



Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Faglig rapport fra DMU nr. 608, 2007

PFAS og organotin- forbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø

NOVANA screeningsundersøgelse

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Faglig rapport fra DMU nr. 608, 2007

PFAS og organotin- forbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø

NOVANA screeningsundersøgelse

Jakob Strand
Rossana Bossi
Ole Sortkjær
Frank Landkildehus
Martin M. Larsen

Datablad

- Serietitel og nummer: Faglig rapport fra DMU nr. 608
- Titel: PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø
Undertitel: NOVANA screeningsundersøgelse
- Forfattere: Jakob Strand ¹, Rossana Bossi ², Ole Sortkjær ³, Frank Landkildehus ³, Martin M. Larsen ¹
Afdelinger: ¹ Afdeling for Marin Økologi, ² Afdeling for Atmosfærisk Miljø, ³ Afdeling for Ferskvandsøkologi
- Udgiver: Danmarks Miljøundersøgelser©
Aarhus Universitet
URL: <http://www.dmu.dk>
- Udgivelsesår: Januar 2007
Redaktion afsluttet: December 2006
Faglig kommentering: NOVANA arbejdsgruppe vedr. miljøfarlige stoffer med repræsentanter fra forskellige fagdata-centre, Miljøstyrelsen og amterne.
- Finansiel støtte: NOVANA tværgående midler
- Bedes citeret: Strand, J., Bossi, R., Sortkjær, O., Landkildehus, F. & Larsen, M.M. 2007: PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. NOVANA screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelser. 49 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 608. <http://www.dmu.dk/Pub/FR608.pdf>.
- Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
- Sammenfatning: Perfluorerede forbindelser (PFAS) og organotinforbindelser er udbredte både i punktkilder, ferskvand og marine miljøer i Danmark. PFOS (perfluorooctane sulfonate) og PFOA (perfluorooctanoic acid) er de hyppigst forekommende stoffer af de målte PFAS, og det vurderes, at udløbsvand fra punktkilder som kommunale rensningsanlæg og industrier kan være lokale kilder til forhøjede koncentrationer af PFAS i miljøet. I miljøet ophobes PFAS gennem fødekæder og kan derfor findes i fisk fra både ferskvandsmiljøer, kystnære farvande og åbne farvande. Organotinforbindelser som butyltin (herunder TBT), phenyltin og octyltin er fundet i punktkilder især i indløbsvand og slam fra rensningsanlæg og i mindre grad i udløbsvand. At TBT, triphenyltin og andre organotinforbindelser alligevel findes i miljøet tilskrives enten tidligere tiders brug i landbrug og industri eller en stadig brug som biocid i bundmalinger.
- Emneord: Perfluorerede forbindelser, PFAS, PFOS, organotin, tributyltin, TBT, triphenyltin, punktkilder, ferskvand, marine områder, overvågning, NOVANA, ål.
- Layout: Anne van Acker
Illustrationer: Martin M. Larsen & Anne van Acker
- ISBN: 978-87-7772-970-6
ISSN (elektronisk): 1600-0048
- Sideantal: 49
- Internetversion: Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) på DMU's hjemmeside <http://www.dmu.dk/Pub/FR608.pdf>
- En udskrift kan købes hos: Miljøministeriet
Frontlinien
Rentemestervej 8
2400 København NV
Tlf.: 7012 0211
frontlinien@frontlinien.dk
www.frontlinien.dk

Indhold

Forord 5

Sammenfatning 6

Summary 8

1 Introduktion 10

2 Perfluorerede forbindelser (PFAS) 11

3 Organotinforbindelser 14

4 Prøvetagning i punktkilder, ferskvand og marint miljø 16

4.1 Prøvetagning i punktkilder 16

4.2 Prøvetagning i ferskvandsområder 18

4.3 Prøvetagning i marine områder 18

5 Analysemetoder 19

5.1 Analyse af PFAS-forbindelser 19

5.2 Analyse af organotinforbindelser 20

6 PFAS i det danske miljø 22

6.1 PFAS i punktkilder 22

6.2 PFAS i ferskvand og marine områder 24

7 Organotinforbindelser i det danske miljø 28

7.1 Organotin i punktkilder 28

7.2 Organotinforbindelser i ferskvand og marine områder 30

8 Konklusioner 34

8.1 Anbefalinger til fremtidig overvågning af PFAS 35

8.2 Anbefalinger til fremtidig overvågning af organotinforbindelser 35

9 Referencer 36

Bilag 1 Stationer, prøvetyper og positioner 41

Bilag 2 Oversigt over prøver fra punktkilder 42

Bilag 3 Oversigt over prøver fra ferskvand og marint miljø 43

Bilag 4 Fysiologiske data for ål og fladfisk 44

Bilag 5 Data for PFAS i punktkilder 45

Bilag 6 Data for PFAS i ferskvand og marint miljø 46

Bilag 7 Data for PFAS i regnvand 47

Bilag 8 Data for organotin i punktkilder 48

Bilag 9 Data for organotin i fisk og ferskvandssediment 49

Danmarks Miljøundersøgelser

Faglige rapporter fra DMU

[Tom side]

Forord

Denne screeningsundersøgelse af forekomsten af PFAS og organotinforbindelser i miljøet er foretaget under det nationale program til overvågning af vandmiljøet og naturen (NOVANA). Undersøgelsen går på tværs af tre forskellige programområder, hhv. punktkilder, ferskvand og det marine miljø.

En stor tak rettes til de forskellige amter, kommuner og konsulentfirmaer, der har assisteret ved prøveindsamlingen.

Sammenfatning

Denne NOVANA screeningsundersøgelse viser, at adskillige perfluorerede forbindelser (PFAS) og organotinforbindelser er udbredte både i punktkilder, i ferskvand og i marine miljøer i Danmark.

Generelt er perfluorooctane sulfonate (PFOS) og perfluorooctanoic acid (PFOA) de hyppigst forekommende stoffer af de målte PFAS-forbindelser, både i punktkilder og ferskvand og i det marine miljø, men derudover er der i denne undersøgelse også fundet 5 andre typer af PFAS-forbindelser, hhv. PFOSA, PFHxS, PFNA, PFDA og PFUnA. Disse forbindelser anvendes bl.a. i produkter som imprægneringsmidler, brandslukningsskummidler og smøremidler. I punktkilder som fx kommunale rensningsanlæg og spildevand fra industrivirksomheder er disse stoffer ikke kun fundet i indløbsvand og slam, men også i udløbsvandet, hvilket tyder på, at disse typer af punktkilder kan være væsentlige lokale kilder til PFAS i miljøet. Dette afspejler sig også i, at lokalt forhøjede niveauer af PFAS – især i form af PFOS og PFOA – kan forekomme i miljøet, som fx Odense Fjord og Silkeborg Langsø. PFAS ophobes gennem fødekæder og kan derfor findes i fisk fra både ferskvandsmiljøer, kystnære farvande og åbne farvande. De højeste koncentrationer af PFAS i fisk er i denne undersøgelse dog fundet i rødspætter fra Skagerrak, men hvorvidt det her skyldes lokale kilder vides ikke. Til gengæld har koncentrationen af PFAS-forbindelser i sediment og muslinger været under detektionsgrænsen i samtlige områder.

Af organotinforbindelser er især butyltinforbindelser som TBT, DBT og MBT hyppigt forekommende i både punktkilder, og i muslinger og fisk fra ferskvand og det marine miljø. Forekomsten af organotinforbindelser i punktkilder skyldes nok fortrinsvis, at de anvendes som additiver i PVC og silikonematerialer. I punktkilder er de højeste koncentrationer af bl.a. TBT fundet i indløbsvand og slam fra kommunale rensningsanlæg og i mindre grad i udløbsvandet, hvilket tyder på en stor tilbageholdelseseffektivitet af organotin i disse anlæg. At butyltinforbindelser, herunder TBT, alligevel er fundet i forholdsvis høje koncentrationer i sediment og fisk fra både ferskvand og i marine miljøer må fortrinsvis tilskrives den udbredte brug af TBT i bundmalinger i skibe. Der er også fundet høje koncentrationer af TBT i drænvand fra en gammel industrigrund. Phenyltinforbindelser som TPhT er først og fremmest fundet i fisk, men om den tidligere brug af TPhT som fungicid i landbruget eller bundmalinger til skibe er den vigtigste kilde til den udbredte forekomst i miljøet kan ikke afgøres. Octyltinforbindelser er kun fundet i prøver af indløbsvand og slam fra visse kommunale rensningsanlæg.

Det vurderes, at de mest giftige triorganotinforbindelser TBT og TPhT udgør en miljörisiko for dyrelivet især på de lavere trofiske niveauer i fødekæden. Der foreligger dog ikke målinger af organotinforbindelser i overfladevand i denne undersøgelse, da EU's forslag til kvalitetsstandard på 0,2 ng/l er lavere end de i dag opnåede detektionsgrænser, hvorfor sediment og biota anses som bedre matricer til sådanne miljøundersøgelser. Koncentrationsniveauet i ferskvandsfisk er i flere områder sam-

menligneligt med de fundne koncentrationer i marine fisk, og i det marine miljø anses TBT i dag at udgøre et væsentligt miljøproblem.

Ligeledes anses de fundne koncentrationsniveauer af PFAS forbindelser at udgøre en miljørisiko, og især for fiskespisende fugle og pattedyr på de højere trofiske niveauer af fødekæden, idet de fleste prøver af fisk overskrider PNEC-værdien (predicted no effect concentration) for PFOS i dyrs føde på 17 µg/kg. Det skal dog bemærkes, at kun lever og ikke hele fisk er blevet analyseret i denne undersøgelse.

Det anbefales derfor, at forekomst og udvikling af PFAS og organotinforbindelser inddrages som en del af overvågningsprogrammer for både punktkilder, ferskvand og marint miljø ved en senere revision af NOVANA-programmet.

Summary

The study shows that the occurrence of several perfluorated alkylated substances (PFAS) and organotin compounds are widespread at point sources and in the aquatic environments in Denmark.

The fluorinated compounds PFOS and PFOA are generally the most dominating components of the measured PFAS in both the point sources and in the aquatic environment. Moreover five other PFAS have also been found in this study. PFAS were found both in the inflow and outflow water and the sewage fraction from municipal and industrial wastewater treatment plants (WWTPs), indicating that WWTPs can be significant sources to PFAS in the environment. This is also reflected in the locally elevated PFAS concentrations found in fish like eels (*Anguilla anguilla*) from shallow freshwater and marine areas. However, the highest PFAS concentration (156 µg/kg) found in fish in this study was in plaice (*Pleuronectes platessa*) from the Skagerrak, but it is unknown if this can be related to local sources.

Butyltin compounds like TBT, DBT and MBT are the most widespread organotin compounds at both point sources and in mussels and fish from the freshwater and the marine environments. The highest concentrations in the sewage treatment plants were found in inflow water and sewage and not so much in the outflow water, which show that the WWTPs generally have an efficient removal of organotin compounds from the outflow water. The occurrence of butyltin compounds including TBT in relatively high concentrations in sediment, mussel and biota from freshwater and marine environments may primarily be ascribed to the use of TBT as antifouling agent in paints for ships. In addition, a very high TBT concentration has also been found in drainage water from a former industrial area. Phenyltin compounds like triphenyltin are primarily found accumulated in freshwater and marine fish, but it is not known whether the main course is the former use of TPhT as agricultural fungicide or its use as antifouling agent in paints for ships. Octyltin compounds are only found in samples of inflow water and sewage from some of the analysed WWTPs.

It is assessed that the found concentration levels of the most toxic triorganotin compounds TBT and TPhT pose a risk to the aquatic environment and especially to organisms at the lower trophic levels of the food web. However, no surface water samples have been analysed in this study because the detection limit is above the EU proposal to environmental quality standard (EQS) at 0.2 ng/l for TBT, and sediment and biota are therefore regarded as a better matrix to assess the occurrence of organotin in the environment.

PFAS compounds also seem to pose an environmental risk, but to a higher degree to fish-eating birds and mammals at the higher trophic levels, because the PFOS concentration in most of the analysed fish samples was above the PNEC (predicted no effect concentration) level for secondary poisoning at 17 µg/kg in food. However, it has to be noticed that liver samples and not whole fish have been analysed in this study.

It is recommended that PFAS and organotin compounds are included in future monitoring programmes for point sources, freshwater and marine environments in Denmark.

1 Introduktion

Mange forskellige typer af miljøfarlige stoffer er i dag spredt i miljøet pga. både nuværende og tidligere brug i bl.a. landbrug, industri og husholdningsprodukter. Det nationale overvågningsprogram i Danmark (NOVANA) har hidtil demonstreret, at en række miljøfremmede stoffer og tungmetaller forekommer i miljøet i dag (*Boutrup et al. 2006*). Mange af disse stoffer vurderes at udgøre en risiko for at medføre uønskede effekter i økosystemet, fordi de bl.a. er bioakkumulerbare, langsomt nedbrydelige (persistente) og giftige for dyr og/eller planter; samtidigt er der også en stigende bekymring for effekter i mennesker, bl.a. i form af hormonforstyrrende effekter.

Formålet med screeningsundersøgelsen er at tilvejebringe overvågningsdata for to grupper af stoffer, hvor der i dag kun findes en begrænset viden om deres forekomst i miljøet i såvel punktkilder som ferske og marine recipienter i Danmark. Stofgrupperne er hhv. perfluorerede forbindelser (perfluorinated alkylated substances, PFAS) og organotinforbindelser inklusiv tributyltin (TBT). Derudover har projektet også haft som formål at vurdere hvilke miljømatricer, der vil være mest velegnede til en eventuel fremtidig overvågning af disse stoffer.

Disse data skal danne grundlag for en vurdering af forekomsten af disse stoffer og hvilke indikatorer (matricer), der er mest velegnede, hvis de på sigt skal indgå som en del af det nationale overvågningsprogram (NOVANA) i de pågældende programområder.

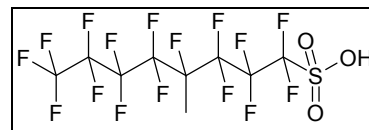
Screeningsprojektet er opbygget som to delprojekter omkring hhv. PFAS og organotinforbindelser, men med en fælles prøvetagning, herunder fra eksisterende NOVANA prøvetagning, hvilket muliggør indbyrdes sammenligninger af forekomst og skæbne af disse stoffer i miljøet. Dette skyldes, at PFAS og organotin har en række ligheder mht. vandopløselighed, affinitet overfor partikulært materiale samt bioakkumulering især i proteinholdigt væv og i mindre grad i fedtvæv.

Koordineringen mellem de to delprojekter består derfor i en ensartet prøvetagningsstrategi og valg af matricer, hvilket så vidt muligt også forsøges at lægges op af det eksisterende prøvetagningsprogram inden for de respektive fagdatacentre i NOVANA. Der er dog også udvalgt punktkilder, som ikke indgår i NOVANA-programmet.

Screeningsundersøgelsen for organotin omfatter ikke analyser af prøver fra det marine miljø, da organotin allerede indgår i den marine del af det nuværende NOVANA-program (*Ærtebjerg et al. 2004*) med undtagelse af analyser på fisk. De marine data for organotin er som sammenligningsgrundlag dog også vist i denne rapport.

2 Perfluorerede forbindelser (PFAS)

Perfluorerede forbindelser (PFAS) dækker over en gruppe af forskellige stoffer, der kemisk set er karakteriseret ved, at den ene ende af molekylet består af en alkylkæde, hvor alle hydrogenatomer er erstattet af fluoratomer. Denne perfluoralkyl "hale"



Figur 2.1 Molekylær struktur af PFOS.

kan være kortere eller længere, men de stærke C-F bindinger gør, at halen i alle tilfælde stort set er unedbrydelig, ligesom de mere kendte CFC-forbindelser. I den anden ende af molekylet kan der være en alkoholgruppe, men mere typisk en carboxylsyre eller sulfonsyre eller derivater heraf, fx substituerede syrederivater. Den mest kendt af PFAS er perfluorooctane sulfonat (PFOS) med en perfluor-C₈-alkylkæde (figur 2.1).

I en rapport som Miljøstyrelsen offentliggjorde i 2001 (*Havelund 2001*) blev brugen af 175 PFAS-forbindelser undersøgt ud fra oplysninger i Produktregisteret i Danmark. Kortlægningen viste, at PFAS-forbindelser primært anvendes i produkttyper som: imprægneringsmidler til tekstiler, læder og papir, voks og anden polish, maling, lak og trykfarver, rengøringsmidler, både almindelige rengøringsmidler og midler til rengøring af metaloverflader eller tæpper. Stofferne anvendes ifølge Produktregisterets oplysninger i størrelsen 8-16 tons pr. år. En detaljeret kortlægning af produkter indeholdende PFAS anvendt i Danmark findes i en ny rapport fra Miljøstyrelsen (*Poulsen et al. 2005*). Derudover har PFOS også været anvendt i skummidler til brandslukning, der anvendes på bl.a. norske olieplatforme (*SFT 2005*).

Emission af PFAS til miljøet (luft, vand og jord) kan ske direkte fra produktionsanlæg eller ved brug samt bortskaffelse af produkter, der indeholder disse stoffer. Der er ingen produktion af PFAS i Danmark, derfor kan rensningsanlæg eller industriudledning betragtes som de vigtigste punktkilder. Andre punktkilder kan være anvendelse og spild af brandslukningskum indeholdende PFAS.

PFAS forekommer i miljøet primært som de stabile PFOS og perfluorocarboxylsyre (PFCAs) med nummer af kulatomer mellem 7 og 14. Inden for de sidste 5 år er der i forskellige undersøgelser påvist forekomst af PFOS og andre perfluoroforbindelser i miljøet. PFAS og især PFOS kan ikke nedbrydes af mikroorganismer (*OECD 2002; 3M 2003*) og kan derfor betragtes som persistente stoffer, der bioakkumuleres gennem fødekæden (*Tomy et al. 2004*). Meget høje koncentrationer af PFOS er især fundet i marine pattedyr bl.a. fra Østersøen (*Kannan et al. 2002*) og Nordsøen (*Van de Vijver et al. 2004; Bossi unpubl*). PFAS er fundet i en række forskellige dyrearter som fisk, fugle og pattedyr fra forskellige økosystemer verden over (fx *Giesy et al. 2001; Kannan et al. 2002; Taniyasu et al. 2003*), og ligeledes i det nordiske miljø (*Kallenborn et al. 2004*). Økosystemer, der er tæt på industriområder og bymæssige områder, er mest udsatte for eksponering af PFAS. Analyser af lever fra pattedyr (ræv, mink) og fugle fra disse områder har vist høje koncentrationer af PFAS. Tilsvarende har

undersøgelser af disse forbindelser i det marine miljø i Europa og Nordamerika også vist høje koncentrationer i marine pattedyr, fisk og fugle. Desuden er PFAS også fundet i fisk, fugle og marine pattedyr fra fjerne områder som det arktiske miljø, hvor de højeste koncentrationer er fundet i isbjørne som repræsentant for det sidste led af fødekæden (*Tomy et al. 2004; Bossi et al. 2005; Smithwick et al. 2005*). Der sker en opkoncentring gennem fødekæden. I modsætning til de fleste persistente organiske forureninger (POPs) er PFAS ikke lipophile, og de akkumuleres ikke i væsentligt omfang i fedtvæv, men associeres til proteiner og vil derfor i højere grad ophobes i indre organer som lever. PFOS vil især akkumulere i fx blod og indre organer fra både terrestriske (mink, ræv) og vandlevende dyr (sæl, odder, søløve, delfin, isbjørn).

De mulige transportveje til forureningen i fjerne områder som det arktiske miljø diskuteres stadigt. Nogle forskere har foreslået, at de mere flygtige forbindelser (fluorotelomer alkoholer, FTOH og perfluorosulfonamider) fortrinsvis transporteres igennem luften, hvorpå de nedbrydes til henholdsvis PFCAs og PFOS (*Ellis et al. 2003 og 2004; Hurley et al. 2004; Martin et al. 2006*).

I al almindelighed er der begrænset viden om toksikologien af PFAS, og det vil nok tage nogle år, før der er tilstrækkelig viden til at vurdere de fulde konsekvenser ved brugen af disse stoffer. Den akutte giftighed af PFOS og PFOA er moderat, og førstnævnte er mest sundhedsfarlig. Giftigheden af de beslægtede stoffer vokser med kædelængden. Leveren er tilsyneladende det primære målorgan, og stofferne kan fremkalde celleforandringer og forstørret lever ("peroxisom proliferation") i fx rottelever samt som induktion af forskellige enzymer involveret i organismens stofskifte. I rotter har PFOA og PFOS også en indvirkning på niveauet af diverse hormoner i blod, fx ved at nedsætte testosteronkoncentrationen og øge koncentrationen af østradiol. Stofferne må derfor anses for at være hormonforstyrrende. PFOS, PFOA og beslægtede (undersøgte) stoffer har ikke vist sig mutagene, men PFOA fremkalder testikelkræft, og PFOS fremkalder leverkræft i forsøgsdyr. De amerikanske miljømyndigheder klassificerer PFOA som kræftfremkaldende i forsøgsdyr. Alle referencer for human toksicitet af PFAS findes i *Poulsen et al. (2005)*.

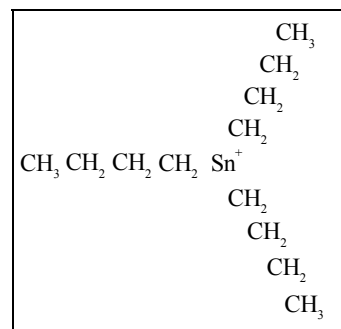
I en risikovurdering udført af Environment Agency i England (*Brooke et al. 2004*) og som også har ligget til grund for et OSPAR dokument om PFOS (*OSPAR 2006*) er toksiciteten af PFOS evalueret på basis af den eksisterende litteratur. PFOS har en moderat toksicitet på akvatiske organismer, hvis man betragter den akutte toksicitet (L(E)C₅₀ mellem 1 og 10 mg/l). For kroniske effekter på vandlevende dyr er der fremkommet en PNEC (predicted no effect concentration) på 2,5 µg/l i vand. For PFOS i fisk er der bestemt en PNEC-værdi på ca. 17 µg/kg vådvægt, som svarer til den koncentration i føde, hvorover der kan være en risiko for forgiftning af fx fiskespisende fugle og pattedyr. PFOS er klassificeret som miljøfarlig med sætning R51 (toksisk for akvatiske organismer) og R53 (toksiske langtidseffekter for akvatiske organismer).

PFOS anses som værende Persistente, Bioakkumulérbare og Toksiske stoffer (P, B & T), og de er også nomineret til at indgå som en mulig kandidat til listen over særligt problematiske stoffer under POP-konventionen (Stockholm konventionen), da stoffet opfylder kriterierne. Nu skal der opstilles en risikoprofil, før en endelig optagelse under Stock-

holm konventionen evt. kan ske (pers. komm. MST). PFOS indgår også på OSPAR- og HELCOM-lister for særligt prioriterede stoffer. Der er dog ikke fastsat vandkvalitetskriterier for PFAS-forbindelser i forbindelse med udarbejdelsen af EU's vandrammedirektiv.

3 Organotinforbindelser

Organotinforbindelser er blevet anvendt i en række forskellige produkter som bl.a. additiv i PVC- og silikoneprodukter og som biocider i fx bundmalinger til skibe og deraf følger, at der også er en række forskellige kilder til miljøet. Organotinforbindelser er karakteriseret ved at være organiske metallerforbindelser, med én, to eller tre (mono-, di- eller tri-) organiske kæder (fx butyl-, octyl- eller phenyl-), der er kovalent bunden til et centralt tin-atom (Sn), se figur 3.1.



Figur 3.1 Tributyltin (TBT) er en organisk metallerforbindelse med 3 butylkæder (C₄H₉) bundet til et centralt tin (Sn) atom.

Ifølge en massestrømsanalyse for tinforbindelser i Danmark (Larsen *et al.* 1997) blev det vurderet, at der samlet i Danmark anvendes 27 - 43 tons tin/år og overvejende som tri-, di- og monoorganotinforbindelser. Tetraorganotinforbindelser anvendes ikke i Danmark (Larsen *et al.* 1997).

Triorganotinforbindelserne tributyltin (TBT) og triphenyltin (TPhT) er på grund af deres biocidvirkning blevet anvendt som antibegroningsmiddel i bundmalinger til skibe (17 - 20 tons/år) og til overflade- og vakuuminprægning af træ (13 - 16 tons/år). TPhT er endvidere anvendt i Danmark som fungicid (0,11 tons/år) i bl.a. landbrug frem til 1992 (Larsen *et al.* 1997; Miljøstyrelsen *pers. komm.*). Organotinforbindelserne må ikke mere anvendes som imprægneringsmiddel i Danmark. Mht. bundmalinger bliver TBT og TPhT først og fremmest anvendt på de større skibe, idet TBT siden 1989-1991 har været forbudt i malinger til både mindre end 25 m i de fleste Nordsølande inklusiv de nordiske lande, og siden 1999 i hele EU (EU Direktiv nr. 51/1999). EU vedtog fra 2003 også at udfase TBT for de store skibe med et forbud mod at påføre ny TBT-holdig maling ved efterfølgende tørdokking, og fra 2008 skal de TBT-holdige malinger enten være forseglede eller helt fjernet fra alle skibe tilhørende flagnationer under EU (EU Direktiv nr. 782/2003).

Den primære anvendelse af mono- og diorganotinforbindelser (hhv. 0,5 - 0,8 og 60 - 89 tons/år oftest som butyltin og octyltin) er som stabilisatorer i PVC-plast som fx i vinylgulve, tagplader, presenninger, flasker og emballager, hvor stabilisatorerne forhindrer nedbrydning af plasten ved lys- og varmpåvirkning. Diorganotinforbindelser anvendes i øvrigt også i små koncentrationer i silikoner og polyurethanskum samt i en række lime og malingsprodukter (6 - 11 tons/år). Produktanalyser i Danmark har vist, at PVC-produkter som fx vinylgulve kan indeholde op til 230 mg DBT/kg, 18 mg MBT/kg, 23 mg DOcT/kg og 63 mg MOcT/kg, og selv TBT kan forekomme i PVC med op til 43 mg TBT/kg, (Miljøstyrelsen 2001).

Skibsmalinger betragtes som den dominerende kilde til triorganotinforbindelserne TBT og TPhT i havmiljøet, men der vides ikke meget om kil-

derne i ferskvand, men det kan ikke afvises, at der på visse større søer kan være en ulovlig brug af TBT-holdige skibsmalinger. I ferskvandsmiljø kan spildevandsudledninger fra by og industri eller landbaseret afstrømning også være væsentlige kilder, men primært af DBT og MBT. Afstrømning til fra landbrugsarealer kan i visse tilfælde bidrage betydeligt til belastningen med TPhT, hvilket bl.a. er beskrevet fra Holland (Stäb et al. 1996).

Især brugen af TBT og TPhT i bundmalinger er anset som et væsentligt miljøproblem pga. de direkte tilførsler i miljøet. Begge forbindelser er bredspektrede biocider og anses som værende Persistente, Bioakkumulerbare og Toksiske stoffer (P, B & T). Skadelige effekter af TBT og TPhT er fundet hos repræsentanter fra adskillige dyrerækker, og især krebsdyr og bløddyr som snegle og muslinger er særligt følsomme. Koncentrationer på mindre end 1 ng (milliardedel gram) af TBT pr. liter havvand kan medføre alvorlige effekter på dyrelivet, så som at hæmme vækst og reproduktion eller på anden måde deres overlevelse. TBT og TPhT kan påvirke bl.a. hormonsystemet og immunforsvaret, mens de di- og monosubstituerede organotinforbindelser generelt anses som mindre giftige, men flere undersøgelser har vist, at de kan forårsage effekter på immunforsvaret i fx pattedyr (WHO 1990).

Især TBT, men i enkelte områder også TPhT, er bl.a. som en del af det nationale overvågningsprogram NOVA i perioden 1998 - 2003 fundet som værende vidt udbredte i det danske havmiljø i bl.a. sedimenter og invertebrater (Ærtebjerg et al. 2004), men stofferne er også ophobet i dyr som fisk og havpattedyr højere oppe i den marine fødekæde og med de højeste niveauer i marsvin (Strand & Jacobsen 2005; Strand et al. 2005). Tilsvarende er forekomsten af TBT-specifikke effekter i form af imposex og intersex i havsnegle fundet vidt udbredte i det danske havmiljø (Strand & Jacobsen 2002; Ærtebjerg et al. 2004).

Udenlandske undersøgelser (Stäb et al. 1996; Schulte-Oehlmann et al. 2001; Bancon-Montigny et al. 2004) har tidligere vist, at især butyltinforbindelser kan forekomme i relativt høje niveauer i ferskvandsmiljøer, dvs. i større søer og i spildevand og slam fra punktkilder. Udenlandske undersøgelser har vist, at udover butyltin- og phenyltin- kan også octyltinforbindelser, dvs. dioctyltin (DOcT) og monoctyltin (MOcT) også forekomme, men især i punktkilder som rensningsanlæg og perkolater fra lossepladser (Bancon-Montigny et al. 2000; Mersiowsky et al. 2001).

Der har hidtil været fastsat vandkvalitetskriterier for både TBT, DBT og TPhT på hhv. 1, 10 og 10 ng/l i den danske bekendtgørelse 921 (Miljøstyrelsen 1996) om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer og havet. I forslaget til datterdirektiv for vandrammedirektivets prioriterede stoffer er de foreslåede kvalitetsstandarder for TBT i vandmiljøet på 0,2 ng/l (EQS) og 1,5 ng/l (MAC-QS) (Europa-Kommissionen 2006). Derudover er der i et bagvedliggende udredningsarbejde desuden angivet en kvalitetsstandard for TBT på 15,2 µg/kg vådvægt ($QS_{hh.food}$) med tanke på humant konsum af fisk og skalddyr (EU 2005). Disse kvalitetsstandarder omfatter dog ikke andre organotinforbindelser end TBT.

4 Prøvetagning i punktkilder, ferskvand og marint miljø

Screeningsundersøgelsen har været udført som et toårigt projekt i 2004 og 2005, og prøvetagningen er i de fleste tilfælde foretaget koordineret med det eksisterende prøvetagningsprogram inden for de respektive fagdatacentre i det nationale overvågningsprogram NOVANA.

Samtidigt har udvælgelsen af stationer og prøver været styret af et ønske om at få en sammenhæng mellem punktkilder og de tilstødende ferske og marine recipienter. I projektet indgik der derfor også supplerende stationer, hvorfra der ellers ikke er udtaget prøver i 2004 eller 2005 som en del af NOVANA-programmet. Dette omfattede prøver fra punktkilderne Skjern rensningsanlæg, Silkeborg rensningsanlæg og industrigrunden Suderholmen ved Randers, alle prøver af sediment og ål indsamlet i ferskvand, samt ål indsamlet i det marine miljø.

Alle prøver fra ferskvand blev kun udtaget i forbindelse med denne screeningsundersøgelse, mens prøvetagningen af de fleste marine prøver (med undtagelse af ål) blev koordineret med den eksisterende prøvetagning under NOVANA-programmet i perioden 2003 - 2005.

Tabel 4.1 Oversigt over undersøgelsesområder med hhv. punktkilder og ferske og marine recipienter.

Punktkilder	Ferskvandsrecipient	Marin recipient	Marin reference
Silkeborg rensningsanlæg ¹	Silkeborg-søerne ¹	Randers Fjord ^{1,3,4}	Kattegat ^{3,4}
Randers rensningsanlæg ²		Randers Fjord ^{1,3,4}	
Skjern rensningsanlæg ¹	Skjern Å ¹	Ringkøbing Fjord ^{1,3,4}	
Ejby Mølle rensningsanlæg ²	Odense Å ¹	Odense Fjord ^{1,3,4}	Storebælt ^{3,4,5}
Lynetten rensningsanlæg ²		Øresund ^{3,4,5}	Øresund ^{3,4,5}
Køge-egnens rensningsanlæg ²		Køge Bugt ^{1,3,4}	
Dalby rensningsanlæg ¹	Tryggevælde Å ¹	Køge Bugt ^{1,3,4}	
Stignæs industrimiljø ²		Storebælt ^{3,4}	
Skjern Tricotage ²	Skjern Å ¹		
Junckers/Sun Chemicals ²		Køge Bugt ^{1,3,4}	
Stige Losseplads ²	Odense Å ¹	Odense Fjord ^{1,3,4}	
Suderholmen ¹		Randers Fjord ^{1,3,4}	

¹ Udtagning af supplerende prøver i 2004-05 der ikke indgår i det eksisterende NOVANA-program.

² Udtagning af vandprøver i 2004-05 i forbindelse med det eksisterende NOVANA-program.

³ Udtagning af prøver af sediment i 2003 i det eksisterende NOVA-program.

⁴ Udtagning af prøver af muslinger i 2004-05 i det eksisterende NOVANA-program.

⁵ Udtagning af prøver af fisk i 2004-05 i det eksisterende NOVANA-program.

4.1 Prøvetagning i punktkilder

Der blev udtaget prøver fra 7 kommunale rensningsanlæg, 4 udløb fra industrirelaterede kilder og 2 deponier/industrigrunde (se tabel 4.1).

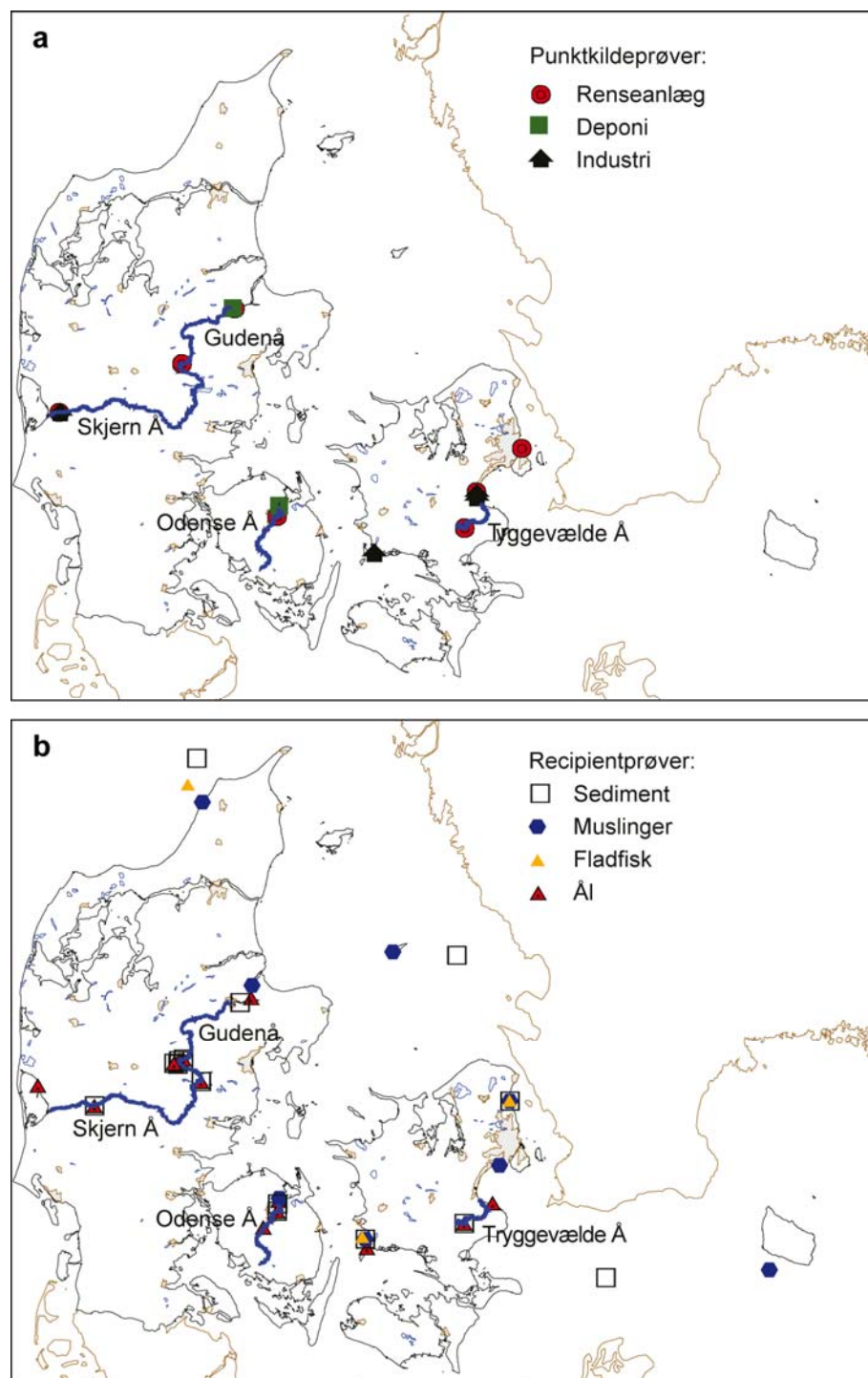
Fra hvert kommunalt rensningsanlæg blev der analyseret prøver af hhv. indløbsvand, udløbsvand og slam, mens der fra industrikilder kun blev analyseret på udløbsvand. For både indløbs- og udløbsvand blev der

analyseret to delprøver udtaget over to forskellige tidspunkter af året. Udtagningen af prøver fra punktkilder har været foretaget flow-proportionalt, og daglige prøver blev sammenblandet til ugeblandprøver. For nærmere detaljer, se teknisk anvisning for punktkilder (*Miljøstyrelsen 2004*).

Fra deponierne Stige Losseplads og Suderholmen blev perkolat udtaget som stikprøver i et drænbassin.

For nærmere detaljer om stationer og prøvetagningstidspunkt, se *Bilag 1*.

Figur 4.1 Oversigt over stationer med prøvetagning fra hhv. punktkilder (a) og fra sediment, muslinger og fisk fra ferskvand og marine recipienter (b) i Danmark. For flere detaljer se *Bilag 1*.



4.2 Prøvetagning i ferskvandsområder

Prøvetagningen i ferskvandsmiljøer var fokuseret på 4 områder, hhv. Gudenå, Skjern Å, Odense Å og Tryggevælde Å. I Skjern Å, Odense Å og Tryggevælde Å blev der udtaget en prøve af hhv. overfladesediment og ål (*Anguilla anguilla*), mens en mere omfangsrig prøvetagning af sediment og ål blev foretaget i ferskvandssystemet bestående af Silkeborgsøerne og Gudenå. Her blev der udtaget prøver i 5 forskellige delområder, hhv. Silkeborg Havn, Silkeborg Langsø, Guden Sø, Ørn Sø og Almind Sø.

For nærmere detaljer om stationer og prøvetagningstidspunkt, se *Bilag 2*.

3 - 5 ål (gulål) blev fanget med elektrofiskeri i hhv. Silkeborgsøerne, Odense Å og Skjern Å. Ålene blev målt og vejte før lever blev udtaget og blandet til en samleprøve fra hver station. Kun en enkelt ål blev fanget i Tryggevælde Å med net.

Overfladesediment - dvs. de øverste 2 cm - blev udtaget med kajakrør på vanddybder fra 0,5 - 1 m.

4.3 Prøvetagning i marine områder

Prøver af sediment, muslinger og fisk fra marine områder dækker 10 forskellige områder, der omfattede 4 fjorde, der er recipient for de 4 ferskvandssystemer, 3 andre kystnære områder, der er direkte recipient for punktkilder, og 3 områder i de åbne farvande, dvs. på afstand af punktkilder.

Fra alle områderne indgik prøver af sediment og muslinger, mens fisk (hhv. ål og fladfisk) kun blev indsamlet i de 4 kystnære områder med tilløb af de 4 ferskvandssystemer og fra de åbne farvande

Prøver af sediment, muslinger og fladfisk blev udtaget som delprøver fra det eksisterende NOVANA-program; for detaljer om prøvetagning, se Teknisk anvisninger for marin overvågning (*Pedersen & Larsen 2004a,b; Pedersen & Dahllöf 2004*). Derimod blev prøver af ål indsamlet vha. lokale kyst- og fritidsfiskere. Fra hvert område bestod prøven af lever fra 10 ål (blankål), der blev samlet i en blandingsprøve.

For nærmere detaljer om stationer og prøvetagningstidspunkt, se *Bilag 3*.

5 Analysemetoder

5.1 Analyse af PFAS-forbindelser

5.1.1 Metodebeskrivelse

Ved analyse af alle typer af matricer (dvs. vand, sediment, slam og biota) tilsættes ^{13}C -perfluorodecanoic acid (^{13}C -PDA) som genfindingsstandard før ekstraktion. Spildevandsprøver (1 liter) filtreres med glasfiberfiltre og derefter ekstraheres med fast fase ekstraktion. Filtre ekstraheres i methanol med ultralydsbad. Partikulatfase (filter) og vandfasen analyseres hver for sig. Sediment eller slam centrifugeres og 7 g ekstraheres med methanol. Methanolekstrakten blandes med vand og ekstraheres med fast fase ekstraktion. Lever (5 g) homogeniseres med Ultraturrax® og blandes med 25 ml vand. Der udtages 1 ml, som først blandes med et ion-par reagens bestående af 0,5 M tetrabutylammonium hydrogen sulfat og 0,25 M natriumcarbonat/natriumbicarbonat buffer. Derefter ekstraheres prøverne med methyl-tert-butylether (MTBE). Solventfasen indampes og genopløses i HPLC elueringsvæsken. Detektion af stofferne foretages med væskrokromatografi (LC) koblet til dobbelt massespektrometri (MS-MS). For vand, slam og sediment er stofferne kvantificeret ved ekstern kalibrering af standard direkte fremstillet af certificerede standard som er genopløst i LC eluent. For biotaprøver er kalibrering foretaget ved hjælp af et internt referencemateriale bestående af kalvelever tilsat kendte koncentrationer af de forskellige PFAS-forbindelser, og som følger samme procedure som miljøprøverne.

Følgende PFAS indgår i analysen: perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctane sulfonamide (PFOSA), perfluorohexane sulfonate (PFHxS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnA).

5.1.2 Kvalitetssikring

Til kvalitetssikring er der for hver batch prøver anvendt en blindprøve og to kontrolprøver, der består af matricen tilsat stofferne. Der findes ikke p.t. kontrol- eller certificeret materiale for PFAS, men DMU, Afdeling for Atmosfærisk Miljø, har som en del af projektet deltaget i den første internationale interkalibrering af PFAS, hvor standardopløsninger, leverekstrakt, fiskemuskel og havvand blev analyseret.

Detektionsgrænser og genfinding af de forskellige PFAS-forbindelser er angivet i tabel 5.1 og 5.2.

Tabel 5.1 Detektionsgrænser for PFAS-forbindelser i de undersøgte matricer.

	PFOS	PFOSA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
Spildvand/perkolat (ng/L)	1,5	0,3	0,2	2,0	0,8	1,6	2,2
Sediment/slam ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	1,0	0,9	0,7	0,4	0,7	1,0	1,7
Biota (ng/g VV)	0,2	0,5	0,8	1,2	1,4	0,8	0,7

TS: tørstof, VV: vådvægt

Tabel 5.2 Genfinding % (\pm RSD%) af PFAS-forbindelser i de undersøgte matricer.

	PFOS	PFOSA	PFHxS	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
Spildevand/perkolat	106 \pm 4	61 \pm 5	101 \pm 4	106 \pm 9	106 \pm 5	99 \pm 13	78 \pm 20
Sediment/slam	83 \pm 7	26 \pm 8	96 \pm 5	88 \pm 4	105 \pm 4	96 \pm 4	89 \pm 7
Biota	91 \pm 11	58 \pm 12	77 \pm 7	105 \pm 7	111 \pm 10	90 \pm 15	93 \pm 10

5.1.3 Vurdering af afsmitning fra teflonmaterialer ved prøvetagning

Teflonmaterialer er polymere af perfluoroforbindinger og kan sommetider indeholde forskellige typer af PFAS og især PFOA. For at kunne bestemme evt. afsmitning fra teflonmateriale anvendt til opsamling af spildevand og fra teflonindlæg af skruelåg til flasker, blev der udført en ekstraktion af teflonslanger og teflonindsæt til skruelåg. Begge materiale blev ekstraheret med milliporevand, som derefter blev ekstraheret på fast fasekolonner. Forsøget viste ikke spor efter afsmitning af de analyserede stoffer over detektionsgrænsen.

5.2 Analyse af organotinforbindelser

5.2.1 Metodebeskrivelse

For spildevand og perkolat udtages ca. 400 ml og af sediment og slam udtages ca. 5 g og biota ca. 2 g af en homogeniseret prøve til analyse. Analyseprøven oplukkes først med 1M HCl, Ultraturax® og ultralyd, hvorpå der indstilles til pH = 5 med NaOH og NaAcetat. Derpå tilsættes derivatiseringsreagens NaEt4B, der ethylerer organotinforbindingerne, hvorpå de ekstraheres med pentan. Ethyleringen og ekstraktionen gentages tre gange, hvorpå det samlede ekstrakt inddampes til ca. 0,5 ml under N₂-flow. Detektion foretages med GC-PFPD (Gas Chromatograf med Pulserende Flamme Photometer Detektor) efter injektion af 0,2 - 1,0 μ l ekstrakt. Tripropyltin blev anvendt som intern standard.

Analyserne af organotin omfatter følgende forbindelser: Tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT), monobutyltin (MBT), triphenyltin (TPhT), diphenyltin (DPhT), monophenyltin (MPhT), trioctyltin (TOcT), dioctyltin (DOcT) og monoocetyltn (MOcT).

5.2.2 Kvalitetssikring

Til kvalitetssikring er der anvendt blindprøver, internt og eksternt (BCR) referencemateriale og certificerede standardopløsninger af ethylerede organotinforbindinger. Laboratoriet deltager løbende i internationale præstationsprøvninger for butyltin- og phenyltinforbindinger inden for QUASIMEME, senest i november 2005.

Detektionsgrænserne (tabel 5.3) er beregnet ud fra instrument detektionsgrænsen og en prøve, hvor der er brugt standard-prøvemængde, inddampningsvolumen og injektionsvolumen. Genfinding af organotin (tabel 5.4) er beregnet ud fra enten certificerede værdier i referencematerialer, eller i tilfælde hvor der ikke findes certificerede værdier, er genfindingen beregnet ud fra kendte koncentrationer tilsat de relevante matri-

cer. Analyseusikkerheden (tabel 5.5) er beregnet ud fra standardafvigelsen på en standard, der er analyseret 10 gange.

Tabel 5.3 Detektionsgrænser for organotinforbindelser i forskellige matricer.

	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
Vand/perkolat, ng Sn/liter	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sediment/slam, µg/kg TS	1	1	1	5	5	5	2	2	2
Biota, µg Sn/kg VV	1	1	1	2	2	2	1	1	1

TS: tørstof; VV: vådvægt

Tabel 5.4 Genfinding (%) af organotinforbindelser i forskellige matricer.

	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
Vand/perkolat	96% ³	104% ³	85% ³	92% ³	88% ³	110% ³	95% ³	90% ³	78% ³
Sediment/slamCRM464	94% ¹	108% ¹	83% ¹	101%	87%	91%	90% ³	80% ³	84% ³
Biota; BCR477	84% ¹	91% ¹	113% ¹	83% ²	74% ²	83% ²	92% ³	85% ³	70% ³

¹ certificeret værdi; ² ift. middelværdi, 3 års analyser af BCR477; ³ spiked

Tabel 5.5 Analyseusikkerhed på organotinforbindelser i forskellige matricer.

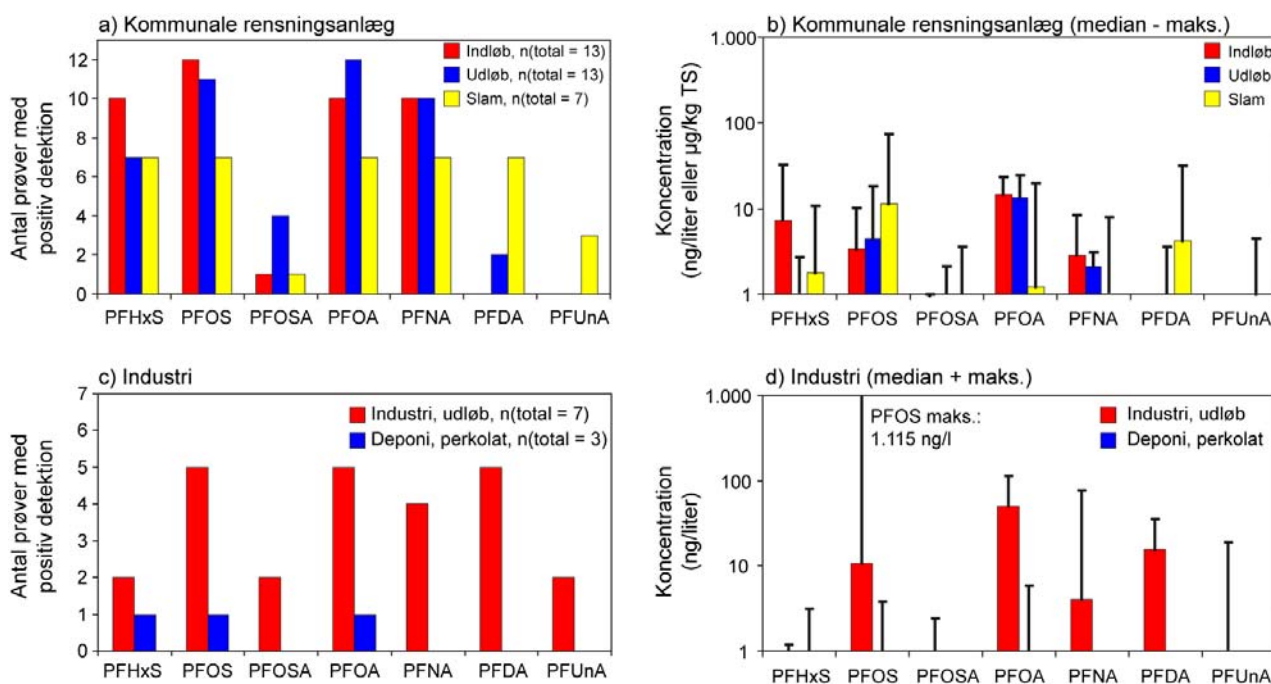
	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
Slam/sediment	15%	15%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
Biota	15%	15%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
Spildevand/perkolat	15%	15%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%

6 PFAS i det danske miljø

6.1 PFAS i punktkilder

Undersøgelsen viste at PFAS-forbindelser kan findes i næsten alle typer af punktkilder i Danmark. I de kommunale rensningsanlæg er der fundet PFAS i både indløb, udløb og slam (figur 6.1a,b) og i nogenlunde samme koncentrationeniveauer i alle anlæg med 10 – 75 ng/l i indløb, 10 – 40 ng/l i udløb og 12 – 150 µg/kg tørstof i slam (ΣPFAS). I visse tilfælde og for nogle stoffer (især PFOA og PFOS) er der dog fundet højere koncentrationer i udløb end i indløb. Dette skyldes formentligt, at både PFOA og PFOS er stabile nedbrydningsprodukter af forskellige perfluoroforbindinger, som henholdsvis fluorotelomeralkoholer og -sulfonamider, og samtidigt er de forholdsvis vandopløselige, der medfører en dårligere tilbageholdelseeffektivitet af disse stoffer i rensningsanlæggene. Analyse af hhv. den partikulære fase og selve vandfasen i spildevandsprøver har vist, at alle stofferne fortrinsvis findes i vandfasen. I spildevandet fra industri var koncentrationerne af PFAS meget varierende fra anlæg til anlæg (figur 6.1c,d). Den højeste koncentration af PFOS blev fundet i udløbet af et enkelt anlæg (Stignæs Industrimiljø A/S) med op til 1.115 ng/l. For to anlæg blev der derimod fundet lave koncentrationer eller ingen PFOS (Skjern Tricotage Farveri og Junkers), men der blev til gengæld fundet perfluorocarboxylsyre (PFCA) fra C = 8 til C = 11. PFCA kan muligvis også stamme fra nedbrydning af fluorotelomeralkoholer, som bruges til fx imprægnering af tekstiler. I perkolat fra deponier som lossepladser er kun fundet lidt eller ingen tegn på PFAS-forbindelser (<6 ng/l).

Dette viser, at spildevand fra punktkilder som kommunale rensningsanlæg og industri i nogle tilfælde kan være en betydelig kilde til PFAS i Danmark.



Figur 6.1 Samlet oversigt over antal af prøver med positiv detektion af PFAS-forbindelser samt median- og maksimumkoncentrationer fundet i hhv. a,b) kommunale rensningsanlæg, c,d) industrispildevand og deponier. n(total = x) angiver antal af stationer analyseret. For flere detaljer se også *Bilag 5*.

I tabel 6.1 er resultaterne for denne undersøgelse af punktkilder sammenlignet med resultater fra lignende udenlandske undersøgelser. For de fleste PFAS-forbindelser er koncentrationsniveauerne enten lavere eller tilsvarende med niveauerne fundet i de udenlandske undersøgelser af perkolat fra lossepladser. Der er ikke fundet udenlandske data for PFAS i spildevand fra industrianlæg.

Tabel 6.1 Sammenligning mellem data for PFAS fundet i denne undersøgelse for spildevand og slam og tilsvarende data i den videnskabelige litteratur. Data er angivet som: median (min. - maks.) [antal med positiv detektion / total antal prøver analyseret]; i.a.= ikke analyseret.

Matrice	Denne undersøgelse		Udenlandske undersøgelser		
Rensningsanlæg, spildevand, indløb (enhed: ng /l)	PFHxS: 7,4 (<0,2-32,8) [10/13]		PFHxS: (2,3-12,0) [10/10]		<i>Schultz 2006 (USA)</i>
	PFOS: 3,4 (<1,5-10,1) [12/13]		PFOS: (1,4-400) [10/10]		
	PFOSA: 0 (<0,3-1,0) [1/13]		PFOSA: (<LOD-5,5) [1/10]		
	PFOA: 14,7 (<2,0-23,5) [10/13]		PFOA: (1,7-89,0) [10/10]		
	PFNA: 2,5 (<0,8-8,4) [10/13]		PFNA: (<LOD-7,3) [5/10]		
	PFDA: 0 (<1,6) [0/13]		PFDA: (<LOD-1,7) [2/10]		
	PFUnA: 0 (<2,2) [0/13]		PFUnA: i.a.		
Rensningsanlæg, spildevand, udløb (enhed: ng /l)	PFHxS: 0,9 (<0,2-2,7) [7/13]		PFHxS: (2,3-17,0) [10/10] ^a		a) <i>Schultz 2006 (USA)</i> b) <i>Kallenborn 2004 (nordiske lande)</i>
	PFOS: 4,5 (<1,5-18,1) [11/13]		2,3 (0,26-4,1) [5/5] ^b		
	PFOSA: 0 (<0,3-2,1) [2/13]		PFOS: (1,1-130) [10/10] ^a		
	PFOA: 13,4 (<2,0-24,4) [12/13]		9,4 (1,2-62,6) [5/5] ^b		
	PFNA: 2,1 (<0,8-3,0) [10/13]		PFOSA: (1,0-10) [6/10] ^a		
	PFDA: 0 (<1,6-3,6) [2/13]		0 (<LOD-0,5) [1/5] ^b		
	PFUnA: 0 (<2,2) [0/13]		PFOA: (2,5-97) [10/10] ^a		
			20,9 (1,3-22,3) [5/5] ^b		
			PFNA: (0,7-6,1) [5/10] ^a		
			2,5 (0,4-7,1) [5/5] ^b		
			PFDA: (2,1-20) [3/10] ^a		
			PFUnA: i.a.		
Rensningsanlæg, slam (enhed: µg/kg TS)	PFHxS: 1,8 (0,4-10,7) [9/9]		PFHxS: (<3-3,2) [2/13] ^a		a) <i>Higgins 2005 (USA)</i> b) <i>Kallenborn 2004 (nordiske lande)</i>
	PFOS: 8,6 (4,8-74,1) [9/9]		15 (<LOD-91) [10/13]		
	PFOSA: 0 (<0,9-3,6) [1/9]		PFOS: (14,4-2610) [13/13] ^a		
	PFOA: 1,0 (0,7-19,7) [9/9]		3,27 (55-2646) [13/13] ^b		
	PFNA: 0,5 (0,4-8,0) [9/9]		PFOSA: (<3-62,1) [11/13] ^a		
	PFDA: 0,5 (1,2-32,0) [9/9]		PFOA: (<6-29,4) [11/13] ^a		
	PFUnA: 3,3 (0,5-4,4) [6/9]		3,9 (<LOD-779) [11/13] ^b		
			PFNA: (<3-10,3) [5/13] ^a		
			95 (<LOD-229) [8/13] ^b		
			PFDA: (1,2-10,5) [13/13] ^a		
			PFUnA: (<LOD-8,6) [9/13] ^a		
Industri og deponi, spildevand og perkolat (enhed: ng /l)	PFHxS: 0,4 (<0,2-18,8) [4/8]		PFHxS: 62,6 (11,6-143) [7/7]		<i>Kallenborn 2004 (nordiske lande) (kun perkolat)</i>
	PFOS: 0,6 (<1,5-1115) [4/8]		PFOS: 56,4 (33-187) [7/7]		
	PFOSA: 0 (<0,3-2,4) [2/8]		PFOSA: 0,09 (<LOD-3,28) [5/7]		
	PFOA: 44,6 (<2,0-115) [6/8]		PFOA: 293 (91,3-516) [7/7]		
	PFNA: 2,0 (<0,8-76,6) [4/8]		PFNA: 30,9 (3,5-61,5) [7/7]		
	PFDA: 0 (<1,6-35,7) [5/8]		PFDA: i.a.		
	PFUnA: 11,4 (<2,2-18,8) [2/8]		PFUnA: i.a.		

Både indløbsvand, udløbsvand og slam synes at være velegnede matricer til overvågning af PFAS i punktkilder. At relativt høje koncentrationer af PFAS som PFOS og PFOA også kan forekomme i udløbsvand fra kommunale rensningsanlæg og industri bør dog fremhæves, da dette kan være en væsentlig lokal kilde til PFAS i miljøet.

Forekomsten af vandopløselige PFAS-forbindelser i slam rejser desuden spørgsmål om forurenede slam kan være en potentiel kilde til forurening af grundvand, hvis slammet lægges ud på fx landbrugsjord frem for at blive destrueret. Det er mere vanskeligt at vurdere, om punktkilder kan være af væsentlig betydning for grundvandsforurening, bl.a. fordi PFOS-holdigt skum ikke mere anvendes i brandskum i Danmark (Poulsen *et al.* 2005). Tidsforsinkede forureninger af grundvand er dog en potentiel mulighed. Desuden vurderes også nedsivning af overfladevand til grundvandsmagasiner at være en mindre mulighed.

6.2 PFAS i ferskvand og marine områder

PFAS-forbindelser er også fundet i alle de undersøgte områder både i ferskvand og i det marine miljø.

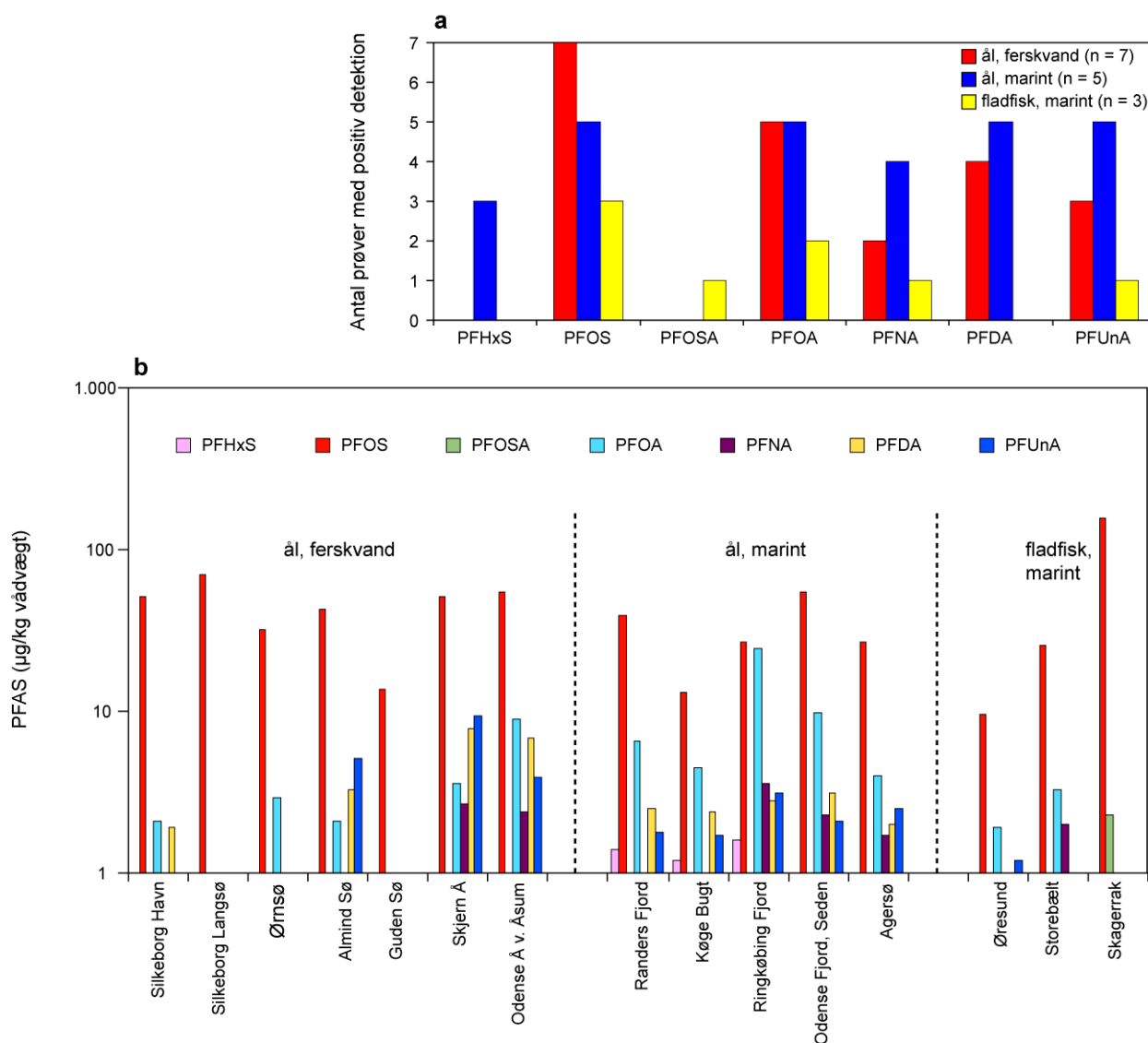
PFAS-forbindelser er dog kun blevet detekteret i fisk, mens der hverken i sedimenter eller muslinger er fundet koncentrationsniveauer af PFAS-forbindelserne over de opnåede detektionsgrænser (figur 6.2). Dette afspejler det høje potentiale af PFAS-forbindelserne for at biomagnificere, der vil resultere i, at de højeste koncentrationer af PFAS forekommer i dyr, der lever højere oppe i fødekæden. PFOS var generelt den mest dominerende PFAS-forbindelse i alle de undersøgte fisk, og PFOA var næst mest forekommende.

I ferskvand er den højeste koncentration af PFOS fundet i ål fra Silkeborg Langsø (70,1 ng/g vådvægt), som er ca. 6 gange højere end koncentrationen fundet i ål fra Guden Sø (13,7 ng/g vådvægt), der er en sø opstrøms i Gudenå-systemet, og som ikke er direkte belastet af spildevand fra rensningsanlæg. PFUnA er ikke udbredt i Gudenå-systemet, men til gengæld findes PFUnA i ål fra både Skjern Å og Odense Å. Dette tyder på, at lokale kilder i relation til byer, fx rensningsanlæg og industri, vil kunne bidrage til forhøjede PFAS-koncentrationer samt forskelle i fordelingen mellem forskellige typer af PFAS i miljøet. Relativt høje PFOS-koncentrationer blev også fundet i ål fra Skjern Å og Odense Å, hvor koncentrationsniveauerne er sammenlignelige med de PFOS-niveauer, der er fundet i ål fra det marine miljø. Forekomsten af PFHxS i ål fra alle de undersøgte marine områder adskiller dem fra ålene, der er indsamlet i ferskvand.

I ål fra det marine miljø blev den højeste koncentration af PFAS fundet i Odense Fjord (54,3 ng/g vådvægt), mens den laveste koncentration var i Køge Bugt, hvor også vandudskiftningen anses som størst. Derimod for fladfisk er der fundet den markant højeste koncentration (156 µg/kg VV) i Skagerrak og den laveste koncentration i Øresund. Hvorvidt den høje koncentration i fladfisk fra Skagerrak skyldes et generelt højere PFAS-niveau i området pga. tilførsler fra fx olieplatforme i Nordsøen (SFT 2005), eller nogle biologiske forskelle som alder og føde i fisk fra dette område sammenlignet med de indre farvande kan ikke afgøres.

Resultaterne for PFAS i fisk i Danmark er sammenlignet med resultater fra udenlandske undersøgelser fra både bl.a. Belgien, USA, Canada og Japan (tabel 6.2). Koncentrationer af PFAS i fisk fra Danmark er sammenlignelige med niveauerne fundet i fisk fra baggrundsområder i de udvalgte undersøgelser. De højeste PFOS-koncentrationer fundet i *Taniyasu*

et al. (2003) og Hoff et al. (2003) skyldes en direkte eksponering til udledning fra PFAS-producerende industri.



Figur 6.2 Samlet oversigt over antal af a) prøver med positiv detektion og b) median- og maksimumkoncentrationer af PFAS i lever fra fisk fra marine og ferskvandsrecipienter. For flere detaljer se også Bilag 6.

Der findes kun få undersøgelser af PFAS-indhold i marine hvirvelløse dyr. I en portugisisk undersøgelse er der fundet koncentrationer af PFOS mellem 36,8 og 126 µg/kg (Cunha et al. 2005) i muslinger indsamlet i nærheden af udledninger fra større industrier. Generelt finder man høje koncentrationer af PFAS i nærheden af produktion af perfluorerede forbindelser eller i højt industrialiserede områder. I muslinger fra kystområder i Kina og Japan er der fundet koncentrationer af PFOS fra 0,11 til 0,58 µg/kg vådvægt (So et al. 2006). I Europa kan der måske forventes tilsvarende lave koncentrationsniveauer i muslinger fra områder, hvor der ikke findes nogen udledninger fra større industrivirksomheder med produktion af PFAS. I de danske muslinger er koncentrationer derfor muligvis på det samme niveau som i So et al. (2006) og derfor under den opnåede detektionsgrænse.

Derimod kan PFAS findes i fisk fra samtlige danske vandområder, da PFAS opkoncentreres igennem fødekæder. For fx PFOS er der beregnet en bioakkumuleringsfaktor på 2796 for hele fisk set i forhold til vand (Brooke *et al.* 2004). Desuden kan man forvente endnu højere koncentrationer i fiskespisende havpattedyr og fugle højere oppe i fødekæden. Uden for denne NOVANA screeningsundersøgelse er der analyseret enkelte prøver af lever fra spættede sæler i Danmark (alle farvande) og marsvin (Nordsøen), hvor der er fundet op til 634 og 2.460 µg/kg vådvægt i hhv. spættet sæl og marsvin (Bossi, *unpubl.*). Dette viser, at forurening med PFAS også er udbredt i den marine fødekæde i Danmark, ligesom i andre lande.

Det skal i øvrigt nævnes, at en begrænset undersøgelse af PFAS i regnvand i Danmark har vist, at forbindelser som PFOS, PFDA og PFUnA også kan forekomme i enkelte prøver af nedbør med op til 23 ng/l (se Bilag 7). Derved tyder det på, at atmosfærisk transport af mere flygtige stoffer (fluortelomeralkoholer og sulfonamider) og våddeposition af mere polære stoffer (tilsvarende carboxylsyrer) kan være kilde til PFAS i områder uden direkte kilder.

Tabel 6.2 Sammenligning mellem data for PFAS fundet i denne undersøgelse for ferskvand og marine recipienter og tilsvarende data i den videnskabelige litteratur. Data er angivet som: median (min. - maks.) [antal med positiv detektion / total antal prøver analyseret]; i.a.= ikke analyseret.

Matrice	Denne undersøgelse		Udenlandske undersøgelser		
Fisk, ferskvand (enhed: µg/kg vådvægt)	PFHxS:	0 (<0,8) [0/7]	PFHxS:	1,3 (<0,4-3,4) [10/16] ^c	a) Hoff 2005 (Belgien) b) Martin 2004 (Canada) c) Kallenborn 2004 (nordiske lande)
	PFOS:	51,1 (13,7-70,1) [7/7]	PFOS:	(11,2-9031) [53/53] ^a	
	PFOSA:	0 (<0,5) [0/7]		(46-450) ^b	
	PFOA:	2,1(<1,2-8,9) [5/7]		226 (24-551) [16/16] ^c	
	PFNA:	0 (<1,4-2,7) [2/7]	PFOSA:	(4,0-150) ^b	
	PFDA:	0 (<0,8-7,9) [5/7]		54 (0,6-141) [16/16] ^c	
	PFUnA:	1,9 (<0,7-9,4) [3/7]	PFOA:	(1,0-44) ^b	
			0 (<0,6-1,42) [3/16] ^c		
		PFNA:	(0,8-33) ^b		
			2,1 (0,2-6,3) [16/16] ^c		
		PFDA:	(1,4-29) ^b		
		PFUnA:	(7,0-39) ^b		
Fisk, marint (enhed: µg/kg vådvægt)	PFHxS:	0 (<0,8-1,6) [3/7]	PFHxS:	(4,0-19) [5/30] ^a	a) Taniyasu 2003 (Japan) b) Hoff 2003 (Belgien) c) Giesy 2001 (USA) d) Kallenborn 2004
	PFOS:	26,5 (9,5-156) [7/7]		0 (<0,4-0,42) [1/16] ^d	
	PFOSA:	0 (<0,5-2,3) [1/7]	PFOS:	(3,0-7900) [30/30] ^a	
	PFOA:	4,5 (<1,2-24,5) [6/7]		(10,0-7760) [21/21] ^b	
	PFNA:	0 (<1,4-2,6) [2/7]		(33-170) [11/11] ^c	
	PFDA:	1,7 (<0,8-3,1) [4/7]		18,5 (6,4-62) [16/16] ^d	
	PFUnA:	2,4 (<0,7-3,1) [6/7]	PFOSA:	3,9 (0,4-30) [16/16] ^d	
		PFOA:	0 (<0,6-5,4) [2/16] ^d		
		PFNA:	0,9 (<0,6-18) [14/16] ^d		
		PFDA:	i.a.		
		PFUnA:	i.a.		

Det tyder på, at PFAS-niveauet i fisk kan udgøre en risiko for fiskespisende fugle og pattedyr, når der sammenlignes med PNEC-værdier for PFOS i fisk på 17 µg/kg vådvægt (Brooke *et al.* 2004; OSPAR 2006). De fundne koncentrationer af PFOS i lever fra fisk fra både ferskvand og marine områder overskrider denne PNEC-værdi i hhv. 6 ud af 7 og 6 ud af 8 tilfælde. Man skal dog være opmærksom på, at der her er analyseret prøver af lever og ikke i muskel fra fisk, hvorfor prøven ikke nødvendigvis repræsenterer niveauet i hele fisken. Koncentrationer i muskel-

væv anses ofte for at være mere relevante for PNEC. I en undersøgelse fra Lake Michigan i USA er der dog fundet sammenlignelige koncentrationer af PFOS i fiskemuskel og lever fra de samme arter (*Giesy et al. 2001*). Dette indikerer, at PFAS-koncentrationer i lever måske også kan afspejle et generelt koncentrationniveau i hele fisken.

Ud fra denne undersøgelse vurderes det, at i ferskvand og marine områder vil især fisk være velegnede til overvågning af PFAS-forbindelser i miljøet frem for målinger i vand, sediment og muslinger. Alternativt kan også fiskepisende pattedyr og fugle være velegnede.

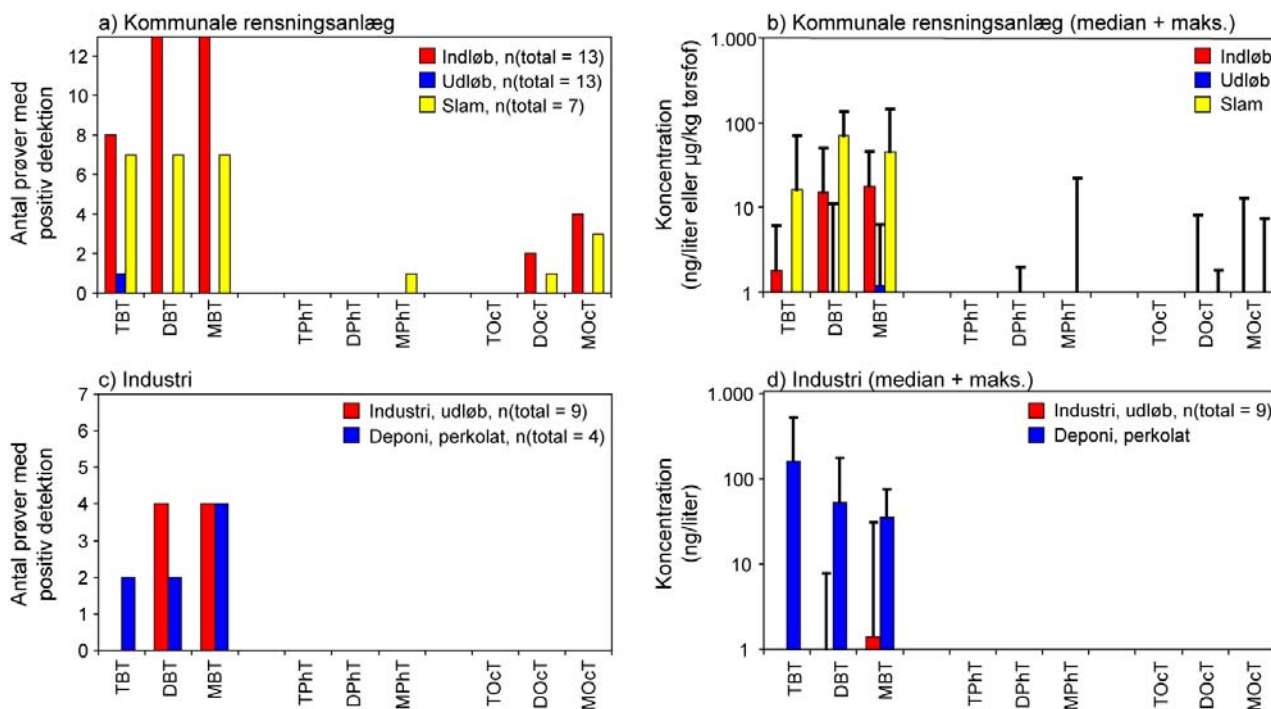
7 Organotinforbindelser i det danske miljø

7.1 Organotin i punktkilder

Denne undersøgelse viser, at organotinforbindelser – ligesom PFAS – også forekommer i alle de undersøgte typer af punktkilder.

I de kommunale rensningsanlæg er der fundet især TBT, DBT og MBT i både indløb, udløb og slam med DBT og MBT som de dominerende forbindelser (figur 6a,b). TBT er fundet i 8 af 13 prøver af indløbsvand til rensningsanlæggene (<0,5 - 6 ng Sn/l) og i alle slamprøverne (4 - 40 ng Sn/l), men ikke i udløbsvandet, hvorimod DBT og MBT forekom i alle prøver af indløbsvand (13 - 100 ng Sn/l) og slam (18 - 280 µg Sn/kg TS) samt i 8 prøver af udløbsvand (<0,5 - 16 ng Sn/l).

Octyltinforbindelser DOcT og MOcT blev fundet i 4 prøver af indløbsvand og 3 prøver af slam med op til hhv. 21 ng/l og 70 µg/kg TS, men ikke i udløbsvandet. Phenyltin som DPhT (2 ng Sn/l) blev kun detekteret i en enkelt af spildevandprøverne.



Figur 7.1 Samlet oversigt over antal af prøver med positiv detektion af organotinforbindelser samt median- og maksimumkoncentrationer fundet i hhv. a, b) kommunale rensningsanlæg, c, d) industrispildevand og deponier. n(total = x) angiver antal af stationer analyseret. Bemærk log-skala. For flere detaljer se også *Bilag 8*.

Generelt var koncentrationerne af de forskellige organotinforbindelser i udløbsvandet væsentligt lavere end i indløbsvandet, hvilket tyder på stor tilbageholdelseeffektivitet af butyltin i rensningsanlæg, hvilket også den væsentlige genfindning i slammet tyder på.

I spildevandet fra industrianlæg blev kun butyltinforbindelserne DBT og MBT fundet i 4 prøver med de højeste koncentrationer (op til 33 ng Sn/l) i udløbsvandet fra Stignæs Industrimiljø (figur 7.1c,d).

I perkolat fra lossepladser og industrigrunde var det først og fremmest Suderholmen ved Randers, hvor der blev fundet meget høje koncentrationer af især TBT med op til 530 ng Sn/l. Forureningen i dette område stammer fra en tidligere virksomhed med vakuumimprægning af døre og vinduer, og forureningen kan derfor ikke anses som værende generel for industrigrunde. Der er i dag iværksat afværgeboringer i dette område, der henledes til Randers rensningsanlæg. Derimod blev der kun fundet 4 ng Sn/l af MBT i perkolatvandet fra Stige losseplads.

Ud over at enkelte industrigrunde kan være særligt forurenede med TBT, synes alle de undersøgte rensningsanlæg og industrier at overholde kvalitetsstandarderne for TBT og TPhT gældende for vandmiljøet både fastsat i bekendtgørelse 921 og EU's vandrammedirektiv, da hverken TBT eller TPhT kunne detekteres i prøver fra udløbsvandet. Det skal dog nævnes, at forslaget til kvalitetsstandard for TBT i EU's vandrammedirektiv på 0,2 ng/l (*Europa-Kommissionen 2006*) er lavere end detektionsgrænsen på 1 ng/l opnået i denne undersøgelse.

I udløbsvandet fra rensningsanlæg og industri blev der dog i flere tilfælde fundet spor af de mindre giftige butyltinforbindelser DBT og MBT. I 4 af de undersøgte prøver af udløbsvand overskred koncentrationen DBT kvalitetsstandarderne gældende for vandmiljøet på 10 ng/l (svarende til 4 ng Sn/l) fastsat i bekendtgørelse 921 (*Miljøstyrelsen 1996*). DBT er dog ikke prioriteret i EU's vandrammedirektiv.

I litteraturen foreligger der i dag kun få udenlandske undersøgelser af organotin i punktkilder (tabel 7.1). Koncentrationsniveauerne fundet i denne undersøgelse ligger generelt i den lavere ende sammenlignet med niveauerne fundet i bl.a. spildevand og slam fra rensningsanlæg og industri i bl.a. Frankrig og Schweiz. Derimod er de høje koncentrationer af TBT fundet i drænvand/perkolat fra industrigrunde som ved Suderholmen ikke tidligere blevet beskrevet. Forekomsten af octyltinforbindelser i rensningsanlæg er tidligere kun blevet beskrevet for et mindretal af prøver.

Både indløbsvand, udløbsvand og slam synes at være velegnede matrixer til overvågning af organotin i punktkilder, hvor de højeste koncentrationer af bl.a. TBT forekommer især i indløbsvand og slam.

Ophobningen af organotin i slam rejser desuden spørgsmål om forurenede slam kan være en potentiel kilde til forurening af grundvand, hvis slammet lægges ud på fx landbrugsjord frem for at blive destrueret.

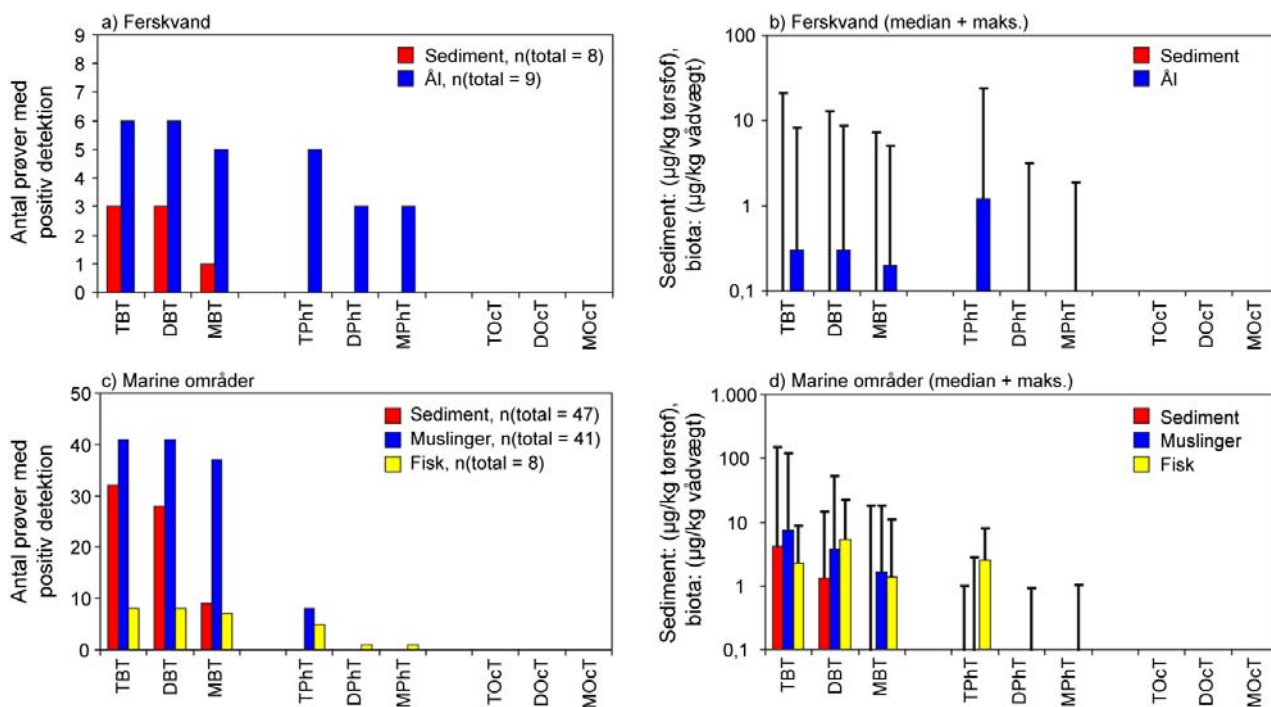
Tabel 7.1 Sammenligning mellem data for organotin fundet i denne undersøgelse for spildevand og slam og tilsvarende data i den videnskabelige litteratur. Data er angivet som: median (min. - maks.) [antal med positiv detektion / total antal prøver analyseret]; i.a.= ikke analyseret.

Matrice	Denne undersøgelse	Udenlandske undersøgelser
Rensningsanlæg Spildevand, indløb (enhed: ng Sn/l)	TBT: 1,8 (<0,5 - 6,1) [8/13] ΣBT: 27 (4,3 - 98) [13/13] TPhT: <1 (<0,5 - <2) [0/13] ΣPhT: <1 (<0,5 - <2) [0/13] ΣOcT: <1 (<0,5 - 21) [4/13]	TBT: 40 (9 - 72) [2/2] ΣBT: 171 (99-245) [2/2] TPhT: 2 (<0,2 - 4) [1/2] ΣPhT: 5 (5 - 6) [2/2] ΣOcT: 20 (-) [1/1] Frankrig: <i>Bancon-Montigny et al. (2004)</i> Schweiz: <i>Arnold et al. (1998)</i>
Rensningsanlæg Spildevand, udløb (enhed: ng Sn/l)	TBT: <1 (<0,5 - <1) [0/13] ΣBT: 1,2 (<0,5 - 16) [8/13] TPhT: <1 (<0,5 - <2) [0/13] ΣPhT: <1 (<0,5 - 2) [1/13] ΣOcT: <1 (<0,5 - <3) [0/13]	TBT: 1,4 (-) [1/1] ΣBT: 45 (-) [1/1] TPhT: <0,2 (-) [0/1] ΣPhT: 6,8 (-) [1/1] ΣOcT: 8 (-) [1/1] Frankrig: <i>Bancon-Montigny et al. (2004)</i>
Rensningsanlæg Slam, spildevand (enhed: µg Sn/kg TS)	TBT: 16 (4 - 71) [7/7] ΣBT: 108 (21 - 322) [7/7] TPhT: <5 (<2 - <10) [7/7] ΣPhT: <5 (<2 - <10) [7/7] ΣOcT: <2 (<2 - 60) [7/7]	TBT: 50 (8-266) [26/26] ΣBT: 51 (8-598) [26/26] TPhT: 1 (<1-97) [13/26] ΣPhT: - ΣOcT: 37 (-) [1/1] Frankrig: <i>Bancon-Montigny et al. (2004)</i> Schweiz: <i>Arnold et al. (1998), Plagellat et al. (2004)</i>
Industri Spildevand, udløb (enhed: ng Sn/l)	TBT: <1 (<0,5 - <1) [0/7] ΣBT: 2,1 (<0,5 - 33) [4/7] TPhT: <1 (<0,5 - <2) [0/7] ΣPhT: <1 (<0,5 - <2) [0/7] ΣOcT: <1 (<0,5 - <2) [0/17]	TBT: 0,2 (<0,1 - 1,3) [2/3] ΣBT: 3 (2-6) [3/3] TPhT: 0,5 (0,5-0,6) [3/3] ΣPhT: 1,3 (0,8-3,8) [3/3] ΣOcT: 0,3 (<0,1-0,5) [2/3] Frankrig: <i>Bancon-Montigny et al. (2004)</i>
Perkolat, deponi (enhed: ng Sn/l)	TBT: 160 (<2 - 530) [2/4] ΣBT: 248 (3,9 - 781) [4/4] TPhT: <2 (<0,5 - <5) [0/4] ΣPhT: <2 (<0,5 - <5) [0/4] ΣOcT: <2 (<0,5 - <5) [0/4]	TBT: <1 (<0,1-24) [9/22] ΣBT: 3 (<0,1-74) [21/22] TPhT: <1 (<1-6) [1/10] ΣPhT: <1 (<1-26) [1/10] ΣOcT: <1 (<0,1-212) [8/22] Sverige, Tyskland, Italien: <i>Mersiowsky et al. (2001)</i> Grønland: <i>Asmund (2006)</i>

7.2 Organotinforbindelser i ferskvand og marine områder

Det er velkendt, at butyltinforbindelser som TBT og DBT er udbredte i det danske havmiljø pga. den udbredte brug af TBT i bundmalinger til skibe, og disse stoffer er i dag til stede både i sediment, muslinger, fisk og andre dele af den marine fødekæde (*Ærtebjerg et al. 2004; Strand & Jacobsen 2005*).

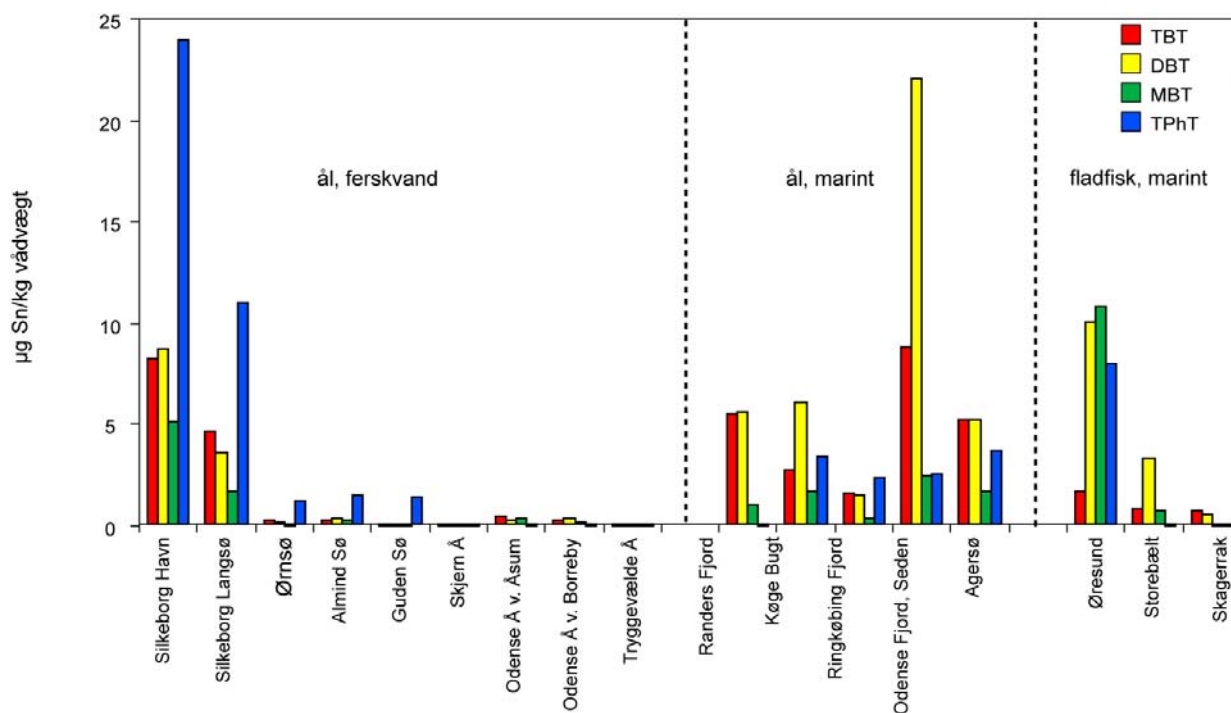
Derimod er der kun et begrænset kendskab til disse stoffers forekomst i ferskvandsmiljøer i Danmark. I denne screeningsundersøgelse blev kun butyltinforbindelserne TBT, DBT og MBT detekteret i sediment fra 3 af de undersøgte ferskvandsmiljøer i hhv. Silkeborg Langsø, Silkeborg Havn og Odense Å med op til 21 µg Sn/kg tørstof af TBT og 13 µg Sn/kg tørstof af DBT. I ål kunne både butyltin og phenyltinforbindelser detekteres i hele Gudenå-systemet samt i Odense Å med de højeste koncentrationer i Silkeborg Havn (46 µg Sn/kg vådvægt) og Silkeborg Langsø (21 µg Sn/kg vådvægt) (figur 7.2a,b). Tilsvarende i marine områder blev butyltin især fundet i sediment og muslinger, mens både butyltin og phenyltinforbindelser forekom i marine fisk (figur 7.2c,d). Det er også tidligere vist, at der kan være væsentlige forskelle i måden butyltin og phenyltinforbindelser ophobes igennem fødekæder (*Stüb et al. 1996; Strand & Jacobsen 2005*). Octyltinforbindelser er så vidt vides ikke tidligere fundet i hverken ferskvands- eller marine områder i Danmark med enkelte sedimentprøver fra forurenede havne som en undtagelse (*Strand 2003*).



Figur 7.2 Samlet oversigt over antal af prøver med positiv detektion af organotinforbindelser samt median- og maksimumkoncentrationer fundet i hhv. a,b) ferskvand og c,d) marine områder. n(total = x) angiver antal af stationer analyseret. Data for organotinforbindelser i sediment og muslinger fra marine områder stammer fra MADS databasen 2004 Bemærk log-skala. For flere detaljer se også *Bilag 9*.

Selvom ål har forskellige livsstadier og vandrer både i ferskvand og det marine miljø tyder det på ud fra denne undersøgelse, at ål er en velegnet indikatorart til vurdering af miljøbelastningen i lokale ferskvandsområder. De store forskelle i koncentrationerne i ål, selv fra områder der ligger relativt tæt på hinanden i Gudenå-systemet (dvs. Silkeborg Langsø og havn sammenlignet med Ørn Sø, Almind Sø og Guden Sø), tyder på, at gulål er forholdsvis stationære på dette tidspunkt. I Guden Sø, længst opstrøms i Gudenå-systemet, fandtes kun lave koncentrationer af triphenyltin (TPhT) og ingen spor af butyltin som TBT, og i ål fra Skjern Å og Tryggevejle Å fandtes slet ingen spor af organotinforbindelser (figur 7.3). Den udbredte forurening med TBT i Gudenå-systemet stammer øjensynligt fra tidligere brug af TBT-holdige malinger på skibe i Silkeborg-søerne, selvom det ikke kan udelukkes, at rensningsanlæggene også kan være mindre kilder. De høje koncentrationer af TPhT i ål fra Silkeborg-søerne er iøjefaldende, og det kan umiddelbart ikke vurderes, om de stammer fra tidligere tiders brug som fungicid i landbruget, eller om TPhT også har indgået i bundmalinger til skibe. Det tyder dog på, at der er tale om en lokal påvirkning i dette område, idet der er markante forskelle mellem TBT og TPhT fundet i ål fra Silkeborg Langsø og havn sammenlignet med de mindre søer opstrøms i Gudenå-systemet. Generelt er koncentrationerne i Silkeborg Langsø sammenlignelige med koncentrationerne fundet i ål fra marine områder i de indre danske farvande, hvor både butyltin og phenyltin er fundet i ål fra samtlige undersøgte områder med de højeste koncentrationer i ål fra Odense Fjord. Det er velkendt fra tidligere undersøgelser af sediment og muslinger, at Odense Fjord tilhører en af de mere TBT-forurenede områder i Danmark (MADS 2004), hvilket tilskrives skibsrelaterede aktiviteter. I fladfisk er de højeste koncentrationer af organotin fundet i Øresund sammenlignet med Storebælt og Skagerrak (figur 7.3). Brugen af TBT og TPhT i bund-

malinger til skibe er blevet reguleret siden 1991 med forbud for mindre skibe og en udfasning fra 2003 frem mod 2008 for de store skibe, og belastningen må derfor antages at være reduceret.



Figur 7.3 Koncentrationsniveauer af tributyltin (TBT), dibutyltin (DBT), monbutyltin (MBT) og triphenyltin (TPhT) i lever fra fisk indsamlet i ferskvand og marine områder i Danmark.

Da de forholdsvis høje koncentrationer af TBT anses som et udbredt miljøproblem, der udgør en risiko for økosystemet i de danske farvande (*Ærtebjerg et al. 2004*), vil man umiddelbart forvente, at de sammenlignelige koncentrationsniveauer fundet i fisk fra ferskvandsmiljøer også vil udgøre en miljørisiko her.

I forslaget til datterdirektiv for vandrammedirektivets prioriterede stoffer er der foreslået et kvalitetskrav (EQS) for TBT i overfladevand på 0,2 ng/l (fersk og marint) (*Europa-Kommissionen 2006*). Denne kvalitetsstandard er lavere end de opnåede detektionsgrænser for organotin i vand på 1 ng/l. Da det er vanskeligt at ekstrapolere fra koncentrationsniveauer i vand til sammenhørende koncentrationsniveauer i fisk som fx ål, er det på baggrund af den foreliggende undersøgelse derfor vanskeligt at vurdere, om forslaget til EQS for TBT vil være overholdt i de danske ferskvandsområder.

Med henblik på fisk og skaldyr som human konsumvare er der i forbindelse med bagvedliggende udredningsarbejde til EU's vandrammedirektiv anført en kvalitetsstandard ($QS_{hh,food}$) på 15,2 µg/kg (svarende til 6,3 µg Sn/kg) vådvægt for TBT (*EU 2005*). Det skal derudover nævnes, at DBT og TPhT i visse studier anses som værende omtrent ligeså problematiske for mennesker som TBT (*Belfroid et al. 2000*). I denne undersøgelse er der målt i fiskelever, der ikke er den primære spise for mennesker i Danmark, men det skal alligevel bemærkes, at TBT-koncentrationen i to af de undersøgte prøver af ålelever fra Silkeborg Langsø og Odense Fjord er højere end forslaget til $QS_{hh,food}$. Hvis dertil lægges koncentrationen af DBT og TPhT, vil denne værdi overskrides i 7 af de undersøgte prøver. Yderligere skal det bemærkes, at der tidligere er fundet væsent-

ligt højere organotinkoncentrationer i fisk fra fx Københavns Havn (Strand & Jacobsen 2000). Med tanke på dette kan det ikke udelukkes, at organotinniveauet i fisk også kan udgøre en risiko for fiskespisende fugle og pattedyr (Strand & Jacobsen 2005).

Koncentrationsniveauerne af organotin i sediment og ål fra ferskvand fundet i denne undersøgelse ligger generelt betydeligt lavere sammenlignet med lignende undersøgelser i store europæiske floder i Frankrig, Tyskland, Holland og England (tabel 7.2). I disse områder anses en intens skibstrafik som den væsentligste kilde til TBT, hvorimod også andre kilder som landbrug og spildevand vurderes at kunne være væsentlige kilder til de andre typer af organotinforbindelser.

Tabel 7.2 Sammenligning mellem data for organotin i forskellige matricer fundet i denne undersøgelse og tilsvarende udenlandske data. Data er angivet som: median (min. - maks.) [antal med positiv detektion / total antal prøver analyseret].

Matrice	Denne undersøgelse		Udenlandske undersøgelser		
Sediment, ferskvand (enhed: µg Sn/kg TS)	TBT:	<2 (<0,5 - 21) [3/8]	TBT:	8 (<0,1-700) [53/58]	Frankrig: <i>Bancon-Montigny et al. (2004)</i> Tyskland: <i>Schulte-Oehlmann et al. (2001)</i> Holland: <i>Stäb et al. (1996)</i>
	ΣBT:	<2 (<0,5 - 34) [3/8]	ΣBT:	44 (<1-8250) [57/58]	
	TPhT:	<5 (<1 -<10) [0/8]	TPhT:	<2 (<0,1-24) [13/29]	
	ΣPhT:	<5 (<1 -<10) [0/8]	ΣPhT:	0,6 (<0,1-49) [21/29]	
	ΣOcT:	<2 (<1 -<5) [0/8]	ΣOcT:	1,3 (<0,1-8) [13/20]	
Ål (ferskvand og marint) (enhed: µg Sn/kg VV)	TBT:	0,9 (<0,2 - 9) [14/17]	TBT:	25 (<5-161) [10/11]	England: <i>Harino et al. (2002)</i> Holland: <i>Stäb et al. (1996)</i>
	ΣBT:	3,5 (<0,2 - 33) [14/17]	ΣBT:	42 (4-203) [11/11]	
	TPhT:	1,4 (<0,5 - 24) [10/17]	TPhT:	66 (<2-248) [9/11]	
	ΣPhT:	1,4 (<0,5 - 29) [10/17]	ΣPhT:	71 (<2-289) [9/11]	
	ΣOcT:	<0,5 (<0,5 -<1) [0/17]	ΣOcT:	-	

Ud fra denne undersøgelse vurderes det, at i ferskvand vil både sediment og fisk være velegnede matricer til miljøovervågning af organotinforbindelser, mens muslinger anses som mere velegnede i det marine miljø.

8 Konklusioner

Denne screeningsundersøgelse har vist, at en række forskellige PFAS (perfluorerede forbindelser) og organotinforbindelser forekommer både i punktkilder, ferskvand og marine miljøer i Danmark.

De lokalt forhøjede koncentrationer af PFAS og organotinforbindelser i ål fra bl.a. Silkeborg-søerne og Odense Fjord viser, at lokale kilder kan bidrage til belastningen i miljøet.

I punktkilder som rensningsanlæg, industri og deponier blev der fundet markante forskelle i koncentrationsniveauerne mellem de forskellige anlæg. Det tyder dog på, at rensningsanlæg kan være lokale kilder til især PFAS-forbindelserne som PFOS og PFOA, da disse stoffer ikke kun fandtes i indløbsvand og slam men også i udløbsvandet. De markant højeste PFOS-koncentrationer blev fundet i udløbsvand fra et industrianlæg.

Derimod synes rensningsanlæg at være væsentligt bedre til at tilbageholde organotinforbindelser, da fx TBT kun fandtes i indløbsvand og slam, mens forholdsvis lave koncentrationer af DBT og MBT kun blev fundet i udløbsvand. Den højeste koncentration af TBT blev fundet i drænvand fra en industrigrund fra en tidligere virksomhed med vakuumimprægning af døre og vinduer.

I de akvatiske recipienter kunne PFAS-forbindelserne dog udelukkende detekteres i fisk, og ikke i sediment og muslinger fra ferskvand og marine områder, og fisk synes derfor at være den mest velegnede matrice til at vurdere forekomst og tidlig udvikling af PFAS i miljøet.

Tilsvarende synes fisk at være gode indikatorer til at afspejle forekomsten af organotinforbindelser som butyltin og phenyltin i ferskvandsmiljøer. I visse mere forurenede områder kan også sediment med fordel anvendes. I det marine miljø vurderes sediment og muslinger forsat at være de mest velegnede indikatorer. Disse matricer anses som mest velegnede til at vurdere forekomst og tidlig udvikling i miljøet frem for vand.

Forekomsten af TBT og TPhT vurderes ligesom i det marine miljø også at udgøre en miljørisiko i ferskvandsmiljøer som Silkeborg-søerne og Odense Å, hvor koncentrationsniveauerne er sammenlignelige med niveauerne i det marine miljø.

Tilsvarende vurderes niveauet af PFAS at udgøre en miljørisiko og især for de fiskespisende fugle og pattedyr på de højere trofiske niveauer i fødekæden.

Det er ikke muligt ud fra de foreliggende undersøgelser at vurdere koncentrationen i overfladevand i forhold til dette EQS-forslag, da det p.t. ikke er muligt at analysere med tilstrækkeligt lave detektionsgrænser.

8.1 Anbefalinger til fremtidig overvågning af PFAS

Ved fremtidig revision af NOVANA-programmet anbefales det, at

- PFAS inddrages ved overvågning af punktkilder – både de kommunale rensningsanlæg og de industrirelaterede kilder
- PFAS inddrages i overvågningsprogrammer til vurdering af forekomst og tidlig udvikling i både ferskvand og marint miljø, og med fisk som den mest velegnede indikatororganisme
- denne undersøgelse opfølges af en mindre screeningsundersøgelse for PFAS i danske grundvandsmagasiner, der kan danne vidensbasis for en afklaring, om PFAS også fremover bør medtages i NOVANAs overvågningsprogram for grundvand.

8.2 Anbefalinger til fremtidig overvågning af organotinforbindelser

Ved fremtidig revision af NOVANA-programmet anbefales det, at

- organotinforbindelser – med fokus på tributyltin (TBT) og eventuelt også DBT og MBT – inddrages ved overvågning af punktkilder. Overvågning af forekomst af organotin i slam vurderes som værende mest relevant
- organotinforbindelser med fokus på TBT og triphenyltin (TPhT) inddrages i overvågningsprogrammer til vurdering af forekomst og tidlig udvikling i ferskvand og med fisk og sediment som de mest velegnede indikatorer
- organotinforbindelser med fokus på TBT og triphenyltin (TPhT) fortsat inddrages i overvågningsprogrammer til vurdering af forekomst og tidlig udvikling i det marine miljø og med muslinger og sediment som de mest velegnede indikatorer; eventuelt kan fisk dog også anvendes.

9 Referencer

3M 2003: Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J Moore (Hollyhouse Inc.), J Rodericks and D Turnbull (Environ Corp.) and W Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.). August 2003.

Arnold, C.G., Berg, M., Muller, S.R., Dommann, U., Schwarzenbach, R.P. 1998: Determination of organotin compounds in water, sediments, and sewage sludge using perdeuterated internal standards, accelerated solvent extraction, and large-volume-injection GC/MS. - *Analytical Chemistry* 70 (14): 3094-3101.

Asmund G. 2006 : Recipientundersøgelse ved grønlandske lossepladser. - Faglig rapport fra DMU (*i trykken*).

Bancon-Montigny, Ch., Lespes, G. & Potin-Gautier, M. 2001: Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection. - *Journal of Chromatography A* 896: 149-158.

Bancon-Montigny, Ch., Lespes, G. & Potin-Gautier, M. 2004: Organotin survey in the Adour-Garonne basin. - *Water Research* 38: 933-946.

Belfroid, A.C., Purperhart, M. & Ariese, F. 2000: Organotin levels in seafood. - *Marine Pollution Bulletin* 40 (3): 226-232.

Bossi, R., Riget, F.F, Dietz, R., Sonne, C., Fauser, P., Dam, M., Vorkamp, K. 2005: Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. - *Environmental Pollution* 136: 323-329.

Boutrup, S. (red.), Fauser, P., Thomsen, M., Dahlöf, I., Larsen, M.M., Strand, J., Sortkjær, O., Ellermann, T., Rasmussen, P., Jørgensen, L.F., Pedersen, M.W., Munk, L.M. 2006: Miljøfremmede stoffer og tungmetaller i vandmiljøet. Tilstand og udvikling, 1998-2003. Danmarks Miljøundersøgelser. 140 s. - Faglig rapport fra DMU nr. 585.

<http://faglige-rapporter.dmu.dk>

Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A. 2004: Environmental risk evaluation report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS). - Environment Agency report.

http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/105385/pfos_rer_sept04_864557.pdf

Cunha, I., Hoff, P., Van de Vijver, K.I., Guilhermino, L., Esmans, E., De Coen, W. 2005: Baseline study of perfluorooctane occurrence in mussels, *Mytilus galloprovincialis*, from north-central Portuguese estuaries. - *Marine Pollution Bulletin* 50: 1128- 132.

Ellis, D.A., Martin, J.W., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Sulbæk Andersen, M.P., Wallington, T.J. 2003: Atmospheric lifetime of fluorotelomer alcohols. - *Environmental Science & Technology* 37: 3816-3820.

Ellis, D.A., Martin, J.W., De Silva, A.O., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Sulbæk Andersen, M.P., Wallington, T.J. 2004: Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. - *Environmental Science & Technology* 38, 3316-3321.

EU 2000: Establishing a framework for community action in the field of water policy. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. - *Official Journal of the European Communities* L327, 22/12-2000.

EU 2005: Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Substance Data Sheet for Tributyltin compounds (TBT-ion), Priority Substance No. 30, Environmental Quality Standards (EQS). Final version, Brussels, 15 January 2005.

Europa-Kommissionen 2006: Forslag til EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV om miljøkvalitetskrav inden for vandpolitikken og om ændring af direktiv 2000/60/EF. Bruxelles, den 17. juli 2006. Interinstitutionel sag: 2006/0129 (COD).

<http://www.eu-ophlysningsen.dk/upload/application/pdf/c67be1ed/397.pdf>

Giesy, J.P., Kannan, K. 2001: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. - *Environmental Science & Technology* 35: 1339-1342.

Harino, H., O'Hara, S.C.M., Burt, G.R., Pope, N.D., Chesman, B.S. & Langston, W.J. 2002: Butyltin and phenyltin compounds in eels (*Anguilla anguilla*). - *Journal of the Marine Biological Association of the UK* 82 (5): 893-901.

Havelund S. 2001: Kortlægning af perfluoroktanylsulfonat og lignende stoffer i forbrugerprodukter, fase 1. Miljøstyrelsen. - Miljøprojekt Nr. 605.

Higgins, C.P., Field, J.A., Criddle, C.S., Luthy, R.G. 2005: Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. - *Environmental Science & Technology* 39: 3946-3956.

Hoff, P.T., Van Campenhout, K., Van de Vijver, K.I., Covaci, A., Bervoets, L., Moens, L., Huyskens, G., Goemans, G., Belpaire, C., Blust, R., De Coen, W. 2005: Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): relationships with biochemical and organismal effects. - *Environmental Pollution* 137: 324-333.

Hoff, P.T., Van de Vijver, K.I., Van Dongen, W., Esmans, E., Blust, R., De Coen, W. 2003: Perfluorooctane sulfonic acid in bib (*Trisopterus luscus*) and plaice (*Pleuronectes platessa*) from the western Scheldt and the Belgian North Sea: distribution and biochemical effects. - *Environmental Toxicology and Chemistry* 22: 608-614.

Hurley, M.D., Sulbæk Andersen, M.P., Wallington, T.J., Ellis, D.A., Martin, J.W., Mabury, S.A. 2004: Atmospheric chemistry of perfluorinated carboxylic acids: reaction with OH radicals and atmospheric lifetimes. - *Journal of Physical Chemistry*: 108: 615-620.

Kallenborn, R., Berger, U., Järnberg, U. 2004: Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. - TemaNord 2004:552.

Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S., Giesy, J.P. 2002: Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and Mediterranean Seas. - Environmental Science & Technology 36: 3210-3216.

Larsen, C., Vaaben, S., Hansen, E. 1997: Massestrømsanalyse for tin med særligt fokus på organotinforbindelser. - Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen 7/1997.

MADS 2004: Den nationale database for marine data (MADS). Det Marine Fagdatacenter.

<http://www.dmu.dk/Vand/Havmiljø/MADS/>

Martin, J.W., Ellis, D.A., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Wallington, T.J. 2006: Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide. - Environmental Science & Technology 40: 894-872.

Martin, J.W., Whittle, D.M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A. 2004: Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario. - Environmental Science & Technology 38: 5379-5385.

Mersiowsky, I., Brandsch, R. & Ejlertsson, J. 2001: Screening for organotin compounds in European landfill leachates. - Journal of Environmental Quality 30: 1604-1611.

Miljøstyrelsen 1996: Bekendtgørelse om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet. Miljøstyrelsen, Bekendtgørelse nr. 921 af 08/10/1996.

Miljøstyrelsen 2001: Phthalater og organiske tinforbindelser i produkter med PVC. Analyserapport fra Miljø-Kemi A/S, MST Journal nr. M 7041-0367.

<http://www.mst.dk/NR/ronlyres/20791465-BFA4-4926-8B1D-D478E6B412F5/0/Rapport.pdf>

Miljøstyrelsen 2004: Teknisk anvisning for punktkilder, 123 s.

<http://www.dmu.dk/NR/ronlyres/98106706-2D01-49B9-AB9D-57038C4CF3EA/0/tekniskanvisningendelig070105.pdf>

OECD 2002: Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts. ENV/JM/RD(2002)17/FINAL.

OSPAR 2006: Background document on perfluorooctane sulphonate (PFOS). OSPAR Commission 2005 (update 2006).

http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/P00269_BD%20on%20PFOS%20_2006%20version_.pdf

Pedersen, B. & Larsen, M.M. 2004a: Miljøfarlige stoffer i sediment, Kapitel 5.4 i NOVANA Teknisk anvisning for marin overvågning.

http://www2.dmu.dk/1_om_dmu/2_tvaer-funk/3_fdc_mar/programgrundlag/TekAnv2004_2009/Del5/TA04_5_4_MFS_sediment.pdf

Pedersen, B. & Larsen, M.M. 2004b: Miljøfarlige stoffer i fisk, Kapitel 6.2 i NOVANA Teknisk anvisning for marin overvågning.

http://www2.dmu.dk/1_om_dmu/2_tvaer-funk/3_fdc_mar/programgrundlag/TekAnv2004_2009/Del6/TA04_6_2_MFS_fisk.pdf

Pedersen, B., Larsen, M.M. & Dahllöf, I. 2004: Miljøfarlige stoffer i muslinger, Kapitel 4.4 i NOVANA Teknisk anvisning for marin overvågning.

http://www2.dmu.dk/1_om_dmu/2_tvaer-funk/3_fdc_mar/programgrundlag/TekAnv2004_2009/Del4/TA04_4_4_MFS_muslinger.pdf

Plagellat, C., Kupper, T., de Alencastro, LF, Grandjean, D. & Tarradellas, J. 2004: Biocides in sewage sludge: Quantitative determination in some Swiss wastewater treatment plants. - Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 73 (5): 794-801.

Poulsen, P.B., Jensen, A.A., Walström, E. 2005: More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. - Miljøprojekt, 1013.

<http://www.mst.dk>.

Schulte-Ohelmann, U., Duft, M., Tillmann, M., Markert, B., Oehlmann, J., Stachel, B. & Reincke H. 2001: Biologisches Effektmonitoring an Sedimenten der Elbe mit *Potamopyrgus antipodarum* und *Hinia reticulata*. ARGE-ELBE-Berichte, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, 51pp. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/01BiolEffekt.pdf>

Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A. 2006: Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry – characterization of municipal wastewaters. - Environmental Science & Technology 40: 289-295.

SFT 2005: Kartlegging av PFOS i brannskum. - Rapport fra Statens Forureningstilsyn i Norge. TA-2139/2005.

<http://www.sft.no/publikasjoner/kjemikalier/2139/ta2139.pdf>

Smithwick, M., Muir, D.C.G., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Martin, J.W., Sonne, C., Born, E.W., Letcher, R.J., Dietz, R. 2005: Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*). - Environmental Toxicology and Chemistry 24, 981-986.

So, M.K., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Giesy, J.P., Yamashita, N. 2006: Alkaline digestion and solid phase extraction method for perfluorinated compounds in mussels and oysters from south China and Japan. - Archives of Environmental Contamination and Toxicology 50: 240-248.

Stäb, J.A., Traas, T.P., Stroomberg G., van Kesteren, J., Leonards, P., van Hattum, B., Brinkman U.A.T. & Cofino, W.P. 1996: Determination of organotin compounds in the foodweb of a shallow freshwater lake in the Netherlands. - Archives of Environmental Contamination and Toxicology 31: 319-328.

Strand, J. 2003: Coupling marine monitoring and risk assessment by integrating exposure, bioaccumulation and effect studies: A case study using the contamination of organotin compounds in the Danish marine environment. PhD thesis. Roskilde University. 92 pp + papers.

Available at: <http://hdl.handle.net/1800/571>

Strand, J. & Jacobsen, J.A. 2000: Forekomst af organiske tinforbindelser i planter og dyr fra danske farvande: Akkumulering og fødekæderelationer. Danmarks Miljøundersøgelser. - Arbejdsrapport fra DMU 135: 42 s.

Strand, J. & Jacobsen, J.A. 2002: Imposex in Two Sublittoral Neogastropods from the Kattekat and Skagerrak: the Common Whelk *Buccinum undatum* and the Red Whelk *Neptunea antiqua*. - Marine Ecology Progress Series 244: 171-177.

Strand, J. & Jacobsen, J.A. 2005: Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters. - Science of the Total Environment 350: 72-85.

Strand, J., Larsen, M.M. & Lockyer, C. 2005: Accumulation of organotin compounds and mercury in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from the Danish waters and West Greenland. - Science of the Total Environment 350: 59-71.

Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N., Yamashita, N. 2003: A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. - Environmental Science & Technology 37: 2634-2639.

Tomy, G.T., Budakowski, W., Halldorson, T., Helm, P.A., Stern, G.A., Friesen, K., Pepper, K., Tittlemier, S.A., Fisk, A.T. 2004: Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web. - Environmental Science & Technology 38: 6475-6481.

Van de Vijver, K.I., Hoff, P., Das, K., Van Dongen, W., Esmans, E., Siebert, U., Bouquegneau, J.M., Blust, R., De Coen, W. 2004: Baseline study of perfluorochemicals in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from Northern Europe. - Marine Pollution Bulletin 48: 992-997.

WHO 1990: Tributyltin compounds. IPCS Environmental Health Criteria 116. World Health Organization, Geneva, 273 pp.

Ærtebjerg, G. & Andersen, J.H. (red.), Bendtsen, J., Carstensen, J., Christiansen, T., Dahl, K., Dahllöf, I., Ellermann, T., Fossing, H., Greve, T.M., Gustafsson, K., Hansen, J.L.S., Henriksen, P., Josefson, A.B., Krause-Jensen, D., Larsen, M.M., Markager, S., Nielsen, T.G., Ovesen, N.B., Petersen, J.K., Riemann, B., Risgaard-Petersen, N., Ambelas Skjøth, C., Stedmon, C., Strand, J., Nielsen, S.P., Jensen, J.B & Madsen, H.B. 2004: Marine områder 2003 - Miljøtilstand og udvikling. 97 s. - Faglig rapport fra DMU nr. 513. <http://faglige-rapporter.dmu.dk>

http://www2.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrappporter/rapporter/FR513.pdf

Bilag 1 Stationer, prøvetyper og positioner

Station	Prøvetype	UTM32 N	UTM32 E
PUNKTKILDER			
Silkeborg (Søholt) rensningsanlæg	Rensningsanlæg, indløb, udløb, slam	6225773	536277
Dalby rensningsanlæg	Rensningsanlæg, indløb, udløb, slam	6133613	695061
Skjern renseanlæg	Rensningsanlæg, indløb, udløb, slam	6198539	467446
Ejby mølle rensningsanlæg	Rensningsanlæg, indløb, udløb, slam	6129978	589738
Lynetten renseanlæg	Rensningsanlæg, indløb, udløb, slam	6178333	727156
Randers centralrenseanlæg	Rensningsanlæg, indløb, udløb, slam	6257167	566034
Køge-egnens rensningsanlæg	Rensningsanlæg, indløb, udløb, slam	6153752	701706
Stige Losseplads	Deponi, perkolat	6145654	590574
Stigsnæs Industrimiljø	Industri, udløb	6119804	644321
Skjern Tricotage	Industri, udløb	6198653	468156
Suderholmen/Danske-A-træer	Deponi, perkolat	6257111	564745
Junckers Industrier A/S	Industri, udløb	6150961	701912
Sun Chemical A/S	Industri, udløb	6153038	701854
FERSKVAND			
Almind Sø	Ål og sediment, ferskvand	6222951	533923
Guden Sø	Ål og sediment, ferskvand	6213216	547147
Silkeborg havn, Remstrup Å	Ål og sediment, ferskvand	6224692	534487
Silkeborg Langsø	Ål og sediment, ferskvand	6225693	537085
Ørnsø	Ål og sediment, ferskvand	6223348	531748
Skjern Å, opstrøm	Ål og sediment, ferskvand	6199586	487056
Odense Å, v. Åsum	Ål og sediment, ferskvand	6140369	590001
Odense Å, v. Borreby	Ål, ferskvand	6131521	582163
Tryggevælde Å	Ål og sediment, ferskvand	6133600	695119
MARINT			
Køge Bugt, Strøby Ladeplads	Ål, marint	6145051	711256
Køge Bugt	Blåmusling, marint	6166255	715027
Ringkøbing Fjord	Ål, marint	6210960	455354
Ringkøbing Fjord	Sandmusling og sediment, marint	6211844	446775
Randers Fjord	Ål, marint	6260548	575442
Randers Fjord	Blåmusling, marint	6267555	575749
Randers Fjord	Sediment, marint	6257817	568904
Odense Fjord, Seden Strand	Ål, marint	6146493	590822
Odense fjord, Seden strand	Blåmusling, marint	6147619	591239
Odense fjord, Seden strand	Sediment, marint	6144569	590219
Storebælt, Agersø	Ål, marint	6120064	640401
Storebælt, Agersø	blåmusling og sediment, marint	6124840	639541
Storebælt, Agersø	Skrubbe, marint	6126006	638067
Øresund, Nivå bugt	Blåmusling, marint	6202081	720911
Øresund, Nivå bugt	Sediment, marint	6202991	721197
Øresund, Nivå bugt	Skrubbe, marint	6202446	720788
Skagerrak	Blåmusling, marint	6370855	547760
Skagerrak	Rødspætte, marint	6380663	539881
Skagerrak	Sediment, marint	6395558	544702
Kattegat	Blåmusling, marint	6286421	654981
Kattegat	Sediment, marint	6284623	690983
Østersø	Blåmusling, marint	6107742	866974
Østersø	Sediment, marint	6103250	774976

Bilag 2 Oversigt over prøver fra punktkilder

Rensningsanlæg		1. prøveudtagning		2. prøveudtagning	
	Matrice	MAR ID-nr.	Dato	MAR ID-nr.	Dato
Silkeborg (Søholt)	Indløb (F)	04-0302	Uge36/37 2004	04-0340	Uge41/42 2004
Silkeborg	Udløb (F)	04-0303	Uge36/37 2004	04-0341	Uge41/42 2004
Silkeborg	Slam	04-0311	Sep2004		
Dalby	Indløb (F)	04-0263	29/6 - 04	04-0300	Uge35 2004
Dalby	Udløb (F)	04-0265	29/6-04	04-0301	Uge35 2004
Dalby	Slam	04-0312	Juni/juli2004		
Skjern	Indløb (F)	04-0275	Uge26 2004	04-0652	10-15/8-04
Skjern	Udløb (F)	04-0274	Uge26 2004	04-0651	10-15/8-04
Skjern	Slam	04-0650	Aug. 2004		
Ejby Mølle	Indløb (F)*	04-0255	Uge18 2004	04-0416	uge45 2004
Ejby Mølle	Udløb (F)*	04-0257	Uge18 2004	04-0417	uge45 2004
Ejby Mølle	Slam*	04-0310	Aug.2004		
Lynetten	Indløb (F)*	04-0259	Uge23/24 2004	04-0295	Uge35/36 2004
Lynetten	Udløb (F)*	04-0261	Uge23/24 2004	04-0297	Uge35/36 2004
Lynetten	Slam*	04-0298	Juli2004		
Randers	Indløb (F)*	04-0272	Uge24 2004	04-0325	Uge40 2004
Randers	Udløb (F)*	04-0273	Uge24 2004	04-0326	Uge40 2004
Randers	Slam*	04-0282	Juni/juli2004		
Køge-egnens	Indløb (F)*	04-0702	4/10-05	2. prøvetagning tabt	
Køge-egnens	Udløb (F)*	04-0703	4/10-05	2. prøvetagning tabt	
Køge-egnens	Slam*	04-0649	Maj2005		

Industri		1. prøveudtagning		2. prøveudtagning	
	Matrice	MAR ID-nr.	Dato	MAR ID-nr.	Dato
Stige Losseplads	Perkolat (S)*	04-0653	1/7-05	04-0669	20/8-05
Stigsnæs Industrimiljø	Udløb*	04-0677	20/9-05	04-0815	Uge45 2005
Skjern Tricotage	Udløb*	04-0253	Uge17 2004	04-0309	Uge37 2004
Suderholmen	Perkolat (S)	04-0276	Uge27 2004	04-0293	Uge34 2004
Junckers Industrier	Udløb*	04-0854	Uge 47 2005		
Sun Chemical	Udløb*	04-0281	Uge27/28 2004	04-0299	Uge33/34 2004

Ugeblandprøver udtaget: F flowproportionalt eller S: Sammenblandede stikprøver.

* NOVANA-prøver.

Bilag 3 Oversigt over prøver fra ferskvand og marint miljø

Ferskvand	Station ID	Matrice	MAR ID-nr.	Dato
Guden Sø	-	Ål	04-0684	7/9-05
Guden Sø	-	Sediment	04-0623	25/5-05
Ørnsø	-	Ål	04-0682	7/9-05
Ørnsø	-	Sediment	04-0624	23/5-05
Silkeborg Havn (Remstrup Å)	-	Ål	04-0680	8/9-05
Silkeborg Havn (Remstrup Å)	-	Sediment	04-0678	8/9-05
Silkeborg Langsø	-	Ål	04-0683	10/9-05
Silkeborg Langsø	-	Sediment	04-0625	24/5-05
Almind Sø	-	Ål	04-0681	9/9-05
Almind Sø	-	Sediment	04-0626	24/5-05
Odense Å, v. Åsum	-	Ål	04-0700	8/9-05
Odense Å v. Åsum	-	Sediment	04-0698	21/10-05
Odense Å, v. Borreby	-	Ål	04-0701	12/9-05
Tryggevælde Å	-	Ål	04-0284	30/6-04
Tryggevælde Å	-	Sediment	04-0283	30/6-04
Skjern Å	-	Ål	04-0679	5/9-05
Skjern Å	-	Sediment	04-0699	21/10-05

Marint	Station ID	Matrice	MAR ID-nr.	Dato
Randers Fjord	-	Ål	04-0314	31/7-04
	St. 230987	Musling*	04-0335	12/10-04
	St. 230983	Sediment*	00-1992	20/11-03
Ringkøbing Fjord	-	Ål	04-0316	20/9-04
	RF MS 1	Musling	04-0346	25/10-04
	RFMS-1a	Sediment	00-2006	3/11-03
Odense Fjord	Seden strand	Ål	04-0467	4/10-04
	Seden strand	Musling*	04-0317	13/4-04
	Fyn S1	Sediment*	00-2063	24/10-03
Køge Bugt	-	Ål	04-0315	1/9-04
	Køge 1723	Musling*	04-0332	11/10-04
Øresund	S31, Nivå bugt	Skrubbe	04-0632	10/12-04
	Nivå bugt	Musling*	04-0320	29/9-04
	St. 431	Sediment*	04-0203	9/2-04
Storebælt	S39 (Vsj)	Skrubbe*	04-0633	10/12-04
	Egholm flak	Musling*	04-0323	30/9-04
	Egholm flak	Sediment*	04-0190	1/12-03
Østersø	Bakkegrund	Musling*	04-0658	8/8-05
	St. 444	Sediment*	04-0183	13/11-03
Skagerrak	Hirtshals	Rødspætte	04-0634	24/6-05
	Lønstrup	Musling	04-0671	12/9-05
	St 1102	Sediment*	04-0206	11/2-04
Kattegat	Anholt	Musling*	04-0407	10/11-04
	St. 413	Sediment*	04-0179	12/11-03
	St. 413	Sediment*	04-0179	12/11-03

* NOVANA-prøver.

Bilag 4 Fysiologiske data for ål og fladfisk

Fladfisk: Skrubbe (<i>Platichthys flesus</i>) og rødspætte (<i>Pleuronectes platessa</i>)							
Station	Dato	n	Længde	Konditions- indeks	Lever- somatisk indeks	Gonade- somatisk indeks	Køn
Agersø, skrubbe	10/12/2004	5	29,2 ± 1,2	1,33 ± 0,09	2,67 ± 0,33	10,81 ± 6,34	4F + 1M
Nivå Bugt, skrubbe	10/12/2004	5	31,9 ± 7,1	1,15 ± 0,19	2,34 ± 0,74	3,45 ± 2,08	3F + 2M
Hirtshals, rødspætte	24/06/2005	5	31,2 ± 1,0	1,00 ± 0,09	0,93 ± 0,24	0,29 ± 0,09	5M

Værdier angivet som middel ± S.E; F: female, M: male.

Ål (<i>Anguilla anguilla</i>)							
Station	Dato	n	Længde (cm)	Konditions- indeks	Lever- somatisk indeks	Gonade- somatisk indeks	Køn
Guden Sø	07/09/2005	3	53,6 ± 6,8	0,20 ± 0,00	1,27 ± 0,29	-	-
Ørn Sø	07/09/2005	3	43,5 ± 10,9	0,19 ± 0,01	1,49 ± 0,09	-	-
Silkeborg Havn	07/09/2005	3	51,0 ± 4,7	0,22 ± 0,04	1,53 ± 0,60	-	-
Silkeborg Langsø	07/09/2005	4	42,2 ± 11,9	0,17 ± 0,01	1,69 ± 0,09	-	-
Almind Sø	09/09/2005	3	42,2 ± 3,4	0,20 ± 0,01	1,05 ± 0,22	-	-
Skjern Å	05/09/2005	5	38,4 ± 3,3	0,17 ± 0,03	1,13 ± 0,30	-	-
Odense Å v. Åsum	08/09/2005	5	49,7 ± 1,6	0,20 ± 0,02	1,50 ± 0,16	-	-
Odense Å v. Borreby	12/09/2005	7	54,3 ± 3,8	0,20 ± 0,02	1,51 ± 0,21	-	-
Agersø	01/07/2005	10	52,3 ± 4,0	0,14 ± 0,03	1,45 ± 0,16	-	-
Randers Fjord	31/08/2004	10	40,9 ± 5,8	0,20 ± 0,03	2,10 ± 0,75	-	-
Køge Bugt	30/08/2004	10	58,9 ± 8,6	0,19 ± 0,04	1,31 ± 0,16	-	-
Ringkøbing Fjord	06/09/2004	10	39,6 ± 11,7	0,19 ± 0,03	1,98 ± 0,71	-	-
Odense Fjord, Seden	04/10/2004	10	40,1 ± 3,7	0,16 ± 0,02	1,83 ± 0,41	-	-

Værdier angivet som middel ± S.E.

Bilag 5 Data for PFAS i punktkilder

LAB ID	Rensningsanlæg, spildevand (ng Sn/l)	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
04-0255	Ejby Mølle, indløb	4,8	3,4	<0,3	15,4	<0,8	<1,6	<2,2
04-0257	Ejby Mølle, udløb	1,6	8,4	<0,3	24,4	2,4	2,5	<2,2
04-0416	Ejby Mølle, indløb	<0,2	7,0	<0,3	15,0	2,5	<1,6	<2,2
04-0417	Ejby Mølle, udløb	<0,2	4,5	<0,3	10,7	1,8	<1,6	<2,2
04-0259	Lynetten, indløb	7,4	6,6	<0,3	14,7	4,3	<1,6	<2,2
04-0261	Lynetten, udløb	1,1	12,6	<0,3	19,3	3,1	3,6	<2,2
04-0294	Lynetten, indløb	<0,2	7,7	<0,3	8,7	1,7	<1,6	<2,2
04-0296	Lynetten, udløb	<0,2	3,2	<0,3	13,4	2,0	<1,6	<2,2
04-0263	Dalby, indløb	11,7	2,4	<0,3	6,4	4,0	<1,6	<2,2
04-0265	Dalby, udløb	2,7	12,5	<0,3	21,0	2,7	<1,6	<2,2
04-0300	Dalby, indløb	1,8	2,1	<0,3	4,5	1,1	<1,6	<2,2
04-0301	Dalby, udløb	<0,2	<1,5	2,1	8,7	<0,8	<1,6	<2,2
04-0272	Randers, indløb	12,7	2,9	<0,3	<2,0	1,0	<1,6	<2,2
04-0273	Randers, udløb	1,0	4,1	<0,3	10,1	3,0	<1,6	<2,2
04-0325	Randers, indløb	<0,2	7,0	<0,3	17,8	5,7	<1,6	<2,2
04-0326	Randers, udløb	<0,2	3,2	<0,3	14,6	2,9	<1,6	<2,2
04-0302	Silkeborg/Søholt, indløb	21,9	7,3	<0,3	18,4	5,1	<1,6	<2,2
04-0303	Silkeborg/Søholt, udløb	1,5	13,3	1,5	11,7	1,5	<1,6	<2,2
04-0341	Silkeborg/Søholt, indløb	32,8	10,1	<0,3	23,5	8,4	<1,6	<2,2
04-0340	Silkeborg/Søholt, udløb	<0,2	4,0	1,0	16,4	2,1	<1,6	<2,2
04-0275	Skjern, indløb	13,9	3,2	<0,3	<2,0	3,2	<1,6	<2,2
04-0274	Skjern, udløb	0,8	7,4	<0,3	17,0	2,1	<1,6	<2,2
04-0652	Skjern, indløb	14,7	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
04-0651	Skjern, udløb	1,2	18,1	1,6	13,4	<0,8	<1,6	<2,2
04-0702	Køge-egnens, indløb	0,6	3,3	1,0	18,6	<0,8	<1,6	<2,2
04-0703	Køge-egnens, udløb	<0,2	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
LAB ID	Rensningsanlæg, slam (µg Sn/kg TS)	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
04-0282	Randers	10,7	74,1	<0,6	19,7	8,0	32,0	4,4
04-0298	Lynetten	1,1	8,3	<0,6	0,9	0,5	3,2	<1,2
04-0310	Ejby Mølle	4,4	5,1	<0,6	0,8	0,5	1,3	<1,2
04-0311	Silkeborg (Søholt)	0,4	8,6	<0,6	1,0	0,4	3,3	<1,2
04-0312	Dalby	1,8	18,9	<0,6	1,2	1,2	4,2	1,0
04-0649	Køge-egnens	6,7	25,5	3,6	3,3	0,7	10,5	1,1
04-0650	Skjern	1,7	11,5	<0,6	2,2	0,9	6,3	<1,2
LAB ID	Industri, udløb og perkolat (ng Sn/l)	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
04-0253	Skjern Tricotage, udløb	1,2	<1,5	<0,3	61,0	75,3	15,6	16,9
04-0309	Skjern Tricotage, udløb	<0,2	1,1	<0,3	115,4	76,0	28,8	18,8
04-0281	Sun Chemical, udløb	<0,2	14,6	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
04-0299	Sun Chemical, udløb	<0,2	10,7	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
04-0854	Junckers Industrier	0,8	<1,5	<0,3	38,7	6,1	35,7	<2,2
04-0677	Stignæs Industrimiljø, udløb	<0,2	336	2,4	50,5	4,0	19,0	<2,2
04-0815	Stignæs Industrimiljø, udløb	19,8	1115	1,2	63,2	<0,8	7,2	<2,2
04-0276	Suderholmen/Danske A-træer, perkolat	<0,2	<1,5	<0,3	5,8	<0,8	<1,6	<2,2
04-0293	Suderholmen/Danske A-træer, perkolat	-	-	-	-	-	-	-
04-0653	Stige losseplads, perkolat	<0,2	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
04-0669	Stige losseplads, perkolat	3,1	3,8	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2

PFHxS: perfluorohexane sulfonate; PFOS: perfluorooctane sulfonate; PFOSA: perfluorooctane sulfonamide;

PFOA: perfluorooctanoic acid; PFNA: perfluorononanoic acid; PFDA: perfluorodecanoic acid; PFUnA: perfluoroundecanoic acid

Bilag 6 Data for PFAS i ferskvand og marint miljø

LAB-ID	Fisk, lever (µg/kg vådvægt)	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
04-0700	Odense Å v. Åsum, ål	<0,8	54,5	<0,5	8,9	2,4	6,9	3,9
04-0679	Skjern Å, ål	<0,8	51,6	<0,5	3,6	2,7	7,9	9,4
04-0680	Silkeborg Havn, ål	<0,8	51,1	<0,5	2,1	<1,4	1,9	<0,7
04-0683	Silkeborg Langsø, ål	<0,8	70,1	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0682	Ørnsø, ål	<0,8	31,7	<0,5	2,9	<1,4	<0,8	<0,7
04-0681	Almind Sø, ål	<0,8	42,3	<0,5	2,1	<1,4	3,3	5,1
04-0684	Guden Sø, ål	<0,8	13,7	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0314	Randers Fjord, ål	1,4	39,5	<0,5	6,5	<1,4	2,5	1,8
04-0315	Køge Bugt, ål	1,2	13,1	<0,5	4,5	<1,4	2,4	1,7
04-0316	Ringkøbing Fjord, ål	1,6	26,5	<0,5	24,5	3,6	2,8	3,1
04-0467	Odense Fjord, Seden Strand, ål	<0,8	54,3	<0,5	9,8	2,3	3,1	2,1
04-0816	Agersø, ål	<0,8	26,8	<0,5	4,0	1,7	2,0	2,5
04-0632	Øresund, Nivå Bugt, skrubbe	<0,8	9,5	<0,5	1,9	<1,4	<0,8	1,2
04-0633	Storebælt, Agersø, skrubbe	<0,8	25,4	<0,5	3,3	2,0	<0,8	<0,7
04-0634	Skagerrak, Hirtshals, rødspætte	<0,8	156,0	2,3	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
LAB-ID	Sediment, ferskvand (µg/kg tørstof)	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
04-0623	Guden Sø (TS: 33,6% , GT:25,0%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0624	Ørn Sø (TS: 24,7% , GT: 18,3%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0625	Silkeborg Langsø (TS:27,7% , GT:28,7%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0626	Almind Sø (TS: 28,2% , GT: 25,5%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0678	Silkeborg Havn (TS: 63,8% , GT: 3,0%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0698	Odense Å (TS: 14,7% , GT: 24,4%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0699	Skjern Å (TS: 61,1% , GT: 3,4%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0284	Tryggevælde Å (TS: 20,1% , GT: 15,0%)	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
LAB-ID	Muslinger, marint (µg/kg vådvægt)	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
04-0317	Odense Fjord	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0320	Nivå Bugt, Øresund	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0323	Agersø, Storebælt	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0332	Køge Bugt,	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0335	Randers Fjord	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0346	Ringkøbing Fjord	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0407	Anholt, Kattegat	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0658	Bornholm, Østersø	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
04-0671	Lønstrup, Skagerrak	<0,8	<0,2	<0,5	<1,2	<1,4	<0,8	<0,7
LAB-ID	Sediment, marint (µg/kg tørstof)	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
00-1992	Randers Fjord	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
00-2006	Ringkøbing Fjord	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
00-2063	Odense Fjord	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0179	Anholt, Kattegat	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0183	Bornholm, Østersø	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0190	Agersø, Storebælt	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0203	Nivå Bugt, Øresund	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7
04-0206	Lønstrup, Skagerrak	<0,7	<1,0	<0,9	<0,4	<0,7	<1,0	<1,7

PFHxS: perfluorohexane sulfonate; PFOS: perfluorooctane sulfonate; PFOSA: perfluorooctane sulfonamide;

PFOA: perfluorooctanoic acid; PFNA: perfluorononanoic acid; PFDA: perfluorodecanoic acid; PFUnA: perfluoroundecanoic acid, TS: tørstof; GT:glødetab.

Bilag 7 Data for PFAS i regnvand

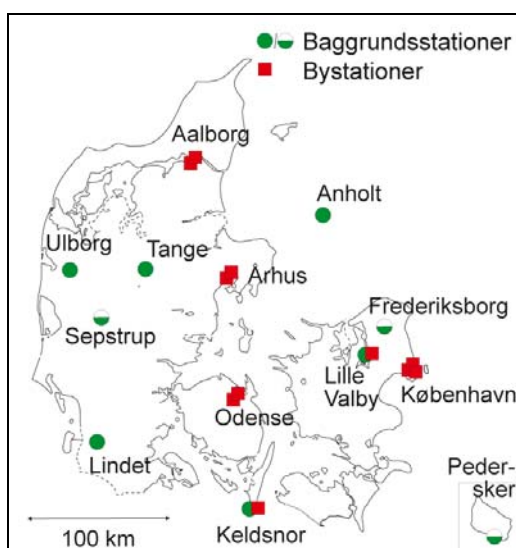
I tilknytning til et andet projekt er der også blevet udført analyser for PFAS i regnvand.

Der er analyseret 7 regnvandsprøver samlet over 14 dages perioder fra de 7 DMU baggrundsstationer (se figur B7.1). Regnvand er opsamlet i forbindelse med NOVANA baggrundsovervågningsprogram i luften for bestemmelse af uorganiske parametre. For 2 stationer (Keldsnor og Ulfborg) er der analyseret regnvand fra "wet only"-opsamler, mens der for de andre 5 stationer er analyseret regnvand fra bulk opsamler.

Der er kun fundet PFOS på 2 stationer (Lindet og Anholt) med koncentrationer på henholdsvis 2,4 og 1,6 ng/l. Sammenlignede PFOS-koncentrationer er også fundet på 3 stationer i Sverige (Kallenborn 2004). Ud over PFOS er der fundet PFDA og PFUnA på 2 stationer (Keldsnor og Frederiksborg) med op til 23 ng/l. Hvorvidt dette skyldes en kontaminering under selve prøveopsamlingen af regnvandsprøven, må fremtidige undersøgelser være med til at afgøre. I Sverige er der også fundet PFCAs (kun PFOA og PFNA) på koncentrationer mellem 0,6 og 22,8 ng/l.

Deposition af PFAS, især de omdannede produkter PFOS og PFOA, og atmosfæriske målinger af fluortelomer alkoholer og sulfonamider ("precursors") er vigtigt for at kunne forklare transport af disse stoffer fra kilde til fjerne områder. Man kan alligevel ikke trække nogle konklusioner på basis af de 7 prøver, der er analyseret i denne undersøgelse, fordi det vil kræve en mere systematisk monitoring for at kunne udtale sig generelt om koncentrationerne. Denne begrænsede undersøgelse har alligevel vist, at PFAS også forekommer i nedbør. Derved tyder det på, at atmosfærisk transport af mere flygtige stoffer (fluortelomer alkoholer og sulfonamider) og våddeposition af mere polære stoffer (tilsvarende syre) kan være en af transportvejene fra kilder til fjerneliggende områder.

Regnvand (ng/l)	Opsamlingsperiode	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA
Lindet	15/10-31/10-04	0,3	2,4	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
Sepstrup Sande	15/10-31/10-04	<0,2	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
Bornholm	15/10-31/10-04	<0,2	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
Anholt	15/10-31/10-04	<0,2	1,6	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2
Føllisbjerg	15/10-31/10-04	<0,2	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	23,2	15,1
Frederiksborg	15/10-31/10-04	<0,2	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	12,5	13,6
Ulfborg	15/10-31/10-04	<0,2	<1,5	<0,3	<2,0	<0,8	<1,6	<2,2



Figur B7.1 Stationer for opsamling af nedbør.

Bilag 8 Data for organotin i punktkilder

LAB ID	Rensningsanlæg, spildevand (ng Sn/l)	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
04-0255	Ejby Mølle, indløb	4,8	28	30	<1	<1	<1	<1	<0,5	2,6
04-0257	Ejby Mølle, udløb	<0,5	<1	4,7	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<0,5	<0,5
04-0416	Ejby Mølle, indløb	2,0	13	12	<1	<2	<1	<2	<2	<1
04-0417	Ejby Mølle, udløb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0259	Lynetten, indløb	2,0	11	8,1	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<0,5	<0,5
04-0261	Lynetten, udløb	<0,5	9,4	6,3	<0,5	2	<0,5	<1	<0,5	<0,5
04-0294	Lynetten, indløb	0,9	10	2,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0296	Lynetten, udløb	<1	8,8	3,7	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0263	Dalby, indløb	5,8	49	43	<1	<1	<0,5	<1	2,0	5,4
04-0265	Dalby, udløb	<0,5	<0,5	1,2	<0,5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0300	Dalby, indløb	<1	2,0	2,3	<0,5	<1	<0,5	<1	<0,5	<0,5
04-0301	Dalby, udløb	<1	<1	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0272	Randers, indløb	4,0	39	46	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0273	Randers, udløb	<2	11	3,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0325	Randers, indløb	6,1	13	8,3	<0,5	<0,5	<4	<0,5	<0,5	<0,5
04-0326	Randers, udløb	<0,5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0302	Silkeborg/Søholt, indløb	1,8	15	1,1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0303	Silkeborg/Søholt, udløb	<0,5	<1	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0341	Silkeborg/Søholt, indløb	<0,5	6,2	18	<1	<0,5	<0,5	<1	<1	3,1
04-0340	Silkeborg/Søholt, udløb	<2	<2	<2	<3	<3	<3	<3	<3	<3
04-0275	Skjern, indløb	<2	16	43	<0,5	<0,5	<15	<0,5	<0,5	<0,5
04-0274	Skjern, udløb	<0,5	1,0	1,7	<0,5	<0,5	<15	<0,5	<0,5	<0,5
04-0652	Skjern, indløb	<3	15	35	<2	-	<3	<3	<3	-
04-0651	Skjern, udløb	<1	<1	1,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0702	Køge-egnens, indløb	<2	21	34	<2	<2	<2	<2	8,0	13
04-0703	Køge-egnens, udløb	<0,5	<1	1,1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
LAB ID	Rensningsanlæg, slam (µg Sn/kg TS)	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
04-0282	Randers	14	50	44	<5	<5	<5	<5	<5	<5
04-0298	Lynetten	40	137	145	<10	<5	<15	<10	<6	29
04-0310	Ejby Mølle	16	72	36	<10	<5	<7	<10	<6	<6
04-0311	Silkeborg (Søholt)	15	50	56	<5	<3	<10	<5	<3	<3
04-0312	Dalby	3,7	7,6	10	<2	<1	<1	<2	<1	<1
04-0649	Køge-egnens	21	37	35	<10	<15	<15	<5	42	28
04-0650	Skjern	9,2	20	62	<6	<4	<4	<5	<2	7,2
LAB ID	Industri, udløb og perkolat (ng Sn/l)	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
04-0253	Skjern Tricotage, udløb	<0,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0,5	<0,5
04-0309	Skjern Tricotage, udløb	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0281	Sun Chemical, udløb	<0,5	2,7	3,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0299	Sun Chemical, udløb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0,5	<0,5
04-0854	Junckers Industrier	<0,5	0,7	1,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0677	Stignæs Industrimiljø, udløb	<1	7,7	16	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0815	Stignæs Industrimiljø, udløb	<1	2,0	31	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0276	Suderholmen/Danske A-træer, perkolat	320	105	66	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
04-0293	Suderholmen/Danske A-træer, perkolat	530	175	76	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0653	Stige losseplads, perkolat	<2	<2	3,9	<4	<3	<3	<5	<5	<5
04-0669	Stige losseplads, perkolat	<3	<3	4,4	<5	<4	<4	<5	<5	<5

TBT: Tributyltin; DBT: Dibutyltin; MBT: Monobutyltin; TPhT: Triphenyltin; DPhT: Diphenyltin; MPhT: monophenyltin; TOcT: Trioctyltin; DOcT: Dioctyltin; MOcT: Monoctyltin; TS: tørstof; GT: glødetab.

Bilag 9 Data for organotin i fisk og ferskvandssediment

LAB-ID	Fisk, lever ($\mu\text{g Sn/kg}$ vådvægt)	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
04-0700	Odense Å v. Åsum, ål	0,5	0,3	0,4	<0,5	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0701	Odense Å v. Borreby, ål	0,3	0,4	0,2	<1	<0,5	<0,2	<1	<0,5	<0,3
04-0679	Skjern Å, ål	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0680	Silkeborg Havn, ål	8,3	8,7	5,1	24	3,2	1,9	<0,5	<0,5	<0,3
04-0683	Silkeborg Langsø, ål	4,7	3,6	1,7	11	2,0	0,6	<0,5	<0,5	<0,3
04-0682	Ørnsø, ål	0,3	0,2	<0,2	1,2	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0681	Almind Sø, ål	0,3	0,4	0,3	1,5	0,5	0,3	<0,5	<0,5	<0,3
04-0684	Guden Sø, ål	<0,2	<0,2	<0,2	1,4	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0284	Tryggevælde Å, ål	<0,2	<0,2	<0,2	<0,5	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0314	Randers Fjord, ål	5,5	5,6	1,0	<0,5	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0315	Køge Bugt, ål	2,8	6,1	1,7	3,4	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0316	Ringkøbing Fjord, ål	1,6	1,5	0,4	2,4	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0467	Odense Fjord, Seden Strand, ål	8,8	22,1	2,5	2,6	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0816	Agersø, ål	5,2	5,2	1,7	3,7	<0,3	<0,2	<0,5	<0,5	<0,3
04-0632	Øresund, Nivå Bugt, skrubbe	1,7	10,1	10,8	8,0	0,9	1,0	<0,5	<0,5	<0,3
04-0633	Storebælt, Agersø, skrubbe	0,9	3,3	0,8	<1	<0,5	<0,2	<1	<0,5	<0,3
04-0634	Skagerrak, Hirtshals, rødspætte	0,8	0,6	<0,5	<1	<0,5	<0,2	<1	<0,5	<0,3

LAB-ID	Sediment, ferskvand ($\mu\text{g Sn/kg}$ tørstof)	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT	TOcT	DOcT	MOcT
04-0623	Guden Sø (TS: 33,6% , GT:25,0%)	<2	<2	<4	<10	<5	<5	<5	<4	<4
04-0624	Ørnsø (TS: 24,7% , GT: 18,3%)	<1	<1	<1	<5	<4	<4	<5	<4	<4
04-0625	Silkeborg Langsø (TS:27,7%, GT:28,7%)	21	13	<3	<5	<4	<4	<5	<4	<4
04-0626	Almind Sø (TS: 28,2% , GT: 25,5%)	<2	<5	<4	<10	<5	<5	<5	<5	<4
04-0678	Silkeborg Havn (TS: 63,8% , GT: 3,0%)	6,1	3,4	<2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0698	Odense Å(TS: 14,7% , GT: 24,4%)	6,6	10	7,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1
04-0699	Skjern Å (TS: 61,1% , GT: 3,4%)	<0,5	<0,5	<0,5	<2	<2	<2	<2	<2	<2
04-0284	Tryggevælde Å (TS: 20,1% , GT: 15,0%)	<1	<1	<2	<3	<1	<1	<3	<1	<1

TBT: Tributyltin; DBT: Dibutyltin; MBT: Monobutyltin; TPhT: Triphenyltin; DPhT: Diphenyltin; MPhT: monophenyltin; TocT: Trioctyltin; DocT: Dioctyltin; MocT: Monoctyltin; TS: tørstof; GT: glødetab.

[Tom side]

DMU Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser er en del af Aarhus Universitet. På DMU's hjemmeside www.dmu.dk finder du beskrivelser af DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter.

DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø. Her kan du også finde en database over alle publikationer som DMU's medarbejdere har publiceret, dvs. videnskabelige artikler, rapporter, konferencebidrag og populærfaglige artikler.

Yderligere information: www.dmu.dk

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 4630 1200
Fax: 4630 1114

Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afdeling for Systemanalyse
Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Afdeling for Marin Økologi
Afdeling for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afdeling for Arktisk Miljø

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejlsovej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf.: 8920 1400
Fax: 8920 1414

Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat
Afdeling for Marin Økologi
Afdeling for Terrestrisk Økologi
Afdeling for Ferskvandsøkologi

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 14, Kalø
8410 Rønde
Tlf.: 8920 1700
Fax: 8920 1514

Afdeling for Vildtbiologi og Biodiversitet

Faglige rapporter fra DMU

På DMU's hjemmeside, www.dmu.dk/Udgivelser/, finder du alle faglige rapporter fra DMU sammen med andre DMU-publikationer. Alle nyere rapporter kan gratis downloades i elektronisk format (pdf).

Nr./No.	2006
600	Assessing Potential Causes for the Population Decline of European Brown Hare in the Agricultural Landscape of Europe – a review of the current knowledge. By Olesen, C.R. & Asferg, T. 30 pp.
599	Beregning af naturtilstand ved brug af simple indikatorer. Af Fredshavn, J.R. & Ejrnæs, R. 93 s.
598	Klimabetingede effekter på marine økosystemer. Af Hansen, J.L.S. & Bendtsen, J. 50 s.
597	Vandmiljø og Natur 2005. Tilstand og udvikling – faglig sammenfatning. Af Boutrup, S. et al. 50 s.
596	Terrestriske Naturtyper 2005. NOVANA. Af Bruus, M. et al. 99 s.
595	Atmosfærisk deposition 2005. NOVANA. Af Ellermann, T. et al. 64 s.
594	Landovervågningsoplade 2005. NOVANA. Af Grant, R. et al. 114 s.
593	Smådyrfaunaens passage ved dambrugsspærringer. Af Skriver, J. & Friberg, N. 33 s.
592	Modelling Cost-Efficient Reduction of Nutrient Loads to the Baltic Sea. Model Specification Data, and Cost-Fnctions. By Schou, J.S. et al. 67 pp.
591	Økonomiske konsekvenser for landbruget ved ændring af miljøgodkendelsen af husdyrbrug. Rapport fra økonomiudredningsgruppen. Af Schou, J.S. & Martinsen, L. 55 s.
590	Fysisk kvalitet i vandløb. Test af to danske indices og udvikling af et nationalt indeks til brug ved overvågning i vandløb. Af Pedersen, M.L. et al. 44 s.
589	Denmark's National Inventory Report – Submitted under the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1990-2004. Emission Inventories. By Illerup, J.B. et al. 554 pp.
588	Agerhøns i jagtsæsonen 2003/04 – en spørgebrevundersøgelse vedrørende forekomst, udsætning, afskydning og biotoppleje. Af Asferg, T., Odderskær, P. & Berthelsen, J.P. 47 s.
587	Målinger af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning. Af Andersen, H.V. et al. 96 s.
586	Vurdering af de samfundsøkonomiske konsekvenser af Kommissionens temastrategi for luftforurening. Af Bach, H. et al. 88 s.
585	Miljøfremmede stoffer og tungmetaller i vandmiljøet. Tilstand og udvikling, 1998-2003. Af Boutrup, S. et al. 140 s.
584	The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2005. By Kemp, K. et al. 40 pp.
583	Naturgenopretning af søerne i Vejlerne – en vurdering af effekterne på yngle- og trækfugle. Af Clausen, P., Holm, T.E. & Kjeldsen, J.P. 122 s.
582	Arter 2004-2005. NOVANA. Af Søgaard, B., Pihl, S. & Wind, P. 145 s.
581	Physical and biological oceanography in West Greenland waters with emphasis on shrimp and fish larvae distribution. By Søderkvist, J., Nielsen, T.G. & Jespersen, M. 54 pp.
580	Habitatmodellering i Ledreborg Å. Effekt af reduceret vandføring på ørred. Af Clausen, B. et al. 58 s.
579	Aquatic and Terrestrial Environment 2004. State and trends – technical summary. By Andersen, J.M. et al. 136 pp.
578	Limfjorden i 100 år. Klima, hydrografi, næringsstofflørsel, bundfauna og fisk i Limfjorden fra 1897 til 2003. Af Christiansen, T. et al. 85 s.
577	Limfjordens miljøtilstand 1985 til 2003. Empiriske modeller for sammenhæng til næringsstofflørsler, klima og hydrografi. Af Markager, S., Storm, L.M. & Stedmon, C.A. 219 s.
576	Overvågning af Vandmiljøplan II – Vådområder 2005. Af Hoffmann, C.C. et al. 127 s.
575	Miljøkonsekvenser ved afbrænding af husdyrgødning med sigte på energiudnyttelse. Scenarieanalyse for et udvalgt opland. Af Schou, J.S. et al. 42 s.
574	Økologisk Risikovurdering af Genmodificerede Planter i 2005. Rapport over behandlede forsøgsudsætninger og markedsføringssager. Af Kjellsson, G., Damgaard, C. & Strandberg, M. 22 s.
573	Monitoring and Assessment in the Wadden Sea. Proceedings from the 11. Scientific Wadden Sea Symposium, Esbjerg, Denmark, 4.-8. April 2005. By Laursen, K. (ed.) 141 pp.
572	Søerne i De Vestlige Vejler. Af Søndergaard, M. et al. 55 s.

Perfluorerede forbindelser (PFAS) og organotinforbindelser er udbredte både i punktkilder, ferskvand og marine miljøer i Danmark. PFOS (perfluorooctane sulfonate) og PFOA (perfluorooctanoic acid) er de hyppigst forekommende stoffer af de målte PFAS, og det vurderes, at udløbsvand fra punktkilder som kommunale rensningsanlæg og industrier kan være lokale kilder til forhøjede koncentrationer af PFAS i miljøet. I miljøet opbygges PFAS gennem fødekæder og kan derfor findes i fisk fra både ferskvandsmiljøer, kystnære farvande og åbne farvande. Organotinforbindelser som butyltin (herunder TBT), phenyltin og octyltin er fundet i punktkilder især i indløbsvand og slam fra rensningsanlæg og i mindre grad i udløbsvand. At TBT, triphenyltin og andre organotinforbindelser alligevel findes i miljøet tilskrives enten tidligere tiders brug i landbrug og industri eller en stadig brug som biocid i bundmalinger.