

NIVA



RAPPORT LNR 4495-2002

Orienterende
observasjoner av
tinnorganiske forbindelser
i fisk og krabbe - relasjon
til spiselighet

Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5005 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-niva

9296 Tromsø
Telefon (47) 77 75 03 00
Telefax (47) 77 75 03 01

Tittel Orienterende observasjoner av tinnorganiske forbindelser i fisk og krabbe - relasjon til spiselighet.	Løpenr. (for bestilling) 4495-2002	Dato 2002.02.25
	Prosjektnr. Undernr. E-20414/E-40115	Sider Pris 26
Forfatter(e) Knutzen, Jon	Fagområde Miljøgifter	Distribusjon
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA
Oppdragsgiver(e)		Oppdragsreferanse

Sammendrag

Orienterende undersøkelser av tinnorganiske forbindelser fisk fra antatt belastede områder har i hovedsaken vist moderate verdier av TBT (tributyltinn) og TPhT (trifenyltinn) med nedbrytningsprodukter, men enkelte tilfeller av såvidt høye konsentrasjoner av TBT at det aktualiserer næringsmiddelmyndighetenes vurdering av spiselighet. Stort sett var det bare svakt mer TBT i lever enn filet av torsk (i gjennomsnitt ca. 2 ganger) og for TPhT var det et enda lavere forhold, men i begge tilfeller må det tas forbehold for et lavt antall prøver. I 3/4 av de analyserte prøver var det mer enn dobbelt så mye TPhT som TBT og ekstremverdiene av TPhT var markert høyest. Den betydelige forekomsten av TPhT med nedbrytningsprodukter er bemerkelsesverdig i forhold til det man vet om TPhTs bruk i Norge. På bakgrunn av resultatene tilrås utvidede orienterende studier og overvåking av tinnorganiske forbindelser i fisk og krabbe, særlig på steder der man kan mistenke høy belastning, men også med henblikk på referanseverdier til bruk i SFTs klassifiseringssystem.

Fire norske emneord 1. Tributyltinn (TB T) 2. Trifenyltinn (TPhT) 3. Sjømat 4. Overvåking	Fire engelske emneord 1. Tributyl tin 2. Triphenyl tin 3. Seafood 4. Monitoring
---	---

Jon Knutzen
Prosjektleder

Morten T. Schaanning
Forskningsleder
ISBN 82-577-4145-0

Jens Skei
Forskningsdirektør

E-20414/E-40115

**Orienterende observasjoner av tinnorganiske
forbindelser i fisk og krabbe - relasjon til spiselighet**

Forord

Denne innledende undersøkelse av tinnorganiske forbindelsers forekomst i fisk og krabbe er hovedsakelig finansiert ved interne forskningsmidler (prosjektene E-20414 og E-21411) og ellers innen overvåkingsprosjekter (O-80313/Grenlandsfjordene og O-71097-5/Indre Oslofjord).

Ansvarlig for analysene har vært Norunn Følsvik og Siw Hege Wang.

Oslo, 25. februar 2002.

Jon Knutzen
prosjektleder

Innhold

Sammendrag	5
Summary	6
1. Bakgrunn	7
2. Materiale og metoder	9
3. Resultater og generell diskusjon	10
4. Relasjon til spiselighet	14
5. Referanser	15
6. Vedlegg (rådata)	16

Sammendrag

- I. Orienterende analyser i fisk fra antatt belastede steder ga i hovedsaken moderate verdier i torsk, dvs. for TBT (tributyltinn) i området 10-30 µg/kg våtvekt i filet og ca. 20-70µg/kg i lever.

Enkeltregistreringer i filet (Frierfjorden, indre Sandefjordsfjorden) og lever av torsk (Oslo havn), filet av ål (Frognerkilen/Oslo) og skallinnmat av krabbe (Frierfjorden) aktualiserer imidlertid en vurdering av spiselighet fra næringsmiddelmyndighetene.

Isolerte observasjoner av TBT i filet av sild fra Breviksfjorden og i filet av dypvannsarten brosme fra Sørkjolen/Hardanger viste såvidt høyt TBT-innhold som henholdsvis 78 og 59 µg/kg.

Krabbesmør (ca. halve skallinnmaten) i taskekrabbe fra Frierfjorden 1999 inneholdt nær 600µg TBT/kg, men en prøve fra samme sted året etter viste bare 1/10 av dette og bare uvesentlig over nivået i tilsvarende prøver fra andre steder. En enkelt analyse av krabbe klokjøtt viste i underkant av 30 µg/kg og vel halvparten av nivået i krabbesmør av samme materiale.

- II. Med enkelte unntak ble det i fisk funnet klart høyere konsentrasjon av TPhT (trifenyltinn) sammenlignet med TBT, således mer enn dobbelt så mye i ¾ av tilfellene. For torsk lå majoriteten av TPhT-verdiene i området 30-150 µg/kg våtvekt i filet og i intervallet 100-250 µg/kg i lever, men med ekstremverdier på over 400 µg/kg (filet) og opp mot 2000µg/kg. Ål fra Frognerkilen/Oslo inneholdt mer enn 2300 µg TPhT/kg og brosme fra Sørkjolen mer enn 300 µg/kg.
- III. På bakgrunn av registreringene bør det som et minimum gjøres utvidede orienterende registreringer i fisk og krabbe fra steder der man alt kjenner til eller kan mistenke betydelig forurensning med tinnorganiske forbindelser. Ut fra naturvern hensyn bør det også tilveiebringes data om TBT etc. i fisk fra åpne områder.
- IV. Den betydelige forekomsten av TPhT er bemerkelsesverdig i relasjon til antatt beskjedne bruk i Norge. Forholdet fortjener økt oppmerksomhet fra forurensningsmyndighetene. Bl.a. bør tilførselen av tinnorganiske forbindelser fra kommunalt avløpsvann kartlegges, og det bør vurderes en gjentatt materialstrøm-analyse for disse stoffene.

Summary

Title: Introductory studies of organotin compounds in fish and the edible crab.

Year: 2002.

Author: Jon Knutzen.

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-4145-0.

- I. Mostly moderate TBT concentrations were recorded in cod (*Gadus morhua*) from assumed contaminated areas: in fillet about 10-30 µg/kg and in liver 20-70 µg/kg w.w. (as TBT). The maximum levels were 151 and 539 µg/kg, respectively.

The few fillet samples of other fish species contained less than 80 µg TBT/kg, except a maximum in eel of above 500 µg/kg. Worthy of notice is the recording of 59 µg/kg in the deep water species tusk (*Brosme brosme*).

Close to 600 µg TBT/kg was recorded in one sample of crab hepatopancreas, but was not confirmed by analysis of a new sample from the same area the following year; this and a few other samples from other areas containing merely 40-50 µg/kg.

- II. With a few exceptions TPhT occurred in higher levels than TBT, e.g. mostly 30-150 µg TPhT/kg w.w. in fillet and 100-250 µg/kg in liver of cod, with extremes above 400 and about 1900 µg/kg, respectively. Eel fillet from one locality contained above 2300 µg/kg and tusk fillet up to more than 300 µg/kg.

- III. As some of the results indicate levels of concern in relation to consumption of seafood, repeated and further observations of organotins in fish and crabs are recommended for areas already known or suspected to be heavily contaminated.

The documented occurrence of TPhT is remarkable in relation to what is known about its use in Norway. Hence, it is also recommended that organotin compounds are registered in municipal waste water, and that a repeated mapping of TPhT use is considered.

1. Bakgrunn

Kationet av tributyltinnforbindelser (TBT) brukt som antibegroingsmiddel i skipsmaling har lenge vært kjent som ekstremt giftige overfor de mest ømfintlige blant akvatiske organismer, særlig en del arter av snegl og i noe mindre grad enkelte muslinger. Hos slike arter opptrer skade ved eksponering for TBT i området 1-10 ng/l, (Fent 1996, Alzieu 1998 med ref.), og nivået for betryggende vern av marint liv ligger enda lavere (OSPAR 1996). Konsentrasjoner i området 0,1-10 µg/l vil ramme et bredt spekter av arter (Fent 1996).

Det er verd å være oppmerksom på at TBT dessuten har andre kilder, bl.a. bruk i treimpregneringsmidler og som tilsetning til vern mot soppangrep i en rekke husholdningsartikler av bl.a. plast (Fent 1996, Takahashi et al. 1999a).

Også forbindelser av trifenylytinn (TPhT) brukes som tilsetning i maling, dessuten som soppmiddel i treimpregnering (Fjellidal 1994) og utenlands også i landbruket (Ståb et al. 1996). Virkningsmekanismene er overlappende med TBT, men giftighetspotensialet kan generelt antas å være omlag en 1/10 av TBTs (Zabel et al. 1989). I enkelte tilfeller er det imidlertid observert sterkere virkning av TPhT (Horiguchi et al. 1996).

Negative effekter på bløtbunnsfauna er funnet ved sedimentnivåer i intervallet 100-1000 µg TBT/kg tørrvekt (Meador 2000 med ref., Meador og Rice 2001); dessuten eksperimentelt på en flyndreart ved 150 µg/kg (Hartl et al. 2001 med ref.) Hvilken konsentrasjon som kan anses tilstrekkelig lav for å beskytte marint liv er usikkert. Anvendelse av et vannkvalitetskriterium på 1 ng/l (Zabel et al. 1989) og fordelingskoeffisienter i området 100-1000 (Meador 2000) gir kriterieverdier i sediment på 0,1-1 µg/kg tørrvekt. Mindre enn 1 µg/kg er bare registrert i et fåtall av undersøkte havner og havnenære områder i Norge, mens vanlige verdier fra slike steder er 100-1000 µg/kg eller mer (Konieczny og Juliussen 1995a,b; Konieczny 1996). Meador (2000) estimerte redusert vekst hos ømfintlige arter til å kunne inntre ved < 10 µg/kg tørrvekt.

Selv om TBT nedbrytes forholdsvis raskt i vann under gunstige omstendigheter (lyst, ikke for kaldt) og også i sediment, har bestandigheten i bunnavleiringer vist seg å kunne være høy, med halveringstid opp til mange år (se ref. i Kent 1996 og Alzieu 1998). Særlig er nedbrytningen langsom i anaerobe avleiringer (Fent 1996). Foruten mulig vedvarende giftvirkninger har bestandigheten i sediment primært betydning ved opptak i fisk fra forurensede fødeorganismer (om slikt opptak se f.eks. Tas et al. 1990 og Yamada et al. 1994).

Ut fra et svært begrenset materiale konkluderte Fent (1996) med at biomagnifikasjon av organotinnforbindelser ikke synes å være vanlig i akvatiske næringskjeder, men henviser til et tilfelle for TPhT i rovfisk fra en nederlandsk studie (Ståb et al. 1996). Resultatene fra undersøkelsene til Strand og Jacobsen (2000) ble tolket som en indikasjon på oppkonsentrering av butyltinnforbindelser i næringskjedene frem til fisk, ærfugl og særlig nise. Forholdet synes lite belyst eksperimentelt.

De viktigste skipsfartnasjoners innføring av begrensninger på anvendelsen av TBT i maling til mindre fartøyer (i Norge forbud mot bruk på båter under 25 m fra 1989) har mange steder ført til markert bedring i forurensningssituasjonen (Evans 1999). Imidlertid er det tilfeller av at denne forurensningen vedvarer i bekymringsfull grad. Dette var for så vidt å vente i havner, i omgivelsene av verftsindustri og i kystfarvann med stor skipstrafikk. Mer betenkelig er den utbredte forekomsten av TBT med nedbrytningsprodukter i også oseaniske arter av sjøpattedyr (Tanabe (1999) og pelagisk dypvannfisk (Takahashi et al. 1999b, 2000; de Brito et al. 2001). (I forbindelse med forekomst i pelagisk dypvannsfisk, kfr. Michel og Averty (1999) om TBTs bare langsomme nedbrytning i dypvann).

Utviklingen i Norge er dårlig dekket og dermed usikker. Spredte overvåkingsdata for imposex (maskulinisering) i hunner av purpursnegl antyder imidlertid en svak bedring fra 1991 til 1997 (Green et al. 2001). De omfattende registreringene av TBT i blåskjell fra hovedsakelig havneområder i 1993-1994 (Knutzen et al. 1995) er ikke blitt systematisk fulgt opp, slik det er behov bl.a. fordi analysemetodikken er forbedret (Føsvik 1997) og i relasjon til referanseverdier. Miljø- og næringsmiddelmyndigheter har ikke vist særlig interesse for å få en nasjonal oversikt mht. nivåene av tinnorganiske forbindelser i sjømat.

Verdens helseorganisasjon har for TBT angitt et tolerabelt daglig inntak (TDI) på 0,25 µg/kg kroppsvekt (WHO 1996) eller 15 µg/dag for en person på 60 kg. Angivelsen er basert immuntoksisitet hos rotter og en sikkerhetsmargin (usikkerhetsfaktor) på 100 ganger. Hos fisk er det indikasjoner på at nedbrytningsproduktet dibutyltinn (DBT) kan ha vel så sterk negativ virkning på immunsystemet som TBT (O'Halloran et al. 1998). Også forbindelser av trifenylytinn (TPhT) virker på immunsystemet hos bl.a. pattedyr (Cima et al. 1997 med ref.). Den relative immuntoksisiteten av TPhT og eventuelt DBT overfor pattedyr sammenlignet med TBT er ikke avklart, men kan bli et forhold som man i fremtiden må ta hensyn til ved spiseligheten av organotinnkontaminert sjømat bedømmes.

Ved å anvende ovennevnte TDI samt informasjon om daglig inntak av sjømat i ulike land på litteaturdata om TBT i fisk, fant Belfroid et al. (2000) mange tilfeller av at gjennomsnittlig TBT-nivå ville gi overskridelse av tolerabel daglig dose. Det synes derfor å være god grunn til at dette forholdet også søkes belyst i Norge.

2. Materiale og metoder

Registreringene så langt (Tabellene 1-2) er for det meste i prøver fra steder som må antas mer eller mindre belastet, dvs. i omgivelsene av havner/skipsverft/skipsverksteder/marinaer eller i områder med stor trafikk av skip og/eller mindre båter.

Prøvene er et utvalg av materiale innsamlet for registrering av andre miljøgifter. Bare en del av resultatene er tidligere rapportert. Nærmere informasjon om innsamlingssteder og blandprøvenes sammensetning fås i Knutzen og Hylland (1998, Sandefjordsfjorden); Knutzen et al. (1999, indre Oslofjord); Næs et al. (2000, Agderfylkene); Knutzen et al. (2001a, Grenlandsfjordene), Knutzen og Green (2001, Sørfjorden/Åkrafjorden og Næs et al. (2002, Østlandshavner utenom Sandefjord og Oslo). Tre blandrøver av sandflyndrelever er fra et skoleprosjekt ved Kragerø Videregående skole under ledelse av Håkon Ljosland, der NIVA gjorde analyser på innholdet av PCB (NIVA-prosjekt O-20085).

Analysene er utført i henhold til Følsvik (1997).

3. Resultater og generell diskusjon

Registreringene i fisk ses av Tabell 1 og i taskekrabbe av Tabell 2. (DBT/MBT (dibutyl-/monobutyltinn) og DPHT/MPhT (difenyl-/monofenyltinn) er nedbrytningsprodukter av henholdsvis TBT og TPhT). I forhold til rådata i vedlegg er konsentrasjonene regnet om fra Sn-basis til angivelse som de respektive kompleksjonene. Omregningsfaktorene er:

TBT: 2,44
DBT: 1,96
MBT: 1,48
TPhT: 2,95
DPHT: 2,30
MPhT: 1,65

Av Tabell 1 ses at innholdet av TBT i filet av fisk har vært ganske varierende, med fra mindre enn 5 µg/kg våtvekt (torsk fra Vrengen/Tønsbergfj.) til over 500 µg/kg (ål fra Frognerkilen i Oslo). Høyeste konsentrasjon i torskefilet var vel 150 µg/kg (I. Sandefjordsfjorden), mens hovedtyngden av verdiene lå mellom 10 og 30 µg/kg. At nivået i I. Sandefjordsfjorden lå høyt (se også leververdien herfra), samsvarer med at det i denne delvis innelukke fjorden bl.a. har vært produksjon av skipsmaling og verftsindustri. Både i sediment og blåskjell har det vært konstatert delvis meget høyt innhold av TBT (Koniczny og Juliussen 1994, Knutzen og Hylland 1998). Resultatene i torsk stemmer imidlertid dårlig med de forholdsvis lave verdiene funnet i filet av skrubbe (Tabell 1) og særlig i skallinnmat av krabbe (Tabell 2) fra samme sted.

Av filetverdiene i de øvrige artene kan man bl.a. merke seg den meget høye konsentrasjonen av TBT i ål fra Frognerkilen ved Oslo. Området er fremdeles sterkt belastet med TBT fra småbåthavnen (Følsvik et al. 2002). Videre ses at det var bemerkelsesverdig TBT-kontaminering i sild fra Breviksfjorden og i dypvannsarten brosme fra Sørkjorden i Hardanger (sammelnign med samme art fra den tilnærmet uberørte Åkrafjorden).

Til tross for at TBT er vesentlig mer løselig i fett enn i sjøvann (log K_{ow} omkring 4, kfr. ref. i Meador 2000) fremgår det av Tabell 1 med ett unntak (Vrengen) bare moderat forskjell mellom nivåene i lever og filet i blandprøver av samme torsk, idet forholdet lever:filet har variert mellom ca. 1,2 og ca. 2,5. Også i brosme ble det funnet tilsvarende lave forholdstall. Nok et vitnesbyrd om en annen fordeling mellom vev med høyt og lavt fettinnhold enn det som gjelder persistente klororganiske stoffer ses i krabbe fra Frierfjorden 2000 (bare ca. dobbelt så høy konsentrasjon av TBT i krabbesmør sammenlignet med i klokjøtt, Tabell 2). Også i de fleste utenlandske undersøkelser synes det som regel å være observert noe mer TBT i lever enn filet (Kannan et al. 1995a,b; Oshima et al. 1997; Morcillo et al. 1997; Takahashi et al. 1997, 1999b; Guruge og Tanabe 2001), men se unntak i Shawky og Emons (1998).

For TPhT var forholdet mellom konsentrasjonen i lever og filet enda mindre: ca 0,8 til ca. 1,7; unntatt i ovennevnte prøver fra Vrengen.

Av Tabell 1 fremgår at det i 3/4 av tilfellene er registrert mer enn dobbelt så høy konsentrasjon av TPhT enn TBT i fiskeprøvene, men det finnes også eksempler på markert mer av TBT. I torskefilet ligger registreringene i intervallet 33-413 µg TPhT/kg våtvekt, for det meste omkring 50-100 µg/kg og i gjennomsnitt omkring 3 ganger mer enn av TBT.

I de øvrige filetprøvene av fisk er det funnet TPhT-konsentrasjoner fra omkring 30 til en ekstremverdi på mer enn 2300 µg/kg i ål fra Frognerkilen/Oslo. Man kan merke seg et såvidt høyt innhold som 118

Tabell 1. Resultater fra orienterende analyser av tinnorganiske forbindelser i fisk 1997 - 2001, $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. Delvis avrundede verdier.

Vev/Arter/Sted/Tid	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT
Filet						
Torsk						
Fredrikstad havn 2000	12	5,9	<3,0	33	19	11
Mossesundet 1999	29	6,9	<3,0	97	14	7,3
Holmestrand 1999	20	3,9	<3,0	145	15	5,8
Vrengen/Tønsbergfj. 1999	<4,9	<4,0	<3,0	44	78	40
I. Sandefjordsfj. 1997	151	31	<3,0	413	48	21
Frierfj. 2000	39	10	<1,5	59	<2,3	<1,7
Tangen/Kragerø 1999	12	<4,0	<3,0	97	74	26
Farsund N. 1997	16	4,3	2,7	136	53	33
Skrubbe						
I. Sandefjordsfj. 1997	23	15	<3,0	221	32	14
Sild						
Breviksfj. 2000	78	8,4	1,6	27	3,7	<1,7
Brosme						
Sørfj./Hardanger 2000	59	<4,0	<3,0	325	136	48
Åkrafj./Hardanger 2000	<4,9	<4,0	<3,0	118	115	51
Ål						
Frognerkilen/Oslo 1998	505	94	37	2331	<23	<17
Frierfj. 2000	73	14	8	31	<2,3	<1,7
Arendal havn 1998	16	8,6	7,0	242	32	23
Lever						
Torsk						
Fredrikstad havn 2000	29	13	<0,8	47	3,0	1,3
Mossesundet 1999	66	39	3,7	165	12	3,1
Bjørkås/I. Oslofj. 1997	87 ¹⁾	67 ¹⁾	37	1944	<23	<17
Oslo havn 1997	539	206	22	1785	<23	<17
Holmestrand 1999	51	24	2,5	207	17	5,3
Vrengen 1999	51	31	3,1	224	19	5,1
I. Sandefjordsfj. 1997	268	196	-	325	124	198
Frierfjorden 1999	110	39	3,4	100	23	23
Frierfjorden 2001	100	28	<1,5	i ²⁾	<2,3	<1,7
Såstein 1999	41	12	<3,0	209	35	19
Breviksfjorden 2001	20	6,1	1,5	i ²⁾	<2,3	<1,7
Tangen/Kragerø 1999	20	12	<0,8	103	8,7	1,8
Arendal havn 1997	37	35	9,0	239	39	23
Hausland/Fevik 1999	9,8	4,5	<2,3	118	14	3,0
Farsund N 1997	19	14	3,7	239	46	21
Brosme						
Sørfj./Hardanger 1999	54	15	2,5	142	166	107
Åkrafj./Hardanger	12	<4,0	<3,0	53	37	20
Sandflyndre						
Tangen/Kragerø 2000	13	24	<1,5	198	46	31
Kilsfjorden 2000	1,9	6,1	<1,5	56	22	11
Jomfruland 2000	3,5	14	4,4	50	17	10

1) Usikre verdier.

2) TPhT dekket i kromatogrammet ved interferens fra andre stoffer.

µg/kg i filet av brosme fra Åkråfjorden, som har liten virksomhet i nedbørfeltet og liten trafikk av skip. Her var det også et av de høyeste forholdstallene mellom TPhT og TBT (Tabell 1).

Som nevnt var det bare svakt mer TPhT i lever enn filet i de tilfellene da begge vev er blitt analysert. Blant leververdiene er det ellers resultatene for to blandprøver av torsk fra indre Oslofjord som fremhever seg med konsentrasjoner på ca. 1800 og opp mot 2000 µg/kg (Tabell 1).

Bortsett fra den bemerkelsesverdige lave verdien i skallinnmaten av krabbe fra indre Sandefjordsfjorden er det også konstatert tydelig forekomst av TBT i både krabbesmør (ca. halvparten av skallinnmaten) og i den ene prøven av klokjøtt (Tabell 2). Det meget høye TBT-innholdet i krabbesmør fra Frierfjorden 1999 ble ikke bekreftet ved analyse av etterfølgende års prøver fra samme sted, og misforholdet bør søkes belyst ved ytterligere observasjoner innen overvåkingen i dette området. Det ses at heller ikke klokjøttet i 2000-krabbene fra Frierfjorden inneholdt spesielt mye TBT. I motsetning til i fisk er det i krabbe observert lavere eller omlag samme nivå av TPhT som TBT (unntatt i den nevnte Sandefjordsprøven).

Tabell 2. Resultater fra orienterende analyser av tinnorganiske forbindelser i taskekrabbe 1997 - 2001, µg/kg våtvekt. Delvis avrundede verdier.

Vev/Arter/Sted/Tid	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	MPhT
Krabbesmør¹⁾						
I. Sandefj.fj. 1997 ²⁾	3,9	5,1	5,6	15	2,1	3,0
Frierfjorden 1999	586	104	105	106	14	10
Frierfjorden 2000	54	8,8	12	30	<1,0	<1,7
I. Breviksfj. 2001	37	12	2,4	35	<2,3	<1,7
Arøy/Dypingen 2001	46	12	7,3	3,8	<2,3	<1,7
Krabbe klokjøtt						
Frierfjorden 2000	29	18	12	18	<2,3	<1,7

¹⁾ Fordøyelseskjertelen, omlag halvparten av skallinnmaten.

²⁾ Hele skallinnmaten

I majoritetene av prøvene var det markert mer av morsubstansene TBT og TPhT enn av nedbrytningsproduktene (Tabell 1-2). Imidlertid var det eksempler på høye konsentrasjoner av både DBT (torskelever fra indre Oslofjord og indre Sandefjordsfjorden, ål fra indre Oslofjord, krabbesmør fra Frierfjorden 2000) og DPhT (torskelever fra indre Sandefjordsfjorden og i både filet og lever av brosme fra Sørfjorden og Åkråfjorden. MBT opptrådte i bare lave nivåer unntatt i krabbesmørprøven fra Frierfjorden 2000 (Tabell 2). I utenlandske studier er det funnet svært varierende forholdstall mellom TBT, DBT og MBT (Kannan et al. 1995a,b; Oshima et al. 1997; Morcillo et al. 1997; Takahashi et al. 1997, 1999, 2000, Harino et al. 2000; Strand og Jacobsen 2000; Guruge og Tanabe 2001), bl.a. med eksempler på gjennomgående høyest konsentrasjoner av MBT (Kannan et al. 1995a,b) eller enkeltprøver der dette forekom (Takahashi et al. 1999; Harino et al. 2000). Både prøvefiskens eksponeringshistorie og forskjell i artenes metaboliseringsevne (Krone et al. 1996, Krone og Stein 1999) vil spille en rolle for fordelingen mellom morsubstans og metabolitter.

De eneste øvrige publiserte data for tinnorganiske forbindelser i de her undersøkte arter er funnet hos Kannan og Falandysz (1997) og hos Strand og Jacobsen (2000). Førstnevnte har undersøkt nivåene sum butyltinn (TBT + metabolitter) i filet av diverse arter fra Østersjøen. Jevnført med Tabell 1 ble det observert et moderat nivå i torsk (14-24 µg/kg våtvekt), noe høyere i sild (40 µg/kg) og høyt i skrubbe (260-380 µg/kg). Fra havneområdet i København registrerte Strand og Jacobsen opp til 281 µg TBT/kg våtvekt i lever og opp til 81 µg/kg TBT i filet av torsk (omregnet her fra Sn-basis). De tilsvarende maksimalverdiene i lever og filet av skrubbe var 346 og 104 µg TBT/kg våtvekt. Mens det i torskeprøvene til Strand og Jacobsen ble funnet omlag like mye eller noe mer TBT enn DBT, var det

i skrubbematerialet flere eksempler på meget høye konsentrasjoner av DBT: i lever opp mot 4800 µg DBT/kg (også omregnet her fra Sn-basis).

Så lenge det savnes systematiske observasjoner fra åpne farvann; dvs. langt fra havner, marinaer skipsverft/-verksteder og generelt industrialisert/urbaniserte områder, kan man ikke si noe om hvilke kontamineringsgrader de her gjengitte resultatene representerer i forhold til nivåene som kan forventes ut fra bare diffus belastning langs kysten (skipstrafikk og fjerntransport). Siden et slikt kartleggingsarbeid mangler, er heller ikke TBT/TPhT i fisk eller krabbe med i SFTs klassifiseringssystem for miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann, der det så langt bare er inkludert TBT i blåskjell og sediment (Molvær et al. 1997).

Observasjonene av jevnt over mer TPhT enn TBT i fisk (Tabell 1) er vanskelig å forklare på bakgrunn av det man vet eller kan anta om belastningssituasjonen. Mens man for butyltinn må gå ut fra at forurensningen i stor grad skyldes vedvarende bruk i maling på større skip, og at lagrene i sediment spiller en vesentlig rolle som indirekte kilde (via byttedyr) for kontamineringen i fisk, er den markerte forekomsten av TPhT vanskeligere å forstå. Noe av forklaringen kan ligge i at også denne forbindelsen brukes i skipsmaling. En annen spekulativ mulighet er fjerntransport. I Fjellidal (1994) er det opplysninger som indikerer slutt på bruk av TPhT i treimpregneringsmidler i Norge etter 1995, men det er vanskelig å vite om dette stemmer uten en ny kartlegging av bruk og forekomst i diverse produkter.

Det høyere innhold av TPhT i lever av torsk fra Bjøkås/I. Oslofjord – i nærområdet av hovedutslippet av kommunalt avløpsvann fra Oslo - jervnført med torsk fra Oslo havn (Tabell 1) kan muligens antyde kloakkvann som en kilde for TPhT. Ut fra de øvrige data er det imidlertid ikke noe ytterligere grunnlag for en slik spekulasjon. Registreringene i dypvannsfisk fra Åkrafjorden underbygger den antydde mulighet av fjerntransport som en faktor. Ut fra den utstrakte anvendelse av tinnorganiske stoffer som tilsetning i mange produkter (plast, lær, tekstiler) til vern mot soppangrep er det uansett god grunn til å kartlegge forekomsten av slike forbindelser også i norsk kloakkvann, slik det har vært gjort i andre land (Fent 1996). I samsvar med dette vil i hvert fall orienterende analyser inngå i et strategisk instituttprogram med start inneværende år (pers. medd. Henning Mohn).

I forbindelse med utbredelsen av TPhT kan også nevnes at Følsvik og Brevik (1999) registrerte betydelig forekomst i filet av lake fra Mjøen og Hurdalsjøen, dvs. omkring 75 µg TPhT /kg våtvekt (omregnet her fra Sn- og tørrvektsbasis), med indikasjoner på vesentlig høyere konsentrasjon i leveren. Av TBT ble det funnet mer moderate konsentrasjoner: 10-12 µg/kg våtvekt (omregnet her).

4. Relasjon til spiselighet

Ut fra et tolerabelt (livslangt) daglig inntak av TBT på 0,25 µg/kg kroppsvekt (WHO 1996), eller 15 µg/kg pr. dag for en person på 60 kg, samt data for gjennomsnittlig fiskekonsum i diverse land (ikke Norge) beregnet Belfroid et al. (2000) tolerabelt gjennomsnittsnivå for TBT-innholdet i fisk/fiskeprodukter i disse landene. Avhengig av forbruket av fisk varierte tolerabelt middelnivå av TBT fra mer enn 1400 µg TBT/kg våtvekt (lavt fiskekonsum) til under 100 µg/kg (fiskekonsum pr. dag i området 150-200 g).

Basert på data om TBT-innhold i fisk fra de samme landene fant Belfroid og medarbeidere (2000) at flere tilfeller av at tolerabelt gjennomsnittsnivå var overskredet. Siden konklusjonene vedrørende de enkelte land er så avhengig av de antagelig i stor grad tilfeldige data som finnes om TBT-innholdet i fisk, bør de generelt tas med forbehold.

I Norge er gjennomsnittskonsumet av fisk 60 g pr. dag, mens 2-3 % av befolkningen spiser mer enn 180 g pr. dag (kfr. kap. 15.2 i Næs et al. 2000). Tolerabelt gjennomsnittsinhold av TBT i fisk for disse to befolkningskategoriene blir henholdsvis 250 og omkring 80 µg TBT/kg. Av Tabell 1 ses at selv grensen ved storkonsum ligger klart over de hittil observerte nivåene av TBT i filet av norsk fisk, bortsett fra filet av torsk fra Frierfjorden og indre Sandefjordsfjorden, sild fra Breviksfjorden og ål fra Frierfjorden og særlig Frognerkilen/Oslo. At det i lever er flere registreringer over den ene eller begge de ovennevnte grenser, er av mer underordnet interesse siden konsumet av lever er ubetydelig sammenlignet med filet.

Likevel bør orienterende analyser av tinnorganiske stoffer i fisk og krabbe utvides og systematiseres, og da med særlig vekt på forholdene i områder der det er risiko for høy belastning: havner med tilgrensende områder, marinaer/småbåthavner (vedvarende belastning via fremdeles forurenset sediment) og ellers områder med stor skipstrafikk. I tilfellet Grenlandsfjordene kan registreringene inkluderes i den faste årlige overvåking, mens det ellers er behov enten for et eget nasjonalt opplegg, eventuelt i forbindelse med gjentatte observasjoner i fisk fra havneområder, der de hittil foretatte observasjoner dessverre ikke har omfattet tinnorganiske stoffer i fisk, men der det er mange eksempler på høyt innhold i sediment (Jørgensen et al. 2000; Næs et al. 2000, 2002). Referansedata for innholdet i fisk kan skaffes gjennom den norske delen av Joint Assessment and Monitoring Programme (JAMP) under Oslo-/Paris kommisjonene.

Ved siden at det enkelte steder er dokumentert så høye TBT-verdier i sjømat at det kan ha konsekvenser for spiseligheten (kfr. også ovennevnte resultater fra Danmark), er det særlig to grunner til at registreringene bør gjentas og utvides. Den ene er at det bør foreligge mer data for å bedømme situasjonen når det blir avklart i hvilken grad man også bør ta hensyn til forekomsten av TPhT og DBT ved vurdering av potensiell skade på immunsystemet (kfr. ref. i kap. 1 og Belfroid et al. 2000). Den andre grunnen er hensynet til risikoen i sjøpattedyr, særlig hvaler som har relativt dårlig evne til nedbrytning og utskillelse (Tanabe 1999), der bl.a. nise kan være utsatt pga sitt delvise tilhold på steder der byttedyr kan ha høyt innhold av tinnorganiske stoffer.

5. Referanser

- Alzieu, C., 1998. Tributyltin: case study of chronic contaminant in the coastal environment. *Ocean & Coastal Management* 40, 23-36.
- Belfroid, A.C., Puperhart, M. og F. Ariese, 2000. Organotin levels in seafood. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 226-232.
- Brito, A.P.X. de, Ueno, D., Takahashi, S. og S. Tanabe, 2001. Organochlorine and butyltin residues in walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) from Bering Sea, Gulf of Alaska and Japan Sea. *Chemosphere* 46, 401-411.
- Evans, S.M., 1999. Tributyltin pollution: The catastrophe that never happened. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 629-636.
- Fent, K. Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 26, 1-117.
- Fjelldal, J.C. Materialstrømanalyse av tinnorganiske forbindelser. SFT-rapport TA 1046/94. Statens Forurensningstilsyn, Oslo. 43 s.
- Følsvik, N.A.H., 1997. Determination and speciation of organotin compounds in environmental samples by gas chromatography-microwave induced plasma atomic emission spectrometry. Levels and effects of organotin compounds in environmental samples from Norway and the Faroe Islands. Hovedfagsarbeide ved kjemisk avdeling, Universitetet i Oslo. 64 s.
- Følsvik, N. og E.M. Brevik, 1999. Levels of organotin compounds in burbot (*Lota lota*) from Norwegian lakes. *J. High Resol. Chromatogr.* 22, 177-180.
- Følsvik, N., Brevik, E.M. og J.A. Berge, 2002. Organotin compounds in a Norwegian fjord. A comparison of concentration levels in semipermeable membrane devices (SPMDs) blue mussels (*Mytilus edulis*) and water samples. *J. Environ. Monit.* 4, 1-5.
- Green, N.W., Helland, A., Hylland, K., Knutzen, J. og M. Walday, 2001. Joint Assessment and Monitoring Programme. Overvåking av miljøgifter i marine sedimenter og organismer 1981-1999. Rapport 819/01 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 4358-2001, 191 s.
- Guruge, K.S. og S. Tanabe, 2001. Contamination by persistent organochlorines and butyltin compounds in the west coast of Sri Lanka. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 179-186.
- Harino, H., Fukushima, M. og S.Kawa, 2000. Accumulation of butyltin and phenyltin compounds in various fish species. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 13-19.
- Hartl, M.G.J., Hutchinson, S., Hawkins L.E. og D.J. Grand, 2001. The effects of sediment-associated triorganotin compounds on the gills of the European flounder, *Platichthys flesus* (L.). *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 261, 75-91.
- Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M. og M. Morita, 1996. Effects of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, *Thais clavigera*. *Environ. Pollut.* 95, 85-91.

- Kannan, K. og J. Falandysz, 1997. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissue from the Polish coast of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 203-207.
- Jørgensen, E., Velvin, R. og B. Killie, 2000. Miljøgifter i marine sedimenter og organismer i havneområdene ved Harstad, Tromsø, Hammerfest og Honningsvåg 1997-1998.. Rapport 786/00 innen Statlig program for forurensningsovervåking. Akvaplan-niva rapport nr. APN412.99.998, 123 s. + vedlegg.
- Kannan, K., Tanabe, S. og R. Tatsukawa, 1995a. Butyltin residues in fish from Australia, Papua New Guinea and the Solomon Islands. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 61, 263-273.
- Kannan, K., Tanabe, S., Iwata, H. og R. Tatsukawa, 1995b. Butyltin in muscle and liver of fish collected from certain Asian and Oceanian countries. *Environ. Pollut.* 90, 279-290.
- Knutzen, J. og N.W. Green, 2001. Tiltaksorienterte miljøundersøkelser i Sørfjorden og Hardangerfjorden 2000. Delrapport 2. Miljøgifter i organismer med orienterende analyser i dypvannsfisk. Rapport 836/01 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 4445-2001, 51 s.
- Knutzen, J. og K. Hylland, 1998. Miljøovervåking i Sandefjordsfjorden og indre Mefjorden 1997-1998. Delrapport 3. Miljøgifter og effekter i fisk og skalldyr. Rapport 745/98 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3934-98, 76 s.
- Knutzen, J., Berglund, L. og E. Brevik, 1995. Sonderende undersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Klororganiske stoffer og tributyltinn (TBT) i blåskjell 1993-1994. Rapport 610/95 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3296, 79 s.
- Knutzen, J., Brevik, E.M., Følsvik, N.A.H., og M. Schlabach, 1999. Overvåking i indre Oslofjord. Miljøgifter i fisk og blåskjell 1997-1998. Rapport 784/99 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 4126-99, 89 s.
- Knutzen, J., Bjerkeng, B., Green, N.W., Kringstad, A., Schlabach, M. og J.U. Skåre, 2001. Overvåking av miljøgifter i fisk og skalldyr fra Grenlandsfjordene 2000. Rapport 835/01 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 4452-2001, 230 s.
- Konieczny, R. og A. Juliussen, 1994. Sonderende undersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Miljøgifter i sedimenter fra Sandefjordsfjorden. Rapport 586/94 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3189, 48 s.
- Konieczny, R., 1996. Sonderende undersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Fase 3: Miljøgifter i sedimenter på strekningen Ramsund-Kirkenes. Rapport 608/95 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3423-96, 117 s.
- Konieczny, R. og A. Juliussen, 1995a. Sonderende undersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Fase 1: Miljøgifter i sedimenter på strekningen Narvik-Kragerø. Rapport 587/94 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3275, 185 s.
- Konieczny, R. og A. Juliussen, 1995b. Sonderende undersøkelser i norske havner og utvalgte kystområder. Fase 2. Miljøgifter i sedimenter på strekningen Stavern-Hvitsten. Rapport 588/94 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 3365, 109 s.

- Krone, C.A., Stein, J.E. og U. Varanasi, 1996. Butyltin contamination of sediments and benthic fish from the east, Gulf and Pacific coasts of the United States. *Environ. Monit. Assessm.* 40, 75-89.
- Krone, C.A. og J.E. Stein, 1999. Species dependent biotransformation and tissue distribution of tributyltin in two marine teleosts. *Aquat. Toxicol.* 45, 209-222.
- Meador, J.P., 2000. Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 166, 1-48.
- Meador, J.P. og C.A. Rice, 2001. Impaired growth in the polychaete *Armandia brevis* exposed to tributyltin in sediment. *Mar. Environ. Res.* 51, 113-129.
- Michel, P. og B. Averty, 1999. Contamination of French coastal waters by organotin compounds: 1997 update. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 268-275.
- Molvær, J., Knutzen, J., Magnusson, J., Rygg, B., Skei, J. og J. Sørensen, 1997. Klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. En veiledning. Rapport TA-1467/1997 fra Statens forurensningstilsyn, Oslo. 36 s.
- Morcillo, Y., Borghi, V. og C. Porte, 1997. Survey of organotin compounds in the Western Mediterranean using molluscs and fish as sentinel organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 32, 198-203.
- Næs, K., Knutzen, J., Håvardstun, J., Kroglund, T., Lie, M.C., Knusen, J.A. og M.L. Wiborg, 2000. Miljøgiftundersøkelser i havner på Agder 1997-1998. PAH, PCB, tungmetaller og TBT i sedimenter og organismer. Rapport 799/00 innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport 4232-2000, 139 s.
- Næs, K. et al, 2002. Miljøgiftundersøkelser i havner i Telemark, Vestfold, Akershus og Østfold 1999. Rapport innen Statlig program for forurensningsovervåking. NIVA-rapport under trykking.
- O'Halloran, K., Ahokas, J.T. og P.F.A. Wright, 1998. Response of fish immune cells to in vitro organotin exposures. *Aquat. Toxicol.* 40, 141-156.
- Oshima, Y., Nirmala, K., Go, J., Yokota, Y., Koyama, J., Imada, N., Honjo, T. og K. Kobayashi, 1997. High accumulation of tributyltin in blood among the tissues of fish and applicability to environmental monitoring. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1515-1517.
- OSPAR, 1996. Report of the third OSPAR Workshop on Ecotoxicological Assessment Criteria. Haag, 25-29. November 1996. Oslo and Paris Commissions. 34 s. + vedlegg.
- Strand, J. og J.A. Jacobsen, 2000. Forekomst av organiske tinforbindelser i planter og dyr fra danske farvande: Akkumulering og fødekæderelationer. Danmarks Miljøundersøgelser, Arbeidsrapport nr. 135. Roskilde, 42 s.
- Stäb, J.A., Traas, T.P., Stroomer, G., van Kesteren, J., Leonards, P., van Hattum, B., Brinkman, U.A.T. og W.P. Cofino, 1996. Determination of organotin compounds in the foodweb of a shallow freshwater lake in the Netherlands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 319-328.
- Takahashi, S., Tanabe, S. og T. Kubodera, 1997. Butyltin residues in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3103-3109.

- Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T. og H. Masuno, 1999a. Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environ. Pollut.* 106, 213-218.
- Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I. og N. Miyazaki, 1999b. Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in marine ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37, 50-61.
- Takahashi, S., Tanabe, S. og K. Kawaguchi, 2000. Organochlorine and butyltin residues in mesopelagic myctophid fishes from the western North Pacific. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5129-5136.
- Tanabe, S., 1999. Butyltin contamination in marine mammals – A review. *Mar. Pollut. Bull.* 39, 1-12.
- Tas, J.W., Opperhuizen, A. og W. Seinen, 1990. Uptake and elimination kinetics of triphenyltin hydroxide by two fish species. *Toxicol. Environ. Chem.* 28, 129-141.
- Yamada, H., Tateishi, M. og K. Takayanagi, 1994. Bioaccumulation of organotin compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathways: Dietary uptake and direct uptake from water. *Environ. Toxicol. Chem.* 13, 1415-1422.
- Zabel, T.F., Seager, J. og S.D. Oakley, 1989. Proposed environmental quality standards for list II substances in water. Organotins. Rapport TR 255 fra Water Research Centre, Storbritannia. 73 s.

Vedlegg

Rådata

