sortmunde kutlinger. Dette projekt er gennemført i to faser; først et litteraturstudie af tidligere anvendelser af krabber til måling af miljøfarlige stoffer (MFS) (kapitel 4), og derefter udvælgelse af stationer og stofgrupper til en sammenligning af indholdet i krabber med NOVANA-resultater for fisk for udvalgte stationer med henblik på at vurdere muligheden for omregning mellem krabber og fisk.

Litteraturstudiet skal fastlægge en protokol for håndtering og dissektion af krabber, hvilke stoffer der opkoncentreres i krabber og forventede prøvemængder for at kunne gennemføre programmer, der modsvarer analyserne i fisk.

Efter fastlæggelse af protokollen udtages parallelt prøver til analyser af fisk og strandkrabber på aftalte stationer. Det foregår i forbindelse med NOVANA prøvetagning eller prøvetagning af fisk til andre omregningsprojekter.

Strandkrabberne dissekeres og analyseres for de parametre, der er aftalt, og resultaterne sammenlignes med resultaterne fra fiskeanalyserne. Teorien for omregning mellem trofiske niveauer af krabber og fisk gennemgås og anvendes til at kontrollere, om krabber kan give samme information som fiskeanalyser. Der udtages så vidt muligt prøver med stort span af resultater fra forventet forurenede stationer og baggrundsstationer. Mulige modeller for omregning undersøges.

Alle analyseresultater lægges i VanDa.

Rapporten vil lægge vægt på:

- En gennemgang af litteraturen for analyse af krabber og krabbers anvendelse i overvågning.
- Protokol for prøvetagning og dissektion af strandkrabber, valg af stationer og analyseparametre.
- Præsentation af analyseresultater for krabber og fisk fra de samme områder.

- En gennemgang af de potentielle omregningsfaktorer mellem krabber og fisk.
- Konklusioner på potentialet for anvendelse af krabber som erstatning/supplement til fisk.

2 Krav til en god monitoringsorganisme - litteraturstudie

Der er en række betingelser, der skal være opfyldt, for at en organisme er anvendelig som overvågningsorganisme.

OSPAR og HELCOM opstillede ret tidligt kriterier for, hvilke organismer der var egnede til overvågning af MFS, inklusiv generel tilgængelighed i hele konventionsområdet. Med EU's vandrammedirektiv blev det formaliseret i den tekniske anvisning guidance no 25 (EU, 2010) om overvågning af bentos (6.2.2). EU er for stort et område til, at man kan forvente at finde de samme organismer i hele området, hvorfor der opstilles ni kriterier for anvendeligheden:

- 1) Der skal være sammenhæng mellem koncentrationen i organismen og det omgivne miljø.
- 2) Organismen skal være potentiel fødekilde for rovdyr eller mennesker.
- 3) Arten skal akkumulere kontaminanter.
- 4) Arten skal være stationær (migrerende arter skal undgås), og skal repræsentere lokale forhold.
- 5) Arten skal være udbredt og forekomme i overflod.
- 6) Arten skal være flerårig, så flere årsklasser kan prøvetages, hvis det ønskes.
- 7) Arten skal være stor nok til, at der er tilstrækkeligt prøvemateriale til at gennemføre analyserne.
- 8) Arten skal være nem at indsamle og hårdfør nok til at overleve under ugunstige forhold.
- 9) Arten skal være nem at identificere.

Herudover foreskrives, at man, hvis der analyseres flere arter, vælger arter fra forskellige trofiske niveauer. Strandkrabben opfylder de fleste af de 9 kriterier for danske farvande (hjemmehørende, meget udbredt og kendt af alle fiskere). De fleste kriterier passer med strandkrabbernes biologi og økologi (kapitel 2.1), imens kriterierne 1, 3 og 7 forsøges afdækket ved litteraturstudiet af målinger i krabber (kapitel .4) og parallelle analyser med NOVANA prøver (kapitel 5). Omsætningen (kriterie 1 og 3) og robustheden over for miljøfremmede stoffer (kriterie 8) belyses med biologiske effekter (kapitel 2.2).

Trods opfyldelsen af kriterierne for krabber anbefaler "guidance document no 25" kun fisk og muslinger (*Mytilus spp*), alternativt lokale østers, kammuslinger eller andre muslinger.

Det nuværende NOVANA program for marine fisk er i god overensstemmelse med "guidance document no 25" samt OSPAR og HELCOM's overvågningsstrategi (i Nordsøen fortrinsvis rødspætter og skrubber, i Østersøen fortrinsvis ålekvabber og sild (*Clupea harengus*)). De nuværende anbefalinger i OSPAR og HELCOM anbefalinger blev fastlagt i 1992, baseret på erfaringerne fra Bonn, Oslo, Paris og Østersøkonventioner siden starten af 1970'erne.

For at anvende strandkrabber til overvågningen skal sammenhængen mellem koncentrationer i fisk eller muslinger og strandkrabber fastlægges, så der kan omregnes mellem de forskellige arter.

2.1 Strandkrabbers biologi og økologi

Strandkrabben er den mest almindelige krabbe langs de europæiske kyster. Strandkrabbens naturlige udbredelsesområde er langs den nordatlantiske atlantehavskyst, fra det nordlige Afrika til Norge, samt Storbritannien og Island. Strandkrabben forekommer langs alle danske kyster, med undtagelse af Bornholm, hvor den kun sjældent optræder, hvilket sandsynligvis skyldes den lave salinitet.

Strandkrabben har bredt sig til andre steder i verden, hvor den optræder invasivt. Beskrivelsen her tager udgangspunkt i karakteristika hos den oprindelige europæiske population.

Strandkrabben optræder i mange forskellige habitater, som bl.a. havne og kystnære områder der er ferskvandspåvirkede. Den foretrækker dog bølgebeskyttede områder, da den på eksponerede steder er udsat og mangler substrat, den kan klynge sig til. Såvel voksne som juvenile krabber foretrækker habitater med stor kompleksitet som ålegræsenge og hårdt substrat. Voksne krabber kan fouragere over et større område og bevæge sig op til 2 km på 6 timer, og man træffer dem i dybder ned til 10 m, men de er mere almindelige på 6-7 m. Visse steder migrerer arten ud på dybere og varmere vand om vinteren, typisk når temperaturen falder til under 8 grader, men andre steder forbliver strandkrabben tilsyneladende på det lave vand, selvom dødeligheden stiger, sandsynligvis som følge af lavere minimumstemperaturer i det lave vand. Levevisen svarer til de fiskearter, der for nuværende anvendes, som fx ålekvabber (Carl & Møller, 2019a), som er meget lokale og har kunnet adskilles mellem inder- og yderfjorde i danske farvande tidligere, og sortmundet kutling og skrubber, der også normalt er stedfaste, men trækker ud på dybere vand om vinteren (Carl & Møller, 2019b, c).

Strandkrabber er opportunistiske omnivore, der primært æder detritus og meiofauna som juvenile, men med alderen og størrelse bliver mere carnivore. Fødevalget varierer bl.a. med sæson, habitatsamfundets sammensætning, størrelse af byttedyr, tilgængeligheden af bytte samt krabbens "energibudget". Strandkrabben kan overleve i op til 3 måneder uden føde. Der er fundet bevis for, at krabben som minimum æder fra 158 forskellige slægter, men har en stor præference for mollusker som snegle og muslinger. Strandkrabben er dermed trofisk niveau 3 som voksen. Isotop ratioen af $\delta^{15}\text{N}$ kan anvendes til at afgøre en organismes trofiske niveau, og en tommelfingerregel er at hvert trofisk niveau giver tilvækst på $3,4\text{‰}$ $\delta^{15}\text{N}$. Baeta et al. (2006) så på N og C isotopratioer i strandkrabber og fandt $\delta^{15}\text{N}$ på $12,1 \pm 0,2\text{‰}$ og $\delta^{13}\text{C}$ $-16,4 \pm 0,3\text{‰}$ svarende til trofisk niveau 3,2-3,5 for Mondego bugten i Portugal under antagelse af at *Cerastoderma edule* og *Mytilus galaprovincialis* er trofisk niveau 2 (målt til $\delta^{15}\text{N}$ på $7,8 \pm 0,3\text{‰}$ hhv. $7,2 \pm 0,3\text{‰}$). I et nyere studie af Boaziz et al.

(2021) i Canche bugten i den Engelske Kanal findes et trofisk niveau omkring 3 ud fra $\delta^{15}\text{N}$ af strandkrabber på 11.6 – 12.3‰ forskellige steder i bugten. Der ses ingen forskelle i hanner og hunners fouragering, så de betragtes som værende økologisk ækvivalente. Studier fra Vadehavet viser, at yngre strandkrabber her foretrækker hjertemusling, *Cerastoderme edule*, frem for al anden føde.

Miljøkvalitetskrav (Environmental Quality Standards, EQS værdier, på engelsk) fastlægges normalt i forhold til toprovdyr på trofisk niveau 4, dvs. monitoring skal foretages af trofisk niveau 3 for at beskytte toprovdyr jævnfør den tekniske anvisning guidance document no 27 (EU, 2018). Dette stemmer overens med både de nuværende fiskearter og strandkrabbers trofiske niveau. Sideløbende fastsættes EQS_{HH} for beskyttelse af mennesker, og hvis denne er lavere bruges denne som EQS for biota (fx for bromerede flammehæmmere). Generelt gælder EQS for toprovdyr for hele byttedyr, hvorimod EQS for fødevarer gælder for muskler eller bløddele som spises af mennesker.

Strandkrabben er selv føde for en bred vifte af dyr som fisk, fugle og krebsdyr, og ikke mindst er kannibalisme blandt strandkrabber meget almindeligt.

Den forventede levetid for strandkrabber er 5-7 år. Maximum størrelser, der er observeret i de danske farvande, varierer for hanner imellem 71 mm (Kattegat) og 92 mm (Isefjord). Hunner er generelt lidt mindre, og her er der i Kattegat fundet en maksimum størrelse på 62 mm. De forventes at være carnivore fra omkring 40 mm.

Strandkrabber kan være bærer af en lang række patogener som fx bakterier, vira, nemertiner og trematoder. Den mest kendte er krebsdyr parasitten *Sacculina carcini*, som bevirker, at krabben bliver infertil og ikke kan skifte skjold. Man vurderer, at ca. 16 % af de europæiske strandkrabber er inficerede med denne parasit. Parasitten kan nemt identificeres som et vedhæng bagtil på bugen af krabberne. Inficerede krabber bør kasseres og ikke indgå i puljen af prøver til overvågning.

Strandkrabben kan tolerere meget forskellige temperaturer og kan tilpasse sig fysiologisk til det omgivende miljø. Strandkrabben kan i kortere tid overleve temperaturudsving imellem 0-35°C. Den maksimale temperatur for formering er 26°C, og for udvikling af æg er den 18°C. Der kræves minimum 10°C for vækst, og for at strandkrabben tager føde til sig, skal temperaturen være mindst 7°C. Larverne kan tåle større temperaturudsving end voksne strandkrabber, og udvikling fra larver til det stadie, hvor de betragtes som adulte, er også temperaturafhængig. Det tager 62 dage ved 12°C, men kun 32 dage ved 18°C.

Strandkrabben er også euryhalin. Der er rapporteret om meget forskellige minimumskrav til salinitet for, at de voksne krabber "trives" - 11‰, 9‰, 5‰ og 4‰. Det indikerer en stor grad af mulighed for lokal tilpasning igennem de forskellige livsfasen.

Som andre krebsdyr med et exoskelet vokser krabben ved at skifte skjold. I løbet af strandkrabbens livscyklus skifter den skjold 18 gange - 4 gange i larvestadiet og 14 gange senere. Man mener, at skjoldskifte sker igennem hele året, dog muligvis i perioden februar til oktober hos den oprindelige europæiske population. Skjoldskiftet er alders- og temperaturafhængigt. Indholdet af

organiske stoffer i skjoldet forventes at være lavt, men nogle metaller kan forventes at opkoncentreres i skjoldet, fortrinsvis jern, mangan og kobolt (se afsnit 2.4.1), og indholdet i bløddelene vil derfor kunne være påvirket under skjolddannelse. Der skal kun udtages strandkrabber med fast skjold til overvågningsprogrammet for at undgå ændringer i bløddelskoncentrationerne under skjoldopbygningen.

Parringen sker efter, at hunnen har skiftet sit skjold. Hannerne kan parre sig gentagne gange over en længere periode uden skjoldskifte og skifter derfor skjold tidligere på året end hunnerne. Hannerne venter på hunnerne inde på det lavere vand tæt på kysten. Det er rapporteret, at parringen sker i perioden maj-juni i Danmark. Afhængigt af temperaturen kan hunnen producere 1-2 "kuld" æg om året, antallet af kuld og antallet af æg afhænger af hunnens størrelse, fødetilgængelighed og temperatur. Det skønnes, at hunnen producerer ca. 200.000 æg i et kuld. En beregning viser, at en hun med moderat størrelse (46 mm) kan producere 185.000 æg. Larverne tåler generelt saliniteter imellem 20-40‰, der er dog også beskrevet saliniteter helt ned til 19‰, 17‰ og 10‰.

Strandkrabben følger angiveligt temperatur-størrelses reglen for ektotermer, dvs. at de største individer er fundet i de koldeste egne af udbredelsesområdet. Det ses bl.a. også på størrelsen af strandkrabben, når den er "seksuelt moden", for hanner er de 44 mm i Norge, Storbritannien og Belgien, mens de i Portugal kun er 27 mm (Young, 2020).

Det har vist sig at være meget besværligt at opgøre antallet af strandkrabber, selvom flere forskellige metoder har været forsøgt. Det beskrives derfor ofte mere subjektivt som; sjældent, almindeligt, abundant, store koncentrationer etc. Der, hvor strandkrabber er veletablerede, beskrives de ofte som almindelige eller abundante, med undtagelse af de områder der ligger på grænser af deres udbredelsesområde.

2.2 Økotoksikologi

2.2.1 Strandkrabber som bioindikatorer

Akvatisk økotoksikologi fokuserer bredt på, hvordan akvatiske organismer interagerer med MFS i deres miljø for at afgøre miljøfare og potentielle risici for økosystemer og mennesker. Akvatiske hvirvelløse dyr /invertebrater anvendes ofte i vurderingen af MFS-miljøpåvirkning, og der er visse etiske fordele i udnyttelsen af disse i stedet for vertebrater i bioassays. Strandkrabbe er blevet undersøgt i akvatiske økotoksikologiske studier i over 50 år (Portmann, 1968; Rodrigues & Pardal, 2014). En review-artikel om anvendelighed af strandkrabber i økotoksikologiske studier (Rodrigues & Pardal, 2014) indikerer generelt, at *C. maenas* er følsom over for en lang række akvatiske MFS. Intensiteten af dens biologiske respons, dvs. koncentrationen på biomarkører, som kan anvendes til måling af biologiske effekter af MFS, udviser sammenhæng med eksponeringskoncentrationer eller doser (dosis-respons effekt). Den aktuelle viden om biologi og økologi af *C. maenas* viser, at strandkrabben er brugbar som modelorganisme til rutinetestning i økotoksikologisk forskning og potentielle miljøkvalitetsvurderinger, især hvad angår anvendelsen af biomarkører (Rodrigues & Pardal, 2014).

Biologiske effekter, dvs. effektbiomarkører, som anvendes i miljøvurderingen af MFS i det akvatiske miljø, måles i udvalgte arter, der fungerer som "bioindikatorer". Disse organismer skal opfylde visse kriterier, der viser, at dyret er økologisk relevant og følsomt over for eksponeringen. Kriterier som geografisk spredning og migration, tilgængelig for prøvetagning, livscyklus og fysiologi skal passe til målinger af eksponeringen og effekter af MFS. Ifølge kriterierne er strandkrabben en passende bioindikator og følsom art, der kan fungere som varslingsorganisme, før højere trofiske dyr eller mennesker bliver påvirket af forurening. *C. maenas* er almindeligt udbredt, let at identificere, har en central rolle i den marine fødekæde, skaber forbindelse mellem primærproducenter, andre invertebrater og top rovdyr, og i visse områder er den kommercielt vigtig. De naturlige levesteder for *C. maenas* betragtes som højrisikohabitater, da de lever på marine sedimenter (epibentiske dyr) i bugte, hvor der kan ophobes høje niveauer af MFS fra by-, industri-, landbrugs- og maritime aktiviteter. (Cunha & Guilhermino, 2006; Rodrigues & Pardal, 2014).

2.2.2 Biologiske effekter i Strandkrabber

En sammenhæng mellem en MFS-koncentration og en effekt af eksponeringen undersøges i laboratorie- og feltstudier. Laboratorieundersøgelser kan være forskellige eksponeringstests, der måler visse "endpoints" som fx mortalitet, væksthæmning eller reproduktion (OECD, 2005; OECD Guideline for Testing of Chemicals, 1992). Generelt er data på effekt- og letale koncentrationer (EC50, LC50) begrænsede. Flere undersøgelser har vist højere LC50-værdier for MFS-eksponering af *Carcinus sp.* end for andre krebsdyr (Elumalai et al., 2002; Rodrigues & Pardal, 2014). Toksiske test med dødelighed som *endpoint* har en begrænset anvendelighed, fordi koncentrationer i miljøet er på subletale niveauer for de fleste MFS. Derfor er anvendelsen af biomarkører ofte et mere realistisk udtryk for biologiske effekter.

De toksikologiske *endpoints*, der er blevet undersøgt og valideret, omfatter en række molekylære og biokemiske responstyper samt adfærdsændringer. Laboratorieundersøgelser af MFS-effekter i strandkrabbe omfatter molekylære (fx målinger af DNA-skader), biokemiske (fx *mixed-function* oxidase (MFO) målinger og andre enzymatiske *assays*), cellulære (fx lipidmembran stabilitet), fysiologiske (fx hjerterytme og respiration) og histomorfologiske (fx vævskade) biomarkører samt ændringer i adfærdsmønstre og *in vitro* forsøg, der udnytter sub-cellulære fraktioner fra *C. maenas* væv til måling af metaleksposeringens effekt på enzymatisk aktivitet.

Resultater fra de mest pålidelige bioassays, der bruger *Carcinus sp.* i toksicitetstest, er sammenfattet i Tabel 2.1 Disse omfatter målinger af MFO, enzymers respons på eksponering til lægemidler, polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH'er), polyklorerede biphenyler (PCB'er) og metaller, esterases (fase I af metabolismen) respons på metaller, GST's (glutathione S-transferase, fase II af metabolismen) respons på eksponering til lægemidler, måling af vitellogenin (æggeblomme forstadie/precursor protein) ved eksponeringen til metaller og hormonforstyrrende stoffer, lipid-membran stabilitet ved eksponeringen til lægemidler og lipid-peroxidation ved eksponeringen til metaller, hjerterytme og histopatologiske forandringer ved eksponering til metaller, og en molekylær assay til måling af lægemidlers effekter på molekylært niveau (Elumalai et al., 2007; Fossi et al., 2000; M. L. Martín-Díaz et al., 2008; M. Laura Martín-Díaz et al., 2005; Rodrigues & Pardal, 2014). Reviewartiklen af Rodrigues & Pardal (2014) har også vist, at metallothioniner (metal regulerende proteiner) er de specifikke proteiner, der regulerer koncentrationen af

metaller og bidrager til beskyttelse mod metallers toksicitet og oxidativt stress i krabber efter eksponeringen, specifikt når de induceres af Cd and Zn.

Tabel 2.1. Bioassays der kan anvendes for *Carcinus* sp for toxicitets test efter endpoint og stofgrupper. Organspecifikke reaktioner (Hp: Hepatopancreas; Hm Hæmolymfe), efter (Rodrigues & Pardal, 2014 – tabel 11).

Stofgruppe	Endepunkt Molekylær	Biokemisk				Cellulær	Fysiologisk
		MFO	Esterase	Anti-oxidant	GST		
<i>Lægemidler</i>	Alkalinsk fælding	EROD, DBF	-	GPx	GST	LMS (Hm)	-
<i>Hormonforstyrrelse</i>	-	-	-	-	-	Vitellogenin (Hm)	-
<i>PAH'er</i>	-	EROD (Hp)	-	-	-	-	-
<i>PCB'er</i>	-	EROD (Hp)	-	-	-	-	-
<i>Pesticider</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Metaller</i>	-	EROD (Hp)	ChE (Øjne)	GR (Hp)	-	Vitellogenin (Hm)	LPO (Hp) Puls

I europæisk sammenhæng er undersøgelsen af MFS effekter på økosystemet et krav i vandrammedirektivet (WFD 2000/60/EC 2000), og invertebrate benthiske samfund betragtes som nøglekomponenter for miljøvurdering af vandområder.

2.2.3 Enzymatiske systemer til biotransformering af organiske stoffer

Cytokrom P450-enzymet (P450'er) er ansvarlige for den oxidative metabolisme (Fase I) af en række endogene og eksogene stoffer. P450'er er blevet påvist i talrige marine invertebrater, inklusiv i Arthropoda (Crustacea). P450'er findes i stort set alle væv hos marine invertebrater, selvom høje niveauer normalt findes i leverlignende organer, fx hepatopancreas og steroidogent væv. Metabolismen af mange eksogene forbindelser, herunder benz(a)pyren (BaP), pyren, ethoxyresorufin, ethoxycoumarin og anilin, medieres af P450'er i væv fra marine invertebrater. Således kan regulering af P450-aktivitet spille en central rolle i tilpasningen af dyr til MFS (Rewitz et al., 2006). PAH'er kan inducere den P450-medierede metabolisme af xenobiotika i nogle marine invertebrater, og flere laboratorie- og feltstudier har vist, at målinger af fluorescenssignalet i krabbeurin kan relateres til PAH-forurening (Fillmann et al., 2004; Watson et al., 2004). Den næste fase, fase II, af metabolismen fungerer som en afgiftningsfase, hvor de oxiderede molekyler reagerer med endogene stoffer til konjugater. Konjugaterne kan lettere elimineres fra kroppen og/eller er mindre aktive/giftige. Reviewartiklen af Rodrigues & Pardal (2014) viser, at fase II enzym glutathione S-transferase, hvis aktivitet anvendes som en biomarkør for fase II biotransformationen i strandkrabben, kan aktiveres ved eksponering til næsten alle undersøgte MFS (lægemidler, PAH'er, PCB'er, pesticider og metaller).

2.3 Eksisterende grænseværdier

Der blev oprindeligt fastsat fødevarergrænseværdier (EC 2006) for metaller i krabber for alle spiselige dele uden det brune kød (hepatopancreas, krabbers svar på lever og nyrer). Dette er senere (2011) rettet til kød fra lemmer ("muscle meat from appendages" altså krabbeklør kun), både for cadmium, bly, dioxiner og PCB'er (hhv. Commission Regulation (EU) No. 488/2014 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs, Commission Regulation (EU) 2015/1005 amending Regulation

(EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels of lead in certain foodstuff, og Commission Regulation (EU) No. 1259/2011 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs.). (EC, 2006; EC 2011a; EC 2011b; EU, 2014; EU 2015). Grænseværdierne er opsummeret i Tabel 2.2. De kinesiske grænseværdier svarer til de europæiske og amerikanske og kan findes oversat til engelsk i (USDA, 2018)

Tabel 2.2. Grænseværdier for miljøfarlige stoffer i krabber. I de tilfælde hvor grænseværdierne ikke er knyttet specielt til krabber, er det markeret med "akvatiske organismer generelt" (fx fisk, muslinger, krabber) under analyseret organ. ww=vådvægt.

Parameter	Regulering	Analyserede organer	Grænseværdi
Pb	EC 2011a	muskler fra krop og lemmer	0,50 mg/kg ww
	CFDA 2017	ikke defineret	0,50 mg/kg
Cd	EC 2011a	muskler fra krop og lemmer	0,50 mg/kg ww
	CFDA 2017	ikke defineret	0,50 mg/kg
Hg	EC 2011a	muskler fra krop og lemmer	0,50 mg/kg ww
	CFDA 2017	ikke defineret	0,50 mg/kg
As	CFDA 2017	akvatiske organismer generelt	0,50 mg/kg
Cr	CFDA 2017	akvatiske organismer generelt	2,0 mg/kg
Benz(a)pyren	EC 2006	undtaget brunt kød	5,0 µg/kg ww
	CFDA 2017	ikke defineret	5,0 µg/kg
WHO PCDD/F	EC 2011b	muskel fra krop og lemmer	3,5 pg/g ww
WHO PCDD/F + WHO PCB TEQ	EC 2011b	muskel fra krop og lemmer	6,5 pg/g ww
Sum7PCB	EC 2011b	muskel fra krop og lemmer	75 ng/kg ww
	CFDA 2017	akvatiske organismer generelt	0,5 µg/kg
N-Nitrosodimethylamine	CFDA 2017	akvatiske organismer generelt	4,0 µg/kg

2.4 Måling af MFS og biologiske effekter i krabber

I et litteraturstudie med søgning på "Crab", "Biomonitoring" og "Hazardous substances" blev 73 artikler fundet i ScienceDirect. Artiklerne blev sorteret efter art og parametre observeret (Tabel 2.2). Efter frasortering af artikler, der ikke handlede om MFS i marine krabber (fx 8 om mikroplastik, 3 om ferskvandskrabber), blev der fundet 17 artikler om strandkrabben (*Carcinus maenas*), der dækker metaller, PCB'er, PAH'er, lægemidler og/eller biologiske effekter, samt et review om anvendelsen af middelhavsvarianten (*C. aestuarii*) til overvågning af stort set alle stofgrupper, inklusiv polybromerede diphenylethere (PBDE'er) og biologiske effekter, i Venedig lagunen.

Der er ikke fundet andre lande, der anvender krabbe til rutinemæssig overvågning af miljøet, men nogle lande har et fødevarerelateret overvågningsprogram, der inkluderer krabber, fx Irland i forbindelse med eksport af krabber til Kina. I Norge (Ervik et al., 2018; 2020) er der en fødevarerelateret overvågning af taskekrabbe (*Cancer pagurus*, edible crab) omkring Mausund i Frøya, Sør-Trøndelag, hvor de fiskes kommercielt i en fjord med mange (omkring 10) etablerede fiskefarme. Krabber har i forhold til muslinger et effektivt afgiftningsorgan i hepatopaneas, der opsamler især cadmium og organiske forureninger på grund af det høje fedt indhold, i forhold til krabbeklør og kød. Normalt spises hepatopaneas ikke, så de EU fastsatte grænseværdier for krabbekød er angivet uden hepatopaneas ("brown meat" i guiden) i 2006, og senere rettet til "kødet i lemmer" for krabber (2011), fordi det ofte mest er klokødet, der spises (Tabel 2.1).

Med hensyn til MFS-koncentrationer i organer ligger den store forskel i, hvorvidt hepatopaneas medtages eller ej. Der er en del artikler, der behandler koncentrationsforskellen mellem organer i krabber. De er refereret i de følgende afsnit under hver parameter gruppe. Hepatopaneas en vigtig kilde til fedtstoffer og energi, når toprovdyr spiser krabber, og derfor skal alle bløddele indgå i analyser til beskyttelse af toprovdyr. Man kan så ikke anvende resultaterne til sammenligning med miljøkvalitetskrav fastsat for menneskelig sundhed eller fødevaregrænseværdier (EC, 2006), udover som worst-case scenarier hvor forventningen om ikke at anvende hepatopaneas i madlavning ikke holder.

2.4.1 Metaller

Litteratursøgningen fandt i alt 30 artikler relaterer til metaller i 22 forskellige arter inkl. strandkrabber (Tabel 2.3). Kun måling af biologiske effekter indgår i flere artikler (35 mod 30) end metaller for de forskellige arter. For 7 artikler er det specifikt strandkrabber der er undersøgt, de fleste med relation til biologiske effekter eller forventede transekter fra forurenede områder.

De første artikler fra 1998 undersøger optaget af metallet kobber (Lundebye and Depledge 1998) i gæller på *C. maenas*, som viste en tydelig sammenhæng mellem koncentrationen i vandet og gællerne. Hjerterytmen blev tydeligt påvirket for hver øget koncentration, op til 800 µg/l kobber i vandet, hvor alle krabber dog døde i de kroniske forsøg, selvom det ikke var meningen. Koncentrationen i gæller var 0,13 mg/kg tørstof for kontrolkrabberne uden tilsætning af kobber. Zink og cadmium i *C. maenas* hæmolymfen (svarer til blod i pattedyr) er målt med forskellige tilsætninger af radioaktivt mærkede metaller i vandfasen (Martin and Rainbow 1998). Cadmium optages og viser hurtigt respons i hæmolymfekoncentrationerne, hvorimod zinkindholdet i hæmolymfen viser, at ligevægten indstiller sig langsommere ved høj basiskoncentration. Det estimeres, at der er en halveringstid på 21 dage for zink i hæmolymfen, og at hæmolymfen udgør ca. 0,32 ml pr. gram total frisk vægt.

Sammenhængen mellem metaller i forskellige væv og methallothianin blev undersøgt i Gironde bugten i Frankrig, hvor der er forhøjede metalkoncentrationer af især cadmium (Legras et al. 2000). Både strandkrabber og marmoret stenkrabbe (*Pachygrapsus marmoratus*) blev indsamlet. Cadmium, kobber og zink blev målt i gæller og hepatopaneas, og det blev demonstreret, at koncentrationen af kobber og zink er reguleret (udskilning kan øges ved påvirkning) og derfor relativt stabil modsat cadmium, som mere direkte afspejler koncentrationen i vandsøjlen/føden. I et andet studie fra Óbidas lagunen i Portugal (Pereira et al. 2009) blev der også målt på *C. maenas* i et system belastet med næringssalte og moderat med metaller med en station midt i lagunen og to indre fjorde. *C. maenas* blev valgt som testorganisme, fordi de er rimeligt stationære, laver sedimentgange og er opportunistiske i fødevalget. Samtidig er det nemt at skelne mellem hanner og hunner, så kønsrelaterede forskelle kan dokumenteres.

Tabel 2.3. Antal artikler om forskellige arter og stofgrupper, der er fundet artikler om ved litteraturstudiet af miljøfarlige stoffer (bemærk nogle artikler indeholder data for flere arter og stofgrupper, så "i alt stofgruppe i #artikler" er ikke bare summen af kolonnen). Strandkrabbe tilhører Carcinus gruppen (fremhævet skrift i tabellen). PAH = Polyaromatiske hydrocarboner (tjærestoffer), PCB = Polyklorerede biphenyler, PBDE= Bromerede flammehæmmere, PFAS = fluorerede forbindelser, Farma = lægemidler (i bred forstand), BEF = Biologiske Effekter

	Metal	PAH	PCB	PBDE	PFAS	Farma	Pesticid	BEF
<i>Goniopsis cruentata</i>								1
<i>Callinectes bocourti</i>	1	1	1					1
<i>Callinectes ornatus</i>	1	1	1					1
<i>Callinectes sapidus</i>	3							1
<i>Cancer pagarus</i>	1				1			1
<i>Carcinus aestuarii</i>	1	1	1	1			1	1
<i>Carcinus maenas</i>	7	3	1	1	3	3		8
<i>Charybdis japonica</i>	1	1		1				1
<i>Charybdis miles</i>	1							1
<i>Chasmagnathus granulata</i>							1	1
<i>Chiromantes Chiromantes</i>				1				
<i>Coenobita scaevola</i>	1							
<i>Cyrtograpsus angulatus</i>								
<i>Eriocheir sinensis</i>	1			1			1	1
<i>Goniopsis cruentata</i>								1
<i>Hemigrapsus crenulatus</i>								1
<i>Hemigrapsus penicillatus</i>				1				
<i>Hyas araneus</i>					1			
<i>Leptuca uruguayensis</i>								
<i>Metacarcinus cancer</i>	1	1				1		
<i>Neohelice granulata</i>	2							2
<i>Ocypode quadrata</i>	1							1
<i>Ovalipes trimaculatus</i>								1
<i>Pachygrapsus marmoratus</i>	1							1
<i>Pagurus bernhardus</i>			1					
<i>Polyonyx gibbesi</i>	1							
<i>Portunus gladiator</i>					1			
<i>Portunus sanguinolentus</i>	1							
<i>Portunus pelagicus</i>	1							
<i>Portunus trituberculatus</i>		1		1				
<i>Scylla serrata</i>	1	2	3					2
<i>Scylla paramamosian</i>	1		1					2
<i>Thalamita crenata</i>	1							
<i>Uca inversa</i>								1
<i>Uca annulipes</i>								1
<i>Ucides cordatus</i>	1	1						3
<i>Zilchiopsis collastinensis</i>							1	1
<i>Reviews/mange arter</i>	1				1			1
I alt stofgruppe i # artikler	30	11	9	5	7	4	4	35

Der blev målt metaller i vandfase, sediment og krabbe hepatopankreas fra 3 stationer i Óbidas lagunen, og et antal biokemiske analyser (oxidativ stress, total glutathion (GSHT), glutathion reductase (GR) overskud, glutathion-s-transferase (GST) aktivitet, katalase (CAT) aktivitet, mikrosomal og cytosolisk protein koncentration, EROD). Den ene station udfor Cal floden var klart mere forurenet med næringssalte, kobber og cadmium i vandprøver. For overfladesediment var organisk C og N større i de indre dele end midt i

Lagunen. For krabberne var der relativ stor forskel på hanner og hunner, med op til dobbelt så høje koncentrationer for kobber, zink, mangan og nikkel i hanner end i hunner. For krom, bly og cadmium var billedet mere uklart, især for Cd hvor koncentrationerne skifter mellem at være højest i hunner og hanner på de to "påvirkede" stationer. Statistiske principielkomponentanalyser (PCA) af resultaterne viser en stærk positiv association for PC1 mellem de biologiske effekter CAT, GPx, GST og LPO med cadmium niveauet i hepatopancreas. PC1 forklarer 42% af sammenhængen mellem forventet forurening og de biologiske effekter, PC2 (20%) viste ingen sammenhæng mellem koncentration og biologiske effekter, og PC3 (15%) indikerer en positiv sammenhæng mellem GPx, EROD og GSHt med chrom i hepatopancreas. I dette forsøg kunne der dog ikke påvises direkte sammenhæng mellem koncentrationerne i sediment og vand, i forhold til krabbernes målte biologiske effekter og metalkoncentrationer i hepatopancreas.

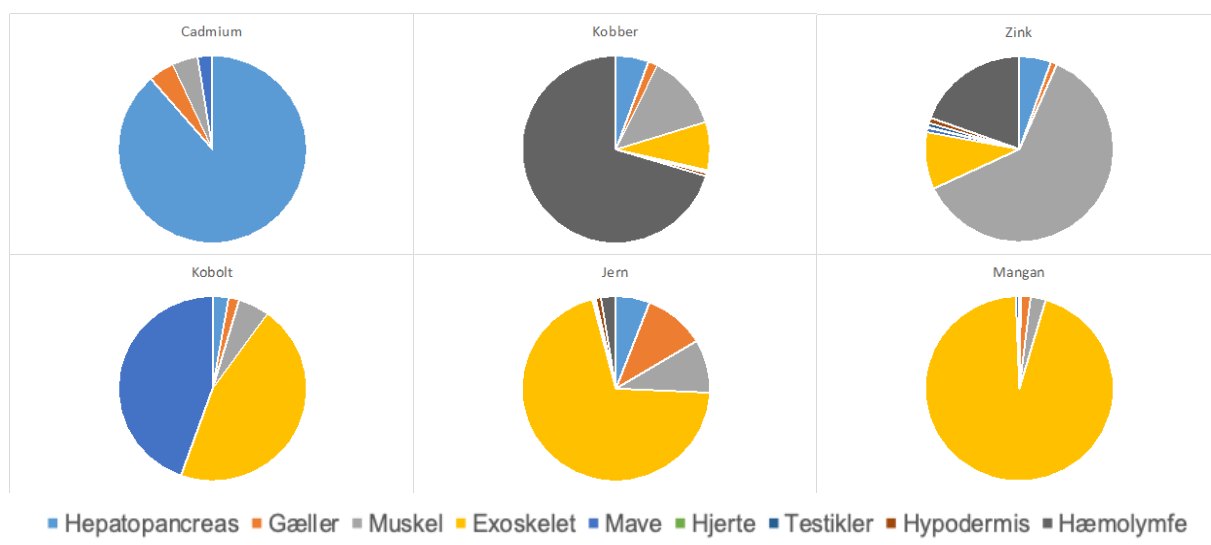
Et minedriftsområde i Sydspanien forurenet med især cadmium, kobber og zink efter udvaskning af minerester til Guadalquivir floden og dens udløb til Atlanterhavet blev brugt til at teste integrering af bioakkumulation og biologiske effektindikatorer for metaller (Martín-Díaz et al. 2005). Hunstrandkrabber blev udsat for cadmium (3 µg/l), zink (700 µg/l) og kobber (15 µg/l), både som enkeltstoffer og i kombination, svarende til koncentrationerne i forbindelse med spildet. Og indholdet i hæmolymfe blev målt og viste et klart optag af cadmium og zink med variende effektivitet, afhængig af om metallerne blev tilføjet enkeltvis eller sammen. Som biomarkører blev metallothionin i hepatopancreas og vitellogenin/vitellin i hæmolymfen anvendt til at følge øgede niveauer i gæller, hepatopancreas og muskler. Både for hepatopancreas og muskler var indholdet af cadmium højere, når krabberne var udsat for kombinationsforurening i forhold til kun cadmium, og ved tilføjelse af zink fandtes den højeste ændring (3x højere i muskel og 6x højere i hepatopancreas). For gællerne blev der fundet det højeste indhold af cadmium, når der ikke var tilføjet andre metaller. Kobber opkoncentreredes mest i gæller, ca 4 gange højere end i muskel og hepatopancreas. Modsat cadmium nedsatte tilsætningen af andre metaller koncentrationen af kobber i hepatopancreas og musklerne. Zink blev optaget mest i muskel, fulgt af hepatopancreas, og mindst i gæller, men med relativt små forskelle. Ved kombinationen af alle tre metaller fandtes det største optag i muskel og hepatopancreas. Optaget af cadmium og zink tyder på at følge samme mekanisme for gællerne, som det også er set for fisk. Det højeste metallothionein niveau blev fundet i krabber udsat for cadmium og zink, ca. 50x niveauet i kontrolkrabber, med zink som det metal, der har det højeste potentiale for at inducere metallothionein produktion, hvorimod kobber næsten ikke påvirkede metallothionein indholdet i hepatopancreas. For vitellogenin viste cadmium den hurtigste induktion til 50% ekstra VTG i hæmolymfen (2 dage) fulgt af kobber (4 dage) og zink (5 dage).

Bjerregaard & Depledge (2002) undersøgte koncentrationen af metaller (kobber, zink, jern, cadmium, mangan og kobolt) i mange forskellige organer (hepatopancreas, gæller, muskel, exoskelet, mave, hjerte, testikler, hypodermis og hæmolymfen) af *C. maenas* hanner og sammenhængen mellem krabbers størrelse og tørstof procent. De fandt store forskelle i, hvordan de enkelte organer opkoncentrerede metallerne (Tabel 2.4), med kobber og zink fortrinsvis opkoncentreret i muskel og hæmolymfe (~80% af totalvægten), cadmium i hepatopancreas, jern, kobolt og mangan i exoskelettet, kobolt i maven og for zink mest i store krabber (fremhævede celler i Tabel 2.3 markerer organer med

≥10 % af metalkoncentrationen i organet). Alle organ/metalkombinationer er markeret med *, hvor der var signifikant forskel mellem små og store krabber. Krabberne blev indsamlet ved Helnæs Bugt på Fyn oktober 1998. Der blev indsamlet 40 krabber på 25-124 g friskvægt. Gennemsnitsfordelingen er visualiseret i Figur 2.1 for hurtigere overblik. De 8 største (108 ± 11 g) og mindste (34 ± 7 g) krabber blev sorteret fra og anvendt som repræsentative for små og store krabber. Der er ingen længde angivelse i Bjerregaard og Depledge (2002), men ud fra dissektionerne foretaget i dette projekt kan længderne estimeres til omkring 4 cm for 25 g op til 5 cm for 50-60 g.

Tabel 2.4. Middelkoncentrationer i *C. maenas* væv (fra Bjerregaard & Depledge (2002)) for små (~34 g, første tal) og store (~108 g, 2. tal) strandkrabber. Koncentrationer med signifikant ($p < 0,05$) forskel på små og store strandkrabber er markeret med *. Resultater angivet i µg/kg TS undtagen Tørstof i % og intervaller markeret med vv for våd vægt. Udover koncentrationen er der i parentes angivet % af total forekomst af parameteren. Organer, der bidrager med mere end 10 % af hvert stof, er fremhævet (grafisk fremstillet i Figur 2.1).

parameter	Hepato-pancreas	Gæller	Muskel	Exoskelet	Mave	Hjerte	Testikler	Hypodermis	Hæmo-lymfe	total
Tørstof%	22,7-16,1*	11,8-10	26,3-22,2*	66,7-66,7	24,4-18,2*	20,8-13,9*	26,3-26,3	30,3-16,7*	12,5-5,6*	33,3-27
Kobber	48-196* (3,3-8%)	132-112 (1,7-1,6%)	59-32 (15-11%)	11-5,7* (9-7,6%)	31-33 (0,3-0,2%)	41-40 (<0,1%)	35-15* (0,2-0,1%)	47-79 (0,6-0,5%)	786-906 (70-71%)	85-60
Zink	78-157* (6,4-4,5%)	78-94 (1,2-1%)	190-226* (61-62%)	12-7,5 (12-7,8%)	92-106 (1-0,5%)	93-86 (0,2-0,1%)	93-96 (0,6-0,8%)	74-116* (1,2-0,7%)	140-364* (16-23%)	67-74
Cadmium	2,3-3,6* (89%)	0,5 (3,8-5,1%)	0,02-0,01* (3,7-2,8%)	<DL	0,4-0,8 (2,2-2,9%)	<DL	<DL	0,09 (0,8-0,5%)	<DL	0,15-0,1*
Jern	162-291* (7,1-4,6%)	1800-1900 (11-10%)	66-61 (9,9-8,6%)	130-137 (68-73%)	66-107* (0,4-0,3%)	113-60* (0,15-0,05%)	68-20* (0,2-0,09%)	207-180 (1,3-0,5%)	4,6-4,5 _{vv} (2,3-2,8%)	157-155
Kobolt	0,37-0,88* (2,9-2,5%)	1,1-1,7 (1,8%)	0,27-0,21* (8,2-5,1%)	0,42-0,45 (46-44%)	0,47-0,46_{vv} (41-47%)	ND	ND	ND	ND	0,72-0,86
Mangan	10,2-7,5 (0,29-0,26)	175-282 (0,9-2,4%)	24-10* (2,5-2,7%)	26-92* (96-94%)	0,36-0,38 _{vv} (0,08-0,43%)	ND	ND	ND	ND	206-74*



Figur 2.1. Grafisk fremstilling af fordelingen af metaller imellem organer i Tabel 2.3 (Bjerregaard & Depledge (2002)).

Krabber har også været anvendt til transplantationsforsøg, hvor krabber fra øen Kuriat blev flyttet til Tébourba havn i Tunesien (Jebali, 2011). Målinger af PAH'er og metaller i overfladesedimentet i en transekt viste, at forureningsniveauet fra inderhavnen til udløbet var faldende. Krabberne blev udhængt i bure på 2 m vand og fodret med sardiner i løbet udsætningsperioden. Der blev målt proteiner i hepatopancreas, og forventet påvirkning blev vurderet ud fra de målte koncentrationer i sediment sammenlignet med sedimentkvalitetskriterier, som indikerede, at zink og kobber var forhøjede og potentielt på toksisk niveau i inderhavnen. Der blev observeret ændringer i proteiner, der styrer iltoptag, sukkermetabolismen og sammensætning af exoskelet som indikator på, at forureningen påvirkede de transplanterede krabber.

2.5 Tjærestoffer (PAH'er)

PAH'er indgår i 3 artikler om strandkrabber og en anden fra samme familie, herudover i artikler om 7 andre arter.

Dissanayake & Galloway foreslog i 2004 at anvende krabbeurin som en ikke-destruktiv metode til at måle PAH-optag på i strandkrabber i en bugt ved den Engelske Kanal med kendt forurening fra raffinaderier. Sideløbende blev krabbeurins potentiale som alternativ til målinger af PAH-metabolitter i fisk og PAH-moderstoffer i muslinger fra Karmsundbæltet i Norge undersøgt af Watson et al., (2004). I begge artikler viste fluorescensmetoder tydeligt potentiale for at påvise forureningskilder til naphthalener, pyrener og benz(a)pyren uden at skulle slå krabberne ihjel. Metoden har længe været kendt til måling af PAH-metabolitter i galde fra fisk og findes implementeret i mange laboratorier. Metoden blev brugt på lokale og bur-strandkrabber i et studie fra Sydspanien på den iberiske halvø (Dissanayake & Bamber, 2010) og sammenlignet med Algeciras bugten og Gibraltar, begge kendt for kronisk PAH-forurening, samt med Cadiz, et relativt uforurenede område mht. PAH'er. Der blev demonstreret både petrogenisk og pyrogenisk PAH-forurening med de klassiske ratioer af pyren og benz(a)pyren til naphthalener, og giftigheden blev dokumenteret ved biologiske effekter både på fysiologisk niveau (puls ved hvile) og øget cellulær stress i de påvirkede områder. Den er også anvendelig på mindre krabbearter, som vist i farvandet omkring New Zealand (Koenig et al. 2008), også med muligheden for at skelne mellem petrogenisk og pyrogenisk PAH-forurening.

I det baskiske område omkring Biscaybugten undersøgte (Orbea et al. 2002) PAH'er (Tabel 2.5) og PCB'er (Tabel 2.7) i *C. maenas* samt muslinger (*Mytilus galloprovincialis*), østers (*Crassostrea sp.*) og fisk (multe, (*Mugil cephalus*)) i transekte fra kendte forureningskilder samt årstidsvariation mellem sommer og vinter. Bortset fra naphthalen, der blev ca. halveret om vinteren, var alle øvrige PAH'er 10-22 gange højere om vinteren end om sommeren i strandkrabber. Også muslinger havde højere koncentrationer i vinterhalvåret, undtagen naphthalen og anthracen, der var uændrede. Her var forskellen dog 1-4,5 gange højere vinterkoncentrationer. For østers var summen af Σ moder-PAH'er (naphthalen, fluoren, phenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthen benzo(k)fluoranthen, benz(a)pyren, indenopyren, dibenzo(a,h)anthracen og benzo-(g,h,i)perylene) og Σ alkyl-PAH'er (C1 og C2 phenanthren og anthracen, C1, C2 og C3 fluoranthen/pyren) lavere i vinterhalvåret end om sommeren sammen med benz(a)pyren, hvorimod de øvrige arter (østers og muslinger) var op til 8 gange højere om vinteren, med den største forskel for pyren (Tabel 2.5). Der var ikke målt PAH'er i fisk, da de normalt nedbryder PAH hurtigt så det er

PAH-metabolitter der måles i fisk. Koncentrationerne blev sammenholdt med biologiske effekter, men selvom der blev fundet variationer i antioxidant enzymaktiviteter mellem sommer og vinter, matcher de ikke variationerne i PAH- og PCB-målingerne. Dette blev tilskrevet adaptation pga. den permanente forurening i områderne, der kun er "moderat" forurenede med PAH'er og PCB'er. Men studiet viser en meget stor forskel mellem vinter- og sommerkoncentrationerne, som betyder, at prøvetagningstidspunktet for krabber kan være kritisk for resultatet af overvågningsprogrammer, der anvender strandkrabber. Muslinger og østers er vurderet som de mest anvendelige monitoringsorganismer fulgt af fisk, når det ikke gælder PAH'er, og krabber blev af Orbea et al. (2002) vurderet som de mindst egnede monitoringsorganismer pga. den manglende sammenhæng til biologiske effektmarkører og større besvær med at måle disse markører. Dette er i modstrid med mange af de andre undersøgelser, der finder en god sammenhæng.

Tabel 2.5. Opsummering af udvalgte PAH'er fra Orbea et al. (2002) fra Laida (øverst), hvor der er målt på krabber, muslinger og østers for sommer og vinter, og fra Arteaga (nederst), hvor der kun er målt i østers og krabber. DG: Detektionsgrænse. [$\mu\text{g}/\text{kg}$ vådvægt].

Art, sæson	Σ Moder PAH	Σ Alkyl PAH	Benz(A)-Py-Pyren ren	Naphthalen	Phenantren	Anthracen	Fluoranthen	
Krabbe, sommer Laida	14,7	2,6	1,1	2,1	0,8	1,9	0,3	1,8
Krabbe, vinter Laida	221,6	30,4	24,7	17,9	0,4	18,8	5,8	27,1
Musling, sommer Laida	24,7	8,0	2,1	3,4	0,5	1,5	0,2	3,1
Musling, vinter Laida	64,3	36,4	3,2	7,7	0,2	1,8	0,2	12,7
Østers, sommer Laida	36	21,5	1,6	4,5	0,1	1,7	0,3	6,2
Østers, vinter Laida	31,7	14,5	1,1	34,3	<DG	3,7	0,3	7,9
Krabbe, sommer Arteaga	59,2	46,6	3,1	8,8	0,1	1,9	0,5	8,5
Krabbe, vinter Arteaga	208	595	5,7	36,9	–	22,8	0,9	44,3
Østers, sommer Arteaga	9,4	2,26	0,4	1,4	1,8	1,1	0,2	1

Til forskel fra Orbea et al. (2002), blev middelhavsstrandkrabben, *Carcinus aestuarii* anvendt til at bestemme en integreret biologisk-kemisk status for Venedigs Lagune (Ricciardi et al. 2010), med målinger af 42 organiske stoffer og adskillige biologiske effektindikatorer i krabberne. PAH'er er vist i Tabel 2.6, bemærk at de er opgjort pr. lipid indhold. Fødevarerklarerationen siger ofte mellem 1 og 1,5g/100g (= 1 – 1,5%) fedt i krabbekød (uden hepatopancres), med hepatopancras er der rapporteret 3,6–4,8% fedt i invasive *Carsinus maena* i Canada (Naczka et al., 2004).

Tabel 2.6. Resultater for PAH'er i middelhavsstrandkrabber (*Carcinus aestuarii*) fra 8 stationer i Venedig Bugten, opgjort fra (Ricciardi et al. 2010). Bemærk enheden er ng/g lipid, krabber er fedtfattige, fødevarer deklarerer ofte mellem 1 og 1,5 g/100g (= %) fedt i krabbekød.

µg/kg lipid (=ng/g lipid)	Min. koncentration	Middel	Max. koncentration
Naphthalen	1,0	6,0	13,4
2-Methylnaphthalen	0,3	2,0	4,8
1- Methylnaphthalen	0,4	2,0	5,5
Acenaphthylen	0,5	1,1	2,3
Acenaphthen	0,2	0,9	2,1
Fluoren	1,1	2,1	3,8
Phenanthren	2,6	8,6	15,7
Anthracen	1,3	10,3	19,5
Fluoranthren	3,0	8,6	16,5
Pyren	1,8	5,0	11,2
Benz[A]anthracen	25,1	88,1	148,7
Chrysen	3,0	4,9	6,7
Benzo[K] Fluoranthren	5,6	8,1	11,3
Benzo[A] Pyren	1,1	2,4	3,9
Total PAH	71,7	146,8	203,5

2.5.1 Polyklorerede biphenyler (PCB'er)

PCB'er indgår kun i en artikel om strandkrabber og en anden fra samme familie, men der er også informationer for yderligere 7 andre arter.

Tabel 2.7. PCB i forskellige arter i Biscayen på fire stationer i det baskiske Uradaibai (Laida LA, Arteaga AR, og nedstrøms nyt rensesanlæg STP), fra sommer og vinter. Krabberne er *C. maenas*, strandkrabbe. <DG = under detektionsgrænsen. [µg/kg vådvægt]. Kilde: Orbea et al. (2002)

	St.	PCB#	28	52	101	118+149	138	153	180	Total
Musling	LA sommer	<DG	0,1	0,4	1,9	1,6	2,5	0,2	6,7	
	LA vinter	0,1	0,2	1,1	4,5	4	5,2	1,4	16,4	
Østers	AR sommer	0,2	0,6	3,5	12,5	10,2	14,4	2,8	44,3	
	LA sommer	<DG	0,3	1,8	7,3	5,2	8,3	1,3	24	
	AR vinter	0,7	1,4	5,6	18,1	10,3	19,2	2,4	57,7	
	LA vinter	<DG	0,1	0,3	1,3	0,8	1,4	0,2	4	
Krabber	AR sommer	0,8	1	4,4	9,7	11,1	20,6	10,8	58,4	
	LA sommer	0,4	1,1	4,6	14,3	20,8	24,5	18,9	84,6	
	AR vinter	0,9	1,4	4,4	13,8	17,8	24,7	18	81	
	LA vinter	0,4	0,5	4,2	7,7	13,9	21,3	11,8	59,7	
	STP sommer	3,2	1,5	5,7	21	32	40,2	32,9	136,5	
Fisk	STP sommer	0,1	0,2	1,2	2,6	4,3	4,7	5,5	18,5	

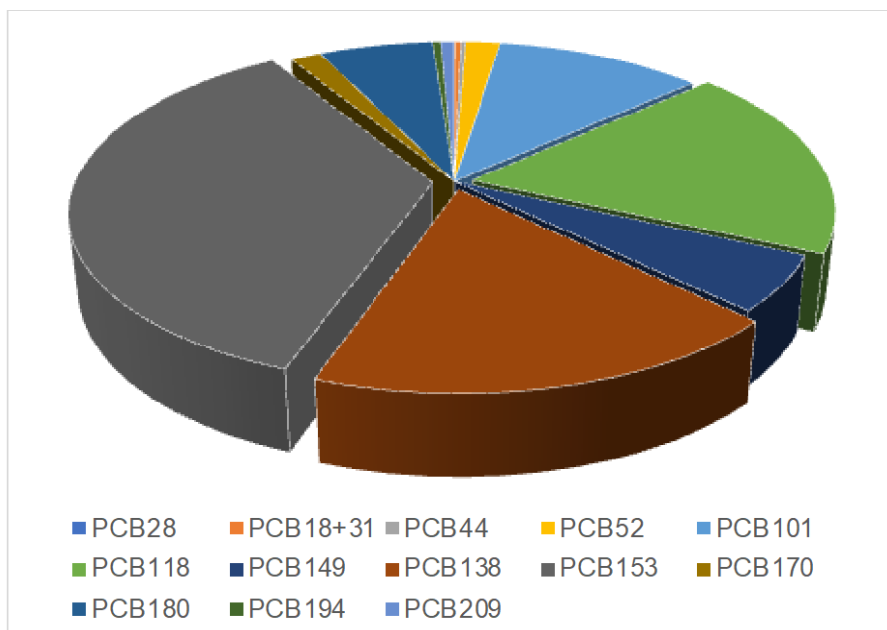
Fra Biscayen opgjorde Orbea et al. (2002) også PCB-koncentrationer på tværs af arter (Tabel 2.7). Der er en sæsonvariation, som indikerer højeste koncentrationer om vinteren, men den er stationsafhængig. Generelt er koncentrationerne i krabber noget højere end i muslinger, østers og fisk. Krabberne indeholder især mere PCB 180 i forhold til muslinger og østers og PCB 28 i forhold til fisk, med en faktor 32 – 95 højere koncentrationer i krabber for enkelte station-PCB-kombinationer, og i gennemsnit 10 og 27 gange højere koncentration i krabber end de øvrige arter. De øvrige PCB ligger i gennemsnit på 4-7 gange højere koncentration i krabber i forhold til de øvrige arter. Kun for PCB 118+149 i østers fra Arteaga er koncentrationen højere i østers end i strandkrabber både sommer og vinter. Normalt måles PCB 118 og 149 hver for sig,

men afhænger af metoden. Ved PCB målt som summen af 118 og 149 forventes PCB 118 at være den dominerende (Tabel 2.7 og Figur 2.2), og derudover er PCB 118 dioxin-lignende, så er forventelig mere toksisk end PCB 149.

Tabel 2.8. Resultater for PCB i middelhavsstrandkrabber (*Carcinus aestuarii*) fra 8 stationer i Venedig Bugten, opgjort fra Ricciardi et al. (2010). Bemærk enheden er på lipid basis, krabber er fedtfattige, musklerne omkring 1-1,5%, alle bløddele 4-10 %.

µg/kg lipid	Minimum	Middel	Maximum
PCB 28	0,3	0,5	0,7
PCB 18+31	1,3	6,6	12,1
PCB 44	0,7	4,9	8,9
PCB 52	1,8	37,5	103,1
PCB 101	68,2	222,4	482,8
PCB 118	141,1	376,3	758,0
PCB 149	48,6	108,5	191,9
PCB 138	95,0	371,2	607,6
PCB 153	179,7	729,1	1392,1
PCB 170	11,8	33,0	78,3
PCB 180	38,9	122,6	268,0
PCB 194	0,7	8,6	22,7
PCB 209	0,2	14,3	74,2

Figur 2.2. Fordeling af PCB congenerer (Ricciardi et al. (2010), hvor det tydeligt ses, at PCB 153 er mest forekommende med ca. lige store dele af den dioxinlignende PCB 118 (målt sammen med PCB 149) og PCB 138 i middelhavsstrandkrabber (alle tre trukket lidt ud).



For sammenligning mellem stationen nedstrøms et nyt renselanlæg og midelværdien fra de andre stationer skiller PCB 28 sig ud med 5 gange højere koncentrationer, hvor de andre PCB'er ligger mellem 1,3 og 2 gange højere.

Til forskel fra Orbea et al. (2002) blev en anden underart af strandkrabben, *Carcinus aestuarii*, anvendt til målinger af en integreret biologisk-kemisk status for Venedigs Lagune (Ricciardi et al. (2010), med målinger af 42 organiske stoffer og adskillige biologiske effektindikatorer i krabberne. PCB'erne er vist i Tabel 2.7, bemærk at de er opgjort pr. lipid indhold, dvs. ca. 60-100 gange værdien i vådvægt. Der er stor forskel mellem de enkelte PCB congenerer (Figur 2.2), hvilket også var tilfældet for de baskiske prøver af strandkrabber. Divideres resultaterne fra Orbea et al. (2002) op med et lipid indhold på 4 %

(fra Naczka et al., 2004) er koncentrationerne i Biscayen 50% til 200% af værdierne fra Venedig, når data fra renseanlægget fjernes, men noget højere for PCB 28 og PCB 180 med en faktor 2 og 3,3 hhv. Forskellen kan skyldes både de forskellige arter, og højere lipidindhold, men lipidindholdet er desværre ikke angivet i artiklerne.

For fisk er det normalt at lave en lipidnormalisering for organiske forbindelser, som opkoncentreres i fedtvæv, så det giver god mening at gøre det samme for krabber. Begge artikler anvender bløddele, men det er ikke tydeligt om hepatopancreas indgår i "spiselige dele" fra Venedig.

2.5.2 Bromerede flammehæmmere (polybromerede diphenylethere, PBDE'er)

PBDE'er indgår kun i en artikel om strandkrabber (Menezes-Sousa et al. 2021) og i en artikel fra Venedig bugten om *C. aestuarii* (Ricciardi, Matozzo et al. 2010).

Sæsonvariation for *Mytilus galloprovincialis*, *Carcinus maenas*, muskel af skrubber, multe (*Mugil cephalus*) og havaborre (*Dicentrarchus labrax*) blev undersøgt af Menezes-Sousa et al. (2021). De højeste koncentrationer i forår og sommer blev fundet i krabber og i efterår og vinter i muslinger. Forfatterne beskriver, at fisk er tilbøjelige til at nedbryde BDE-99, således at forholdet mellem BDE-99 og BDE-47 er lavere i fisk end i muslinger eller krabber. Forskellene forklares med forskellig metabolisk aktivitet imellem arterne, med muslinger og krabber som de mindst metabolisk aktive arter. BDE-47 var den kongener, der oftest forekom, og i gennemsnit havde krabber det højeste indhold, i gennemsnit 7,6 gange mere, varierende fra 2,4 gange mere end muslinger til mellem 3,5 og 16 gange højere indhold end fisk. Men der er stor sæsonvariation, så muslinger faktisk har højere indhold om vinteren, og 2 af 3 fiskearter har højere indhold i foråret. SumPBDE varierer mellem 1,05 og 3,15 µg/kg vådvægt med de laveste koncentrationer om vinteren og højeste om sommeren og i foråret. PBDE-183 var under detektions- eller kvantifikationsgrænsen i alle målinger for alle organismer, BDE-153 og -154 var under DL i de fleste organismer bortset fra krabber i foråret, og to fiskearter de øvrige tre sæsoner.

Udover disse arts-relevante data fandtes tre artikler med forskellige asiatiske krabbearter (Mizukawa et al. 2009), (Zheng et al. 2016) og (Ma et al. 2016), som alle viste sammenlignende koncentrationer mellem fisk, muslinger og krabber. I Tokyo bugten viste et biokoncentrations- og biomagnifikationsstudie af PBDE'er i krabber, musling, østers og fisk (gulfinnet gobi og japansk havaborre), at summen af PBDE var på samme niveau, men fordelingen var lidt anderledes, da BDE-209 forekommer i muslinger, østers og gobi, men ikke i havaborre og to krabbearter (Mizukawa et al. 2009). For fisk og krabber blev kun muskler udtaget til analyse, for skaldyr alle bløddele. I et studie af fødekæden i Bohai bugten, Nordkina, med 19 marine organismer, heraf to krabber, fisk, rejer, muslinger og zooplankton, var koncentrationen pr. lipidvægt på samme niveau som de fleste andre arter, men pga. det lavere fedt indhold var PBDE'erne på vådvægt lavere i krabberne end fisk, og højere end dyr og plankton længere nede i fødekæden. For fisk blev der analyseret på muskel, men for alle andre var det bløddelene, der blev analyseret. Japansk stenkrabbe og svømmekrabbe blev fundet på trofisk niveau 2,5-2,9 ud fra $\delta^{15}\text{N}$ isotop ratioerne – samme niveau som fisk, undtagen murænen på toppen af fødekæden i de undersøgte arter (Shao et al. 2016). I Nordøstkina ved Liaohe flodens

udløb analyserede Ma et al. (2016) krabber, og fandt sammenlignelige koncentrationer for summen af 15 PBDE mellem krabber og to fiskearter. For krabberne blev muskel, gonader og klo-kød puljet og analyseret, for fisk puljer af muskel og indre organer.

2.5.3 Fluorerede stoffer (per- og polyfluoroalkyl stoffer, PFAS)

Der er fundet fire artikler om PFAS i strandkrabber og flere artikler om andre organismer (Van de Vijver et al. 2003, de Vos et al. 2008, Langberg et al. 2019, Barhoumi et al. 2022). Især Van de Vijver et al. (2003) har mange citationer (60 i 2022). I sammenligning med litteratur og egne undersøgelser findes krabber at have det 4. højeste indhold af perfluoroktan sulfonat (PFOS), højere end isbjørne (*Ursus martitimus*), og kun overgået af indholdet i lever fra odder (*Lutra lutra*) og mink (*Neovison vison*), og blod fra hvidhovedet havørn (*Haliaeetus leucocephalus*). Undersøgelsen viste middelkoncentrationer i bløddelene på 93-292 µg/kg i 8 lokationer i Western Scheldt og Nordsøen ud for Holland og Belgien, data blev efterfølgende anvendt i en større sammenhæng i et fødekædestudie (de Vos et al. 2008). I et andet fødekædestudie med 9 arter fra Middelhavet ud for Tunesien fandt Barhoumi et al. (2022) de højeste PFAS koncentrationer i krabber og rejer (sum af 8 PFAS 2,25 µg/kg TS, heraf PFOS 3. højst med 0,37 µg/kg TS, højere indhold af perfluorundecansyre (PFUnA) og perfluorotridecansyre (PFTrDA)). Det trofiske niveau ($3,5 \pm 0,5$) var på højde med fisk.

PFAS er kendt som hovedbestanddelen af brandskum pga. sine film-dannende egenskaber og er brugt på brandøvelsespladser, bl.a. omkring lufthavne. Ved Bodø i Norge undersøgte Langberg et al. (2019) indholdet, ikke bare i fisk som er det man normalt undersøger, men også i tre krabbearter inkl. *C. maenas*. Der blev fundet signifikant højere koncentrationer i både lever og hele fisk (3-4 gange højere) ved lufthavnen end på en referencestation. I strandkrabber blev der på referencestationen fundet 0,34 - 0,4 µg/kg PFOS (kun PFTrDA og 6:2 fluortelomersulfonat (FTS) påvist udover PFOS på referencestationer), med sum PFAS 2-3 gange højere på stationer inde i fjorden og PFOS koncentrationer på $5,5 \pm 0,8$ µg/kg for stationerne ved lufthavnen hvor summen af PFAS var ca. 10 gange højere end på referencestationen. For stor edderkoppekrabbe (*Hyas araneus*) var PFOS koncentrationen lidt lavere end strandkrabberne ved lufthavnen, med $3,9 \pm 0,8$ µg/kg. De højeste koncentrationer blev fundet ved overløb fra brandøvelsespladserne med 13,6 og 16,2 µg/kg.

2.5.4 Pesticider og lægemidler

Resultaterne for velkendte klorerede pesticider (α -, β -, γ -hexachlorcyclohexan (HCH) (γ = Lindan) og DDT med deres nedbrydningsprodukter) i middelhavsstrandkrabben fra tidligere omtalte (Ricciardi et al. 2010) og er vist i Tabel 2.9. β -HCH er klart dominerende for HCH stofferne, ligesom DDE (det første trin for nedbrydningen af DDT) og DDD er de dominerende stoffer for DDT. Der er fastsat grænseværdi for DDE i OSPARs EAC system.

Påvirkning af strandkrabbe med insektmidlet Cypermethrin (et pyrethroid) blev påvist af Gowland et al. (2002). Midlet anvendes til behandling af lus i havbrug og inducerer nedbrydningsenzymet glutathione S-transferase (GST) i strandkrabber. Gowland og medforfatterne påviste GST-induktion fra vandfase med 50-500 ng/l Cypermethrin for at fastlægge en dosis-respons kurve for Cypermethrin og GST, og selvom der ikke kunne måles Cypermethrin i

hepatopanchreas, sås et respons i GST-induktion, så denne effekt er måske mere følsom end de kemiske analyser. Strandkrabbens potentiale for nedbrydning af Cypermethrin blev påvist ved direkte injektion i strandkrabber. Der blev påvist forhøjet GST-induktion efter 24 timer, som dog faldt tilbage til baggrunds niveau efter 36 timer, så det er et kort tidsrum påvirkningen kan måles.

Tabel 2.9. Resultater for klorerede pesticider i middelhavsstrandkrabber (*Carcinus aestuarii*) fra 8 stationer i Venedig Bugten. Opgjort fra Ricciardi et al. (2010). Bemærk enheden er µg/kg lipid, krabber er fedtfattige, fødevare deklARATIONEN siger ofte mellem 1 og 1,5g/100g (det samme som %) fedt i krabbekød, men for alle bløddele er der større variation omkring 4 % lipidindhold

µg/kg lipid	Minimum	Middel	Maximum
α-HCH	0,2	0,4	0,5
β-HCH	0,3	15,1	122
γ-HCH	0,1	1,3	2,9
δ-HCH	0,1	0,1	0,2
TotalHCHs	0,7	16,9	126
o,p-DDE	0,2	1,5	5,0
p,p-DDE	515	1480	2523
o,p-DDD	0,7	2,8	7,3
p,p-DDD	30,2	350,5	1045
p,p-DDT	12,6	145,3	611,0
totalDDX	559	1980	3392

2.6 Konklusioner på litteratur studie

Der er ingen konsensus på hvilke organer, der skal analyseres (Tabel 2.10). Der er dog en overvægt af litteraturen, der peger på "spiselige dele" eller muskel, men i flere tilfælde er der målt på bløddele inkl. hepatopanchreas. Stofferne, der normalt måles i NOVANA-programmet, opkoncentreres i forskellige organer, for metaller i gæller, hepatopanchreas, muskel eller exoskelet, Tabel 2.3, og de organiske typisk i mere fedtholdige dele som hepatopanchreas. Ved sammenligning af koncentrationer i krabber med miljøkvalitetskrav der skal beskytte toprovdyr er det normale at analysere alle bløddele, altså alt andet end exoskelet, da det er hvad der fordøjes af krabbens rovdry, og indgår i fødekæden over krabber.

Hvis fødevarekriterierne eller miljøkvalitetskrav for menneskelig sundhed skal anvendes som grænseværdier for angivelse af miljøtilstand, er det muskelvæv, der bør analyseres, uden hepatopanchreas.

Da strandkrabben ofte ligger på trofisk niveau 2,7- 3,5 kan det trofiske niveau for strandkrabben sidestilles med fisk anvendt i det marine NOVANA program. Koncentrationerne målt i krabber er ofte højere end i fisk, sandsynligvis fordi nedbrydningssystemerne af miljøfarlige stoffer er knapt så udviklede som i fisk.

Der er rigtig mange eksempler på kombination af biologiske effektmålinger og måling af miljøfarlige stoffer, og krabber er ofte brugt til integreret bioakkumulation og biomarkør studier.

Tabel 2.10. Oversigt over artikler omhandlende strandkrabber med stofgrupper og analyserede organer

Parameter	Organvalg	Bemærkninger	Artikel
Metal (Cu)	Gæller	Sammenligning af kobber koncentration i gæller med biologiske effekter og puls under stress	(Lundebye & Depledge 1998)
Metaller (Zn, Cd)	Hæmolymfe	Kinetik af optag fra vandfase	(Martin & Rainbow 1998)
Metaller	Hanner og hunner, hepatopancreas, gæller	Sammenhæng mellem metalkoncentrationer	(Legras et al. 2000)
Metaller, næringssalte (Mn, Cu, Cr, Ni, Pb og Cd)	Hanner og hunner, hepatopancreas	Biokemisk respons af krabber i eutrofi- og metal forurenede lagune i Portugal	(Pereira et al. 2009)
Metaller (Cd, Cu, Zn)	Hunner, gæller, hepatopancreas, muskel	Effekter af minespild, laboratorie eksperiment med tilsætning af metaller	(Martín-Díaz et al. 2005)
Metaller (Cd, Cu, Zn, Fe, Co, Mn)	Hanner, hepatopancreas, gæller, muskel, exoskelet, mave, hjerte, testikler hypodermis, hæmolymfe	Sammenhæng mellem størrelse (store/små) og tørstof% for de enkelte organer	Bjerregaard & Depledge, 2002
Metaller, THC	Hepatopancreas	Transplanterede krabber i bur, proteomic analyse	(Jebali et al. 2014)
PAH	Urin	Måling af PAH i urin med fluorescens på andre krabbearter	Dissanayake 2002
PAH	Urin	Måling af PAH i urin med fluorescens	(Dissanayake & Bamber 2010)
PAH, HCH, PCB, DDT, PBDE	Spiselige dele af <i>C. aestuarii</i>	Venedig bugt, sammenligning med andre arter	(Ricciardiet al. 2010)
PAH, PCB	Bløddele	Sammenligning mellem koncentrationer i krabber, muslinger og fisk, samt biologiske effekter	(Orbea et al. 2002)
PBDE	Spiselige og ikke-spiselige dele	Sammenligning mellem forskellige arter	Menezes-sousa et al, 2021
Cypermethrin	Hanner og hunner, hepatopancreas	Effekt af medicin anvendt i fiskefarme på krabber	(Gowland et al. 2002)
Fluoxetin	Hæmolymfe, fordøjelseskirtel, hjerne, muskel, testikler	Toksikokinetik og metabolisme	(Robert, Schultz et al. 2017)
PFAS	Bløddele	Skaldyr studie fra Western Scheldt og Nordsøen (søstjerner, krabber og rejer)	(Van de Vijveret al. 2003)
PFAS	Bløddele	Fødekæde studie fra Middelhavet ud for Tunesien (krabber, rejer, fisk, muslinger, blæksprutter)	(Barhoumiet al. 2022)
PFAS	Hepatopancreas (taskekrabbe) og bløddele (strandkrabbe, sandkrabber)	Opkoncentrering i forbindelse med flyvestation på Bodø, med brandskum påvirkning	(Langberget al. 2019)
PFAS	Bløddele	Fødekæde studie baseret på Van de Vijver 2003 for krabber (ingen nye data)	(de Voset al. 2008)

3 Udvalgelse af stationer og organer

Ud fra litteraturstudierne i kapitel 2 skal det udvælgelse, hvilke organer der er relevante at bruge i overvågningen, og hvor mange krabber der skal til for at få nok prøvemateriale til de kemiske analyser. Der var ikke problemer med at fange krabber på nogle af de stationer, vi bad om krabber fra fiskere.

3.1 Udvalgelse af organer

Der er forskellige strategier for udvælgelse af organer, men da overvågningen af krabber skal understøtte beskyttelse af toprovdyr for nogle af de biologisk baserede miljøkvalitetskrav, er alle bløddelene relevante. Dette sikrer også, at der er nok materiale fra relativt få krabber og giver ikke problemer med forurening af prøver med uvedkommende organer som hepatopancreas.

For de miljøkvalitetskrav, der baserer sig på humant indtag, vil muskler være et bedre sammenligningsgrundlag, og alle bløddele vil i de fleste tilfælde overestimere risikoen ved at spise krabber (hvis det kun er krabbeklør og kød der spises). For mange af de miljøkvalitetskrav der anvendes i dag, baseret på humant indtag, er der nye miljøkvalitetskrav baseret på sekundær forgiftning (beskyttelse af toprovdyr) på vej eller inkluderet i baggrundsdokumenterne for EQS, men de er bare højere end de nuværende fødevarekriterier.

3.1.1 Bløddele

Alle spiselige dele af krabber, dette inkluderer muskler, gæller, andre indre organer (i nogle tilfælde eksklusivt hepatopancreas når der snakkes om menneskelig sundhed, pga. forhøjede indhold af skadelige stoffer), men ingen skaldele. I denne rapport anvendes "alle bløddele" til at indikere alt i krabben, der ikke er exoskelettet.

3.1.2 Brunt kød (hepatopancreas)

Hepatopancreas opkoncentrerer metaller (især Cd) og lipofile organiske forbindelser pga. højt fedtindhold. Da det er meget flydende, kan det være svært at få udtaget en repræsentativ prøve.

3.1.3 Muskler

For krabber i almindelighed er muskler det mest normale at spise, især fra ben og klo-sakse, men der er også en muskel under skjoldet, der kan medtages. Strandkrabber spises nok ikke, som krabberne der henvises til i fødevarekravene, da der er meget lidt muskel pr. krabbe. Hvis strandkrabber spises, vil det ofte være som krabbe-bisque hvor hele krabben koges med og dermed også hepatopancreas. Miljøkvalitetskrav for menneskelig sundhed kan dermed siges at skulle inkludere alle bløddele. Generelt forventes lavere koncentrationer i muskel end i hepatopancreas pga. det lavere fedtindhold.

3.1.4 Skaller

Skaller vil normalt ikke kunne fordøjes, og er dermed irrelevante for EQS, både baseret på human eksponering og toprovdyr. Skallerne kan dog anvendes til langtidseksponering siden sidste skalskifte, især for nogle metaller.

3.1.5 Kropsvæsker

PAH'er og PAH-metabolitter måles ofte i urin og kunne anvendes som en ikke-fatal prøvetagningsstrategi. Det vil være mest relevant ved eksponeringsforsøg og er ikke praktisk for NOVANA overvågning i forhold til almindelig indsamling og nedfrysning for analyse af væv.

3.1.6 Udvalgelse af stationer

I dette projekt er der udtaget krabber på stationer, hvor der samtidig er fanget ålekvabber enten til NOVANA overvågning eller andre projekter, hvor der måles metaller eller hexabromcyclododecan (HBCDD) i fiskene:

Langerak (ved Vendsysselværket)

Agersø sund (Storebælt, 2 indsamlinger)

Kalvebod (Hvidovre Havn, Øresund/Køge Bugt)

Risø (Roskilde Fjord)

Guldborgsund (Smålandsfarvandet)

Stubbekøbing (Grønsund, Østersøen)

3.2 Protokol for prøvetagning og analyse

Baseret på litteraturen er følgende protokol valgt for analyse af prøver i parallel med fisk for NOVANA 2022 programmet

3.2.1 Dissektion og homogenisering

Krabben bør dræbes ved fangst ved at stikke en kniv ind under rygskjoldet og overskære musklen. Fryses hurtigst muligt til -18°C .

Der udtages kun store krabber ($>4,5$ cm). Strandkrabber kan kønsbestemmes før dissektion, hanner forventes at være mindst variable mellem sæsoner og er udtaget i dette projekt, men der er observeret flere hunner end hanner i prøvematerialet. Vær opmærksom på ikke at udtage krabber med parasitter (bagskjoldet skal være fri for udvækster) eller blødt skjold. Der blev ikke fundet krabber med parasitter eller blødt skjold i prøverne til dette projekt (Figur 3.1).

Kød indsamles fra ben og kløer, forventeligt ca. 1 g fra 4 cm krabber og 5 g fra >5 cm krabber, med skallængden målt fra hoved til hale.

Udtages alle bløddele, giver det ca. 5 g pr individ for 4 cm krabber og 10-20 g for 5 cm krabber. Da strandkrabberne i danske farvand forventes at være kønsmodne omkring 4,4 cm, vil en minimumslængde på 4,5 cm være det bedste bud på størrelsen af hanner. 10 hanner på $5 \pm 0,5$ cm vil give mindst 100 g bløddele, hvis alle bløddele puljes, hvilket er nok til analyseprogrammet, der svarer til en lille pakke af fiskeanalyser (metaller, tørstof, lipid og PFAS). For 5-6 cm og større fås ca. 200 g bløddele, hvilket er nok til hele fiskeanalysepakke (Tabel 3.1). Det er selvfølgelig også muligt at pulje mere end 10 krabber pr. prøve, men det tager lidt længere tid at dissekere krabber end fisk. Krabber, der udtages til analyse, kan udvælges i intervallet 4,5-6 cm, med fokus

på omkring 5,5 cm for at give mindst variation mellem stationerne pga. krabbernes alder.



Figur 3.1. Check af køn for krabbe station – trekantede underskjold er hanner, ingen tegn på parasitter eller bløde skjold.

Hepatopancreas genkendes på den brunlige og let udflydende form og kan med fordel høstes før krabben er fuldstændig optøet, hvis den skal indgå i analysepakken. Vægten af hepatopancreas alene ligger på 0,5 - 2,5 g og varierer meget mellem individer med samme størrelse. Dette er samme problemstilling som lever fra fisk, og derfor anbefales det at udtage 20 eller flere krabber for at sikre repræsentativitet.

Gæller kan også nemt identificeres og udtages, og dette væv vil være særlig følsomt for opløst forurenende stoffer (fx metaller, små PFAS).

Efter udtagning af min. 100 g prøve, homogeniseres med en ultraturex, svarende til proceduren for fisk. På halvvejsevalueringmødet blev det besluttet at anvende alle bløddele i dette projekt, altså inklusiv hepatopancreas.

3.2.2 Analyser

Efter homogenisering udtages nedenstående mængder til analyser (Tabel 3.1). Baseret på økonomien udvælges mest relevante stationer for analyse af metaller, klorerede pesticider og PCB'er, bromerede flammehæmmere (PBDE'er) samt PAH'er og tributyltin (TBT). PAH'er indgår normalt ikke i fiskeanalyser, da fisk metaboliserer PAH'erne, men måles i stedet i muslinger i NOVANA så det er ikke relevant for erstatning af fisk med strandkrabber. Organotin måles kun på få fiskestationer, og hvert andet år for muslingestationer.

En fuld pakke vil således kræve estimeret mellem 20 og 50 krabber, afhængig af størrelsen (>4 cm eller >5 cm). Optimale størrelser er over 4,5 cm, så man er sikker på, at strandkrabben er kønsmoden, og et snævert interval for at pulje prøver af sammenlignelig alder. For at sikre modenhed og nok prøvemateriale er det optimale størrelsesinterval 5-6 cm. Der vil sandsynligvis være forskelle på tilgængelige størrelser på forskellige stationer, ligesom det gælder for muslinger og fisk, så det kan være nødvendigt at anvende lidt større krabber, men mindre end 4,5 cm bør undgås.

Tabel 3.1. Oversigt over krav til prøvemængder for de enkelte analyseparametre. Det vil ofte være muligt at gennemføre programmet med lidt mindre prøve, men muligvis med lidt forhøjede detektionsgrænser. AU ID nr er interne ID for puljer af prøver, se appendix 8

Analysepakke	Mængde	Stationer
Metaller, Tørstof	9 g	Alle (begge Agersø prøver, AU ID nr 21526 og 21715)
Lipid	1 g	Alle (Begge Agersø prøver)
Fluorerede stoffer (PFAS)	10 g	En fra hver lokalitet (kun Agersø 21526)
Organotin (TBT)	20 g	En fra hver lokalitet
Polyklorerede biphenyler (PCB)	40 g	En fra hver lokalitet
Bromerede flammehæmmere (PBDE)	40 g	En fra hver lokalitet
Dioxiner/Coplanare PCB	60 g	En fra hver lokalitet
Tjærestoffer (PAH)	30 g	Måles ikke i fisk, så ikke målt i krabber
Totalvægt fuld pakke	210 g	

4 Resultater

Resultaterne fra de 6 stationer er sammenlignet med koncentrationer i fisk og muslinger i NOVANA programmet fra den seneste oversigtsrapport over miljøfarlige stoffer i vandmiljøet (Boutrup et al., 2021).

Da krabberne for de fleste organiske parametre har højere koncentrationer end fiskemuskel sammenlignes med 90% percentilerne af overvågningsresultaterne fra NOVANA. Det giver et indblik i, om koncentrationerne i krabber ligger indenfor samme område som i fiskemuskel. Den virkelige test er sammenligningen med fiskeprøver taget i samme omgang som krabbeprøverne.

Jenkins et al. (2020) finder at der skal være mindst 8 prøver til en regression ved lav variabilitet, men mindst 25 ved højere variabilitet. En robust omregningsfaktor kræver, at der kan beregnes usikkerhed på hældningen, foruden på evt. skæring og usikkerhed på skæring med y-aksen, hvilket er 4 frihedsgrader (dvs. for 4 prøver er der ikke nogen frihedsgrader tilbage). For at lave test af, om differensen er normalfordelt kræves mindst 6 resultater for en probit analyse, ligesom år til år variation kan spille ind, så 14-16 prøver er det bedste bud på et acceptabelt antal, for at have frihedsgrader tilbage efter alle test er foretaget. Dette er ikke opnået i denne rapport, hvor vi har 4 – 6 sammenlignende prøver for ålekvabber afhængig af stofgruppe. De lineære regressioner udført er derfor meget usikre, og kan kun give et fingerpeg på, om der kan forventes en lineær sammenhæng mellem koncentrationer i fremtidig krabbeovervågning og tidligere målinger i fiskemuskel/lever.

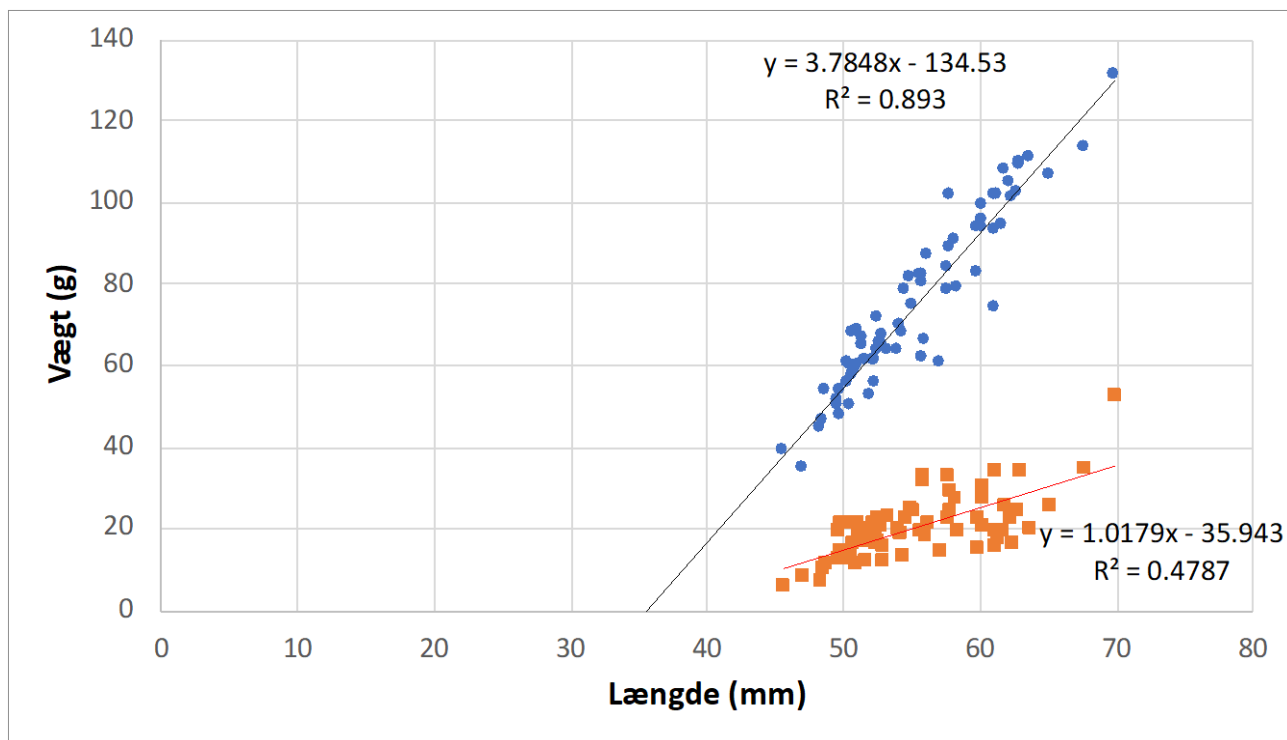
4.1 Støtteparametre

Resultatet af dissektionen ses i Tabel 4.1. Krabberne ved Agersø er omkring 5,1 cm og er de mindste, men med enkelte større krabber. Bløddelene i begge Agersø prøver gav omkring 138 g, hvorimod de fleste andre stationer giver tæt på 200 g eller mere. AU ID er prøveregistreringsnummeret i AU's akkrediterede laboratorium.

Tabel 4.1. Resultat af dissektion af 10 krabber på hver af de 7 stationer. Middelværdi±standardafvigelsen og [min-max] af individerne er givet. Agersø blev udtaget på to forskellige prøvetagningstidspunkter (A i 10. oktober, B i 9. september).

Station	AU ID	Køn	Længde mm	Totalvægt g	Bløddele g
Agersø A	21526	m	51,13 ± 4,04	52,83 ± 12,54	13,87 ± 4,76
[min-max]			[45,53 – 58,34]	[34,88 – 79,18]	[6,17 – 21,29]
Agersø B	21715	m	51,65 ± 2,61	60,27 ± 8,05	13,76 ± 3,66
[min-max]			[48,32 – 56,04]	[44,89 – 69,69]	[7,05 – 19,12]
Langerrak	21535	m	52,53 ± 1,84	69,44 ± 9,2	18,65 ± 4,04
[min-max]			[50,55 – 55,61]	[55,72 – 82,35]	[11,93 – 24,85]
Guldborgsund	21536	m	61,61 ± 4,42	98,84 ± 17,97	29,74 ± 10,36
[min-max]			[56,18 – 69,87]	[74,23 – 131,07]	[15,47 – 52,77]
Stubbekøbing	21537	m	62,01 ± 1,59	100,43 ± 6,26	20,11 ± 3,35
[min-max]			[59,85 – 65,16]	[93,22 – 111,29]	[15,15 – 25,78]
Kalvebod	21716	m	56,68 ± 3,09	82,01 ± 15,69	25,35 ± 6,53
[min-max]			[52,57 – 61,82]	[61,82 – 108,23]	[15,78 – 34,31]
Risø	21717	m	53,11 ± 3,44	65,62 ± 13,97	22,57 ± 4,51
[min-max]			[49,57 – 60,2]	[50,34 – 95,8]	[18,15 – 33,17]

Sammenholdes totalvægt med længden for alle stationer, ses en god korrelation (cirkler Figur 4.1), hvorimod bløddelene ikke er så stærkt korreleret (firkanter, Figur 4.1). Som tommelfingerregel er der 1 g bløddele mere pr. mm større krabber (hældningen på den orange regression).



Figur 4.1. Forhold mellem længde og vægt for totalvægt (blå cirkler) og længde og vægt af bløddele (orange firkanter) for krabber dissekeret i projektet.

4.2 Organotin forbindelser (TBT)

Der blev ikke påvist butyltin forbindelser i krabberne (Tabel 4.2), men to steder blev der fundet triphenyltin (TPhT) lige over detektionsgrænsen. I de seneste år er det sjældent at finde den mest giftige tributyltin (TBT) over detektionsgrænsen i muslinger, og der måles kun på fiskelever fra Kalvebod siden 2019. De angivne 90 % fraktiler er typisk fra stationer nær havne, og medianværdien for 2014-2019 er derfor angivet som mere relevant sammenligningsgrundlag. Det bemærkes, at TPhT-niveauet svarer til median for muslinger og er lidt lavere end fiskemedianværdien for 2014-2019.

Tabel 4.2. TBT-resultater i bløddele af krabber ($\mu\text{g Sn/kg}$ vådvægt). Bemærk at kun den første af to Agersø prøver er analyseret for TBT. Medianværdierne for musling og fiskelever er fra 2014-2019, og de var generelt højere i 2008-2013.

Station	AU-ID	TBT	DBT	MBT	TPhT
Agersø A	21526	<1	<1	<1	<5
Langerrak	21535	<1	<1	<1	<5
Guldborgsund	21536	<1	<1	<1	<5
Stubbekøbing	21537	<1	<1	<1	<5
Kalvebod	21716	<1	<1	<1	6,3
Risø	21717	<1	<1	<1	5,9
Detektionsgrænse		1	1	1	5
Musling 90 %	Boutrup et al., (2021)	14	6	2,4	75
Fisk lever 90 %	Boutrup et al. (2021)	55	24	3,6	15
Musling median	Boutrup et al. (2021)	2,2	1,2	2,2	5,9
Fisk lever median	Boutrup et al. (2021)	1,5	1,2	1,5	12

4.3 Metaller

Cd, Hg, Pb er de metaller, hvor der er fastsat miljøkvalitetskrav for i fisk (Tabel 4.3). Herudover indgår Ag, As, Cr, Cu, Ni, Zn i NOVANA muslingeprogrammet, og der er generelle fiske fødevarergrænseværdier for As og Cr (se Tabel 2.1).

Tabel 4.3. Metalresultater i bløddelene af krabber (mg/kg vådvægt) sammenlignet med fødevarergrænseværdier (Tabel 2.1), miljøkvalitetskrav (MKK) og 90 % percentil

Station	Cd	Hg	Pb	Ag	As	Cr	Cu	Ni	Zn
Agersø A	1,20	0,32	0,45	1,04	13	0,35	77	1,00	158
Agersø B	1,77	0,26	0,39	1,09	14	0,27	88	0,82	153
Langerrak	0,32	0,11	0,51	1,93	18	0,42	94	4,57	171
Guldborgsund	0,32	0,41	0,16	0,81	14	0,19	68	0,46	147
Stubbekøbing	0,56	0,35	0,38	1,25	9	0,32	104	3,21	162
Kalvebod	0,47	2,47	1,43	3,02	10	0,85	105	4,24	160
Risø	0,37	0,13	0,29	1,77	13	0,22	89	3,05	160
Detektionsgrænse:	0,0001	0,004	0,003	0,0002	0,005	0,048	0,020	0,067	0,089
Fødevarergrænse	0,5	0,5	0,5	-	0,5	2,0	-	-	-
MKK (DK/EU)	0,16	0,02	0,11	-	-	-	-	-	-
Musling 90%	2,1	0,25	2,3	0,3	18	3,3	19	4,2	177
Fisk lever 90%	0,95	0,45	0,20	1,2	12	1,5	52	0,65	191
Fisk muskel 90%	0,05	0,87	0,20	0,2	15	0,5	1,6	0,34	69

Sammenlignet med 90% percentilen af metalkoncentrationer i muslinger (Boutrup et al., 2021) ses det, at koncentrationerne i krabber generelt er højere for Cu (ca 4x højere) og Ag (ca 3x højere), men på niveau med 90% percentilen for musling eller fisk for de øvrige metaller. For Hg er Kalvebod et kendt hotspot, både i fisk, muslinger og nu også krabber med de højeste resultater for Hg, Pb, Ag og Cr i forhold til de øvrige stationer. De øvrige stationer ligger inden for 90% percentilen af muslinger. Sammenlignet med fisk svarer indholdet i krabber nogenlunde til 90% percentilen for fiskelever, dog stadig noget højere for Pb, op til 2x for Cu og 7x for Nikkel.

4.4 Fluorerede forbindelser (PFAS)

Der blev analyseret de samme syv PFAS som i NOVANA programmet i fiskelever, men kun 3 af de 6 stationer var over detektionsgrænsen for PFOS (Tabel 4.4), og kun for Stubbekøbing og Risø stationerne blev der fundet andre PFAS-forbindelser (PFUnA for Risø, PFOA især, og små mængder PFDA, PFNA og PFUnA for Stubbekøbing). Krabber ser dermed ud til at optage væsentlig mindre PFAS generelt end fiskelever. Man skal dog være opmærksom på, at grænseværdien for PFOS gælder i muskel, hvor koncentrationen er ca. 10x lavere end PFOS i lever, dvs. for lever vil grænseværdien være omkring 91 µg/kg. I fisk er PFOS normalt den PFAS der findes i højest koncentration og med størst fundhyppighed.

Der er pt. kun miljøkvalitetskrav for PFOS i fiskemuskel baseret på menneskelig sundhed, men der er forslag om reviderede grænseværdier baseret på en sum af 24 PFAS-enkelstoffer, normeret til PFOA ækvivalenter (PFOS ganges fx med en faktor 2) med en foreløbig målværdi på 0,077 µg/kg (EU, 2022).

Tabel 4.4. PFAS-resultater i bløddelene af krabber (µg/kg vådvægt) sammenlignet med miljøkvalitetskrav (MKK) og 90% percentilværdier for fiskelever fra Boutrup et al., (2021)

Station	PFOS	PFOSA	PFHxS	PFDA	PFNA	PFOA	PFUnA	Sum
Agersø A	<0,05	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10	<DL
Langerak	<0,05	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10	<DL
Guldborgsund	0,07	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10	0,07
Stubbekøbing	0,07	<0,09	<0,16	0,47	0,43	1,21	0,19	2,37
Kalvebod	<0,05	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10	<DL
Risø	0,11	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	0,12	0,23
<i>Detektionsgrænse</i>	<i>0,05</i>	<i>0,09</i>	<i>0,16</i>	<i>0,13</i>	<i>0,18</i>	<i>0,09</i>	<i>0,10</i>	
MKK (DK/EU)	9,1							
Fisk lever 90%	13,00	0,82		2,00	2,60	1,30	2,10	

4.5 Dioxiner og furaner

Koncentrationerne af dioxiner og furaner er generelt højere i krabberne end 90% fraktilen for muslinger og fisk målt i NOVANA programmet i perioden 2014-2019 (Boutrup et al., 2021), med op til en faktor 5 for koncentrationerne i krabber fra Kalvebod for sum af dioxiner, furaner og dioxinlignende PCB'er i fisk (Tabel 4.5).

Tabel 4.5. Dioxin- og furan-resultater i bløddele af krabber (2005-TEQ ng/kg vådvægt). Individuelle dioxiner kan ses i appendiks 8.1.7. Sammenlignet med fødevarergrænser (der også fungerer som miljøkvalitetskrav baseret på menneskelig sundhed) og 90% percentiler fra Boutrup et al., (2021).

Station	AU Prøve ID	WHO-PCDD/F	WHO d-PCB	WHO PCDD/F +d-PCB
Agersø A	21526	0,24	0,34	0,58
Langerak	21535	0,13	0,13	0,26
Guldborgsund	21536	0,18	0,23	0,41
Stubbekøbing	21537	0,28	0,23	0,51
Kalvebod	21716	0,49	1,02	1,51
Risø	21717	0,27	0,30	0,57
<i>Detektionsgrænse</i>	<i>Ringsted LMK</i>	<i>0,080</i>	<i>0,006</i>	<i>0,011</i>
<i>Fødevarergrænse</i>	<i>EC (2011a, b)</i>	<i>6,50</i>		
Musling 90%	Boutrup et al. (2021)	0,150	<0,01	0,153
Fisk lever 90%	Boutrup et al. (2021)	0,14	0,26	0,30

4.6 Bromerede flammehæmmere (PBDE'er)

Koncentrationerne af bromerede flammehæmmere (Tabel 4.6) er generelt lidt lavere end 90% fraktilen for muslinger i perioden 2008-2010 og lavere (bortset fra BDE-47 ved Kalvebod) end 90% fraktilen for fisk i 2014-2019 (Boutrup et al., 2021). PBDE'er udgik af muslingeprogrammet fra 2011, hvorefter de kun er målt i fiskemuskel. De 6 PBDE numre 28, 47, 99, 100, 153 og 154 indgår i en sum af 6 PBDE (Σ 6PBDE) med et miljøkvalitetskrav baseret på human eksponering. Generelt er EQS værdien for 6PBDE så lav (0,0085 μ g/kg), at den overskrides hvis BDE-47 bliver påvist. Der er forslag om højere EQS værdier for beskyttelse af toprovdy, den eksisterende er for fødevarer til humant indtag.

Udover de viste "standard" BDE er der målt på BDE-175, -183, -197, -203 og -209, bortset fra BDE-209 i Langerak og Kalvebod var alle ligesom BDE 66, <DL.

Det er derfor kun en sum af de 6 PBDE anvendt i miljøkvalitetskrav for toprovdyr der er vist nedenfor i resultat Figur 5.4.

Tabel 4.6. Bromerede flammehæmmere som μ g/kg vådvægt i krabber (yderligere PBDE-congenerer kan ses i Appendiks 8.2) sammenlignet med 90% percentiler af fisk og muslinger fra Boutrup et al. (2021). Kun BDE-47 er fundet i alle prøver over detektionsgrænsen

Station	BDE 28	BDE 47	BDE 66	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154
Agersø A	<0,004	0,019	<0,004	0,005	0,006	<0,004	<0,004
Langerak	<0,004	0,013	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Guldborgsund	<0,004	0,012	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Stubbekøbing	<0,004	0,018	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Kalvebod	<0,004	0,067	<0,004	0,009	0,006	<0,004	0,006
Risø	<0,004	0,018	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Detektionsgr.	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Musling 90%	<DL	0,048	i.b.	0,028	0,013	0,013	0,016
Fisk muskel 90%	0,013	0,066	0,004	0,009	0,014	0,009	0,009

i.b. ikke bestemt; <DL mindre end detektionsgrænsen

4.7 Klorerede pesticider

De klorerede pesticider α -, β - og γ -HCH hvor γ -HCH=lindan, hexachlorbenzen (HCB), DDT og nedbrydningsproduktet DDE samt transnonachlor (TNC) er bestemt i krabberne (Tabel 4.7). Sammenlignet med NOVANA data fra 2014-2019 ligger pp-DDE over koncentrationerne i fisk og muslinger, β -HCH er op til 50% over 90% percentilen for fiskemuskel og muslinger, og for de resterende 4 pesticider er koncentrationerne lavere end 90% percentilen for fisk og muslinger i 2014-2019, dog er der ikke målt på transnonachlor (TNC) i NOVANA programmet. Som for andre stoffer er der en tendens til, at Kalvebod ligger som et af de områder med de højeste koncentrationer, men ikke en faktor 10 som for andre, mindre landbrugsorienterede, kemikalier.

Tabel 4.7. Klorerede pesticider i krabber som µg/kg vådvægt (90% percentil værdier for fisk 2014-2019, muslinger 2016, fra Boutrup et al., 2021).

Station	□-HCH	□-HCH	□-HCH	HCB	pp-DDE	pp-DDT	TNC
Agersø A	0,025	<0,011	<0,011	0,068	1,237	<0,010	0,096
Langerak	0,022	0,057	<0,011	0,044	0,381	<0,010	0,047
Guldborgsund	0,021	0,247	<0,011	0,050	0,899	<0,010	0,065
Stubbekøbing	0,022	0,311	<0,011	0,049	1,104	<0,010	0,119
Kalvebod	0,022	0,210	<0,010	0,066	2,251	<0,010	0,112
Risø	0,022	0,051	0,031	0,073	1,383	<0,010	0,064
Detektionsgr.	0,010	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Musling 90%	0,292	0,170	0,170	0,340	0,069	0,380	-
Fisk muskel 90%	0,180	0,210	0,190	0,094	0,010	0,330	-

4.8 Polyklorerede biphenyler (PCB'er)

PCB-indholdet i krabberne ligger på niveau med indholdet målt i muslinger i 2016 (Tabel 4.8), undtagen Kalvebod, der ligesom for fisk er en faktor 10 højere end de øvrige stationer. For de højtchlorerede PCB er koncentrationerne i fisk generelt ca. 10x koncentrationerne for muslinger, og her ligger krabberne imellem niveauet for hhv. muslinger og fisk.

Tabel 4.8. PCB'er i krabber som µg/kg vådvægt sammenlignet med 90% percentil værdier for fisk 2014-2019, muslinger 2016, fra Boutrup et al., 2021).

Station	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-180
Agersø A	0,048	0,063	0,351	0,332	0,924	1,918	0,137
Langerak	0,093	0,142	0,565	0,388	0,917	1,683	0,194
Guldborgsund	0,030	0,029	0,210	0,224	0,654	1,251	0,090
Stubbekøbing	0,041	0,045	0,286	0,280	0,823	1,739	0,114
Kalvebod	0,415	0,568	2,241	4,209	8,736	12,410	2,411
Risø	0,073	0,059	0,350	0,653	1,013	2,391	0,126
Detektionsgr.	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Musling 90%	0,055	0,120	0,300	0,340	0,650	0,840	0,085
Fisk muskel 90%	0,013	0,004	0,009	3,800	5,500	7,600	1,600

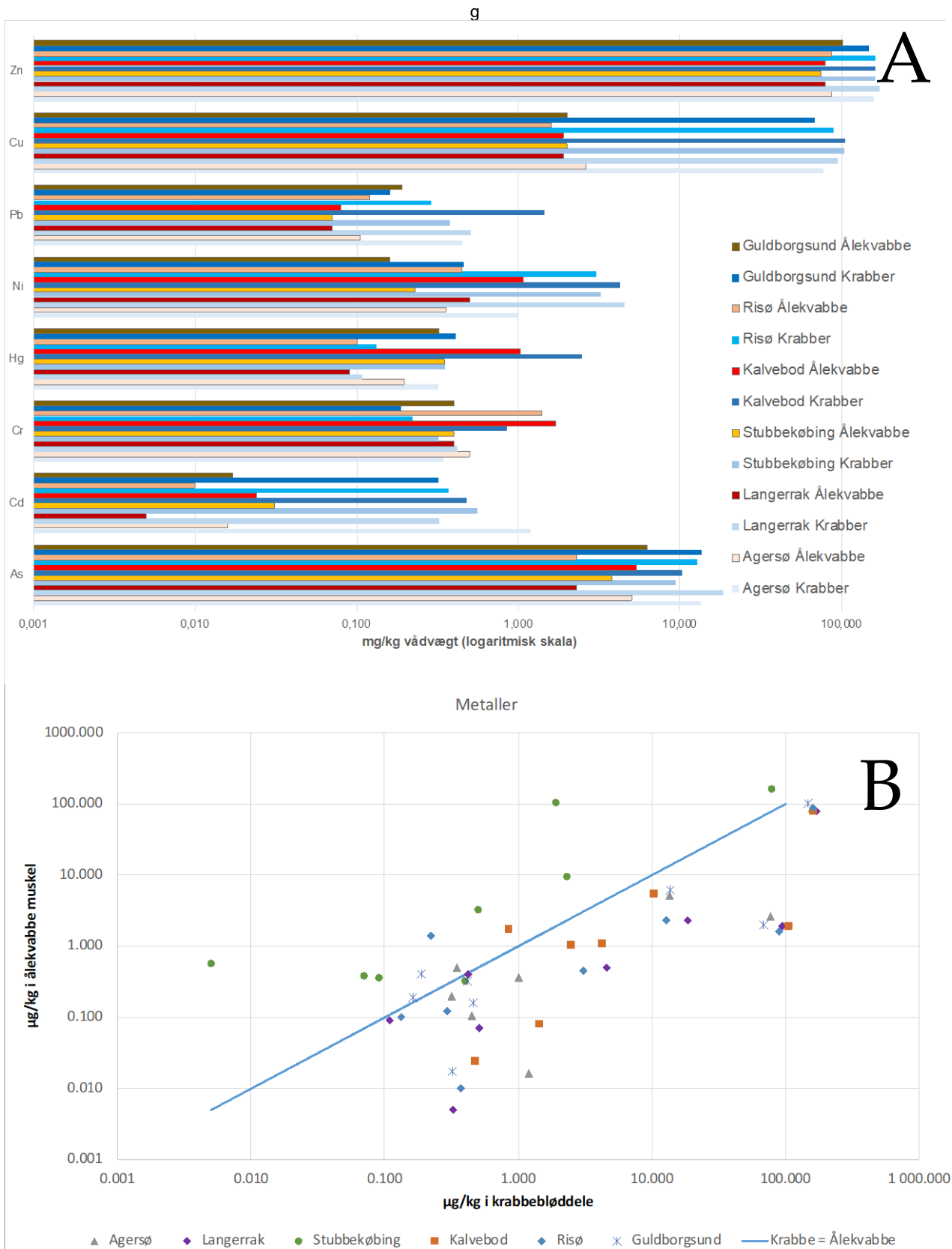
5 Omregningsfaktorer krabber – fisk

På alle stationer blev der i parallel med krabbepøverne (for det meste taget fra de samme net) udtaget ålekvabber til analyse for metaller i et projekt om omregning mellem muskel, lever og hele fisk (Larsen, 2023). Herudover blev der på 3 stationer analyseret fisk efter et reduceret NOVANA program, idet dioxiner udgik. På en enkelt station (Kalvebod) blev der dog analyseret fuldt NOVANA program. I afsnit 4 er sammenligningen med historiske NOVANA resultater som 90% percentilerne angivet, her vises resultaterne fra de parallelle krabber og muslingprøver.

I alle figurerne anvendes de blå farver til at angive målinger på krabbestationerne, fulgt af den tilsvarende ålekvabestation i rød nuance med en kant. Rækkefølgen svarer til legenden nederst til højre. For de organiske stoffer sammenlignes med koncentrationerne i fiskemuskel, da det er standard i NOVANA programmet. For metaller er der sammenlignet med koncentrationen i hele fisk, beregnet ud fra indholdet i lever, muskel og skrog i et sideløbende projekt (Larsen, 2023). Bemærk ålekvabbedataene er farvet i røde/orange nuancer efter stationerne i Figur 5.1, 5.3, 5.4 og 5.6. Ved de to Risø og Guldborgsundstationer, er der kun analyseret metaller i både fisk og strandkrabber. Bemærk også, at alle figurerne er vist på logaritmiske skalaer, da der typisk er et span på 2-5 dekader mellem de forskellige parametre.

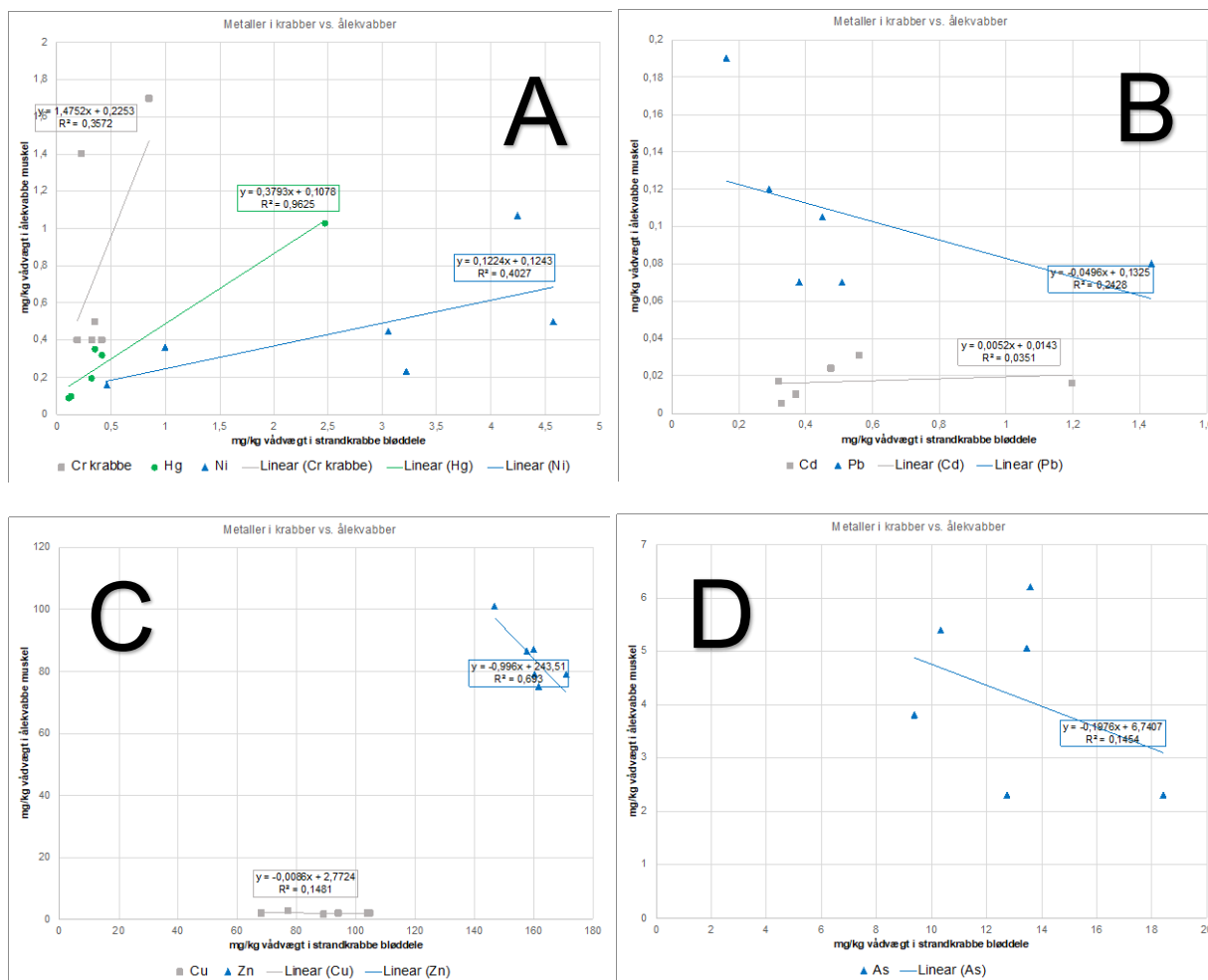
5.1 Strandkrabbe versus fiske koncentrationer af metaller

Metalindholdet i krabber er for mange metaller generelt højere end i fisk (Figur 5.1). Især Cd og Cu er op til en faktor 100 højere, men mønstret imellem stationerne er nogenlunde bevaret. Lidt højere værdier findes for As, Ni, Zn og Pb (for Pb dog bortset fra Guldborgsund), og for Hg og Cr er koncentrationerne næsten ens og med tilsvarende variation imellem stationerne for det meste. Det er interessant at se, at de fleste metaller i Stubbekøbing er over krabbe = ålekvabbe linjen, dvs. de fleste metalkoncentrationer er højere i ålekvabber end krabber, hvorimod krabber fra Kalvebod og Agersø generelt ligger under linjen (Figur 5.1, B), så krabberne har højere metalkoncentrationer end ålekvabberne. Det kunne skyldes, at metalkoncentrationerne i sedimentet og tilhørende porevand er højere i de mere forurenede områder, og at krabberne er mere i kontakt med sediment og porevand end ålekvabberne.



Figur 5.1. Metalindhold i krabber versus hele ålekvalbe på de 6 stationer, alle i mg/kg tørvægt. Bemærk logaritmisk skala. De individuelle metaller ses på bar-plot diagrammet (A), hvorimod x-y plottet (B) viser alle metallerne pr. station for en overordnet sammenhæng mellem koncentrationer i fisk og krabber. Linien angiver krabbe=fisk ($y=x$).

Der kan opstilles omregningsfaktorer mellem metalindholdet i krabberne og hele fisk ud fra lineær regression (Figur 5.2). Den viser generelt en dårlig overensstemmelse, undtagen for kviksølv ($r^2 = 0,96$). De næstbedst forklarede metaller er Cr og Ni, der udviser en r^2 på 0,36-0,40, og Cd er nede på 0,04, dvs. den lineære sammenhæng beskriver under halvdelen (og <5%) af forbindelsen mellem krabber og ålekvabbekoncentrationerne. For flere af metallerne (Zn, Cu, Pb og As) findes ligefrem en negativ sammenhæng, således at højere koncentrationer i krabberne giver lavere koncentrationer i ålekvabberne. Det mest positive ved resultatet er, at der trods alt er en god sammenhæng til kviksølv, som er det eneste metal der pt. overvåges i fisk (resten måles kun i muslinger).

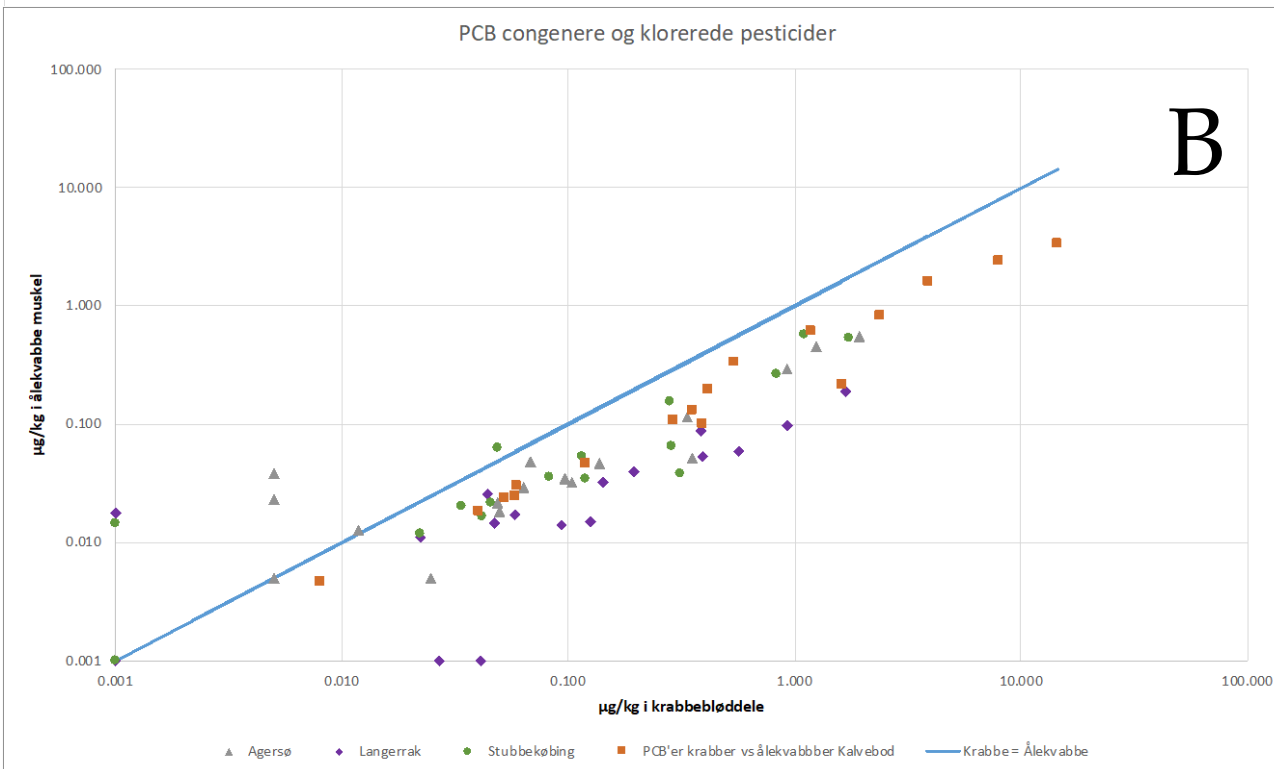
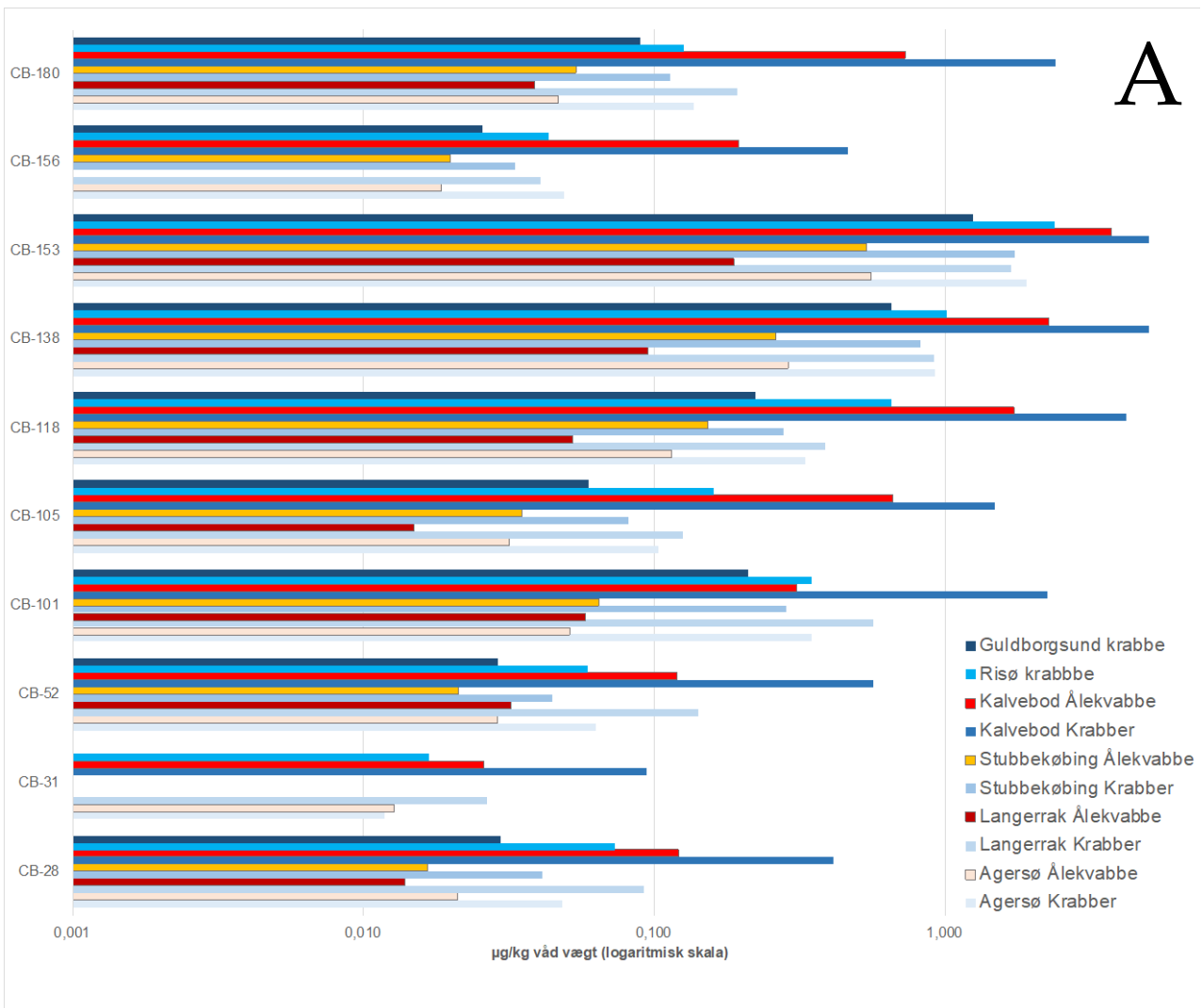


Figur 5.2. Metalindhold i krabber versus hele ålekvabber på de 6 stationer (mg/kg vådvægt), med lineær korrelation mellem krabber og ålekvabber. Kun Hg, og Ni (A) ser der ud til at have stigende koncentrationer i både krabber og fiskemuskel samtidig. For Pb (B), Zn (C) og As (D) ser der ud til at være faldende koncentrationer i ålekvabbe muskel når koncentrationen i krabbe stiger og for Cr (A), Cd (B) og Cu (C) ser der ikke ud til at være nogen sammenhæng mellem koncentrationerne i ålekvabber muskel og krabbebløddede.

5.2 Strandkrabbe versus fiske koncentrationer af klorerede og bromerede stoffer

For Stockholm konventions-stofferne PCB og PBDE er der på nogle stationer tidstrends i fisk, som i videst muligt omfang bør bevares, enten ved fortsat at bruge fisk, eller ved at lave parallelle målinger over nogle år for at sikre en lokal omregningsfaktor, hvis det skønnes nødvendigt. Sammenhængen mellem krabber og fisk vises for de enkelte congenere af PCB (Figur 5.3) og PBDE (Figur 5.4). Indholdet i krabberne er generelt højere end i fiskemuskel med ca.

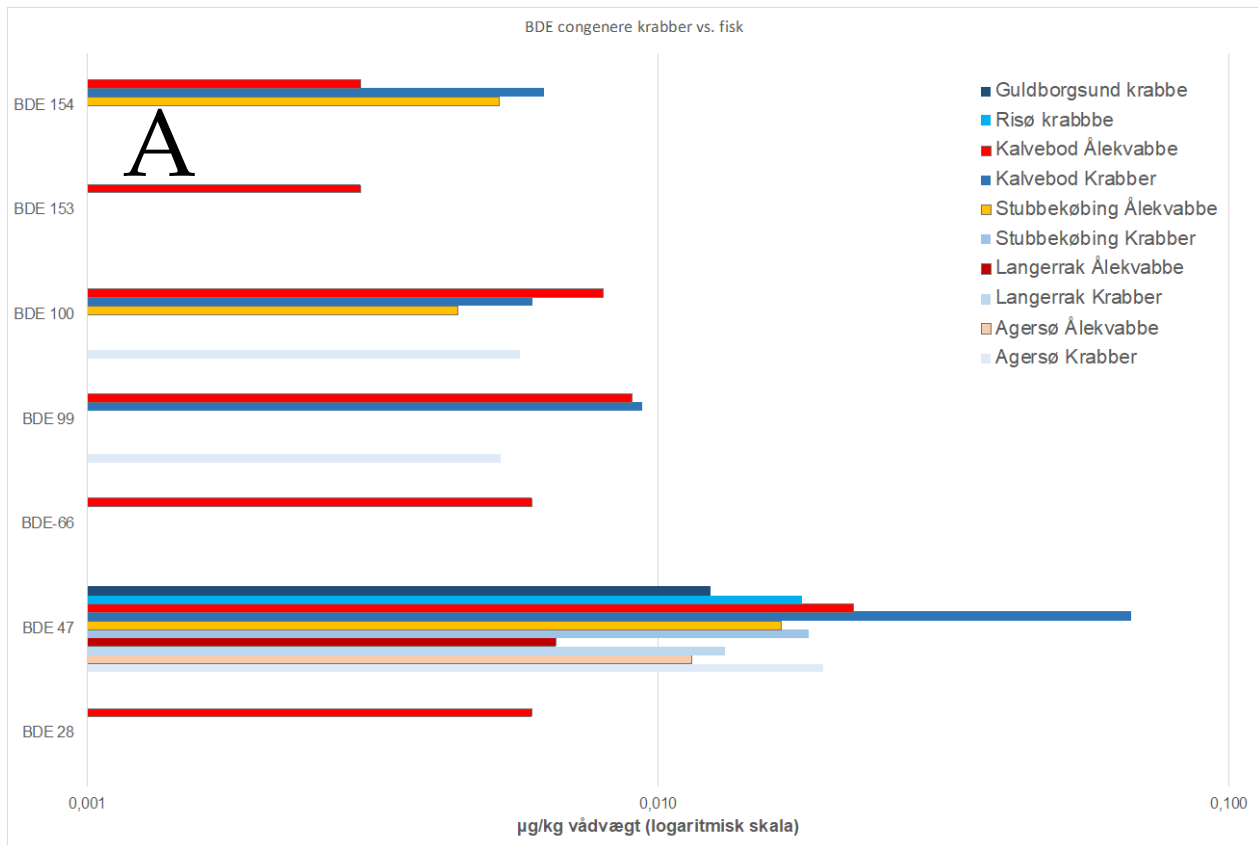
samme lipidindhold, da de ligger under krabbe=ålekvabbe linjen (Figur 5.3B). For Agersø er der tre punkter der skiller sig ud ved at have de højeste koncentrationer i ålekvabber (PCB 31-og α - og γ -HCH/lindan), ligesom α - og γ -HCH koncentrationerne i ålekvabber er højere end i krabber ved Guldborgsund. Koncentrationerne ved Kalvebod ca. en faktor 10 højere end de øvrige stationer i både ålekvabber og krabber. Endelig er koncentrationsforskellene mellem krabber og ålekvabber for de normalt anvendte summer af 6 PCB'er, 6 PBDE'er og 7 PCB'er (svarende til 6 PCB'er + PCB-118) vist i Figur 5.5.

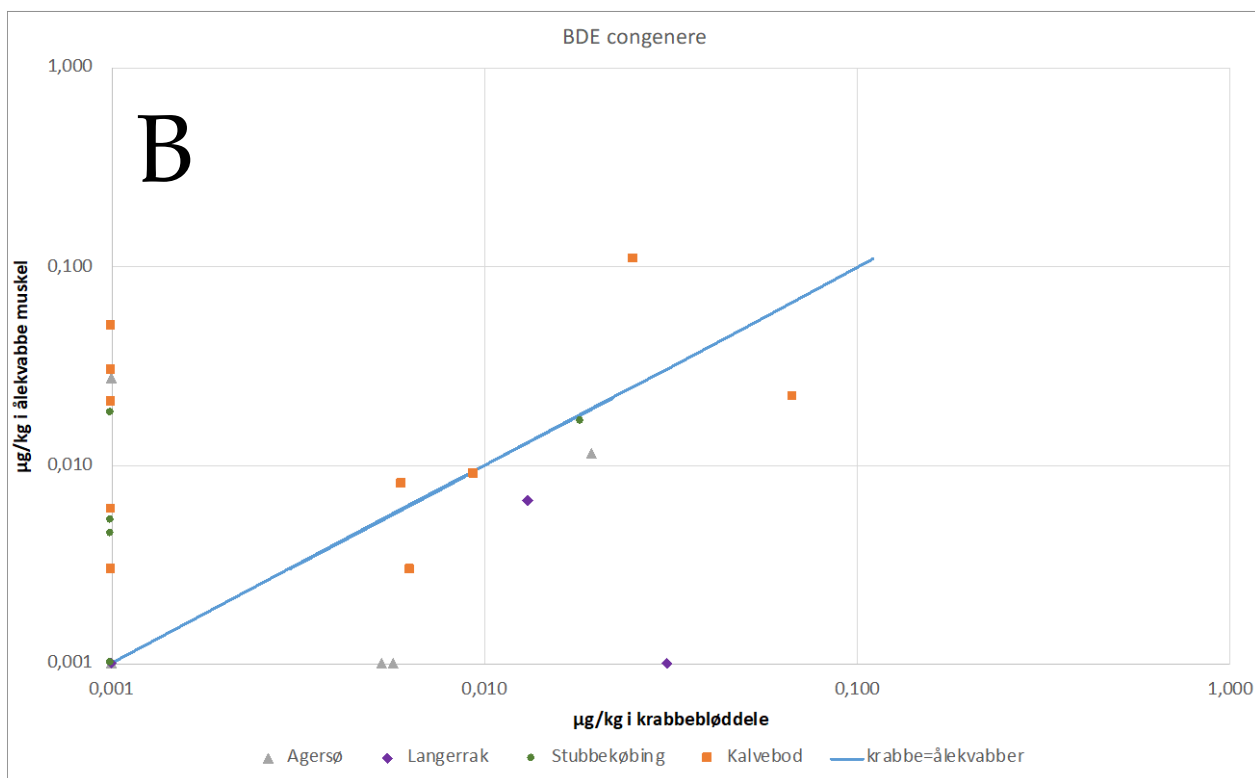


Figur 5.3. A: Sammenhæng mellem individuelle PCB-koncentrationer i krabber og ålekvamme for de 4 stationer, hvor der er målt på begge dele, samt resultaterne fra de to stationer uden PCB-måling i fisk (Risø og Guldborgsund). De individuelle PCB'er

ses på bar-plot diagrammet, B: x-y plot der viser alle PCB'er og klorerede pesticider pr. station for en overordnet sammenhæng mellem koncentrationer i fisk og krabber. Linien angiver krabbe=fisk ($y=x$). Resultaterne der ligger på x eller y-aksen er stoffer der er under detektionsgrænsen i krabber (y -aksen = 0.001) eller fisk (x -aksen = 0.001).

For de bromerede flammehæmmere er der væsentligt færre detektioner (kun BDE-47 er detekteret i stort set alle prøver), og det ses, at der er væsentligt færre blå barer (detektioner i krabber) end i fisk (Figur 5.4 A). Resultaterne under detektionsgrænsen i enten krabber eller ålekvabbe muskel er mange, men de PBDE'er, der er over detektionsgrænsen ligger fortrinsvis (undtagen BDE 100) på krabbe=ålekvabbe linjen.

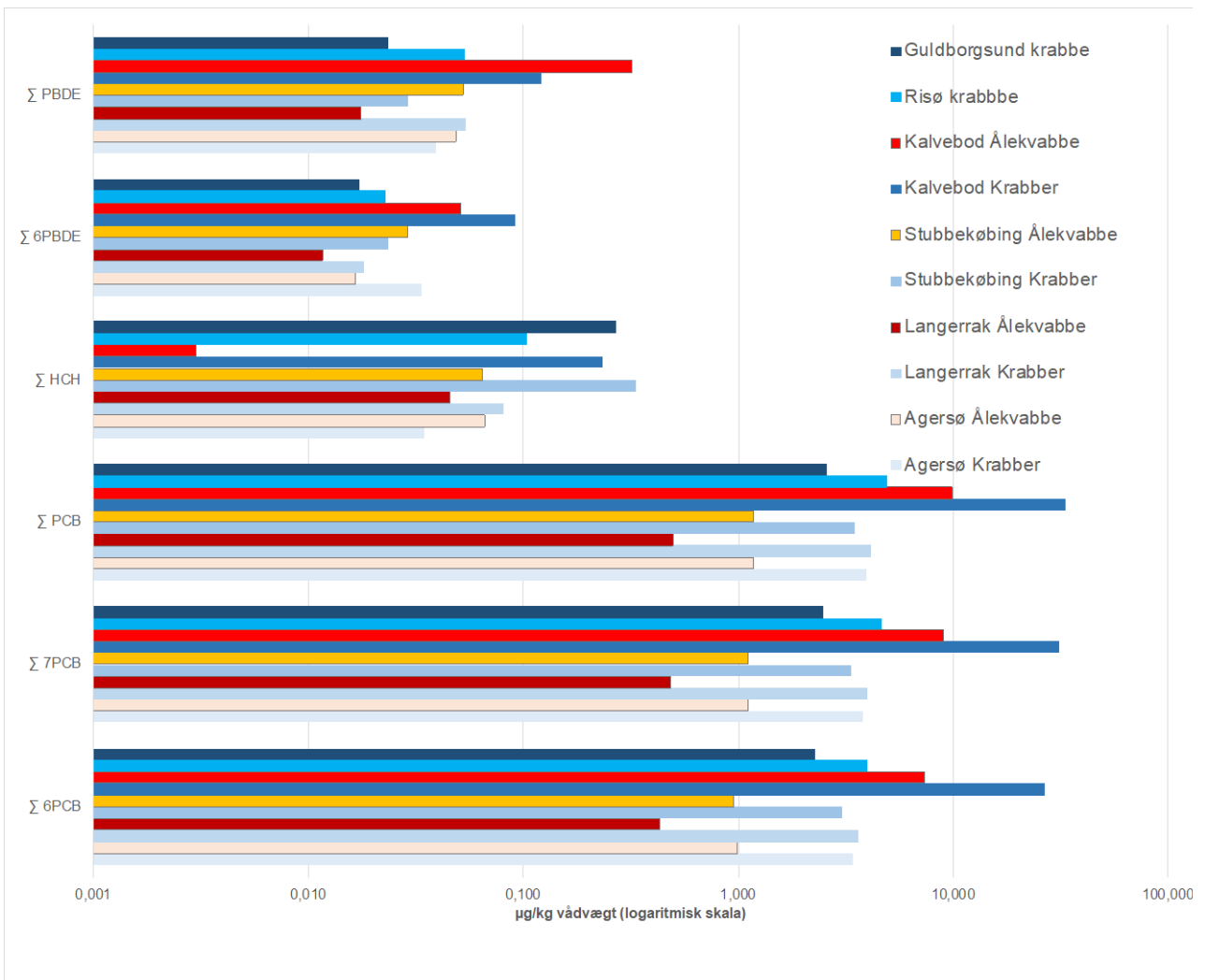




Figur 5.4. Sammenhæng mellem individuelle PBDE'er imellem krabbe- og ålekvabbemuskel for de 4 stationer, der er målt begge dele på, og resultaterne fra de to stationer uden PBDE-måling i fisk (Risø og Guldborgsund). Kun BDE-47 er fundet i alle prøver, resultater under detektionsgrænsen er sat til 0,001 (dvs. ingen bar). De individuelle PBDE'er ses på bar-plot diagrammet (A), hvorimod x-y plottet (B) viser alle PBDE pr. station for en overordnet sammenhæng mellem koncentrationer i fisk og krabber. Linien angiver krabbe=fisk ($y=x$). Prøver hvor der kun er detekteret i krabber eller fisk ligger på x hhv. y akser.

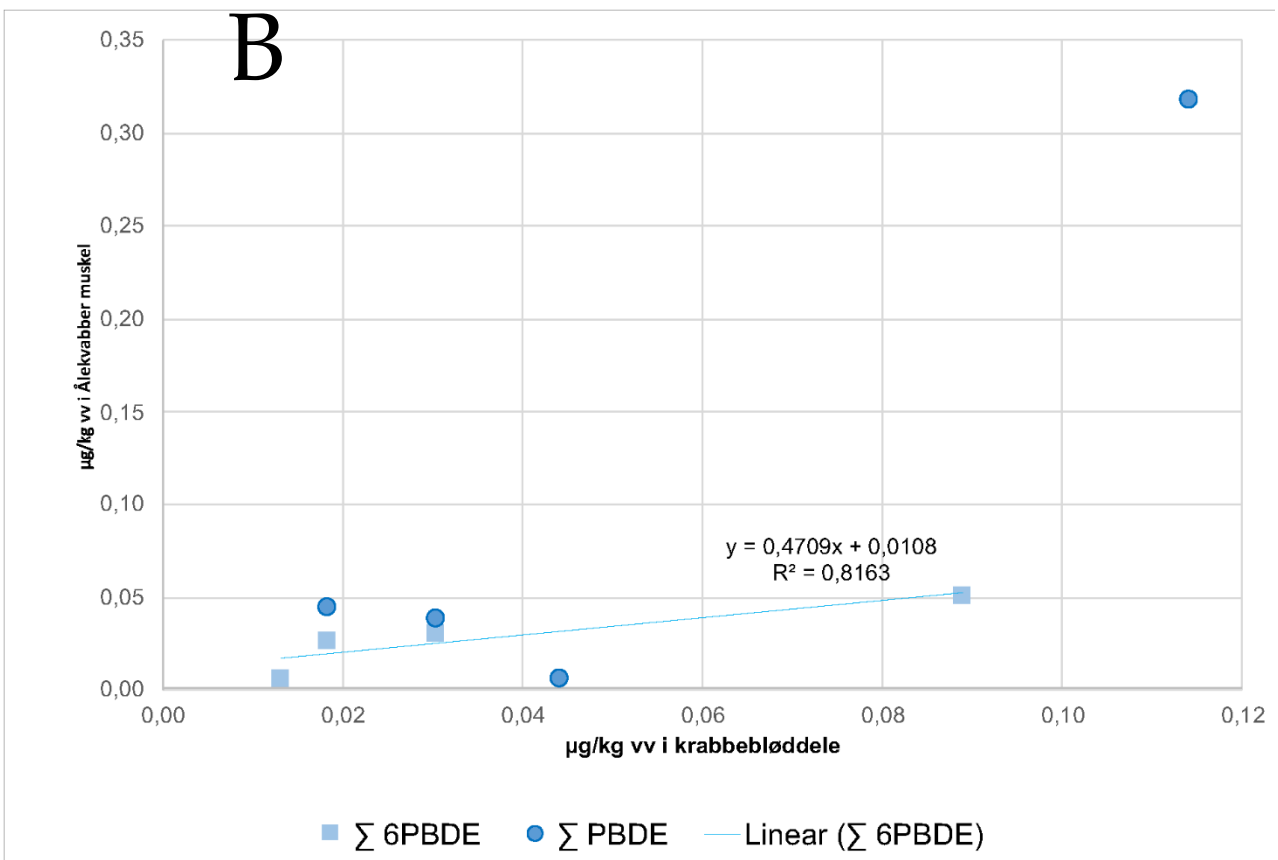
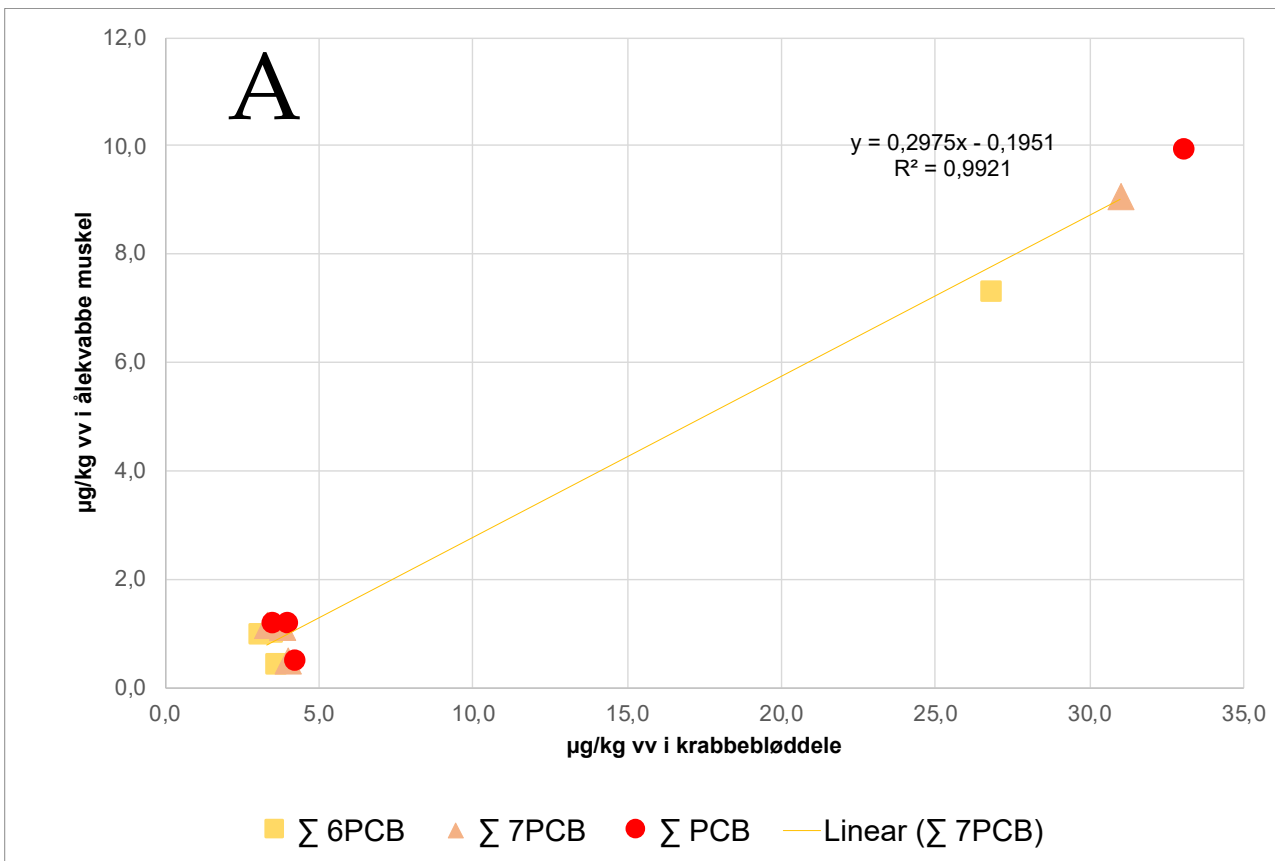
For at teste, om der er korrelation imellem krabberne og fiskene, blev der derefter set på summerne af PCB og PBDE (Figur 5.5), da det er summerne, der er grænseværdier for. Summen af ICES 6PCB (PCB 28+52+101+138+153+180), sum 7PCB (ICES 6PCB + den dioxinlignende PCB 118) og alle de 10 PCB, der er målt (dvs. + PCB 31, 105 og 156), blev anvendt til at teste, om der er en signifikant lineær korrelation, tilsvarende metallerne oven for. For PBDE'erne blev tilsvarende sum 6PBDE (BDE 28+47+99+100+153+154) og summen af alle 12 målte BDE (dvs. sum 6 + BDE 66, 175, 183, 197, 203 og 209) anvendt som test. Bemærk, at det i de fleste tilfælde er BDE-47, der dominerer summen af både alle og sum 6PBDE. HCB viste ved Agersø og Guldborgsund højere værdier for α - og γ -HCH, dette ses igen for summen af α , β og γ -HCH.

Mønstret for BDE-47 er ens for krabber og ålekvabber. Kun i Kalvebod løbet findes BDE-99, BDE-100 og BDE-154 over detektionsgrænsen i både krabber og fisk i de fleste tilfælde med højest indhold i krabberne. Ved Agersø påvises BDE-99 og BDE-100 i krabber, men ikke i fisk. Indikationen er således, at krabber vil give højere værdier end fisk og bedre indblik i spredningen af PBDE'er i de danske farvande.



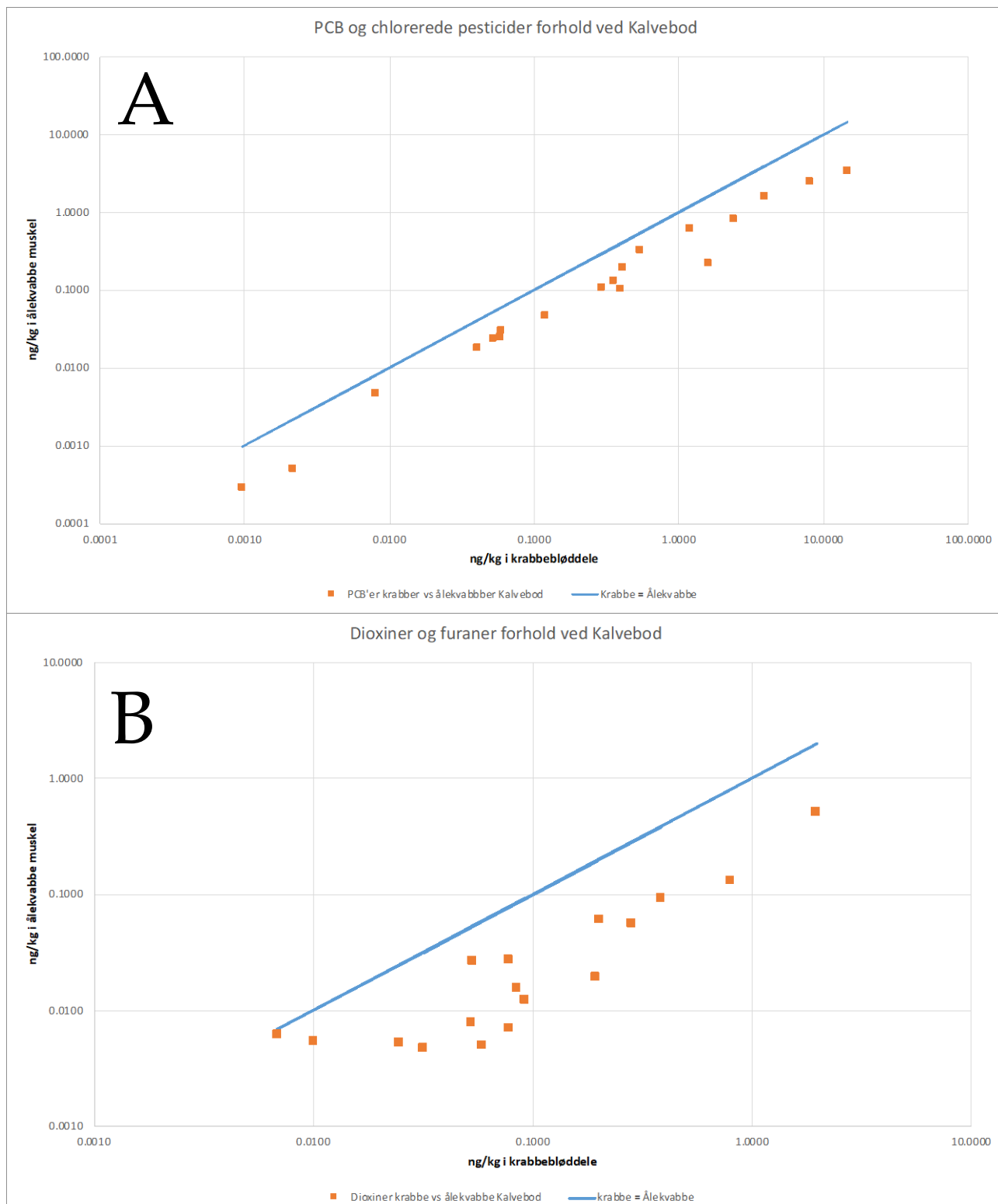
Figur 5.5. Sammenhæng mellem de forskellige puljede grupper af PCB'er og PBDE'er, både de etablerede summer af 6 (CB28+52+101+138+153+180) hhv. 7 (de 6 + CB118) PCB og summen af 6 (BDE 28+47+99+100+153+154) PBDE, hvor der findes kvalitetskriterier, samt summen af alle målte PCB (10 congenere) og PBDE (12 congenere)

Modsat metallerne findes der god lineær korrelation for både sum 7PCB og sum 6PBDE, med r^2 på henholdsvis 0,82 og r^2 på 0,99 (Figur 5.6). Dette indikerer, at der er potentiale for omregningsfaktorer med en faktor 0,3 hhv. 0,5 mellem krabber og ålekvabber. De højeste værdier er i alle tilfælde tilknyttet Kalvebod. Der er dog behov for yderligere verifikation med mindst 10 parallelle prøver mere for de organiske forbindelser.



Figur 5.6. Lineær korrelation mellem summen af PCB (A) og summen af PBDE (B), for de etablerede summer Σ 6 PCB og Σ 6BDE er vist. Herudover er X-Y plot af Σ 7PCB (Σ 6PCB + PCB 118) samt summen af alle målte PCB (10 congenere) og BDE (12 congenere) indikeret. Da der kun er 4 stationer repræsenteret har prøverne fra Kalvebod meget stor indflydelse på regressionen med deres ca. 10x højere koncentration.

Endelig er der for dioxiner og furaner på Kalvebod stationen en god sammenhæng mellem krabber og ålekvabber fra samme net, med en faktor 1,1 til 11,9 højere koncentrationer i krabber end ålekvabber, i gennemsnit en faktor 5 højere koncentrationer i krabberne. Der er noget større spredning på forholdet for dioxin/furaner (Figur 5.7 B) end for PCB'erne (Figur 5.7 A) som ligger mere på linje.



Figur 5.7. Sammenhæng mellem PCB'er og klorerede pesticider og dioxiner og furaner ved Kalvebod. Bemærk logaritmisk skala.

6 Konklusion

Strandkrabber optager de fleste miljøfarlige stoffer med mindre nedbrydning og ekskretion end fisk, er tilgængelige flere steder end de individuelle fiskearter i NOVANA, og samme art kan findes i hele Danmarks kystnære havområde. Strandkrabber opfylder alle ni kriterier i EU's biota overvågningsguideline (EU, 2010). Strandkrabben er således en potentielt god indikatorart for miljøfarlige stoffer i det marine miljø, som samtidig er nemmere at fange end fisk. Dissektion er lidt mere tidskrævende, men ved valg af krabber omkring 5-6 cm, vil 20 krabber være tilstrækkelige til at gennemføre det nuværende fiske-NOVANA program i krabber.

Der er samtidig mulighed for at se på en række biologiske effekter, som indikation på om krabberne reagerer på de optagne miljøfarlige stoffer. Det giver mulighed for at beskrive effekterne af nogle specifikke miljøfarlige stoffer eller påvirkning fra grupper af miljøfarlige stoffer, der ikke udføres kemiske målinger af. De biologiske effekter kan således anvendes til at gøre krabberne til "vagtorganismer" for ukendte stoffer og forureningskilder i et område.

Da krabberne heller ikke nedbryder PAH'er, kan de også anvendes til supplement for måling af PAH'er i muslinger på mere åbent vand, end der normalt fanges muslinger, enten som moderstofferne i krabbebløddede eller som PAH-metabolitter i krabbeurin. Dette er ikke undersøgt nærmere i dette projekt, som har fokuseret på de stofgrupper, der pt. måles i fisk.

Der er pt. ikke andre lande i OSPAR og HELCOM området (eller EU), som anvender strandkrabber til overvågning, og for at anvende de eksisterende miljøkvalitetskrav for fisk, skal der kunne foretages en omregning mellem krabber og fisk, som kan dokumentere koncentrationer, der modsvarer grænseværdierne i fiskeovervågningen mht. beskyttelse af havmiljøet. De 6 stationer i dette projekt giver et fingerpeg om anvendeligheden og faktorer, der kan tages i anvendelse. Men før overgang til krabber, bør der laves parallelundersøgelser i forskellige områder, især ved fisketidstrend stationer, over nogle år og for at fastlægge omregningsfaktorerne generelt og dokumentere, at de ikke skal fastlægges individuelt for havområderne i fx Østersøen og Vesterhavet med forskellig salinitet.

På basis af de få (4-6) prøver med parallelle undersøgelser af krabber og ålekvabber, ser det ud til, at det er muligt at lave en omregning mellem organiske klorerede og bromerede forbindelser fra krabber til ålekvabber, og det samme for kviksølv i krabber til ålekvabbe koncentrationer (i hele fisk). For de øvrige metaller er korrelationen dårlig eller direkte negativ. For at etablere sikrere omregningsfaktorer, bør der analyseres parallelle prøver på mindst 10 yderligere stationer og helst endnu flere med en passende vifte af koncentrationer. Jenkins et al. (2020) finder, at der skal være mindst 8 prøver til en regression ved lav variabilitet, men mindst 25 ved højere variabilitet. Da variabiliteten er ukendt virker 14-16 prøver som et godt bud på en robust regression. Udover dette kan faktorer være forskellige for forskellige fiskearter, så for at dække det marine område, bør der også undersøges sammenhæng til fladfisk (skrubber/rødspætter) og sortmundet kutling.

Acknowledgements

Dette projekt var støttet af Miljøstyrelsen. Akkrediterede analyser af PFAS, PCB og PBDE er udført af AU Institut for Miljøvidenskab med bistand af Charlotte Dahl Schiødt, Mie Thorup Poulsen, Birgit Groth, Annegrethe Ljungqvist og Pia Lassen. Tak til laboranterne Sabrina June Hvid og Sandra Drewes Fabricius på Institut for Ecoscience for dissektion og akkrediterede analyse af metaller og TBT.

Endelig tak til Søren Sørensen fra Fødevarestyrelsen i Ringsted, der stod for akkrediteret analyse af dioxiner og coplanare PCB'er i krabber og fisk.

7 Referencer

Aagaard, A., Warman, C.G., Depledge, M.H. (1995) Tidal and seasonal changes in the temporal and spatial distribution of foraging *Carcinus maenas* in the weakly tidal littoral zone of Kerteminde Fjord, Denmark. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 1995, 122, 165–172.

Baeta A., Pinto R., Valiela I., Richard P., Niquil N., Marques J.C. (2009) N and C in the Mondego estuary food web: Seasonal variation in producers and consumers *Mar. Environ. Res.*, 67, pp. 109-116, <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2008.11.005>

Behrens Yamada, S. *Global Invader: The European Green Crab*; Oregon State University: Corvallis, OR, USA, 2001; p. 123.

Bjerregaard, P., Depledge, M. (2002) Trace metal concentrations and contents in the tissues of the shore crab *Carcinus maenas*: effects of size and tissue hydration. *Marine Biology* **141**, 741–752. <https://doi.org/10.1007/s00227-002-0859-9>

Bouaziz, R., Le Loc'h, F., Rolet, C., Veillet, G., Munaron, J.M., Rabhi, K., Djebar, D.B., Amara, R., Ben Rais Lasram, F. (2021) Structure and seasonal variability in fish food webs in a small macrotidal estuary (Canche estuary, Eastern English Channel) based on stable carbon and nitrogen isotope analysis. *Regional Stud. Mar. Sci.*, 44, Article 101694, 10.1016/j.rsma.2021.101694

Boutrup, S., Kjær, C., Johansson, L.S., Larsen, M.M., Poulsen, M.B., Bossi, R., Christensen, M.R. & Frank-Gopolos, T (2021) Miljøfarlige forurenende stoffer i vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2008-2019. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 288 s. - Videnskabelig rapport nr. 466 <http://dce2.au.dk/pub/SR466>

[Carl, H., Møller, P.R. \(2019\) Aalekvabbe. I: Carl, H. & Møller, P.R. \(red.\) \(2019\). Atlas over danske saltvandsfisk. Statens Naturhistoriske Museum. Online-udgivelse, december 2019. \[https://fisheatlas.ku.dk/artstekster/lekvabbe_Fisheatlas.pdf\]\(https://fisheatlas.ku.dk/artstekster/lekvabbe_Fisheatlas.pdf\)](#)

Carl, H., Azour, F., Møller, P.R. (2019) Sortmundet kutling. I: Carl, H. & Møller, P.R. (red.). Atlas over danske saltvandsfisk. Statens Naturhistoriske Museum. Online-udgivelse, december 2019. https://fisheatlas.ku.dk/artstekster/Sortmundet_kutling_Fisheatlas.pdf

Carl, H., Nicolaisen, H., Møller, P.R. (2019) Skrubbe. I: Carl, H. & Møller, P.R. (red.). Atlas over danske saltvandsfisk. Statens Naturhistoriske Museum. Online-udgivelse, december 2019. https://fisheatlas.ku.dk/artstekster/Skrubbe_Fisheatlas.pdf

[CFDA \(2017\). China Food and Drug Administration \(2017\) National Food Safety Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods \(GB 2762-2017\) fra \[https://www.fsis.usda.gov/sites/default/files/media_file/2021-02/GB-2762-2017.pdf\]\(https://www.fsis.usda.gov/sites/default/files/media_file/2021-02/GB-2762-2017.pdf\)](#)

Cunha, I., Guilhermino, L. (2006) EROCIPS. Emergency Response to coastal Oil, Chemical and Inert Pollution from Shipping. WP 7: Environmental Monitoring Task 7.2.1: Protocol for Selection of Sentinel Species and Collection of Specimens. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3684.8486>

EC (2006) DIRECTIVE 2000/60/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, 12 Official Journal of the European Communities L327/1 (2000).

EC (2011a) COMMISSION REGULATION (EU) No 420/2011 of 29 April 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs

EC (2011b) COMMISSION REGULATION (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs

Elumalai, M., Antunes, C., Guilhermino, L. (2002) Effects of single metals and their mixtures on selected enzymes of *carcinus maenas*. Water, Air, and Soil Pollution, 141(1–4), 273–280, <https://doi.org/10.1023/A:1021352212089>

Elumalai, M., Antunes, C., Guilhermino, L. (2007) Enzymatic biomarkers in the crab *Carcinus maenas* from the Minho River estuary (NW Portugal) exposed to zinc and mercury. Chemosphere, 66(7), 1249–1255. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.030>

Ervik H, Finne TE, Jenssen BM. (2018) Toxic and essential elements in seafood from Mausund, Norway. Environ Sci Pollut Res Int, 25, 7409–17. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-1000-4>

Ervik H, Lierhagen S, Asimakopoulos AG. (2020) Elemental content of brown crab (*Cancer pagurus*) - Is it safe for human consumption? A recent case study from Mausund, Norway. Sci Total Environ, 716, 135175.

EU (2010) Guidance Document No. 25. On Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive. Technical report 2010-041.

EU (2018) Guidance Document No: 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards

EU (2022) Per- and polyfluoroalkyl substnaces (PFAS). PFAS_Final EQS Dossier_After SCHEER final opinion_MEC_CLEAN_CIRCABC. <https://circabc.europa.eu/ui/#>

Fillmann, G., Watson, G. M., Howsam, M., Francioni, E., Depledge, M. H., Readman, J. W. (2004) Urinary PAH metabolites as biomarkers of exposure in aquatic environments. Environmental Science & Technology, 38(9), 2649–2656. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15180061>

Fossi, M. C., Casini, S., Savelli, C., Corbelli, C., Franchi, E., Mattei, N., Sanchez-Hernandez, J. C., Corsi, I., Bamber, S., Depledge, M. H. (2000) Biomarker responses at different levels of biological organization in crabs (*Carcinus aestuarii*) experimentally exposed to benzo(a)pyrene. Chemosphere, 40(8), 861–874. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00300-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00300-8)

Jenkins, D.G., Quintana-Ascencio, P.F. (2020) A solution to minimum sample size for regressions. PLoS ONE 15(2): e0229345. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0229345>

Jensen, K.T.; Jensen, J.N. (1985) The importance of some epibenthic predators on the density of juvenile benthic macrofauna in the Danish Wadden Sea. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 89, 157-174.

Klassen, G.; Locke, A. (2007) A Biological Synopsis of the European Green Crab, *Carcinus maenas*; Fisheries and Oceans Canada: Moncton, NB, Canada, 2007; pp. 1-75.

Larsen M.L.(2023) Omregning af metaller i mellem forskellige organer i fisk og hele fisk. in prep

Lützen, J.; Jensen, K.H.; Glenner, H. (2018) Life history of *Sacculina carcini* Thompson, 1836 (Cirripedia: Rhizocephala: Sacculinidae) and the intermoult cycle of its host, the shore crab *Carcinus maenas* (Linnaeus, 1758) (Decapoda: Brachyura: Carcinidae). J. Crustac. Biol., 38, 413-419

Martín-Díaz, M. L., Jiménez-Tenorio, N., Sales, D., & DelValls, T. A. (2008). Accumulation and histopathological damage in the clam *Ruditapes philippinarum* and the crab *Carcinus maenas* to assess sediment toxicity in Spanish ports. *Chemosphere*, 71(10), 1916-1927. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.022>

Martín-Díaz, M. Laura, Villena-Lincoln, A., Bamber, S., Blasco, J., & DelValls, T. Á. (2005). An integrated approach using bioaccumulation and biomarker measurements in female shore crab, *Carcinus maenas*. *Chemosphere*, 58(5), 615-626. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.072>

Martin, D.J., Rainbow, P.S. (1998) The kinetics of zinc and cadmium in the haemolymph of the shore crab *Carcinus maenas* (L.). *Aquatic Toxicology*, 40(2), 203-231.

Menezes-Sousa D., Cunha S.C., Vieira L.R., Barboza L.G.A., Guilhermino L. Alonso M.B. Torres J.P.M og Fernandes J.O. (2021) Polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated congeners in Douro river estuary biota: Seasonal occurrence and risk assessment. *Science of the Total Environment* 790, 147196

Naczki, M., Williams, J., Brennan, K., Liyanapathirana, C Shahidi, F. (2004) Compositional characteristics of green crab (*Carcinus maenas*). *Food Chemistry*, 88, 429-434

OECD guideline for testing of chemicals, 1 (1992).

OECD (2005). OECD Environment Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment (Issue 50).

Portmann, J. E. (1968) Progress report on a programme of insecticide analysis and toxicity-testing in relation to the marine environment. *Helgoländer Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, 17, 247-256. <https://doi.org/10.1007/BF01611227>

Rewitz, K. F., Styrishave, B., Løbner-Olsen, A., Andersen, O. (2006). Marine invertebrate cytochrome P450: emerging insights from vertebrate and insects analogies. *Comparative Biochemistry and Physiology. Toxicology & Pharmacology : CBP*, 143(4), 363–381. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2006.04.001>

Rodrigues, E. T., Pardal, M. Â. (2014) The crab *Carcinus maenas* as a suitable experimental model in ecotoxicology. *Environment International*, 70, 158–182. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.018>

USDA (2018) China Releases the Standard for Maximum Levels of Contaminants in Food.

Watson, G. M., Andersen, O.-K., Depledge, M. H., Galloway, T. S. (2004) Detecting a field gradient of PAH exposure in decapod crustacea using a novel urinary biomarker. *Marine Environmental Research*, 58(2–5), 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2004.03.068>

Young, A.M; Elliott, J.A. (2020) Review: Life history and Population Dynamics of Green Crabs (*Carcinus maenas*). *Fishes* 2020, 5(1), 4.

8 Appendiks

8.1 Analyseresultater

Rådata fra analyser af krabber og fisk i forbindelse med dette projekt og NOVANA. For nogle prøver er der analyseret replikater, hvor det uddelte muskelkød er kørt igennem to separate analyser for at vurdere reproducerbarheden i selve analyseprocessen. Det er kun første tal, uden betegnelsen (replikater) der rapporteres til VANDA og anvendes i sammenligning med analyser af fisk. Bemærk at Agersø A og B er to prøver fra ca. samme station, taget på to forskellige tidspunkter. Fisk er indsamlet samtidig med A prøven, så derfor er den brugt ved sammenligningerne med fisk.

8.1.1 Metaller i Strandkrabber målt ved ICP-MS

Prøver analyseret på AU ECOS, ved ICP-MS efter saltpetersur oplukning. Enhed er mg/kg tørstof.

De første 8 metaller indgår i NOVANA for muslinger. Mangan og Kobolt (*kursiv*) er beskrevet i Tabel 4.3 og medtaget for sammenligning med værdierne heri. Der er i alt målt for 61 grundstoffer, hvoraf 56-58 er målt over detektionsgrænsen. Yderligere data kan rekvireres ved forfatterne, men er ikke anvendt i denne rapport og indgår ikke normalt i NOVANA overvågningen

AU ID	Station	Cr	Ni	Cu	Zn	As
21526	Agersø A	0,347	1,00	77,1	157,6	13,5
21535	Langerrak	0,417	4,57	94,1	170,9	18,4
21536	Guldborgsund	0,189	0,46	68,5	148,4	13,7
21536	<i>Guldborgsund (replikater)</i>	0,184	0,45	67,5	145,1	13,5
21537	Stubbekøbing	0,320	3,21	103,7	161,8	9,4
21715	Agersø B	0,270	0,82	88,3	152,5	13,8
21716	Kalvebod	0,846	4,24	104,7	160,2	10,3
21717	Risø	0,203	3,03	89,0	160,1	12,7
21717	<i>Risø (replikater)</i>	0,240	3,07	89,1	160,1	12,8

AU ID	Station	Ag	Hg	Pb	<i>Mn</i>	<i>Co</i>
21526	Agersø A	1,043	0,317	0,449	46	1,13
21535	Langerrak	1,929	0,108	0,508	78	1,62
21536	Guldborgsund	0,814	0,408	0,148	66	1,07
21536	<i>Guldborgsund (replikater)</i>	0,810	0,415	0,176	65	1,03
21537	Stubbekøbing	1,247	0,352	0,381	26	1,17
21715	Agersø B	1,089	0,264	0,387	59	1,54
21716	Kalvebod	3,023	2,471	1,434	10	0,88
21717	Risø	1,780	0,141	0,292	324	0,70
21717	<i>Risø (replikater)</i>	1,751	0,124	0,290	350	0,70

AU ID	Station	Cr	Ni	Cu	Zn	As
21526	Agersø A	0,347	1,00	77,1	157,6	13,5
21535	Langerrak	0,417	4,57	94,1	170,9	18,4
21536	Guldborgsund	0,189	0,46	68,5	148,4	13,7
21536	<i>Guldborgsund (replikat)</i>	0,184	0,45	67,5	145,1	13,5
21537	Stubbekøbing	0,320	3,21	103,7	161,8	9,4
21715	Agersø B	0,270	0,82	88,3	152,5	13,8
21716	Kalvebod	0,846	4,24	104,7	160,2	10,3
21717	Risø	0,203	3,03	89,0	160,1	12,7
21717	<i>Risø (replikat)</i>	0,240	3,07	89,1	160,1	12,8

AU ID	Station	Ag	Hg	Pb	Mn	Co
21526	Agersø A	1,043	0,317	0,449	46	1,13
21535	Langerrak	1,929	0,108	0,508	78	1,62
21536	Guldborgsund	0,814	0,408	0,148	66	1,07
21536	<i>Guldborgsund (replikat)</i>	0,810	0,415	0,176	65	1,03
21537	Stubbekøbing	1,247	0,352	0,381	26	1,17
21715	Agersø B	1,089	0,264	0,387	59	1,54
21716	Kalvebod	3,023	2,471	1,434	10	0,88
21717	Risø	1,780	0,141	0,292	324	0,70
21717	<i>Risø (replikat)</i>	1,751	0,124	0,290	350	0,70

8.1.2 Metaller i fiskemuskel målt ved ICP-MS (mg/kg tørstof)

Metaller i fiske muskel fra de enkelte lokaliteter. Der er kun sammenlignet med ålekvabber, da der ikke blev fanget skrubber og aborrer ved alle stationer.

AU ID	Ålekvabbe muskel	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
21559	Agersø	5,05	0,016	0,5	2,6	0,195	0,36	0,105	86,5
21331	Langerrak	2,3	0,005	0,4	1,9	0,09	0,5	0,07	79
21533	Stubbekøbing	3,8	0,031	0,4	2	0,35	0,23	0,07	75
21716	Kalvebod	5,4	0,024	1,7	1,9	1,03	1,07	0,08	79
21262	Risø (2017)	2,3	0,01	1,4	1,6	0,1	0,45	0,12	87
21263	Guldborgsund	6,2	0,017	0,4	2	0,32	0,16	0,19	101

AU ID	Skubbe muskel	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
21139a	Agersø 1-5	7,7	0,022	0,6	1,8	0,14	0,26	0,13	55
21139b	Agersø 6-10	6,6	0,054	0,5	1,8	0,31	0,11	0,37	91

AU ID	Aborre muskel	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
21434	Kalvebod	2,5	0,003	0,2	0,9	1,14	0,04	0,18	70

Kun for Cr og en Ni prøve blev der målt koncentrationer <10x detektionsgrænsen, og den anvendte metode (mikrobølge oplukning i salpetersyre, fulgt

af kvantificering med ICP-MS) vurderes derfor at være god til måling af metalindholdet i krabber.

Resultater af dobbelt-oplukning af krabber (relative standardafvigelse, RSD som %). Genfind% er genfindingsprocenten af den certificerede værdi (- for ingen certifikatværdier, røde for ikke-certificerede men "bedste bud" værdier). DOLT-5 medtaget fordi det er den eneste med en fornuftig Ag certifikat værdi, i et målbart område (både DORM og NIST er meget lave værdier tæt på detektionsgrænsen). Som for andre fisk er koncentrationerne i DOLT-5 væsentligt højere end DORM-4, hvilket gør certificeringen af referencematerialet mere robust eller muligt.

<i>Prøvetype</i>		<i>Cd</i>	<i>Hg</i>	<i>Pb</i>	<i>Ag</i>	<i>As</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
<i>Detektionsgrænse</i>		0,0001	0,004	0,003	0,0002	0,005	0,048	0,020	0,067	0,089
<i>Krabbe</i>	RSD% (n=2)	2	5	6	1	1	7	1	1	1
<i>DORM-4</i>	RSD% (n=3)	4	6	2	12	8	8	3	9	2
<i>(Fiske muskel CRM)</i>	Genfind%	113	119	105	-	111	97	91	95	100
<i>NIST-2976</i>	RSD% (n=3)	6	8	0	22	9	8	6	17	5
<i>(Muslinge CRM)</i>	Genfinding%	113	130	98	11	113	81	91	125	102
<i>DOLT-5 (fiske lever)</i>	Genfinding%	110	122	98	102	117	96	93	88	106

8.1.3 Klorerede pesticider og PCB'er i strandkrabber

Prøver analyseret ved AU Institut for Miljøvidenskab med GC-ECD. Alle resultater er i µg/kg vådvægt. Sum 6 PCB = sum af PCB 28+52+101+138+153+180, sum 7 PCB= sum 6 PCB + PCB 118.

AU ID	Station	Fedt (%)	Tørstof (%)	PCB-28	PCB-31	PCB-52	PCB-101	PCB-105
21526	Agersø	1,02	15,83	0,048	0,012	0,063	0,351	0,104
21535	Langerak	1,02	15,80	0,093	0,027	0,142	0,565	0,125
21536	Guldborgsund	1,23	13,96	0,030	<0,011	0,029	0,210	0,059
21537	Stubbekøbing	0,61	12,37	0,041	<0,011	0,045	0,286	0,082
21716	Kalvebod	1,02	14,53	0,415	0,094	0,568	2,241	1,498
21717	Risø	1,70	15,86	0,073	0,017	0,059	0,350	0,161

AU ID	Station	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-156	PCB-180	sum 6PCB	sum 7PCB
21526	Agersø	0,332	0,924	1,918	0,049	0,137	3,44	3,77
21535	Langerak	0,388	0,917	1,683	0,041	0,194	3,59	3,98
21536	Guldborgsund	0,224	0,654	1,251	0,026	0,090	2,26	2,49
21537	Stubbekøbing	0,280	0,823	1,739	0,033	0,114	3,05	3,33
21716	Kalvebod	4,209	8,736	12,410	0,464	2,411	26,78	30,99
21717	Risø	0,653	1,013	2,391	0,043	0,126	4,01	4,67

AU ID	Station	<i>o</i> -HCH	<i>p</i> -HCH	<i>γ</i> -HCH (lindan)	HCB	TNC	pp-DDE	pp-DDT
0,025	<0,011	<0,011	0,068	0,096	1,237	<0,010	0,025	<0,011
0,022	0,057	<0,011	0,044	0,047	0,381	<0,010	0,022	0,057
0,021	0,247	<0,011	0,050	0,065	0,899	<0,010	0,021	0,247
0,022	0,311	<0,011	0,049	0,119	1,104	<0,010	0,022	0,311
0,022	0,210	<0,010	0,066	0,112	2,251	<0,010	0,022	0,210
0,022	0,051	0,031	0,073	0,064	1,383	<0,010	0,022	0,051

8.1.4 Klorerede pesticider og PCB'er i ålekvabber

Prøver analyseret ved AU Institut for Miljøvidenskab med GC-ECD. Alle resultater er i µg/kg vådvægt.

AU ID	Station	Fedt (%)	Tørstof (%)	PCB-28	PCB-31	PCB-52	PCB-101	PCB-105
21559	Agersø	1,28	20,84	0,021	0,013	0,029	0,051	0,032
21331	Langerrak	1,04	20,73	0,014	<0,01	0,032	0,058	0,015
21533	Stubbekøbing	0,87	19,03	0,017	<0,01	0,021	0,065	0,035
21716	Kalvebod	0,7	19,3	0,122	0,026	0,12	0,311	0,668

AU ID	Station	PCB-118	PCB-138	PCB-153	PCB-156	PCB-180	sum 6PCB	sum 7PCB
21559	Agersø	0,114	0,290	0,557	0,018	0,047	1,00	1,11
21331	Langerrak	0,053	0,096	0,189	<0,01	0,039	0,43	0,48
21533	Stubbekøbing	0,153	0,264	0,539	0,020	0,054	0,96	1,11
21716	Kalvebod	1,723	2,279	3,748	0,195	0,73	7,31	9,03

AU ID	Station	α -HCH	β -HCH	γ -HCH (lindan)	HCB	TNC	pp-DDE	pp-DDT
21559	Agersø	<0,01	0,038	0,023	0,048	0,034	0,445	<0,01
21331	Langerrak	0,011	0,017	0,018	0,026	0,015	0,089	<0,01
21533	Stubbekøbing	0,012	0,038	0,014	0,062	0,034	0,569	<0,01
21716	Kalvebod	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

8.1.5 Bromerede flammehæmmere i strandkrabber

Prøver analyseret ved AU Institut for Miljøvidenskab med GC-MS. Alle resultater er i µg/kg vådvægt. Sum 6PBDE er defineret som summen af BDE 28, 47, 99, 100, 153 og 154. SumPBDE er summen af alle målte PBDE'er.

AU ID	Station	BDE-28	BDE-47	BDE-66	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154
21526	Agersø A	<0,004	0,019	<0,004	0,005	0,006	<0,004	<0,004
21535	Langerrak	<0,004	0,013	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
21536	Guldborgsund	<0,004	0,012	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
21537	Stubbekøbing	<0,004	0,018	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
21716-1	Kalvebod	<0,004	0,065	<0,004	0,009	0,006	<0,004	0,006
21716-2	Kalvebod (replikat)	<0,004	0,069	<0,004	0,010	0,006	<0,004	0,007
21717	Risø	<0,004	0,018	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
AU ID	Station	BDE-175	BDE-183	BDE-197	BDE-203	BDE-209	sum 6PBDE	sum PBDE
21526	Agersø A	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	<0,018	0,033	0,039
21535	Langerrak	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	0,031	0,018	0,054
21536	Guldborgsund	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	<0,018	0,012	0,012
21537	Stubbekøbing	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	<0,017	0,023	0,029
21716-1	Kalvebod	<0,009	<0,009	<0,018	<0,017	0,023	0,091	0,121
21716-2	Kalvebod (replikat)	<0,009	<0,009	<0,017	<0,017	0,027	-	-
21717	Risø	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	0,026	0,018	0,044

8.1.6 Bromerede flammehæmmere i fisk

Prøver analyseret ved AU Institut for Miljøvidenskab med GC-MS. Alle resultater er i µg/kg vådvægt. Sum 6PBDE er defineret som summen af BDE 28, 47, 99, 100, 153 og 154. SumPBDE er summen af alle målte PBDE'er.

AU ID	Station	BDE 28	BDE 47	BDE-66	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154
21559	Agersø	<0,004	0,011	<0,005	<0,005	<0,004	<0,005	<0,005
21331	Langerrak	<0,004	0,007	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
21533	Stubbekøbing	<0,004	0,016	<0,004	<0,004	0,004	<0,004	0,005
21716	Kalvebod	0,006	0,022	0,006	0,009	0,008	0,003	0,003
AU ID	Station	BDE 175	BDE 183	BDE 197	BDE 203	BDE 209	sum 6PBDE	sum PBDE
21559	Agersø	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	0,027	0,016	0,049
21331	Langerrak	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	<0,017	0,012	0,018
21533	Stubbekøbing	<0,009	<0,009	<0,018	<0,018	0,018	0,029	0,052
21716	Kalvebod	0,021	0,03	0,05	0,05	0,11	0,051	0,318

8.1.7 Dioxiner og dioxinlignende PCB i strandkrabber og fisk

Prøver analyseret ved fødevarerstyrelsens Ringsted laboratorium med GC-HRMS. Alle resultater i ng/kg vådvægt. WHO-TEQ er baseret på WHO's 2005 definition og angives for dioxin/furaner (PCDD/F), dioxinlignende PCB'er (PCB) og summen af dem begge to.

AU ID	Station	2378- tcdf	12378- pecdf	23478- pecdf	123478- hxcdf	123678- hxcdf	234678- hxcdf	123789- hxcdf
21526	Agersø A	0,689	0,114	0,212	0,045	0,037	0,040	0,007
21535	Langerrak	0,379	0,067	0,075	0,025	0,029	0,009	0,006
21536	Guldborgsund	0,576	0,113	0,170	0,031	0,031	0,023	<DL
21537	Stubbekøbing	0,778	0,174	0,260	0,043	0,056	0,038	<DL
21717	Risø	1,085	0,111	0,183	0,043	0,040	0,028	<DL
21716	Kalvebod	1,970	0,284	0,386	0,084	0,077	0,052	<DL
21868	Ålekvabbe Kalvebod	0,498	0,056	0,092	0,015	0,007	<DL	<DL

AU ID	Station	1234678- hpcdf	1234789- hpcdf	ocdf	2378- tcdd	12378- pecdd	123478- hxcdd	123678- hxcdd
21526	Agersø A	0,062	0,000	0,029	0,027	0,060	0,016	0,039
21535	Langerrak	0,050	0,000	0,027	0,019	0,040	0,000	0,016
21536	Guldborgsund	0,024	0,004	0,013	0,022	0,032	0,008	0,012
21537	Stubbekøbing	0,055	0,004	0,015	0,031	0,069	0,012	0,030
21717	Risø	0,101	0,006	0,027	0,031	0,049	0,016	0,040
21716	Kalvebod	0,194	0,010	0,093	0,053	0,078	0,025	0,059
21868	Ålekvabbe Kalvebod	0,019	0,000	0,012	0,026	0,027	0,000	0,000

AU ID	Station	ocdd	PCB-77	PCB-81	PCB- 126	PCB- 169	PCB-114	PCB-123
21526	Agersø A	0,190	9,057	0,450	3,005	0,744	3,2	3,0
21535	Langerrak	0,207	5,604	0,345	1,126	0,107	<DL	5,2
21536	Guldborgsund	0,088	4,288	0,289	2,051	0,519	<DL	<DL
21537	Stubbekøbing	0,105	5,025	0,314	2,003	0,493	<DL	2,9
21717	Risø	0,147	13,981	0,543	2,667	0,428	51,6	58,7
21716	Kalvebod	0,800	57,686	2,151	7,990	0,957	<DL	<DL
21868	Ålekvabbe Kalvebod	0,129	24,961	0,500	4,695	0,290	<DL	17,2

AU ID	Station	PCB-157	PCB-167	PCB-170	PCB-189	WHOTEQ PCDD/F	WHOTEQ PCB	WHOTEQ Begge
21526	Agersø A	10,4	42,1	26,3	4,1	0,245	0,337	0,582
21535	Langerrak	11,1	35,2	55,8	2,9	0,131	0,132	0,263
21536	Guldborgsund	7,6	27,1	24,4	2,7	0,179	0,231	0,410
21537	Stubbekøbing	9,6	35,9	25,6	2,9	0,282	0,227	0,509
21717	Risø	117,7	350,3	539,3	40,2	0,490	1,016	1,506
21716	Kalvebod	14,8	51,9	28,7	3,8	0,269	0,304	0,573
21868	Ålekvabbe Kalvebod	46,3	129,8	329,8	18,0	0,138	0,560	0,699

8.1.8 Perfluorerede stoffer i strandkrabber

Prøver analyseret ved AU Institut for Miljøvidenskab med HPLC-MS. Alle resultater er i µg/kg vådvægt.

<i>AU ID</i>	<i>Station</i>	<i>PFOS</i>	<i>PFOSA</i>	<i>PFHxS</i>	<i>PFDA</i>	<i>PFNA</i>	<i>PFOA</i>	<i>PFUnA</i>
21526	Agersø	<0,05	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10
21535	Langerrak	<0,05	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10
21536	Guldborgsund	0,07	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10
21537	Stubbekøbing	0,07	<0,09	<0,16	0,47	0,43	1,21	0,19
21716	Risø	0,11	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	0,12
21717	Kalvebod	<0,05	<0,09	<0,16	<0,13	<0,18	<0,09	<0,10

POTENTIALE FOR ANVENDELSE AF KRABBER I NOVANA TIL OVERVÅGNING AF MILJØFARLIGE STOFFER

Projektet undersøger muligheden for at anvende krabber i stedet for fisk til overvågning af miljøfarlige stoffer i NOVANA programmet. Et litteraturstudie viser, at de fleste parametre kan analyseres fornuftigt i krabber, men organvalget er ikke trivielt. Der er indsamlet krabber fra 6 lokaliteter af forskellig forventet forureningsgrad, som er analyseret for metaller, organotin (TBT), per- og polyfluoralkylstoffer (PFAS), (PCB'er), udvalgte klorerede pesticider, bromerede flammehæmmere og dioxiner/furaner. For PCB'erne, dioxiner/furaner og de bromerede flammehæmmere ser det, med det begrænsede antal prøver, ud til, at der kan etableres en (lineær) korrelation mellem koncentrationer i krabbe bløddele og fiskemuskel fra ålekvabber, mens der er mindre sammenhæng for de fleste metaller. For mange af de stoffer der indgår i NOVANA for fisk, ser det altså ud til, at strandkrabber kan være en alternativ monitoringsorganisme, selvom strandkrabber ikke endnu indgår i andre landes vandramme- eller regionale overvågningsprogrammer.