

4. Miljøskadelige stoffer og tungmetaller

I det nationale overvågningsprogram NOVA 2003 indgår overvågning af forekomsten af en række miljøskadelige stoffer og tungmetaller i det marine miljø. Koncentrationen af stofferne kortlægges i henholdsvis vandfasen, havbundens sediment og i muslingers bløddele. Desuden undersøges visse havlevende snegle for kønsforstyrrelser forårsaget af miljøskadelige stoffer.

Formålet med overvågningen af miljøskadelige stoffer og tungmetaller i havmiljøet er dels at vurdere de nuværende niveauer af udvalgte stoffer i forhold til potentielle effekter i de danske farvande, dels at vurdere virkningen af indgreb, der for udvalgte stoffer er foretaget, for at reducere tilførslen til det marine miljø. De undersøgte stoffer er valgt ud fra Danmarks forpligtelser i henhold til de internationale havkonventioner og en række EU-direktiver. De fleste miljøfarlige stoffer og tungmetaller akkumuleres i levende organismer og sediment, ved at analysere koncentrationen i disse matricer fås derfor et integreret mål for påvirkningen af miljøet.

4.1 Østlige del - Området og prøvetagningsprogram

I forbindelse med NOVA 2003 blev der i 2003 fortrinsvis taget prøver for miljøskadelige stoffer og tungmetaller i Limfjordens østlige del i Langerak, mellem Aalborg og Hals.

Langerak er en ca. 25 km lang naturlig strømrønde, der forbinder resten af Limfjorden med Kattegat. I strømrønden er dybden ca. 6-10 meter, dybest i sejlrenden. Strømrønden er til siderne omgivet af få hundrede meter brede lavvandede områder med dybder på 1-2 meter. Skønsmæssigt består bunden i Langerak for ca. 90% af arealets vedkommende af silt. I de lavvandede områder findes desuden mindre områder med ålegræs, muslingebanker og sediment af varierende grovere kornstørrelse. I strømrønden foregår en bundtransport af finkornet partikulært materiale, men varig sedimentation er der sandsynligvis ikke tale om.

I 2003 blev koncentrationsniveauerne af en række miljøskadelige stoffer målt i muslinger og sediment i tre områder på strækningen mellem Aalborg og Hals på st. MSS 9, Hesteskoen ved Aalborg, st. MSS 10 ved Vester Hassing og længst mod øst på st. MSS11 ved Skellet/Mou.

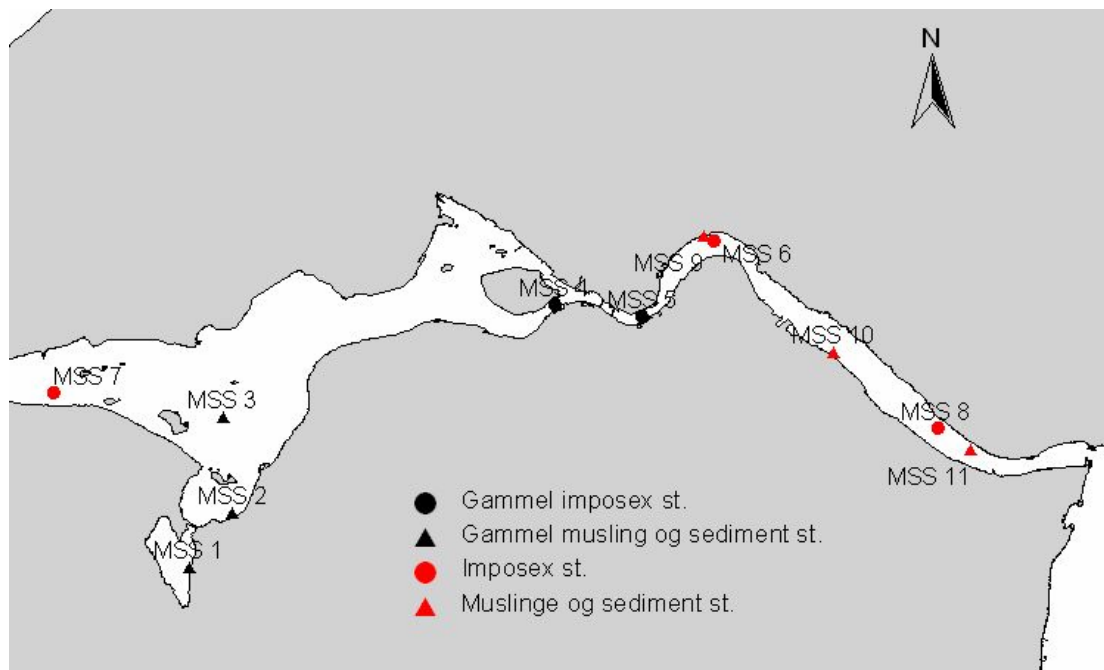
Sedimentet blev indsamlet på dybder større end 4-6 meter i den dybe del af Langerak, dvs. i strøm- og sejlrenden. I den dybe del var det ikke muligt at finde blåmuslinger. Først halvvejs inde på de flere hundrede meter brede lavvandede områder ind mod kysten, var det muligt at indsamle blåmuslinger. Sediment og muslinger blev med andre ord ikke indsamlet nøjagtigt det samme sted. Stationernes placering fremgår af figur 4.1.1. Detaljerede stationsoplysninger findes i bilag 4.

For analyserne af muslingers bløddele og sediment var stationernes placering ændret i 2003 i forhold til de foregående år 1998-2002. I 2003 var stationerne udlagt med henblik på at beskrive en gradient i Langerak fra Aalborg mod Hals. Her viste den regionale overvågning i 2003, at dyrelivet var meget sparsomt i et område i den dybe del af Langerak.

I årene 1998-2002 har stationerne i Limfjorden til kortlægning af miljøskadelige stoffer og tungmetaller været udlagt med henblik på beskrivelse af en gradient fra et stort afstrømningsopland, ud gennem Halkær Bredning til det mere åbne fjordområde Nibe Bredning. Disse undersøgelser viste, at indholdet af miljøskadelige stoffer i muslingerne fra de tre stationer ikke adskilte sig væsentligt fra hinanden, hvorfor Danmarks Miljøundersøgelser, Det Marine Fagdatacenter, accepterede, at man i 2003 kunne vælge at flytte stationernes placering som ovenfor beskrevet.

På tre stationer blev fjordvandet analyseret for udvalgte pesticider. To af disse, MSS 6 og MSS 8 var placeret i Langerak, mens MSS 7 var placeret vest for Aalborg ved Vår Skov. Stationernes placering fremgår af figur 4.1.1.

Effekten af antibegroningsmidlet tributyltin (TBT) fra skibsmaling kortlægges som graden af udviklingen af imposex (maskulinisering af hunlige individer) hos havsneglen dværgkonk (*Hinia reticulata*). Stationerne til disse effektstudier er i NOVA programmet udlagt i Limfjorden mellem Aggersund og Hals, dvs. i den del af fjordområdet, der passes af handelsskibe under anløb af Aalborg Havn. Disse stationers placering er sammenfaldende med de stationer, hvor der blev indsamlet vand til pesticid analyse dvs. MSS 6, 7 og 8. På disse stationer blev sedimentet desuden analyseret for organotinforbindelser. Enkelte stationers placering er ændret ud fra erfaringer og resultater fra de første år, så man får en bedre geografisk beskrivelse af TBTs tilstedeværelse og biologiske effekter i undersøgelsesområdet. Stationernes placering fremgår af figur 4.1.1.



Figur 4.1.1 Prøvetagningsstationer for miljøskadelige stoffer i Limfjorden. Stationer, hvor der er taget prøver i 2003 er markeret med rødt, mens stationer, hvor der er blevet taget prøver tidligere år, men ikke i 2003 er markeret med sort. Muslinger og sediment til analyse for miljøskadelige stoffer og tungmetaller blev i 2003 indsamlet på MSS 9, 10 og 11. På stationerne MSS 6, 7 og 8 blev der i 2003 indsamlet sediment til analyse for organotinforbindelser, vandprøver til analyse for pesticider og dværgkonk til undersøgelse af biologiske effekter.

I henhold til NOVA 2003 programmet udføres ikke alle programpunkter hvert år. I 2003 analyseredes imidlertid både fjordvand, muslingers bløddele og sediment for udvalgte kemiske stoffer.

Vandprøver og sediment blev udtaget i 2 replika på 3 stationer, mens muslinger blev udtaget i 3 replika på 3 stationer. De indsamlede muslinger var blåmuslinger af størrelsen 40-60mm, hvor bløddelene blev brugt i den efterfølgende analyse. Vandprøverne blev analyseret for de vandopløselige antibegroningsmidler irgarol, diuron, antrazin og simazin. Muslingernes bløddele blev analyseret for metaller, PCB, PAH og organotinforbindelser samt en række halogenerede pesticider. Sedimentet blev analyseret for de samme stoffer som muslingerne samt plastblødgøreren di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) og detergenten nonylphenol. Analyserne af sedimentet blev foretaget på den fraktion af sedimentet, der havde en kornstørrelse mindre end 2 mm, dvs. at sten og grus blev sorteret fra inden analyse.

Der blev i 2003 også undersøgt hyppigheden og graden af kønsforstyrrelser hos sneglen dværgkonk.

Analyse af miljøskadelige stoffer og tungmetaller i vand, muslinger og sediment blev fortrinsvis udført på Eurofins laboratorier. Dog er analyserne af tungmetaller i sediment samt organotinforbindelser i sediment og muslinger foretaget på Danmarks Miljøundersøgelses laboratorium. Detektionsgrænser fremgår af bilag 4. Hedeselskabet har undersøgt dværgkonk for kønsforstyrrelser.

4.2 Resultater og vurderinger

I de følgende afsnit præsenteres analyseresultater fra undersøgelserne udført i 2003. Resultaterne for koncentrationer i fjordvand og sediment er angivet som middelværdien af 2 prøver på hver station \pm standard afvigelsen. Resultaterne for koncentrationer i muslinger er angivet som middelværdien af 3 prøver på hver station \pm standard afvigelsen. Hvor koncentrationen ligger under detektionsgrænsen er værdien sat til nul i beregningerne.

Resultaterne er sammenholdt med kvalitetskriterier for miljøskadelige stoffer og tungmetaller, hvor der foreligger sådanne. Der er anvendt klassifikationstabeller fra Statens Forurensningstilsyn i Norge (SFT) samt vejledende økotoksikologiske effektværdier (EAC) udarbejdet af Oslo-Paris Kommissionen (OSPAR Commission 2000). Se tabel 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 og 4.2.4.

Tabel 4.2.1 Økotoksikologiske effektværdier (*Ecotoxicological Assessment Criteria, EAC*) (OSPAR Commission 2000). Ved koncentrationer under EAC_{lav} er skadelige biologiske effekter ikke sandsynlige. Ved koncentrationer mellem EAC_{lav} og $EAC_{høj}$ kan skadelige biologiske effekter ikke udelukkes og ved koncentrationer højere end $EAC_{høj}$ er skadelige biologiske effekter sandsynlige.

Parameter	Sediment (mg/kg TS)		Muslinger (mg/kg VV)*	
	EAC_{lav}	$EAC_{høj}$	EAC_{lav}	$EAC_{høj}$
<i>Tungmetaller</i>				
Cadmium (Cd)	0,1	1		
Kobber (Cu)	5	50		
Kviksølv (Hg)	0,05	0,5		
Nikkel (Ni)	5	50		
Bly (Pb)	5	50		
Zink (Zn)	50	500		
<i>Organochlor pesticider</i>				
DDE	0,0005	0,005	0,00075 (f)	0,0075 (f)
<i>PAH</i>				
Naphthalen	0,05 (f)	0,5 (f)	0,075	0,75
Phenanthren	0,1 (f)	1 (f)	0,75	7,5
Antracen	0,05 (f)	0,5 (f)	0,00075	0,0075
Fluoranthren	0,5	5	0,15	1,5
Pyren	0,05	0,5	0,15	1,5
Benzo (a)antracen	0,1	1		
Chrysen	0,1	1		
Benzo(a)pyren	0,1	1	0,75	7,5
<i>PCB</i>				
Sum PCB ₇	0,001	0,01	0,00075 (f)	0,0075 (f)
<i>Organiske tinforbindelser</i>				
TBT \square	0,000005	0,00005	0,00015 (f)	0,0015 (f)

* omregnet fra de oprindelige værdier ud fra en antaget tørvægt på 15%

(f) angiver endelige grænseværdier, de resterende værdier er foreløbige.

\square Grænseværdierne for TBT er angivet i mg-TBT/kg.

Tabel 4.2.2 Klassificering af miljøtilstand ud fra tungmetaller og miljøskadelige stoffer i sediment (SFT, 1997)

Tilstandsklasse		I	II	III	IV	V
		Ubetydeligt/ lidt forurennet	Moderat forurennet	Markant forurennet	Stærkt forurennet	Meget stærkt forurennet
Parameter	Enhed					
<i>Tungmetaller</i>						
Bly (Pb)	mg/kg TS	<30	30-120	120-600	600-1500	>1500
Cadmium (Cd)	mg/kg TS	<0,25	0,25-1	1-5	5-10	>10
Kobber (Cu)	mg/kg TS	<35	35-150	150-700	700-1500	>1500
Kviksølv (Hg)	mg/kg TS	<0,15	0,15-0,6	0,6-3	3-5	>5
Nikkel (Ni)	mg/kg TS	<30	30-130	130-600	600-1500	>1500
Zink (Zn)	mg/kg TS	<150	150-700	700-3000	3000- 10000	>10000
<i>Organochlor pesticider</i>						
Sum HCB	µg/kg TS	<0,5	0,5-2,5	2,5-10	10-50	>50
<i>PAH</i>						
Sum PAH	µg/kg TS	<300	300-2000	2000-6000	6000- 20000	>20000
Sum B(a)P	µg/kg TS	<10	10-50	50-200	200-500	>500
<i>PCB</i>						
Sum PCB 7	µg/kg TS	<5	5-25	25-100	100-300	>300

Tabel 4.2.3 Klassificering af miljøtilstand ud fra tungmetaller og miljøskadelige stoffer i muslinger (SFT, 1997)

Tilstandsklasse		I	II	III	IV	V
		Ubetydeligt/ lidt forurennet	Moderat forurennet	Markant forurennet	Stærkt forurennet	Meget stærkt forurennet
Parameter	Enhed					
<i>Tungmetaller</i>						
Bly (Pb)	mg/kg VV	<3	3-15	15-40	40-100	>100
Cadmium (Cd)	mg/kg VV	<2	2-5	5-20	20-40	>40
Kobber (Cu)	mg/kg VV	<10	10-30	30-100	100-200	>200
Kviksølv (Hg)	mg/kg VV	<0,2	0,2-0,5	0,5-1,5	1,5-4	>4
Nikkel (Ni)	mg/kg VV	<5	5-20	20-50	50-100	>100
Zink (Zn)	mg/kg VV	<200	200-400	400-1000	1000-2500	>2500
<i>Organochlor pesticider</i>						
Sum DDT	µg/kg VV	<2	2-5	5-10	10-30	>30
Sum HCB	µg/kg VV	<0,1	0,1-0,3	0,3-1	1-5	>5
Sum HCH	µg/kg VV	<1	1-3	3-10	10-30	>30
<i>PAH</i>						
Sum PAH	µg/kg VV	<50	50-200	200-2000	2000-5000	>5000
Sum K PAH	µg/kg VV	<10	10-30	30-100	100-300	>300
Sum B(a)P	µg/kg VV	<1	1-3	3-10	10-30	>30
<i>PCB</i>						
Sum PCB 7	µg/kg VV	<4	4-15	15-40	40-100	>100
<i>Organotin</i>						
TBT	mg TBT/kg VV	<0,1	0,1-0,5	0,5-2	2-5	>5

Tabel 4.2.4 Klassificering af områdets egnethed i forhold til fritidsfiskeri (SFT, 1997)

Parameter	Egnethed for fritidsfiskeri Enhed	1	2	3	4
		Godt egnet	Egnet	Mindre egnet	Ikke egnet
<i>Tungmetaller</i>					
Bly (Pb)	mg/kg VV	<5	5-20	20-50	>50
Cadmium (Cd)	mg/kg VV	<2	2-5	5-20	>20
Kobber (Cu)	mg/kg VV	<10	10-30	30-100	>100
Kviksølv (Hg)	mg/kg VV	<0,2	0,2-0,5	0,5-1,5	>1,5
Nikkel (Ni)	mg/kg VV	<5	5-20	20-50	>50
Zink (Zn)	mg/kg VV	<200	200-400	400-1000	>1000
<i>Organochlor pesticider</i>					
Sum DDT	µg/kg VV	<2	2-5	5-10	>10
Sum HCB	µg/kg VV	<0,1	0,1-0,3	0,3-1	>1
Sum HCH	µg/kg VV	<1	1-3	3-10	>10
<i>PAH</i>					
Sum PAH	µg/kg VV	<50	50-200	200-2000	>2000
Sum K PAH	µg/kg VV	<10	10-30	30-100	>100
Sum B(a)P	µg/kg VV	<1	1-3	3-10	>10
<i>PCB</i>					
Sum PCB 7	µg/kg VV	<4	4-15	15-40	>40
<i>Organotin</i>					
TBT	mg TBT/kg VV	<0,05	0,05-0,2	0,2-0,4	>0,4

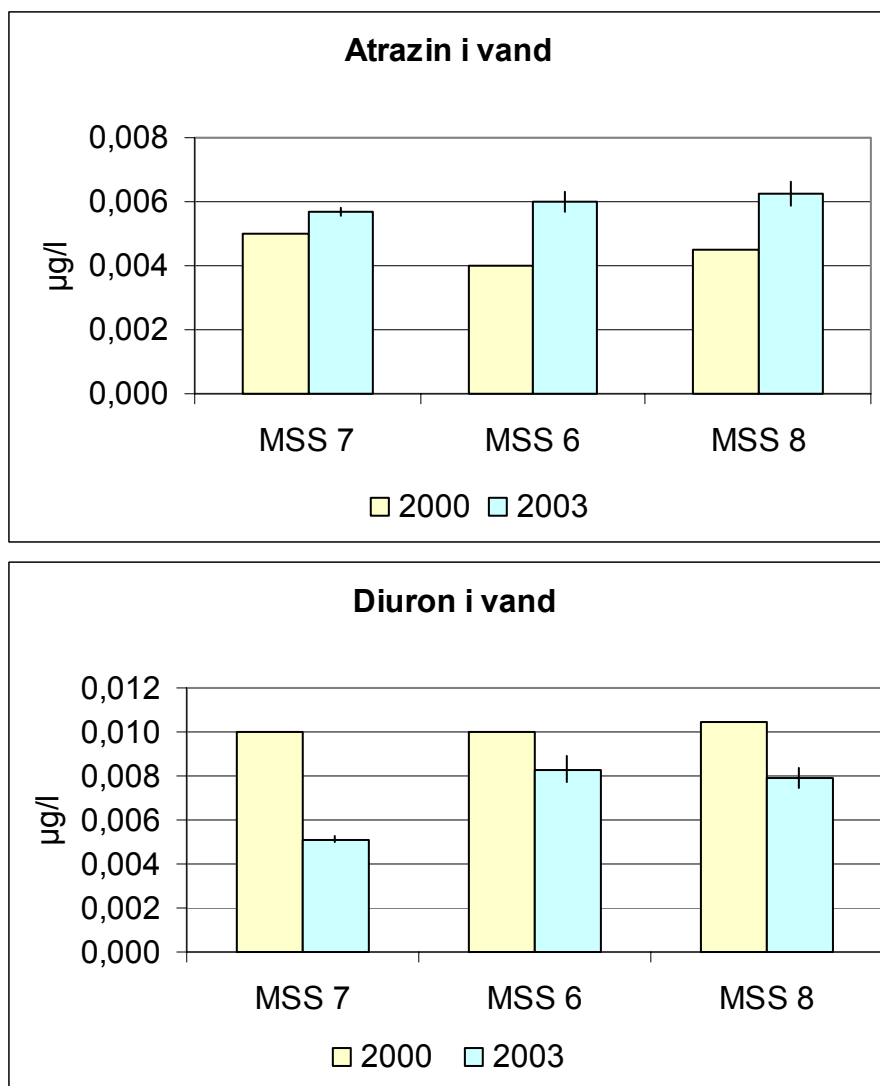
4.2.1 Vand

Fjordvandet blev undersøgt for pesticiderne diuron, irgarol, simazin og atrazin. Alle fire stoffer er meget vandopløselige og er primært giftige overfor planter. De to førstnævnte forbindelser bruges som antibegroningsmidler på skibe. Siden 2000 har det dog været forbudt at anvende stofferne i bundmaling til skibe under 25 meter. Diuron bruges desuden i landbruget. Dette er også tilfældet for simazin, mens atrazin er blevet forbudt.

Resultater

I 2003 blev atrazin og diuron fundet i koncentrationer højere end detektionsgrænsen på alle tre stationer, mens niveauet af irgarol og simazin var under detektionsgrænsen alle steder. Resultaterne er vist på figur 4.2.1.

Som det ses af figur 4.2.1 var der i 2003 en tendens til, at koncentrationen af atrazin og diuron var højere øst for Aalborg på st. MSS 6 og 8 i forhold til vest for byen på st. MSS 7. For atrazin var de målte koncentrationer for alle tre stationer højere i 2003 end i 2000. For diuron gjorde den modsatte tendens sig gældende med lavere værdier i 2003 end i 2000.



Figur 4.2.1 Koncentrationen af pesticiderne atrazin og diuron i havvand angivet som µg/l på stationerne MSS 7, Vårskov, MSS 6, Hesteskoen og MSS 8, Mou i 2000 og 2003. Stationerne er vist i den rækkefølge de er placeret i fjorden fra vest mod øst.

Vurdering

Da målingen af miljøfarlige stoffer i havvand er et øjebliksbillede af niveauet i det pågældende havområde, er målinger fra to prøvetagningsdatoer med tre års mellemrum ikke nok til at sige, om der er tale om en faktisk udvikling i koncentrationsniveauerne fra 2000 til 2003, som resultaterne antyder.

Koncentrationen af diuron overstiger ikke regionplanens vandkvalitetskrav på 0,1 µg/l (Nordjyllands Amtsråd, Regionplan 2001). Vandkvalitetskriteriet for atrazin er ifølge Miljøstyrelsens bekendtgørelse 921 1 µg/l, hvilket ikke er overskredet i den undersøgte del af Limfjorden. Risikoen for skadelige effekter på plante og dyreliv forårsaget af disse stoffer skulle derfor være minimal.

4.2.2 Muslinger

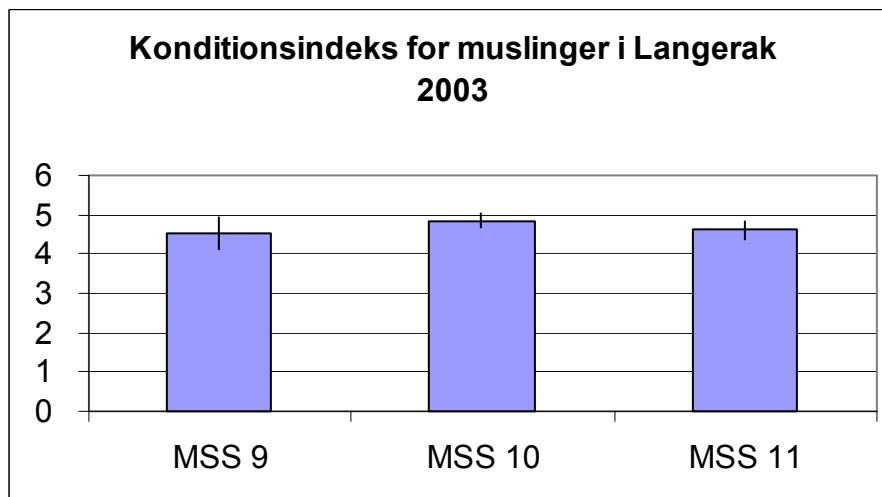
Muslinger er gode monitoringsorganismer, da de filtrerer store vandmasser og dermed effektivt optager en række miljøskadelige stoffer og tungmetaller fra omgivelserne.

Muslingernes fysiologiske tilstand kan have indflydelse på akkumuleringen og koncentrationerne i bløddelene af tungmetaller og miljøskadelige stoffer. Samlet kan muslingernes fysiologiske tilstand beskrives ved en relation mellem vægt af bløddele og skallængde. Dette forhold varierer gennem året alt efter muslingernes fødemæssige status, enten som sultede eller velnærede. For at resultaterne fra forskellige år skal være umiddelbart sammenlignelige, er det derfor af betydning, at muslingerne er indsamlet på den årstid, hvor variationen årene imellem er mindst mulig. Dette menes at være tilfældet i oktober - november måned, hvor indsamlingen i forbindelse med NOVA programmet foregår.

Relationen mellem vægten af muslingernes bløddele og skallængde bliver ofte brugt til at bestemme muslingernes konditionsindeks, KI efter nedenstående formel:

$$KI = \frac{\text{tørvægt af bløddele (g)} * 10^6}{\text{skallængde(mm)}^3}$$

Af figur 4.2.2 ses konditionsindekset for muslingerne på de tre stationer i Langerak, 2003. Af figuren ses at konditionsindekset var ens for de tre stationer og prøverne fra de tre indsamlingssteder kan derfor anses for sammenlignelige, hvad angår muslingernes fysiologi. Konditionsindekset for blåmuslinger indsamlet i Nibe Bredning i 1999-2002 lå til sammenligning i intervallet 3,4-4,4.



Figur 4.2.2 Blåmuslingernes konditionsindeks på stationerne MSS 9, Hesteskoen ved Aalborg, MSS 10 ved Vester Hassing og MSS11 ved Skellet/Mou i Langerak 2003.

Detaljerede oplysninger om de i 2003 analyserede muslinger fremgår af bilag 4. Alle koncentrationer beskrevet i det følgende er målt i muslingernes bløddele.

Metaller

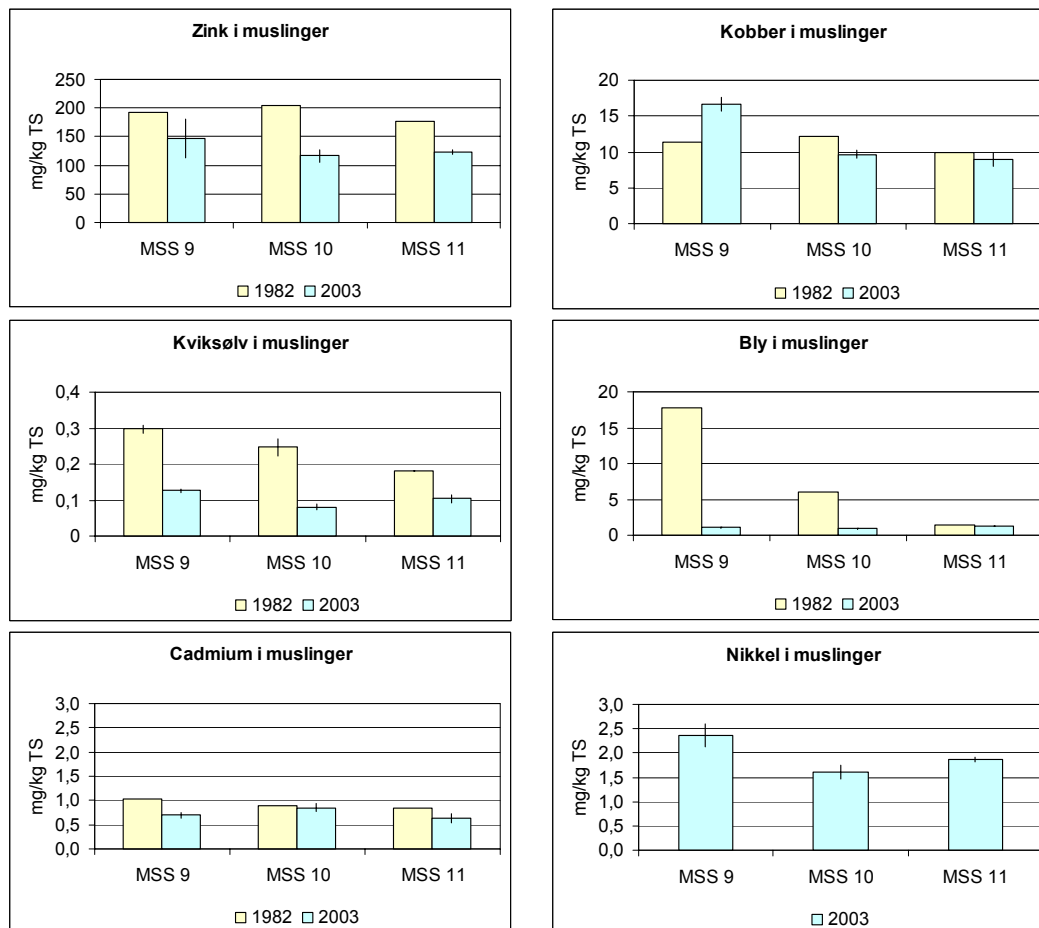
Muslingerne på de tre stationer i Langerak er analyseret for indhold af tungmetallerne zink, kobber, kviksølv, cadmium, nikkel og bly. Tungmetallerne tilføres primært det marine miljø via udledninger fra renselanlæg, fra skibsmaling og via atmosfærisk nedfald. Cadmium og kobber kan også tilføres ved afstrømning fra dyrkede arealer. Tungmetaller kan generelt skade lever- og nyrefunktion, mens kviksølv og bly derudover kan skade nervesystemet.

Resultater

Resultaterne er fremstillet grafisk i figur 4.2.3.

Stationsplaceringerne er ændret i 2003 i forhold til de foregående år i NOVA programmet. Der foreligger imidlertid en undersøgelse af tungmetalniveauer i muslinger og sediment fra Limfjorden fra 1982, der gør det muligt at sige noget om den tidlige udvikling i tungmetalkoncentrationen i muslinger i Langerak (Limfjordskomiteen, 1984). De muslinger der blev indsamlet i 1982 var af samme størrelse som dem indsamlet i 2003 (gennemsnitslængde i delprøverne fra 49,8-60,4 mm) og konditionsindekset var også i samme størrelsesorden de to år (3,7-4,1 i 1982 mod 4,5-4,8 i 2003). I undersøgelsen fra 1982 blev muslingerne imidlertid indsamlet i juni måned, hvilket er anderledes end i NOVA 2003 programmet.

Af figur 4.2.3 fremgår det, at indholdet af alle metaller på nær kobber i muslingerne ser ud til at være faldet i løbet af den 21 års periode mellem de to undersøgelser. Dette er særlig markant for bly, og hænger sandsynligvis sammen med overgangen til blyfri benzin. De fundne koncentrationer i Langerak er på niveau med, hvad der blev målt i Nibe, Halkær og Sebber Bredning i årene 1999-2002 (data ikke vist).



Figur 4.2.3 Koncentrationen af tungmetaller i muslinger (mg/kg TS) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 1982 og 2003 (Nikkel blev ikke analyseret i 1982).

Vurdering

Sammenholdes de fundne niveauer med SFT's grænseværdier (se tabel 4.2.3), ses for metallerne zink, kviksølv, cadmium, nikkel og bly, at koncentrationerne på alle tre

stationer i 2003 ligger i det interval, der kan betegnes som ”ubetydeligt forurenede” og ”godt egnet” til fritidsfiskeri.

Kobber koncentrationerne på MSS 9 ved Hesteskoen er imidlertid på et niveau, der vurderes at være moderat, dvs. i intervallet 10-30 mg/kg TS (se tabel 4.2.2). Dog er det stadig ”egnet” hvad angår egnethed til fritidsfiskeri (se tabel 4.2.3).

Polychlorerede biphenyler (PCB'er)

PCB er en gruppe af i alt 209 organiske chlorforbindelser. Stofferne har været anvendt blandt andet i hydrauliske væsker, skæreolier, tryksværte, transformatorer og kondensatorer samt som blødgørere i plastic. De tilføres primært det marine miljø via spildevand.

Anvendelse af PCB har været forbudt i Danmark siden 1986. PCB'erne cirkulerer imidlertid stadig i miljøet, idet de er meget langsomt nedbrydelige. PCB ophobes særligt i organismernes fedtvæv og kan således opkoncentreres i fødekæden. PCB er mistænkt for at være kræftfremkaldende og kan desuden påvirke reproduktions- og immunsystemet negativt.

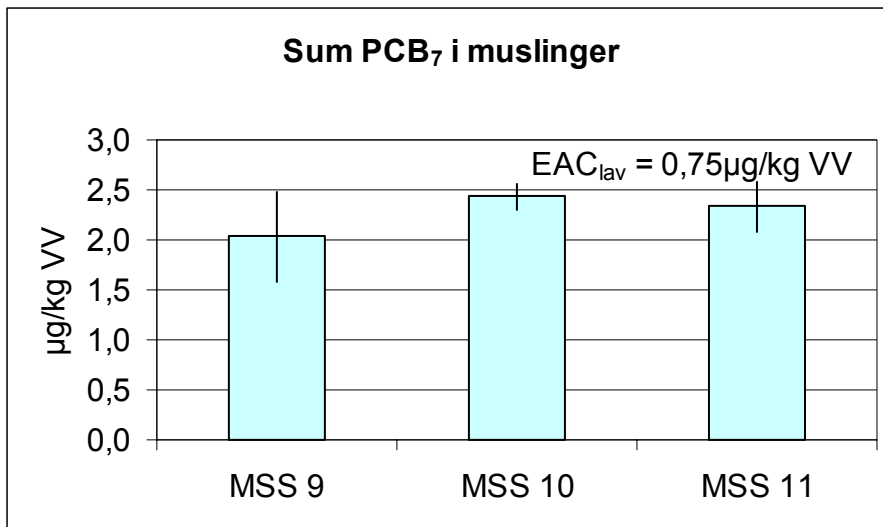
Muslingerne i Langerak er analyseret for bløddelens indhold af 13 forskellige PCB forbindelser: PCB-28, -31, -52, -101, -105, -118, -128, -138, -149, -153, -156, -170 og -180. Disse omtales som PCB₁₃ i det følgende. For summen af 7 PCB'er: PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 og -180 foreligger der vejledende økotoksikologiske kvalitetsværdier. Disse omtales som PCB₇ i det følgende.

Resultater

I 2003 lå koncentrationen af flere af de enkelte analyserede PCB'er nær eller under detektionsgrænsen for den enkelte forbindelse.

PCB er i 2003 fundet i muslinger fra alle 3 stationer, med koncentrationer i intervallet 2,5-3,5 µg/kg VV for sum PCB₁₃ (se bilag 4). Sum PCB₇ der er omfattet af de forskellige internationale grænseværdier lå i intervallet 1,5 – 2,6 µg/kg VV. Resultaterne for sum PCB₇ er vist i figur 4.2.4.

I perioden 1999-2002 blev PCB målt i muslinger vest for Aalborg. Her var sum PCB₁₃ typisk <2 µg/kg VV, med en enkelt høj måling på 6-7 µg/kg VV i Halkær Bredning i 2000. Niveauerne i Langerak i 2003 var dermed generelt lidt højere end hvad man målte vest for Aalborg i de foregående år. Det stemmer godt overens med, at Langerak må forventes at være relativt mere påvirket af spildevand, som er den primære kilde til PCB, fra bl.a. Aalborg end Nibe, Halkær og Sebber Bredninger, der primært er recipient for et stort landbrugsopland. Koncentrationerne målt i Halkær og Sebber Bredning 1999-2002 er dog ikke helt sammenlignelige med data fra Langerak 2003, da der fra disse bredninger blev analyseret sandmuslinger, fordi blåmuslinger ikke fandtes i området.



Figur 4.2.4 Sum PCB₇ i muslinger (µg/kg VV) på stationerne MSS 9, Hestekoer, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003.

Vurdering

Sammenholdes de fundne niveauer med SFT's grænseværdier betegnes alle tre stationer som ubetydeligt forurenet, hvilket betyder, at området vurderes til at være godt egnet til fritidsfiskeri o. lign.

Alle tre stationer i Langerak ligger imidlertid over EAC's nedre grænse på 0,75 µg/kg VV, dvs. at skadelige biologiske effekter som følge af PCB påvirkning ikke kan udelukkes.

HCB (hexachlorbenzen) og HCH (hexachlorcyclohexan)

Hexachlorbenzen (HCB) har været anvendt som fungicid. Stoffet har dog aldrig været anvendt i Danmark, men kan blive tilført miljøet alligevel, da det dannes som et biprodukt under produktion af andre pesticider og chlorerede solventer.

Hexachlorcyclohexan (HCH) omfatter alfa-, beta- og gamma-HCH. Gamma-HCH har under navnet Lindan været brugt som insekticid i Danmark indtil 1995.

Både HCB og HCH mistænkes for at være kræftfremkaldende og kan påvirke nervesystemet. Stofferne er desuden flygtige og spredes derfor let atmosfærisk over store afstande.

Resultater

Der blev ikke fundet HCH og HCB (detektionsgrænse 0,1 µg/kg VV) i muslinger fra de tre stationer i Langerak i 2003.

Vurdering

Langerak er ubetydeligt forurenet med HCH og HCB. Dette stemmer godt overens med at stofferne også kun blev fundet i meget lave koncentrationer eller slet ikke på stationerne i Nibe, Halkær og Sebber Bredning 1999-2002.

DDT

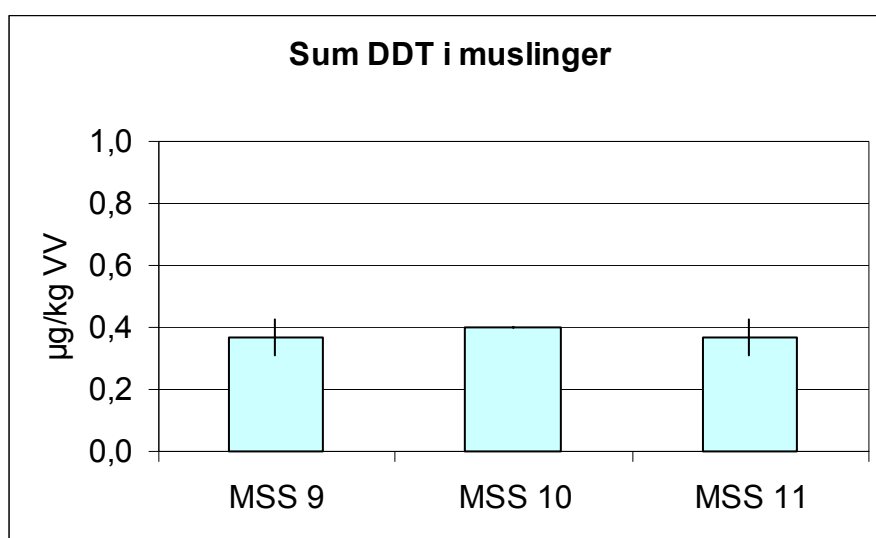
DDT er et insekticid, der siden 40'erne har været anvendt i store mængder verden over. I Danmark har det været anvendt indtil 1984. DDT nedbrydes til DDD og DDE. DDT og dets nedbrydningsprodukter er meget svært nedbrydelige. Trods mange års

forbud cirkulerer stofferne derfor stadig i naturen, hvor de har en tendens til at ophobes i dyrenes fedtvæv og opkoncentreres gennem fødekæden.

Muslingerne er analyseret for bløddelens indhold af DDT, DDD og DDE. Summen af disse tre stoffer benævnes ”sum DDT” i det følgende.

Resultater

På alle 3 stationer i Langerak blev der i 2003 fundet koncentrationer, opgjort som sum, på 0,4 µg DDT /kg VV. Udgangsstoffet DDT var under detektionsgrænsen alle steder. Dette svarer til, hvad der blev målt i Nibe, Halkær og Sebber Bredning 1998-2000 og 2002. Analyseresultaterne er vist i figur 4.2.5.



Figur 4.2.5 Sum DDT i muslinger (µg/kg VV) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003.

Vurdering

Anvendelsen af DDT er ophørt for ca. 20 år siden, hvilket stemmer godt overens med, at det kun er nedbrydningsprodukterne af DDT man finder. Der er altså tale om en forurening af ældre dato. Alle målte koncentrationer ligger under den laveste EAC værdi og ligger i følge SFTs klassificeringssystem på et ubetydeligt niveau.

PAH (Polycykliske aromatiske hydrocarboner)

Polycykliske aromatiske hydrocarboner, PAH, på dansk også kaldet tjærestoffer stammer dels fra forbrændingsprocesser (pyrogene kilder) og dels fra petrogene kilder dvs. olie og andre fossile brændstoffer. PAH indgår desuden i opløsningsmidler, tekstiler og visse pesticider. PAH tilføres det marine miljø fra oliespild, spildevand og overfladeafstrømning samt deponeres på havoverfladen fra atmosfæren.

PAH-forbindelserne og disses nedbrydningsprodukter har mutagen effekt og kan virke kræftfremkaldende og reproduktionsskadelige for både mennesker og vandlevende organismer.

De forskellige PAH forbindelser har forskellig giftighed. Benzo(a)pyren, B(a)P er den forbindelse, hvis kræftfremkaldende egenskaber er bedst undersøgt, og man regner

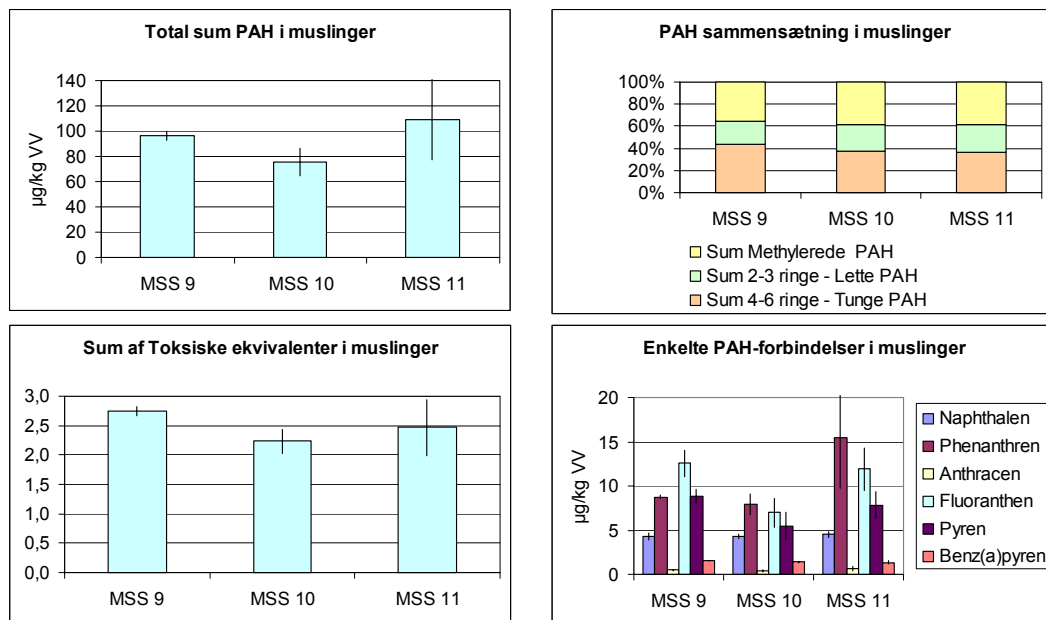
derfor de andre forbindelsers giftighed i forhold til giftigheden af B(a)P. Summen af disse toksiske ekvivalenter kan bruges til at vurdere giftigheden af det samlede PAH niveau på en station.

I NOVA programmet analyseres for 28 forskellige PAH-komponenter i muslinger.

Resultater

Koncentrationen af de enkelte PAH-forbindelser fremgår af bilag 4. Analyseresultaterne for summen af alle forbindelser (sum PAH), summen af toksiske ekvivalenter samt PAH-sammensætningen fordelt på lette, tunge og metylerede forbindelser er vist i figur 4.2.6. På figur 4.2.6 er desuden viste koncentrationen af de PAH enkeltforbindelser, der findes EAC-værdier for.

PAH niveauet i muslingerne er, set som sum, lavest på MSS 10 ved Vester Hassing, lidt højere ved MSS 9 ved Hestekoer øst for Aalborg og højest på MSS 11 ved Skellet Mou. Særligt på MSS 11 ses imidlertid en stor spredning på delprøverne.



Figur 4.2.6 PAH i muslinger ($\mu\text{g}/\text{kg VV}$) på stationerne MSS 9, Hestekoer, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003. Sum toksiske ekvivalenter angiver PAH forbindelsers samlede giftighed målt i Benzo(a)pyren enheder.

Vurdering

PAH'erne i muslingerne i Langerak stammer fra en blanding af petrogene og pyrogene kilder. På figur 4.2.6 er sammensætningen i muslingerne vist fordelt på lette (2-3 ringe), tunge (4-6 ringe) og metylerede forbindelser. En stor andel af 4-6 ringede PAH'er tyder på forurening af pyrogen oprindelse, mens en stor andel af 2-3 ringede PAH'er og/eller metylerede forbindelser tyder på forurening fra petrogene kilder. PAH-sammensætningen er relativt ens på de tre stationer i Langerak, hvilket vil sige, at kilderne er nogenlunde de samme i hele undersøgelsesområdet.

Der findes ingen EAC-værdier for summen af PAH forbindelser i muslinger. Derimod er der i OSPAR-regi opsat grænseværdier for 6 enkelte PAH forbindelser: naphthalen, phenanthren, anthracen, fluoranthren, pyren og benzo(a)pyren. Se tabel 4.2.1. Koncentrationen af alle disse seks stoffer er lavere end den laveste EAC-værdi,

dvs. at risikoen for skadelige biologiske effekter som følge af påvirkning fra disse stoffer er meget lav.

PAH niveauerne kan også sammenlignes med vandkvalitetskriterierne opsat af SFT. Se tabel 4.2.3 og 4.2.4. Ud fra disse retningslinjer klassificeres alle tre stationer som moderat forurenet, dvs. tilstandsklasse II ud fra summen af PAH. Ud fra disse kriterier vurderes begge stationer imidlertid stadig at være egnede (klasse 2) til fritidsfiskeri etc.

Organotin

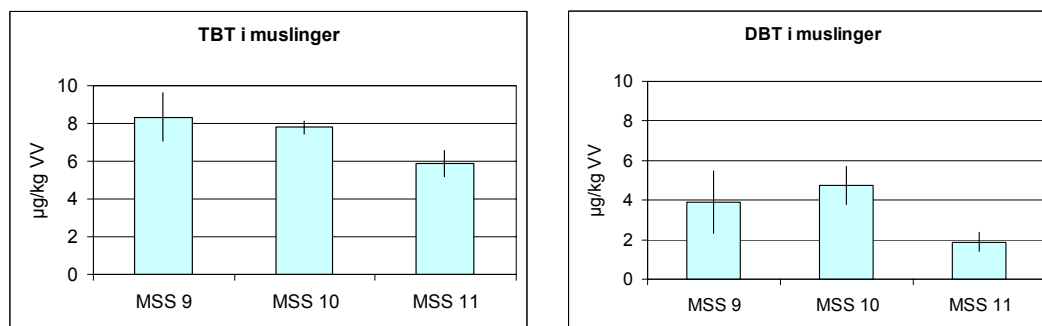
Organiske tinforbindelser benyttes i en lang række sammenhænge og produkter: PVC, pesticider, træbeskyttelse, siliconeholdige materialer og desinfektionsmidler. Endelig bruges organotin forbindelsen tributyltin (TBT) i store mængder som aktivstof i antibegroningsmalinger til skibe. TBT nedbrydes til dibutyltin (DBT) og monobutyltin (MBT). Både DBT og MBT er mindre giftige end TBT.

TBT nedbrydes kun langsomt i miljøet, og kombineret med forbindelsens lipofile egenskaber, giver dette en høj risiko for akkumulering i levende organismer.

TBT kan give hormonelle forstyrrelser hos vandlevende organismer, og er hos marine pattedyr mistænkt for at give neurologiske og reproduktionsmæssige forstyrrelser.

Resultater

Analyseresultater for 2003 er vist i figur 4.2.7. På alle tre stationer fandtes udgangsstoffet TBT i en højere koncentration end nedbrydningsproduktet DBT. Det andet nedbrydningsprodukt MBT var under detektionsgrænsen på alle stationer (<5 µg Sn/kg VV).



Figur 4.2.7 Organotin i muslinger (µg/kg VV) på stationerne MSS 9, Hestekoer, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003.

Vurdering

TBT niveauet på alle tre stationer i Langerak er højere end den højeste EAC-værdi dvs. at skadelige biologiske effekter kan forventes som følge af TBT forureningen. (Grænseværdierne for TBT angives i mg-TBT/kg, mens alle TBT koncentrationer målt i denne undersøgelse er angivet i mg-Sn/kg. For at få en eksakt sammenligning skal grænseværdien derfor divideres med 2,4.)

De fundne koncentrationer i Langerak er lidt højere end hvad der blev målt i Halkær, Sebber og Nibe bredninger vest for Aalborg i 2002. Dette stemmer godt overens med, at hovedkilden til TBT forureningen er afsmitning/udludning fra handelsskibe der passerer Limfjorden. Denne trafik er størst øst for Aalborg i Langerak og den

dominerende strømretning er ligeledes østgående. Målingerne fra Nibe, Halkær og Sebber Bredning 1999-2002 viser dog, at der er en stor heterogenitet i TBT niveauet, idet der i 2000 og 2001 blev målt høje koncentrationer af TBT i muslingerne fra Sebber og Nibe Bredning (15-35 $\mu\text{g Sn/kg VV}$).

4.2.3 Sediment

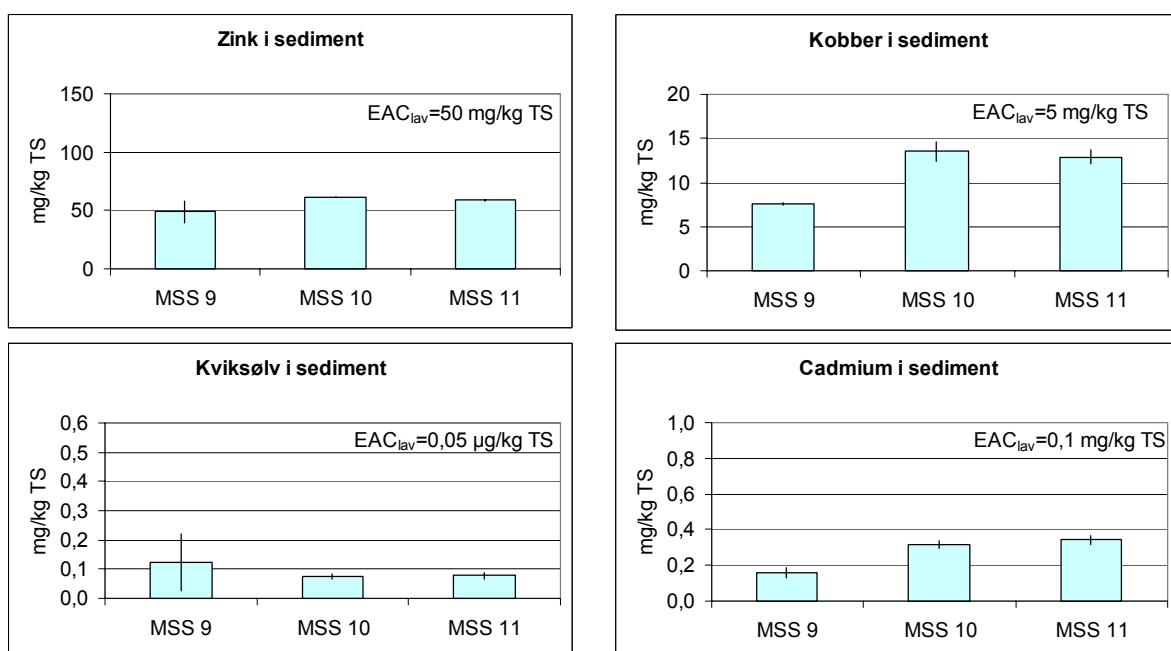
Mange miljøskadelige stoffer og tungmetaller har en stor tendens til at binde sig til partikulært materiale og vil derfor hurtigt sedimentere ud af vandfasen og ophobes i havbundens sediment. Sedimentet kommer herved til at virke som et reservoir for en stor del af de miljøfarlige stoffer der udledes til det marine miljø. Sedimentprøverne er udtaget med en "Haps"-prøvetager med en indre diameter på minimum 80 mm. Kun delprøven bestående af de øverste 0-1 cm er herefter analyseret. Før analyse blev sten og grus med en diameter større end 2 mm sorteret fra. Koncentrationerne i det følgende er angivet som $\mu\text{g/kg}$ sediment tørstof (TS). Herved er sammenligningen med internationale grænseværdier enkel da disse også angives pr. kg tørstof. Pga. mange af stoffernes tendens til at binde sig til organisk materiale er der imidlertid i flere tilfælde ved sammenligning mellem forskellige år og stationer præsenteret koncentrationer normaliseret til glødetab (GLT), der er et mål for sedimentets indhold af organisk stof.

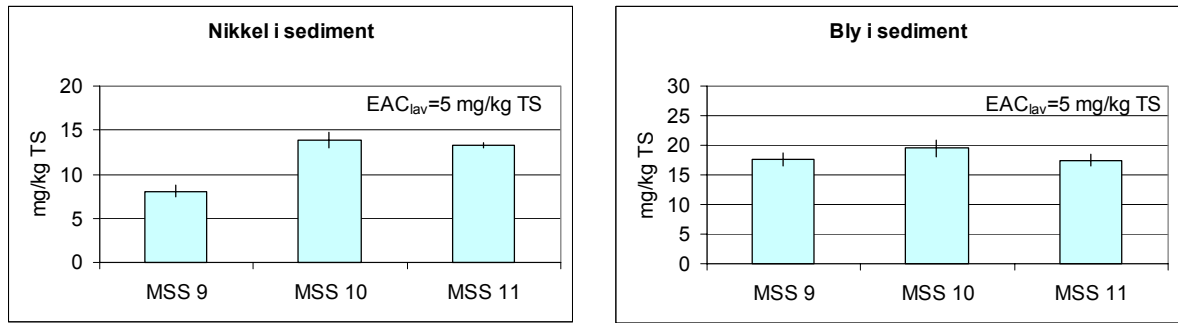
Metaller

Anvendelsen og effekterne af de analyserede metaller er beskrevet i afsnit 4.2.2. Sedimentet på de tre stationer i Langerak er analyseret for indhold af tungmetallerne zink, kobber, kviksølv, cadmium, nikkel og bly.

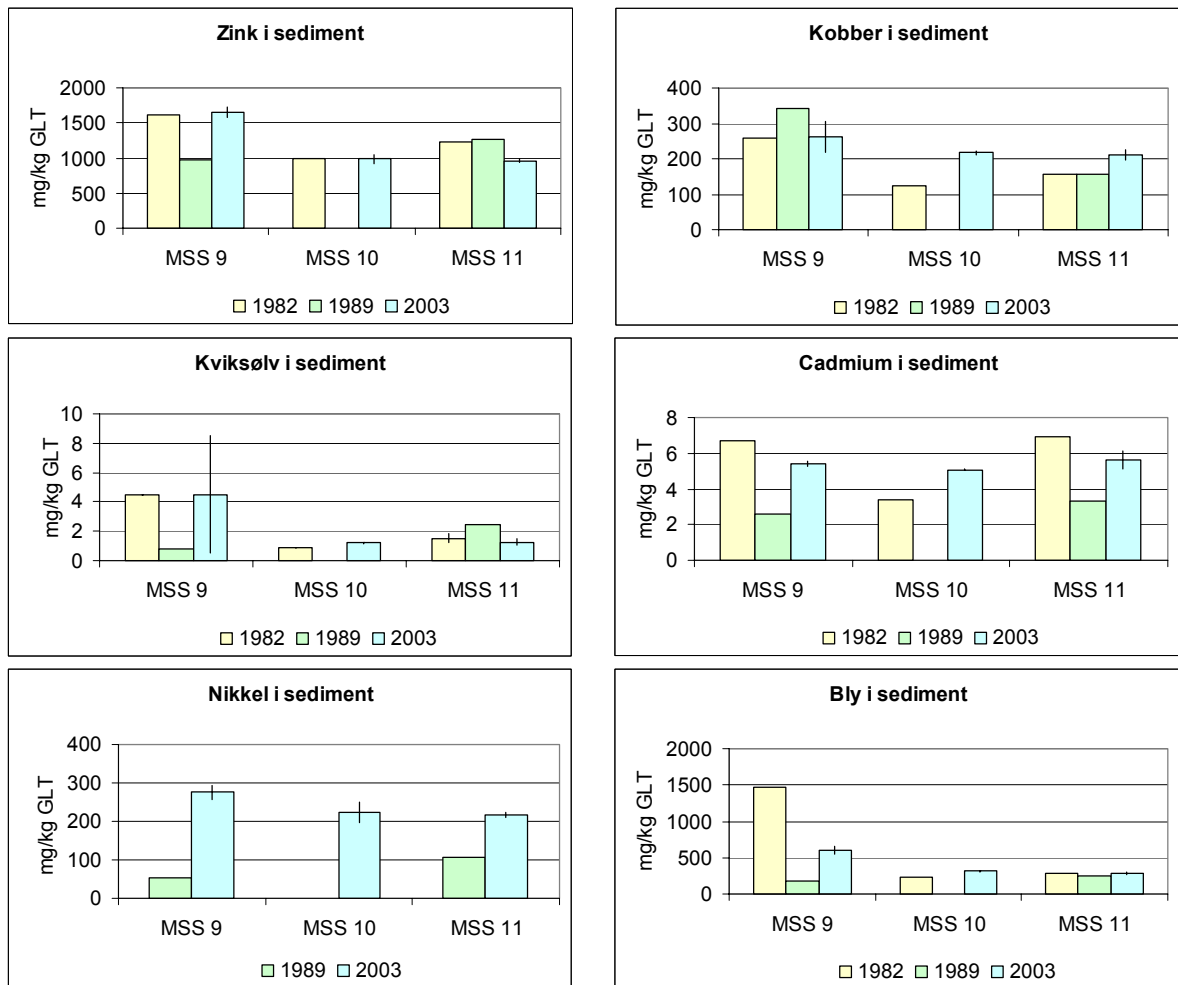
Resultater

Resultaterne er fremstillet grafisk i figur 4.2.8a og b.





Figur 4.2.8a Tungmetaller i sediment (mg/kg TS) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003. EAC_{lav} er vist på alle figurer.



Figur 4.2.8b Tungmetaller i sediment (mg/kg GLT) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 1982, 1989 og 2003. (Der findes ingen analyser af tungmetaller fra MSS 10 i 1989).

Stationsplaceringen er ændret i 2003 i forhold til resten af NOVA perioden. Tungmetal koncentrationerne i sedimentet fra 2003 kan imidlertid sammenlignes med tungmetal koncentrationer målt i sedimentet i Langerak i tidligere undersøgelser fra 1982 og 1989 (Limfjordskomiteen, 1984, Frederiksen, 1994). For at kompensere for sedimentets heterogenitet og metallernes affinitet for organisk materiale er data normaliseret til glødetab i sammenligningen mellem årene. Koncentrationen af nikkel er tilsyneladende steget fra 1989 til 2003, mens bly i hvert fald på station MSS

9 er faldet. Der er ikke nogen entydig udvikling for de øvrige metaller i sedimentet på de tre stationer over den undersøgte 21 års periode.

De fundne koncentrationer i Langerak i 2003 målt pr. kg TS sediment er på niveau med eller lidt højere end, hvad der blev målt i Nibe, Halkær og Sebber Bredning i 2000 (data ikke vist).

Vurdering

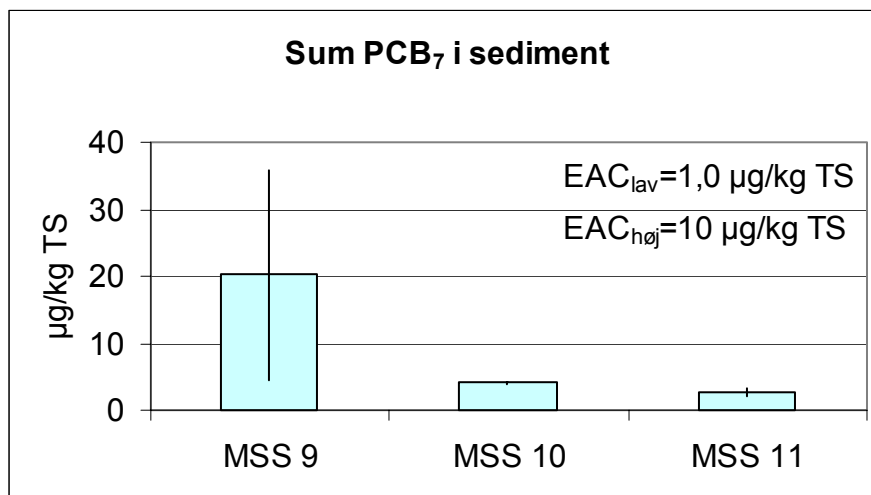
Sammenholdes de fundne niveauer med SFT's grænseværdier, ligger koncentrationerne i sedimentet på alle tre stationer på et niveau, der placerer stationerne i tilstandsklasse I eller II. Dette betyder, at området er godt egnet til fritidsfiskeri o. lign.. Sammenholder man imidlertid tungmetalkoncentrationerne med EAC_{lav} ligger koncentrationen af alle metaller over denne grænse på alle stationer. Dvs. at der alligevel er en risiko for skader på levende organismer i området som følge af niveauet af tungmetaller.

Polychlorede biphenyler (PCB'er)

Anvendelsen og effekterne af PCB er beskrevet i afsnit 4.2.2. Sedimentet på de tre stationer i Langerak blev analyseret for de samme PCB forbindelser som blåmuslingerne dvs. for indhold af 13 forskellige PCB forbindelser: PCB-28, -31, -52, -101, -105, -118, -128, -138, -149, -153, -156, -170 og -180. Disse omtales sum PCB_{13} i det følgende. For summen af 7 PCB'er: PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 og -180 foreligger der lige som for koncentrationen i muslinger vejledende økotoxikologiske kvalitetsværdier. Disse omtales sum PCB_7 i det følgende.

Resultater

Resultaterne er fremstillet grafisk i figur 4.2.9. Summen af PCB er højest på MSS 9 og lavest på MSS 11.



Figur 4.2.9 Sum PCB_7 i sediment ($\mu\text{g/kg TS}$) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003. EAC_{lav} og $EAC_{høj}$ for sum PCB_7 er angivet på figuren.

Vurdering

Koncentrationen af PCB overstiger på alle tre stationer EAC_{lav} , hvilket vil sige, at der er en risiko for skadelige biologiske effekter som følge af forureningen med PCB. På MSS 9 ved Hesteskoen var PCB koncentrationen også højere end den høje EAC

værdi, hvilket vil sige, at der må forventes skadelige effekter på dyre og planteliv i dette område som følge af PCB niveauet. Det er i overensstemmelse med, at PCB-niveauet i blåmuslingerne fra Langerak ligger over EAC_{lav} .

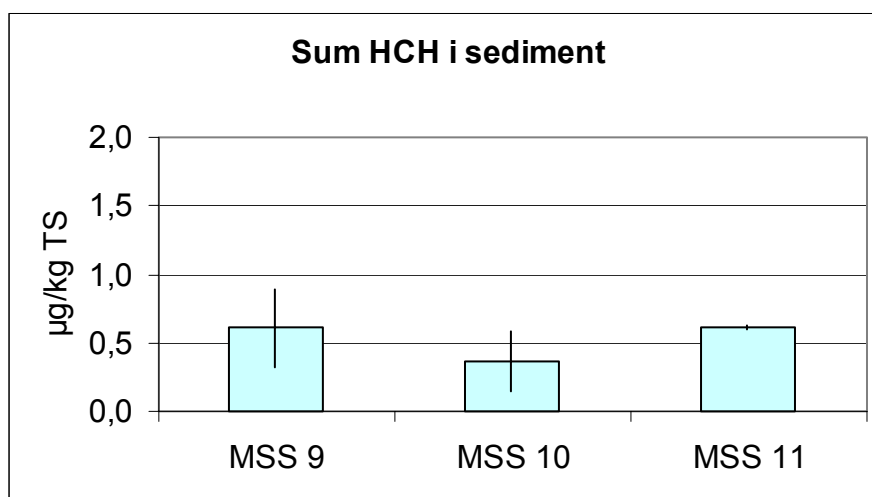
HCB (hexachlorbenzen) og HCH (hexachlorcyclohexan)

Anvendelsen og effekterne af HCH og HCB er beskrevet i afsnit 4.2.2. Sedimentet på de tre stationer i Langerak blev analyseret for alfa, beta og gamma HCH (Lindan) samt HCB.

Resultater

HCB blev kun fundet over detektionsgrænsen i én af delprøverne på st. 9 ved Hesteskoen i en koncentration på 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS.

Af HCH forbindelserne var det kun gamma isomeren, lindan der blev målt i koncentrationer højere end detektionsgrænsen i koncentrationer på 0,2-0,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS. Resultaterne for HCH i sediment er vist på figur 4.2.10.



Figur 4.2.10 HCH i sediment ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003.

Vurdering

HCB findes i så lave koncentrationer i sedimentet, at området ifølge SFTs grænseværdier vurderes at være ubetydeligt forurenet med dette stof.

For lindan (gamma-HCH) findes ikke tilsvarende grænseværdier i sediment, men de fundne værdier er så lave, at de vurderes ikke at komme fra lokale kilder, men fra diffus atmosfærisk belastning.

Dette stemmer godt overens med at stofferne ligeledes kun blev fundet i meget lave koncentrationer eller slet ikke i sediment fra stationerne i Nibe, Halkær og Sebber Bredning i 2000.

DDT

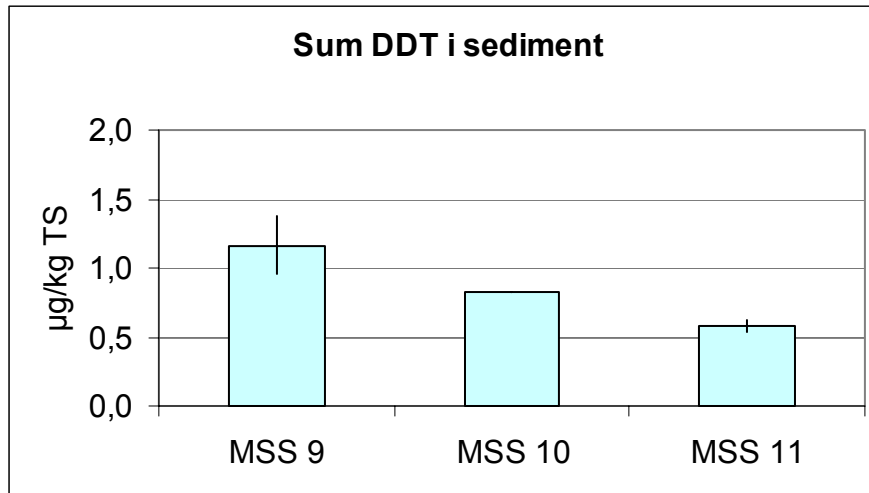
Anvendelsen og effekterne af DDT er beskrevet i afsnit 4.2.2.

Sedimentet er analyseret for indholdet af DDT, DDD og DDE. Summen af disse tre stoffer benævnes sum DDT i det følgende.

Resultater

Analyseresultaterne er vist i figur 4.2.11.

På alle 3 stationer i Langerak var udgangsstoffet DDT under detektionsgrænsen (<0,37-0,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS), mens nedbrydningsprodukterne fandtes i ligelige koncentrationer, DDE 0,3-0,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS og DDD 0,2-0,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS. Dette svarer til hvad der blev målt i Nibe, Halkær og Sebber Bredning 1998-2000 og 2002



Figur 4.2.11 Sum DDT i sediment ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003.

Vurdering

Lige som det blev målt i muslingerne fra de samme stationer fandt man kun nedbrydningsprodukterne af DDT i sedimentet, der er altså tale om en forurening af ældre dato. For DDE kan man sammenligne de målte koncentrationer med internationale grænseværdier. Alle målte koncentrationer ligger under den laveste EAC værdi (0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) og DDT og dets nedbrydningsprodukter skulle derfor ikke udgøre en risiko for organismerne i området.

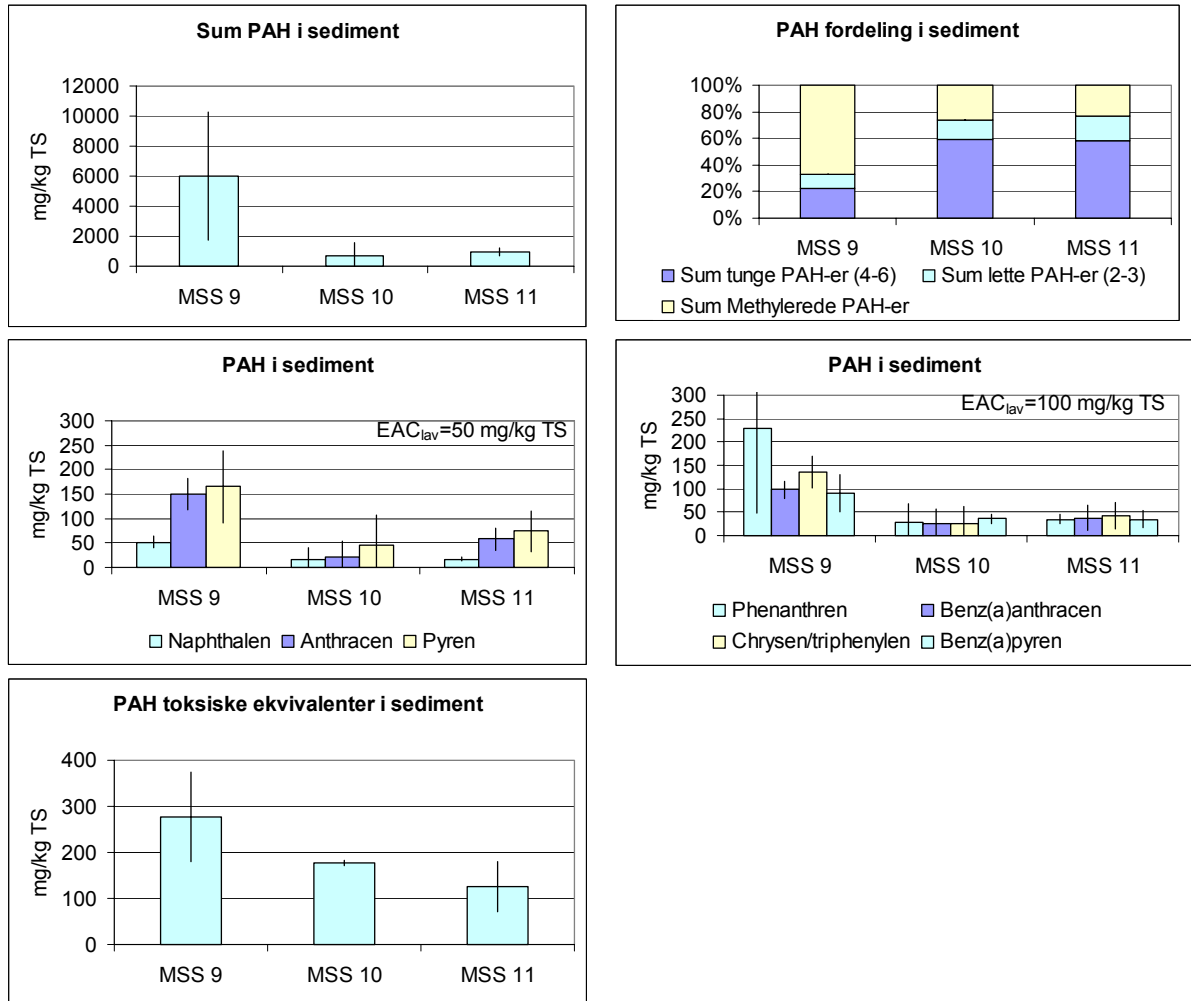
PAH (Polycykliske aromatiske hydrocarboner)

Kilderne til og effekterne af PAH er beskrevet i afsnit 4.2.2.

I NOVA programmet analyseres for 28 forskellige PAH-komponenter i sediment.

Resultater

PAH koncentrationerne i sediment er vist i figur 4.2.12. Den totale sum er højest på MSS 9 og lavere og relativt ens på st. MSS 10 og MSS 11.



Figur 4.2.12 PAH i sediment (mg/kg TS) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003. EAC_{lav} er indtegnet på figuren.

Vurdering

PAH sammensætningen er relativt ens på MSS 10 og MSS 11, hvilket tyder på at PAH kilderne er nogenlunde ens på de to stationer. MSS 9 har derimod et højere indhold af metylerede forbindelser, hvilket tyder på et højere input fra petrogene kilder end på de to øvrige stationer. MSS 9 ligger tæt på et havneområde, hvor olie og benzin produkter bliver omladet fra tankskibe til tankanlæg på land.

I OSPAR regi er der ikke opstillet nogen grænseværdier for summen af PAH forbindelser i sediment. Der er imidlertid opsat grænseværdier for 7 enkelte PAH forbindelser: naphthalen, phenanthren, antracen, fluoranthen, pyren og benzo(a)pyren. Se figur 4.2.11. Særligt på station MSS 9 overskrides den lave EAC værdi for flere PAHer, hvilket vil sige, at der er risiko for skadelige biologiske effekter.

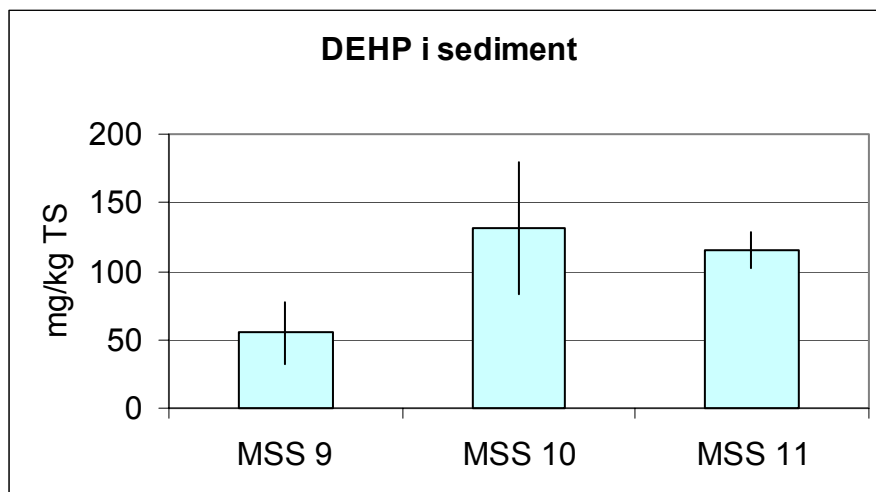
Diethylhexyl phthalat (DEHP)

Phthalater er en gruppe af kemiske stoffer, der indgår som blødgørere i PVC produkter bl.a. vinylgulve samt i nogle typer lim, fugemasse og maling. Diethylhexyl phthalat (DEHP) er den mest anvendte phthalat. DEHP er særligt fundet i høje koncentrationer i spildevandsslam. DEHP er på EU's liste over stoffer med dokumenteret

hormonforstyrrende effekt og er klassificeret på listen over farlige stoffer som skadende for forplantningsevnen samt fosterskadende.

Resultater

De målte koncentrationer af DEHP i sediment er vist i figur 4.2.13. Af figuren ses, at den højeste koncentration af DEHP blev fundet på MSS 10 ($131 \pm 48 \mu\text{g/kg TS}$) og den laveste koncentration blev fundet på MSS 9 ($54,8 \pm 23,1 \mu\text{g/kg TS}$). Da DEHP har en høj affinitet over for organisk materiale, kan der være god idé i at sammenligne koncentrationerne normaliseret til glødetab. Når man gør dette, ser man, at koncentrationforskellen mellem stationerne næsten bliver udlignet (se tabel 4.2.5). Dette tyder altså på at inputtet af DEHP er stort set det samme til alle tre stationer. Det stemmer godt overens med undersøgelser fra Roskilde fjord, hvor man fandt, at de væsentligste kilder til belastning var tilførsel fra vandløb og nedfald fra luften (Vikelsøe et al. 2001). Phthalater i luften stammer hovedsagelig fra fordampning. Det kan så føres til vandløbene, enten direkte fra atmosfæren (via nedbør) eller som afstrømning fra overflader, såsom tage, tagrender, veje mv.. DEHP niveauet i spildevand fra moderne renseanlæg er generelt lavt. Det meste DEHP fanges i slammet.



Figur 4.2.13 DEHP i sediment (mg/kg TS) på stationerne MSS 9, Hesteskoen, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003.

Tabel 4.2.5 DEHP i sediment mg/kg GLT (normaliseret til glødetab).

	MSS 9	MSS 10	MSS 11
DEHP	1828 ± 518	2091 ± 650	1891 ± 235

Vurdering

Der findes ingen internationale grænseværdier for DEHP i sediment.

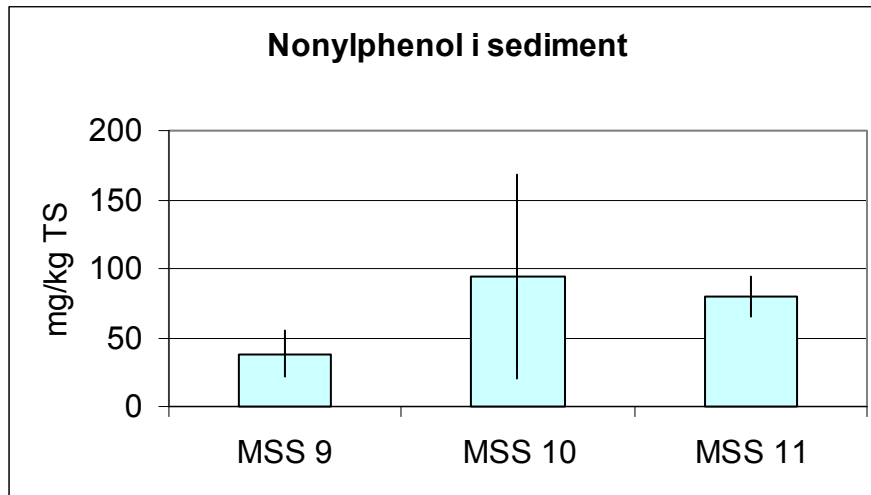
Data til sammenligning med den foreliggende undersøgelse er ligeledes begrænsede.

Nonylphenol

Nonylphenol er et nedbrydningsprodukt af Nonylphenol ethoxylater, der bruges som detergenter i vaske- og rengøringsmidler. Det tilføres det marine miljø med husholdnings- og industrispildevand. Nonylphenol er vist at have østrogenlignende effekt og er giftigt over for akvatiske organismer.

Resultater

De målte koncentrationer af nonylphenol i sediment er vist i figur 4.1.14. Af figuren ses, at den højeste koncentration af nonylphenol blev fundet på MSS 10 ($79,3 \pm 14,6$ $\mu\text{g/kg TS}$) og den laveste koncentration blev fundet på MSS 9 ($37,9 \pm 16,6$ $\mu\text{g/kg TS}$). Normaliseres nonylphenol til glødetab på samme måde som DEHP ses tilsvarende udligning af koncentrationerne de tre stationer imellem (se tabel 4.2.6).



Figur 4.2.14 Nonylphenol i sediment (mg/kg TS) på stationerne MSS 9, Hestekoer, MSS 10, Vester Hassing og MSS 11, Skellet/Mou i Langerak 2003.

Tabel 4.2.6 Nonylphenol i sediment $\mu\text{g/kg GLT}$ (normaliseret til glødetab).

	MSS 9	MSS 10	MSS 11
Nonylphenol	1264 ± 378	1487 ± 1100	1297 ± 254

Vurdering

Der findes ingen internationale grænseværdier for nonylphenol i sediment.

Data til sammenligning med den foreliggende undersøgelse er ligeledes begrænsede.

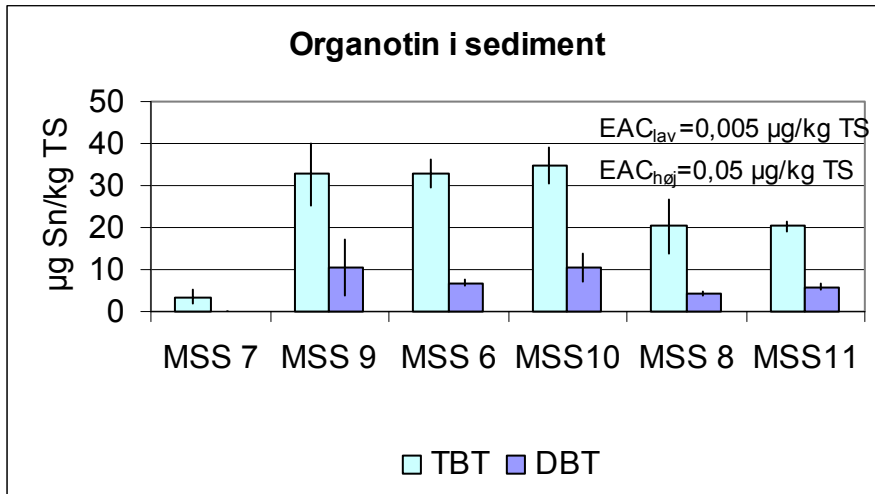
Organotin

Anvendelsen og effekterne af organotin er beskrevet i afsnit 4.2.2.

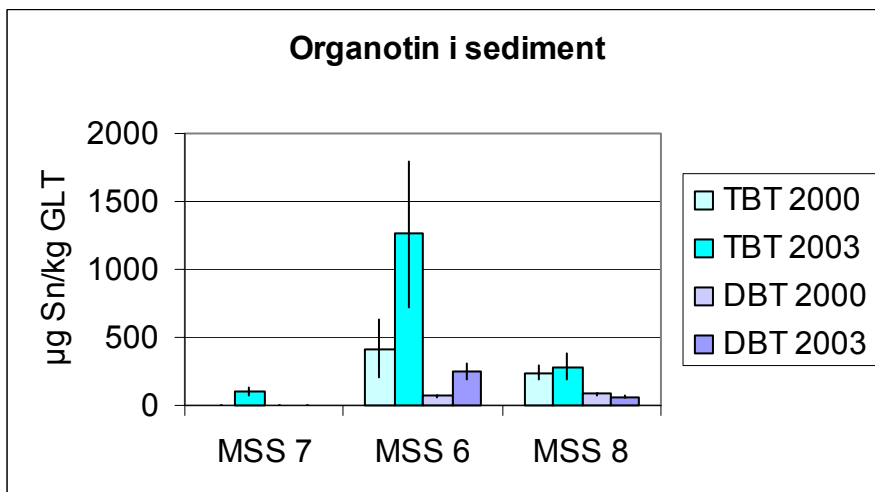
Resultater

Koncentrationerne af organotin i sediment blev i 2003 målt på 6 stationer, 5 steder i Langerak samt et sted vest for Aalborg ved Vår Skov. Resultaterne er vist i figur 4.2.15. De højeste TBT koncentrationer blev målt på stationerne MSS 6, 9 og 10 øst for Aalborg, koncentrationerne var lidt lavere på stationerne MSS 8 og 11 nær Skellet/Mou og de laveste organotin koncentrationer blev målt på station MSS 7 vest for Aalborg.

På st. MSS 6 og 7 var TBT koncentrationen målt som $\mu\text{g Sn/kg TS}$ højere i 2003 i forhold til i 2000, hvor organotin koncentrationerne sidst blev målt i sedimentet fra de pågældende stationer (data ikke vist her). På MSS 8 var TBT koncentrationen målt som $\mu\text{g Sn/kg TS}$ imidlertid faldet fra 2000 til 2003 (data ikke vist her). Normaliseres TBT koncentrationerne imidlertid i forhold til glødetab i sedimentet er der tale om en koncentrationsstigning på alle tre stationer fra 2000 til 2003 se figur 4.2.16. Normaliseringen til glødetab er hensigtsmæssig, idet TBT har stor affinitet for organisk materiale.



Figur 4.2.15 Organotin i sediment ($\mu\text{g Sn/kg TS}$) på stationerne MSS 7 ved Vår Enge, MSS 6 og MSS 9 ved Hesteskoen, MSS 10 ved Vester Hassing, MSS 8 ved Gåser Enge og MSS 1 ved Skellet/Mou i Langerak 2003. Stationerne er vist i den rækkefølge de er placeret i fjorden fra vest mod øst. EAC_{lav} og $EAC_{høj}$ for TBT er angivet på figuren. (Grænseværdierne for TBT angives i mg-TBT/kg, mens alle TBT koncentrationer målt i denne undersøgelse er angivet i mg-Sn/kg. For at få en eksakt sammenligning skal grænseværdien derfor divideres med 2,4.)



Figur 4.2.16 Organotin i sediment ($\mu\text{g Sn/kg GLT}$) på stationerne MSS 7 ved Vår Enge, MSS 6 og MSS 8 ved Gåser Enge Langerak 2003. Stationerne er vist i den rækkefølge de er placeret i fjorden fra vest mod øst.

Vurdering

TBT koncentrationen var på alle stationer mange gange højere end det høje EAC niveau, dvs. at det er yderst sandsynligt, at de fundne TBT koncentrationer giver anledning til skadelige biologiske effekter. Det underbygges af de fundne niveauer af kønsændringer hos dværgkonk (se nedenfor). Overalt var TBT niveauerne højere end niveauet af nedbrydningsproduktet DBT (2,5-5,7 gange) se figur 4.2.15. Det viser, at der er tale om en fortsat forurening. Nedbrydningsproduktet MBT blev ikke fundet i nogen af prøverne, hvilket sandsynligvis hænger sammen med den høje detektionsgrænse, $10\mu\text{g Sn/kg TS}$ for denne forbindelse.

4.2.4 Kønsforstyrrelser hos havsneglen dværgkonk, *Hinia reticulata*

De seneste år har en række stoffer været mistænkt for at forstyrre den kønsmæssige udvikling hos dyr i naturen. Effekterne har kunnet føres tilbage til en række miljøskadelige stoffer, som har vist sig at have hormonlignende egenskaber. Der er både tale om stoffer med østrogenlignende effekt (medfører feminisering af hanlige individer) og stoffer med androgen effekt (medfører maskulinisering af hunlige individer).

Tributyltin (TBT), der anvendes som begroingshæmmende middel i bundmaling til skibe, har vist sig at have androgen effekt hos en række havsnegle. Hos havsneglen dværgkonk, *Hinia reticulata*, (se figur 4.2.17) kaldes dette fænomen *imposex*, og består i, at hunner udvikler de hanlige køns karakterer penis og sædleder. Ændringerne er irreversible og kan forårsages af TBT koncentrationer lavere end 1 ng/l havvand. Så vidt vides er det kun eksponering for TBT, der kan forårsage imposex. Der er altså tale om en meget specifik effekt.

Skadevirkningerne af TBT er veldokumenterede, og derfor er brugen af TBT i bundmalinger i mange lande (i Danmark i 1990) blevet forbudt til fartøjer mindre 25 meter, hvilket i praksis omfatter de langt fleste lystbåde. EU har vedtaget en forordning, som fra juli 2003 forbyder påføring af maling med organiske tinforbindelser på skibe hjemmehørende i EU-lande. Fra 1. januar 2008 skal bundmaling med organiske tinforbindelser være fjernet eller overdækket på skibe fra EU-lande. Kravet gælder også skibe fra lande uden for EU, som anløber en havn i et EU-land.

Omfanget af imposex og dermed TBT-påvirkningen på en given lokalitet beskrives dels ved angivelse af den procentvise del af populationen, der har udviklet imposex, dels ved at beskrive graden af forandringen. Graden af forandring beskrives ved forskellige indeks.

VDSI (vas deferens sekvens indeks) og MSI (Mensink sekvens indeks) er indeks, der på en skala fra 0 til henholdsvis 4 og 3 angiver, hvor store kønsændringer, der er sket med havsneglene. Stadiet "0" er normale hunner mens stadiet "4" for VDSI repræsenterer hunner med fuldt udviklet penis og sædleder og stadiet "3" for MSI repræsenterer hunner med udvækst af penis-facon.

FPL og RPLI angiver henholdsvis den gennemsnitlige penislængde hos hunner og den gennemsnitlige penislængde hos hunner i forhold til hannernes penislængde. Disse to mål siger altså noget om graden af penisudvikling.



Dværgkonk
(*Hinia reticulata*)

Figur 4.2.17 Dværgkonk (Billede fra NOVANA "Teknisk anvisning for marin overvågning")

I forbindelse med NOVA 2003 blev der i 2003 indsamlet dværgkonk til imposex-bestemmelse på tre stationer (se figur 4.1.1). Antal og størrelse af de indsamlede individer fremgår af tabel 4.2.7.

Resultater

Samtlige resultater for 2003 og tidligere år, samt beregnede indeks er samlet i tabel 4.2.7.

På lokaliteten udfor Hesteskoen, st. MSS 6, der repræsenterer Aalborg-Nørresundby området, havde samtlige undersøgte hunner udviklet imposex i år 2003. FPL, RPLI, VDSI og MSI viste tillige fremskreden grad af forandringer.

Ligeledes blev der i Langerak ud for Gåser Enge, st. MSS 8, fundet, at alle hunlige individer havde udviklet imposex i et fremskredent stadie, afspejlet i en høj værdi af FPL, RPLI, VDSI og MSI. Samtlige indeks var imidlertid lavere på station MSS 8 end på MSS 6, hvilket betyder at hun-sneglene på MSS 8 ikke udviste så udviklede stadier af imposex som på MSS 6.

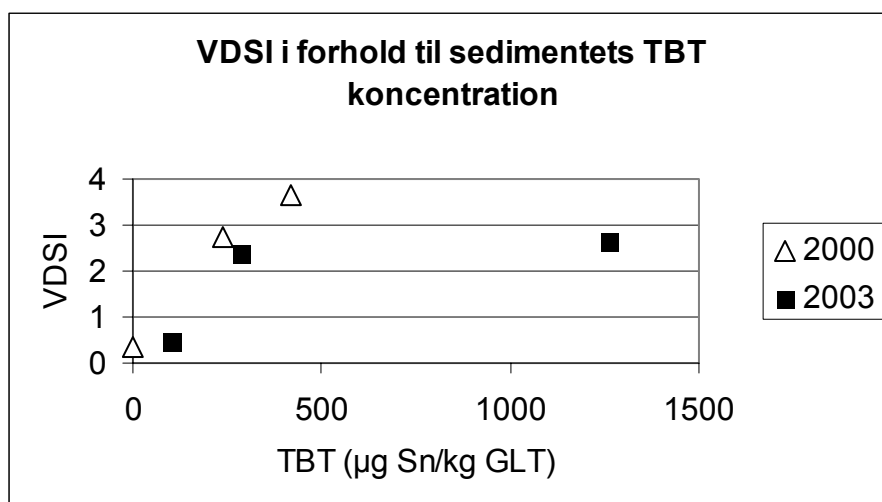
På lokaliteten vest for Aalborg nær Aggersund, st. MSS 7, blev der fundet, at 31 % af de hunlige individer havde udviklet imposex. På denne lokalitet havde sneglene kun udviklet tidlige stadier af imposex, udtrykt ved lave værdier af VDSI og MSI. FPL og RPLI på denne station var ligeledes meget lave, hvilket betyder, at penisudviklingen hos hunnerne var meget begrænset.

Hypigheden af imposex på alle tre stationer var på niveau med, hvad der blev fundet de foregående år. Antallet af hunner i forhold til hanner viser ikke nogen entydig udvikling i løbet af undersøgelsesperioden. Det ser med andre ord ikke ud til, at hunnerne dør som følge af hormonforstyrrelserne.

Tabel 4.2.7 Frekvens af imposex hos hunlige individer samt værdien af VDSI i perioden 1999 – 2003.

Station og Årstal	Antal han/ antal hun	Imposex %	FPL (mm)	RPLI (%)	VDSI	MSI	Skalhøjde interval (mm)
MSS 6 1999	19/25 = 0,76	100	3,26	36,27	3,36	3,48	17-25
2000	25/23 = 1,09	100	3,47	39,84	3,65	3,50	17-25
2001	22/23 = 0,69	100	2,38	24,59	3,38	3,44	17-25
2002	31/44 = 0,70	100	1,98	20,13	3,09	3,42	17-25
2003	51/26 = 1,96	100	1,96	18,19	2,65	3,23	17-25
MSS 7 2000	27/31 = 0,87	25,8	0,03	0,27	0,35	0,40	17-25
2001	48/40 = 1,20	47,5	0,09	0,97	0,73	0,78	17-25
2002	30/30 = 1,00	43,3	0,08	0,67	0,90	0,78	17-25
2003	19/26 = 0,73	30,8	0,07	0,62	0,46	0,54	17-25
MSS 8 2000	28/31 = 0,90	100	1,87	20,83	2,74	3,24	17-25
2001	32/24 = 1,33	100	1,53	15,18	2,58	3,15	17-25
2002	25/34 = 0,74	100	0,84	8,01	2,44	2,62	17-25
2003	39/25 = 1,56	100	0,96	9,02	2,40	2,96	17-25

På figur 4.2.18 er imposex stadierne eksemplificeret ved VDSI vist sammen med koncentrationen af TBT i sedimentet på de samme stationer. Sediment koncentrationerne er normaliseret til sedimentets indhold af organisk materiale målt som glødetab. Heraf fremgår, at der inden for det enkelte undersøgelses år er en tydelig positiv korrelation mellem TBT koncentrationen i sedimentet og imposex niveau. Den højeste TBT koncentration i sedimentet findes på MSS 6 ved Aalborg by, den næst højeste koncentration på MSS 8 ved Mou øst for Aalborg og vest for Aalborg på MSS 7 er TBT koncentrationen i sedimentet lavest. Denne koncentrationsgradient ses i både 2000 og 2003. Det ser imidlertid ud til, at der er stigende tendens for TBT koncentrationen i sedimentet på alle tre stationer fra 2000 til 2003. Dette afspejles ikke i diverse indeks, idet værdierne af FPL, RPLI, VDSI og MSI alle viser en nedadgående tendens for undersøgelsesperioden på de to mest påvirkede stationer MSS 6 og 8.



Figur 4.2.18 VDSI som funktion af TBT i sedimentet $\mu\text{g Sn/kg TS}$ normaliseret til sedimentets indhold af organisk materiale målt som glødetab.

Vurdering

De fundne niveauer af imposex viser en tydelig effekt af TBT i hele undersøgelsesområdet. Dette bekræfter, at de biologiske effekter af TBT ikke kun er knyttet til egentlige havneområder, men også er udbredt til farvandsområder, der jævnligt passeres af skibe, behandlet med TBT-holdig bundmaling.

Undersøgelser på samme stationer for TBT indholdet i sediment fra 2000 og 2003 underbygger, at området er belastet med TBT.

Den væsentligste kilde til tilførsel af TBT er afsmitning fra de årlige ca. 2500 handelsskibe, der fra Kattegat over Hals anløber Aalborg Havn. Netto vandstrømmen i Limfjorden mellem Aggersund og Hals er østgående med en årlig netto passage af i størrelsesordenen 10 km^2 vand. Det betyder, at vandet fra havneområdet i Aalborg-Nørresundby føres mod øst gennem Langerak for til sidst at ende i Kattegat. Denne overordnede østgående vandtransport forklarer registreringer af en høj frekvens af imposex på st. MSS 6, Hesteskoen og st. MMS 8, ud for Gåser Enge.

Trafikken fra Aalborg og videre vestpå mod Aggersund er væsentlig mindre og i en størrelsesorden på 150-250 handelsskibe årligt. I dette fjordafsnit er der samtidig ikke

nogen kilde ”opstrøms”, og der er derfor alt i alt en væsentlig mindre tilførsel af TBT til disse lokaliteter, hvilket svarer til observationerne på station MSS 7, udfor Vår Skov, hvor frekvensen af imposex var relativt lav.

Frekvensen af imposex er uændret på de tre stationer i løbet af undersøgelsesperioden 1999-2003.

4.3 Diskussion

4.3.1 Miljøtilstand og tidsmæssig udvikling

Da stationerne for analyse af miljøskadelige stoffer og tungmetaller i muslinger og sediment i 2003 er flyttet i forhold til de foregående år, er der generelt ikke grundlag for at udtale sig om udviklingstendenser for koncentrationen af de forskellige stofgrupper på de undersøgte stationer i Langerak. En undtagelse er dog tungmetaller, hvor der foreligger gamle undersøgelser fra henholdsvis 1982 og 1989. For organotin koncentrationer i sediment findes desuden analyseresultater fra 2000 på de samme stationer, hvor der er foretaget imposex undersøgelser, og for pesticider i havvand kan man ligeledes sammenligne med analyseresultater fra 2000.

Koncentrationen af pesticiderne diuron, atrazin, irgarol og simazin i havvand var i 2003 på meget lave niveauer, og der kunne ikke ses nogen udvikling i forhold til 2000, hvor disse stoffer sidst blev analyseret. Disse pesticider udgør dermed øjensynlig ikke en trussel mod dyre og plantelivet i Langerak.

I 2003 kan de tre undersøgte stationer i Langerak betegnes som ubetydeligt belastet med samtlige undersøgte tungmetaller (kviksølv, cadmium og nikkel, kobber, bly og zink) ud fra de koncentrationer man har fundet i muslinger. Koncentrationerne i sedimentet på de samme stationer lå imidlertid på et niveau, hvor der ifølge internationale grænseværdier er risiko for skadelige biologiske effekter.

I forhold til gamle data fra de samme områder i Langerak var udviklingen tydelig for bly i både muslinger og sediment. Koncentrationen af bly var faldet i 2003 i forhold til 1982, sandsynligvis som følge af overgangen til blyfri benzin.

De undersøgte områder i Langerak må betegnes som belastede med PCB. Koncentrationerne af PCB i både muslinger og sediment på alle tre stationer var på et niveau, hvor der ifølge internationale grænseværdier er risiko for skadelige biologiske effekter. På stationen tættest på Aalborg var koncentrationen af PCB i sedimentet endda så høj at skadelige effekter direkte må forventes. Selv om PCB er blevet forbudt, findes stofferne stadig i en række produkter og bliver primært tilledt det marine miljø via spildevand.

Indholdet af pesticiderne HCB, HCH og DDT i muslinger og sediment ligger på et lavt niveau. Forureningen må betegnes som diffus, dvs. at den ikke kan relateres til lokale kilder.

Koncentrationen af enkelte PAH forbindelser var i sedimentet særligt på MSS 9 ved Hesteskoen på et niveau, hvor der ifølge internationale grænseværdier er risiko for skadelige biologiske effekter. PAH i Langerak kommer både fra petrogene såvel som

pyrogene kilder. Den petrogene komponent var relativt størst på MSS 9, stationen tættest på Aalborg Havn.

DEHP og nonylphenol i sedimentet i Langerak var ensartet fordelt på de tre stationer og ser hermed ud til at tilføres via vandløb og atmosfærisk deposition. Der findes ingen grænseværdier for de pågældende stoffer.

Der var høje koncentrationer af organotinforbindelser i organismer og sediment. Koncentrationerne overskrider langt den grænse, hvor biologiske effekter må forventes. Forureningen må henføres til den afsmitning, der finder sted fra skibstrafik i Limfjorden. Særligt koncentrationen af TBT i sediment er meget høj, også når man sammenligner med koncentrationer fundet andre steder i Danmark. Koncentrationerne fundet i blåmuslignerne er til gengæld ikke markant høje, når man sammenligner med andre lokaliteter. Dette tilsyneladende misforhold kan måske forklares ved, at de to prøvetyper ikke er udtaget på præcis den samme position. Muslignerne blev indsamlet på mere sandet sediment på de lavvandede områder tæt på kysten, mens sedimentprøverne blev indsamlet på dybt vand i sejl/strøm-renden. Der var ingen muslinger, der hvor sedimentprøverne blev taget.

Selv om der kun er tale om få monitoringsdata fra tre lokaliteter og over en 4-5 års periode, peger de ensartede registreringer af hyppighed og graden af udvikling af imposex hos dværgkonk på, at strækningen af Limfjorden mellem Aggersund og Hals i højere eller mindre grad er påvirket af TBT. Da der er tale om et internationalt problem, er det imidlertid ikke muligt lokalt at anbefale tiltag til nedbringe tilførslen af TBT. Brugen af TBT skal være udfaset i 2008 og hermed skulle problemet aftage. Det kan dog tage tid inden man ser markante effekter af dette, da TBT har en halveringstid på flere år i sedimentet. Fra laboratorieforsøg med iltet sediment er der registreret halveringstider på 16-23 måneder for TBT. Estimerer man halveringstiden ud fra dybdeprofiler i sedimentkerner, ligger den fra 2 til 15 år. Nedbrydningen er endnu langsommere (halveringstid > 10 år) under iltfrie forhold (Batley, 1996 og Stewart & de Mora 1990 citeret i Miljøstyrelsen, 2003).

Undersøgelser af bundfaunaen i Langerak i 2003 tyder på, at bundfaunaen er meget sparsom på dybere vand dvs. i strømrenden i Langerak. Der er aldrig blevet registreret iltsvind i Langerak, så dårlige iltforhold kan ikke være forklaringen på det lave antal bunddyr.

Ud fra undersøgelserne af forskellige grupper af miljøskadelige stoffer og tungmetaller beskrevet ovenfor er TBT det stof, der alene optræder i så markant høje koncentrationer, at det kan forventes at være årsag til skadelige effekter på dyrelivet. En række andre stofgrupper findes i koncentrationer, hvor de ifølge internationale grænseværdier kan forventes at give anledning til skadelige effekter. Det drejer sig om PCB, enkelte PAH-forbindelser samt tungmetaller. Niveauerne af disse stoffer er imidlertid ikke så høje i forhold til grænseværdierne, som tilfældet er for TBT. For de andre miljøfarlige stoffer, er der heller ikke tale om massive overskridelser på alle stationer, som kan forklare det sparsomme dyreliv på dybt vand. Negative synergi effekter stofferne imellem kan imidlertid ikke udelukkes.

I en undersøgelse fra 2001 blev frekvensen af deformiteter hos ålekvabbeyngel analyseret på to stationer i Langerak, ved Aalborg og ved Egense (Strand, 2003). Misdannelser hos ålekvabbeyngel kan bl.a. skyldes eksponering for en række

miljøfarlige stoffer og tungmetaller, og en sådan undersøgelse kan således være med til at belyse om disse stoffer er skadelige for dyrelivet i området. TBT så i Strands undersøgelse ikke ud til at være væsentlig for udviklingen af deformiteter hos ålekvabbeyngel, mens tilstedeværelsen af andre stoffer såsom PCB og bly så ud til at være vigtigere. Ålekvabbeynglerne fanget nær Aalborg havde relativt høje koncentrationer af TBT i leveren (304 ng Sn/g vv), hvilket stemmer godt overens med de høje TBT koncentrationer i sedimentet fundet i forbindelse med NOVA 2003. Frekvensen af misdannede unger var imidlertid meget lav på begge stationer. Hos ålekvabbeynglen så man altså ingen tegn på skadelige biologiske effekter af miljøfarlige stoffer og tungmetaller i Langerak.

4.3.2 Målsætning

I regionplanen for Limfjorden er der ikke fastlagt en specifik målsætning for de undersøgte miljøskadelige stoffer i vand, sediment eller havlevende dyr. Det undersøgte fjordafsnit er imidlertid udlagt med en basismålsætning der skal sikre *"en vandkvalitet, der medfører, at dyre- og plantelivet kun i begrænset omfang er påvirket af menneskelig aktivitet"* (retningslinie 6.3.1, Nordjyllands Amtsråd, 2001). Særligt på stationen tættest på Aalborg overskrides internationale grænseværdier for en række stoffer: flere PAH forbindelser, PCB, TBT og tungmetaller. Endvidere er TBT koncentrationerne i sedimentet meget høje i forhold til internationale grænseværdier. For TBTs vedkommende har man desuden gennem hele NOVA-perioden 1998-2003 registreret at TBT-forureningen har forårsaget fysiologiske ændringer i form af kønsforstyrrelser hos dværgkonk.

Alene vurderet ud fra niveauerne af miljøskadelige stoffer i fjorden kan man derfor konkludere, at Regionplanens målsætning ikke er opfyldt for den undersøgte del af Limfjorden mellem Aggersund og Hals, mest tydeligt på strækningen fra Aalborg til Hals.

Referencer.

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, Nr. 19, 2003. Vurdering af udvaskning fra havnesedimenter under forskellige redox-forhold. Lizzi Andersen, Jesper Holm, Kim Broholm, Olaf W. Asmussen og Susanne Klem

Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet.

OSPAR Commission (2000). Quality Status Report 2000. Region II – Greater North Sea. OSPAR Commission, London, pp. 136 + XIII

Limfjords komiteen (1984). Tungmetaller i Limfjorden 1982. 1. Kviksølv. Udarbejdet af J.E. Lyngby og H. Brix, pp. 97 + bilag

Limfjords komiteen (1984). Tungmetaller i Limfjorden 1982. 2. Cadmium. Udarbejdet af J.E. Lyngby og H. Brix, pp. 97 + bilag

Limfjords komiteen (1984). Tungmetaller i Limfjorden 1982. 3. Kobber. Udarbejdet af J.E. Lyngby og H. Brix, pp. 97 + bilag

Limfjords komiteen (1984). Tungmetaller i Limfjorden 1982. 4. Bly. Udarbejdet af J.E. Lyngby og H. Brix, pp. 97 + bilag

Limfjords komiteen (1984). Tungmetaller i Limfjorden 1982. 6. Zink. Udarbejdet af J.E. Lyngby og H. Brix, pp. 94 + bilag

Nordjyllands Amtsråd (2001). Regionplan 2001. pp. 260

Frederiksen (1994): Sedimentundersøgelser i Limfjorden 1988-1991. Rapport udarbejdet af Bio/consult for Limfjordssamarbejdet v/Viborg Amt.

SFT (1997). Klassificering av Miljøkvalitet i fjorder og kyst farvann. Statens Forureningstilsyn (SFT), Vejledning nr. 97:03, Oslo, Norge

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, Ph.D. thesis December 2003, 94 pp.

Vikelsøe, J., Fauser, P., Sørensen, P.B. & Carlsen, L. (NERI Technical Report No. 339, 2001). Phthalates and nonylphenols in Roskilde Fjord. A field study and mathematical modelling of transport and fate in water and sediment. The aquatic environment. 106 pp.