

DE-2189

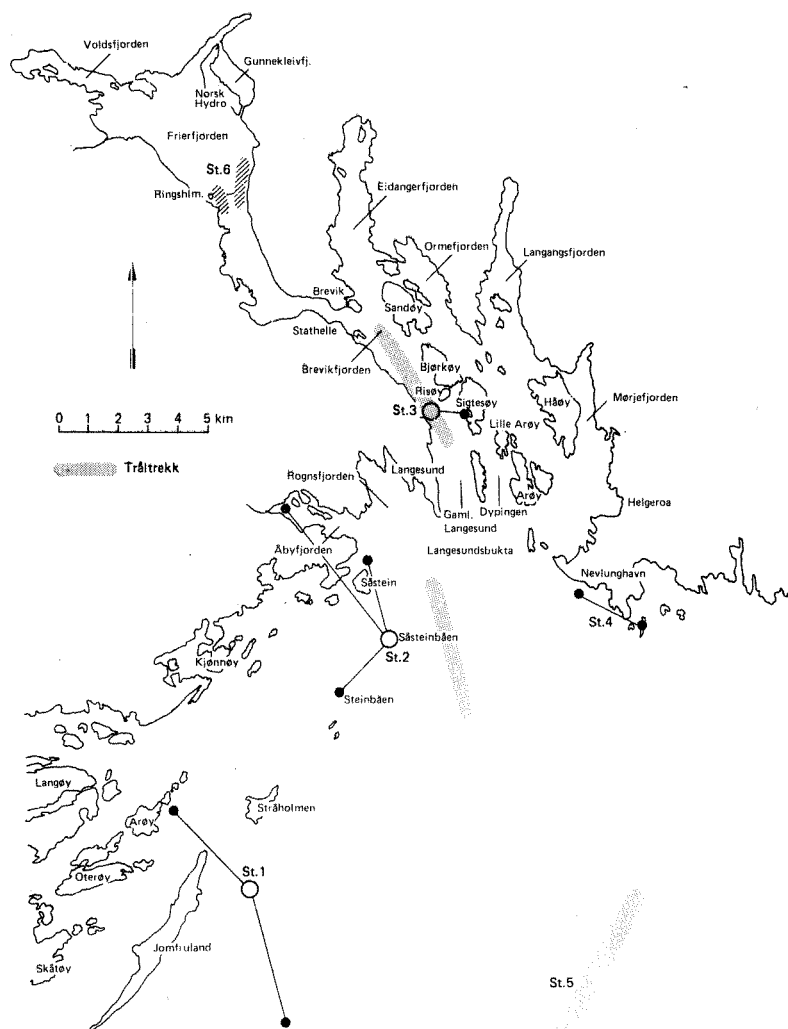
O-87083

Undersøkelse av klorerte dioksiner og dibenzofuraner
i fisk, skaldyr og sedimenter fra

Frierfjorden

med tilgrensede områder

1987 - 1988



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Hovedkontor

Postboks 33, Blindern
0313 Oslo 3

Telefon (02) 23 52 80

Telefax (02) 39 41 29

Sørlandsavdelingen

Grooseveien 36
4890 Grimstad

Telefon (041) 43 033

Telefax (041) 42 709

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad

Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen

Brevikven 5
5035 Bergen - Sandviken

Telefon (05) 95 17 00

Telefax (05) 25 78 90

Prosjektnr.:

O-87083

Undernummer:

Løpenummer:

2189

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:

Undersøkelse av klorerte dioksiner og dibenzofuraner i fisk, skaldyr og sedimenter fra Frierfjorden og tilgrensende områder 1987 - 1988.

Dato:

1/12 1988.

Prosjektnummer:

87083

Forfatter (e):

Jon Knutzen (NIVA)
Michael Oehme (NILU)

Faggruppe:

Marinøkologisk

Geografisk område:

Telemark.

Antall sider (inkl. bilag):

143

Oppdragsgiver:

Hydro Porsgrunn.

Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):

Ekstrakt:

Meget høyt innhold av klorerte dioksiner og dibenzofuraner fra Hydro Porsgrunns magnesiumfabrikk er påvist i fisk, krabbe, reker og blåskjell fra Frierfjorden og Brevikfjorden. Særlig høyt dioksininnhold er funnet i lever av torsk og i skallinnmat av krabbe fra Frierfjorden. Konsentrasjonene var tydelig avtagende med økende avstand fra utslippet, men markert forhøyede verdier ble også registrert i enkelte organismer (krabbe, torskelever, ål, blåskjell) fra munningen av Langesundsbukta og flere km nedover Telemarkskysten. Begrensninger i bruk av fisk og krabbe til mat er anbefalt av Statens Næringsmiddeltilsyn, og pålegg om 95% reduksjon i utslipp innen 1/6 1990 og videre nedtrapping er gitt av Statens forurensningstilsyn. Utviklingen planlegges fulgt ved nye studier og overvåking, bl.a. for å klarlegge betydningen av dioksinforurensede sedimenter.

4 emneord, norske:

1. Klorerte dioksiner
2. Klorerte dibenzofuraner
3. Klorerte hydrokarboner
4. Marin økologi
Miljøgifter
Industriforurensning

4 emneord, engelske:

- 1Chlorinated dioxins
- 2Chlorinated dibenzofurans
- 3Chlorinated hydrocarbons
- 4Marine ecology
Micro pollutants
Industrial contaminants

Prosjektleder:

Jon Knutzen.

For administrasjonen:

Tor Bokn.

ISBN - 82-577-1477-1

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

0-87083

Undersøkelse av klorerte dioksiner og
dibenzofuraner i fisk, skaldyr og
sedimenter fra Frierfjorden med til-
grensende områder 1987 - 1988.

Oslo, 1/12-88.

Prosjektleder: Jon Knutzen
Medarbeidere : Michael Oehme, NILU
Kari Martinsen, SI
Elisabeth Økland, Veterinær-
instituttet
Sigbjørn Andersen
Birger Bjerkeng
Brage Rygg

I N N H O L D

	SIDE
FORORD	2
1. FORMÅL - KONKLUSJONER - TILRÅDINGER	3
2. BAKGRUNN OG FORMÅL	7
3. GENERELT OM KLORETE DIOKSINER OG DIBENZOFURANER	9
4. UTSLIPP FRA HYDRO PORSGRUNNS MAGNESIUMFABRIKK	16
5. MATERIALE OG METODER	21
6. DIOKSININNHOLD I ORGANISMER	27
6.1. Fisk	27
6.2. Krabbe, reke og blåskjell	32
7. SAMMENHENG MELLOM DIOKSINER OG ANDRE KLORETE HYDROKARBONER	38
7.1. Parvis korrelasjon	39
7.2. Multippel regresjon på log-transformerte variable	40
7.3. Prinsippal komponent analyse	42
8. ORIENTERENDE SEDIMENTANALYSE	44
8.1. Fordeling av dioksiner i og utenfor Frierfjorden	44
8.2. Sammenheng med øvrige klorete hydrokarboner	50
9. KONSEKVENSER OG VURDERINGER	51
9.1. Utnyttelse av fisk og skaldyr	51
9.2. Risiko for økologisk skade	52
9.3. Dioksinprofiler - andre kilder?	57
9.3.1. Generelt	57
9.3.2. Dioksinprofiler i Frierfjorden og til- grensende områder	59
9.3.3. Profilvariasjon mellom vev og mellom økologisk beslektede arter	73
9.4. Fremtidsutsikter	77

10. OPPSUMMERENDE KOMMENTARER - VIDERE ARBEID	80
11. SPØRSMÅL AV GENERELL BETYDNING FOR BEDØMMELSE AV DIOKSINPROBLEMER	85
LITTERATUR	88
VEDLEGG 1 - METODIKK FOR ANALYSE AV POLYKLORETE DIBENZODIOKSINER OG DIBENZOFURANER	101
VEDLEGG 2 - RESULTATER AV DIOKSINANALYSER I AVLØPSVANN 1988 (BLANDPRØVER UKE 11-14, UKE 15-18, UKE 21-22)	104
VEDLEGG 3 - RÅDATA FOR ANALYSER AV PCDD/PCDF I ORGANISMER	109
VEDLEGG 4 - RÅDATA FRA DIOKSINANALYSER I SEDIMENTER	136
VEDLEGG 5 - BEREGNING AV DIOKSINUTSLIPP TIL VANN	141

FORORD

Oppdragsgiver for denne undersøkelse er Hydro Porsgrunn (brev av 6/7 1987).

Hovedkontakt hos oppdragsgiver har vært Trond Gulbrandsen, som sammen med andre medarbeidere ved Hydro har skaffet til veie opplysninger som produksjonsprosess og avløpsforhold ved magnesiumfabrikken, og dessuten vært medvirkende ved utformingen av undersøkelsesopplegget.

Innsamling av prøver har vesentlig vært ved lokale fiskere tilknyttet Langesundsdistriktets Fiskarlag. Hovedkontakt her har vært sekretær i fiskarlaget, Åsmund Vinje. Han og hans kolleger takkes for samarbeidet.

Dioksinanalysene er utført ved NILU under ledelse av Michael Oehme.

Øvrige klorerte hydrokarboner er analysert ved Veterinærinstituttet (fisk, ansv. Elisabeth Økland) og ved SI (sedimenter, ansv. Kari Martinsen).

Gunnar Norheim, Veterinærinstituttet og Rune Bergstrøm, Fylkesmannen i Telemark, Miljøvernavdelingen, takkes for henholdsvis opplysninger om analyser av fugleegg og bestandsundersøkelser av sjøfugl o.a.

Ved NIVA har Sigbjørn Andersen hatt ansvaret for opparbeidelsen av de biologiske prøvene. Birger Bjerkeng har stått for den statistiske analysen av sammenhengen mellom dioksiner og andre klorerte hydrokarboner i fisk og gitt det skriftlige underlaget til kap. 7. Brage Rygg har ledet innsamlingen av sedimentprøver og gitt opplysninger om disse.

Oslo, januar 1989.

Jon Knutzen.

1. FORMÅL - KONKLUSJONER - TILRÅDINGER.

- I Den foreliggende undersøkelse om effektene av dioksinutslipp fra Hydro Porsgrunn har hatt som formål å tilveiebringe underlag for miljøvernmyndighetenes og helsemyndighetenes beslutninger vedrørende dioksinforurensningen i Frierfjorden og tilstøtende områder (fig. 2-4).

I dette ligger bl.a. opplysninger om:

- avløpsvannets sammensetning ("dioksinprofil" - tabell 3) - nivåer av dioksiner i fisk og skaldyr - stoffenes spredning utenfor Frierfjorden - referansedata for fremtidig overvåking.

Det er også gjort en foreløpig vurdering av sannsynligheten for økologiske skader, forventet utvikling på grunnlag av forurensningsmyndighetenes krav om minskning i utslippene, mulighetene for andre kilder og hvilket behov det er for ytterligere undersøkelser.

- II Avløpsvannet fra magnesiumfabrikken representerer en belastning på ca. 500 g/år med 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter (tabell 3). 2,3,7,8-forbindelser av hekso- og heptaklor- dibenzofuraner utgjør ca. 75% av det samlede giftighetspotensial (med forbehold for andelen av en mindre farlig forbindelse som ikke har latt skille ut ved analysene). 500 g/år er et meget stort utslipp i verdensmålestokk og f.eks. av samme størrelsesorden som de samlede utslipp i Sverige.

- III Det er funnet meget høye konsentrasjoner av polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner (PCDD/PCDF) i torsk, skrubbe og krabbe fra Frierfjorden (tabell 4,6), spesielt i lever av torsk (tabell 4.). Målt som ekvivalenter av 2, 3, 7, 7-TCDD (det giftigste av stoffene) representerer disse nivåene overkonsentrasjoner i torsk av størrelsesordenen 100-300 ganger, sannsynligvis mer i skrubbeflyndre. (Forbehold må tas for utilstrekkelig definert "bakgrunnsnivå", som er grunnlaget for den anslåtte overkonsentrasjon).

Innholdet av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter i skallinnmat av krabbe var meget høyt (tabell 6), men den relative forurensningsgrad var tilsynelatende ikke like høy som i torsk. Overkonsentrasjonene, i materialet fra Frierfjorden, målt i forhold til krabber fra den svenske vestkysten, var ikke mer enn

ca. 20-30 ganger. Det gjenstår å se om dette høye bakgrunnsnivået også er representativt for de deler av den norske Skagerrakkysten som ikke influeres av punktkilder.

- IV Også fisk og skalldyr utenfor Frierfjorden (Brevikfjorden, Langesundsbukta, videre nedover Telemarkskysten) hadde markert forhøyet dioksininnhold, men tydelig avtagende med økende avstand fra utslippet (fig. 5, 6).

Dioksinutslippet fra magnesiumfabrikken lot seg i fisk og blåskjell i hvert fall spore ned til Jomfruland (vel 30 km fra utslippet).

- V Ved statistisk analyse av mulig sammenheng mellom dioksiner og hovedkomponentene av klorerte hydrokarboner i magnesiumfabrikkenes utslipp, er det funnet en sterk korrelasjon mellom 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter og heksaklorbenzen/oktaklorstyren i torskelever (fig. 7). Relasjonen er imidlertid meget usikker pga. få data.

- VI De orienterende sedimentanalysene bekreftet dioksinspredningen utover Brevikterskelen (fig. 8). Anslagsmessige og helt foreløpige beregninger tydet på at bare en liten del av de dioksinene som har vært sluppet ut i Frierfjorden gjenfinnes i bunnavleiringene.

- VII Konsekvensene av disse registreringer er sterke begrensninger på utnyttelse av fisk og skalldyr for området Frierfjorden - Langesundsbukta. Om tilrådingene fra Statens Næringsmiddeltilsyn om begrenset inntak av krabbe og fisk vises til kap. 9.1.

- VIII Tidligere og nåværende økologiske skader som direkte følge av dioksinutslippene lar seg ikke konkretisere. De mest åpenbare forurensningseffekter på Frierfjordens dyre- og planteliv synes for størstedelen tilstrekkelig forklart ved råttent eller oksygenfattig bunnvann og effekter av overgjødning/nedslamning på grunnere vann. Det er imidlertid også sannsynlig at virkning av forskjellige giftige stoffer bidrar til fjordens forringede bløtbunnsfauna i de aerobe deler av vannmassen. Imidlertid lar det seg ikke gjøre å angi en klar "skyldfordeling" mellom mange forskjellige giftige stoffer.

På bakgrunn av dioksins særskilt sterke giftvirkning, og foreliggende opplysninger fra Frierfjorden og amerikanske

dioksinforurensede vannforekomster, er det likevel sannsynliggjort teoretisk at både fisk, sjøfugl, mink og fiskeetende pattedyr i hvert fall har vært utsatt for kritisk sterk belastning tidligere, dvs. før utslippene av målte klorerte hydrokarboner fra magnesiumfabrikken ble redusert med ca. 90% i 1975-76. Skadelige konsentrasjoner, særlig i næringen for sjøfugl og fiskeetende pattedyr kan fortsatt ikke utelukkes. Sikrere vurderingsgrunnlag for dette kan bare fås gjennom biotester og analyse av fugleegg.

- IX Analysene av dioksinprofiler i forskjellig type prøvemateriale fra Frierfjorden og området utenfor gir ikke grunnlag for å ha noen konkret mening om mulige andre kilder av betydning for de observerte dioksinnivåer (kap. 9.3.). Med enkelte unntak var det stor grad av samsvar mellom avløpsvannets sammensetning og det som ble funnet i sedimenter og organismer. Imidlertid var det særlig i krabber vitnesbyrd om et betenkelig høyt bakgrunnsnivå i Ytre Oslofjord, foruten at organismer generelt viste en relativ overrepresentasjon av forbindelser med 4 og 5 kloratomer jevnført med avløpsvann. Dette tolkes mest sannsynlig som en selektiv anrikning.
- X Dioksinutslippene til Frierfjorden bør så hurtig som mulig reduseres fra dagens nivå på ca. 500 g 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter pr. år til 25 g/år eller mindre. SFT's pålegg om reduserte utslipp forutsetter at maksimum 25 g/år skal være nådd innen 1/6 1990, samt minskes ytterligere (kap. 4).

Ut fra erfaringene etter den tidligere 90% reduksjonen i vannutslippene av klorerte hydrokarboner og informasjonen om dioksinenes halveringstid i fisk, er det grunn til å anta at reduksjonen fra 500 til 25 g/år vil gi gunstige effekter i løpet av noen måneder. Det er imidlertid flere usikkerheter forbundet ved denne vurderingen. Bl.a. har antatt betydelig redusert belastning i en av de store amerikanske innsjøer vist årelangt etterslep i form av høyt dioksininnhold i fugleegg.

Gevinstene ved de ytterligere reduksjonene av utslippene til under 25 g/år lar seg ikke konkretisere. Spørsmålet krever omfattende teoretiske og praktiske studier, bl.a. en modell for dioksinenes lagring, omsetning og transport i Frierfjorden, dertil studier av dioksins mobilisering fra sedimenter og opptak i organismer (kap. 10). I denne sammenheng må også betydningen av Gunnekleivfjordens sedimenter vurderes.

- XI Overvåking av dioksinforurensningen i Frierfjorden bør fortsette med henblikk på dels å skaffe ytterligere informasjoner av betydning for helsemyndighetenes vurdering av situasjonen, dels for å få ytterligere referansemateriale før utslippsreduksjoner. (Et mer omfattende program for analyser av krabber, som også inkluderer steder lenger nedover Sørlandskysten er i gang. Dette antas å dekke en betydelig del av helsemyndighetenes informasjonsbehov sammen med en del avtalte tilleggsanalyser av reker og fisk.) I tillegg bør det gjøres noen orienterende analyser av fet pelagisk fisk (sild, makrell, laks) fra de mest belastede områder (Frierfjorden, Brevikfjorden).

Det er essensielt for vurdering av situasjonen å skaffe til veie data som muliggjør et pålitelig estimat av "bakgrunnsverdier" i spiselige organismer med forskjellig levevis og fettinnhold.

Med henblikk på å få en bedre vurdering av situasjonen for sjøfugl, bør tilgjengelige data for bestandsregistreringer (ved Miljøvern avdelingen hos Fylkesmannen i Telemark) gjennomgås og sjøfuglegg analyseres. Historiske opplysninger mht. bestandsutvikling hos mink, oter og sel bør også søkes dokumentert. Videre bør analyser av fugleegg, selspekk og foringsforsøk med mink inngå i fremtidige undersøkelser. Dette er ønskelig for å kunne bedømme oppkonsentrering langs næringskjeder og økologiske konsekvenser.

Dose/respons sammenhenger hos mennesker er det sparsomt med eksakt viten om. Epidemiologisk undersøkelse av utsatte befolkningsgrupper (storspisere av fisk) må - om mulig å gjennomføre - antas å ha internasjonal interesse. Et nødvendig underlag for beregning av doser kan skaffes ved å analysere eldre fiskeprøver, som finnes lagret fra 1975 på Veterinærinstituttet.

Bortsett fra en rekke kontrolloppgaver (kap. 10), nødvendig overvåking og supplerende registreringer bl.a. av "bakgrunnsnivåer", er det ønskelig å få lagt om innsatsen i retning av mer problemorienterte studier. Foruten den nevnte modell for transport/omsetning av dioksiner og foringsforsøk, siktes det her bl.a. til spørsmålet om sammenheng mellom avløpsvannets hovedkomponenter og PCDD/PCDF og biotester av giftvirkning overfor akvatisk organismer (se nærmere kap. 10). Særlig viktig vil det være med studier rettet mot å belyse forurensede sedimenters fremtidige rolle.

2. BAKGRUNN OG FORMÅL.

I 1986 fikk Hydro Porsgrunn analysert innholdet av klorerte dibenzofuraner og dioksiner i avløpsvannet fra magnesiumfabrikken på Herøya. Etter konstatering av høyt PCDD/PCDF-innhold i avløpsvannet, tok bedriften så initiativ til å få analysert fisk, som også viste stor forekomst av disse stoffene. Også senere avløpsvannanalyser viste meget store tilførsler. (Oehme et al, 1988 a). Målt i ekvivalenter (Nordisk modell) av 2, 3, 7, 8-tetraklordibenzo-p-dioksin (2, 3, 7 8-TCDD) dreier det seg om størrelsesordenen 500 g pr. år (kap. 4 , vedlegg 2 og 5). Til sammenligning er det beregnet/anslått at samlede årlige utslipp til luft og vann i Sverige summerer seg til omkring 400-700 g (ref. SNI, 1987).

Hovedformålet med undersøkelsene i fjordområdene i 1987-88 har vært å tilveiebringe vurderings- og beslutningsunderlag for helse- og miljøvernmyndigheter. Mer konkret er det tatt sikte på å få data om dioksininnholdet i spiselige organismer samlet i forskjellig avstand fra utslippet.

Disse data har gitt grunnlag for å sammenligne eksponeringen som mennesker er utsatt for via mat med grenseverdier for tolerabel totalbelastning. Denne er definert som tolerabelt ukentlig - livslangt - inntak/opptak av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter og satt til 0 - 35 pg/kg kroppsvekt eller maksimum 2.450 pg pr. uke for en person på 70 kg (Nordisk dioxinriskbedømming, 1988, brev av 14/9-88 fra Statens Næringsmiddeltilsyn til Statens institutt for folkehelse og Statens forurensningstilsyn).

De foreløpige anbefalingene om begrensninger i bruk av fisk og skalldyr fra Frierfjorden og tilstøtende områder (brev av 14/9-88 fra Statens Næringsmiddeltilsyn) er gjengitt i kap. 9.1.

I tillegg til å være underlag for beslutninger om tiltak, har undersøkelsene tilsiktet å gi:

- informasjon om dioksinenes spredning utenfor Frierfjorden.
- referansedata for å følge utviklingen bl.a. med henblikk på effekter av redusert belastning.
- orienterende data om dioksiner i sedimenter (konsentrasjoner, lager i øvre sedimentlag).

- innledende belysning av sammenhengen mellom forekomsten av dioksiner og utslippets hovedkomponenter i ulike typer av materiale.

Spørsmålet om skader på fjordens organismsamfunn, sjøfugl og fiskeetende pattedyr har bare kunnet gis en innledende behandling (kap. 9.2.), dels fordi kunnskapene om dioksinenes virkning i naturen er sparsomme og dels pga. samtidig tilstedeværelse av andre forurensninger, både i Frierfjorden og i andre dioksinresipienter.

3. GENERELT OM KLORETE DIOKSINER OG DIBENZOFURANER.

Samlebetegnelse dioksiner eller klorerte dioksiner omfatter de klorerte forbindelsene av dibenzo-p-dioksiner og dibenzofuraner (fig. 1), i alt 75 klorerte dioksiner (PCDD = polyklorerte dibenzo-p-dioksiner) og 135 klorerte dibenzofuraner (PCDF = polyklorerte dibenzofuraner). Forskjellen mellom dem beror på antall og plassering av kloratomer i de to basismolekylene. I fig. 1 er vist strukturformelen for et eksempel fra hver av gruppene sammen med 10-CB (dekaklorbifenylyl), HCB (heksaklorbenzen) og OCS (octaklorstyren).

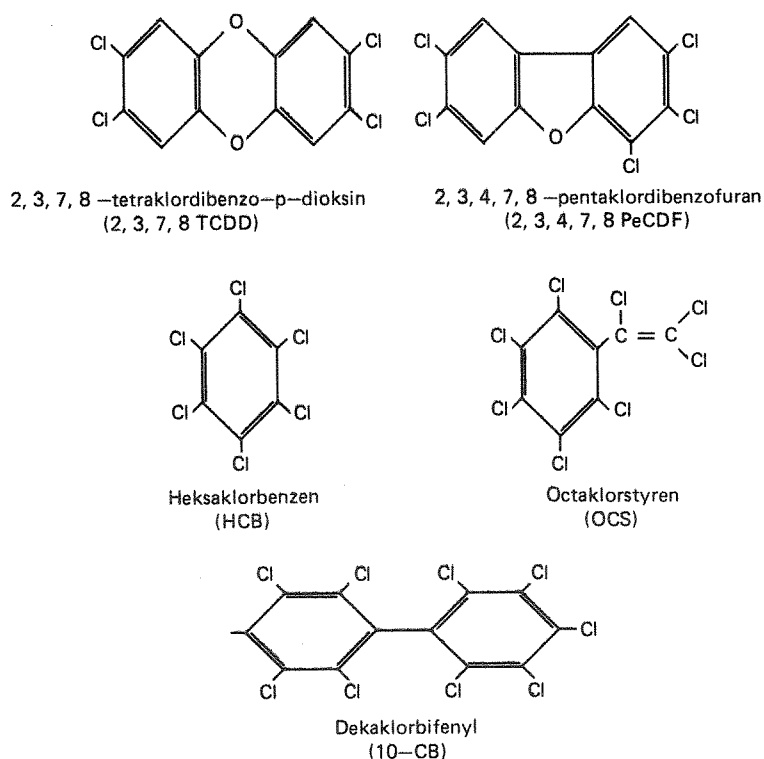


Fig. 1. Eksempler på klorerte dioksiner og dibenzofuraner sammen med hovedkomponentene av klorerte hydrokarboner i avløpsvann fra Hydro Porsgrunns magnesiumfabrikk.

Blant de viktigste kildene for klorerte dioksiner er søppelforbrenning (klorholdige plastartikler), biltrafikk (pga. klorholdige tilsetningsstoffer i blyholdig bensin), klorbleking av cellulose og smelteverk basert på skrapmetall (plastmateriale tilstede sammen med metallene). For en nærmere redegjørelse om kilder kan bl.a. henvises til EPS/Canada (1985), NCASI (1987), Nordisk dioxinriskbedømming (1988) og Oehme (1988). Se også EPA (1987 a) om bl.a. forurensning med dioksin i klorerte fenoler og avledede pesticider.

I prinsippet synes det å foreligge mulighet for dannelse av små mengder dioksiner i mange typer av situasjoner med ufullstendig

forbrenning av organisk materiale når det er klor tilstede. Det må derfor regnes med et visst naturlig - men meget lavt - bakgrunnsnivå. Spørsmålet kan imidlertid ikke anses definitivt avgjort (se nærmere i kap. 11).

Polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner er meget lite løselig i vann, i den grad at løseligheten har vært problematisk å få målt, og nokså forskjellige tall angis. Mest undersøkt er 2, 3, 7, 8-TCDD (2, 3, 7, 8-tetraklorodibenzo-p-dioksin) - den giftigste av substansene. Tabell 1 gir eksempler på løselighetsdata for PCDD/PCDF, jevnført med noen hovedkomponenter i utslippene til Frierfjorden og PCB-eksempler. Det ses av tabellen at løseligheten stort sett avtar med økende kloreringsgrad (kfr. flere eks. hos Doucette og Andren, 1988, Gobas et al., 1988, Shiu et al., 1988), men dette modifiseres av kloratomenes plassering.

Tabell 1 gir også talleksempler for fordelingskoeffisienten N-oktanol: vann ($\log K_{ow}$) for disse stoffene. $\log K_{ow}$ gir et uttrykk for stoffenes fettløselighet og har for en rekke tungt nedbrytbare syntetiske organiske forbindelser vist god sammenheng med stoffenes biokonsentrasjonsfaktor (BKF), dvs. forholdet mellom konsentrasjon i henholdsvis organisme og det omgivende vannet. (Ernst 1980, Gossett et al. 1983). Imidlertid er denne sammenhengen både avhengig av næringens andel av inntaket og molekylstrukturen til vedkommende stoff (Muir et al 1985 a). I studier med PCDD og PCDF har både kloratomenes antall og plassering vist seg å være av betydning (Kuehl et al. 1986, Opperhuizen et al. 1986). For klorerte dioksiner og dibenzofuraner er det således mindre god sammenheng mellom BKF og $\log K_{ow}$ (Adams et al, 1986, Gobas et al, 1986).

Sammenlignet med øvrige kjente klorerte hydrokarboner ses av tabell 1 at tetra- og mer høyklorerte PCDD/PCDF er betydelig mindre løselige enn PCB og HCB og har høyere K_{ow} . Dekaklorbifenyl er det av stoffene i magnesiumfabrikkens utslipp som har lignende lav løselighet som dioksinene.

Tabell 1. Fysikalsk/kjemiske egenskaper hos utvalgte klorerte dioksiner og andre hovedkomponenter i utslippene til Frierfjorden, sammenlignet med diverse PCB. MV=molekylvekt (beregnet her, avrundet), L=løselighet i vann, µg/l (delvis omregnet fra molbasis), Log K_{ow}=fordelingskoeffisient, n-oktanol: vann.

	MV	L, µg/l	Log K _{ow}	Ref./komment.
1,2,3,4-TCDD	322	~ 0,1 - 1		Hhv. ved 4 og 40°C, Doucette og Andren 1988.
2,3,7,8-TCDD	322	0,008 0,013- 0,019	6,8	Gobas et al. 1988. Adams & Blaine 1986. Marple et al 1986.
1,2,3,4,7-PeCDD	357		6,64 (6,2-8,9)	Ref. i NCASI 1987
1,2,3,4,7,8-HxCDD	391	0,004	7,4	Gobas et al 1988.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425	0,0024	7,8	Gobas et al 1988. Ref. i Shiu et al., 1988
OCDD	460	~ 0,0003 < 0,0001	8,0	Ref. i Shiu et al., 1988 40°C, Doucette og Andren 1988 25°C, ref. i Doucette og Andren
2,8-DCDF	237	0,00007 15	8,2 8,2	Gobas et al 1988 Shiu et al., 1988 25°C, Doucette og Andren, 1988
OCDF	444	~ 0,004 ~ 0,001		40°C Doucette og Andren 1988 25°C, ref. i Doucette og Andren.
Heksaklorbenzen	285	~ 3,4/7,9	6,18 5,2 - 6,53	Neely et al 1974 Ref. i Mill og Haag. 1986/MARC 1987
Oktaklorstyren	372		6,26	Beregnet etter Kuehl et al 1981
Dekaklorbifenyyl	499	~ 0,007 0,015	8,3	Ref. i Doucette og Andren 1988. Ref. i Gobas et al., 1988
Div. PCB (4 -6 klor)	292-361	~ 1-180	5,2 - 6,7	Chou og Griffin 1986

Bl.a. pga., den lave vannløseligheten har det vært vanskelig å få tallfestet bioakkumuleringen i form av biokonsentrasjonsfaktorer, dvs. forholdet mellom konsentrasjonen i vedkommende organisme og vann. For 2, 3, 7,8-TCDD og regnbueørret angir Mehrle et al (1988) ca. 20.000-29.000 og ca. 37.000-39.000, henholdsvis målt etter 28 dagers eksponering og bereget metning ved likevekt ut fra eksperimentresultatene. Dette er vesentlig lavere enn teoretisk ut fra løseligheten, (se også Travis og Hattemer-Frey, 1987), men til dels høyere enn rapportert av andre (Adams et al, 1986, referanser hos Muir et al, 1985 c).

Akkumuleringsstudier i fisk med andre høyklorerte dioksiner har vist lave til moderate biokonsentrasjonsfaktorer (Muir et al 1985 c), særlig de fullklorerte forbindelsene (OCDD og OCDF, oktaklordibenzo-p-dioksin og tilsvarende dibenzofuran).

Den lave vannløseligheten medfører også utpreget tendens til å adsoberes til partikler (Young, 1983, Hallet og Brooksbank, 1986, se også Kuehl et al. 1987).

I utgangspunktet er derfor PCDD/PCDF sterkt bundet til sedimenter. Imidlertid er det også klart at dioksinene er tilgjengelige fra sedimentene, dvs. at de tas opp i dyr som har kontakt med bunnen (se f.eks. Muir et al, 1985 b).

PCDD synes generelt å være lite nedbrytbare ved sopp og bakterier (NRCC 1981). Med mindre de utsettes for sollys og fordampning må PCDD/PCDF antas å ha lang oppholdstid (årevis) i jord og sedimenter (kfr. bl.a. Young, 1983, Matsumura et al, 1983, Hutzinger et al, 1985 og ref. hos Eisler, 1986,). Bestandigheten av de enkelte forbindelsene vil variere med antall og plassering av kloratomene (generelt økende med antall kloratomer). OCDD synes således særlig bestandig - kfr. bl.a. Czuczwa og Hites, 1985 og 1986 a,b). Nedbrytning ved en del av bølgelengdene i sollys (ca. 300-330 nm) er f.eks. vist av Koshioka et al., (1988).

Affiniteten til fettholdig vev og lav omsettelighet gjør at det på samme måte som for andre persistente klororganiske stoffer er risiko for bioakkumulering. Effektiv absorpsjon i tarmen, ofte 50-90% for 2,3,7,8-TCDD i forskjellige pattedyr ifølge arbeider referert i NRCC (1981), Ahlborg og Viktorin (1987) og Nordisk Dioxinbedømming (1988). gjør at oppkonsentrering langs akvatiske næringskjeder til fiskeetende fugl og pattedyr må forventes. Også hos mennesker er absorpsjonen av 2, 3, 7, 8- TCDD funnet å være nær 90% (Poigner og Schlatter, 1986).

Absorpsjonseffektiviteten varierer med mediet som dioksinene er knyttet til, således hos gnagere lavere fra forurenset jord enn fra mat (ref. i Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988).

Studier av omsetning og utskillelse i ulike fisk og hvirveldyr har gitt forskjellige resultater og viser både variasjon med art og stoff. For fisk rapporteres halveringstider for 2, 3, 7, 8-TCDD fra størrelsesordenen 14 dager (Adams et al., 1986, Mehrle et al, 1988) i eksperimentelle undersøkelser, derimot > 300 dager i en karpfisk som var naturlig belastet (Kuehl et al. 1986).

I en oversiktsartikkel av Niimi (1987) angis halveringstider i fisk for flere klorerte dioksiner til fra 2 til vel 100 dager, delvis (ikke konsekvent) høyest for tetraforbindelser, men ellers uten noen markert tendens til økning med kloreringsgrad. Ved de enda fåtalligere undersøkelser av PCDF er funnet halveringstider på 2 - 12 dager. Av særlig interesse er at dette representerer vesentlig kortere halveringstid enn angitt for flere PCB og (delvis) HCB. Imidlertid er mangelen på sammenlignende studier åpenbar.

I ulike gnagere er halveringstiden målt til 10-90 dager (div. ref. hos Ahlborg og Viktorin, 1987 og i Nordisk Dioxinriskbedømming), i fettvev hos en apeart ca. 1 år (ref. i SNV, 1987) og hos mennesker mer enn 5 år (Poiger og Schlatter, 1986) og over 7 år (ref. i Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988).

Generelt synes klorerte dibenzofuraner å brytes raskere ned enn de tilsvarende dioksinene (se bl.a. redegjørelse i SNV, 1987, Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988 og eksempel fra fisk hos Kuehl et al, 1986).

Bl.a. fisk synes å ha en selektiv anrikning av de mest giftige PCDD/PCDF, dvs. stoffene med fra 4 til 7 kloratomer plassert i bl.a. 2, 3, 7,8-posisjonene på utgangsmolekylet (fig. 1). En slik selektiv anrikning er konstatert av flere forfattere (Stalling et al, 1983, 1985, Kuehl et al. 1985, 1986, 1987, Rappe et al. 1985, 1986). (Også OCDD tas opp, se f.eks. Muir et al., 1988).

Kuehl et al (1987) konkluderte fra sine forsøk med fisk at opptak fra mat sannsynligvis var viktigst. Den forholdsmessig mindre betydningen av opptak fra vann hos fisk fremheves også at Muir et al (1985 b, 1988 og Batterman et al., 1988). Generelt for akvatiske organismer må man imidlertid anta at absorpsjon over gjellene og ved kontakt med forurenset sediment ikke kan overses. Biotilgjengelighet fra sediment er vist av van der Weiden et al. (1988).

Av praktisk betydning er at PCDD/PCDF synes å brytes langsommere ned i krepsdyr enn i fisk (SNV, 1987). Førstnevnte egner seg derfor bedre som indikatorer på spredning fra punktkilder (isomerprofilen fra et utslipp bevares bedre i krepsdyr).

Giftigheten av 2, 3, 7, 8-TCDD og en del av de andre - PCDD/PCDF med 2, 3, 7, 8-substitusjon er ekstrem, men også sterkt varierende mellom arter, selv når de er nær beslektet (se bl.a. referanser i Hutzinger et al, 1985 og Smuckler et al, 1985). Mennesker synes ikke å være blant de mest ømfintlige artene (SNV, 1987). Imidlertid er det indikasjoner på at artenes ømfintlighet i noen grad (ikke konsekvent) er knyttet til omsetningsevnen, uttrykt ved halveringstiden i utskillelsesforsøk.

Selve giftighetsmekanismen er ikke klarlagt, men synes å gå på et cellulært reguleringsystem med forskjellig aktivitet i ulike vev og arter (se nærmere i Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988).

Av spesiell interesse i relasjon til akvatiske næringskjeder er at mink er med i gruppen av minst tolerante pattedyr. Hochstein et al. (1988) konstaterte en 28 dagers LD₅₀ på 4,2 µg/kg kroppsvekt som engangsdose av 2,3,7,8-TCDD og subletale effekter ned 2,5 µg/kg (LD₅₀: Dose som medfører minst 50% dødelighet hos forsøksdyrene innen en gitt tid.)

Også overfor fisk er giftigheten av 2, 3, 7, 8-TCDD særdeles høy. Således er forsinket økt dødelighet hos yngel av regnbueørret observert etter 28 dagers opphold i 0,038 ng/l (Mehrle et al., 1988). Ikke-effektnivået ble anslått til 0,001 - 0,038 ng/l; tilsvarende for 2, 3, 7, 8-TCDF 1,8 ng/l (m.a.o. med bare ca. 1% av giftigheten til 2, 3, 7, 8-TCDD).

PCDD/PCDF synes ikke å være mutagen (Nordisk dioxinriskbedømming, 1988) og har hittil ikke vært oppfattet som kreftfremkallende i seg selv. Derimot er det eksempler på kraftig "promotor"-virkning, dvs. at de øker hyppigheten av spontant (naturlig) forekommende kreft og forsterker virkningen av stoffer som er direkte kreftfrembringende. Nylig er det imidlertid lagt frem testdata som tyder på at 2,3,7,8-TCDD kan være en komplett karcinogen, ikke bare ha promotoreffekt (Holder og Menzel, 1988).

For å få et uttrykk for den samlede giftighet av en blanding av klorerte dioksiner og dibenzofuraner, omregnes konsentrasjonene av de øvrige stoffene til ekvivalenter av 2, 3, 7, 8-TCDD. Omregningen baseres på kunnskaper om stoffenes relative giftighet. Disse

kunnskapene er foreløpig ufullstendige, og det er utviklet flere modeller for omregningen på noe ulikt grunnlag (kfr. SNV, 1987 og Ahlborg og Viktorin, 1987). I denne rapporten benyttes en nylig fremlagt nordisk modell (Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988). I tabell 2 er dette omregningssystemet vist sammen med Eadon-modellen, som hittil har vært en av de mest benyttede av de øvrige modellene.

Tabell 2. Omregningsfaktorer for beregning av 2, 3, 7, 8- TCDD-ekvivalenter etter Norsk dioxinriskbedømming (1988) og etter Eadon (1986, sitert etter Nordisk dioxinriskbedømming, 1988).

Nordisk modell		Eadon-modellen	
2,3,7,8-TCDD ¹⁾	1	2,3,7,8,-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD ¹⁾	0,5	2,3,7,8-PeCDD	1
2,3,7,8-HxCdd ¹⁾	0,1	2,3,7,8-HxCDD	0,033
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ¹⁾	0,01		
OCDD ¹⁾	0,001		
2,3,7,8-TCDF	0,1	2,3,7,8-TCDF	0,33
1,2,3,7,8-PeCDF	0,01	2,3,7,8-PeCDF	0,33
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5		
2,3,7,8-HxCDF	0,1	2,3,7,8-HxCDF	0,021
2,3,7,8-HpCDF	0,01		
OCDF	0,001		

¹⁾T = Tetra, dvs. med 4 kloratomer i molekylet, tilsvarende for P (= Penta, 5), Hx (= Hexa, 6) Hp (= Hepta, 7) og O (= Octa, 8).

Når risikoen for mennesker skal bedømmes, er man nødt til å gå ut fra resultater fra dyreforsøk fordi dosene ikke har latt seg tallfeste tilstrekkelig nøyaktig i de tilfellene mennesker har vært eksponert. Man opererer da med en sikkerhetsfaktor ut fra ikke-effekt-nivå (NOEL) eller lavest effektnivå ved dyreeksperimentene.

Øvre grense for tolerabelt inntak av 2, 3, 7, 8-TCDD (eller TCDD-ekvivalenter) er av en nordisk ekspertgruppe satt til 35 pg/kg kroppsvekt pr. uke som livslang belastning. (Nordisk dioxinriskbedømming, 1988), dvs. ca. 2.500 pg/uke for en voksen person (70 kg) (1 pg = 10⁻¹² g, dvs. 1 milliondel av 1 milliondels gram). Denne øvre tolerable grense brukes av norske helsemyndigheter (brev av 14/9-88 fra Statens Næringsmiddeltilsyn til Statens institutt for folkehelse og Statens forurensningstilsyn) og er fremkommet ved at ikke-effektbelastningen er dividert med 200 (sikkerhetsfaktor 200).

4. UTSLIPP FRA HYDRO PORSGRUNNS MAGNESIUMFABRIKK.

Hydro Porsgrunn produserer magnesium dels ved klorering av magnesiumoksyd (kloreringsprosessen), dels ved inndamping av magnesiumklorid i løsning (lutprosessen). Det er den førstnevnte av disse som gir store utslipp av klorerte hydrokarboner (KHK), deriblant dioksiner. Produksjonskapasiteten er 60.000 årstonn, derav 42.000 tonn ved kloreringsprosessen (skåret ned til 32.000 tonn våren 1988.)

Etter felling av magnesiumhydroksyd ($Mg(OH)_2$) fra dolomitt og sjøvann dannes magnesiumoksyd (MgO) ved kalsinering (oppvarming). Deretter blandes MgO med koks og magnesiumklorid, pelletiseres og kloreres med klogass i ovn. Fra kontakten mellom de koksholdige pellets og klogass i oppvarmet atmosfære stammer hovedmengden av klorerte hydrokarboner, men en del kommer også fra elektrolysen av magnesiumklorid.

Avgassene fra kloreringsprosessen ledes til vasketårn som overfører KHK til vannfasen. Luftutslippene er i sammenligning små (størrelsesorden 500 g 2, 3, 7, 8-TCDD ekvivalenter (Nordisk ekvivaleringsmodell) pr. år i vannfasen, ca. 30 g i luft i henhold til foreløpige data).

Nærmere opplysninger om prosesser og avløpssystemer finnes i Norsk Hydros utredning: Tiltak for reduksjon av dioksinutslipp til vann, 1/9-1988. Se også "Bakgrunnsinformasjon fra Hydro Porsgrunn: Klorerte hydrokarboner, mars 1988. Data for produksjonsutviklingen fra 1951 er supplert av O. Haugerød, Hydro/Porsgrunn.

I henhold til NILU's analyser av blandprøver i de viktigste delavløpene ukene 11-14, 15-18 og 21-22 i 1988, lot årsutslippet av 2,3,7,8-TCDD ekvivalenter (nordisk modell) seg beregne til ca 500 g/år. NILU's analyserapport og Hydro Porsgrunns beregninger er gjengitt i henholdsvis vedlegg 2 og vedlegg 5.

Mht. denne mengde må bemerkes at ca. 25% av avløpsvannets "giftighetspotensial", målt som TCDD-ekvivalenter skyldes bidraget fra 1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF. En muligens betydelig andel av TCDD-ekvivalenter kan følgelig skyldes den ikke (eller mye mindre) giftige substansen 1,2,3,4,7,9-HxCDF.

Til sammenligning antas et vannutslipp på < 1 g TCDD-ekvivalenter pr. år fra en magnesiumproduksjon på 60.000 årstonn basert på lutingsprosessen (ovennevnte utredning av 1/9-88).

I tabell 3 er vist konsentrasjoner og prosentvis andel av totalinnholdet av PCDD/PCDF i summen av de to dominerende avløpsstrømmene fra magnesiumfabrikken. Det ses at størst teoretisk bidrag til giftighetspotensialet (2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter) gir de 2, 3, 7, 8-substituerte heksaklordibenzofuranene (2, 3, 7, 8-HxCDF) med omkring 65%, dernest 2,3,7,8-HpCDF, OCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-HxCDD og 1,2,3,7,8-PeCDD.

Av totalutslippet med ulike dioksiner/dibenzofuraner kan størrelsesordenen 90% anslås å være bundet til partikler (fracfiltrert med glassfiberfilter). Andelen varierte mellom ca. 80 og ca. 99% for ulike forbindelser (Oehme et al, 1988 a). For beregnede TCDD-ekvivalenter utgjorde den partikkelbundne delen over 95%. Dataene må anses som foreløpige, idet de bare bygger på fraksjonering av to prøver.

Tabell 3. Veiede middelverdier for konsentrasjoner (ng/l) og %-vis andel av sum PCDD/PCDF for utvalgte forbindelser og stoffgrupper i sumavløpet fra gassvaskevann B-124 og F 14 (i alt 2.150 m³/t) ved Magnesiumfabrikken ukene 11-14, 15-18 og 21-22 1988.

Variabel	Konsentrasjon (% av sum i parentes)	% av TCDD- ekvivalenter
Sum PCDD + PCDF, ng/l	3.223	
2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter ng/l(%)	26,6 (~0,8%)	
2,3,7,8-TCDD, ng/l	~0,09 (<0,01)	~ 0,3✓
2,3,7,8-TCDF, ng/l	~1,5 (<0,1)	~ 0,6✓
1,2,3,7,8-PeCDD, ng/l	~ 1,2 (<0,1)	~ 2,2✓
2,3,4,7,8-PeCDF, ng/l	~ 3,2 (~0,1)	~ 5,9✓
Σ2,3,7,8,-HxCDD ng/l	~ 13,5 (~0,4)	~ 5,0✓
1,2,3,6,7,8-HxCDF	~ 88,5 (~2,8)	~ 33
Σ2,3,7,8-HxCDF ¹⁾ , ng/l	~ 174 (~5,4)	~ 65✓
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	~ 25 (~0,8)	~ 0,9✓
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, ng/l	~ 301 (~9,5)	~ 11,3✓
Σ TCDD %	~ 0,1	
Σ PeCDD %	~0,4	
Σ HxCDD %	~ 1	
Σ HpCDD %	~ 1	
OCDD %	~ 4	~ 0,6
Σ PCDD %	~ 6,5	
Σ TCDF %	~ 1,5	
Σ PeCDF %	~ 2	
Σ HxCDF %	~ 10	
Σ HpCDF %	~ 18	
OCDF %	~ 62	~ 7,3
Σ PCDF %	~ 93,3	

1) Inkl. 1, 2, 3, 4, 7, 9 HxCDF (ca. 40%).

Klorerte hydrokaroner som HCB (heksaklorbenzen), OCS (oktaklorstyren), 5CB (pentaklorbenzen), 10-CB (Dekaklorbifenyl), øvrige klorerte styrener, klorerte naftalener, etc. må antas å dannes sammen med PCDD/PCDF. Forholdstallet mellom dioksiner og de mengdemessige hovedkomponentene er det ikke analysegrunnlag for å beregne eksakt, men går man ut fra 500 g 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter pr. år og sum HCB+OCS+5CB på omkring 350 kg (tidligere konsesjon på i middel 7 kg pr. uke) fås et forhold på ca. 1:700. Dette tallet må i hvert fall antas å kunne indikere at størrelsesordenen er i intervallet 1:500 - 1:1.000. Av ovennevnte sum utgjør HCB 75-80%, 5CB 10-15% og OCS 5-10%. (Avløpsvanndata for 1. og 2. halvår 1987, C. Behrens, Hydro/Porsgrunn, pers. medd.). I den største avløpsstrømmen finnes ellers 10CB i konsentrasjoner på ca. 1/5 av HCB-innholdet.

Antas dette forholdstallet (1:700) gyldig for hele perioden av magnesiumproduksjon, kan følgende ca. årlige utslipp i gram av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter antydnes (kfr. utslippsdata for sum HCB/OCS/5CB i Rygg et al. 1987):

Før 1975	1976	1977-1982	1983-1985	1986-1988
> 7.000 ?	~2.000	~ 850	~ 600	~ 500

Sammenligningsvis er det totale årlige utslipp fra kjente kilder til luft og vann av TCDD-ekvivalenter i Sverige beregnet til størrelsesorden 400-700 g (SNV, 1987) eller enda lavere (ca. 150-350 g i henhold til Miljøprogram för dioxiner fra SNV, 1988).

I løpet av perioden 1976 - 1988, som man har rimelig pålitelige analysedata for, kan de samlede utslipp av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter beregnes til 9-10 kg. I de foregående 25 årene (1951 -1975) er beregningene mer usikre, men ut fra utviklingen i produksjonen av magnesium (O. Haugerød, Hydro/Porsgrunn) og tallet 7.000 kg pr. år av HCB/OCS/5CB i 1975, kan totalt antydnes størrelsesordenen opp mot 100 kg, derav mer enn halvparten fra slutten av 1960-årene og frem til 1976.

Det understrekes at å benytte forholdstallet 1:700 for perioden før 1975 er meget spekulativ.

Utslippene inneholder også bromorganiske forbindelser. Det er m.a.o. også risiko for tilstedeværelse av bromerte dioksiner. Disse er sannsynligvis ikke like risikobetonte som PCDD/PCDF, pga. mindre kjemisk stabilitet, og dertil i vesentlig lavere konsentrasjoner.

Disse utslippstall antas å ha interesse både i relasjon til å bedømme den belastning befolkningen med tilknytning til Frierfjorden og tilgrensende fjordområder har vært utsatt for tidligere og i tilknytning til hva som er lagret av dioksin i sedimentene. I sistnevnte forbindelse kan slike opplysninger også kaste noe lys over spørsmålet om forholdet mellom den andel som lagres i bunnvleiringene og det som nedbrytes, utløses eller på annen måte fraktes ut av det nære fjordsystemet.

I henhold til de nylig fremlagte krav fra SFT overfor Hydro Porsgrunn (brev av 13/10-1988) foreligger følgende nedtrappingsplan for utslippene (her ca.krav, kfr. konsesjonen mht. beregningsmåter i form av glidende middelveier og andre eksakte kravspesifikasjoner):

	Sum HCB/OCS/PCB kg/år	2,3,7,8-TCDD- ekvivalenter g/år
1988-89	~ 300-350	500
Etter 31/12-89	~ 150	250
" 1/6-90	~ 15	25
" 1/4-91	~ 9	15
" 1/4-93	~ 4	7
" 1/1-95	0 - 3	0 - 5

På det nåværende erkjennelsesgrunnlag, og særlig med bakgrunn i helsemyndighetenes krav til innhold av dioksin i fisk og målene som er satt opp for en restaurering av fjorden, er det neppe noen tvil om at en reduksjon til konsesjonskravet gjeldende fra 1/6-1990 er nødvendig.

Gevinstene som følge av kravene om ytterligere reduksjoner er mer usikker. Imidlertid kan problematikken illustreres ved at det for Lake Michigan og Lake Ontario er anslått/beregnet at årlig belastning på disse innsjøer må bringes ned i størrelsesorden 5-50 g 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter for å oppnå en reduksjon av dioksininnholdet i fisk til et akseptabelt nivå (Hallett 1985). Både vannutskifting og omsetningsforhold for dioksin og midlere fiskeinntak o.a. kommer inn ved slike betraktninger. Disse faktorer vil være forskjellige for ulike vannforekomster og ovenstående er derfor bare ment som en foreløpig og grov orientering. Om det er ønskelig å få bedømt "Frierfjordens resipientkapasitet" for dioksiner og øvrige klorerte hydrokarboner i relasjon til målsettingen for fjorden, vil det kreves et betydelig utredningsarbeid der det er vanskelig å si sikkert på forhånd om det finnes tilstrekkelig inngangsdata til den omsetnings- eller "fate"-modell som behøves. (Målet for fjorden er ifølge

Miljøverndepartementets Grenlandspakke av 23/8-1988 bl.a. at man innen år 2.000 skal kunne bruke fisk og skalldyr som menneskemat uten restriksjoner).

5. MATERIALE OG METODER.

Stasjoner/områder for innsamling av fisk og reker fremgår av fig. 2, for blåskjell og krabbe av fig. 3 og for sedimenter i fig. 4.

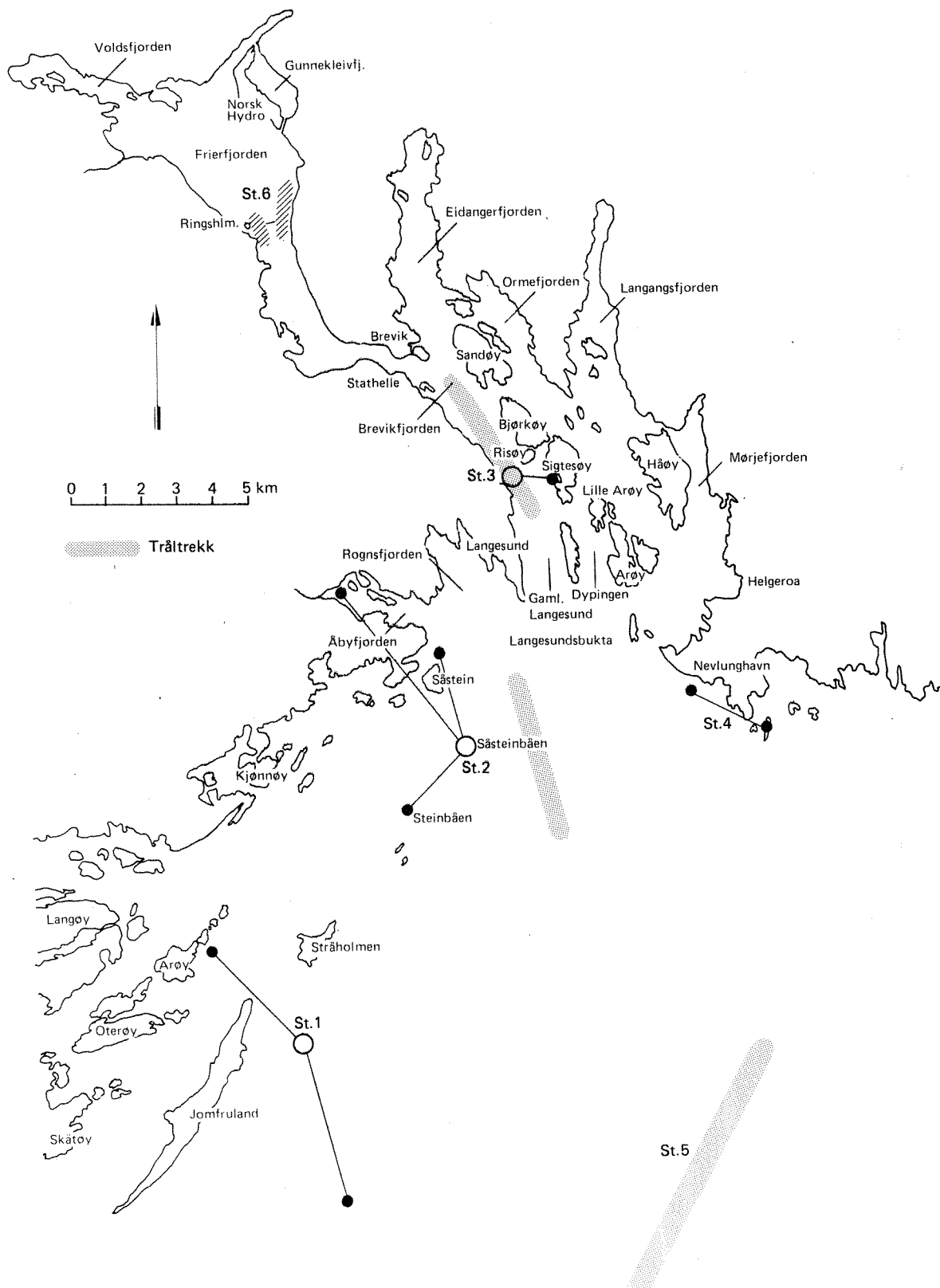


Fig. 2. Prøvesteder for fisk og reker i Frierfjorden/Brevikfjorden med tilstøtende områder 1987 - 1988 (basert på underlag fra Å. Vinje, Langesunddistriktets Fiskarlag).

Materialet består av:

TORSK (Gadus morhua), filet og lever

St. 1 Dypboen/Svea, 10-15 m, mai 1988.

St. 2 Såsteinboen, mai 1988, 10-15 m. (Muligens ved misforståelse
iblandet torsk fra 150-200 m.)

St. 3 Brevikfjorden (tråltrekk Brevik - øst for nordspissen Langøy),
80-100 m, 13/5-88.

St. 4 Sandværhausen, 7/5-88.

St. 6 Frierfjorden, aug. 1987. Analyse i parallelle prøver på hhv.
HCB/OCS/10-CB og dioksiner.

KOLJE (Melanogrammus aeglefinus), filet og lever

St. 3 Brevikfjorden (tråltrekk, se ovenfor), 13/5-88.

SMØRFLYNDRE (Glyptocephalus cynoglossus), filet

St. 1 Dypboen, syd for Svea (se fig. 2), 60-100 m, mai 1988.

St. 3 Brevikfjorden (tråltrekk, se ovenfor), 13/5-88.

St. 5 6 sjømil øst av Jomfruland, 350-400 m, mai 1988.

RØDSPETTE (Pleuronectes platessa), filet

St. 2 Såsteinboen (nær Steinboen, se fig. 2), ca. 40 m, mai 1988.

SKRUBBE (Platichthys (Pleuronectes) flesus), filet

St. 6 Frierfjorden, aug. 1987.

ÅL (Anguilla anguilla), filet

St. 1 Øst av Arøy, ved Stussholmen (se fig. 2), 5-10 m, mai 1988.

St. 2 Åbyfjorden (NV av og inn for Såsteinboen, se fig, 2), 2 m,
mai 1988.

St. 3 Brevikfjorden v/Sigtesøy, mai 1988.

St. 4 Sandværhausen, 7/5-88.

REKER (Pandalus borealis)

St. 2 Vest av Såsteinboen, tråltrekk (se fig. 2), 150-200 m,
13/5-88.

St. 3 Brevikfjorden, tråltrekk (se ovenfor under torsk og fig. 2).
80-100 m, 13/5-88.

TASKEKRABBE (Cancer pagurus, hannkrabber), krabbesmør (hepatopancreas)
og klokjøtt)

Ringsholmene, Frierfjorden, sept. 1987.

Arøya, Langesundsbukta, 10/9-87.

Såstein, 1/9-87.

Nevlunghamn, 3/9-87.

BLÅSKJELL (Mytilus edulis)

Croftolmen, 5/8-87.

Helgeroa, 4/8-87.

Klokkartangen (syd for Kjønnoya, fig. 3), 7/8-87.

SEDIMENTPRØVER (fig. 4, 13/10-87)

St. P1, Frierfjorden, 25 m, 0-2 cm.

St. F3, Frierfjorden, 25 m, 0-2 cm.

St. F5, Frierfjorden, 96 m, 0-2, 4-6, 11-13 cm, anaerobt.

St. F8, Brevikfjorden, 105 m, 0-2 cm.

Sedimentprøvene er parallelt analysert på hovedkomponentene
HCB, OCS og 10-CB.

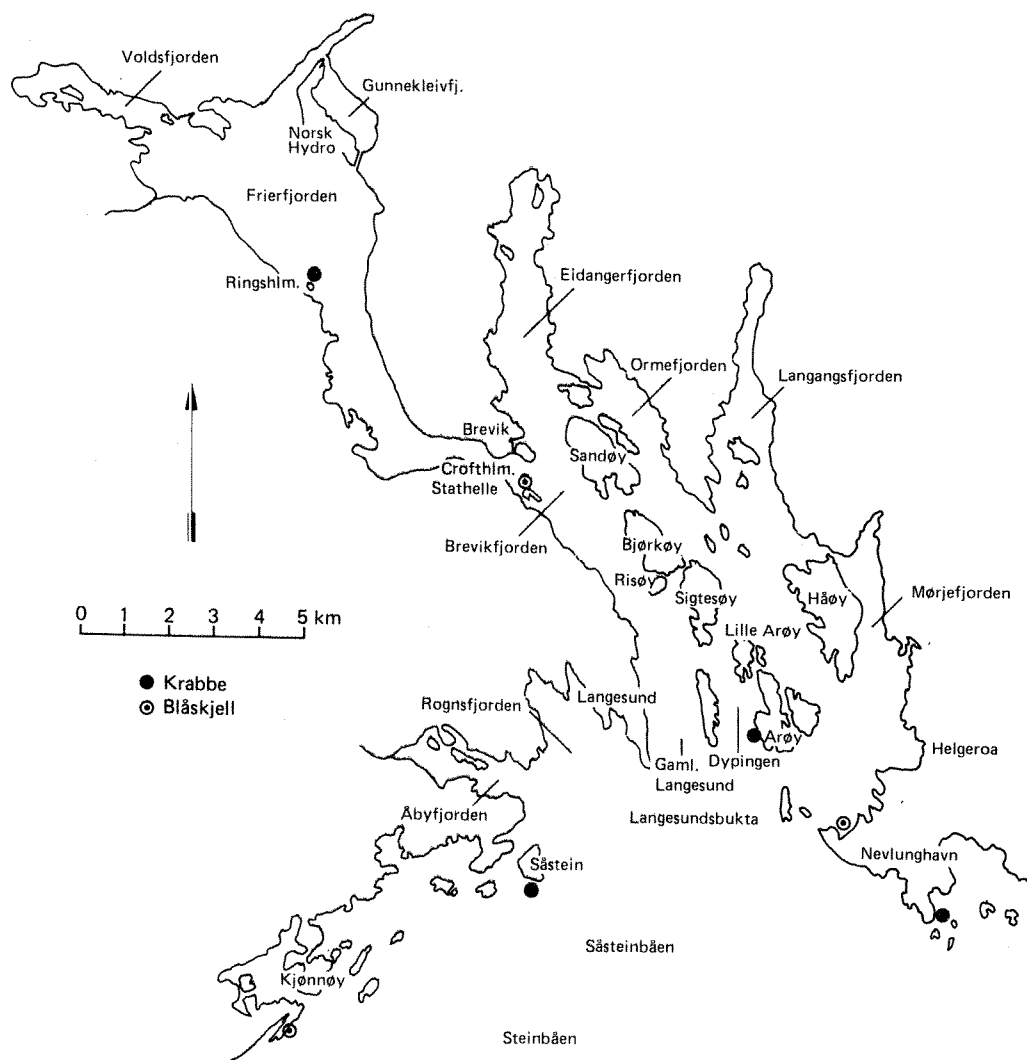


Fig. 3. Prøvesteder for krabbe og blåskjell 1987.

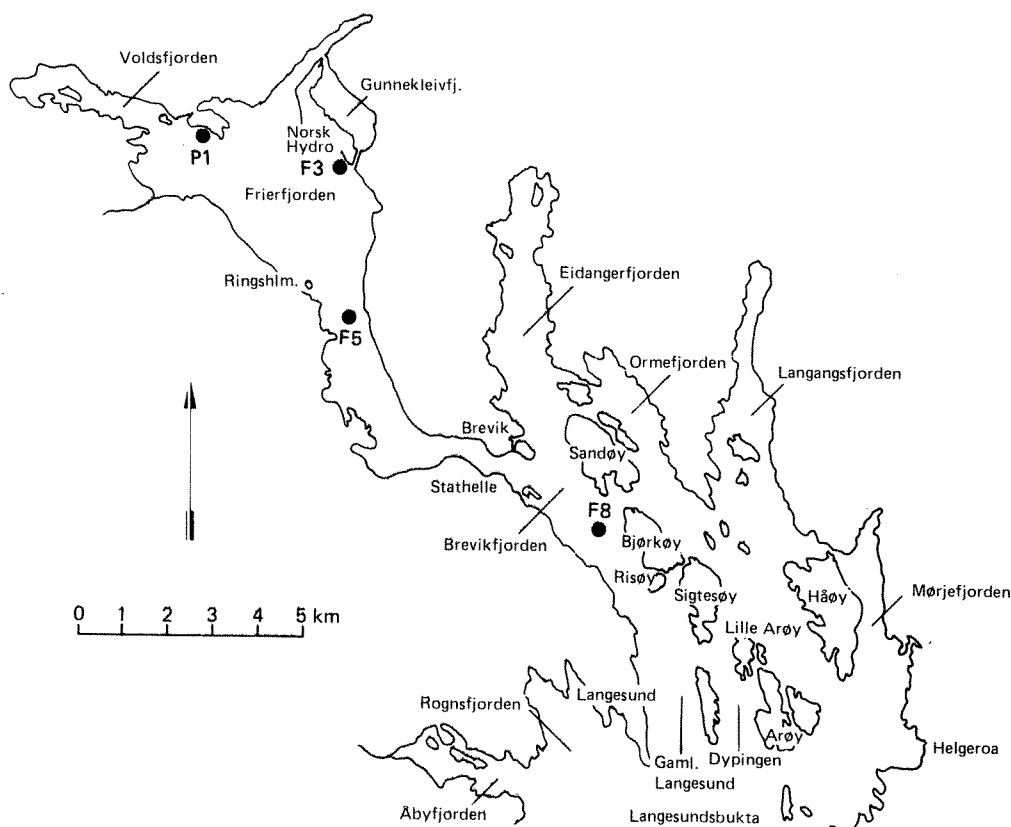


Fig. 4. Stasjoner for sed imentinsamling.

Med unntak for de 6 eksemplarene av torsk fra Frierfjorden i august 1987, er alle organismer analysert som blandprøver. For reker er benyttet 1 kg, av blåskjell ca. 50 stk i vanlig spiselig størrelse (4-7 cm) og av krabber 10 - 15 hanner. Av fisk er alle blandprøvene basert på 10 eks. Torsken varierte i størrelse 40-63 cm og ca. 600-2.200 g (alle unntatt 2 stk. ca. 800-1.700 g), koljen fra st. 3 34-39 cm (ca. 450-600 g), smørflyndre 31-48 cm (ca. 200-600 (750) g), rødspetten fra st. 2 28-43 cm (ca. 200-800 g), ål 46-68 cm (ca. (150) 200-450 (550) g).

Detaljerte rådata mht. lengde, vekt og observasjoner av leverstørrelse og -farge (torsk) oppbevares på NIVA. (Av disse notater fremgår bl.a. at mens leveren av torsk fra de mest fjerntliggende stasjonene stort sett var gulhvit, var det i materialet fra St. 3 Brevikfjorden flere eksemplarer med liten, mer eller mindre brunlig lever, et par stykker med bloduttredelser. Forholdet aktualiserer individuelle analyser korrelert med leverutseende).

Blandprøvene er dels opparbeidet/tilberedt på Veterinærinstituttet (torsk og skrubbe fra Frierfjorden, 1987, krabber, blåskjell), dels ved NIVA (øvrige fisk). Videre homogenisering og opparbeidelse er foretatt ved NILU.

Metodikken for dioksinanalysene ved NILU er gjengitt i Vedlegg 1. Øvrige klororganiske analyser av fisk er foretatt ved Veterinærinstituttet etter de prosedyrer som tidligere har vært brukt innen overvåkingen av fisk fra Frierfjorden (Norheim og Roald, 1985). Sedimentprøvene er analysert gaskromatografisk på HCB/OCS/10-CB av Senter for Industrieforskning etter SI's rutinemethodikk.

6. DIOKSININNHOLD I ORGANISMER.

Rådata fra analysene på klorerte dioksiner og dibenzofuraner finnes gjengitt i vedlegg 3 (se oversikt på vedleggets tittelside).

6.1. Fisk

Et sammendrag av resultatene for fisk er gitt i tabell 4, og av fig. 5 fremgår variasjonen i innholdet av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter med økende avstand fra magnesiumfabrikkens utslipp innerst i Frierfjorden.

Det ses at konsentrasjonene var meget høye i materialet fra Frierfjorden og delvis markert forhøyet også i fisk fra de utenforliggende områder.

"Forurensningsgraden" i form av overkonsentrasjoner jevnført med "bakgrunnsnivået" er vanskelig å angi for PCDD/PCDF da det foreløpig er sparsomt med data fra områder som bare er diffust belastet med dioksiner via fjerntransport i atmosfæren eller med havstrømmer. En sterkt medvirkende årsak til mangelen på slike data er at "bakgrunnsnivåene" ofte har vært lavere enn deteksjonsgrensene. Sistnevnte varierer ikke bare med metodikk, men også med materialet og mellom prøver av samme type materiale - kfr. vedleggstabeller.

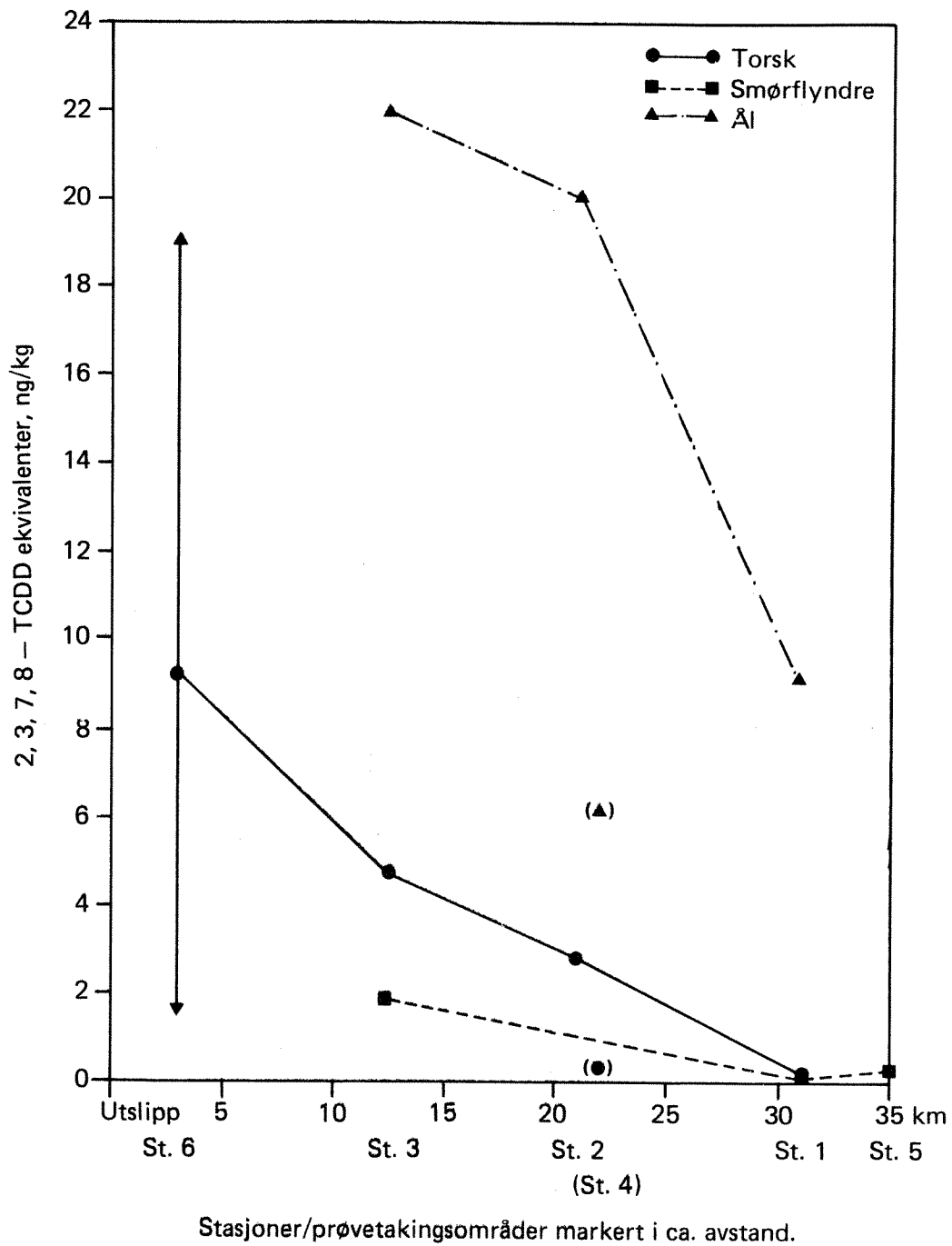


Fig. 5. 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter i filet av torsk (*Gadus morhua*), smørflýndre (*Glyptocephalus cynoglossus*) og ål (*Anguilla anguilla*) fanget i forskjellig avstand fra utslippet, ng/kg friskvekt.

Tabell 4. Innhold av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter og utvalgte PCDD/PCDF i fisk fra Frierfjorden (aug. 1987) og tilgrensende områder (mai 1988), ng/kg friskvekt.
i.p.: Ikke påvist.

Arter/områder	2,3,7,8-TCDD-ekv.	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	ε2,3,7,8-HxCDD	ε2,3,7,8-HxCDF 1)
TORSK, filet							
Frierfj. 2)	~ 9,2 (1,5-18,9)	~ 2,3 (<0,8-3,8)	~ 5,3 (0,5-14,3)	~ 0,6 (<0,1-1,3)	~ 2,8 (<0,2-6,5)	~ 2,5 (0,2-4,0)	~ 61 (2-114)
St. 3 Brevikfj.	~ 4,8	< 1	1,4	< 0,1	1,1	<2,4>2,1	37,3
St. 2 Såsteinbåen	~ 2,9	< 0,5	0,41	0,09	0,29	~ 0,6	26,1
St. 4 Sandværhusen	< 0,41	< 0,07	0,2	< 0,01	0,10	<0,9>0,6	2,1
St. 1 Dypbåen	< 0,32	< 0,15	0,46	< 0,27	0,11	<0,4>0,1	~ 1,9
TORSK, lever							
	5643	516	1658	395	1382	963	37712
Frierfj.	(0,2-21.10 ³)	(0,05-1,1.10 ³)	(0,36-5,2.10 ³)	(0,01-1,4.10 ³)	(0,08-3,4.10 ³)	(0,07-2,6.10 ³)	(0,34-192.10 ³)
St. Brevikfj.	1315	215	485	81	485	717	6593
St. 2 Såsteinbåen	523	134	106	25	139	128	2600
St. 4 Sandværhusen	41	< 3	34,2	< 0,9	15	25	265
St. 1 Dypbåen	73	i.p.	85	i.p.	26	~ 20	446
KOLJE							
St. 3 Brevikfj.	~ 3	< 0,2	0,74	< 0,2	1,8	~ 3	16,6
Filet	919	91	48	153	590	314	3992
Lever							
SKRUBBE							
Frierfj.	62	~ 1,4	68	11,7	76	12,6	89,3
Filet							
SMØRFLYNDRE, filet							
St. 3 Brevikfj.	< 1,9	< 0,5	1,37	< 0,3	0,45	~ 1,6	~ 8
St. 1 Dypbåen	< 0,21	< 0,2	0,28	< 0,15	0,21	~ 0,4	~ 0,6
St. 5 S av Jomfrul.	< 0,38	< 0,2	0,31	< 0,2	0,14	~ 0,4	~ 0,6
RØDSPETTE, filet							
St. 2 Såsteinboen	~ 2,9	< 0,5	1,2	0,8	3,8	~ 0,6	~ 4,3
ÅL, filet							
St. 3 Brevikfj.	~22,0	< 1,5	< 0,45	8,6	14,6	~ 18	~ 88
St. 2 Såsteinbåen	~20,0	< 1	0,16	11,0	11,3	~ 16	~ 65
St. 4 Sandværhusen	~ 6,3	< 1,5	< 0,28	2,3	6,1	< 4	~ 19
St. 7 Arøy/Stusshlm.	~ 9,3	< 0,7	0,08	3,9	4,9	~ 8	~ 33

1) Regnet hele summen av 1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9 HxCDF når lagt sammen.

2) Middell og variasjon for 6 prøver.

I tabell 5 er stilt sammen noen eksempler på registrering av dioksininnhold i fisk fra lokaliteter med ulik grad av belastning.

Av tabellen ses at bakgrunnsnivået av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter i mager saltvannsfisk ligger under 0,5 - 1,0 ng/kg friskvekt, trolig ned mot 0,1 ng/kg eller under i fisk fra åpen kyst uten nærliggende punktkilder og fjernt fra industrialiserte områder. (Se også Bergquist et al., 1988). Dette betyr at det i Frierfjordtorsk antydningssvis er overkonsentrasjoner i størrelsesordenen 100-300 ganger, men med betydelige individuelle variasjoner, kfr. tabell 4. (Ved orienterende undersøkelser av torsk i 1986 ble det registrert opp i over 30 ng/kg 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter.)

Sterke forbehold må tas for angivelsen av overkonsentrasjoner så lenge bakgrunnsnivåene er usikre (<0,1-0,5 ng/kg). Bemerkelsesverdig er f.eks. funnet av 0,3-1,5 ng/kg (Eadon ekv.) i gjedde fra en fjellsjø i Sverige (SNV, 1987). (Til tabell 5 kan forøvrig tilføyes at nyere data for ørret fra et norsk fjellvann og sik fra Pasvikelva viste henholdsvis <0,15 og 0,03 ng/kg TCDD-ekvivalenter i filet og 0,5 ng/kg i siklever. Likeledes viste filet av skrubbe fra Hvalerområdet omkring 0,4-0,5 ng/kg friskvekt, m.a.o. en viss indikasjon på påvirkning.)

De ekstremt høye innhold av TCDD-ekvivalenter i torskelever kan tyde på enda høyere forurensningsgrad enn filetverdiene tilsier (sammenlign data hentet fra Rappe et al., 1986 i tabell 5). Forholdet mellom konsentrasjonen i lever og filet (100-500x) er omtrent som forskjellen i fettinnhold skulle tilsi, men det er kanskje interessant å merke seg at forskjellen er størst (~500x) i fisken fra Frierfjorden.

Til resultatene vist i tabell 4 og fig. 5 kan ellers bemerkes:

- Selv om det var generelt minskende konsentrasjoner med økende avstand fra utslippet, synes virkningen ut fra de foreløpige data å være langtrekkende. I denne forbindelse kan særlig pekes på at dioksinene var tydelig sporbare i både torsk, rødspette og ål fra åpent farvann (Langesundsbukta). Om verdiene i ål og torskelever fra områdene lenger nedover Telemarkskysten også vesentlig representerer overkonsentrasjoner knyttet til utslippet fra magnesiumfabrikken, kan først vurderes når det foreligger mer informasjon om dioksinnivåene fra referanseområder.

Tabell 5. Eksempler på registreringer av 2, 3, 7, 8. TCDD og 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter i fisk fra lokaliteter med ulik grad av belastning, ng/kg friskvekt. OBS: Ekvivalentberegning etter nordisk modell merket *.

REFERANSER	ARTER/VEV	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD-ekv.	BEMERKNINGER
EPA, 1987 a,b	Div., hel	<0,2-85		112 ferskvannslokaliteter. Detekterbare kons. på 21% av statistisk utvalgte steder.
" "	Div., filet	<0,12-41		
EPA, 1987, a,b	Div.	<1		Et par upåvirkede steder.
Harless et al. 1983.	Div.	<2-142		Ferskvannsløk.
Kleopfer et al. 1983	Div., hel	<1-55		Ferskvannsløk. (Ikke analysert filet fra minst påvirket sted
" "	Div., filet	1,4-17		I Kristiansandsfj.
Knutzen et al. 1988	Torsk, filet/lever	0,5/28,0	0,5/86*	" "
	Skrubbe "	~1,9/21,5	69/335*	
	Bekkerøye, filet	<0,5	<0,6*	I Otra
Kuehl et al, 1986	Karpe, filet	23-28		Forurenset ferskvannsløk.
" "	" lever	93-150		
Kuehl et al, 1987	Karpe, hel (?)	120	129	
Manö et al, 1988	Skrubbe, filet		~0,3*	Larvikfjorden
Nygren et al, 1986	Laks, filet	6	~66*	Umeelven, Sverige
"	Sild, filet	0,6	~3,8*	TCDD-ekv. beregnet her
Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988 (m. ref.)	Laks	0,25	3,5	Østersjøen, TCDD-ekv. beregnet her
	Sild		2,3	Laks fra oppdrett
	Gjedde		1,4	Sild fra Fladen (svenske V-kysten) og gjede fra Bolmen, S-Sverige.
Oehme og Manö, 1986	Torsk, filet		~0,5-0,9*	Nevlunghamn
O'Keefe et al, 1983	Div., filet	<3-162		Lake Ontario. Høyest i laksefisk. Stort sett 3-30 ng/kg
"	Div., filet	1,4-2,6		Lake Erie
"	Regnbueørret, filet	1		Lake Superior
Rappe et al, 1985	Sild, filet		~3,5*	Gotland. TCDD-ekv. beregnet her
" , 1986	Torsk, lever		~6,5*	Østersjøen (Travemünde). TCDD-ekv. beregnet her
" , 1987 b	Laks, filet (?)	1,3/1,9	~35/17*	2 prøver Umeelven, Sverige, 1985. TCDD-ekv. beregnet her
"	Sild, filet	<0,3/<0,6	~4,8/~8,3*	Sild fra hhv. Karlskrona og Luleå. TCDD-ekv. beregnet her
Ryan et al, 1983	Div., filet	<2-39		Lake Ontario. Høyest kons. i ål og krøkle (? i middel ca. 20 ng/kg)
SNV, 1987	Laks		9-83	Umeelven, Sverige
"	Sild		1-15	1978-85, Eadon-ekv. 10 blandprøver à 10-15 stk. Østersjøen. Ingen geogr. variasjon syd-nord
"	Gjedde		0,3-1,5/1-4	Fjellsjø/lavlands-sjø, Sverige, Enkeltprøver
Stalling et al, 1983	Karpe, hel	3-28		Lake Huron
"	"	0,4		Kontrollfisk, lab.
"	Laksefisk, hel	5/33		Hhv. fra Lake Michigan og Lake Ontario

- I hovedsaken viste de utvalgte stoffer og stoffgrupper samme grad av avtagende tendens som 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter. Unntak var $\Sigma 2, 3, 7, 8$ -HxCDD og $\Sigma 2,3,7,8$ -HxCDF; den første med bare moderat høyere innhold i Frierfjordfisk enn i fisk fra Brevikfjorden. Det samme forhold ville ha gjort seg gjeldende for $\Sigma 2,3,7,8$ -HxCDF hvis det ikke hadde vært for to ekstremverdier for 1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF og 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF i en av de seks fiskene fra Frierfjorden. Forholdet synes å illustrere at det kan være betydelige forskjeller mellom individer, enten dette nå skyldes tilfeldige eksponeringsforhold, ulik vandringshistorie eller forskjellig fysiologi. Ål må forøvrig antas å være en god stedsindikator, idet arten ofte oppholder seg innen svært begrensede områder, dog opptil noen km² (Rossi et al., 1987).

- De foreløpige data for torsk og ål antyder at den dominerende spredningsvei er sørover fra Langesundsbukta, i samsvar med mest fremherskende strømrretning (kfr. kap. 6.2.)

- Konsentrasjonene i skrubbe fra Frierfjorden kan delvis tyde på høyere kontamneringsgrad enn i torsk (sammenlign data fra Manö et al, 1988 i tabell 5). En nærliggende årsak til dette kunne være denne artens mer intime kontakt med forurenset sediment. På den annen side er ikke forskjellen mellom skrubbe og torsk større enn det som kan forklares ved at skrubbefilet som regel er noen fetere enn torskefilet. Av dataene for indre Kristiansandsfjorden referert i tabell 5, ses at her ble det funnet vesentlig mer dioksin i skrubben jevnført med torsk fra samme sted. Slike forskjeller kan bl.a. antas å ha med ulike grad av vandring (hos torsk) å gjøre.

- Kolje viste som ventet omtrent samme grad av akkumulering som torsk (likeartet levevis og omtrent samme fettinnhold i filet og lever).

- Jevnført med det tydelige utslaget i andre fiskearter fanget i Brevikfjorden, var det forholdsmessig moderat utslag av dioksinbelastningen i smørflundre. Hva årsaken til dette kan være, er det foreløpig ikke grunnlag for å ha noen antagelser om.

- De tildels ekstreme variasjonene i de seks torskene fra Frierfjorden 1987 viste ikke sammenheng med lengde eller leverens fettinnhold (her eterekstrakts andel av total levervekt). Forholdet skyldes heller forskjellig vandringshistorie hos de analyserte fiskene (Gramme et al., 1984).

6.2. Krabbe, reke og blåskjell. Hovedresultatene for muslinger og krepsdyr er stilt sammen i tabell 6 og fremstilt som avstandsgradienter i fig. 6.

Meget høyt dioksininnhold er konstatert i krabbesmør (skallinnholdets

"brunkjøtt"), mens nivået i klokjøtt var av samme størrelsesorden som i fiskefilet. Sammenligningsmaterialet fra steder uten nærliggende punktkilder begrenser seg foreløpig til data fra den svenske vestkysten og (med forbehold) Kristiansandsfjorden (tabell 7). Dataene fra Sverige vestkyst er som det ses av tabellen sterkt varierende selv for områder som ikke kan anses direkte påvirket av utslipp, men det er i hvert fall belegg for å hevde at 30-50 ng/kg TCDD-ekvivalenter i krabbesmør ikke er uvanlig.

På denne bakgrunn kan "overkonsentrasjonene" i krabbesmør fra Frierfjorden - jevnført med verdier som kan forventes i materiale fra bare diffust påvirket kystnære industrialiserte områder - antydes til kanskje ikke mer enn 20-30 ganger, synkende til et "normalnivå" ved Nevlunghamn. Imidlertid må dioksininnholdet i krabbesmør fra Sveriges Kattegatkyst anses som bemerkelsesverdig høyt, og mer velbegrunnede konklusjoner vedrørende overkonsentrasjoner må avvente resultater av undersøkelser fra mindre belastede deler av norskekysten. (Et slikt utvidet analyseprogram for krabbe er allerede igangsatt).

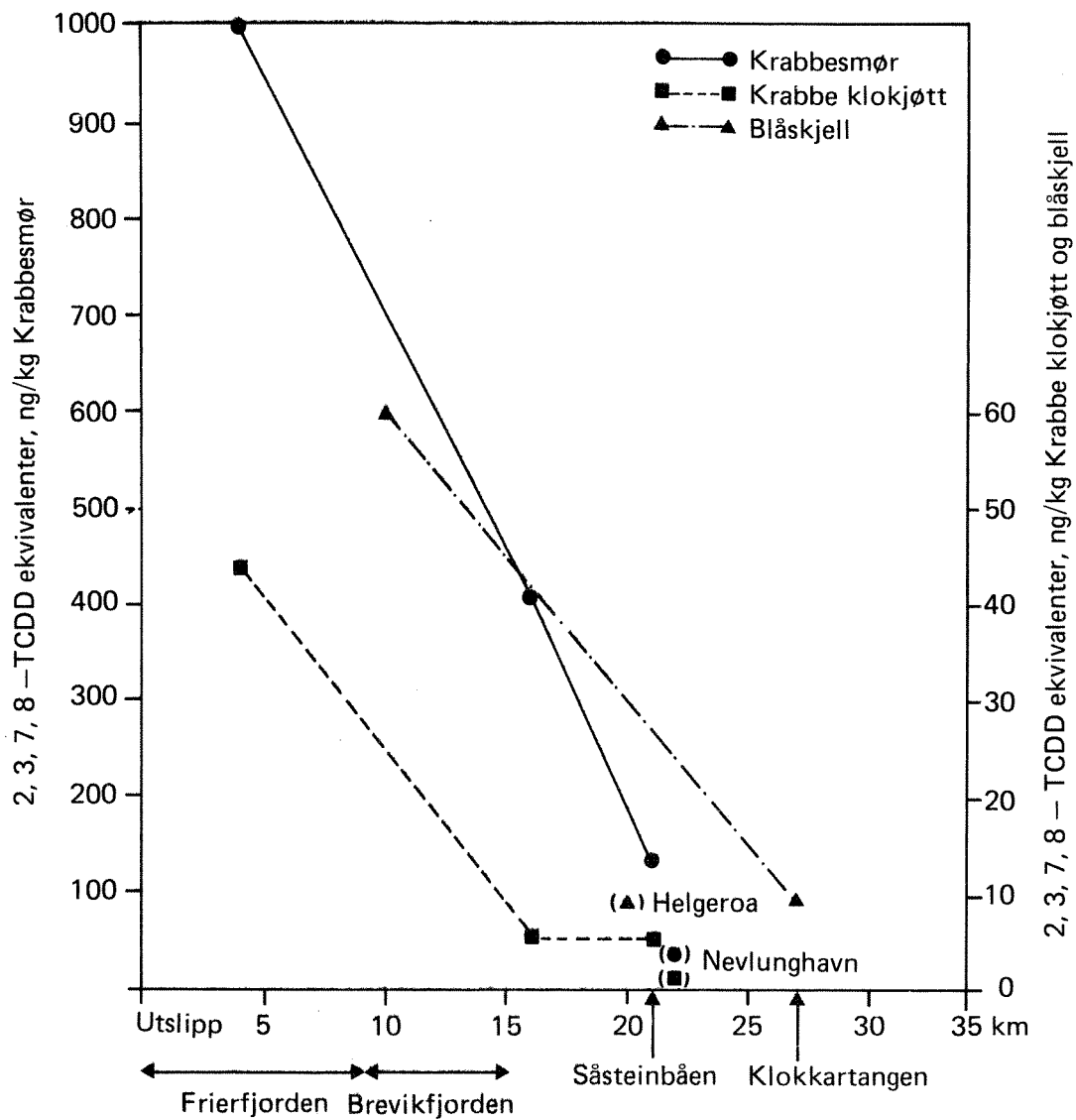


Fig. 6. Innhold av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter i krabbesmør (*Cancer pagurus*), krabbe klokjøtt og blåskjell (*Mytilus edulis*), ng/kg friskvekt. MERK: To skalaer.

Tabell 6. Innhold av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter og utvalgte PCDD/PCDF i reker, krabber og blåskjell fra Frierfjorden og tilgrensende områder august-september 1987 (krabbe og blåskjell) og mai 1988 (reker), ng/kg friskvekt.

Arter/prøvesteder	2,3,7,8-TCDD ekv.	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	Σ2,3,7,8-HxCDD	Σ2,3,7,8-HxCDF ¹⁾
REKER							
St. 3 Brevikfj.	20,0	<1,5	36,9	4,6	11,8	8,2	61,6
St. 2 V av Såsteinbåen	2,4	<2	6,1	0,78	1,4	~1,4	~6,0
KRABBE, smør ²⁾							
(St. 6) Frierfj.	998	4,5	55,6	210	890	460	3309
Arøya, Langesundsb.	422	≤5	145	495	156	115,4	486,2
(St. 2) Såstein	135	≤1	74	31,5	120	78	353,5
(St. 4) Nevlunghamn	38	≤1	26	11	35	24	79,4
KRABBE, klokjøtt							
Frierfjorden	44	≤2	48	7,6	39,4	13,3	119,2
Arøya, Langesundsb.	5,5	≤2	7,2	1,0	5,5	1,7	11,2
Såstein	5,4	≤2	6,9	0,8	4,7	~1,5	9,5
Nevlunghamn	1,0	≤2	1,3	0,2	1,1	0,5	2,2
BLÅSKJELL							
Crothlm, Stathelle	60	≤0,5	61	9,1	46	21,7	165
Helgeroa	9,2	≤0,5	16,1	3,2	7,6	3,7	10,9
Klokkartng.(S av Kjønnoya)	9,6	≤0,5	19,8	0,9	4,5	4,5	29,3

1) Regnet hele summen av 1, 2, 3, 4, 7, 8/1, 2, 3, 4, 7, 9 HxCDF når lagt sammen.

2) Krabbesmør= Hepatopankreas (fordøyelseskjertel), dvs. brunkjøttet i skallinmaten.

Tabell 7. Eksempler på innhold av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter i krabbe (vanligvis hankrabbe) muslinger og reker fra steder med ulik grad av belastning, ng/kg friskvekt. (Ekvivalentberegninger etter nordisk modell merket *)

ARTER/VEV	REFERANSER	2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDD-ekv.	KOMMENTARER
KRABBE, smør	SNV, 1986	55-177,3	140-460	Värötuben, nær blekeriutslipp 1985-86.
"	"	16,7	58(~55*)	Utenfor Iddefjorden, 1985.
"	"	(0,7)3,5-31	(2)18-76 (~14/~56*)	Nord.ekv. beregnet her. Øvrige svenske vestkysten 1985-86. Ekstremverdi i hunnkrabbe. Nord.ekv. beregnet her.
"	Knutzen et al., 1988	<0,5	11-24*)	Y. Kristiansandsfjorden.
MUSLINGER, div.	EPA 1987 a, b	<0,3-3,5		USA-estuarer.
Blåskjell	Knutzen et al., 1988	<0,5	23	Indre Kristiansandsfjorden.
REKER	Knutzen et al., 1988	0,8/<0,5	~1,4/0,5*)	Hhv. tråltrekk i indre Kristiansandsfjorden (belastet) og utenfor fjorden.

Ved sammenligning av tabellene 6 og 7 fremgår at 2, 3, 7, 8-TCDD innholdet i krabbesmør har vært til dels betydelig mer fremtredende i krabbene fra svenske farvann (kfr. nærmere detaljer i SNV 1986) enn i Telemarksmaterialet. Det gjelder ikke bare det forholdsmessige bidrag til totalt giftighetspotensial (2, 3, 7, 8-TCDD-ekv.), men også absoluttverdiene. (For fremtidige analyser av norsk materiale fremgår det som viktig å få deteksjonsgrensen for 2, 3, 7, 8-TCDD betydelig senket fra 5 ng/kg og 2 ng/kg i henholdsvis krabbesmør og klokjøtt).

Klokjøttets dioksininnhold viste omlag samme variasjon utover fra Frierfjorden som dioksininnholdet i krabbesmør mht. TCDD-ekvivalenter. Også i klokjøtt nærmet man seg "normalnivået" i krabbene fra Nevlunghamn.

Det relative bidraget til giftighetspotensialet fra enkeltstoffer og stoffgrupper var imidlertid noe forskjellig for de to vevstyper. 2,3,7,8-TCDF spilte vesentlig større rolle i klokjøtt, mens den relative andelen av 2,3,7,8-PeCDD i ett tilfelle var ekstremt høy i krabbesmør (~60% av samlet ekvivalentvekt). Slike forskjeller spiller liten rolle for den praktiske forvaltning så lenge man baserer denne på ekvivalentberegningen. Men i realiteten kan det ha stor betydning hvilke av de klorerte PCDD/PCDF som er mest fremtredende. Forholdet understreker betydningen av å studere enkeltstoffers giftighet, og slik styrke tilforlateligheten av ekvivalentberegningene.

At også reker fra Brevikfjorden inneholdt såvidt mye dioksin som nær 20 ng/kg TCDD-ekvivalenter og reker fra åpent farvann 2,4 ng/kg, var uventet på bakgrunn av registreringene fra den belastede Kristiansandsfjorden, der innholdet var <2 ng/kg. Hvis man regner med et "normalnivå" på <0,5 ng/kg blir overkonsentrasjonene fra Brevikfjorden størrelsesorden 50X. (Det gjentas at slike angivelser bare kan være foreløpige og antydende så lenge analysemetodikkens deteksjonsgrenser kan være avgjørende for at ikke bakgrunnsnivået lar seg definere så lavt som det i realiteten kan vise seg å være).

Overkonsentrasjonene i blåskjell var i størrelsesorden 100 - 200 ganger ut fra et antatt bakgrunnsnivå på <0,5 ng/kg 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter. Verd å merke seg er den høye verdien så langt unna som nærmere 3 mil fra utslippet. Dette resultat indikerer effektiv spredning i overflatelaget nedover Telemarkskysten, men må tas med forbehold så lenge det ikke er mer data. Fenomenet fortjener oppmerksomhet fordi blåskjell er eksponert for andre vannmasser enn de øvrige undersøkte arter og fordi overflatevannet kan være særlig belastet med lette sotpartikler.

I tillegg til det som er anført i tabell 7 av sammenligningsdata for blåskjell kan nevnes at Miyata et al (1987) registrerte

konsentrasjoner av Σ PCDD på 7,6 - 410 ng/kg våtvekt i blåskjell fra ulike områder i Japan (bakgrunnsnivå ca. 10 ng/kg?). I materialet fra Brevikfjorden (Croffholmen) var summen av de identifiserte PCDD ca. 240 ng/kg og lenger ut (Helgeroa og Klokkartangen) henholdsvis vel 25 og vel 90 ng/kg.

7. SAMMENHENG MELLOM DIOKSINER OG ANDRE KLORETE HYDROKARBONER

6 leverprøver av torsk fra det ordinære overvåkingsprogrammet på klorerte hydrokarboner i Frierfjorden (analysert ved Veterinærinstituttet) ble også analysert på dioksininnhold (kfr. rådata i vedlegg 3). Et utdrag av resultatene er gitt i tabell 8.

Tabell 8. 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter, utvalgte PCDD/PCDF, HCB (heksaklorbenzen), OCS (oktaklorstyren) og 10CB (Dekaklorbifenyli) i 6 leverprøver av torsk fra Frierfjorden 1987. Dioksiner i ng/kg friskvekt, de øvrige i µg/kg friskvekt.

Variabel/prøvenr.	2566	2586	2597	2600	2601	2606
2,3,7,8-TCDD-ekv.	3100	187	2960	20590	2460	4560
2,3,7,8-TCDD	550	48	830	330	220	1120
2,3,4,7,8-PeCDF	1850	84	2160	210	608	3380
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7960	58	1890	130000	2160	1170
OCDF	94	0,1	8610	3500	1490	2710
HCB	4600	870	7300	12000	6300	7000
OCS	3700	750	20000	13000	30000	9800
10CB	820	130	8200	2400	13000	1700
Sum HCB/OCS/10CB	9120	1750	35500	27400	49300	18500

Formålet var å få et første inntrykk av mulig samvariasjon mellom ulike dioksinvariable og de øvrige stoffene. Prøvene ble valgt ut fra såvidt mulig stor spredning i verdiene av særlig OCS og HCB. De dioksinvariable er valgt ut fra størst forvaltningsmessig interesse (TCDD-ekvivalenter), dernest ut fra dels bidrag til giftighetspotensialet, dels kloreringsgrad (og dermed presumptivt noe ulike egenskaper mht. løselighet, spredning, akkumulering og bestandighet.)

Nedenfor presenteres resultatene av en orienterende statistisk analyse av disse data.

Formålet med den statistiske analysen var å se om det fantes sammenhenger mellom verdiene på de andre klorerte hydrokarboner og dioksinkonsentrasjoner. Isåfall kan en tenke seg å bruke målinger av disse klorforbindelsene til å beregne dioksin-nivåer i prøver.

Vi må understreke at det lave prøveantallet gjør det umulig å trekke sikre konklusjoner. Selv om det finnes statistisk ganske klare

sammenhenger, så kan det være to eller tre prøver som er helt avgjørende. Det er derfor stor sannsynlighet for at et større og mer representativt materiale ville vise et annet bilde.

Vi ønsker både å undersøke om det finnes sammenhenger mellom PCDD/PCDF og andre klorerte hydrokarboner, og eventuelt hvor presist slike sammenhenger kan forutsi dioksinkonsentrasjoner når verdier for øvrige klorforbindelsene er kjent. Det første kan gjøres med en viss pålitelighet, med det forbehold som er tatt ovenfor. Presisjonsnivået kan også estimeres, men usikkerheten blir her meget stor fordi det er så få prøver. Det gjelder selv om prøvene skulle være representative.

Resultatene må derfor bare ses som indikasjoner på hvilke sammenhenger en har. Dersom prøveantallet hadde vært det dobbelte ville konklusjonene ha kunnet være en god del sikrere.

Selv et utvidet materiale vil ikke gi sammenhenger som kan anvendes ukritisk. En må alltid vurdere hva materialet er representativt for, mht. geografisk område, tidsrom, etc. Statistiske sammenhenger kan ikke brukes til å ekstrapolere ut over det området som det finnes observasjoner for.

7.1. Parvis korrelasjon. En orienterende beregning av korrelasjonen mellom de ulike basisvariable viste høy grad av kobling mellom OCS og 10CB, mellom TCDD- ekv./2,3,4,7,8 PeCDF og i mindre grad mellom HCB/1,2,3,6,7,8-HxCDF. Pga. den store spredningen i måleverdiene, (flere 10-potenser) og få tall, kan de funne korrelasjonene gi et skjevt bilde. Dataene er log-10 transformert for å få mer symmetrisk variasjon rundt gjennomsnittsverdier, og beregningene ga da følgende parvise korrelasjoner (for fullstendige stoffbetegnelser, se tabell 8):

	LogTCDD	LogPeCDF	LogHxCDF	LogOCDF	LogHCB	LogOCS
LogPeCDF	<u>0,946</u>					
LogHxCDF	0,184	0,155				
LogOCDF	0,786	0,642	0,666			
LogHCB	0,647	0,526	0,832	<u>0,964</u>		
LogOCS	0,675	0,495	0,550	<u>0,935</u>	0,874	
Log10CB	0,643	0,475	0,449	0,872	0,783	<u>0,981</u>

Generelt fås her frem mye høyere korrelasjonsverdier enn ved de uttransformerte verdiene. Det tyder på at logtransformering gir bedre lineære sammenhenger. Når det er en lineær sammenheng mellom to logtransformerte LogX og LogY, så betyr det at de uttransformerte variablene er forbundet av en sammenheng:

$$Y = k \cdot X^A$$

Verdien på koeffisienten A kan godt være forskjellig fra 1.

Vi generaliserer dette og prøver å finne sammenhenger av typen:

$$Y = K \cdot \text{HCB}^A \cdot \text{OCS}^B$$

hvor Y står for en av dioksin-konsentrasjonene og K, A og B er statistisk bestemte konstanter.

For å finne slike sammenhenger har vi gjort multippel regresjon på de logtransformerte data, dvs. sammenhengen ovenfor transformeres til:

$$\log Y = \log K + A \cdot \log \text{HCB} + B \cdot \log \text{OCS}$$

Som det fremgår av disse ligningene er 10-CB ikke tatt med som forklaringsvariabel. Tabellen ovenfor viser at Log10-CB og LogOCS er meget sterkt korrelert med hverandre. Det viste seg at denne sammenhengen er så sterk at det hverken er mulig eller hensiktsmessig å ta med begge. LogOCS har generelt høyere korrelasjonskoeffisienter mot andre variable enn Log10-CB og er derfor valgt som forklaringsvariabel.

7.2. Multippel regresjon på log-transformerte variable

Vi har beregnet multippel dobbelt-logaritmisk regresjon mellom hver av de fem variable TCDD-ekv-, TCDD, PeCDF, HxCDF og OCDF og de to forklaringsvariable HCB og OCS.

Analysen ga følgende resultat:

TCDD-ekv. er sterkt korrelert med både HCB og OCS. Analysen antyder at TCDD-ekv. kanskje kan forutsies med presisjon -40% til +60% for en enkeltprøve, men disse grensene er usikkert bestemt på grunn av det lave prøveantallet.

TCDD-ekv. og 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF viser ingen tegn til signifikant korrelasjon med de andre klorforbindelsene.

1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF viser tegn til sammenheng med HCB, men dette er bare svakt statistisk signifikant.

OCDF er signifikant korrelert med HCB. Analysen antyder at OCDF kanskje kan forutsies innenfor en faktor 10, dvs. omtrent til riktig størrelsesorden.

Regresjonsligningen for TCDD-ekv. vs. HCB/OCS er

$$\text{LogTCDD-ekv.} = - 3,02 + 2,38 \text{ LogHCB} - 0,601 \text{ LogOCS}$$

Begge de to forklaringsvariable gir signifikant bidrag til å forutsi TCDD-ekv., men HCB er viktigst.

Sammenhengen er signifikant med konfidensnivå 99,8%. Grunnen til den sterke sammenhengen kan ses av fig. 7, som viser de beregnede verdiene av TCDD-ekvivalenter, plottet mot de verdiene som beregnes av HCB og OCS-verdiene ved hjelp av regresjonsligningen. Alle punktene bekrefter regresjonen, og den er derfor meget klar; det er ingen avvik som forstyrrer bildet.

Regresjonssammenhengen gir formelen

$$\text{TCDD-ekv.} = 0,001 * \text{HCB}^{2,38} * \text{OCS}^{-0,60}$$

som også kan skrives:

$$\text{TCDD-ekv.} = 0,001 * \text{HCB}^{1,78} * (\text{HCB/OCS})^{0,60}$$

Hvis vi antar at avvikene i den lognormale regresjon er normalfordelt, vil formelen forutsi TCDD-ekv. med en nøyaktighet på -40% til +60% med 95% kofidens-nivå. På grunn av antall prøver er imidlertid disse nøyaktighetsgrensene høyst usikre.

Det kan synes merkelig at TCDD-ekv., som er en abstrakt kombinasjon av de ulike PCDD/PCDF, viser mye sterkere sammenheng med hovedkomponentene enn hver av de målte PCDD/PCDF. En mulig forklaring er at det er generell god sammenheng mellom dioksinene/dibenzofuranene og de øvrige klororganiske forbindelsene, og at dette kommer klarere frem ved å kombinere dioksinverdier og derved jevne ut mulige analysefeil eller andre "støykilder" i datamaterialet.

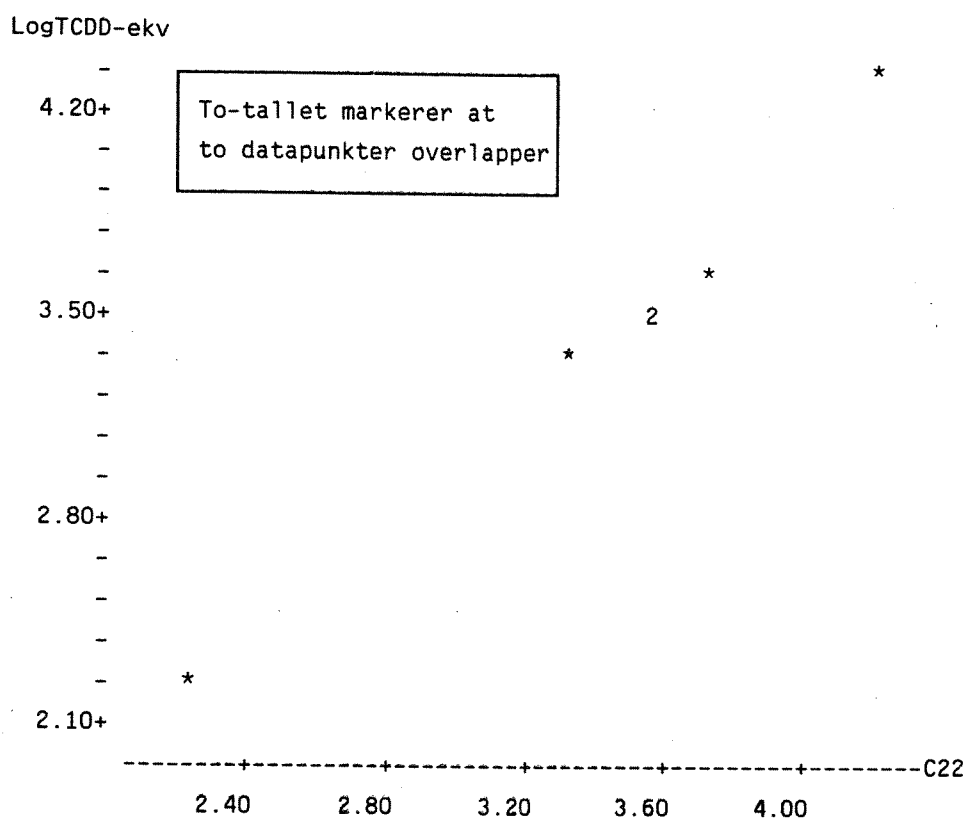


Fig. 7. Gitt (beregnet) verdi av TCDD-ekvivalenter (Y-aksen) plottet mot predikert verdi ut fra OCS og HCB.

7.3. Prinsipal komponent analyse.

Dataene er også undersøkt på ved hjelp av prinsipal komponent analyse, dvs. en multi-variabel analyseteknikk som prøver å kartlegge sammenhenger i et observasjonsmateriale med flere variable som kan være korrelert innbyrdes, uten å gjøre sterke statistiske antagelser.

Analysen antydnet at variasjonene i prøven stort sett ville kunne forklares fullstendig av tre underliggende faktorer (95% av variansen innfanget). Dessuten grupperte prøvene seg i to, slik at en innenfor hver av disse gruppene kunne forklare variasjonene ved bare to underliggende faktorer.

Med så få data er det liten hensikt i detaljanalyse, men det kan være verdt å undersøke et bredere materiale og ha mer bakgrunnsinformasjon om prøvene (sted, tid, fysiologiske data), slik at en kunne forsøke å kartlegge og identifisere slike faktorer.

En rapport som er under trykking (Bjerkeng, 1988) bruker prinsippal komponent analyse på et annet beslektet datamateriale, med noe flere observasjoner, og viser hvordan fysiologiske data kan komme til nytte når en skal forklare variasjon i miljøgiftkonsentrasjoner i fisk.

8. ORIENTERENDE SEDIMENTANALYSE

8.1. Fordeling av dioksiner i og utenfor Frierfjorden.

Sedimentprøvestasjonene er vist i fig. 4 og fullstendige resultater av dioksinanalysene fremgår av vedlegg 4. Konsentrasjonene av utvalgte komponenter og 2, 3, 7, 8-TCDD- ekvivalenter er gitt i tabell 9. Her vises også data fra SI-analyser av parallelle prøver på HCB/OCS/10CB. Variasjonen med økende avstand fra utslippet er vist i fig. 8. De utvalgte komponentene i tabell 9 utgjør 85-95% av det samlede giftighetspotensial (2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter).

Sedimentet på stasjonene var karakterisert ved

- St. P1: 25 m. Øvre 3,5 cm gulgrå, 0-10 cm bioturbert (visuelt bedømt). Karboninnhold 7,0-8,0% (1986-prøver, 22-25 m).
- St. F3: 25 m. Øvre 5 cm, kornet, brungrått, deretter svart, siden grått (42 cm lang kjerne).
- St. F5: 96 m. Løst, oppvirvlet i øverste lag. Anoksisk (råttent). Svart i nesten hele kjernelengden (49 cm).
- St. F8: 105 m. Ca. 1 cm brunlig, kornet topplag, deretter grå silt. Karboninnhold: 3,7-4,2% (1986-prøver).

Tabell 9. 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter, utvalgte PCDD/PCDF og HCB, OCS, 10CB og EPOC1 (ekstraherbart persistent organisk bundet klor) i sedimentprøver fra Frierfjorden og Breviksfjorden 13/10-87, $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt. Verdier i parentes viser HCB,OCS og 10CB i sedimentprøver fra samme stasjoner i 1986 (Rygg et al.,1987) i.p. = ikke påvist. i.a. = ikke analysert.

VARIABLE	P1	F3	F5			F8
	0-2 cm	0-2cm	0-2 cm	4-6cm	11-13 cm	0-2 cm
2,3,7,8-TCDD-ekv.	14	18	5,6	10	9,9	1,6
2,3,7,8-TCDD	0,07	0,11	0,03	0,04	0,01	0,03
2,3,7,8-TCDF ¹⁾	9,6	8,8	1,6	13,2	5,2	0,73
1,2,3,7,8-PeCDD	4,48	0,29	0,41	0,32	2,1	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	4,3	4,7	1,41	1,90	2,7	0,46
Σ 2,3,7,8-HxCDD	5,85	8,6	2,50	4,59	4,25	0,63
Σ 2,3,7,8-HxCDF ²⁾	73,2	125,1	35,6	68,0	57,1	9,63
OCDD	24,9	45	20,8	10,0	6,85	3,64
OCDF	87,0	68,6	151	42,6	192	57,8
Σ PCDD	108	125	46,4	53,4	47,3	11,2
Σ PCDF	561	624	364	434	503	115
PCDD + PCDF	669	749	410	487	550	126
HCB	50(340)	2600	i.a.(150)	<10	<20	4 (44)
OCS	20(120)	2100	i.a.(64)	<30	<40	2 (7)
10CB	10(680)	800	i.a.(210)	i.p.	i.p.	10 (45)
EPOC1	14000	24400	i.a.	5790	13200	1070

¹⁾ Inkl. 2,3,4,8-TCDF.

²⁾ Medregnet 1,2,3,4,7,9-HxCDF (Maksimum 20-40% av sum 2,3,7,8-HxCDF)

Til å bedømme forurensningsgraden i Frierfjordsedimentene er det lite data å sammenligne med. Årsaken er for det første at undersøkelsene foreløpig er fåtallige, dernest at måten å rapportere resultatne på delvis er så forskjellige at sammenligningsmulighetene er begrenset (kfr. f.eks. Czuczwa og Hites, 1984, 1986, Czuczwa et al, 1985 a,b, Kuehl et al, 1986, 1987, Rappe og Kjeller, 1987, Rappe et al. 1987 a,b.). Utvalgte data fra de her nevnte undersøkelser er samlet i tabell 10.

Tabell 10. Eksempler på PCDD/PCDF-revistringer i sedimenter fra steder med varierende belastning, $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrt sediment. Se noter med referanser Nordiske TCDD-ekvivalenter som inkluderer 1,2,3,4,7,9-HxCDF.

LOKALITETER	2,3,7,8-TCDD-ekv.	1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	Σ2,3,7,8-HxCDF	PCDF	PCDD/PCDF	NOTER
MARINE							
Kristiansandsfj. K9 0-1 cm	~0,04	~0,003	~0,029	~0,130	~1,68	~2,59	1
" K18 0-1 cm	~0,32	~0,011	~0,240	~1,343	~15,0	~16,86	1
I. Stockholmsarkipelet	<0,03	~0,008	~0,020	~0,049	~2,14	~11,29	2
Y. Stockholmsarkipelet	<0,02	~0,006	~0,016	~0,038	~0,55	~1,82	2
V/Gotland, 0-1 cm	<0,02	~0,007	~0,015	~0,054	~0,49	~1,25	3
V/Gotland, 30-35 cm	<0,001				<0,004	<0,02	3
Sentr. S.Bottenhavet 0-1cm	<0,02	~0,004	~0,008	~0,027	~0,31	~0,67	3
Bottenhavet, nær blekeri 0-1cm	~0,11	~0,029	~0,007	~0,020	~0,97	~3,71	3
FERSKVANN							
Siskiwiit Lake, 0-0,5 cm					~0,05	~0,77	4
" " 8-9 cm					~0,003	~0,07	4
Wisconsin River	0,26	0,031	0,008	~0,041	~29,6	~32,0	5
Viskänstvarret	~0,005	~0,001	~0,001	~0,007	~0,7	~1,9	6

Noter til tabell 10.

1. Knutzen et al. (1987). Hhv. indre (K18) og midtre Kristiansandsfjorden. Belastet område. 1,2,3,4,7,9-HxCDF medregnet i sum 2,3,7,8-HxCDF (ikke separert fra 1,2,3,4,7,8-HxCDF). Omregning til nordiske 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter foretatt her.
2. Rappe og Kjeller (1987). 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter anslagsmessig beregnet her. Antatt konsentrasjoner på tørrvektsbasis (ikke angitt). Dyp ikke angitt. 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter beregnet her.
3. Rappe et al., 1987 a. Sedimentene fra området ved Gotland og fra det sentrale, sørlige Bottenhavet skulle kunne representere nåtidige hhv. tidligere "bakgrunnsnivåer" i den betydelig belastede Øster-sjøen (diffus belastning på de her benyttede lokaliteter). 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter beregnet her.
4. Czuczwa et al., 1985 a. Siskiwit Lake belastes bare fra atmosfæren.
5. Kuehl et al., 1987. Reservoar i elven, belastet med treforedlings-avløp (blekeriutslipp ikke direkte nevnt). Grabbprøve (undefinert lag). Beregning av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter foretatt her.
6. SNV, 1986. Få km fra sjøutslipp av blekeriavløp ved Værötuben, men ikke sagt noe eksplisitt om belastningsgrad.

Av de to tabellene ses for det første at Frierfjord/Breviksfjord-sedimentene skiller seg ut fra alle de øvrige lokalitene, også de sterkt belastede, ved et eksepsjonelt høyt giftighetspotensial uttrykk ved innholdet av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter. Det dreier seg om 5-100 ganger innholdet i markert forurensede sedimenter fra f.eks. Kristiansandsfjorden og nær blekeriavløp i Bottenhavet. Hvis man skulle antyde noe om overkonsentrasjoner i relasjon til diffuse nåtidige "bakgrunnsnivåer", på det ytterst sparsomme grunnlag som er tilgjengelig, vil det gi størrelsesordenen 200-2000 ganger, henholdsvis for Brevikfjorden og Frierfjorden.

Tilsvarende antydningmessige overkonsentrasjoner for andre utvalgte stoffer og stoffgrupper blir:

Sum PCDD/PCDF	:	~100 - 1000 ganger
PCDD	:	~20 - 200 "
PCDF	:	~200-2000 "
1,2,3,7,8 PeCDD	:	~10-100 (1000?) "

2,3,4,7,8 PeCDF : ~25(50)-500 "
Σ2,3,7,8 HxCDF : ~200(400)-10000 "

Det fremgår at overkonsentrasjonene av disse komponentene i Frierfjord/Brevikfjordsedimentene delvis er betydelig lavere enn tilfellet er for TCDD-ekvivalenter. Unntaket er Σ2,3,7,8-HxCDF, som relativt sett skiller magnesiumfabrikken fra andre typer av kjente kilder (blekeriavløp, avgasser fra forbrenningsanlegg). Som det fremgår av kap. 6 er Σ2,3,7,8-HxCDF også de mest fremtredende komponenter i biologisk materiale. (Det kan tilføyes at gruppen også ble funnet å være (moderat) mer fremtredende i morsmelk fra Skien/Porsgrunnsområdet enn i melkeprøver fra to andre områder i Norge, (se Clech-Aas et al., 1988).

Fig. 8 anskueliggjør hvordan konsentrasjonene i sedimentene avtar med økende avstand fra utslippet. Det viktigste er imidlertid at minskningen ikke er større. Sedimentdataene bekrefter det som er sagt i kap. 6 om dioksinenes effektive spredning over Brevikerskelen.

Dette gjelder da sannsynligvis ikke bare den oppløste fraksjonen og lettflytende partikler knyttet til overflatelaget, men også utslippsmateriale som med tiden blir sedimenterbart. (For så vidt er det imidlertid usikkert hvilken andel av det sedimenterte materialet i Brevikfjorden som er fra ekskrementer eller rester av døde organismer som først har akkumulert dioksinene. En mindre andel vil også være bundet i levende organismer i sedimentene).

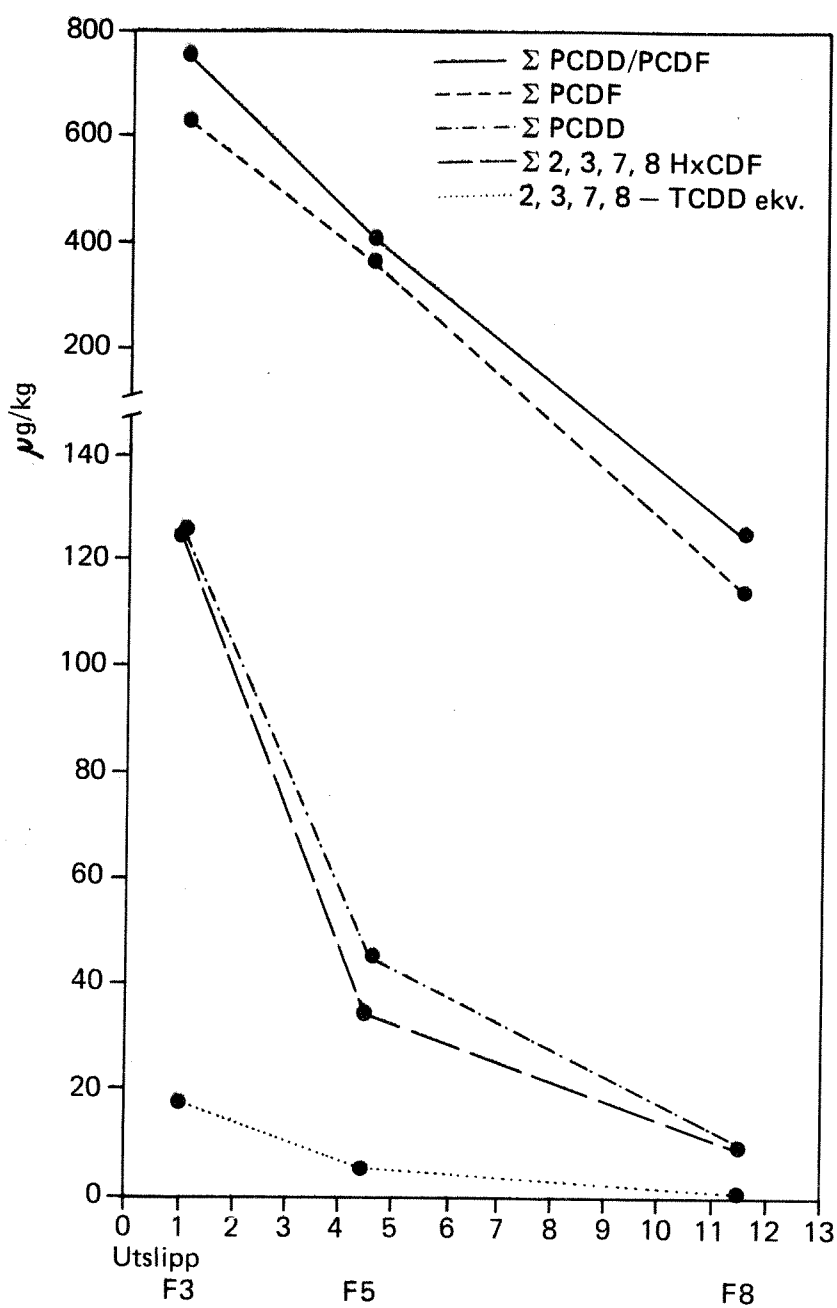


Fig. 8. Klorerte dioksiner og dibenzofuraner i overflatesedimenter (0-2 cm) fra Frierfjorden og Brevikfjorden 13/10 1987, $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt. Merk brudd i skala.

8.2. Sammenheng med øvrige klorerte hydrokarboner.

Analysene på HCB/OCS/10CB i parallelle prøver ga bemerkelsesverdig lavere konsentrasjoner enn registrert året før på de samme stasjonene (tabell 9). Noen forklaring på dette er vanskelig å gi. I 1987 ble prøvene tørket i varmeskap ved 40°C før ekstraksjon til analysene både på dioksiner og HCB/OCS/10CB. Det er mulig at tørketemperaturen på 40°C kan medføre vesentlig tap av HCB, etc. En annen teoretisk mulighet er at HCB/OCS/10CB er blitt mindre tilgjengelig for ekstraksjon etter oppvarming. Foreløpig må sedimentdataene for 1987 hva angår hovedkomponentene av klorerte hydrokarboner i avløpsvannet taes med forbehold. En nærmere avklaring av forholdet mellom HCB/OCS/10CB og PCDD/PCDF i sedimentene bør søkes i forbindelse med fremtidige utvidede undersøkelser av sedimentenes dioksininnhold.

EPOC1-verdiene viser at bare en meget liten del av total ekstraherbart persistent organisk bundet klor i sedimentene ble forklart ved innholdet av de identifiserte forbindelsene (<1% med unntak av st. F3 nærmest utslippet, der HCB/OCS/10CB/5CB utgjorde mer enn 10% av EPOC1).

I denne forbindelse kan nevnes at SI registrerte høye topper av flere uidentifiserte forbindelser (SI analyserapport 440-1872), som for det meste sannsynligvis er svovelforbindelser, men også med et mulig islett av klor og/eller brom (K. Martinsen, SI, pers.-medd.). Disse stoffene er også observert ved tidligere analyser av sedimenter på klorerte hydrokarboner.

8.3. Foreløpig anslag for lagret dioksin.

Hvis man antar et midlere innhold av 2, 3, 7,8-TCDD-ekvivalenter på 10 µg/kg tørt sediment i øvre 10 cm over hele Frierfjorden (kfr. tabell 9) og 70% vanninnhold i sedimentet, fås et samlet lager i dette sedimentsjikt av størrelsesordenen 0,5 kg.

Sammenlignet med det som fjorden totalt er blitt belastet med er dette ganske beskjedent (kfr. kap. 4). Forholdet antyder at det vesentlige av tilførselene enten fraktes ut eller omsettes/ nedbrytes i fjorden. Det siste synes bemerkelsesverdig på bakgrunn av vitnesbyrd om dioksinenes bestandighe (kfr. referanser i kap. 3). I denne forbindelse synes det da også noe paradoksalt at deet med dette forholdsvis beskjedne lager - stort sett er anslått høyere overkonsentrasjoner i sedimenter enn i organismer (kfr. kap. 8.1.).

Det understrekes at ovenstående resonnement bygger på rent foreløpige og fåtallige sedimentdata. Bl.a. må det ved utvidede undersøkelser tas prøver i hvert fall ned til 20 cm for å være sikret å få med avleiringer tilbake til 1951 da magnesiumfabrikken startet. Spørsmålet om lagring, omsetning og uttransport av dioksiner fra Frierfjorden vil særlig bli viktig når utslippene i løpet av første halvår 1990 er blitt redusert til en brøkdel av nåværende nivå.

9. KONSEKVENSER OG VURDERINGER

Ved siden av de følger dioksinforurensningen har fått og vil få for ervervsfiske og utnyttelse av de berørte områder for akvakulturformål og rekreasjon (hobbyfiske, skjellsanking), reiser spørsmålet seg om virkningene på plante- og dyreliv. Mens vannlevende organismer med gjeller er mest utsatt i første omgang, knytter det seg kanskje mest interesse til fugl og pattedyr som lever av mat fra sjøen. (Kfr. kap 3 om de bestandige, bioakkumulerende egenskapene til de giftigste av PCDD/PCDF, med betydelig risiko også for oppkonsentrering gjennom næringskjeder frem til sjøfugl og fiskeetende pattedyr).

I tillegg til en foreløpig vurdering av ovennevnte spørsmål, behandles i det følgende mulige konklusjoner som kan trekkes av dioksinprofilene i ulike typer av materiale. (Med dioksinprofiler menes den forholdsmessige representasjon av enkeltforbindelser og stoffgrupper). Ulike kilder (forbrenning, klorbleking, forskjellige industriprosesser) kan ha delvis karakteristiske profiler, samtidig som profilene i forskjellige resipientmedier (vann, sediment, planter/dyr, skalldyr/fisk, pelagiske arter/bunndyr osv.) vil avhenge både av omsetning/nedbrytning, eksponeringsmåter og opptaks/utskillelsegenskaper hos ulike organismer.

9.1. Utnyttelse av fisk og skalldyr. De praktiske konsekvenser mht. utnyttelse av fisk og skalldyr, gir seg av konklusjonene som allerede er trukket av helsemyndighetene. På basis av de dioksindata for fisk, krabbe og blåskjell som rapporteres her, den øvre grenseverdien på 35 pg/kg TCDD-ekv. pr. kg kroppsvekt som ukentlig livslangt inntak (kfr. kap. 3), samt forekomst av andre klorerte hydrokarboner (HCB, etc.), har Statens Næringsmiddeltilsyn i brev av 19/5-1988 gitt råd om utnyttelse av sjødyr til mat. Rådene er:

Produkter som ikke bør spises:

- Blåskjell fra Grenlandsfjordene
- Torskelever fra Grenlandsfjordene
- Ål fra Frierfjorden og Volls fjorden
- Krabbe fra Frierfjorden og Volls fjorden
- Krabbe fra Langesundsfjorden ut til Arøya

Produkter som kan spises i begrensede mengder.

- Krabbe fra vestsiden av Langesundsbukta (Såstein): 1 pr. måned
- Krabbe fra østsiden av Langesundsbrakte (Nevlunghamn): 3 pr. måned
- Torsk fra Frierfjorden og Volls fjorden: 1 måltid i uka
- Torsk fra Eidangerfjorden: 4 måltid i uka

(Omregnet til en størrelse som gjør det lettere å sammenligne med data i foreliggende rapport, betyr 35 pg/kg kroppsvekt i underkant av 2,5 ng pr uke for en person på 70 kg).

Rådene er gjentatt i en senere vurdering av dioksinutslippets konsekvenser (brev av 14/9-1988 til Statens institutt for folkehelse og Statens forurensningstilsyn). I dette brevet heter det også:

"Siden det er meget stor avstand mellom en belastning av denne størrelsesorden (2,5 ng pr. uke for 70 kg person, tilføydd her) og de doser som har gitt effekter i dyreforsøk og mennesker, vil tilfeldige overskridelser av retningslinjen ikke ha noen helsemessig betydning. Videre er retningslinjeverdier utarbeidet på bakgrunn av effekter som opptrer etter livslang eksponering, høyere belastning over kortere tidsrom vil derfor heller ikke utløse helseskader."

Senere resultater aktualiserer også helsemyndighetenes vurdering av reker.

På grunn av forurensningen med PAH (polysykliske aromatiske hydrokarboner) fra PEA, Porsgrunn, er allerede konsum og akvakultur frarådet for Brevik-Langesund-området. (Brev av 30/4-1985 fra Helsemyndighetene til Statens forurensningstilsyn).

9.2. Risiko for økologisk skade.

Teoretisk kan skadene på organismer ikke bare skje ved at de klorerte dioksiner og dibenzofuraner opphopes i dyr til giftige konsentrasjoner. En del av de aktuelle stoffene har også ekstremt høy akutt toksisitet. I tillegg til 2,3,7,8-TCDD gjelder det f.eks. 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDF og 2,3,4,7,8-PeCDF; i størrelsesordenen 30-40 ganger lavere (overfor marsvin) også 2,3,7,8-HxCDD (se referanser i Nordisk dioxinriskbedømming, 1988). Imidlertid er det foreløpig gjort lite av studier på akvatiske organismer, selv med 2,3,7,8-TCDD. For de øvrige forbindelser er mangelen på eksperimentelle undersøkelser nesten fullstendig (NRCC, 1984, Stalling et al., 1985, Eisler, 1986).

Hvis man går ut fra et midlere totalinnhold av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter i avløpsvann på 25-30 ng/l (tabell 3, kap. 4), trengs teoretisk en fortykning på i størrelsesordenen 1000 ganger for å komme ned i konsentrasjoner der det ikke risikeres skade på fisk. Mehrle et al. (1988) konkluderte fra sine toksisitetsstudier med yngel av regnbueørret med et ikke effektnivå av 2, 3, 7, 8-TCDD på <0,038 ng/l. Helder, 1980 og Miller et al. (1973, referert i Adams et al., 1986),

rapporterte nesten like lave giftighetsterskler (0,1 og 0,056 ng/l).

Imidlertid er de ekstremt lave toleransegrensene oppnådd ved forsøk med 2, 3, 7, 8-TCDD i løsning, dvs. i en sammsynligvis mer tilgjengelig form enn i et avløpsvann der mesteparten av dioksinene er knyttet til partikler. Med forbehold om de fåtallige analyser som er gjort, utgjorde andel knyttet til partikler størrelsesordenen 95% for de forbindelser som inngår i beregningen av TCDD-ekvivalenter (Oehme et al., 1988 a).

Giftigheten av partikkelbundne dioksiner overfor akvatiske organismer er ikke blitt undersøkt ved tilsvarende grundige studier som er viet løst dioksin.

Gifttester med avløpsvann fra det største av de to delavløpene fra gassvaskingen (B-124) er tidligere utført med bakterier, alger (Selenastrum), krepsdyr (Daphnia) og fisk (Källqvist et al., 1986). Testene viste lav akutt toksisitet over alle testorganismene og ingen hemmende virkning på formeringen hos vannlopper og heller ikke effekter ved konsentrasjoner lavere enn 10% avløpsvann på bakterievekst. For regnbueørret, i avløpsvann med og uten utfellingsfnokker dannet ved pH-justering, lå 4 dagers LC₅₀ (konsentrasjon ved 50% dødelighet) på henholdsvis over 25 og over 50% avløpsvann.

Resultatene av disse giftighetstestene samsvares med tidligere toksisitetsdata for HCB, som viser få tilfeller av toksisk effekt under 1-10µg/l (Laake, 1981, Bro-Rasmussen, 1986, Dobson og Howe, 1986). I testvannet var konsentrasjonen av HCB 7 µg/l (Källqvist et al., 1986).

Konsentrasjonene av dioksin i det testede avløpsvann - etter utfelling og dekantering - er ikke kjent, og det ville være spekulativt å anslå konsentrasjonen av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter ut fra et usikkert forholdstall (kfr. kap. 4). Selv om konsentrasjonen har vært høy sammenlignet med ovennevnte giftighetsgrenser, er det for så vidt ikke uventet at avløpsvannets toksisitet tilsynelatende var lav. Karakteristisk både for 2, 3, 7, 8-TCDD og 2, 3, 7, 8-TCDF er etterslepet i effekten på fisk (Adam et al., 1986, Mehrle et al., 1988) Dette må tas hensyn til ved eventuelle fremtidige tester på avløpsvannets giftighet.

Det kan konkluderes med at den akutte og kroniske giftighet av magnesiumfabrikkens avløpsvann så langt unndrar seg egentlig vurdering pga. mangelen på relevante testdata. I påvente av dette må en sannsynligvis urealistisk fortynningsbetraktning bli stående. At fortynningsbehovet for å unngå giftighet sannsynligvis er betydelig

lavere enn de antydde 1000 ganger, følger bl.a. av at fisk hele tiden har vært tilstede i fjorden, selv den gang dioksinutslippene må antas å ha vært en størrelsesorden mer konsentrert.

Som nevnt eksisterer meget få data for andre grupper av akvatiske dyr. Adams et al. (1986) fant ingen virkning av 2, 3, 7, 8-TCDD på vannlopper (Daphnia magna) opp til 1µg/l, dvs. flere størrelsesordener høyere enn toksisitetsgrensen hos fisk. Testen varte i dette tilfellet bare 2 døgn, og på grunn av mulig etterslepseffekt, som kan bero på biokjemiske mekanismer som også finnes hos andre grupper enn fisk, bør forsøk med dioksin gå over lengre tid og helst også gjelde kroniske effekter. For hvirvelløse dyr vil det si at testen må omfatte hele livssyklus eller i hvert fall innbefatte formering. Nå viste imidlertid heller ikke formeringstestene til Källqvist et al. (1986) noen effekt av opp til 5,6% avløpsvann fra magnesiumfabrikken.

Generelt kan det synes som dyr høyere opp i næringskjeden, dvs. sjøfugl, rovfugl og fiskeetende pattedyr, vil være mest utsatt. Når 28 dagers LD₅₀ for mink er beregnet til vel 4 µg/kg og subletale effekter funnet ved engangsdose på 2,5µg TCDD-ekvivalenter pr. kg kroppsvekt (Hochstein et al., 1988), betyr det at mink ikke skal spise fisk fra Frierfjordtorsk så mange ukene eller månedene før en dødelig dose teoretisk kan være nådd.

Minkens ekstreme ømfintlighet illustreres kanskje enda tydeligere av at 12 daglige innsprøytinger av 0,2 µg/kg kroppsvekt av 2, 3, 7, 8-TCDD i nyfødte mink, ga markert vektreduksjon (Aulerich et al., 1988).

Bare begrensede informasjon er tilgjengelig om bestandene av mink og oter med levesteder knyttet til Frierfjorden og omegn (Rune Bergstrøm, Fylkesmannen i Telemark, pers. medd.) Det samme gjelder sel, som imidlertid finnes nedover Telemarkskysten. Oter observeres bare sporadisk og på få steder (Portør), mens den ble drevet jakt på inntil 2. verdenskrig. Mink er såvidt tallrik at den har gjort skade i sjøfuglreservater på Bamblekysten, men noe slikt er ikke kjent fra Brevikfjorden eller lenger inn (Rune Bergstrøm, pers. medd.) En historisk dokumentasjon av det man vet om disse artenes forekomst er ønskelig, likeledes at eventuelle bestander av mink i Brevikfjorden og Frierfjorden kartlegges.

For fiskeetende fugl foreligger et betydelig observasjonsmateriale fra de store sjøer i USA. Markert og til dels bestandstruende nedgang i formeringen hos flere arter har vært knyttet til forurensning med klorerte hydrokarboner (se bl.a. Gilbertson, 1983, 1988, Mineau et al., 1984, og Stalling et al., 1985).

Også økt dødelighet hos voksen fugl som resultat av høye hydrokarbonnivåer kombinert med stress (sult) er blitt eksperimentelt påvist (se ref. hos Gilbertson, 1988).

I noen tilfeller har klorerte dioksiner vært fremst blant de mistenkte i forbindelse med redusert formering (Mineau et al., 1984), spesielt hos gråmåke (Gilbertson, 1983). Imidlertid har årsaksforholdet ofte vært vanskelig å oppklare, bl.a. pga. tekniske problemer ved analyse av PCDD/PCDF. Mangelen på tilstrekkelig pålitelige og kanskje også mer detaljerte dioksindata har vært følbart. (F.eks. har ofte bare 2,3,7,8-TCDD vært analysert, ikke alle de øvrige PCDD/PCDF med stort giftighetspotensial). Mineau et al (1984) uttrykker f.eks. at bare 2,3,7,8-TCDD ble påvist.

Det som gjenstår kan betegnes som sterke indisier, men ikke sikre bevis på at PCDD/PCDF har hatt negativ innflytelse på formeringen hos gråmåke i noen av de store sjøer, selv om data også kan tyde på at denne arten er betydelig mer tolerant enn f.eks. høns (Gilbertson, 1983, 1988).

Foruten en del eksperimentelle resultater er disse indisiene knyttet til at fall i 2, 3, 7, 8-TCDD-innholdet i måkeegg var ledsaget av radikalt bedret formeringssituasjon (Gilbertson, 1983, 1988, Mineau et al., 1984). Mens konsentrasjonen i 1971-1972 var ca. 1200 ng/kg friskvekt, sank den i perioden 1971-1981 til under 100 ng/kg og har siden stort sett holdt seg der (Gilbertson, 1983, Mineau et al., 1984, Hallett og Brooksbank, 1986). Kritisk konsentrasjon for redusert formering kan synes å ligge på under 150-200 ng/kg friskvekt i eggene (Gilbertson, 1983). Siden HCB og andre klorerte benzener har vært antydnet som mulig indikatorstoff for PCDD/PCDF (Øberg og Bergstrøm, 1985, 1988), kan tilføyes at over omlag samme tidsrom (1974-1979) sank eggenes HCB-innhold fra ca. 0,6 mg/kg friskvekt til ca. 0,25 mg/kg (Mineau et al., 1984), m.a.o. vesentlig mindre relativt sett enn TCDD.

Dioksinanalyser er ikke foretatt i egg eller sjøfugl fra Frierfjorden eller tilgrensende områder. Imidlertid foreligger en god del data om HCB, OCS og 10CB i bl.a. gråmåke fra Telemarkskysten (nedover mot Jomfruland) (Bergstrøm og Norheim, 1986). Disse analysene viste et HCB-nivå på i aritmetisk middel på ca. 0,6 mg/kg friskvekt i 1969 (spredning 0,04-2,4 mg/kg) synkende til 0,21 mg/kg (0,02-1,4) i 1981-83. Midlere OCS-innhold sankt samtidig fra et gjennomsnitt på 0,32 mg/kg til 0,16 mg/kg friskvekt. For dekalorbifenylen ble det derimot registrert en oppgang fra 1969 til 1981-83.

Disse data kan ses i sammenheng med nedgangen i tilsvarende komponenter i lever av torsk fra Frierfjorden og Eidangerfjorden (Rygg

et al., 1988), men gir utilstrekkelige holdepunkter for å bedømme om sjøfuglbestander har vært i faresonen pga. dioksinbelastningen. For dette måtte man eventuelt hatt informasjon om dioksinens skjebne og egenskaper i miljøet sammenlignet med med HCB/OCS/10CB. Slike opplysninger synes det vanskelig å trekke ut av tilgjengelig litteratur, og dermed blir anslag for dioksininnholdet i fugleegg fra Frierfjordområdet nærmest gjettverk.

Antar man rent hypotetisk at den samme relasjonen mellom HCB/OCS og dioksin som antydnet for torskelever i kap. 7 også gjelder eggene av gråmåke, fås et innhold av TCDD-ekvivalenter på under 150 ng/kg selv for 1969, m.a.o. under den antydende risikogrense for samme fugleart fra Great Lakes. (Det minnes om forbeholdene fra kap. 7 mht. den benyttede relasjonen).

En annen spekulativ mulighet er å anslå innholdet av 2, 3, 7, 8- TCDD-ekvivalenter ut fra konsentrasjonsforholdene i avløpsvann mellom TCDD-ekvivalenter og 10CB. 10CB er ut fra sin meget lave løselighet og høye $\log K_{ow}$ den av hovedkomponentene som teoretisk skulle ha en atferd i naturen mest lik tetra - til heksaklorerte dioksiner og dibenzofuraner (kfr. tabell 1). I det største gassvaskeavløpet er konsentrasjonsforholdet mellom HCB og 10CB ca. 5:1 (kap. 4), m.a.o. størrelsesordenen 100:1 mellom 10CB og TCDD-ekvivalenter. Anvendt på gråmåkeeggene gir dette forholdet hypotetiske konsentrasjoner av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter på 1000-2000 ng/kg, m.a.o. over det indikerte skadenivå for 2,3,7,8-TCDD (ikke ekvivalenter) fra Lake Ontario.

Ovenstående resonnement er meget usikkert, men også ut fra et alminnelig skjønn synes det rimelig å anta at konsentrasjonene av PCDD/PCDF i sjøfugl og sjøfuglegg vil være i risikoområdet, i hvert fall for ømfintlige arter. Et sikrere grunnlag for å bedømme tilstanden vil bare kunne fås ved å analysere på dioksininnhold i egg eller fugl. På Veterinærinstituttet finnes gråmåkeegg fra Jomfruland/Stråholmen fra 1969 og 1981-83 (Gunnar Norheim, pers. medd.)

På den annen side synes det ikke sannsynlig at det dreier seg om store skadevirkninger. Årlige takseringer av sjøfugl som hekker på Telemarkskysten foreligger fra 1974 og viser ingen tydelige tendenser til nedgang i bestanden av de undersøkte arter. (Bergstrøm, 1984, sitert etter Bergstrøm og Norheim, 1986). Disse registreringene går imidlertid på Telemarkskysten generelt, ikke delområder med forskjellig grad av belastning (Rune Bergstrøm, Fylkesmannen i Telemark, pers. medd.) Det er mulig at man vil kunne få mer konkrete holdepunkter ved nærmere analyse av det foreliggende materialet.

En viktig belastningsvei for enkelte arter (ærfugl, tjeld) er via blåskjell. I denne forbindelse kan det være av interesse å merke seg at forholdet mellom konsentrasjonen av HCB og 2,3,7,8- TCDD-ekvivalenter - i henhold til de foreløpige resultater man har for blåskjell (en blandprøve fra innerst i Brevikfjorden, kfr. kap. 6) - var av omtrent samme størrelsesorden som i avløpsvann. Blåskjell er aktuell som overvåkingsobjekt både i relasjon til belastningen på fugl og fordi arten selv utsettes for både partikkelbundet og løst dioksin. Dette gjør at skjell kan være delvis vel så anvendelig som indikator som krabbe (jfr. også kap. 9.3.).

Hvis man, som her forsøkt høyest hypotetisk, skal bruke forekomst av hovedkomponenter i avløpsvannet som indikator på PCDD/PCDF, fremstår som en nødvendig forutsetning at det gjennom forsøk (opptak og utskillelse i organismer, omsetning i sedimenter) tilveiebringes sikrere opplysninger om hvordan ulike enkeltstoffer forholder seg under samme betingelser.

9.3. Dioksinprofiler - andre kilder?

9.3.1. Generelt.

Med "dioksinprofil" menes som nevnt den relative representasjon av enkeltstoffer og grupper i en prøve inneholdende ulike PCDD/PCDF. Begrepet har primært sin anvendelse når visse stoffer synes karakteristiske for bestemte kilder, dvs. at de opptrer som dominerende komponenter. Forholdet kan brukes til å si noe om hva slags kilder man står overfor ut fra analyse av f.eks. sedimenter. Forløpig er det begrenset hva man med sikkerhet kan si om slike "fingeravtrykk", men noen holdepunkter er:

- Dominans av 2, 3, 7, 8-TCDF og betydelige innslag av 2, 3, 7, 8-TCDD i avløpsvann fra sulfatcelluloseblekerier (SNV, 1986, Oehme, 1988).
- Dominans av høyklorerte PCDD/PCDF (okta-, hepta-, og heksaforbindelser i avgasser fra søppelforbrenning, også noen tetra- og penta-CDD og -CDF (Czuczwa og Hites, 1984). (I andre tilfeller mer jevn isomerfordeling av Cl₄ -Cl₈).
- Samme dominans av høyklorerte i avgasser fra kullfyrte kraftverk, men intet eller lite av tetra- og pentaforbindelser (Czuczwa og Hites, 1984).
- Diffus bakgrunnsbelastning, bedømt etter analyse av luftprøver og sedimenter fjernt fra punktkilder har

stort sett gitt dominans av de samme forbindelser som funnet i avgasser fra forbrenningsanlegg og kullfyrt kraftverk (se bl.a. Czuczwa et al., 1985 a og Czuczwa og Hites, 1986 b).

Denne dominans av høyklorerte PCDD/PCDF ved bare diffus belastning må imidlertid tas med forbehold. Ono et al., (1987) fant således i tillegg betydelig forekomst av enkelte tetra- og særlig pentaklorerte dibenzofuraner i spekkhoggere, derimot overhodet ikke PCDD. I spekk av sel fra Svalbard observerte Oehme et al. (1988 b) dominans av OCDD og 2, 3, 7, 8-TCDF, men også større eller mindre mengder av 2, 3, 7, 8,-dioksiner og dibenzofuraner med fra 4 til 7 kloratomer.

Når man skal benytte dioksinprofiler til å spore kilder eller vurdere hvorvidt det kan dreie seg om tilførsler fra flere utslipp i et undersøkelsesområde, må man være oppmerksom på en del prinsipielle begrensninger ved en slik fremgangsmåte.

For det første vil profilen variere med avstanden fra kilden, selv om det bare er én dominerende tilførsel. Pga. den regionale/globale spredning av disse forurensningskomponenter, vil man med økende avstand fjerne seg fra en kilde spesifikk dioksinprofil til det som upresist kan oppfattes som "bakgrunnsprofiler". (Problemet er bl.a. at sistnevnte både er utilstrekkelig undersøkt og sannsynligvis varierende). Selv en ren fortynningsbetinget profilendring vil ha forskjellig forløp avhengig av hva slags medium som analyseres.

Den viktigste vanskeligheten består likevel sannsynligvis i at ulike PCDD/PCDF vil ha forskjellig skjebne i resipienten, beroende bl.a. på:

- eventuelle ulikheter i tilstandsform ved utslipp (relativ andel partikkelassosiert/løst o.a.)
- forskjeller i fysisk/kjemiske egenskaper (løselighet, adsorpsjons-egenskaper, ømfintlighet for lys).
- ulikheter mht. biologiske egenskaper (nedbrytbarhet, eksponeringsveier, absorpsjonsgrad etter inntak av mat, kfr. f.eks. referanser i kap. 3 til vitnesbyrdene om selektiv anrikning av stoffer med 2, 3, 7, 8-konfigurasjon i molekylet).

Endelig må nevnes analysetekniske problemer ved lave konsentrasjoner og de usikkerheter som følger med spørsmålet om prøvenes representativitet (både utslipp og enkelte resipientmedier, særlig dyr som vandrer over betydelige strekninger, dyrenes varierende fettinnhold, varierende kornstørrelse og redoksforhold i sedimentene, etc.).

9.3.2. Dioksinprofiler i Frierfjorden og tilgrensende områder.

Summen av alle ovennevnte begrensninger er at det ikke bør stilles for store forventninger til profilerbaserte resonnementer. I det følgende er det valgt å konsentrere seg om de giftige enkeltstoffene og stoffgruppene. Dette fordi dataene slik blir mer oversiktlige, og fordi øvrige forbindelser har underordnet interesse. Profilene er følgelig uttrykt som prosentandel bidrag til giftighet målt som 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter i vedkommende prøver. Hensikten har vært å belyse forholdet mellom:

- avløpsvann/sedimenter og avløpsvann/organismer.
- sedimentenes dioksinprofil og den som finnes i dyr som lever i nær kontakt med bunnen.
- profilene i forskjellig vev fra samme art og i økologisk beslektede arter.

Fremstillingen belyser også dioksinprofilene i samme type prøver, innsamlet i forskjellig avstand fra utslippet til Hydro Porsgrunn.

Fig. 9 viser at det stort sett var meget godt samsvar mellom avløpsvann og sedimenter mht. relativ andel "giftighetsbidrag". Avløpsvannets høye innhold av 1,2,3,6,7,8-HxCDF og andre 2,3,7,8-HxCDF reflekteres overflatesedimentene (0-2 cm) både fra det råtne bunnvannet i Frierfjorden og på stasjonen utenfor terskelen. (I denne forbindelse minnes om at så mye som opptil 25% av det totale giftighetspotensial fra ekvivalensberegningene i avløpsvannet kan skyldes stoffet 1,2,3,4,7,9-HxCDF, som ved analysene ikke har latt seg skille fra 1,2,3,4,7,8-HxCDF).

Også andre komponenter enn de her nevnte illustrerer de sannsynligvis gode mulighetene for å spore magnesiumfabrikkens avløpsvann i sedimentene. Således kan det være at 1,2,7,8-TCDF er en like god indikator som 1,2,3,6,7,8-HxCDF.

Av figur 9 ses ellers at det er visse forskjeller mellom avløpsvann og sedimenter når det gjelder stoffer som har relativt mer moderat forekomst. Det gjelder særlig 2, 3, 7, 8-TCDF og TCDD, med forholdsmessig større bidrag i sedimentene enn i avløpsvannet, mens OCDF er underrepresentert i sedimentene. Ved de lave konsentrasjonene det dreier seg om, spesielt for 2, 3, 7, 8-TCDD kan analyseusikkerhet spille inn, men man må også peke på at de to tetraforbindelsene kan være blant de mest bestandige, og dermed få en relativ anrikning i sedimentene på dypt vann. Den lave konsentrasjonen av OCDD i

sedimentene er bemerkelsesverdig i relasjon til at Czuczwa og Hites (1984, 1986 b) som fant OCD blant de dominerende i langtransportert materiale.

Gjenspeiling av avløpsvannets dioksinprofil er atskillig mer modifisert og betinget i organismer (fig. 10 - 14). Som det fremgår av fig. 10 gjelder ikke dette minst når man betrakter de individuelle variasjonene i lever av torsk fra Frierfjorden. Med unntak for 2, 3, 7, 8-TCDF og 2, 3, 7, 8-TCDD ses at ulike eksemplarer har gitt delvis betydelig relativ underrepresentasjon, og dels overrepresentasjon for samme stoffer, sammenlignet med avløpsvannet. Den konsekvente overrepresentasjonen av de to tetraforbindelsene kan tas som en illustrasjon av den karakteristiske selektive anrikning som ofte har vært observert for disse to stoffene.

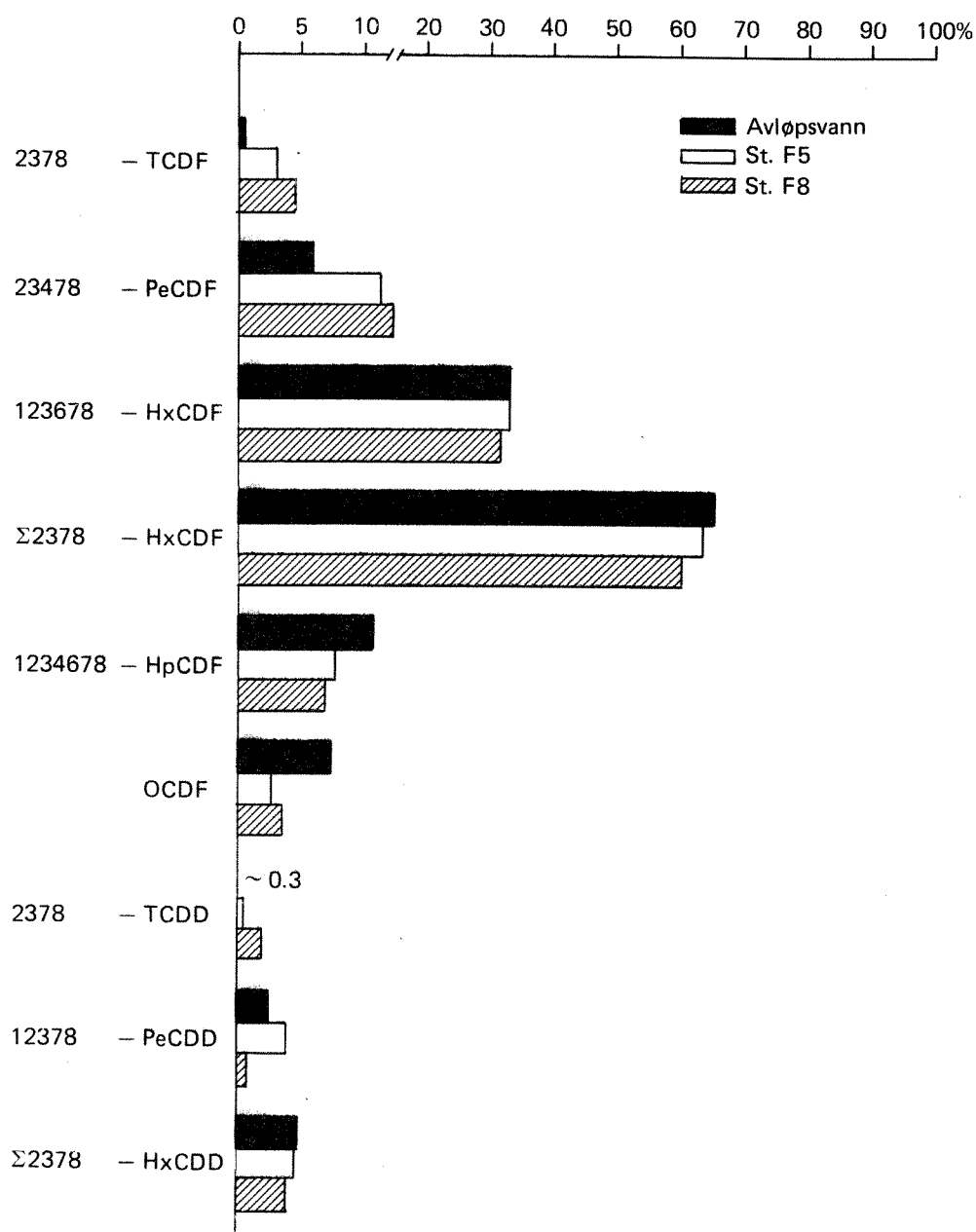


Fig. 9. Giftighetsprofiler i avløpsvann og overflatesedimenter fra Frierfjorden/Brevikfjorden 1987 (% av 2,3,7,8-TCDD-ekv.)

Til fig. 10 kan spesielt bemerkes at den relative overkonsentrasjonen av $\Sigma 2,3,7,8\text{-HxCDF}$ i torskelever versus avløpsvann skyldes bare én av torskeprøvene der bidraget fra en enkelt $2,3,7,8\text{-HxCDF}$ til det totale giftighetspotensialet var ekstremt høyt (ca. 65%). I de øvrige 5 leverprøvene var det relative bidraget fra $\Sigma 2,3,7,8\text{-HxCDF}$ til dels betydelig lavere (18-62%) enn i avløpsvann (ca. 65%). Fileten fra samme fisk hadde ikke samme avvikende høye andel av $2,3,7,8\text{-HxCDF}$.

Ellers er det mest nærliggende "forklaring" på forskjellen i profil fra fisk til fisk at dette kan ha sammenheng med ulike subpopulasjoner (forskjellig vandrings- og oppholdshistorie i fjorden), hvilket tidligere er vist å ha betydning for konsentrasjonen av oktaklorstyren i Frierfjordtorsk (Gramme et al., 1984).

Variasjonene mellom enkeltfisk understreker vanskelighetene forbundet med å få representative prøver av pelagiske organismer. Det er enten nødvendig med individuelle analyser eller bruk av blandprøver fra et betydelig antall fisk (helst minimum 20-25).

Den relative overkonsentrasjon av $2, 3, 7, 8\text{-TCDD/TCDF}$ og $2, 3, 4, 7, 8\text{-PeCDF}$ går med ett unntak igjen i torsk fra Brevikfjorden og lenger nedover Telemarkskysten (fig. 11). Forøvrig gjenfinnes avløpsvannets karakteristiske innslag av heksaklorforbindelser.

Også i ål gir HxCDF og i mindre grad HxCDD et betydelig bidrag til konsentrasjonen av TCDD -ekvivalenter (fig. 12), men her opptrer pentaforbindelser i tydelig overrepresentasjon jevnført med avløpsvann.

Hvorfor det i ål var en anrikning av $2, 3, 7, 8\text{-PeCDF}$ og -PeCDD , mens det i torskelever også var tetraforbindelsene, men ikke PeCDD , er det vanskelig å si noe om. Muligens kan det dreie seg om artsforskjeller m.h.t. opptak/akkumulering/omsetning. Men også ulikhet i eksponeringsmåte kan være av betydning. For ål kunne man f.eks. tenke seg at arten mer gjenspeilte sedimentprofilen av dioksiner enn avløpsvannets sammensetning. Av fig. 9 ses at det riktignok er en relativ anrikning på PeCDF , men ikke for PeCDD i avleiringene fra Brevikfjorden.

Betydelig innslag av de dominerende avløpsvannkomponentene ($2, 3, 7, 8\text{-HxCDF}$) er observert i krabber og blåskjell (fig. 13-14). Også disse artene viste relative overkonsentrasjoner av $2, 3, 7, 8\text{-PeCDF}$ og -PeCDD , m.a.o. omtrent som for ål. (Både krabbe og blåskjell har forøvrig et nesten fullstendig isomerimønster i forhold til avløpsvann. Ved behov - f.eks. tvil om opphavet til PCDD/PCDF i senere prøver av

krabbe og blåskjell, kan dette benyttes).

Jevnføring med sedimentprofiler fremgår av fig. 15-16, der det henholdsvis for reker fra Brevikfjorden og krabber fra Frierfjorden ses at 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD og 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF er forholdsmessig mer betydelige i disse artene enn i bunnavleiringene de lever på eller tidvis er i kontakt med. For reker gjaldt dette også 2, 3, 7, 8-TCDF.

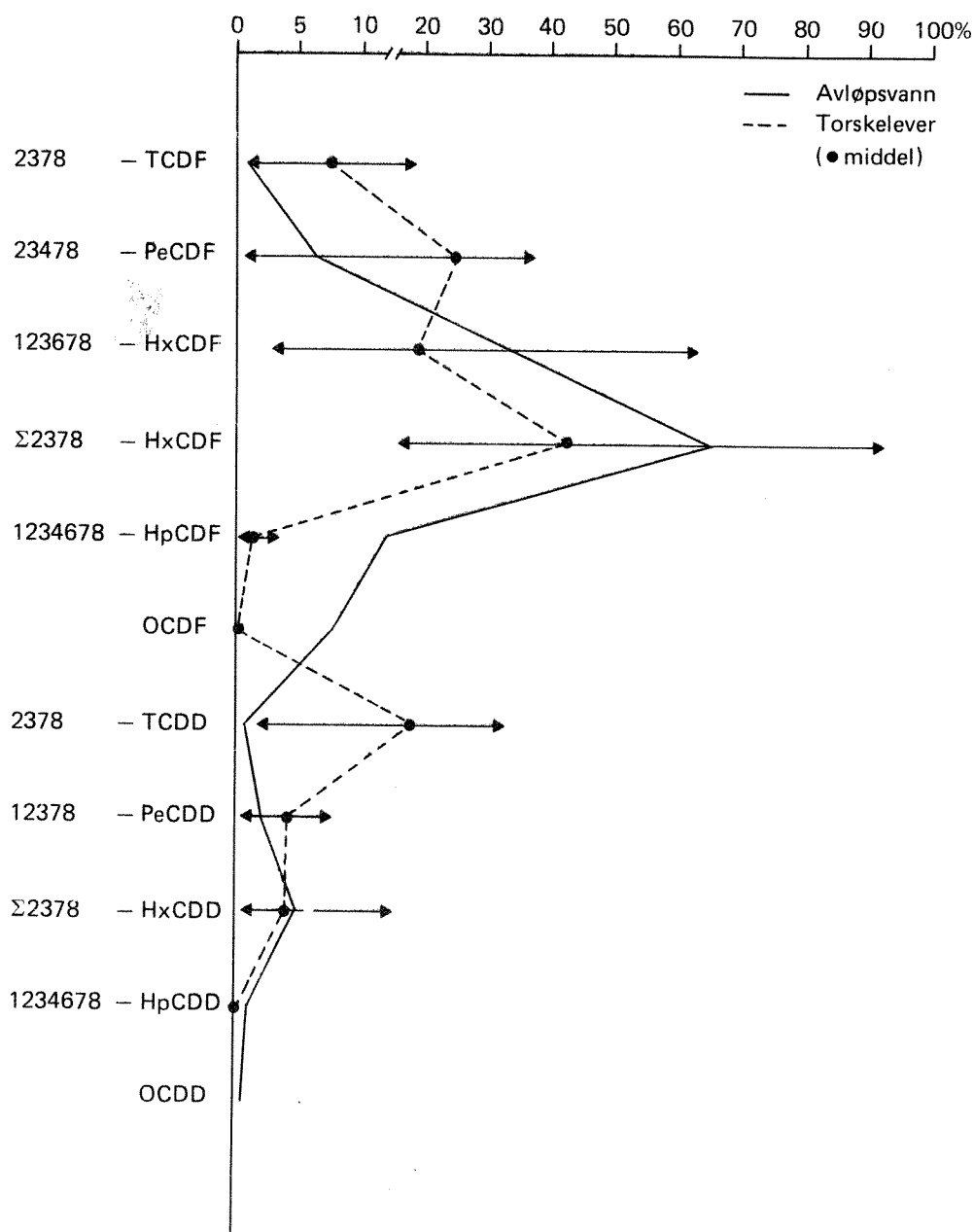


Fig. 10. Giftighetsprofil i lever av torsk fra Frierfjorden jevnført med avløpsvann (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter. Aritmetiske middelværdier med variasjonsområde.

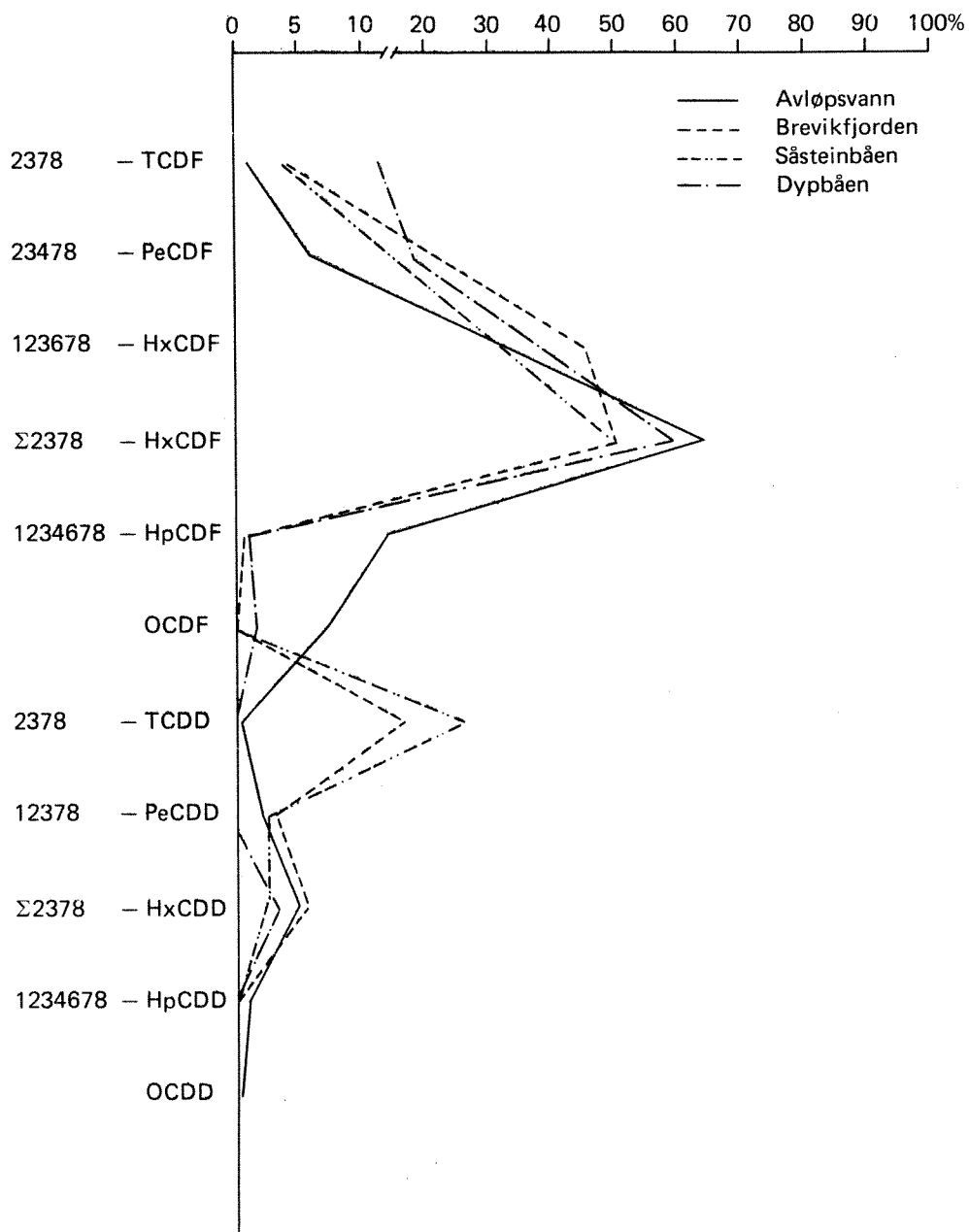


Fig. 11. Giftighetsprofil i lever av torsk fra Telemarkskysten sammenlignet med avløpsvann (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

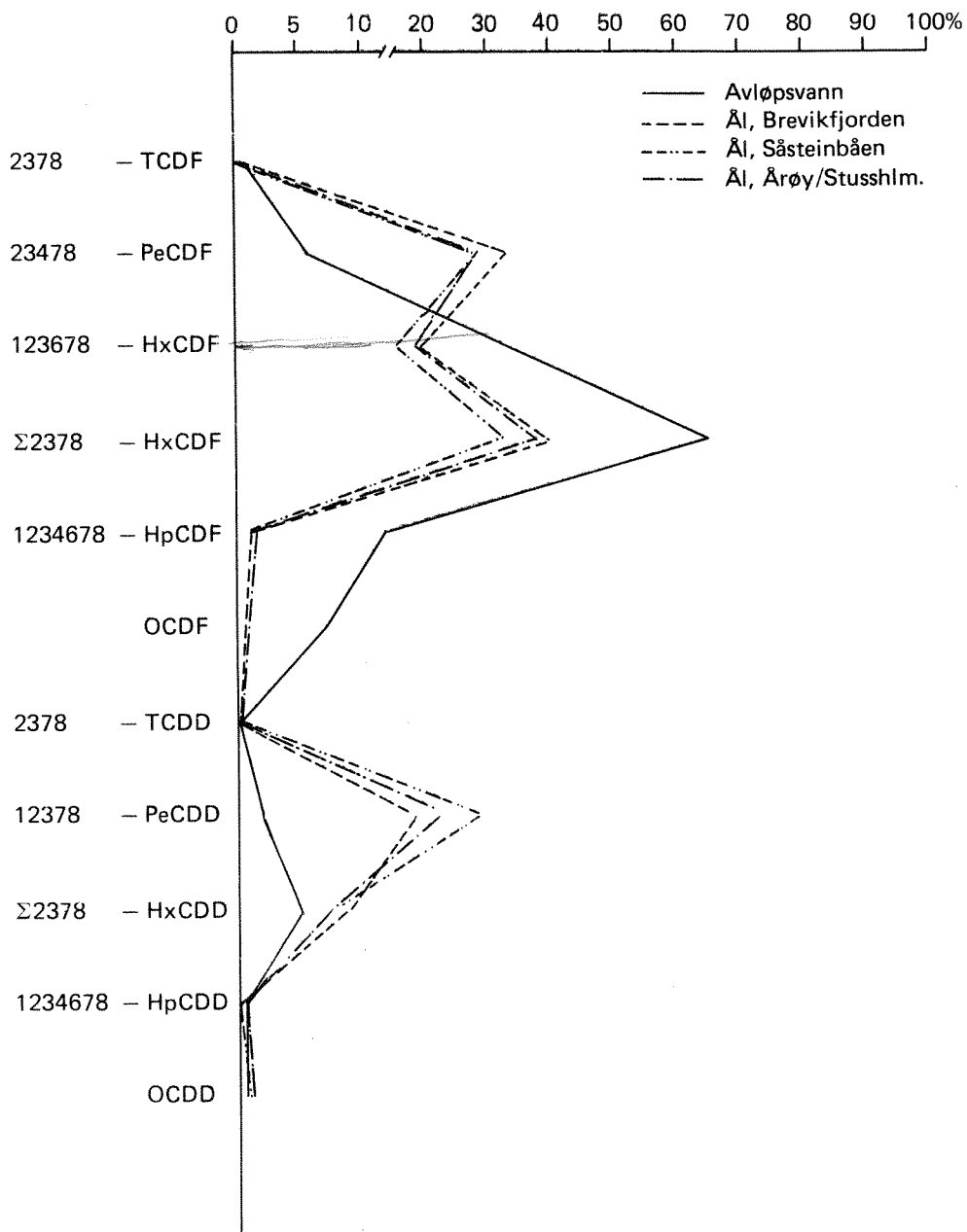


Fig. 12. Giftighetsprofil i ål sammenlignet med avløpsvann (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

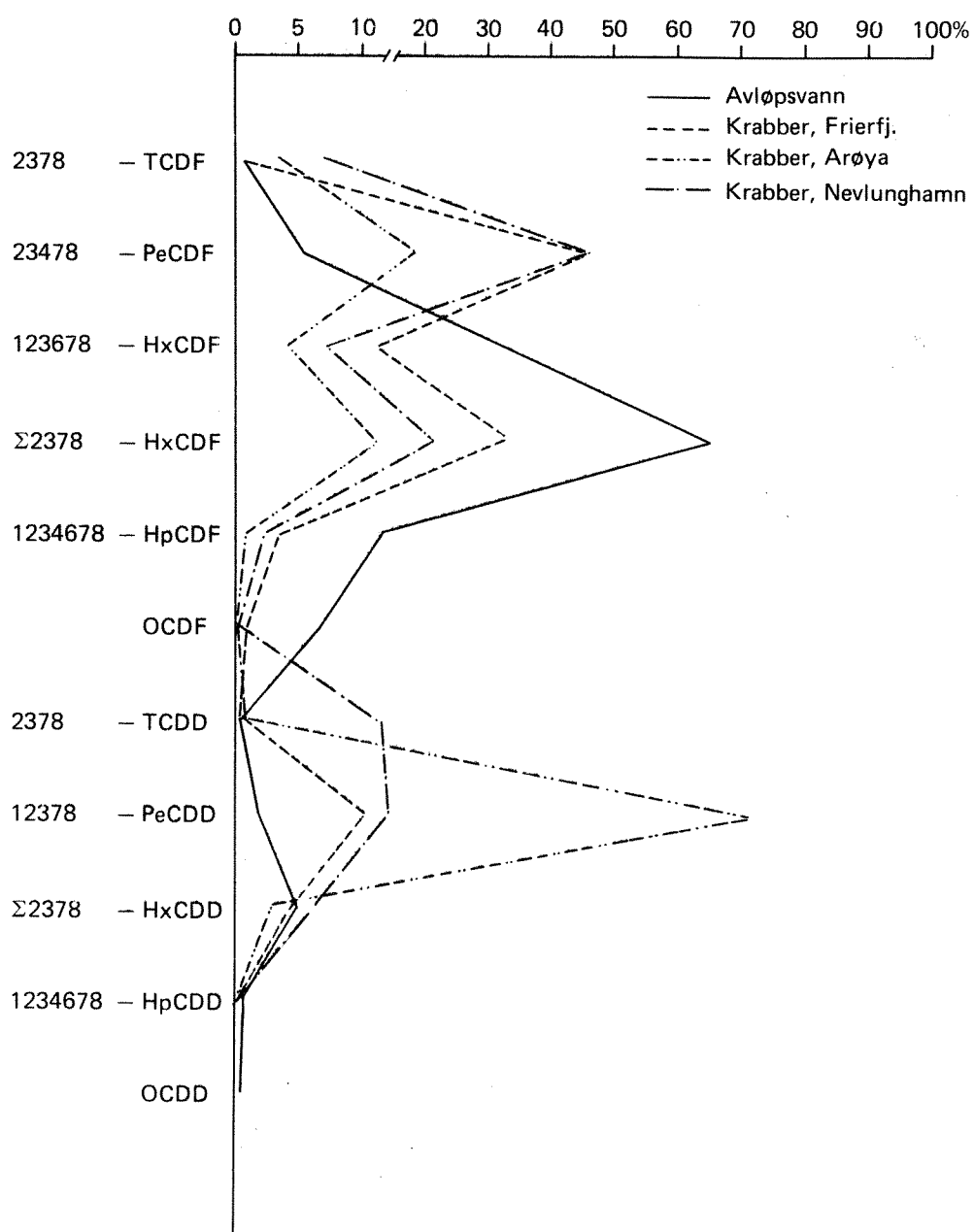


Fig. 13. Giftighetsprofil i krabbesmør sammenlignet med avløpsvann (% 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

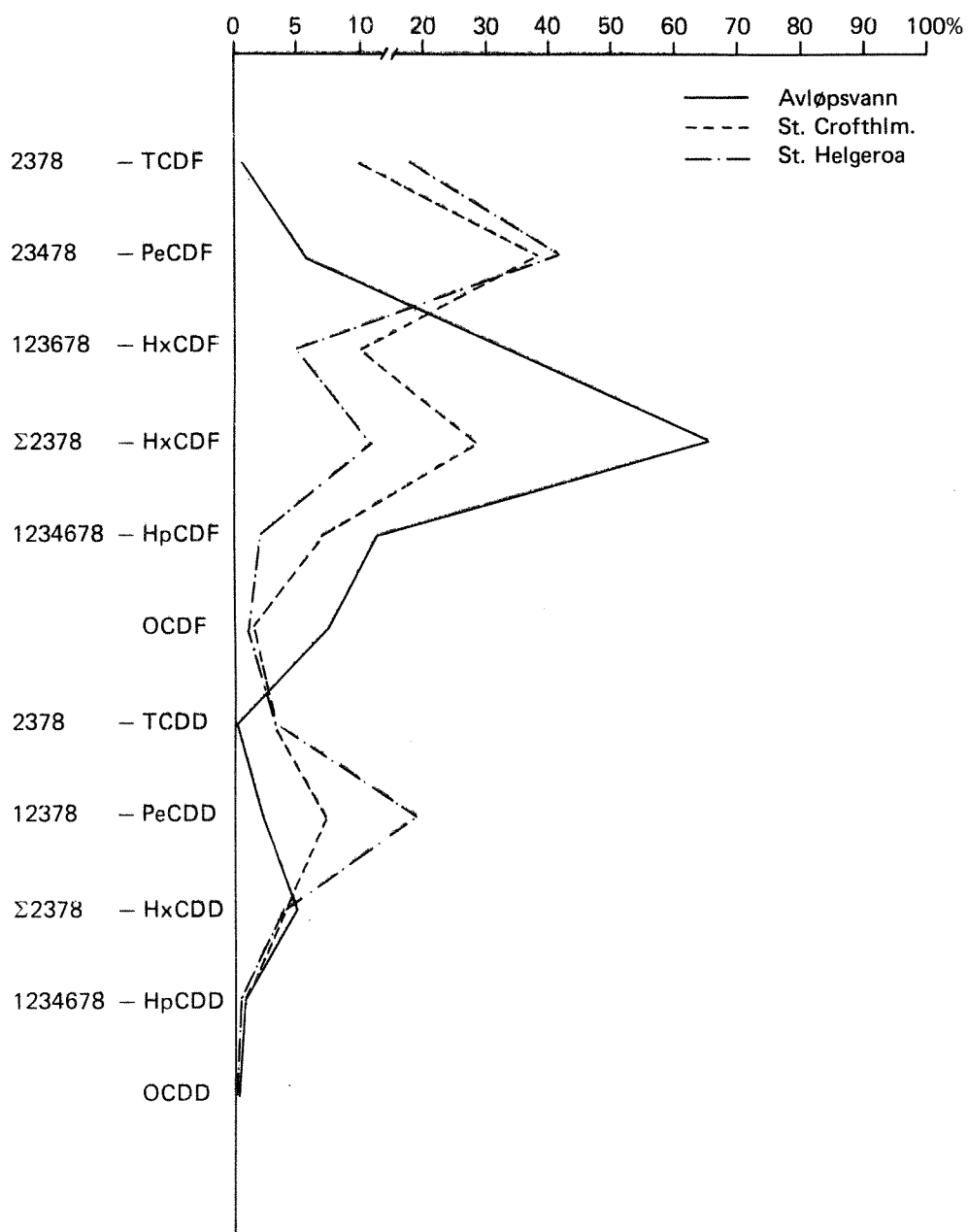


Fig. 14. Giftighetsprofil i blåskjell sammenlignet med avløpsvann (% 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

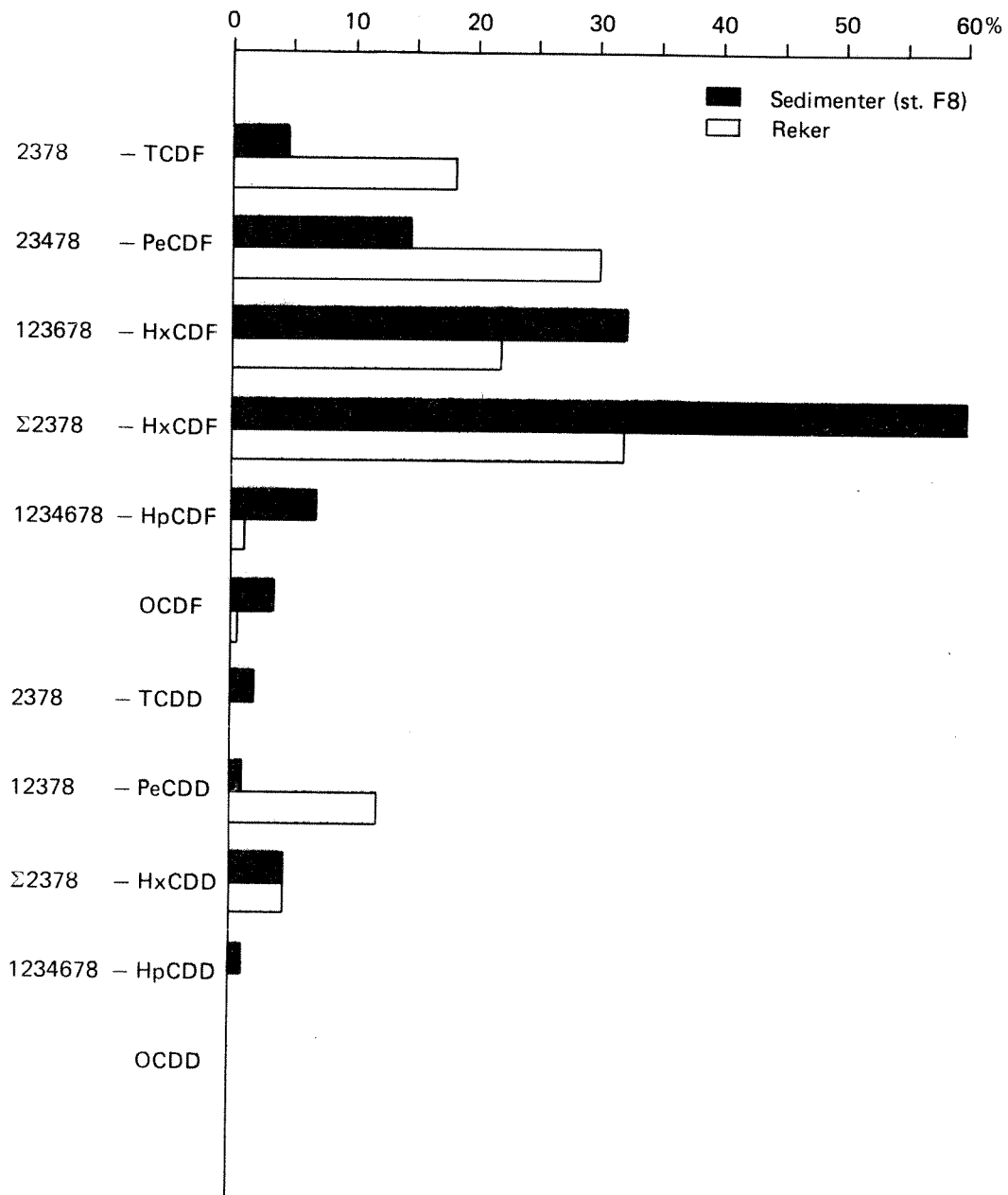


Fig. 15. Giftighetsprofil i overflatesedimenter og reker fra Brevikfjorden (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

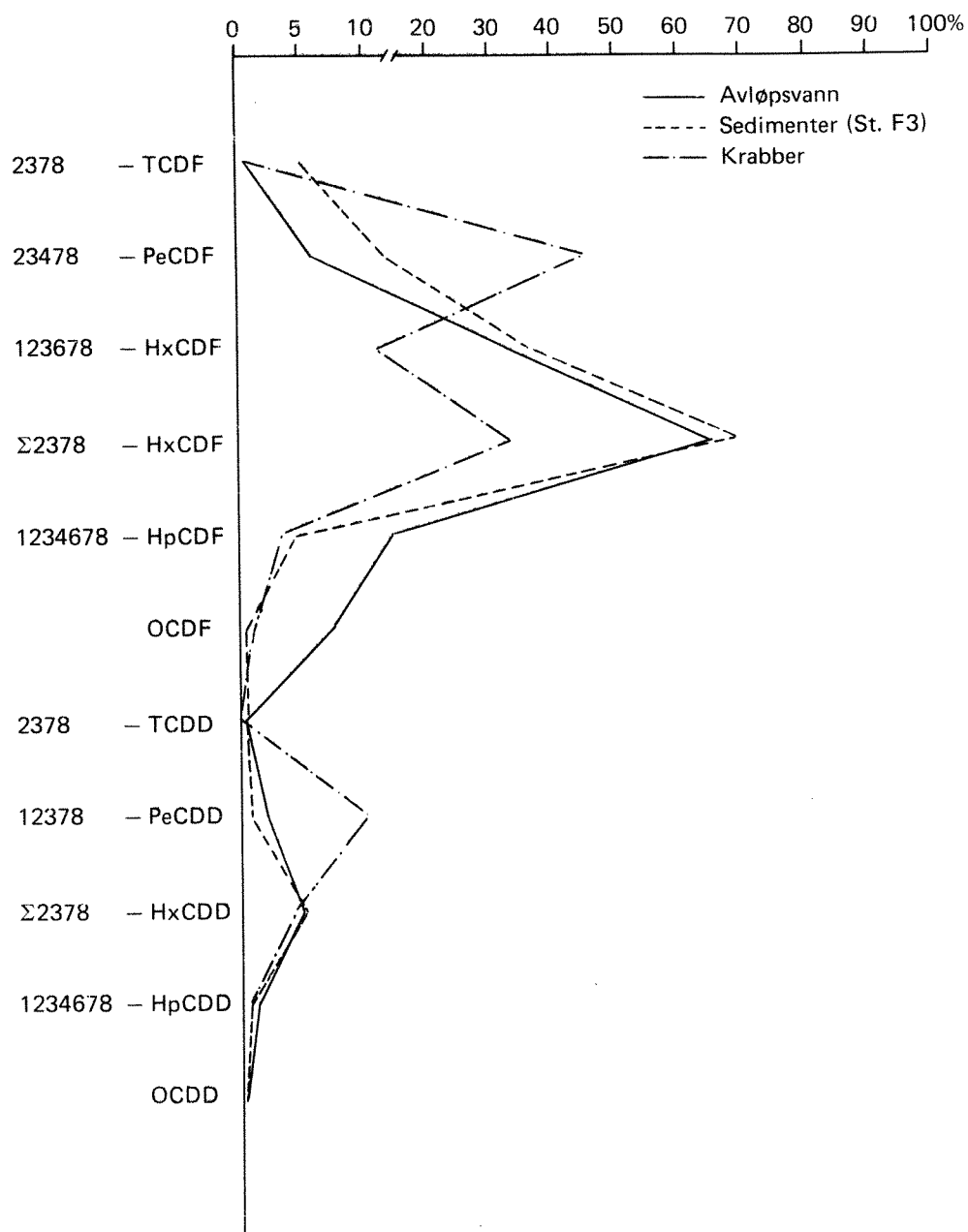


Fig. 16. Giftighetsprofil i avløpsvann, krabber (krabbesmør) og sedimenter fra Frierfjorden (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

Den ekstreme overkonsentrasjonen av 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD i krabbesmøret fra Arøya ytterst i Brevikfjorden er vanskelig å forklare. Det dreier seg her ikke bare om en relativ anrikning, idet absolutt-konsentrasjonene av vedkommende forbindelse var høyere enn i krabber fra Frierfjorden (tabell 6). Den samme mangel på forventet fortynningseffekt ses også for stoffene 2, 3, 7 8-TCDF (Såstein, Arøya), 1, 2, 3, 7, 8/ 1, 2, 3, 4, 8-PeCDF (Såstein, Arøya), (forsåvidt også 2, 3, 7, 8-TCDD, men her begrenser en høy deteksjonsgrense innsyn i de egentlige forhold).

Når selektiv anrikning ikke synes tilstrekkelig som forklaringshypotese, gjenstår muligheten for:

- analysefeil
- så store individuelle variasjoner at det kan slå ut selv i blandprøver
- andre kilder.

Ingen av disse forhold kan utelukkes, men analyseresultatene er sjekket uten at det er funnet forhold som skulle tilsi risiko for feil i en slik størrelsesorden som den manglende fortynningseffekten i forekomsten av 1,2,3,7,8-PeCDD i Arøy-krabbene antyder. På den annen side var det en uforholdsmessig stor forskjell i den relative forekomst av denne forbindelsen i henholdsvis krabbesmør og klokjøtt samholdt med det som ellers fremtrer ved en sammenligning av de to vevstyper (fig. 19).

Individuelle variasjoner i krabber er såvidt vites ikke undersøkt, men av resultatene for leverprøver av torsk fra Frierfjorden 1987 (tabell 4) ses at variasjonen var fra ca. 15 til mer enn 100 ganger for de enkeltstoffene det her dreier seg om.

Selv om oppholds- og vandringsshistorie sannsynligvis kommer inn på en vesentlig mer utslagsgivende måte for torsk enn hannkrabber, kan variasjonene mellom individers biokjemiske/fysiologiske egenskaper være like store hos de to arter. På det nåværende erkjennelsesgrunnlag må følgelig individuelle variasjoner anses som en mulig forklaring. Forholdet illustrerer ønskeligheten av at slike variasjoner blir undersøkt også i krabber. Det understreker likeledes betydningen av å bruke blandprøver basert på mange individer, dessuten at det utvises forsiktighet ved tolking av enkeltresultater.

Ingen andre punktkilder av sammenlignbar betydning er kjent fra

området. Ut fra de meget store utslippsmengder det dreier seg om fra Hydro Porsgrunn, virker det også usannsynlig at noe annet utslipp skulle kunne få gjennomslag i såvidt kort avstand.

Strengt tatt er det ikke kjent hva som er skjebnen til hovedmengden av dioksinene fra magnesiumfabrikken. Men vår viten så langt tilsier ikke at stoffene skulle holdes tilbake i Frierfjorden eller brytes ned i den grad som synes å måtte til for at andre punktkilder skulle kunne vise seg i prøvematerialet fra Brevikfjorden og utover. Likevel bør sonderende undersøkelser av andre mulige kilder vurderes. I denne forbindelse kan det primært spekuleres over muligheten for dioksindannelse i noen av prosessene på Rafnes eller ved ferromangansmelteverket i Porsgrunn (PEA, gassvaskeravløpet).

Grunnen til at slike sonderende undersøkelser bør foretas, er at det i hvert fall for enkelte av dioksinene synes å skulle meget små utslipp til før man får tydelig utslag i resipientene. Belastningen fra blekerier i Sverige antas å summere seg til størrelsesordenen 15-30 g 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter pr. år. (SNV, 1987, Swanson et al., 1988). De få grammene fra den enkelte bedrift synes likevel å kunne spores langt, kfr. SNV (1986) og Rappe et al. (1987 a) (En annen illustrasjon av hvor små mengder som skal til for å forurense store vannforekomster gis av Hallett (1985) og Hallett og Brooksbank (1986).

Vedrørende spørsmålet om andre kilder kan foreløpig bare konkluderes med at slike ikke kan utelukkes, men at det virker usannsynlig at de skal ha noen utslagsgivende betydning. De avgjørende fakta bak denne vurdering er at hovedkomponentene i utslippene fra magnesiumfabrikken er gjenfunnet i alt prøvematerialet også langt nedover Telemarkskysten (se f.eks. 2, 3, 7, 8-HxCDF i fig. 11, stasjon Dypbåen og fig. 12 Arøy/Stussholmen; forøvrig kap. 6 og rådata i vedlegg 2).

Usikkerheten om mulige andre kilder bør søkes fjernet i tiden før den radikale minskning i magnesiumfabrikkens utslipp har funnet sted. I motsatt fall vil slike spekulasjoner kunne få økt tyngde etter reduksjonen.

Krabbene fra Nevlunghamnområdet er fra et område som periodisk kan påvirkes av det utstrømmende vannet fra Frierfjorden, men der fremherskende strømretning går den andre veien. (Aure, 1974). Nivået av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter som er konstatert i krabbesmør - 38 ng/kg friskvekt - er innenfor det intervall man finner som "bakgrunnsnivå" (flere mil fra punktkilder) på den svenske vestkysten (ca. 15-60 ng/kg nordiske TCDD-ekvivalenter eller 20-75 ng/kg Eadonekvivalenter ifølge SNV, 1986).

Dette antyder et paradoksalt forhold, som bare kan belyses gjennom videre undersøkelser: Er virkelig "bakgrunnsnivået" i ytre Oslofjord og eventuelt langs Skagerrakkysten såvidt høyt at periodisk påvirkning fra en stor kilde som magnesiumfabrikken ikke gir tydelig utslag (i krabbe)?

9.3.3. Profilvariasjon mellom vev og mellom økologisk beslektede arter.

I fig. 17 er sammenlignet giftighetsprofilene i filet og lever av torsk og kolje. Dette er arter med betydelig likhet i levevis og likeledes mht. fettinnhold i filet og lever. I hovedsaken viste profilene godt samsvar og forskjellene som fremkommer er i hvert fall mindre enn de individuelle variasjonene som er påpekt for torsk i forrige kapitel. Så langt dette sparsomme materialet tyder, bekreftes at torsk og kolje kan gjenspeile dioksinbelastning på omtrent samme måte.

Fig. 17 viser også at de kvantitativt viktigste dioksinkomponenter fra avløpsvannet ble gjenfunnet i begge vevstyper. For bruken av dioksinprofiler til å uttale seg om kilder og komponentenes skjebne i resipienten, er det imidlertid mest interessant at tetra- og pentaklordioksinene var lite eller ikke representert i filet. Spesielt bemerkelsesverdig er dette for 2,3,7,8-TCDD, som i lever av torsk fra Frierfjorden-Langesundsbukta viste høy anrikning jevnført med avløpsvannet (fig. 10-11). Hvorvidt forskjellen mellom filet og lever vesentlig har med deteksjonsgrensen for de aktuelle stoffene å gjøre kan bare fremtidige undersøkelser vise. Inntil videre understreker observasjonen bare betydningen av å velge formålstjenelige prøvetyper for profilbaserte resonneringer.

Av fig. 18 fremgår rimelig god overensstemmelse mellom profilene i krabbesmør og klokjøtt for materialet fra stasjonene i Frierfjorden og Langesundsbukta (Såstein), med delvis unntak for tetraklorforbindelsene (hvilket igjen kan ha sammenheng med den relativt høye deteksjonsgrensen for 2,3,7,8-TCDD). Man ser imidlertid ikke den samme relative overrepresentasjonen av 1,2,3,7,8-PeCDD i den mest fettholdige av vevstypene, slik som i kolje og torsk (fig. 17). I krabbematerialet fra Nevlunghamn var det heller ikke stor forskjell mellom profilene i krabbesmør og klør (fig. 19).

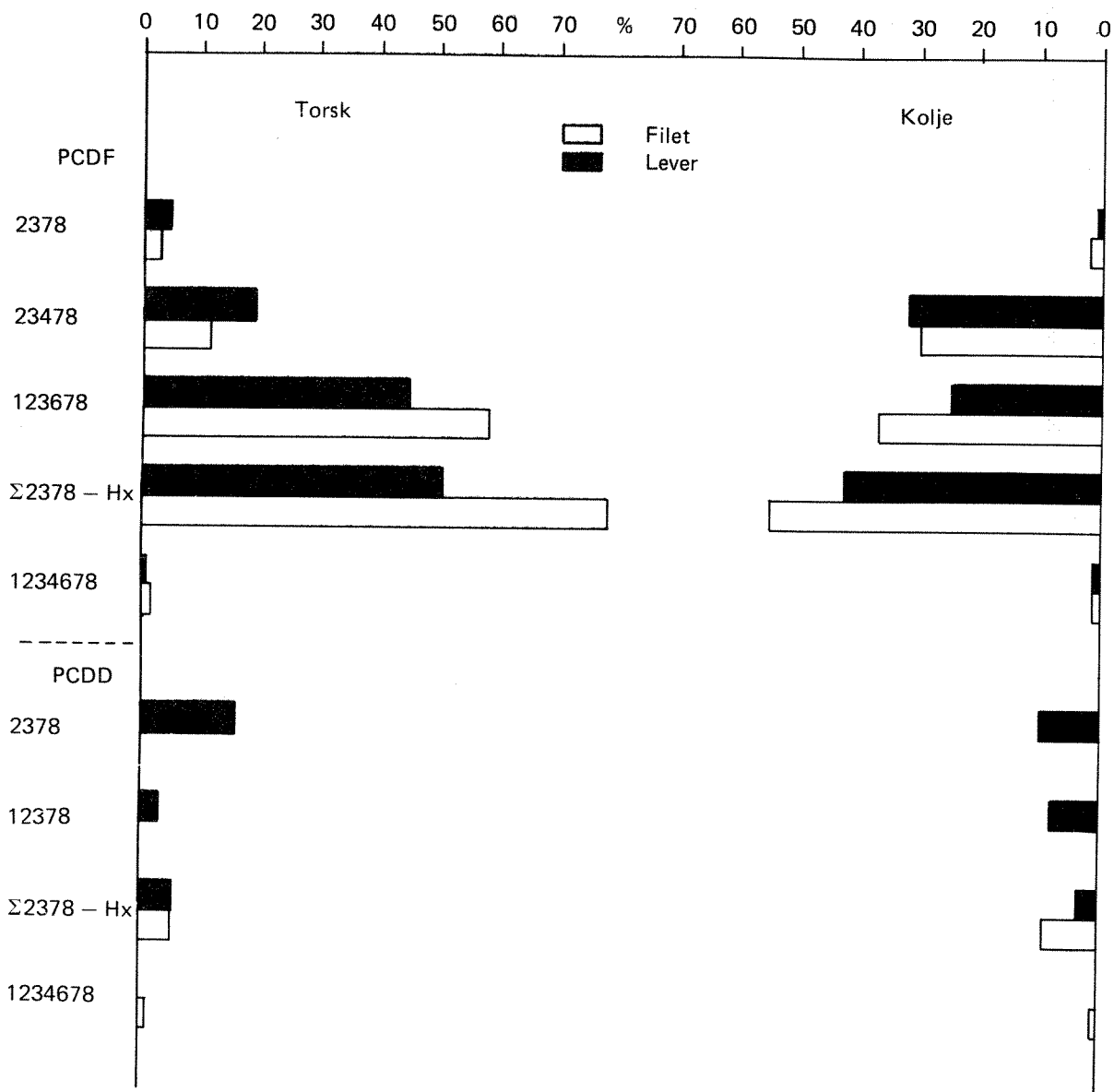


Fig. 17. Giftighetsprofiler i filet og lever av torsk og kolje fra Brevikfjorden (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

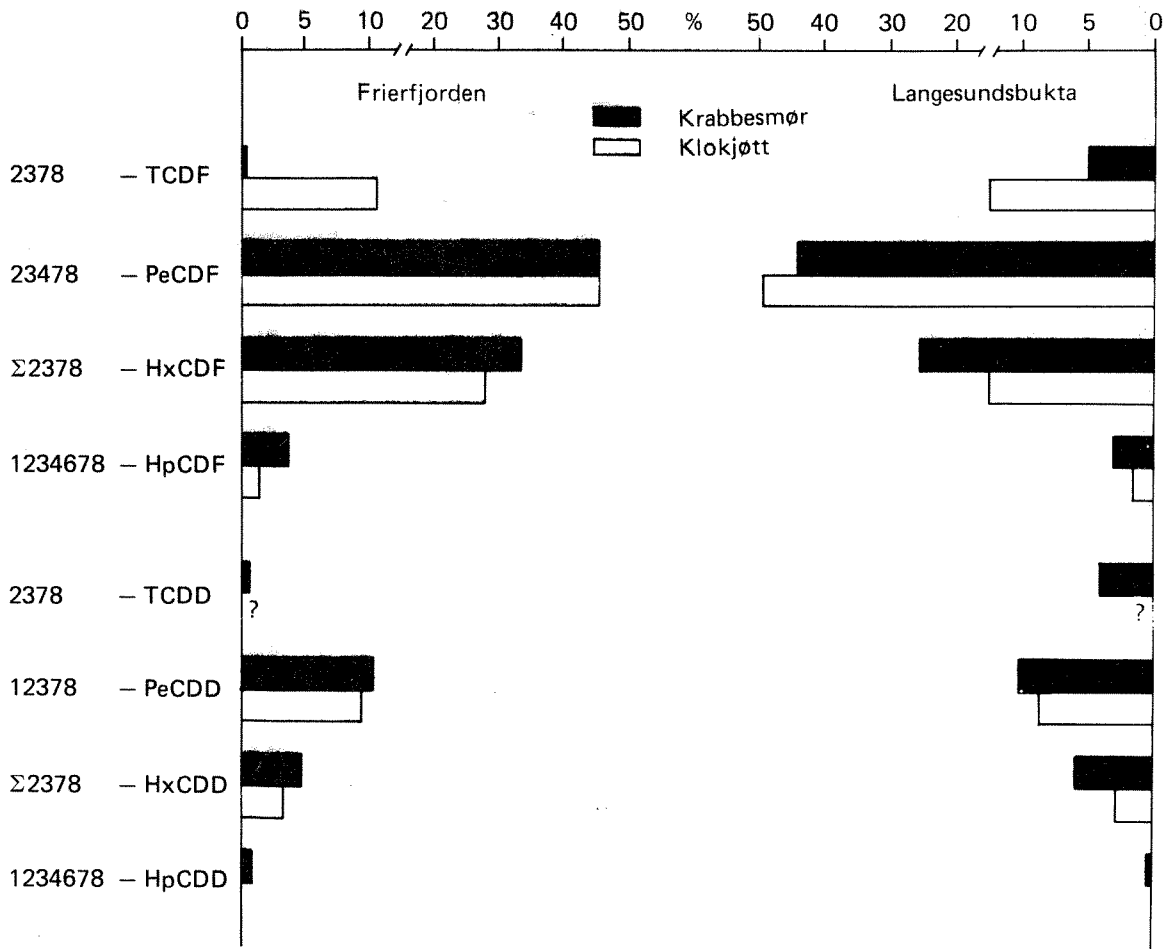


Fig. 18. Giftighetsprofiler i krabbesmør og krabbe klokjøtt fra Ringsholmen, Frierfjorden og Såstein, Langesundsbukta (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

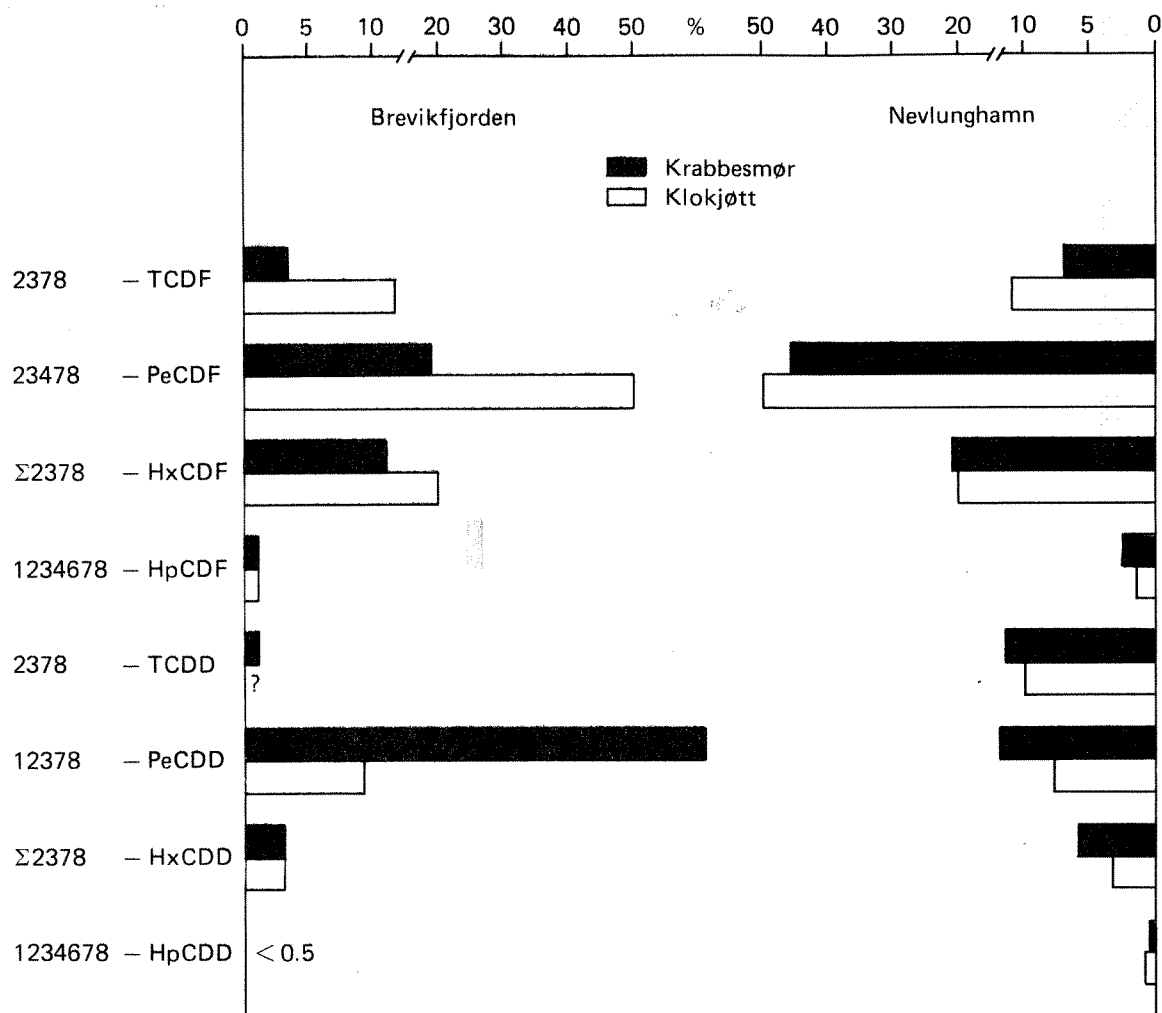


Fig. 19. Giftighetsprofiler i krabbesmør og krabbe klokjøtt fra Arøya, Brevikfjorden og Nevlunghamn (% av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter).

I tydelig kontrast til den generelle likheten mellom de to vevstypene står fordelingen i prøvene fra Arøya, der forholdet forskyves pga. den tidligere omtalte og ikke oppklarte store forekomst av 1,2,3,7,8-PeCDD (fig. 18).

Konklusjonen på sammenligningen mellom vevstyper blir at det for hovedkomponentene i det vesentlige var godt samsvar, men mindre fremtredende stoffer ga til dels større forskjeller og usikkerhet.

9.4. Fremtidsutsikter.

I følge SFT's nye konsesjon for utslipp fra magnesiumfabrikken (brev av 13/10 1988 til Hydro Porsgrunn) skal belastningen med 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter reduseres fra de nåværende ca. 500 g pr. år til mindre enn 250 g etter 31/12 1989 og videre til mindre enn 25g/år fra 1/6 1990.

Av dette følger at noen vesentlig endring i dioksininnholdet i organismer tidligst kan håpes på i siste halvdel av 1990 eller mer sannsynlig i 1991. Denne usikre forventning hviler på tidligere erfaringer i Frierfjorden med reduksjon av andre persistente klorerte hydrokarboner, der det i blåskjell og fisk var en rask respons på utslippsreduksjonene i 1975 (Bøckman et al., 1981, Rygg et al., 1988).

Også den relativt korte halveringstid på under 100 dager som er konstatert for dioksiner i fisk ved laboratorieeksperimenter (se Niimi, 1987 og andre ref. i kap. 3) gir begrunnet håp om at belastningsreduksjonen vil kunne gjenspeiles i resipienten i løpet av noen måneder.

På den annen side nevner Hallett og Brooksbank (1986) at i Lake Ontario har det sannsynligvis vært en betydelig forsinkelsestid (størrelsesordenen 10 år) når man betrakter konsentrasjonsutviklingen for 2, 3, 7, 8-TCDD i fugleegg jevnført med de (ikke tallfestede) opplysninger man har om belastningen. Det skulle bety at for denne vannforekomsten var det også markert treghet i fisks dioksininnhold. (Like eksakte informasjonen om utviklingen i fisks dioksinhold synes ikke å være publisert).

Det bør understrekes at disse to vannforekomstene er meget forskjellige mht. vannets oppholdstid. Midlere teoretiske oppholdstid for Lake Ontario er mer enn 8 år (Hallett og Brooksbank, 1986), mens dette er sterkt varierende for de vanligvis atskilte vannmassene i Frierfjorden. Mens brakkvannslaget ned til ca. 2-8 m, der dioksinene slippes ut, har oppholdstid på 1-4 døgn, er oppholdstiden inntil noen uker i mellomdyp ned til ca. 30 m (Molvær og Rygg, 1986). Sistnevnte dyp tilsvarer også omtrent grensen for noenlunde stabilt levelige

vilkår for fisk. Det oksygenfattige eller råtne dypvannet kan vedbli i fjorden opp til 2-3 år (Molvær og Rygg, 1986).

Kort uttrykt bør konsekvensen av dette være at Lake Ontario er et betraktelig tregere system enn den levelige delen av vannmassene i Frierfjorden. Forskjellen faller m.a.o. ut til Frierfjordens fordel mht. hvor raskt forbedringer kan ventes etter utslippsreduksjoner.

Hva dette mer konkret vil si mht. forskjell i utviklingsforløp over tid er det imidlertid lite grunnlag for å uttale seg om. Av denne usikkerhet følger også at man ikke kan si noe konkret om det vil være noe vesentlig vunnet ved å forsere nedtrappingsplanen for utslipp. I heldigste fall vil de gunstige konsekvensene inntreffe 1/2 - 1 år tidligere. I denne forbindelse reises spørsmål av teknisk/økonomisk art som ikke behandles her (avviklingsperiode for hele eller deler av produksjonen, hvorvidt det anses rentabelt med et renseanlegg bare for lutprosessen, der det fremdeles vil oppstå klorerte hydrokarboner i elektrolysen antatt tilsvarende dioksinutslipp på 40-50 g TCDD-ekvivalenter pr. år m.m.).

De egentlig interessante spørsmål blir:

- Kan det overhodet aksepteres fortsatte dioksinutslipp av størrelsesordenen 25 g/år og mindre, og i tilfelle hvor mye?
- Hvilken rolle spiller de sterkt dioksinholdige sedimentene?
- Hvilken rolle kan naturlig overdekning (sedimentering) spille og hvor hurtig kan eventuelt denne mekanisme få noen sporbar virkning?

Disse spørsmål kan bare besvares ved at det

- 1) Forsøkes laget en modell for dioksins omsetning og transport i Frierfjorden med utenforliggende områder.
- 2) Gjøres undersøkelser av dioksins mobilisering fra og omsetning i sedimentene (inklusive Gunnekleivfjorden), samt at opptak/omsetning i organismer studeres i egnede forsøk.

Spørsmål 1) forutsetter inngangsdata fra 2), dessuten en modell for fysisk transport av partikler og løst materiale i fjordsystemet. En slik modell er under utvikling i forbindelse med overgjødslingsproblemet og vil med tilpasninger (bl.a. økt vektlegging av partikkeltransport og -omsetning) kunne anvendes på dioksin. Modellen vil også kreve studier av tilgjengelig litteratur om PCDD/PCDF's fysisk/kjemiske og biologiske egenskaper.

At dioksiner kan mobiliseres fra sedimentene, og at det derfor er risiko for fortsatte alvorlige tilstander i relasjon til grenseverdier for dioksin i mat, er det enkelte direkte eksperimentelle vitnesbyrd om (Isensee, 1978, Muir et al., 1985 b, Kuehl et al., 1986, 1987), dertil indikasjoner fra observasjoner i fisk og sedimenter fra forurensede lokaliteter (Stalling et al., 1983, Petty et al., 1983, se referanser i Hutzinger et al., 1985).

Utlekkings- og mobiliseringshastighet må imidlertid studeres i lys av stedegne forhold. Dette er ikke bare generelt påkrevet - pga. mangelen på slike data, men spesielt fordi Frierfjordens sedimenter er råtne under 40-50 m. Det kan i dioksinsammenheng vise seg å være en fordel (mindre mobilisering), uten at dette kan sies med sikkerhet på forhånd, bl.a. fordi slike sedimenter er generelt lette å hvirvle opp.

10. OPPSUMMERENDE KOMMENTARER - VIDERE ARBEID

Dioksinforurensningen i Frierfjorden og langs Telemarkskysten er alvorlig, med store konsekvenser for fiske og andre brukerinteresser. Det er således behov for at utslippene reduseres sterkt (dvs. til under 25 g TCDD-ekvivalenter pr. år, kfr. nedtrappingsplan i kap. 4) så hurtig som mulig. Dette vil samtidig redusere belastningen med de øvrige klorerte hydrokarboner som man i lengre tid har kjent til, og som i seg selv er årsak til begrensninger på utnyttelsen av spiselige organismer.

Den kritiske faktor er risikoen knyttet til å spise fisk og skalldyr fra området (kap. 9.1.). Økologiske konsekvenser lar seg også sannsynliggjøre, men er ikke dokumentert i den forstand at skade på bestander av fisk, sjøfugl og fiskeetende pattedyr er påvist som følge av forurensningen med klorerte hydrokarboner. At disse stoffene har spilt og fremdeles spiller en medvirkende rolle i forringelsen av organismesamfunn, er likevel sannsynlig.

Historisk er det grunn til å tro at dioksinforurensningen har vært vesentlig verre tidligere (kap. 4). Utslippene kan ha vært i størrelsesordenen 5-10 kg TCDD-ekvivalenter pr. år fra slutten av 1960-årene og frem til 1975. Når det ikke er konstatert åpenbare utslag av denne massive belastning, tyder det på at man ikke behøver å anse situasjonen med de nåværende utslipp som kritiske eller dramatiske på kort sikt.

Medisinsk og naturvitenskapelig vil det være av stor interesse å få mer informasjon mht. om belastningen virkelig har vært så høy tidligere. Dette kan dels belyses ved utvidede sedimentanalyser, men særlig ved å analysere lagrede prøver av fisk fra Frierfjorden/Eidangerfjorden fra 1975 og fremover, dessuten egg av gråmåke fra Jomfruland/Stråholmen for årene 1969 og 1981-83 (Gunnar Norheim, Veterinærinstituttet, pers. medd.)

Analysene av fisk vil være underlagsdata til epidemiologiske undersøkelser. Slike studier av personer fra Grenlandsområdet med ulike spisevaner mht. fisk, krabber, etc., må anses å være av internasjonal interesse på bakgrunn av de mangelfulle kunnskaper man har om dose/respons forhold hos mennesker. (Også andre typer epidemiologiske undersøkelser antas å være aktuelle, men ligger utenfor denne rapportens tema).

Økologisk sett vil det også være av stor interesse å få en nærmere analyse av de data som foreligger om sjøfuglbestander, og det som eventuelt kan oppspores om tidligere og nåværende forekomst av mink,

sel og oter.

På det nåværende mangelfulle kunnskapsgrunnlag er det vanskelig å konkretisere gevinstene av å redusere utslippene under f.eks. 25 g år. år. Riktignok er dette fremdeles et stort utslipp sammenlignet med andre kjente punktkilder, og ytterligere reduksjoner skulle på den bakgrunn være tilstrekkelig motivert. Naturvitenskapelig sett er det imidlertid store usikkerheter, som særlig er knyttet til de forurensede sedimentenes rolle (både i Gunnekleivfjorden, Frierfjorden og Brevikfjorden). Noen egentlig formening om utviklingen kan derfor først fås ved

- fortsatt overvåking
- studier av mobilisering fra og omsetning i sedimenter (både råtne og luftede bunnavløsing)
- giftvirkning og opptak i organismer, særlig ved kontakt med sedimenter, men også fra vann (kfr. forurenset bunnvann) og via mat
- tilveiebringelse av en modell for dioksinlagring, omsetning og transport i fjordsystemet.

Av særlig betydning blir å få et bedre skjønn på dioksintransport fra forurensede sedimenter via dyr (reker o.a.) som er føde for fisk.

Overvåkingens innhold bør først konkretiseres når også data fra igangværende utvidede undersøkelser i krabbe og supplerende fiskeanalyser foreligger. Disse vil bl.a. gi bedre informasjon om "bakgrunnsnivåer" på Skagerrakkysten. Det som allerede nå kan sies er at overvåkingen i prinsippet bør omfatte arter som representerer ulike levevis, plass i næringskjeden og fettinnhold, samt interesse i fiskerisammenheng. Følgende arter peker seg ut som de mest aktuelle: torsk, ål, skrubbe (rødspette), krabbe, blåskjell, reke, dertil egg av sjøfugl (foruten gråmåke, også en eller flere arter som hekker i Frierfjorden, ærfugl, tjeld). I det minste orienterende analyser bør tas av hummer og fet pelagisk fisk (laks/sjørret, sild/brisling/makrell).

For å bedømme situasjonen for sjøpattedyr ville det være til stor nytte å få gjort eksperimenter med foring av mink med fisk fra Frierfjorden eller Brevikfjordne. Dette måtte i så fall gjøres i samarbeid med veterinære forskningsinstitusjoner og eiere av minkfarmer. Også de nevnte biotester med fisk bør gjøres i samarbeid med veterinærer (fiskepatologer), da aktuelle kroniske effekter bl.a.

er kreftsymptomer, som det trengs ekspertise til å diagnostisere.

Vurdering av situasjonen i Frierfjorden med tilstøtende vannmasser kan også behøve ytterligere opplysninger om bakgrunnsnivåer i fisk og skalldyr, helst også i sjøfuglegg fra kystområder som ikke kan være påvirket av kjente eller mistenkte sjøutslipp i annet enn ekstrem fortynning. I betraktning av blekeriutslippene på Østlandet/Sørlandet og punktkildene i Porsgrunn og Kristiansands, kan det i praksis vise seg nødvendig å innhente prøver fra lokaliteter på Vestlandet eller i Nord-Norge.

En viss usikkerhet knyttet til bedømmelsen av effekter i Frierfjorden skyldes den store andel (ca. 65%) som 2, 3, 7, 8-HxCDF har i avløpsvannets giftighetspotensial og at 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF forbindelsene ikke har latt seg skille fra det mer uskyldige 1,2,3,4,7,9-HxCDF. Imidlertid berører dette maksimalt ca. 25% av giftighetspotensialet i avløpsvann. For de øvrige 2, 3, 7, 8-HxCDF synes ekvivalentvekten 0,1 være godt underbygget for i hvert fall en del dyr (Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988). Det er likevel et stort behov for å gjøre eksperimentelle studier med både penta-, heksa- og heptaisomeres virkning på akvatiske organismer.

Usikkerheten forbundet med 2, 3, 7, 8-HxCDF gjelder likeledes i stor grad ved spredningen i økosystemet, idet disse forbindelsene også dominerer i sedimenter og de fleste organismer, selv om de stort sett finnes i mer eller mindre tydelig underrepresentasjon i forhold til avløpsvann (fig. 10-14).

Et annet forhold som også medfører noe usikkerhet, er at i enkelte tilfeller gjør en forholdsvis høy deteksjonsgrense for det giftigste av stoffene at beregningen av 2, 3, 7, 8-TCDD-ekvivalenter blir temmelig anslagsmessig. (Kfr. særlig resultatene for klokjøtt i krabber, vedlegg 3). Spesielt med henblikk på å få definert bakgrunnsintervaller synes det viktig å få anledning til å arbeide videre med analysemetodikk.

Sammenligning av konsentrasjonene i ulike vev og organismer har for det foreliggende analyse materialet vært hemmet av mangel på ledsagende bestemmelser av fettprosent. Slike opplysninger er f.eks. viktig for å kunne bruke et erfaringsmateriale til å uttale seg om hvilke verdier som kan forventes i andre arter enn de som er blitt analysert.

Både for historisk baserte resonnementer og for andre typer utledninger av interesse, vil det være av betydning å få analysert andre klorerte hydrokarboner parallellt med dioksin. Ved kjente punktkilder gjelder dette særlig de ledsagende stoffer i utslippet; i

Frierfjorden således HCB/OCS/10CB. Men også generelt vil f.eks. innholdet av PCB og HCB gi verdifull tilleggsinformasjon.

Til sammen gir ovennevnte momenter studier i et omfang som nærmest må karakteriseres som et flerårs forskningsprogram. Dette er da også den konklusjonen som allerede er trukket i USA og Sverige (EPA, 1987 a, b og SNV, 1987). I sammenheng med situasjonen i Gunnekleivfjorden/Frierfjorden (og for så vidt også Kristiansandsfjorden) har Norge en anledning til å bidra til å heve det internasjonale kunnskapsnivå mht. dioksinproblemet.

Ved siden av forsknings- og overvåkingsaspektene er det nødvendig med arbeid på en rekke kontrollrettede oppgaver, som her bare skal nevnes summarisk:

- Analyser av aktuelle avløpsstrømmer (herunder eventuelt sondring mellom forekomst i partikler over en definert størrelse og "løst").
- Sikrere kvantifisering av luftutslipp (undersøkelser igang). P åliteligheten av slike data blir særlig påkrevet når vannutslippene er redusert med 95% eller mer (etter 1/6 1990 i henhold til SFT's konsesjon).
- Kontroll av mulige andre punktkilder (vinylkloridproduksjonen på Rafnes, avløpsvann fra ferromanganproduksjon).
- Gjennomgang av mulige andre kilder enn punktutslipp (mulige sig fra deponier utenom det som allerede dekkes gjennom grunnundersøkelser på Herøya og Gunnekleiv-prosjektet).
- Oppsporing og karakteristikk av andre avfallskomponenter som kan bidra til helsemessig og økologisk risiko. Dette gjelder i utgangspunktet hva som finnes i avløpsvannet, men vil av praktiske grunner antagelig best skje ved analyse av sedimenter og organismer. Med andre avfallsstoffer siktes primært til polyklorerte naftalener, som allerede er påvist, bl.a. som forstyrrende substanser ved dioksinanalyser i torskelever (vedlegg 3), men ikke identifisert og kvantifisert, dessuten til den mulige tilstedeværelse av også bromerte dioksiner. (Sistnevnte er imidlertid mindre kjemisk stabile enn PCDD/PCDF og forefinnes sannsynligvis i vesentlig lavere konsentrasjoner).

Et generelt forhold som i økende grad gjør seg gjeldende i resipienter for industriavløp, også i Grenlandsfjordene, er meldinger

om sykdom og avmagring) hos fisk. Like regelmessig som disse meldingene kommer åpenbares at det mangler et mottagerapparat for syk fisk og et system for å dokumentere utbredelsen av slike fenomener, f.eks. i forhold til totalfangsten. Dette bør vurderes tilveiebragt ved kontakt og avtale mellom veterinærmyndigheter og fiskernes organisasjoner. Fiskesykdommer opptrer i ikke ubetydelig hyppighet naturlig, og kan ellers skyldes en rekke former for påkjenninger knyttet til forurensninger. Ved eksperimentelle undersøkelser kan slike sammenhenger påvises forholdsvis enkelt og knyttes til bestemte forurensninger. For å få statistisk utsagnskraftige data fra et fjordområde må man antagelig følge fangstene gjennom flere år. Praktiske hensyn tilsier derfor at biotester bør foretrekkes fremfor feltobservasjoner.

11. SPØRSMÅL AV GENERELL BETYDNING FOR BEDØMMELSE AV DIOKSINPROBLEMET

Nedenstående redegjørelse er begrunnet i at alle opplysninger, og **også** uklarheter, kunnskapshull og diskusjonstemaer bør komme frem. Det som tas opp berører ikke berettigelsen av hurtigst mulig å redusere dioksinutslippene ved magnesiumfabrikken med 95%, og videre tiltak for å minske belastningen. Poenget er å antyde en dimensjon på et problem som sannsynligvis vil vedvare i flere år uansett.

Det første spørsmålet gjelder mulig dannelse av PCDD/PCDF ved naturlige forbrenningsprosesser. Spørsmålet må foreløpig anses uopplært. Imidlertid er disse stoffene påvist i sot fra forbrenning av ikke bare kull og olje, men også ved (Thoma et al., 1988; se også eldre referanser i sammenstillingen til **EPS/Canada**, 1985). I hvert fall under visse betingelser synes dannelsen å kunne skje ut fra tilstedeværelse av uorganisk klor (Hagenmaier et al., 1987, De Fre og Rymen, 1988 og Manscher et al., 1988). Ved halmbrenning er det i ett tilfelle påvist små mengder av klorerte dioksiner og dibenzofuraner (Nielsen og Blinksbjerg, 1988). I et annet tilfelle skilte ikke PCDD/PCDF-nivået i jord fra en halmbrenningslokalitet fra det man fant i annet "uberørt" jordsmonn (Stenhouse et al., 1988).

Konsekvensene av dette skulle bl.a. være risiko for spredning av PCDD/PCDF ved lyngbrann og skogbrann. **EPS/Canada** (1985) opererer med skogbrann som en - teoretisk - dominerende kilde, men understreker at bekreftende undersøkelser mangler. Hvis dette virkelig er en kilde, skulle man anta at lyngbrann og skogbrann i kyststrøk - med høyere klorinnhold enn ellers i både jord og planter - ville være av særlig betydning. (En mindre betydningsfull, men enda mer sannsynlig naturlig kilde, er forbrenning av tang, som omfatter en god del arter med betydelig innhold av organiske klorforbindelser).

Klorerte dioksiner og dibenzofuraner er hittil ikke med sikkerhet påvist i før-industrielle sedimenter. Enten har det ikke vært analysert tilstrekkelig dypliggende avleiringer (f.eks. Czuczwa og Hites, 1984, Czuczwa et al., 1985 a) eller konsentrasjonene har vært under deteksjonsgrensen for analysemetodikken (Rappe et al., 1987 a). Schechter et al. (1988) analyserte 400 år gamle halvfossiler av eskimoer og konkluderte med at "få, om noen PCDD eller PCDF ble registrert."

Langs Norges kyst er det en rekke store utslipp av tjærestoffer (PAH) fra smelteverk (Knutzen, 1986). Det synes rimelig å anta at dette kan være en potensiell kilde også for PCDD/PCDF. Andre risikoprosesser omfatter forbrenning av sjøvannsholdig olje ombord i skip. I betraktning av de små mengder dioksiner som synes tilstrekkelig for å

gi betenkelig utslag på nivåene i fisk og skalldyr i områder av betydelig utstrekning (kfr. data vedrørende virkning av utslipp fra f.eks. svenske celluloseblekerier), er dette spørsmålet om "bakgrunnsnivåer" langs norskekysten av betydelig interesse for bl.a. oppdrettsnæringen. Det samme gjelder for andre som fremstiller produkter basert på fisk med høyt fettinnhold (sildolje) eller fiskelever (tran).

Spørsmålet om bakgrunnsnivå i fisk (og skalldyr) kan også ha betydning for fastsettelse av akseptable grenseverdier og måten å formulere dem på.

Når toleransegrensen settes til ukentlig 0-35 pg 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter pg. kg kroppsvekt som livslangt inntak (Nordisk Dioxinbedømming, 1988), kan det avledes en antydningvis øvre grense for innhold i fiskefilet på ca. 6 ng/kg, gitt et midlere (forbruk av 60 g pr. dag (Statens Ernæringsråd, 1987, SFT, 1980) og forutsatt ingen annen eksponering av betydning).

Spiser man 3 ganger så mye fisk som gjennomsnittet (deler av kystbefolkningen, kfr. SFT, 1980), senkes maksimalkonsentrasjonen tilsvarende - til 2 ng/kg. Hvis man spekulerer videre - og antar størrelsesordenen 10 ganger høyere bakgrunnsnivåer i fet enn i mager fisk (som kanskje langs store kyststrekninger kan ligge på 0,2 - 0,3 ng/kg, kfr. kap. 6.1. med tabell 4 (st. 1,4) og tabell 5), synes det å være betydelig mulighet for:

- indirekte eller direkte melding til utsatte befolkningsgrupper om å legge om spisevanene
- svartelisting, i hvert fall i folks bevissthet, av fjordfanget laks, sjøørret, sild og makrell, muligens også andre (bunnfisk med relativt høyt fettinnhold)
- vanry for de aktuelle kyststrekninger, og dermed negative konsekvenser for særlig ervervsfiske.

I Sverige er det allerede påvist at storspisere av laks, selv fra oppdrettsanlegg, overskrider den anbefalte øvre grense for ukeinntak (Nordisk Dioxinbedømming, 1988).

Problemet kan tenkes å bli ytterligere aksentuert når man får oversikt over hva mennesker utsettes for via annen mat enn fisk. (Et anslag fra USA indikerer likevel at belastning fra slike kilder ligger godt under det maksimalt akseptable, kfr. Travis og Hattemer-Frey, 1987).

Begrunnelsen for å angi øvre tolerable ukeinntak med et intervall 0-35 pg/kg kroppsvekt) er særlig risikoen for at PCDD/PCDF selv ved lavt inntak kan gi økende konsentrasjoner hos mennesker, og at inntaket i slike tilfeller bør søkes holdt så lavt som mulig (Nordisk Dioxinbedømming). Når et "nullinntak" åpenbart er en illusjon, bør det kanskje vurderes om det er hensiktsmessig fortsatt å angi tolerabelt inntak på den måten.

En fremstående amerikansk kreftforsker, professor B.N. Ames, har ifølge MFG-Aktuelt 88:1 (MFG = Miljøforskargruppen, Sverige) frembåret motforestillinger til de lave grenseverdiene som er satt for dioksin. Begrunnelsen er at en rekke andre naturlige stoffer representerer like stor og delvis meget større risiko for kreft og fosterskader som det anbefalte maksimalinntaket av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter, målt etter de samme testkriterier. Eksempler på de kreftfremkallende naturlige stoffene det her siktes til er alkohol og bestanddeler av flere vanlige næringsmidler som te, enkelte urteteer, kaffe, diverse grønnsaker og fruktsafter, sopp m.m. Dertil kan nevnes eksponering fra muggsopp og antibiotika. (Se f.eks. Ames et al., 1987 og Lai og Woo, 1987).

Ames hevder (MFG-Aktuelt 88:1) at den i USA anbefalte daglige maksimaldose av 6 pg/kg av 2,3,7,8-TCDD (~40 pg/kg pr. uke, mot de maksimum 35 pg/kg pr. uke anbefalt av den nordiske ekspertgruppen) representerer en teoretisk økt kreftrisiko tilsvarende alkoholmengde i en flaske øl hver 5. måned. En slik risikoforhøyelse er flere størrelsesordener under det man daglig utsetter seg for fra en rekke forskjellige typer belastninger (mat, bo- og arbeidsmiljø, foruten dokumentert ugunstige livsstilsfaktorer).

L I T T E R A T U R

- Adams, W.J. og Blaine, K.M., 1986. A water solubility determination of 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere* 15:1397-1400.
- Adams, W.J., DeGraeve, G.M., Sabourin, T.D., Cooney, J.D. og Mosher, G.M., 1986. Toxicity and bioconcentration of 2,3,7,8-TCDD to fathead minnows (*Pimephales promelas*).
- Ahlborg, V.G. og Viktorin, K., 1987. Impact on health of chlorinated dioxins and other trace organic emissions. *Waste Management Res.* 5:203-224.
- Ames, B.N., Magaw, R., Gold, L.S., 1987. Ranking possible carcinogenic hazards. *Science* 236:271-280.
- Aulerich, R.J., Bursian, S.J. og Napolitano, A.C., 1988. Biological effects of epidermal growth factor and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on developmental parameters of neonatal mink. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:27-31.
- Aure, J., 1974. Hydrografi og strøm. Naverfjorden 5/11-10/12 1974. Toktrapport fra Vassdrags- og havnelaboratoriet 21/2 1975.
- Batterman, A.R., Cook, P.M., Lothenbach, D.B. og Lodge, K.B., 1988. Laboratory determination of relative contributions of water, sediment and food chain routes of uptake for 2,3,7,8-TCDD bioaccumulation by lake trout in Lake Ontario. S. 339 i *Dioxin '88. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds.* Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- Bergqvist, P.-A., Berg, S., Hallbäck, H. og Slorach, S.A., 1988. Dioxins in cod and herring from the seas around Sweden. S. 353 i *Dioxin '88. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds.* Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- Bergstrøm, R., 1984. Takseringer av Telemarks sjøfuglreservat 1984. Rapport til fylkesmannen i Telemark. 32 s.
- Bergstrøm, R. og Norheim, G., 1986. Persistente klorerte

hydrokarboner i sjøfuglegg fra kysten av Telemark. Fauna 39:53-57.

Bjerkeng, B., 1988. Miljøgifter i ål fra Frierfjorden. En statistisk analyse av data fra 1985. NIVA-rapport 0-83061, 24 s.

Brevik, E.M., 1983. Organochlorines in the Norwegian environment with special emphasis on hexachlorobenzene. Norges Veterinærhøgskole, des. 1983. 34 s. + vedlegg.

Bro-Rasmussen, F., 1986. Hexachlorbenzene: An ecotoxicological profile of an organochlorine compound. S. 231-242 i C.R. Morris og J.R.P. Cabral: Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium. I ARCX, Sci. Publ. No. 77. Lyon.

Bruggeman, W.A., Opperhuizen, A., Wiibenga, A. og Hutzinger, O., 1987. Bioaccumulation of superlipophilic chemicals in fish. Toxicol. Environ. Chem. 7:173-189..

Buser, H.R., 1987. Brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans: Potential environmental contaminants. Chemosphere 16: 713-732.

Bøckman, O.G. Haugerød, O., Haver, E. og Mürer, K., 1981. Heksaklorbenzen og andre organohalogener. Resultater fra arbeidet med et miljøproblem. S. 119-129 i Organohalogener og akvatisk miljø. 17. Nordiska Symposiet om vattenforskning, Porsgrunn 1981-05-04-07. NORDFORSK Miljövärdsserien. Publ. 1981:1. Helsinki 342 s. + supplement.

Chou S.F.J. og Griffin, R.A., 1986. Solubility and soil mobility of polychlorinated biphenyls. S. 101-120 i J.S. Waid (red): PCBs and the environment. Vol. 1. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.

Clement, R.E., Tosine, H.M., Taguchi, V., Musial, C.J. og Uthe, J.F., 1987. Investigation of American Lobster, Homarus americanus for the presence of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39:1069-1075.

Clench-Aas, J., Skåre, J.U., Oehme, M. og Bartonova, A., 1988. Polychlorinated biphenyls (PCB), dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in human milk from three geographic areas in Norway. NILU-rapport OR 56/88, 58 s. ISBN 82-7247-955-9.

- Czuczwa, J.M. og Hites, R.A., 1984. Environmental fate of combustion - generated polychlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.* 18:444-450.
- Czuczwa, J.M. og Hites, R.A., 1985. Dioxins and dibenzofuranes in air, soil and water. S. 85-100 i M.A. Kamrin og P.W. Rodgers (red.): *Dioxins in the environment*. Hemisphere Publ. Corp., Washintgon, etc.
- Czuczwa, J.M. og Hites, R.A., 1986 a. Sources and fate of PCDD and PCDF. *Chemosphere* 15:1417-1420.
- Czuczwa, J.M. og Hites, R.A., 1986 b. Airborne dioxines and dibenzofurans: Sources and fates. *Sci. Environ. Technol.* 20:195-120.
- Czuczwa, J.M., McVeety, B.D. og Hites, R.A., 1985 a. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in sediments from Siskiwit Lake, Isle Royale. *Chemosphere* 14:623-626.
- Czuczwa, J.M., Niessen, F. og Hites, R.A., 1985 b. Historical record of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Swiss lake sediments. *Chemosphere* 9:1175-1179.
- DeFrè, R. og Rymen, T., 1988. PCDD and PCDF formation from hydrocarbon combustion in the presence of hydrochloric acid. S. 281 i *Dioxin '88*. The 8th In. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- Dobson, S. og Howe, P., 1986. Evaluation of environmental impact of hexachlorbenzene. S. 203-209 i C.R. Morris og J.R.P. Cabral: *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*. IARC, Sci. Publ. No. 77. Lyon.
- Doucette, W.J. og Andren, A.W., 1988. Aqueous solubility of selected biphenyl, furan and dioxin congeners. *Chemosphere* 17:243-252.
- Eadon, G., Kaminsky, L., Silkworth, J. et al., 1986. Calculation of "2,3,7,8-TCDD equivalent concentrations" of complex mixtures. Wadsworth Center for Laboratories and Research, New York State Department of Health, Albany, New York 12201.
- Eisler, R., 1986. Dioxin hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. U.S. Fish. Wildlife Service Biol. Rep. 85 (1.8). 37 s.

- EPA, 1987 a. National dioxin study. Report to Congress fra U.S. Environmental Protection Agency/Office of Solid Waste. EPA/530-SW-87-025. 172 s. Washington D.C.
- EPA, 1987 b. The national dioxin study. Tiers 3,5,6 and 7. US. Environmental Protection Agency/Office of Water Regulations and Standards, Monitoring and data support division. EPA 440/4-87-003. Washington D.C.
- EPS (Environmental Protection Service)/Canada, 1985. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF's): Sources and releases. Rep. EPS 5/HA/2. Environment Canada.
- Ernst, W., 1980. Effects of pesticides and related organic compounds in the sea. Helgoländer Meeresunters. 33:301-312.
- Gilbertson, M., 1983. Etiology of chick edema disease in herring gulls in the lower Great Lakes. Chemosphere 12:357-370.
- Gilbertson, M., 1988. Epidemics in birds and mammals caused by chemicals in the Great Lakes. S. 133-152 i M.S. Evans (red.): Toxic contaminants and ecosystem health: A Great Lakes focus. John Wiley & Sons. New York, etc.
- Gobas, F.A.P.C., Muir, D.C.G. og Mackay, C., 1988. Dynamics of dietary bioaccumulation and fecal elimination of hydrophobic organic chemicals in fish. Chemosphere 17:943-962.
- Gobas, F.A.P.C., Shiu, W.Y., Mackay, D. og Oppenhuizen, A., 1986. Bioaccumulation of PCDD's and OCDF in fish after aqueous and dietary exposures. Chemosphere 15:1985-1986.
- Gossett, R.W., Brown, D.A. og Young, D.R., 1983. Predicting the bioaccumulation of organic compounds in marine organisms using octanol/water partition coefficients. Mar. Pollut.Bull. 14:387-392.
- Gramee, P.E., Norheim, G., Bøe, B., Underdal, B. og Bøckman, O.C., 1984. Detection of cod (Gadus morhua) subpopulations by chemical and statistical analysis of pollutants. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13:433-440.
- Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H. og Haag, R., 1987. Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the

formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Env.Sci.Technol.* 21:1080-1084.

Hallett, D., 1985. Dioxin in the Great Lakes ecosystem. A Canadian perspective. *Chemosphere* 14:745-753.

Hallett, D.J. og Brooksbank, M.G., 1986. Trends for TCDD and related compounds in the Great Lakes: The Lake Ontario ecosystem. *Chemosphere* 15:1405-1416.

Harless, R.L., Lewis, R.G., Dupuy, A.E. og McDaniel, D.D., 1983. Analysis for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin residue in environmental samples. S. 161-171 i R.E. Rucker, A.L. Young og A.P. Gray (red.): Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds. Plenum Press, New York.

Helder, T., 1980. Effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) on early stages of the pike (Esox lucius). *Sci. Tot Environ.* 14:255-264.

Hochstein, J.R., Aulerich, R.J. og Bursian, S.J., 1988. Acute toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin to mink. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:33-37.

Holder, J.W. og Menzel, H.M., 1988. Analysis of 2,3,7,8-TCDD tumor promotion activity and its relationship to cancer. S. 180 i *Dioxin '88. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds.* Aug. 21-26. 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.

Hutzinger, O., Blumich, M.J., Berg, M.v.d. og Olie, K., 1985. Sources and fate of PCDDs and PCDFs: An overview. *Chemosphere* 14:581-600.

Isensee, A.R., 1978. Bioaccumulation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin. *Ecol. Bull (Stockholm)* 27:255-262.

Kleopfer, R.D., Bunn, W.W., Yue, K.T. og Harris, D.J., 1983. Occurrence of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in environmental samples from Southwest Missouri. S. 193-201 i G. Choudhary, L.H. Keith og C. Rappe (red.): Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment. Butterworth Publ. Boston, etc.

Knutzen, J., 1986. Utslipp av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) fra norske smelteverk. *VANN* 2 (1986):133-136.

- Knutzen, J., 1988. Dioksin - bakgrunn for toleransegrenser. VANN 1 (1988):198-201.
- Knutzen, J., Martinsen, K. og Oehme, M., 1988. Tiltaksorientert overvåking av miljøgifter i organismer og sedimenter fra Kristiansandsfjorden 1986-1987. Rapport 312/88 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 0-8000357. ISBN 82-577-1392-9. 110 s.
- Koshioka, M., Yamada, T., Kanazowa, J. og Murai, T., 1988. Photolysis of tetrachlorodibenzo-p-dioxins (TCDDs). S. 245 i Dioxin '88. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- Kuehl, D.W., Johnson, K.L., Butterworth, B.C. et al., 1981. Quantification of octachlorostyrene and related compounds in Great Lakes fish by gas chromatography - mass spectrometry. J. Great Lakes. Res. 7:330-335.
- Kuehl, D.W., Cook, P.M., Batterman, A.R. og Lothenbach, D., 1985. Bioavailability of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin from municipal incinerator fly ash to freshwater fish. Chemosphere 14:427-437.
- Kuehl, D.W., Cook, P.M. og Batterman, A.R., 1986. Uptake and depuration of PCDDs and PVDFs in freshwater fish. Chemosphere 15:2023-2026.
- Kuehl, D.W., Cook, P.M., Batterman, A.R., Lothenbach, D. og Butterworth, B.C., 1987. Bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated Wisconsin river Sediment to carp. Chemosphere 16:667-679.
- Källqvist, T., Efraimsson, H., Grande, M., Martinsen, K. og Johansen, S., 1986. Ecotoxicological characterization of wastewater from magnesium industry, Norsk Hydro A/S, Porsgrunn, Norway. NIVA-rapport 0-85319, ISBN 82-577-1086-5, 30 s.
- Laake, M., 1981. Heksaklorbensen - en økotoksikologisk vurdering. S. 233-262 i Organohalogenener i det akvatiske miljø. 17. Nord. Symp. om Vattenforskning, Porsgrunn 1981-05-04-07. NORDFORSK. Miljövärdsssekretariatet Publ. 1981:1.
- Lai, D.D.Y. og Woo, Y-t., 1987. Naturally occurring carcinogens: An overview. Environ.Carcino.Revs. C5:121-173.

- MARC (Monitoring and Assessment Research Center), 1987. Exposure commitment assessment of environmental pollutants. Vol. 6. Summary exposure assessment for hexachlorobenzene. MARC Rep. Nr. 38, London, 25 s.
- Manscher, O.H., Heidam, N.Z., Warnoe, K. et al., 1988. Correlations between operating conditions and the dioxin emission, results from the Danish incinerator study. S. 278 i Dioxin '88. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- Manö, S., Fürst, P. og Oehme, M., 1988. Concentration levels of PCDD and PCDF in the Norwegian environment. S.362 i Dioxin '88. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- Marple, L., Brunck, R. og Throop, L., 1986. Water solubility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Environ. Sci. Technol. 20:180-182.
- Matsumura, F., Quensen, J. og Tsushima, G., 1983. Microbial degradation of PCDD in model ecosystem. S. 191 ff. i R.F. Tucker, A.L. Young og A.P. Gray (red.): Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds. Plenum Press, New York.
- Mehrle, P.M., Buckler, D.R., Little, E.E. et al., 1988. Toxicity and bioconcentration of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-dioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in rainbow trout. Environ. Toxicol. Chem. 7:47-62.
- Mill, T. og Haag, W., 1986. The environmental fate of hexachlorobenzene: S. 61-66 i C.R. Morris og J.R.P. Cabral (red.): Hexachlorobenzene: Proceedings of an international symposium. IARC Scientific Publications. Lyon.
- Miller, R.A., Logan, N.A. og Hawkes, C.L., 1973. Toxicity of 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin in aquatic organisms. Environ. Hlth. Perspect. 5. Sept. 1973:177-186.
- Mineau, P., Fox, G.A., Nordström, R.J. et al., 1984. Using the herring gull to monitor levels and effects of organochlorine contamination in the Canadian Great Lakes. S. 425-452 i J.O. Nriagu og M.S. Simmons (red.): Toxic contaminants in the Great Lakes. John Wiley & Sons, New York, etc.

- Miyata, H., Takayama, K., Ogaki, J., Kashimoto, T. og Fukushima, S., 1987. Monitoring of PCDDs in Osaka Bay using blue mussel. *Chemosphere* 16:1817-1822.
- Molvær, J. og Rygg, B., 1986. Forurensningsvirkninger i Grenlandsfjordene og Skienselva. *VANN* 4(86):416-430.
- Muir, D.C.G., Marshall, W.K. og Webster, G.R.B., 1985 a. Bioconcentration of PCDDs by fish: effects of molecular structure and water chemistry. *Chemosphere* 14:829-833.
- Muir, D.C.G., Townsend, B.E. og Webster, G.R.B., 1985 b. Bioavailability of ^{14}C -1,3,6,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and ^{14}C -ochtatchlordibenzo-p-dioxin to aquatic insects in sediment and water. S. 89-102 i L.H. Keith, C. Rappe og G. Choudhary (red.): Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment II. Butterworth Publ., London, etc.
- Muir, D.C.G., Yarechewski, A.L. og Webster, G.R.B., 1985 c. Bioconcentration of four chlorinated dioxins by rainbow trout and fathead minnows. S. 440.454 i R.D. Bahner og D.J. Hansen (red.): Aquatic toxicology and hazard assessment: Eighth Symposium. ASTM STP 891, Philadelphia.
- Muir, D.C.G., Servos, M.R., Whittle, D.M., Sergeant, D.B. og Webster, G.R.B., 1988. Does OCDD bioaccumulate in fish? Evidence from field monitoring and from experimental studies with white suckers (*Catostomus* sp.) S. 214 i *Dioxin '88*. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- NCASI, 1987. Dioxin: A critical review of its distribution, mechanism of action, impacts on human health and the setting of acceptable exposure limits. National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement, Inc. Tech. Bull. No. 524.
- Neely, W.B., Branson, D.R. og Black, G.E., 1974. Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic-chemicals in fish. *Environm. Sci. Technol.* 8, 1113-1115.
- Nielsen, P.R. og Blinksbjerg, P., 1988. Emission of dioxin (PCDD and PCDF) from some secondary sources, strawburning and burning of waste oil from automobiles. S. 263 i *Dioxin '88*. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26,

- 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.
- Niimi, A.J., 1987. Biological half-lives of chemicals in fishes. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 99:1-46.
- Norheim, G. og Roald, S.O., 1985. Distributions and elimination of hexachlorobenzene, octachlorostyrene and decachlorobiphenyl in rainbow trout, Salmo gairdneri. *Aquatic Toxicol.* 6:13-24.
- Nordisk Dioxinriskbedømming, 1988. Rapport fra Nordisk Ministerråd, Miljörapport 1988:7 (NORD 1988:49). 129 s. + bilag. (Forf.: U.G. Ahlberg, H. Håkansson, F. Wærn og A. Hanberg).
- NRCC (National Research Council Canada), 1981. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins: Criteria for their effects on man and his environment. Rapport 18574.
- Nygren, M., Rappe, C., Lindstrøm, G. et al., 1986. Identification of 2,3,7,8-substituted polychlorinated dioxins and dibenzofurans in environmental and human samples. S. 17-34 i C. Rappe, G. Choudhary og L.H. Keith (red.): Chlorinated dioxins and dibenzofurans in perspective. Lewis Publ. Inc., Chelsea, Michigan.
- Oehme, M., 1988. Dioksindebatten - avfallsforbrenning kontra andre kilder. Hvor står vi? Foredrag på NIF-kurs: Avfallsforbrenning 27.- 29/1 1988, Geilo. 22 s.
- Oehme, M. og Manö, S., 1986. Bestemmelse av polyklorerte dioksiner dibenzofuraner i fiskeprøver. NILU-rapport OR 77/86, 11 s. ISBN 82-7247-757-86.
- Oehme, M., Bjerke, B. og Manö, S., 1988 a. Undersøkelse av ekstraksjonsaktiviteten for polyklorerte dioksiner og dibenzofuraner i avløpssamleprøver. NILU, OR 22/88. ISBN 82-7247-916-8, 16 s.
- Oehme, M., Fürst, P., Krüger, D., Meemken, H.A. og Groebel, W., 1988 b. Presence of polychlorinated dioxins, dibenzofurans and pesticides in Arctic seal from Spitzbergen. *Chemosphere* 17:1291-1300.
- O'Keefe, P., Meyer, D., Hilker, D. et al., 1983. Analysis of 2,3,7,8-tetrachlorobenzo-p-dioxin in Great Lakes fish. *Chemosphere* 12:325-332.

- Ono, M., Kannan, N., Wakimoto, T. og Tatsukawa, R., 1987. Dibenzofurans a greater global pollutant than dioxins? Evidence from analysis of open ocean killer whale. *Mar. Poll. Bull.* 18:640-643.
- Opperhuizen, A., Wagner, W.J., van der Wielen, F.W.M. et al., 1986. Uptake and elimination of PCDD/PCDF congeners by fish after aqueous exposure to a fly-ash extract from municipal incinerator. *Chemosphere* 15:2049-2053.
- Petty, J.D., Smith, L.M., Bergqvist, P.-A. et al., 1983. Composition of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxin residues in sediments of the Hudson and Housatonic rivers. S. 203-207 i Choudhary, L.H. Keith og C. Rappe (red.): Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment. Butterworth Publ., Boston, etc.
- Poiger, H. og Schlatter, C., 1986. Pharmacokinetics of 2,3,7,8-TCDD in man. *Chemosphere* 15:1489-1494.
- Rappe, C. og Kjeller, L.-O., 1987. PCDD and PCDF's in environmental samples. Air, particulates, sediments and soils. *Chemosphere* 16:1775-1780.
- Rappe, C., Bergqvist, P.-A. og Marklund, S., 1985. Analysis of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in ecological samples. S. 125-138 i L.H. Keith, C. Rappe og G. Choudhary (red.): Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment. Butterworth Publ., Stoneham, Mass.
- Rappe, C., Bergqvist, P.-A. og Marklund, S., 1986. Analysis of aquatic biota for polychlorinated dioxins and dibenzofurans. S. 201-204 i P. Kangas og M. Forsskål (red.): Proceedings of the third Finnish-Swedish seminar on the Gulf of Bothnia, Pori, Finland, August 20.-21. 1984. National Board of Waters and Environment, Finland, Helsinki.
- Rappe, C., Kjeller, L.-O., Jonsson, P., Jonsson, B. og Håkansson, L., 1987 a. Klorerade dibensodioxiner og dibensofuraner samt ekstraherbart organisk bundet klor. Studier av havssediment utanför en skogsindustri. Delrapport. SNV, Solna, 35 s., mars 1987.
- Rappe, C., Andersson, R., Bergqvist, P.-A. et al., 1987 b. Sources and relative importance of PCDD and PCDF emissions. *Waste Management Res.* 5:225-237.

- Rossi, R., Bianchini, M., Carrieri, A. og Franzoi, P., 1987. Observations on movement of yellow eels, Anguilla anguilla L., after displacement from coastal waters to sea. J. Fish. Biol. 31:155-164.
- Ryan, J.J., Lau, P.-Y., Pilon, J.C. og Lewis, D., 1983. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran residues in Great Lakes commercial and sport fish. S. 87-97 i Choudhary, L.H. Keith og C. Rappe (red.): Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment. Butterworth Publ., Woburn, M.A.
- Rygg, B., Green, N., Molvær, J. og Næs, K., 1987. Grenlandsfjordene og Skienselva 1986. Rapport 287/87 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 0-8000312/8. 91 s. ISBN 82-577-1293-0.
- Rygg, B., Green, N., Knutzen, J. og Molvær, J., 1988. Grenlandsfjordene og Skienselva 1987. Rapport 327/88 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 0-8000312. ISBN 82-577-1444-5.
- Schechter, A., Dekin, A., Weerasinghe, N.V.A., Argestani, S. og Gros, M.L., 1988. Sources of PCDDs and PCDFs in ancient, frozen eskimo tissue. Chemosphere 17:627-631.
- Schroy, J.M., Hileman, F.D. og Cheng, S.C., 1985. Physical/chemical properties of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. S. 409-421 i R.C. Bahner og D.J. Hansen (red.): Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Eighth Symp., ASTM STP 891. Philadelphia.
- SFT, 1980. Inntak av bly, kadmium og kvikksølv fra næringsmidler. SFT-rapport nr. 8/80, 38 sider.
- Shiu, W.Y., Doucette, W., Gobas, F.A.P.C., Andren, A. og Mackay, D., 1988. Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. Environ. Sci. Technol. 22:651-658.
- Stalling, D.L., Smith, L.M., Petty, J.D. et al., 1983. Residues of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Laurentian Great Lakes fish. S. 221-240 i R.E. Tucker, A.L. Young og A.P. Gray (red.): Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds. Plenum Press, New York.
- Stalling, D.L., Norstrom, R.J., Smith, L.M. og Simon, M., 1985.

Patterns of PCDD, PCDF and PCB contamination in Great Lakes fish and birds and then characterization by principal components analysis. *Chemosphere* 6/7:627-643.

Statens Ernæringsråd, 1987. Utvikling i norsk kosthold. Sammendrag av årsmelding for 1986. 20 sider.

Statens Naturvårdsverk, Sverige, 1986. Dioxin i krabbor från svenska västkusten. Notat ved O. Åslander, 24/11-86. 8 s. + vedlegg.

Statens Naturvårdsverk, Sverige, 1987. Dioxin. Kunnskapsläge. Utsläppsbe­gränsning. Kartläggningsbehov. Forskningsbehov. Remisupplaga av rapport fra Naturvårdsverkets dioxinarbetsgrup, Maj, 1987.

Stenhouse, J.A., Ambidge, P.F. og Atkins, D.H.F., 1988. Stubble burning - a source of PCDD's and PCDF's? S. 265 i *Dioxin '88*. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.

Swanson, S.E., Rappe, C., Malmström, J. og Kringstad, K.P., 1988. Emissions of PCDDs and PCDFs from the pulp industry. *Chemosphere* 17:681-691.

Thoma, H., 1988. PCDD/F-concentrations in chimney soot from house heating systems. *Chemosphere* 17:1369-1379.

Tosine, H., Smillie, D. og Rees, G.A.V., 1983. Comparative monitoring and analytical methodology for 2,3,7,8-TCDD in fish. S. 127-139 i R.E. Tucker, A.L. Young og A.P. Gray (red.): Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds. Plenum Press, New York.

Townsend, D.I., 1983. Changes in dioxin isomer group ratios in the environment: An update and extension of the present theory. S. 153-160 i R.E. Tucker, A.L. Young og A.P. Gray (red.): Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compound. Plenum Press, New York.

Travis, C.C. og Hattemer-Frey, H.A., 1987. Human exposure of 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere* 16:2331-2342.

Weiden, M. van der, Craane, B., Koohe, R. et al., 1988. Enzyme induction, toxicity and bioavailability of PCDDs and PCDFs in the carp *Cyprinus carpio*. S. 225 i *Dioxin '88*. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988,

Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.

Young, A.L., 1983. Long-term studies in the persistence and movement of TCDD in a natural ecosystem. S. 173-190 i r.E. Tocker, A.L. Young og A.P. Gray (red.): Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds. Plenum Press, New York.

Øberg, T. og Bergström, J.G.T., 1985. Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion. Chemosphere 14:1081-1086.

Øberg, T. og Bergström, J., 1988. Indicator parameters for PCDD/PCDF. S. 282 i Dioxin '88. The 8th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Aug. 21-26, 1988, Umeå, Sweden. Final Program and Abstracts.

V E D L E G G 1

METODIKK FOR ANALYSE AV POLYKLORETE
DIBENZODIOKSINER OG DIBENZOFURANER.

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
Vår ref.: MOE/KAS/O-8727/ 8. desember 1987

**KORT BESKRIVELSE AV ANALYSEMETODE FOR BESTEMMELSE AV
POLYKLORETE DIOKSINER (PCDD) OG DIBENZOFURANER (PCDF)
I BIOLOGISKE PRØVER OG SEDIMENTER**

1. 20-50 g fisk eller lignende materiale (≤ 10 g fett) blandes sammen med 4 ganger så mye tørket Na_2SO_4 i en Braun Multiquick Zk3 mikser. ^{13}C -merkede 2,3,7,8-substituerte isomerer tilsettes (1 eller 10 pg/g prøve). Prøven tørkes over natten og finknuses på nytt igjen i mikseren. Viderebehandling som under punkt 3.
2. Tørking av sedimentprøver ved 40°C i varmeskap (over natt); tilsetting av ^{13}C -merkete isomerer (10-100 pg/g prøve; soxhletekstraksjon av 25 g sediment med 200 ml toluen tilsatt 1 g kobberspon (fjerning av svovelholdige komponenter) i 72 timer. Viderebehandling som under punkt 3.
3. Prøvene renses med følgende 3 kolonner i serie:
 - Glasskolonne, i.d. 45 mm fylt med 2 cm Na_2SO_4 , 30 g silika, 30 g kaliumsilikat, inntil 250 g prøve blandet med Na_2SO_4 , 2 cm Na_2SO_4 .
 - Glasskolonne, i.d. 21 mm, fylt med 23 cm aktivert kaliumsilikat og 23 cm silika.
 - Glasskolonne, i.d. 9.2 mm, pakket med glassfibre belagt med ca. $50\mu\text{m}$ aktivt kullpartikler (Amoc PX21).
4. Eluering av prøven gjennom alle 3 kolonner med forskjellige løsningsmiddelblandinger som cykloheksan/metylenklorid 1+1, metylenklorid/metanol/benzen 75+20+5. Kolonne nr. 3 tilbakeholder bare klorete planare forbindelser og dioksinfraksjonen elueres i "back flush"
5. Etterrensing av dioksinfraksjonen skjer med to små pasteurpipetter fylt med svovelsyrebelagt silika og alox. Elueringsmidlen er heksan, 2% metylenklorid i heksan og 50% metylenklorid i heksan (til PCDD/PCDF eluering fra alox).
6. Prøven dampes inn til 0.5 ml, løsningsmiddelskift til heksan og tilsetting av intern standard (oktاكلornaftalen) for kontroll av gjenvinning av ^{13}C -isomerene. Løsningsmiddelvolumet reduseres til 10-20 μl .

V E D L E G G 2

Resultater av dioksinanalyser i avløpsvann 1988 (blandprøver uke 11 - 14, uke 15 - 18, uke 21 - 22).

TELEFAX

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING - NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH

P.O. Box 64, N-2001 LILLESTRØM, NORGE
Telephone: +47-6-814170
Telefax : +47-6-819247
Telex : 74854 NILU N

Til/To : Norsk Hydro, Porsgrunn fabrikk

Att.: Carl Behrens, Egil Haver

Fax no. : 03-~~56227~~ 56 32 63

Fra/From : M. Oehme

Dato/Date: 4. juli 1988

Vår/Our ref.: MOE/SBH/O-8834

Totalt antall sider (inkl. denne side)/Total no. of pages (incl. this page): 4.

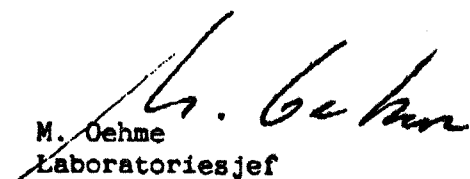
Hvis De ikke mottar alle sidene, vennligst telex eller ring oss snarest!
If you do not receive all pages, please telex or phone us immediately!

Vedlagt følger analyseresultatene for vannprøvene fra B-124 og F-14. Prøvene tatt ved G5 og G8 inneholdt forholdsvis lite, slik at disse må kvantifiseres med negativ iondeteksjon.

De ¹³C-merkete standardene ble tilsatt alle enkeltprøvene før opparbeidelsen. Partikkelandelen ble avfiltrert og søxhlet-ekstrahert i 72 timer med toluen. Filtratet ble ekstrahert med toluen. Samme analyseprosedyre som beskrevet i vår rapport NILU OR 22/88 ble anvendt.

Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-standardene kan betegnes som tilfredsstillende tatt med i betraktning at det dreier seg om meget store prøver og store adsorptive glassoverflater prøven kommer i kontakt med. Ulik adsorpsjonsevne av partikkelandelen for de forskjellige isomerene kan også være en forklaring for variasjonen i gjenvinningen, særlig i prøven F-14, uke 21 og 22.

Med vennlig hilsen


M. Oehme
Laboratoriesjef

PCDF- OG PCDD-KONSENTRASJONER I AVLØPSVANNPRØVER

Komponent	B-124 uke 11,12,13,14		R-14 uke 11,12,13,14	
	ng/l	G	ng/l	G
Antall liter/prøve	4		4	
2378-tetra-CDF	3,82	30	1,32	28
Σ tetra-CDF	131		39,3	
12378/12348-penta-CDF	29,6	51	11,8	33
23478-penta-CDF	7,85		3,38	
Σ penta-CDF	197		83,5	
123478/123479-hexa-CDF	158	48	60,0	34
123678-hexa-CDF	212		72,9	
123789-hexa-CDF	12,3		4,56	
234678-hexa-CDF	14,3		5,45	
Σ hexa-CDF	616		234	
1234678-hepta-CDF	808	42	337	32
Σ hepta-CDF	1329		537	
Octa-CDF	3772		2062	
Σ total	6045		2956	
2378-tetra-CDD	0,26	40	0,076	33
Σ tetra CDD	6,03		2,02	
12378-penta-CDD	3,27	38	0,72	31
Σ penta CDD	32,4		8,78	
123478 hexa-CDD	6,03		2,65	
123678 hexa-CDD	8,20	77	3,55	42
123789 hexa-CDD	8,97		4,62	
Σ hexa-CDD	65,3		28,7	
1234678-hepta-CDD	59,2	71	27,6	37
Σ hepta-CDD	92,1		43,9	
Octa-CDD	361	41	116	34
Σ total	557		199	
2378-TCDD-ekvivalenter*	69		24	

* Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

Komponent	B-124 uke 15,16,17,18		F14 uke 15,16,17,18	
	ng/l	G	ng/l	G
Antall liter/prøve	4		4	
2378-tetra-CDF	6,0	65	0,3	110
Σ tetra-CDF	97,2		33,2	
12378/12348-penta-CDF	21,6	86	10,0	121
23478-penta-CDF	7,0		2,2	
Σ penta-CDF	121		65,5	
123478/123479-hexa-CDF	188	59	60,5	84
123678-hexa-CDF	266		71,9	
123789-hexa-CDF	26,6		6,8	
234678-hexa-CDF	20,1		5,4	
Σ hexa-CDF	1100		245	
1234678-hepta-CDF	811	50	276	71
Σ hepta-CDF	1621		496	
Octa-CDF	4521		1407	
Σ total	7460		2247	
2378-tetra-CDD	0,39	68	0,095	72
Σ tetra CDD	5,7		2,0	
12378-penta-CDD	4,6	57	0,9	97
Σ penta CDD	34,1		10,5	
123478 hexa-CDD	7,9		2,80	
123678 hexa-CDD	10,4	66	3,1	128
123789 hexa-CDD	15,1		4,5	
Σ hexa-CDD	96,7		28,6	
1234678-hepta-CDD	81,0	81	21,1	106
Σ hepta-CDD	123		34,0	
Octa-CDD	379	50	106	40
Σ total	639		181	
2378-TCDD-ekvivalenter*	77		23	

* Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

Komponent	B-124 uke 21,22		F14 uke 21,22	
	ng/l	G	ng/l	G
Antall liter/prøve	2		2	
2378-tetra-CDF	6,6	49	2,9	20
Σ tetra-CDF	270		46,8	
12378/12348-penta-CDF	44,7	95	10,4	36
23478-penta-CDF	14,2		3,1	
Σ penta-CDF	293		68,6	
123478/123479-hexa-CDF	393	45	62,5	22
123678-hexa-CDF	385		87,0	
123789-hexa-CDF	46,5		8,70	
234678-hexa-CDF	41,1		7,1	
Σ hexa-CDF	2270		400	
1234678-hepta-CDF	1340	47	49	25
Σ hepta-CDF	2515		464	
Octa-CDF	5974		1896	
Σ total	11322		2875	
2378-tetra-CDD	0,20	82	<0,075	18
Σ tetra CDD	4,70		I.p.	
12378-penta-CDD	5,8	42	1,18	17
Σ penta CDD	65,6		14,0	
123478 hexa-CDD	7,0		2,3	
123678 hexa-CDD	8,2	106	3,5	26
123789 hexa-CDD	13,3		5,3	
Σ hexa-CDD	81,2		31,8	
1234678-hepta-CDD	174	47	6,7	107
Σ hepta-CDD	270		10,4	
Octa-CDD	492	28	102	21
Σ total	914		158	
2378-TCDD-ekvivalenter*	127		25,5	

* Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

V E D L E G G 3

Rådata for analyser av PCDD/PCDF i organismer,
i rekkefølgen:

- Lever og filet av 6 torsk, Frierfjorden 1987 og blåskjell, Klokkartangen 1987.
- Torsk (lever og filet, st. 1-4), kolje (lever og filet, st. 3), smørflyndre (st. 1, 3, 5), rødspette (st. 2), ål (st. 1-4).
- Krabber (krabbesmør og klokjøtt, Frierfjorden - Langesundsbukta), blåskjell (Croftholmen, Helgeroa) og skrubbe (Frierfjorden).



Carl Behrens
Norsk Hydro A/S Porsgrunn Fabrikker
Postboks 110

3901 PORSGRUNN

Deres ref.:

Vår ref.:
MOE/KAS/O-1247

Lillestrøm, 9. mai 1988

DIOKSINANALYSER BIOLOGISKE PRØVER FRA FRIERFJORDEN

Vedlagt oversendes analyseresultatene for 13 prøver. Vi har følgende kommentarer som betraktes som en integrert del av resultatene. De skal derfor alltid følge med tabellene.

1. Til alle prøver ble ^{13}C -merkete standarder tilsatt tilsvarende 10 ppt (pg/g).
2. Gjenvinningen av disse ^{13}C -merkete standardene er meget bra for torskefilét og blåskjell.
3. Torskeleverprøvene inneholdt høye konsentrasjoner av polyklorete naftalener som i noen prøver forstyrret signalet av standarden som tilsettes for kontroll av gjenvinningen. I dette tilfellet ble resultatene ikke korrigert for tap. I noen prøver forårsaket klornaftalenene også forstyrrelser av signalene av noen ^{13}C -merkete komponenter. Resultatene ble i slike tilfeller korrigerte med gjenvinningstallene av ovenforstående homolog.
4. Siden det er første gang vi har analysert torskelever fra Frierfjorden var vi verken klar over det høye konsentrasjonsnivået eller mulige interferenser fra klornaftalener. Vi kommer til å tilpasse konsentrasjonsnivået av de tilsatte standardene bedre ved nye prøver. Dessuten velger vi en annen gjenvinningsstandard som ikke forstyrres. Måleusikkerheten av de tilsendte resultatene for torskelever er derfor noe høyere enn for de andre prøvene.
5. 2,3,7,8-TCDD-ekvivalentene ble beregnet etter den nye nordiske modellen.

Vedlegg: 7

vennligst adresser post til NILU, ikke til enkeltpersoner/Please reply to the institute.

Postal address:
P.O. Box 64
2001 LILLESTRØM, Norway

Office address:
Elvegt. 52
LILLESTRØM

Telephone: (06) 81 41 70
Telefax : (06) 81 92 47
Telex : 74854 nilu n

Bank: 5102.05.19030
Postgiro: 3 30 83 27

Tabell 1. PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i torsk (filét og lever) fra Frierfjorden). Alle resultater i pg/g ferskvækt.

Komponent	Torsk, filét 8703/2566	G(%)	Torsk, lever 8703/2566	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	6.0	91	1540	1)
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	21.2	107	4980	
23478-penta-CDF	3.8		1850	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	13.1	83	4230	
123678-hexa-CDF	32.4		7960	
123789-hexa-CDF	1.2		110	
234678-hexa-CDF	0.8		140	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	7.2	66	2110	
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	13.0		94	
Σ total				
2378-tetra-CDD	≤0.8	i	550	
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0.98	75	300	
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	0.05		13	
123678 hexa-CDD	1.1	74	300	
123789 hexa-CDD	0.42		130	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.48	63	38	
Σ hepta-CDD	0.42		130	
Octa-CCD	0.83	38	96	
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	4.5		3100	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

i : Interferens

1): Interferens på gjenvinningsstandard pga meget høye konsentrasjoner av klornaftalener, alle resultater ukorrigerte.

Tabell 1 forts.

Komponent	Torsk, filét 8703/2586	G(%)	Torsk, lever 8703/2586	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	0.49	95	360	72
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	1.1	101	510	
23478-penta-CDF	0.15		84	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	0.54	104	250	86
123678-hexa-CDF	0.52		58	
123789-hexa-CDF	1.02		7	
234678-hexa-CDF	0.06		34	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	0.51	95	150	54
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	≤ 0.05		≤ 0.05	
Σ total				
2378-tetra-CDD	1.2	95	48	92
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0.08	100	25	53
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	≤0.03		10	
123678 hexa-CDD	0.18	104	45	76
123789 hexa-CDD	≤0.02		16	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.19	93	<0.04	
Σ hepta-CDD	0.67	78	<0.04	
Octa-CCD				
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	1.5		187	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

Tabell 1 forts.

Komponent	Torsk, filét 8703/2597	G(%)	Torsk, lever 8703/2597	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	5.9	80	1170	91
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	23.8	88	8360	i
23478-penta-CDF	4.0		2160	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	24.2	94	1020	125
123678-hexa-CDF	82.4		1890	
123789-hexa-CDF	4.0		1610	
234678-hexa-CDF	3.3		1100	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	16.0	62	6590	129
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	20.5		8610	
Σ total				
2378-tetra-CDD	3.8	82	830	100
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0.79	72	130	i
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	≤0.03		13	
123678 hexa-CDD	3.4	90	1010	67
123789 hexa-CDD	0.82		400	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.3	88	430	i
Σ hepta-CDD				
Octa-CCD	2.2	57	190	i
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	18.9		2960	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte¹³C-merkete standarder.

Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

i : Interferens, resultater korrigert med gjenvinning av ovenforstående homolog

Tabell 1 forts.

Komponent	Torsk, filét 8703/2600	G(%)	Torsk, lever 8703/2600	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	3.8	78	1260	64
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	14.1	82	4760	143
23478-penta-CDF	1.4		210	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	10.0	85	55'400	149
123678-hexa-CDF	24.8		130'000	
123789-hexa-CDF	0.92		3910	
234678-hexa-CDF	1.2		3230	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	8.4	59	2350	129
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	15.4		3500	
Σ total				
2378-tetra-CDD	1.8	76	330	100
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0.18	78	1390	i
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	≤0.03		3	
123678 hexa-CDD	1.2	85	440	67
123789 hexa-CDD	0.23		120	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.83	83	180	107
Σ hepta-CDD				
Octa-CCD	0.99	81	160	54
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	7.6		20'590	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

i : Interferens, resultater korrigert med gjenvinning av ovenforstående homolog

Tabell 1 forts.

Komponent	Torsk, filét 8703/2601	G(%)	Torsk, lever 8703/2601	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	1.1	64	435	1)
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	5.7	77	1405	
23478-penta-CDF	0.6		608	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	18.2	38	8870	
123678-hexa-CDF	56.1		2160	
123789-hexa-CDF	1.8		1950	
234678-hexa-CDF	3.2		2340	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	11.6	86	7680	
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	14.6		1490	
Σ total				
2378-tetra-CDD	3.7	79	220	111
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0.30	28	13	
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	≤0.03		41	
123678 hexa-CDD	3.0	33	1700	
123789 hexa-CDD	1.0		810	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.92	27	270	
Σ hepta-CDD	1.5	16	610	
Octa-CCD				
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	12.7		2460	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

1): Interferens på gjenvinningsstandard pga meget høye konsentrasjoner av klornaftalener, alle resultater ukorrigerte.

Tabell 1 forts.

Komponent	Torsk, filét 8703/2606	G(%)	Torsk, lever 8703/2606	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	14.3	106	5180	1)
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	27.1	115	5820	
23478-penta-CDF	6.5		3380	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	13.3	116	5360	
123678-hexa-CDF	10.9		1170	
123789-hexa-CDF	0.55		360	
234678-hexa-CDF	0.86		310	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	6.8	86	2290	
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	13.4		2710	
Σ total				
2378-tetra-CDD	1.7	91	1120	87
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	1.3	102	510	
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	1.6	119	14	
123678 hexa-CDD	1.3		550	
123789 hexa-CDD	0.45		160	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.64	124	36	
Σ hepta-CDD				
Octa-CCD	0.63	117	69	
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	10.3		4560	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

1): Interferens på gjenvinningsstandard pga meget høye konsentrasjoner av klornaftalener, alle resultater ukorrigerte.

Tabell 1 forts.

Komponent	Torsk, filét 8703/2601	G(%)	Torsk, lever 8703/2601	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	1.1	64	435	1)
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	5.7	77	1405	
23478-penta-CDF	0.6		608	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	18.2	38	8870	
123678-hexa-CDF	56.1		2160	
123789-hexa-CDF	1.8		1950	
234678-hexa-CDF	3.2		2340	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	11.6	86	7680	
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	14.6		1490	
Σ total				
2378-tetra-CDD	3.7	79	220	111
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0.30	28	13	
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	≤0.03		41	
123678 hexa-CDD	3.0	33	1700	
123789 hexa-CDD	1.0		810	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.92	27	270	
Σ hepta-CDD	1.5	16	610	
Octa-CCD				
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	12.7		2460	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

1): Interferens på gjenvinningsstandard pga meget høye konsentrasjoner av klornaftalener, alle resultater ukorrigerte.

Tabell 1 forts.

Komponent	Torsk, filét 8703/2606	G(%)	Torsk, lever 8703/2606	G(%)
Antall g/prøve	50		10	
2378-tetra-CDF	14.3	106	5180	1)
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	27.1	115	5820	
23478-penta-CDF	6.5		3380	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	13.3	116	5360	
123678-hexa-CDF	10.9		1170	
123789-hexa-CDF	0.55		360	
234678-hexa-CDF	0.86		310	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	6.8	86	2290	
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	13.4		2710	
Σ total				
2378-tetra-CDD	1.7	91	1120	87
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	1.3	102	510	
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	1.6	119	14	
123678 hexa-CDD	1.3		550	
123789 hexa-CDD	0.45		160	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	0.64	124	36	
Σ hepta-CDD				
Octa-CCD	0.63	117	69	
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	10.3		4560	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

1): Interferens på gjenvinningsstandard pga meget høye konsentrasjoner av klornaftalener, alle resultater ukorrigerte.

Tabell 2 : PCDF- og PCDD-konsentrasjoner i blåskjell fra Klokkertangen v/ Kjønnøya. Alle verdier i pg/g ferskvekt.

Komponent	Blåskjell 7.8.1987	G(%)		
Antall g/prøve				
2378-tetra-CDF	19.8	56		
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	10.9	98		
23478-penta-CDF	4.5			
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	8.6	76		
123678-hexa-CDF	18.4			
123789-hexa-CDF	0.56			
234678-hexa-CDF	1.7			
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	28.6	74		
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	13.4			
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0.5	117		
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0.89	18		
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	1.5			
123678 hexa-CDD	1.8	86		
123789 hexa-CDD	1.2			
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	50.5	60		
Σ hepta-CDD				
Octa-CCD	33.8	26		
Σ total	90.6			
2378-TCDD-ekvivalenter*	9.6			

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.
 Deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

TELEFAX

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING - NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH

P.O. Box 64, N-2001 LILLESTRØM, NORGE

Telephone: +47-6-814170

Telefax : +47-6-819247

Telex : 74854 nilu n

Til/To : Jon Knutzen, NIVA og Carl Behrens, Norsk Hydro

Fax no. : 02-394189 03-563263

Fra/From : NILU, Oehme

Dato/Date: 5.9.88

Vår/Our ref.: MOE/MAA/O-8772

Totalt antall sider (inkl. denne side)/Total no. of pages (incl. this page): ~~14~~ 16

Hvis De ikke mottar alle sidene, vennligst telex eller ring oss snarest!
 If you do not receive all pages, please telex or phone us immediately!

Vedlagt oversendes en revidert resultatliste over dioksinanalyseresultatene for prøver fra Grenlandsfjorden. TCDD-ekvivalenter beregnet etter den nordiske modellen er nå inkludert og noen avrundingsfeil er korrigert. Etter å ha gjennomgått resultatene og kvalitetskontrollen, har vi følgende foreløpige kommentarer:

- Gjenvinningstallene for de tilsatte 2,3,7,8-substituerte ¹³C-merkete standardene er med unntak for 3-4 prøver meget bra. Prøvene "Ål Sandværshausen" og begge rekeprøvene har lavere gjenvinning enn vanlig. Avvikene mellom de enkelte gjenvinningstallene er imidlertid små (2,3,7,8-TCDD kjøres med en annen teknikk) og vi ser derfor ingen problemer med å kunne akseptere analyseresultatene.
- Individuelle påvisningsgrenser ble beregnet for hver enkelt prøve (ny) ved et signal/støyforhold 3:1. Disse er oppgitt med "<". Påvisningsgrenser påvirkes av prøvebakgrunn og varierer med analysert prøvemengde.
- Vi har fått en ny sertifisert standard for OCDF og kunne konstatere at konsentrasjonen avviker med en faktor 3-4 i forhold til den godkjente WHO-standard og vår tidligere standard. Selv om vi har liten tillit til den nye standarden, vil vi gjerne sjekke forholdene nærmere. OCDF-verdiene er derfor ikke oppgitt. Disse har imidlertid liten innflytelse på TCDD-ekvivalentverdiene.
- Ved en rask gjennomgang av isomermønstrene kunne vi fastslå at disse er sammenlignbare med tidligere mønstre men noen individuelle variasjoner finnes.
- Smørflyndre fra Brevikstrømmen og Ål fra Dypboen/Såsteinboen har høye HpCDD/OCDD-konsentrasjoner. Så langt jeg husker ble slike profiler også funnet i andre biologiske prøver fra andre områder og tolket som et forbrennings/-langtransportmønster.

- Resultatene for rekeprøvene synes å være forholdsvis høye i forhold til tidligere analyser. Disse ble kjørt umiddelbart etter blindprøvene og kontaminering er utelukket.
- Blindverdiresultatene er meget lave og er vedlagt.

Med vennlig hilsen


M. Oenme
Laboratoriesjef

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i torsk fra St.1 Dybboen.
Alle resultater i pg/g ferskvekt.

Komponent	Torsk/filet	G (%)	Torsk/lever	G (%)
Antall g/prøve	50		5	
2378-tetra-CDF	0,46	81	85	70
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	1,5		285	
23478-penta-CDF	0,11	86	26,3	53
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	0,80	86	149	65
123678-hexa-CDF	0,90		275	
123789-hexa-CDF	<0,07		6,4	
234678-hexa-CDF	0,14		15,1	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	0,64	76	46,3	52
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	3,37		1133	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,15	114	i.p.	70
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0,27	72	i.p.	64
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,05		<0,47	
123678 hexa-CDD	0,11	82	18,1	55
123789 hexa-CDD	<0,17		<1,90	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	<0,22	79	35,7	57
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	<1,67	67	894	56
Σ total				
2378-TCDD Equivalent	0,32		74	

* Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

i.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1

*) : Ikke oppgitt pga. tilleggskontroll av standard.

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i torsk fra St. 2 Såsteinboen.
Alle resultater: pg/g ferskvekt.

Komponent	Torsk/filet	G(%)	Torsk/lever	G(%)
Antall g/prøve	50		5	
2378-tetra-CDF	0,41	81	206	58
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	1,6		1120	58
23478-penta-CDF	0,29	89	139	
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	1,4	87	790	78
123678-hexa-CDF	3,70		1690	
123789-hexa-CDF	<0,11		40	
234678-hexa-CDF	21		80	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	0,78	73	245	53
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	9,64		151	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,5	109	134	61
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0,09	78	25	55
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,03		< 1	
123678 hexa-CDD	0.50	81	99,7	54
123789 hexa-CDD	<0,10		27	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	0.92	73	35	52
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	4,30	70	13	56
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	2,9		523	

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga. tilleggskontroll av standard.

PCDD- PCDF-konsentrasjoner i torsk fra St. 3 Brevikfjorden - Figgeskjæret.
Alle resultater i pg/g ferskvekt.

Komponent	Torsk/filet	G(%)	Torsk/lever	G(%)
Antall g/prøve	50		5	
2378-tetra-CDF	1,4	76	485	39
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	8,4		2755	
23478-penta-CDF	1,1	85	485	48
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	7,2	84	279	144
123678-hexa-CDF	28,1		5910	
123789-hexa-CDF	0,82		273	
234678-hexa-CDF	1,2		131	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	3,90	70	895	43
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	8,43		881	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<1	103	215	90
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0,09	66	81,0	32
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,07		7,4	
123678 hexa-CDD	2,1	77	530	42
123789 hexa-CDD	<0,24		180	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	3,6	72	131	50
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	4,5	62	44,0	105
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	4,8		1316	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³ C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

*) : Ikke oppgitt pga. tilleggskontroll av standard.

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i torsk fra St. 4 Sandværhausen.
Alle resultater i pg/g ferskvækt.

Komponent	Torsk/filet	G(%)	Torsk/lever	G(%)
Antall g/prøve	50		5	
2378-tetra-CDF	0,20	72	34,2	62
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	0,42		78,0	
23478-penta-CDF	0,10	75	15,0	66
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	0,32	72	71,7	64
123678-hexa-CDF	0,89		177	
123789-hexa-CDF	0,79		3,8	
234678-hexa-CDF	0,13		12,5	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	4,5	59	24,3	56
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	3,94		33,1	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,07	112	<3	104
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0,01	67	<0,85	56
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,08		<0,5	
123678 hexa-CDD	0,58	72	18,7	61
123789 hexa-CDD	<0,27		6,1	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	1,19	58	9,7	61
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	11,1	52	42,7	58
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	0,42		41	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

*) : Ikke oppgitt pga. tilleggskontroll av standard.

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i kolje fra St. 3 Breivikstrømmen.
Alle resultater i pg/g ferskvekt.

Komponent	Kolje/filet	G(%)	Kolje/lever	G(%)
Antall g/prøve	50		5	
2378-tetra-CDF	0,74	94	48	61
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	4,0		1240	
23478-penta-CDF	1,8	72	590	65
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	4,5	69	1345	79
123678-hexa-CDF	11,1		2385	
123789-hexa-CDF	0,26		109	
234678-hexa-CDF	0,71		153	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	3,29	60	770	58
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	4,33		840	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,2	98	91	55
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0,2	62	153	47
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,06		10,1	
123678 hexa-CDD	2,8	65	214	58
123789 hexa-CDD	<0,2		90,0	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CCD	2,0	62	105	56
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	<3,6	52	43,7	73
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	3,0		920	

* : Nordisk modell.

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold < 3:1.

*) : ikke oppgitt pga. tilleggskontroll av standard.

1) : korrekt isotopforhold m/m+2!

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i smørflyndre-filet fra st. 3.
Breivikstrømmen. Alle konsentrasjoner i pg/g ferskvekt.

Komponent	Smørflyndre- filet	G(%)		
Antall g/prøve	10			
2378-tetra-CDF	1,37	68		
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	0,69			
23478-penta-CDF	0,45	78		
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	3,5	78		
123678-hexa-CDF	3,8			
123789-hexa-CDF	<0,6			
234678-hexa-CDF	0,31			
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	6,4	69		
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	41,0			
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,5	89		
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0,30	67		
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,15			
123678 hexa-CDD	1,3	72		
123789 hexa-CDD	<0,45			
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	14,5	66		
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	424	71		
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	1,9			

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga tilleggskontroll av standard

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i smørflyndre-filet fra st. 1.
Dypboen. Alle konsentrasjoner i pg/g ferskvekt.

Komponent	Smørflyndre- filet	G(%)		
Antall g/prøve	50			
2378-tetra-CDF	0,28	68		
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	0,20			
23478-penta-CDF	0,21	65		
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	0,19	61		
123678-hexa-CDF	0,28			
123789-hexa-CDF	<0,20			
234678-hexa-CDF	<0,04			
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	0,34	52		
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	4,71			
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,2	103		
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0,15	59		
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,05			
123678 hexa-CDD	0,32	58		
123789 hexa-CDD	<0,1			
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	<1,0	53		
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	3,44	52		
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	0,23			

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga tilleggskontroll av standard

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i smørflyndre-filet fra st. 5
6 sjømil syd av Jomfruland. Alle konsentrasjoner i pg/g ferskvekt.

Komponent	Smørflyndre- filet	G(%)		
Antall g/prøve	50			
2378-tetra-CDF	0,31	61		
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	0,62			
23478-penta-CDF	0,54	75		
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	0,14	65		
123678-hexa-CDF	0,26			
123789-hexa-CDF	<0,35			
234678-hexa-CDF	<0,03			
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	0,20	53		
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	3,99			
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,2	104		
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	<0,2	58		
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,05			
123678 hexa-CDD	0,31	57		
123789 hexa-CDD	<0,15			
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	<0,3	52		
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	5,16	56		
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	0,38			

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p. : Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga tilleggskontroll av standard

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i rødspette-filet fra st. 2
Såsteinboen (nær Steinboen). Alle konsentrasjoner i pg/g ferskvekt.

Komponent	Rødspette- filet	G(%)		
Antall g/prøve	50			
2378-tetra-CDF	1,2	64		
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	1,4			
23478-penta-CDF	3,8	70		
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	1,7	66		
123678-hexa-CDF	2,3			
123789-hexa-CDF	<0,06			
234678-hexa-CDF	0,25			
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	0,79	56		
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	5,55			
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,5	105		
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	0,80	67		
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	<0,08			
123678 hexa-CDD	0,54	65		
123789 hexa-CDD	<0,09			
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	0,90	52		
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	2,35	58		
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	2,9			

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p. : Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga tilleggskontroll av standard

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i Ål-filet fra st. 1 Dyboen (ytre side Årø/Stuvsholmen) og St. 2, Såsteinboen. Alle konsentrasjoner i pg/g ferksvekt.

Komponent	St. 1 Ål-filet	G(%)	St. 2 Ål-filet	G(%)
Antall g/prøve	10		10	
2378-tetra-CDF	0,075	68	0,16	75
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	1,2		1,2	
23478-penta-CDF	4,9	70	11,3	74
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	14,2	72	28,8	82
123678-hexa-CDF	16,3		32,0	
123789-hexa-CDF	0,26		<0,8	
234678-hexa-CDF	1,9		4,0	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	13,0	63	21,6	74
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	581		78,0	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<0,7	87	<1	95
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	3,9	69	11,0	68
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	1,2		3,4	
123678 hexa-CDD	5,8	65	11,7	77
123789 hexa-CDD	<1,5		<2	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	17,5	53	30,4	69
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	37,0	60	77,0	70
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	9,3		20	

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga tilleggskontroll av standard

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i Ål-filet fra st. 3
Brevikfj.-Sigtesøy og St. 4, Sandværshausen. Alle konsentrasjoner i
pg/g ferskvekt

Komponent	St. 3 Ål-filet	G(%)	St. 4 Ål-filet	G(%)
Antall g/prøve	10		10	
2378-tetra-CDF	<0,45	45	0,28	36
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	1,80		10,8	
23478-penta-CDF	14,6	46	6,1	23
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	37,8	49	7,4	30
123678-hexa-CDF	43,6		10,1	
123789-hexa-CDF	<0,4		<1	
234678-hexa-CDF	6,0		1,2	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	20,3	42	4,1	22
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	131		10,6	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<1,5	82	<1,5	87
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	8,6	43	2,3	36
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	3,9		<0,3	
123678 hexa-CDD	13,7	44	<2	23
123789 hexa-CDD	<3		<1,5	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	<15	44	<4,3	22
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	<16,8	39	<6	17
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	22		6,3	

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga tilleggskontroll av standard

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i rå reker fra st. 3, Brevikfj.-Figgeskjæret og st. 2, Såsteinflaket. Alle konsentrasjoner i pg/g ferskvekt.

Komponent	St. 3 reker	G(%)	St. 2 reker	G(%)
Antall g/prøve	50		50	
2378-tetra-CDF	36,9	37	6,1	30
Σ tetra-CDF				
12378/12348-penta-CDF	70,0		7,6	
23478-penta-CDF	11,8	38	1,4	30
Σ penta-CDF				
123478/123479-hexa-CDF	14,2	33	1,0	24
123678-hexa-CDF	43,2		3,5	
123789-hexa-CDF	2,6		<0,3	
234678-hexa-CDF	1,6		<0,15	
Σ hexa-CDF				
1234678-hepta-CDF	14,2	28	1,52	18
Σ hepta-CDF				
Octa-CDF	41,4		2,25	
Σ total				
2378-tetra-CDD	<1,5	81	<2	61
Σ tetra CDD				
12378-penta-CDD	4,6	29	0,78	24
Σ penta CDD				
123478 hexa-CDD	1,3		<0,1	
123678 hexa-CDD	4,3	35	0,92	22
123789 hexa-CDD	2,6		0,38	
Σ hexa-CDD				
1234678-hepta-CDD	2,7	32	2,5	16
Σ hepta-CDD				
Octa-CDD	<3	25	17,6	14
Σ total				
2378-TCDD-ekvivalenter*	20		2,4	

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

*) : Ikke oppgitt pga tilleggskontroll av standard

TELEFAX

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING - NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH

P.O. Box 64, N-2001 LILLESTRØM, NORGE

Telephone: +47-6-814170

Telefax : +47-6-819247

Telex : 74854 nilu n

Til/To : Carl Behrens, Norsk Hydro, Porsgrunn Fabrikker

Fax no. : 03-56 25 47

Fra/From : Michael Oehme

Dato/Date: 16. februar 1988

Vår/Our ref.: MOE/MAA/

Totalt antall sider (inkl. denne side)/Total no. of pages (incl. this page): 4

Hvis De ikke mottar alle sidene, vennligst telex eller ring oss snarest!
If you do not receive all pages, please telex or phone us immediately!

Vedlagt følger resultatene for 11 analyser av materiale fra Frierfjorden. Kommentarene oppfattes som en integrert del av resultatene. De skal derfor alltid følge med tabellene.

Foreløpige kommentarer til resultatene

1. Til alle prøver ble ¹³C-merkete standarder tilsatt tilsvarende 10 ppt (pg/g).
2. Gjenvinning av ¹³C-merkete standarder er meget tilfredsstillende. Et unntak er krabbesmørprøven fra Frierfjorden og klomuskelprøver fra Arøya, som ligger noe lavere. Begge er imidlertid fortsatt akseptable. Gjenvinningen reduseres noe når rensekolumnene belastes med litt for store fettmengder, noe som kan ha skjedd i begge tilfeller.
3. Gjenvinning av ¹³C-merket 2,3,7,8-TCDD har vært meget bra. Den nedre deteksjonsgrensen for krabbesmør er høyere enn vanlig (0.5-1 pg/g) siden opparbeidingsystemet bare tåler 10 g prøve ved meget høyt fettinnhold (vanlig mengde 25-50 g). Dessuten var deteksjonsgrensen noe høyere på grunn av dårligere følsomhet av massespektrometeret enn vanlig. Setter man mengden 2,3,7,8-TCDD i prøvene lik deteksjonsgrensen, så bidrar 2,3,7,8-TCDD bare i ubetydelig grad til totalmengden 2,3,7,7-TCDD-ekvivalenter. På grunn av de høye gjenvinningstall kan tap av 2,3,7,8-TCDD under opparbeidelsen utelukkes.
4. Forholdet mellom 2,3,7,8-TCDD og 1,2,3,7,7-PeCDD i avløpsvann fra magnesiumfabrikken er ca 1:20. Dette betyr at man ikke burde finne 2,3,7,8-TCDD i de aller fleste prøver under forutsetning, at anrikningsfaktoren for begge komponenter er like. 2,3,7,8-TCDD-konsentrasjonen i krabbeprøver fra den svenske vestkysten var meget høye. Dette skyldes antageligvis utslipp fra treforedlingsindustri, som inneholder sterkt forhøyede 2,3,7,8-TCDD-konsentrasjoner i forhold til andre isomerer. Påstanden om at 2,3,7,8-TCDD anrikes spesielt godt i krabber er foreløpig ikke bevist. Denne konklusjonen kan i hvert fall ikke trekkes av det svenske tallmaterialet.
5. 2,3,7,8-TCDD-ekvivalentene ble beregnet etter den nye nordiske modellen som ble vedtatt 2. desember 1987 på et toksikologmøte i Uppsala, Sverige. Omregningstabellen er vedlagt. Beregningen etter Eadon-modellen gir resultater, som er litt høyere eller like store for konsentrasjoner mellom 1 og 500 pg/g. Resultatet for den høyeste prøven blir derimot ca 20% lavere

Tabell 1: PCDF- og PCDD-konsentrasjoner i krabbesmør. Alle verdier i pg/g våtvekt.

Isomer	Frierfjorden, sept. 87		Såstein, 1.9.87		Nevlunghavn, 3.9.87		Arøya, 10.9.87	
	pg/g	G (%)	pg/g	G (%)	pg/g	G (%)	pg/g	G (%)
2,3,7,8-TCDF	55.6	37	74	62	26	108	145	80
1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-PeCDF	109	38	125	65	34	118	162	85
2,3,4,7,8-PeCDF	890		120		35		156	
1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF	1800	34	194	57	43	96	262	67
1,2,3,7,6,8,-HxCDF	1190		118		26		176	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	29		3.0		0.6		1.7	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	290		38.5		9.8		46.5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3500	29	405	48	90	83	540	57
OCDF	825		91		20.2		146	
2,3,7,8-TCDD	4.5	84	< 1	94	< 1	115	10.5	108
1,2,3,7,8-PeCDD	210	30	31.5	58	11.0	113	495 *	78
1,2,3,4,7,8-HxCDD	182		33		9.4		47.9	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	278	39	45	58	14.6	91	67.5	65
1,2,3,7,8,9-HpCDD	176		21		5.9		31.6	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	662	22	68	46	15.8	78	97.0	51
OCDD	320	29	43	41	67	75	60.0	51
Σ PCDD + PCDF	10520		1410		408		2444	
2,3,7,8-TCDD-EQ	998		135		38		422	

G: Gjenvinning, deteksjonsgrense = signal/støyforhold ≤ 3:1.

*)Ble kontrollert flere ganger, både isotopforholdet og alle andre kvalitetssikringskriterier er korrekt.

Tabell 2: PCDF- og PCDD-konsentrasjoner i krabbe, klomuskel. Alle verdier i pg/g våtvekt.

Isomer	Frierfjorden, sept. 87		Såstein, 1.9.87		Nevlungshavn, 3.9.87		Arøya, 10.9.87	
	pg/g	G (%)	pg/g	G (%)	pg/g	G (%)	pg/g	G (%)
2,3,7,8-TCDF	48.0	69	6.9	60	1.3	55	7.2	41
1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-PeCDF	92	71	71	62	1.7	61	9.0	42
2,3,4,7,8-PeCDF	39.4		4.7		1.1		5.5	
1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF	70.0	66	5.6	60	1.3	47	6.8	39
1,2,3,7,6,8,-HxCDF	40.0		2.8		0.7		3.5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.5		0.11		0.02		0.12	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7.7		1.0		0.2		0.8	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	69.8	67	5.8	56	1.7	42	6.4	35
OCDF	34.2		7.5		0.9		1.9	
2,3,7,8-TCDD	≤ 1	106	≤ 1	79	≤ 1	106	≤ 1	48
1,2,3,7,8-PeCDD	7.6	62	0.8	96	0.2	87	1.0	40
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.8		0.6		0.15		0.7	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7.5	69	0.85	57	0.35	45	1.0	38
1,2,3,7,8,9-HpCDD	5.0		0.5		0.13		0.45	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	8.7	64	1.6	55	0.6	40	1.1	34
OCDD	6.9	63	1.7	54	1.2	36	5.2	31
Σ PCDD + PCDF	446		111		11.3		46.5	
2,3,7,8-TCDD-EQ	44		4.7		1.1		5.5	

G: Gjenvinning, deteksjonsgrense = signal/støyforhold ≤ 3:1.

Tabell 3: PCDF- og PCDD-konsentrasjoner i blåskjell og skrubbe (muskel). Alle verdier i pg/g våtvekt.

Isomer	Helgeroa, 4.8.87		Crofttholmen, 5.8.87		Frierfjorden, 10.8.87	
	Blåskjell pg/g	G (%)	Blåskjell pg/g	G (%)	Skrubbe pg/g	G (%)
2,3,7,8-TCDF	16.1	85	61	80	68	52
1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-PeCDF	8.4	86	82	78	59	53
2,3,4,7,8-PeCDF	7.6		46		76	
1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-HxCDF	4.8	80	92	84	48	53
1,2,3,7,6,8,-HxCDF	4.8		59		33	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.2		3.2		1.4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.1		15.0		6.9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	21	86	404	47	35.0	56
OCDF	71		933		31.4	
2,3,7,8-TCDD	≤ 0.5	113	≤ 0.5	98	1.4	74
1,2,3,7,8-PeCDD	3.2	82	9.1	69	11.7	51
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.5		10.3		3.2	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.2	82	11.4	76	9.4	57
1,2,3,7,8,9-HpCDD	1.5		9.8		1.2	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6.5	82	60.5	60	6.8	60
OCDD	12	81	140	52	9.9	37
Σ PCDD + PCDF	163		1940		401	
2,3,7,8-TCDD-EQ	9.2		60		62	

G: Gjenvinning, deteksjonsgrense = signal/støyforhold ≤ 3:1.

V E D L E G G 4

Rådata fra dioksinanalyser i sedimenter.

TELEFAX

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING - NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH

P.O. Box 64, N-2001 LILLESTRØM, NORGE
 Telephone: +47-6-814170
 Telefax : +47-6-819247
 Telex : 74854 nilu n

Til/To : Jon Knutzen, NIVA, Carl Behrens, Norsk Hydro, Porsgrunn

Fax no. : 02-39 41 89 03-56 32 63

Fra/From : M. Oehme

Dato/Date: 9. september 1988 Vår/Our ref.: MOE/MAA/O-8772

Rettet versjon 21/9-88

Totalt antall sider (inkl. denne side)/Total no. of pages (incl. this page): 4

Hvis De ikke mottar alle sidene, vennligst telex eller ring oss snarest!
 If you do not receive all pages, please telex or phone us immediately!

 Vedlagt følger dioksinresultatene for 6 sedimentprøver. Vi har følgende kommentarer som er en integrert del av resultatene. Disse bør derfor alltid følge med:

- Prøvene fra stasjon F1, F3 og F5 inneholder til dels store mengder svovel og organisk prøvematriks. En god del svovel ble fjernet under soxhletekstraksjonen med hjelp av aktivert kobberspon. Den første standardopparbeidelsesprosedyren var ikke i stand til å fjerne så store svovelmengder og opparbeidelse av ekstraktene ble derfor gjentatt med en modifisert metode for biologiske prøver.
- På grunn av det store antall rensetrinn prøvene ble opparbeidet med, er gjenvinningsprosenten av de tilsatte ¹³C-merkete 2,3,7,8-substituerte standardene lavere enn vanlig. Gjenvinningen av tetra- og pentaklorisomerene er tilfredsstillende for alle prøver. Den er imidlertid for lav for hepta- og oktaklorforbindelsene. Dette har enten sammenheng med adsorpsjonstap på grunn av de mange rensetrinn eller tap på grunn av prøvematrikseffekter ved fjerning av svovelinnholdet. Prøven F8 som hadde lavest S-innhold har bra gjenvinning for alle standarder. Dette undersøkes nå nærmere.
- Analyseresultatene for tetra-, penta og mesteparten av heksaisomerene ligger innenfor den vanlige analysenøyaktigheten mens en må regne med større usikkerhet for hepta- og oktaklorforbindelsene (opp til en faktor på 2).
- Konsentrasjonsnivået som ble funnet i alle prøver er mye høyere enn alle resultater fra andre undersøkelser som vi kjenner til. Det høyeste konsentrasjonsnivået hittil påvist i sedimenter fra Kristiansandsfjorden var ca en størrelsesorden lavere.
- TCDF- og PeCDF-isomermønsteret for alle prøver ligner meget isomermønsteret i avløpsvann (dominerende TCDF-isomerer: 1,3,7,8/9-, 1,2,7,8- og 2,3,7,8-TCDF). En del isomermønstre oversendes i løpet av neste uke.

Med hilsen

M. Oehme
 M. Oehme
 Laboratoriesjef

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i sedimentprøver fra Frierfjorden.
Alle konsentrasjoner i ng/g tørrvekt.

Komponent, ng/g	96 m, 0-2 cm 13/10-87-203 F5	G(%)	96 m, 4-6 cm 13/10-87-204 F5	G(%)
Antall g/prøve	20		25	
2378-tetra-CDF (+2348)	1,6	45	13,2	41
Σ tetra-CDF	19,6		63,0	
12378/12348-penta-CDF	4,8	62	4,1	51
23478-penta-CDF	1,41		1,90	
Σ penta-CDF	28,3		24,0	
123478/123479-hexa-CDF	13,9	46	29,4	27
123678-hexa-CDF	18,6		32,8	
123789-hexa-CDF	1,8		3,8	
234678-hexa-CDF	1,3		2,01	
Σ hexa-CDF	85,9		166	
1234678-hepta-CDF	43,3	35	64,6	8
Σ hepta-CDF	79,6		128	
Octa-CDF	151		42,6	
Σ total	364		434	
2378-tetra-CDD	0,03	34	0,04	39
Σ tetra CDD	3,4		13,3	
12378-penta-CDD	0,41	48	0,32	57
Σ penta CDD	4,7		6,60	
123478 hexa-CDD	0,68		1,25	
123678 hexa-CDD	0,83	48	1,84	48
123789 hexa-CDD	0,99		1,5	
Σ hexa-CDD	7,00		16,3	
1234678-hepta-CDD	6,60	33	4,70	10
Σ hepta-CDD	10,5		7,2	
Octa-CCD	20,8	23	10,0	5
Σ total	46,4		53,4	
2378-TCDD-ekvivalenter*	5,6		10	

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p. : Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i sedimentprøver fra Frierfjorden.
Alle konsentrasjoner i ng/g tørrvekt.

Komponent, ng/g	25 m, 0-2 cm 13/10-87-201 P1	G(%)	25 m, 0-2 cm 13/10-87-202 F3	G(%)
Antall g/prøve	10		25	
2378-tetra-CDF (+2348)	9,6	41	8,8	39
Σ tetra-CDF	54,4		41,4	
12378/12348-penta-CDF	17,8	42	15,9	45
23478-penta-CDF	4,3		4,7	
Σ penta-CDF	80,9		72,8	
123478/123479-hexa-CDF	31,6	11	47,0	16
123678-hexa-CDF	32,9		66,4	
123789-hexa-CDF	5,3		6,8	
234678-hexa-CDF	3,4		4,9	
Σ hexa-CDF	198		283	
1234678-hepta-CDF	70,4	8	82,1	9
Σ hepta-CDF	141		158	
Octa-CDF	87,0		68,6	
Σ total	561		624	
2378-tetra-CDD	0,07	46	0,11	64
Σ tetra CDD	5,4		6,7	
12378-penta-CDD	4,48	41	0,29	77
Σ penta CDD	40,7		27,6	
123478 hexa-CDD	1,45		2,0	
123678 hexa-CDD	2,6	41	3,8	
123789 hexa-CDD	1,8		2,8	
Σ hexa-CDD	18,6		26,9	
1234678-hepta-CDD	11,7	6	11,2	8
Σ hepta-CDD	18,5		18,4	
Octa-CCD	24,9	2	45	1,3
Σ total	108		125	
2378-TCDD-ekvivalenter*	14		18	

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

PCDD- og PCDF-konsentrasjoner i sedimentprøver fra Frierfjorden.
Alle konsentrasjoner i ng/g tørrvekt.

Komponent, ng/g	96 m, 11-13cm 13/10-87-205 F5	G(%)	105 m, 0-2 cm 13/10-87-206 F8	G(%)
Antall g/prøve	25		25	
2378-tetra-CDF (+2348)	5,2	52	0,73	71
Σ tetra-CDF	23,3		6,7	
12378/12348-penta-CDF	10,3	41	1,5	93
23478-penta-CDF	2,7		0,46	
Σ penta-CDF	44,4		7,7	
123478/123479-hexa-CDF	21,1	11	3,6	63
123678-hexa-CDF	30,1		5,1	
123789-hexa-CDF	3,8		0,53	
234678-hexa-CDF	2,1		0,40	
Σ hexa-CDF	131		22,8	
1234678-hepta-CDF	50,8	7	10,9	51
Σ hepta-CDF	112		20,4	
Octa-CDF	192		57,8	
Σ total	503		115	
2378-tetra-CDD	0,01	37	0,03	72
Σ tetra CDD	5,0		1,4	
12378-penta-CDD	2,1	48	0,03	67
Σ penta CDD	14,6		1,7	
123478 hexa-CDD	0,75		0,08	
123678 hexa-CDD	1,6	12	0,21	69
123789 hexa-CDD	1,9		0,34	
Σ hexa-CDD	13,7		2,3	
1234678-hepta-CDD	4,4	10	1,4	56
Σ hepta-CDD	7,1		2,20	
Octa-CCD	6,85	8	3,64	65
Σ total	47,3		11,2	
2378-TCDD-ekvivalenter*	9,9		1,6	

* : Nordisk modell

G : Gjenvinning av de tilsatte ¹³C-merkete standarder.

I.p.: Ikke påvist, deteksjonsgrense ved signal/støyforhold <3:1.

V E D L E G G 5

Beregning av dioksinutslipp til vann.

FORSKNINGSSENTER PORSGRUNN
 CAB:(GUB)/88C.AK8
 11.7.1988

Fordeling:

M&S, HP

UTSLIPP AV DIOKSINER FRA MG-FABRIKKEN, HP

Målinger fra uke 11-22

Vedlagt følger kopi av analysebevis fra NILU etter den nye undersøkelsen av dioksinutslippene fra Mg-fabrikken ved Hydro Porsgrunn. NILU har for de nye tallene benyttet den nye nordiske ekvivalentmodellen. Tallene for 1986 ble beregnet etter Eadons modell. Utslippene beregnes som følger:

Prøve	TCDD-ekv.(N)	Volum
Veiet gjennomsnitt i F-14	23.9 ng/l	2000 m ³ /h
Veiet gjennomsnitt fra B-124	83.8 ng/l	150 m ³ /h
I G-5	0.24 ng/l	565 m ³ /h
I G-8	3.2 ng/l	2 m ³ /h
Utslipp F-14	$23.9 \cdot 10^{-9} \cdot 2000 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 365 =$	420 g/år
Fra B-124 / F	$83.8 \cdot 10^{-9} \cdot 150 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 365 =$	110 g/år
Utslipp G-5	$0.24 \cdot 10^{-9} \cdot 565 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 365 =$	1 g/år
Utslipp G-8	$3.2 \cdot 10^{-9} \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 24 \cdot 365 =$	0.05 g/år
<u>Sum</u>		<u>= 530 g/år</u>

Utslipp via G-5 og G-8 er innenfor grensene for nøyaktigheten av utslippene fra F-14 og B-124.

Et raskt overslag over en del av enkeltresultatene i NILU's notat viser at HxCDF bidrar med ca. 2/3 av TCDD-ekv.(N) nivået. Det vil derfor være nyttig å se både nye og gamle tall beregnet etter både Eadon's og den nordiske ekvivalentmodell.

Prøve	TCDD-ekv.(N) g/år	TCDD-ekv.(E) g/år
1. halvår 1986 (Oppr.)	260	130
1. halvår 1986 (Just.)	600 - 1000	300 - 500
Uke 11-18,21,22 1988	530	170

Det er tatt med både de opprinnelige og oppjusterte tallene for 1. halvår 1986.

Etter overgang til nordisk modell for dioksinekvivalenter blir utslippstallet for Mg øket med en faktor på 2-3.

Porsgrunn, 11.7.1988



Carl Behrens