



RAPPORT LNR 4876-2004

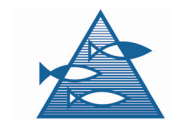
Dioksiner i
Grenlandsfjordene - *DIG*
Oppsummering av
forskningsprosjektet



Foto: N. Johan Persson



Institute of Applied Environmental Research (ITM)



HAVFORSKNINGSINSTITUTTET

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 Dioksiner i Grenlandsfjordene – <i>DIG</i> . Oppsummering av forskningsprosjektet.	Løpenr. (for bestilling) 4876-2004	Dato 10.09.2004
	Prosjektnr. Undernr. O-22090	Sider Pris 94
Forfatter(e) Kristoffer Næs, Johan Persson (ITM), Tuomo Saloranta, Tom Andersen, John Arthur Berge, Ketil Hylland, Anders Ruus, August Tobiesen, Odd Aksel Bergstad (HFF), Jan Atle Knutsen (HFF)	Fagområde Miljøgifter marint	Distribusjon
	Geografisk område Telemark	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Norges Forskningsråd Norsk Hydro	Oppdragsreferanse Program Profo, prosjekt 139032/720
---	--

Sammendrag
Grenlandsfjordene har mottatt store tilførsler av dioksiner fra Norsk Hydros magnesiumfabrikk på Herøya (1951-2002). Forurensningen har ført til restriksjoner og råd knyttet til omsetning og inntak av sjømat fra området. Påvirkningen av forurensede sedimenter på vannmasser og organismer er komplisert og krever inngående prosesskunnskap. For å forstå situasjonen i Grenlandsfjordene og samtidig erverve kunnskap som også er relevant for andre miljøgiftbelastede fjorder, var det behov for grunnleggende forskning. Med denne bakgrunnen har Norges Forskningsråd og Norsk Hydro i samarbeid finansiert forskningsprosjektet ”Dioksiner i Grenlandsfjordene – *DIG*” hvor hovedmålet har vært å gi en helhetlig forståelse av kjemisk og biologisk flyt og effekter av dioksiner i Grenlandsfjordene. Foruten å utføre grunnleggende forskning skulle kunnskapen og resultatene kunne brukes som grunnlag for beslutning om tiltak.

Fire norske emneord 1. Grenlandsfjordene 2. Dioksin 3. Sedimenter 4. Tiltak	Fire engelske emneord 1. Grenlandsfjords 2. Dioxins 3. Sediments 4. Remedial actions
---	--



Prosjektleder
Kristoffer Næs



Forskningsleder
ISBN 82-577-4562-6



Forskningsdirektør
Jens Skei

Dioksiner i Grenlandsfjordene - *DIG*

Oppsummering av forskningsprosjektet

Forord

Forskningsprosjektet "Dioksiner i Grenlandsfjordene - *DIG* " har vært et tverrinstitusjonelt samarbeid mellom Norsk institutt for vannforskning (NIVA), Institut för Tillämpad Miljöforskning (ITM) ved Universitetet i Stockholm, Havforskningsinstituttet Flødevigen (HFF), Norsk Hydro Forskningscenteret og Norges Geotekniske Institutt (NGI). Finaniseringen har vært delt av Norges Forskningsråd, Program Profo (prosjektnr. 139032/720) og Norsk Hydro. I tillegg har NIVA og ITM bidratt med egne midler. Havforskningsinstituttet har bidratt med egenfinansiert personell og fartøyet FF "G.M. Dannevig".

De mest sentrale fagpersonene ved de forskjellige institusjonene har vært:

NIVA: Kristoffer Næs, Tom Andersen, Tuomo Saloranta, John Arthur Berge, Ketil Hylland, August Tobiesen, Anders Ruus.

ITM: Johan Persson, Dag Broman, Rasha Ishaq, Örjan Gustafsson, Thomas Bucheli, Ian Cousins, Yngve Zebühr, Kerstin Grunder, Zofia Kukulska.

HFF: Odd Aksel Bergstad, Jan Atle Knutsen, Terje Jørgensen.

Norsk Hydro Forskningscenteret: Marianne Olsen (nå MARE).

NGI: Kim Rudolph-Lund, Audun Hauge.

I tillegg har Trond Gulbrandsen, Norsk Hydro, vært sentral ved deltagelse i styringsgruppen for prosjektet

Alle takkes for innsatsen!

Grimstad, 10. september 2004

Kristoffer Næs

Innhold

Sammendrag	5
Summary	7
1. Bakgrunn	8
1.1 Prosjektidé	8
1.2 Grenlandsfjordene	9
1.2.1 Område	9
1.2.2 Dioksiner og tilførsler til Grenlandsfjordene	14
1.3 Mål	17
1.4 Prosjektorganisering	18
2. Abiotisk modellering	20
2.1 Angrepsmåte, gjennomføring og hovedresultater	20
2.2 Modell for omsetning av dioksin i vann og sediment	20
2.2.1 Modellbeskrivelse	21
2.2.2 Testning og kalibrering av modellen	23
2.2.3 Resultater fra modellsimuleringer	23
2.3 Leveranser fra dette delprosjektet	29
3. Biologisk modellering	31
3.1 Angrepsmåte, gjennomføring og hovedresultater	31
3.2 Næringsnett og vandring	33
3.2.1 Innsamling av fisk og byttedyr	33
3.2.2 Artssammensetning i fiskefangster	34
3.2.3 Fødevalg hos fisk basert på mageinnhold	34
3.2.4 Vandring	35
3.2.5 Fødevalgsanalyser og vandringer basert på isotopforhold i fisk	36
3.3 Kjemiske analyser i stedege organismer fra Grenlandsfjordene	36
3.3.1 Innsamling	37
3.3.2 Trofisk nivå basert på $\delta^{15}\text{N}$	38
3.3.3 PCDF og PCDD i fisk	38
3.3.4 PCDF og PCDD i byttedyr	41
3.3.5 Fettinnhold	42
3.3.6 Sammenheng mellom trofisk nivå og ”dioksin”-konsentrasjon	43
3.3.7 Avsluttende kommentarer	45
3.4 Burforsøk med torsk i Frierfjorden og Breviksfjorden.	45
3.4.1 Hovedveier for opptak av fremmedstoffer i fisk	45
3.4.2 Forsøksoppsett	46
3.4.3 Resultater fra eksponeringsmålinger	48
3.4.4 Akkumulering i torsk i forhold til observerte konsentrasjoner i byttedyr	51
3.4.5 Effekter på burfisken	51
3.4.6 Betydningen av opptak via føde i forhold til via vann	51
3.5 Effekter på villfisk i Grenlandsfjordene	53
3.5.1 Innledning	53
3.5.2 Biologiske effekter av dioksiner	54
3.5.3 Resultater	55
3.5.4 Er fisk i Grenlandsfjordene påvirket av dioksiner?	58
3.5.5 Frekvens av feilutvikling hos sildelarver	59

3.6 Modell for akkumulering av dioksin i organismer	59
3.6.1 Modellbeskrivelse	59
3.6.2 Testing, oppsetting og kalibrering av modellen for Frierfjorden	60
3.6.3 Resultater fra modellsimuleringer	63
3.7 Leveranser fra dette delprosjektet	66
4. Utvikling av risikoverktøy	68
4.1 Angrepsmåte, gjennomføring og hovedresultater	68
4.2 Generelt om miljørisikovurdering av kjemikalier	69
4.3 Risikovurdering av dioksin	70
4.3.1 PNEBB beregnet på grunnlag av toksisitetsdata	71
4.3.2 PNEBB beregnet på grunnlag av biomarkørdata	73
4.4 ABRISK - Verktøy for konsekvensvurdering	74
4.5 Total konsekvens	76
4.6 Tolking av konsekvensklassene	77
4.6.1 Usikkerhetsanalyse	78
4.6.2 Hvordan bør/kan ABRISK forbedres?	78
4.7 Leveranser fra dette delprosjektet	78
5. Leveranser fra DIG-prosjektet samlet	80
5.1 Forskningsresultater - vitenskapelige publikasjoner	80
5.2 Anvendte resultater - rapporter	82
5.3 Praktisk bruk av modellen	83
5.4 Formidling	90
6. Andre fagreferanser	92

Sammen drag

Betydningen av sedimenter forurenset med ulike typer miljøgifter er et av de store miljøspørsmålene i Norge i dag. Historisk har store primærutslipp fra punktkilder til det marine miljø medført lokalt, sterkt forurensete sedimenter. Etter at primærutslippene i Norge nå er betydelig redusert, representerer sedimentene en potensiell kilde til påvirkning som kan strekke seg over flere 10-år. Myndighetene har derfor lansert omfattende planer for opprydding i havne- og fjordsedimenter. En slik opprydding er kostbar. Det er derfor viktig at beslutningsgrunnlaget er kunnskapsbasert slik at tiltak kan gjennomføres mest mulig kostnadseffektivt.

Grenlandsfjordene har mottatt store tilførsler av dioksiner fra Norsk Hydros magnesiumfabrikk på Herøya (1951-2002). Forurensningen har ført til restriksjoner og råd knyttet til omsetning og inntak av sjømat fra området. I de siste tjuefem årene frem til nedleggelsen av bedriften er det blitt gjennomført store utslippsreducerende tiltak, og konsentrasjonene i miljøet i Grenlandsfjordene har avtatt betydelig. I 1990 hadde man forhåpninger om at restriksjonene på fangst og konsum av sjømat kunne oppheves ved årtusenskiftet. Dette har imidlertid ikke skjedd.

Påvirkningen fra forurensete sedimenter på vannmasser og organismer er komplisert og krever inngående prosesskunnskap. For å forstå situasjonen i Grenlandsfjordene og samtidig erverve kunnskap som også er relevant for andre miljøgiftbelastede fjorder, var det behov for grunnleggende forskning. Med denne bakgrunnen har Norges Forskningsråd og Norsk Hydro i samarbeid finansiert forskningsprosjektet "Dioksiner i Grenlandsfjordene – *DIG*" hvor hovedmålet har vært å gi en helhetlig forståelse av kjemisk og biologisk flyt og effekter av dioksiner i Grenlandsfjordene. Foruten å utføre grunnleggende forskning skulle kunnskapen og resultatene kunne brukes som grunnlag for beslutning om tiltak.

Prosjektet har hatt tre fagelementer sammenfattet i abiotisk massebalanse (forståelse og modellering av abiotiske prosesser og transporter), biologiske prosesser (identifisering av næringsnett, kvantifisering og modellering av akkumulering, kvantifisering av effekter) og økologisk risikoanalyse (utvikling av rammeverk). Disse tre elementene er koplet til en sammenfattende modell omtalt som *DIG*-modellen.

Resultatene fra prosjekt er gitt i et tyvetalls vitenskapelige artikler og rapporter. Foreliggende rapport oppsummerer angrepsmåte og hovedresultater. Blant hovedkonklusjonene er:

- *DIG*-modellen beskriver godt konsentrasjonene i sedimenter og partikler i vannmassene fra magnesiumfabrikkens oppstart i 1951 til nedleggelsen i 2002 og gir prediksjon om utviklingen videre, eksempelvis frem til 2050. Modellen forutsier at sedimentene i dypbassenget i Frierfjorden nettoakkumulerer forurensning under hele denne tidsperioden, mens for eksempel sedimentene i de grunne områdene av fjorden begynte å fungere som "nettokilder" på slutten av 1970-tallet. Dette er tidspunktet da utslippsmengdene fra magnesiumfabrikken ble kraftig redusert for første gang. De mengdene av dioksin som til da var akkumulert i sedimentene var altså tilstrekkelig høye til å sørge for at sedimentene på grunt vann begynte å tilføre forurensninger til vannmassene med en høyere fluks enn tilførselen til sedimentene, dvs. sedimentene ble en forurensningskilde.
- Modellsimuleringene antyder at fluksen av dioksiner til vannmassene utenfor Breviksterskelen domineres av transporten fra Frierfjorden. Denne fluksen genereres i sin tur av dagens nettotilførsel fra de forurensete sedimentene som ligger under grunt vann (0–24 m vanddyb) i Frierfjorden.
- Den biologiske modellen beskriver godt akkumuleringen av dioksin i organismer i Grenlandsfjordene og kan anvendes til å forutsi fremtidig utvikling.

- Modellsimuleringene viser at i en likevektsituasjon er føden den viktigste dioksinkilden for alle organismer som ernærer seg ved å spise andre dyr. For 8 av de 12 organismene i næringsnettet som er vurdert, inklusive torsk, oppstår påvirkningen ved at dioksin løst i sedimentporevannet taes opp i byttedyr som igjen spises av andre organismer høyere opp i næringskjeden.
- Modellresultatene viser at responstiden, dvs. organismens treghet med hensyn til respons på endringer i det ytre, kjemiske miljø, varierer noe fra art til art (og fra dioksinforbindelse til dioksinforbindelse), men ligger i størrelsesorden 1-5 år for alle kombinasjoner. Av alle fiskene har stor torsk den lengste responstiden, mens krabbene er den lengst responderende organismegruppen blant invertebratene.
- *DIG*-modellen er brukt til å anskueliggjøre den naturlige tidsutviklingen av dioksinkonsentrasjonene i organismene i Grenlandsfjordene uten noen form for tiltak samt utviklingen hvis man fjerner de forurensede sedimentene i nedre del av Skienselva og i nærområdene til Herøya i 2010. Resultatene fra modellen tyder på at et slikt tiltak gir liten effekt på innhold av dioksin (målt som toksisitetsekvivalenter) i fisk både i Frierfjorden og i området utenfor. Både med og uten tiltak kan man forvente at torsk i 2030 vil være moderat til markert forurenset i Frierfjorden (tilstandsklasse II-III) og moderat forurenset (tilstandsklasse II) i området utenfor. Også i 2050 vil en se begrenset effekt av tiltaket og torsken i det ytre fjordområdet vil uten tiltak være ubetydelig forurenset (tilstandsklasse I), men moderat forurenset i Frierfjorden (tilstandsklasse II). Hvis sedimentene fjernes, vil torsken både i Frierfjorden og området utenfor være ubetydelig forurenset (tilstandsklasse I). (Man må i disse beregningene være klar over at omregningen til toksisitetsekvivalenter medfører vektning av de forskjellige dioksinforbindelsene slik at endringene i dioksinkonsentrasjon kan avvike fra endringen i toksisitetsekvivalenter). Beregningen ovenfor viser også at hvis tiltak skal diskuteres, må miljømålet være realistisk og klart definert.
- Det skal presiseres at det er mange forskjellige kilder til usikkerhet i modellsimuleringene. Prediksjonene som er gjort er de beste som er tilgjengelig i dag, særlig siden *DIG*-modellen er stedsspesifikk for Grenlandsfjordene.
- Dioksinforurensingen i Grenlandsfjordene fører til biologiske effekter. Dette viser seg gjennom forhøyede biomarkør-responser i organismer spesielt i Frierfjorden, men også i Langesundsfjorden. Imidlertid er det usikkert hva en slik påvirkning har å si for organismenes reproduksjon og helse. Eksempelvis var det ingen forskjell i grad av vellykket klekking av sildeegg gjort i vann fra Frierfjorden sammenlignet med tilsvarende forsøk i rent vann. Dette kan muligens også skyldes at befruktete egg har en sterk nedsatt gjennomtrengelighet for miljøgifter.
- Det er vår mening at *DIG*-prosjektet har vært med på å synliggjøre forvaltning, problemeiere og andre interesserte kompleksiteten knyttet til betydningen av forurensede sedimenter. Vi mener at denne type verktøy er viktig som beslutningsstøtte. Det er derfor behov for å forenkle *DIG*-modellen til et mer allment anvendbart og fleksibelt verktøy med lav brukerterskel for modellering av akkumulering av miljøgifter i akvatiske næringskjeder. Dette er nå i gang gjennom en ny bevilgning fra Norges Forskningsråd (SEDFLEX).

Summary

Title: Dioxins in the Grenlandsfjords – *DIG*. Project summary

Year: 2004

Author: Kristoffer Næs, Johan Persson (ITM), Tuomo Saloranta, Tom Andersen, John Arthur Berge, Ketil Hylland, Anders Ruus, August Tobiesen, Odd Aksel Bergstad (HFF), Jan Atle Knutsen (HFF).

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: 82-577-4562-6

The significance of sediments contaminated with micro pollutants is one of the major environmental issues in Norway today. Historically, substantial primary discharges from point sources to the marine environment have locally created highly contaminated sediments. Today, emissions from local point sources are strongly reduced, hence, the contaminated sediments may represent a source of contaminants for decades. As a consequence, Norwegian authorities have launched ambitious plans for cleanup actions in contaminated fjord and harbour sediments. Such remedial initiatives are costly and require a solid base for decision making.

The Grenlandsfjords, South Norway, have received large amounts of dioxins from a magnesium plant operating from 1951 to 2002. This has led to severe contamination of the marine environment in the area, resulting in restrictions on commercial fishing and dietary advices to consumers of sea food. During the last twentyfive years, the emissions of dioxins have declined drastically, from kilos to less than 10 grams of dioxins (calculated as toxicity equivalents) annually. In 1990 it was anticipated that these reductions should suspend the restrictions. This has not been the case.

The impact of contaminated sediments on water masses and organisms is complicated and require detailed knowledge of biogeochemical processes. To understand the situation in the Grenlandsfjords, which also is relevant for other contaminated fjords in general, basic research was needed. On this background the Norwegian Research Council and Norsk Hydro in co-operation financed the project “Dioxins in the Grenlandsfjords – *DIG*”. Apart from performing basic research, the knowledge and results obtained in the project should be used as decision support for possible remedial actions.

The *DIG* project consists of three scientific modules; abiotic mass balances (modelling abiotic processes and fluxes), biotic processes (identification of food web, modelling uptake and accumulation in selected organisms, analysis of effects) and ecological risk analysis (development of frame work). These elements are coupled to the *DIG* model.

The *DIG* model successfully described today’s situation in the dioxin contamination both in the abiotic and biotic environment in the Grenlandsfjords and is used to predict the development in time with and without remedial actions against the contaminated sediments. The results are published internationally in numerous articles.

1. Bakgrunn

1.1 Prosjektidé

Tilførsler, spredning og skjebne, herunder effekter, av miljøgifter har vært og er fremdeles et stort miljøproblem både nasjonalt og internasjonalt. Til tross for stor forskningsinnsats over mange år, er det fremdeles klare kunnskapshull som må dekkes for å få til en så forsvarlig forvaltning som mulig av våre marine områder.

Tradisjonelt har tilførsler av miljøgifter til det marine miljø, i norske fjord- og kystområder spesielt, skyldtes direkteutslipp fra relativt veldefinerte punktkilder (SFT 1998, SNT 1997). Norsk industri har gjort store anstrengelser i løpet av den siste 10-års-perioden for å redusere sine utslipp. For mange bedrifter er dagens direkteutslipp kun 1-10 prosent av det de var tidligere. Dette medfører at andre kilder som tidligere var underordnet direkteutslippene, nå kan være avgjørende for miljøtilstanden i et område. Sekundærkildene kan være av en størrelse som hindrer ytterligere forbedringer av det lokale fjord- eller kystområdet og føre til begrensninger på utnyttelsen av de marine ressursene. Disse kildene kan blant annet være forurenset grunn, deponier, tilførsler fra forurenset jord i nedbørfeltet og bunnsedimenter.

Organiske miljøgifter har på grunn av sin generelle hydrofobe karakter (lite vannløslige), en utpreget evne til å bindes til partikler. I hydrodynamisk rolige områder, vil partiklene sedimentere og danne forurensede bunnsedimenter. Norge er spesiell i så måte idet landet har den mest fjordinndelte kystlinjen i verden (Syvitski et al. 1987). Fjorder fungerer som sedimentasjonsbassenger. Satt i sammenheng med transport av forurensninger, er dette tjenlig for det åpne hav, men det skaper betydelige lokale/regionale miljøproblemer i kyst- og fjordområder (Skei 1981).

I en situasjon med store primære utslipp fra punktkilder, vil sedimentene spille en liten rolle som kilde for forurensninger til vannmassene. I mange norske fjordsystemer kan vi nå være i en omvendt situasjon. Sedimentene representerer i så måte en kilde for påvirkning som kan strekke seg over flere 10-år. I tillegg til at forurensede sedimenter representerer et stort lager av miljøgifter som via forskjellige prosesser kan tilføres vannmassene og påvirke organismer, kan de også påvirke bunnlevende organismer ved at disse ernærer seg av forurensede partikler eller forurensede byttedyr. SFT har vurdert tilstanden til marine sedimenter i Norge og har konkludert med at 18 lokaliteter har prioritet 1 for oppryddingstiltak (SFT 1998). Man skal merke seg at denne prioriteringen i stor grad baserer seg på konsentrasjoner og mengder av miljøgifter som er lagret og ikke på informasjon om flukser og biotilgjengelighet.

Det er flere prosesser som styrer frigjøringen av miljøgifter fra sedimenter: molekylær diffusjon og advektiv transport av oppvirvlet materiale, f.eks. partikulært organisk karbon (POC) og løst organisk karbon (DOC eller organiske "kolloider). Disse prosessene styres av strømningshastigheten av vannet over sedimentoverflaten, bioturbasjon, og omdanningshastigheten av POC til DOC i sedimentene. (Reible et al. 1991, Schwarzenbach et al. 1993, Chen 1993). I tillegg vil egenskaper til vannmassene og sedimentene slik som saltholdighet, temperatur, oksygen, innhold av partikulært organisk karbon, oppløst organisk karbon, sotkarbon og type av bunndyrsamfunn være av betydning (Schwarzenbach et al. 1993). Organiske miljøgifter representerer også et spekter av fysisk/kjemiske egenskaper hvor løslighet og hydrofobisitet er viktige for frigjøring fra sedimentene og for akkumuleringen i organismer (Mackay et al. 1992).

Det finnes mange arbeider i den internasjonale litteraturen som viser at forurensede sedimenter kan være en betydelig kilde til påvirkning av vannmasse (blant andre Achman et al. 1996; Axelman and Broman in prep; Baker et al. 1991; Larsson 1985). Arbeidene spenner fra enkle laboratorieforsøk til avanserte multimedia-modeller. Skal man kvantifisere, modellere og optimalisere eventuelle tiltak i et forurenset økosystem er det ikke tilstrekkelig å belyse enkeltprosesser. Disse må inngå i en helhetlig massebalanse eller "forurensningsbudsjett" for området (Mackay 1991; Wania 1996). En slik

massebalanse må videre koples mot hydrodynamisk kunnskap om systemet slik at transporter og flukser kan kvantifiseres.

I dette prosjektet ønsker vi å modellere en slik massebalanse både ut fra en "steady state"- og en tidsdynamisk modell. På den måten vil man også kunne gi prognoser for hvorledes fluksene av miljøgifter vil forandres over tid. Man kan gjennom dette både beskrive og tidsbestemme hva som vil skje om tiltak/ikke tiltak gjennomføres for å begrense eventuelle hovedkilder. Videre vil dette danne grunnlag for og kan koples opp mot bioakkumuleringsmodeller slik at prosjektet representerer en tverrfaglig angrepsvinkel på økosystemnivå.

1.2 Grenlandsfjordene

1.2.1 Område

Grenlandsfjordene er et forgrenet fjordsystem, (**Figur 1**). I dette prosjektets sammenheng er fjordsystemet fra Frierfjorden over i Langesundsfjorden til Langesundsbukta det mest aktuelle. Frierfjorden er hovedområdet som har mottatt direkteutslippene fra magnesiumfabrikken. **Figurene 2-5** viser de viktigste trekkene ved topografien.



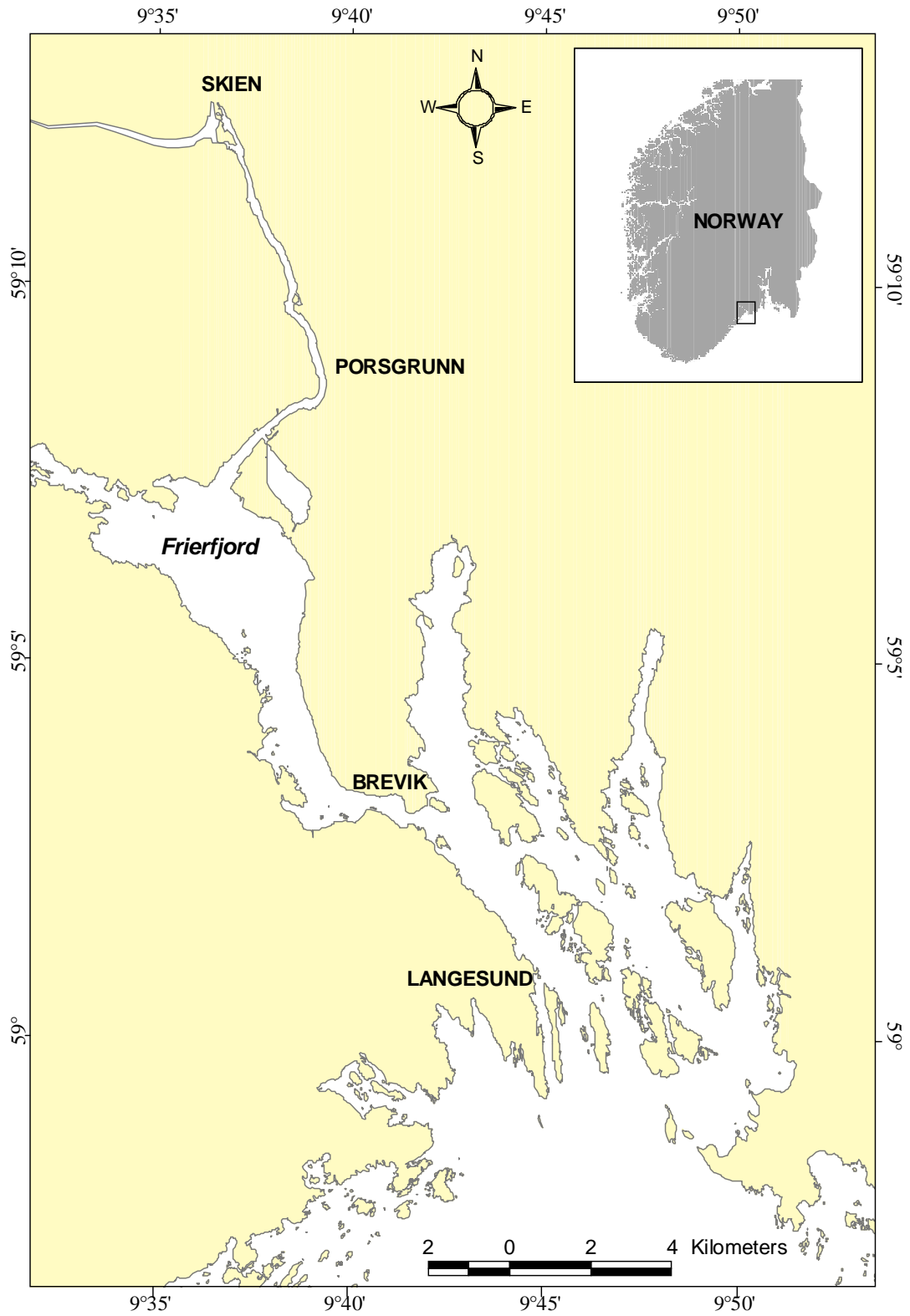
Figur 1. Flyfoto over Grenlandsfjordene.

Frierfjorden er en terskelfjord der terskelen ved innløpet ved Brevik på det grunneste er ca. 23 m og med største dyp på 98 m nordvest for Saltbua. Volumet innenfor Steinholmene i Brevikstrømmen er ca. $810 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, hvorav ca. 55% ligger dypere enn terskelen.

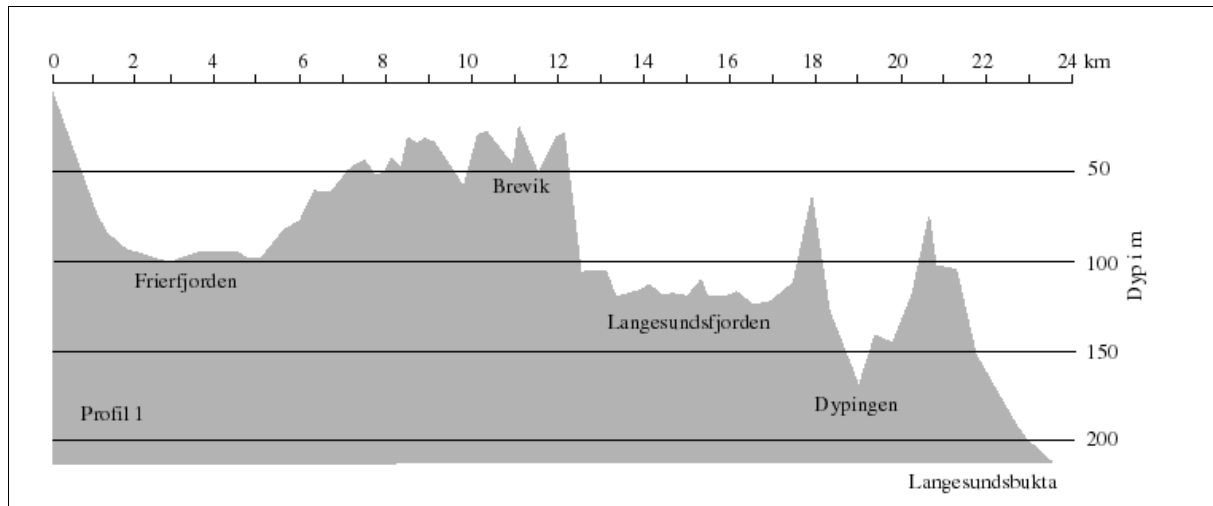
Den store ferskvannstilførselen fra Skienselva og terskelen gjør det naturlig å skjelne mellom tre hovedvannmasser i Frierfjorden (**Figur 4**):

- brakkvannslaget
- mellomlaget som strekker seg ned til omkring terskeldypet eller litt dypere, og
- dypvannet

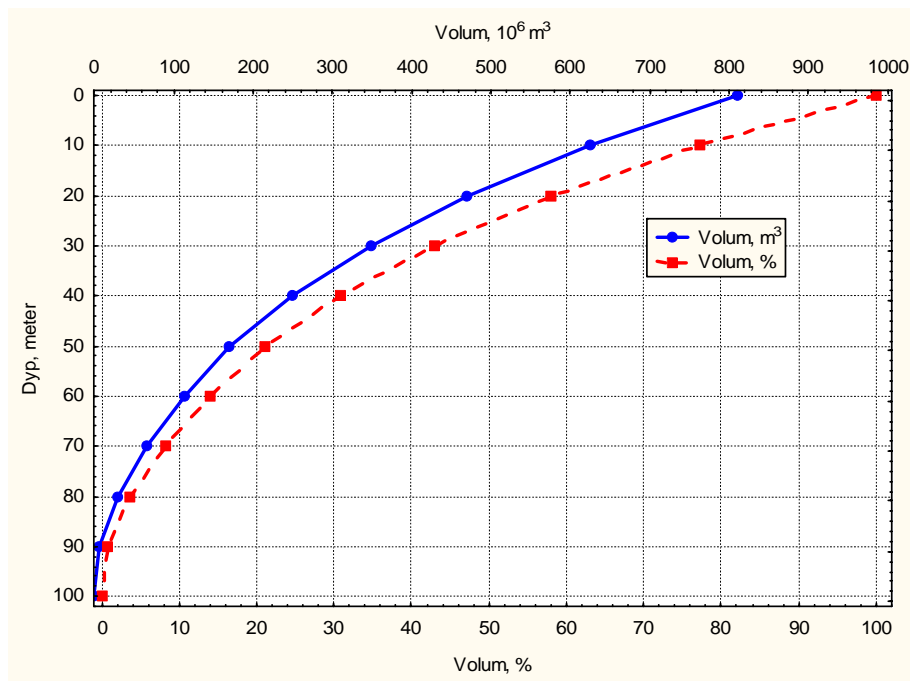
Overgangen fra brakkvannslag til mellomlag er markert ved en sterk økning i saltholdighet, og omtales ofte som et sprangsjikt.



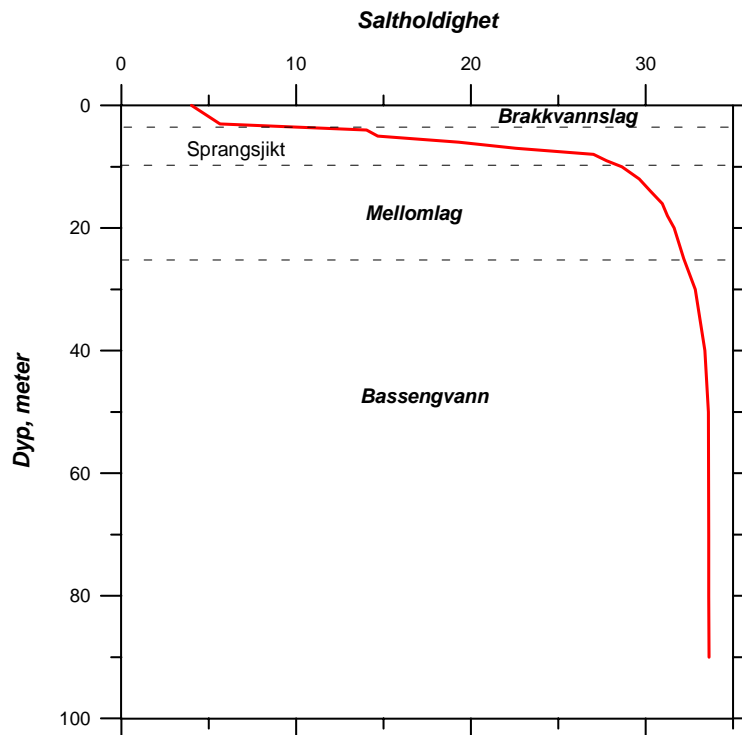
Figur 2. Oversiktskart over Grenlandsfjordene.



Figur 3. Bunnprofil fra Friertfjorden og til Langesundsbukta. Langesundsfjorden og Friertfjorden har terskler som er henholdsvis ca. 55 m og 23 m dyp.



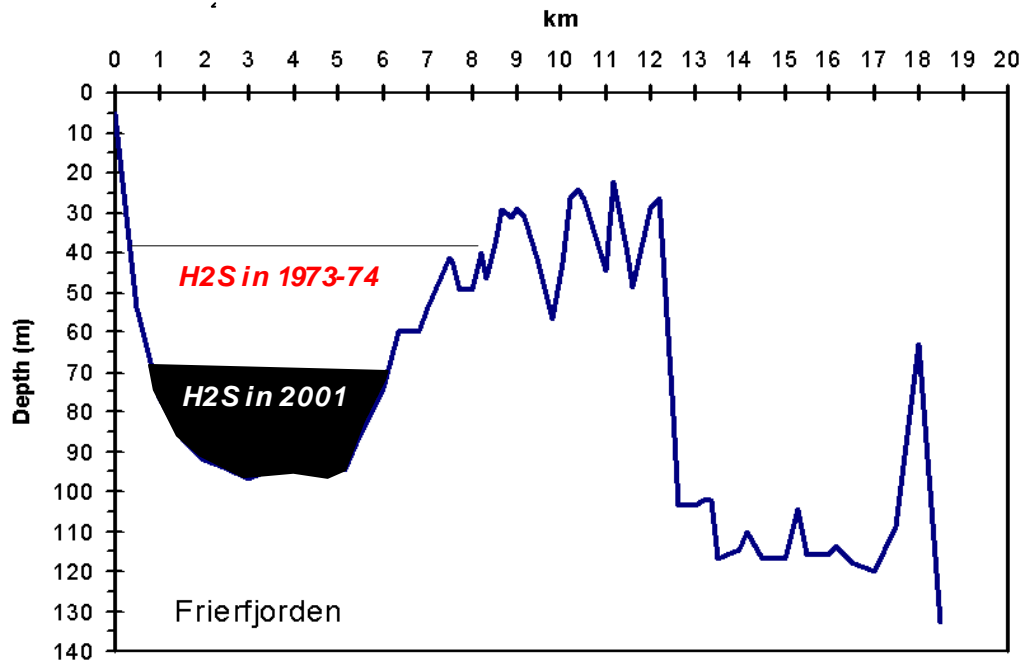
Figur 4. Vannvolumet (som m^3 og %) under forskjellige dyp i Friertfjorden innenfor Steinholmene i Brevikstrømmen.



Figur 5. Generell vertikal inndeling av Frierfjordens vannmasser.

Nedenfor Klosterfoss består Skienselva av to vanntyper, nemlig et hurtig utstrømmende overflatelag med saltholdighet mellom 0 og 2-3 - over et sakte innstrømmende sjøvannslag med typisk saltholdighet på 26-32 (estuarin sirkulasjon). På sørsiden av Herøya skaper dette en sirkulasjon der vannet i overflatelaget beveger seg langsomt vestover mot elvemunningen og blir innblandet i det utstrømmende brakkvannet. I sjøvannslaget er trolig en slik sirkulasjon mindre tydelig, men også her må man regne med at det periodevis er vestgående strøm utenfor kaiene. Når denne får kontakt med den inngående sjøvannsstrømmen, vil den sistnevnte kunne bringe forurensninger fra avløp eller oppvirvelede sedimenter utenfor Herøya langt opp gjennom Skienselva, hvor de enten sedimenterer eller blandes inn i brakkvannslaget og med dette blir ført tilbake til Frierfjorden.

På grunn av terskelen ved Brevik har ikke vannmassen mellom ca. 24 m og 98 m dyp fri forbindelse med vannmassene utenfor og vannfornyelsen avtar raskt nedover mot dypet. Denne vannmassen er særlig sårbar for tilførsel av forurensninger, og fordi liten vannutsiftning medfører at tilførselen av oksygen er liten blir det her ofte problemer med for lave oksygenkonsentrasjoner. Tilstanden har imidlertid bedret seg vesentlig over de siste 25-30 år og mens vannmassen under ca. 40 m dyp ofte var uten oksygen/inneholdt hydrogensulfid på begynnelsen av 1970-tallet er det nå forholdsvis sjeldne perioder da hydrogensulfid kommer opp til ca. 70 m dyp (**Figur 5**). **Figur 6** viser situasjonen mer i detalj på slutten av en ekstremt lang periode uten større tilførsel av oksygen.

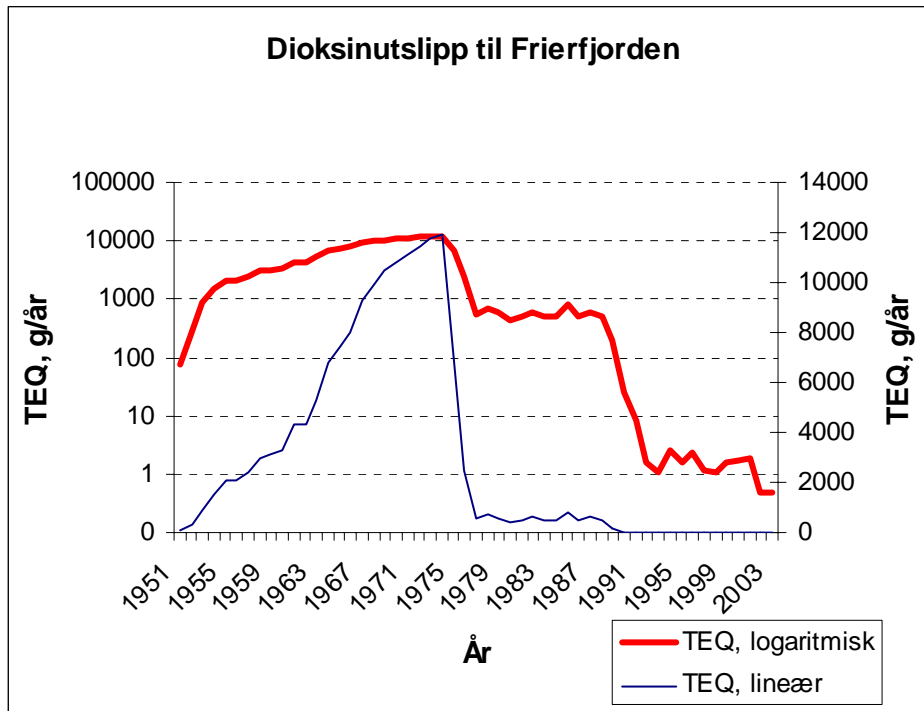


Figur 6. Figuren viser hvor høyt man i 1973-74 og 2001 kunne registrere hydrogensulfid. I 2001 var dette på slutten av en ekstremt lang periode uten oksygentilførsel av betydning ("worst case").

1.2.2 Dioksiner og tilførsler til Grenlandsfjordene

Dioksiner (egentlig dibenzo-*p*-dioksiner og dibenzofuraner, forkortet PCDD og PCDF) er en samlebetegnelse på en gruppe av organiske klorforbindelser som består av 210 enkeltforbindelser. De er fettløslige og motstandsdyktige mot nedbrytning (persistente) og tas opp og akkumuleres i fettvev hos levende organismer. Dioksiner kan ha flere forskjellige virkninger i menneskekroppen. Langtidseksposering, selv for små mengder, kan føre til endringer i immunforsvaret, i forplantningsevnen, føre til utvikling av kreft og endringer i hormonbalansen.

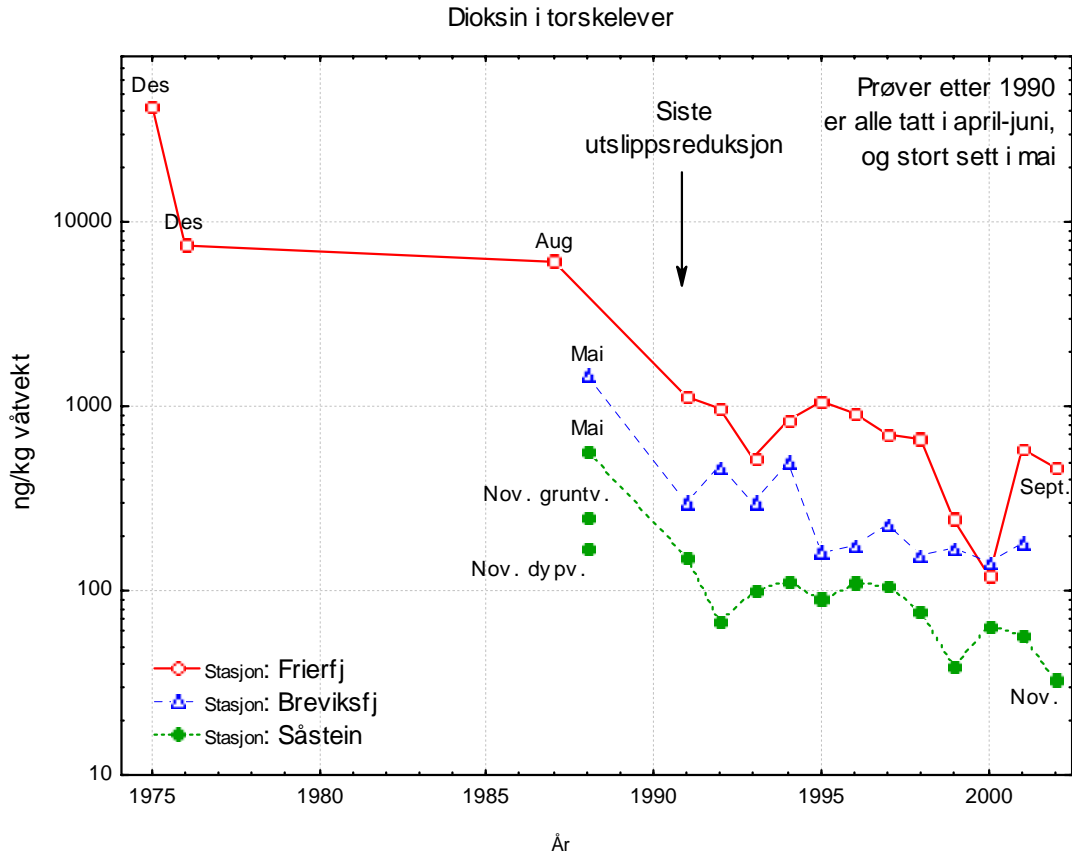
Kilden til dioksiner er i hovedsak en forbrenningsprosess hvor karbon, klor og eventuelt en katalysator er til stede. En slik prosess er produksjon av metalliske magnesiumforbindelser. I 1951 startet Norsk Hydro produksjon av magnesium på Herøya. I den prosessen ble dioksiner og også andre klororganiske forbindelser dannet som biprodukter ved klorering av magnesiumoksid for å gi vann-fri magnesiumklorid. Det førte til betydelige utslipp til Frierfjorden (**Figur 7**).



Figur 7. Utslipp av dioksiner beregnet som 2,3,7,8-TCDD-toksisitetsekvivalenter til Frierfjorden fra magnesiumfabrikken på Herøya. Tall fra før 1987 er estimert ut fra relasjon til verdier av andre klorerte hydrokarboner. Kilde: Trond Gulbrandsen, Norsk Hydro Forskningscenteret. Dataene er presentert både i en logaritmisk og lineær skala. Den lineære skalaen viser tydeligere den store utslippsreduksjonen rundt 1980.

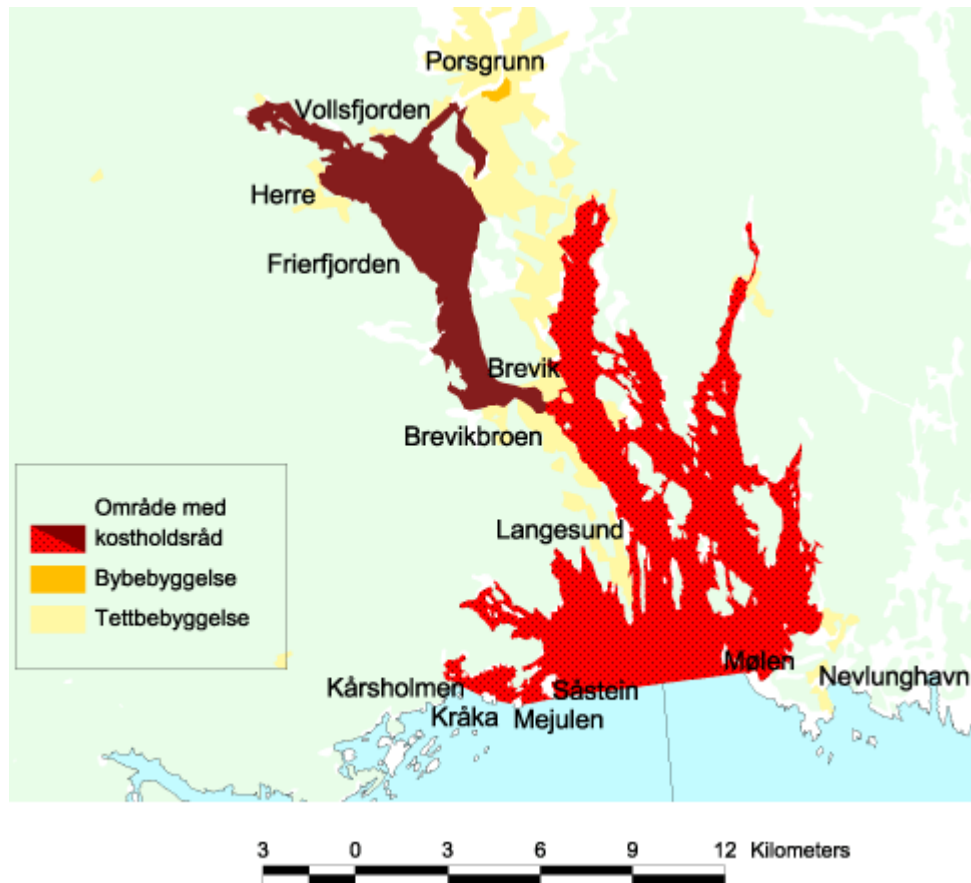
Utslippene førte til høye konsentrasjoner i økosystemet i Grenlandsfjordene. Denne forurensningsproblematikken ble særlig satt på dagsorden i 1986 da målinger viste høyt dioksininnhold i torsk og krabbe. I 1987 ble det innført restriksjoner på omsetning og bruk av sjømat fra fjordområdet.

Norsk Hydro har gjennomført store rensetiltak, særlig på midten av 70-tallet og slutten av 80-tallet. Dette medførte at utslippene til Frierfjorden falt til i underkant av 10 g (toksisitetsekvivalenter) årlig i begynnelsen av 90-årene til 1-2 g årlig rundt år 2000. Magnesiumfabrikken ble nedlagt våren 2002. Rensetiltakene førte til nedgang i forurensingen i fjordsystemet (**Figur 8**).



Figur 8. Konsentrasjoner av dioksin i torskelever fra Frierfjorden, Breviksfjorden og Såstein, som funksjon av tid. Verdiene er angitt på våtvektbasis som $TE_{PCDF/PCDD}$ (etter Van den Berg et al. 1998). Fra Bjerkeng og Ruus (2002).

Selv om utslippene ble redusert og nå stoppet er det fremdeles restriksjoner på konsum av sjømat fra Grenlandsfjordområdet. Disse ble sist revidert i 2002 (**Figur 9**).



Figur 9. Kart over områder med kostholdsråd i Grenlandsfjordene i 2002.

1.3 Mål

Blant søknadene til Norges Forskningsråd i 1999 var det flere enkeltsøknader knyttet til dioksinproblematikken i Grenlandsfjordene. Norges Forskningsråd ba Kristoffer Næs (NIVA) omarbeide enkeltsøknadene til en felles søknad gitt i revidert programpakke "Dioksiner i Grenlandsfjordene" av 15. mars 2003. Prosjektet er gitt akronymet *-DIG-*. Det overordnede mål for prosjektet har vært å gi en:

- *Helhetlig forståelse av kjemisk og biologisk flyt og effekter av dioksiner i Grenlandsfjordene*

Foruten å utføre grunnleggende forskning skulle kunnskapen medføre en tiltaksorientert forståelse. Med det menes at man søkte å kunne kvantifisere effekten av tiltak/ikke tiltak på flyten av dioksiner i fjordsystemet og dermed også kunne gi prognose for utviklingen av spisbarheten av sjømat fra området. Således må arbeidet (modelleringen) både være av statisk og dynamisk karakter.

Prosjektet er delt i abiotisk massebalanse, biologiske prosesser, økologisk risikoanalyse samt sammenfattende modell som integrerer de tre hovedelementene. Mål for hvert av hovedelementene er gitt nedenfor:

➤ **Abiotisk massebalanse.** Hovedmål har vært:

- Prosjektet skal gi en helhetlig, kvantitativ forståelse av kilder, transport (massebalanser) og omsetning av dioksiner i vann og sediment med vekt på Frierfjorden.
- Massebalansen skal beskrive både dagens tilstand og omsetning og gi en prediksjon om fremtidige endringer ved tiltak/ikke tiltak.
- Massebalansen skal gi informasjon som kan anvendes i sammenheng med bioakkumulering og risikovurdering.

➤ **Biologiske prosesser (opptak, flyt og effekter).** Hovedmål har vært:

- Identifisere sentrale organismer i utvalgte næringsnett der økonomisk eller økologisk viktige arter inngår.
- Kvantifisere opptaksveier for akkumulering av miljøgifter (dioksiner) i utvalgte arter.
- Etablere modeller som beskriver akkumulering av miljøgifter (dioksiner) i utvalgte arter.
- Kvantifisere effekter av miljøgiftbelastningen i fjordsystemet på utvalgte arter og livsstadier.

➤ **Økologisk risikoanalyse.** Hovedmål har vært:

- Utvikle rammeverk for risikovurdering av miljøgifter i norske kystøkosystem.
- Anvende eksisterende og nye kunnskaper om dioksiner i vann, sediment og organismer fra Grenlandsfjordene for å gjennomføre en miljørisikovurdering.

1.4 Prosjektorganisering

DIG-prosjektet har vært et komplisert og ambisiøst prosjekt som måtte løses gjennom tverrfaglig samarbeid. Arbeidet er derfor gjennomført i et nettverk mellom Norsk institutt for vannforskning (NIVA), Institut för Tillämpad Miljöforskning (ITM) ved Universitetet i Stockholm, Havforskningsinstituttet, Flødevigen (HFF), Norsk Hydro Forskningscenteret (HRE) og Norges Geotekniske Institutt (NGI).

NIVA ved Kristoffer Næs har vært hovedansvarlig for prosjektet. Tom Andersen og Tuomo Saloranta har hatt ansvaret for den biologiske modelleringen, John Arthur Berge hatt hovedansvaret for arbeidet rundt opptak av dioksiner i organismer, Ketil Hylland og Anders Ruus for biologiske effekter og August Tobiesen for arbeidet med rammeverket for risikovurderinger.

Johan Persson (ITM) har hatt ansvaret for den abiotiske modelleringen med støtte fra Dag Broman og Rasha Ishaq.

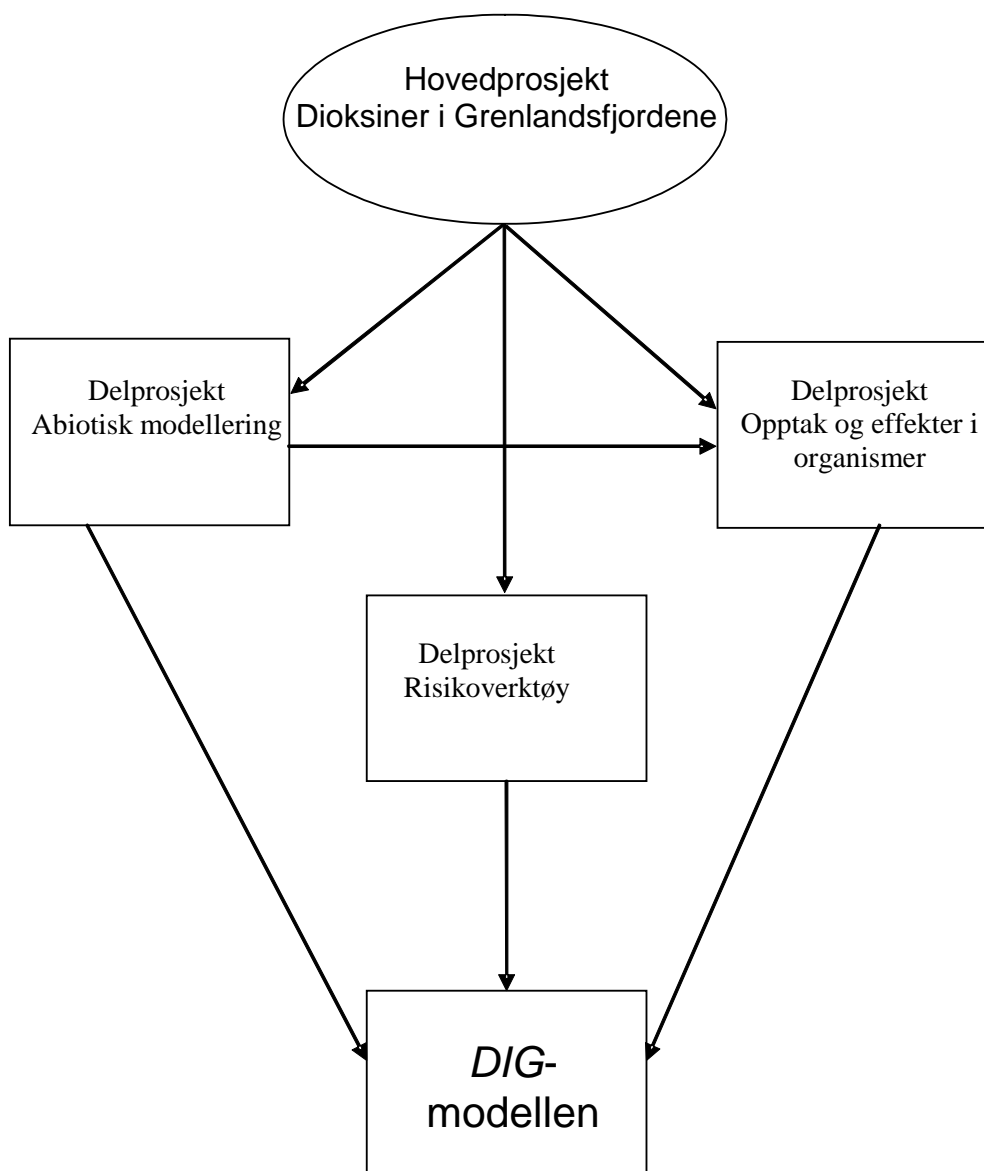
Odd Aksel Bergstad og Jan Atle Knutsen (begge HFF) har hatt ansvaret for undersøkelsene av næringsnettstrukturen og for forsøk knyttet til vandring av torsk.

Marianne Olsen (tidligere HRE, nå MARE) har hatt delansvar i arbeidet med rammeverket for risikovurderinger. Innledningsvis deltok også Ole Aspholm (tidligere NIVA, nå Veritas).

Kim Rudolph-Lund og Audun Hauge (begge NGI) har gjort beregninger knyttet til transport av dioksiner fra landområdet på Herøya

Det har vært etablert en styringsgruppe hvor de mest sentrale personene i prosjektet har deltatt. Her har også Trond Gulbrandsen, Norsk Hydro, vært en sentral deltager.

Den skjematiske prosjektstrukturen er vist i **Figur 10**.



Figur 10. Prosjektstruktur.

2. Abiotisk modellering

2.1 Angrepsmåte, gjennomføring og hovedresultater

Målet med dette underprosjektet var å oppnå en kvantitativ forståelse av hvorledes dioksiner har spredd og fordelt seg i Grenlandsfjordene i den tiden magnesiumfabrikken har vært aktiv dvs. årene 1950–2002. Med utgangspunkt i en slik forståelse skulle det siden gjøres en prognose for hvorledes konsentrasjonene av dioksin ville utvikle seg i framtiden – dvs. hvor raskt konsentrasjonen forventes å minske i fjordsystemet. Til slutt skulle det også gjøres en vurdering for hva som ville skje hvis man gjorde en sanering av områder med forurenset sediment og bedømme hvilken effekt dette ville få for utviklingen i konsentrasjoner i fremtiden.

Underprosjektet ble delt opp i to hovedmomenter der det første var å måle konsentrasjoner av dioksiner i vann og sediment. Dette ble utført i 1998–2002, og omfattet prøvetaking av vann og sediment på ulike dyp og avstand fra fabrikken, samt opprettelse av databaser for eksisterende og nye data fra forskjellige målinger (**Tabell 1**). Det andre hovedmomentet var å formulere en modell for hvorledes dioksiner spres i Grenlandsfjordene. Arbeidet med dette foregikk under hele prosjektiden dvs. årene 2000–04 og har blitt dokumentert i flere dokumenter (Persson et al. 2002; Persson et al. 2003a,b; Persson et al. 2004a,b; Persson 2004a).

Tabell 1. Prøver innsamlet i underprosjektet abiotisk massebalanse.

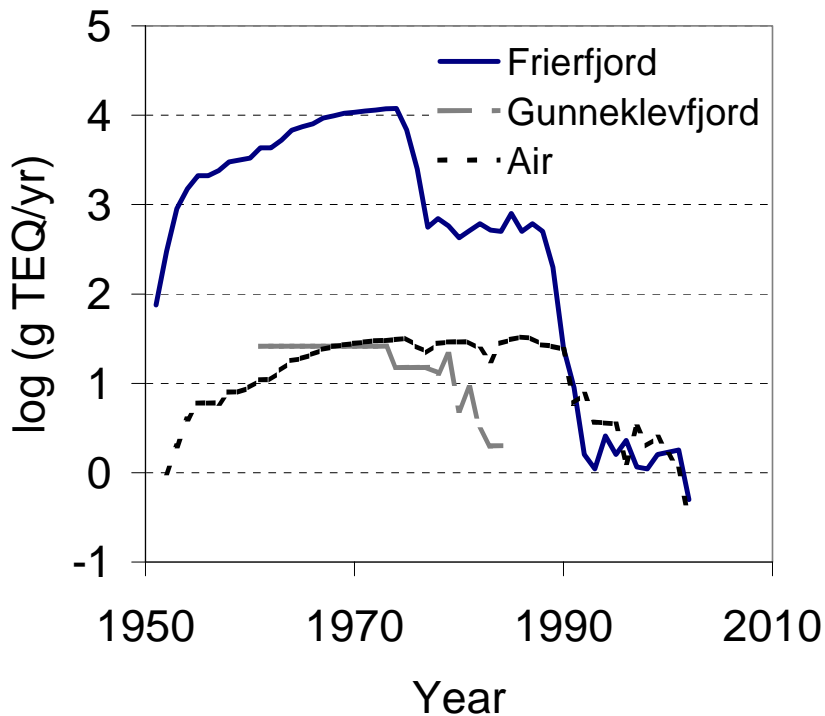
Prøver	Antall og tid	Prøvermatriks	Analyser
Vann ^a	27 prøver 1998–2002	partikler på filter og løst fase i sorbent	PCDD/F, PCN, plan PCB, POC, PON, DOC, Sotkarbon, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$
Bunnsediment	overflatesediment 0–1 cm, prøver 2000	partikler	–"–
Bunnsediment	dypere lag ned til ~30 cm, fire prøver 2000	partikler	–"–, ikke sotkarbon, 210-Pb for bestemmelse av sedimentasjonshastighet
Bunnsediment	dypere lag 1–15 cm, to prøver 2000–01	partikler og porevann	–"–, inklusive sotkarbon
Sedimenterende materiale	to prøver 2000–01	partikler i sedimentfeller	–"–, inklusive sotkarbon
Vann	fem prøver i Skienselva	SPMD	PCDD/F
Grunnvann Herøya	1 prøve	løst fase i sorbent	PCDD/F, DOC

2.2 Modell for omsetning av dioksin i vann og sediment

Det er utviklet en beregningsmodell som beskriver hvorledes PCDD/F spres mellom vann, luft og sediment i Grenlandsfjordene. Beregningsmodellen finnes som et dataprogram (en Visual Basic-basert Excel-fil) og kalles for *DIG*-modellen (se referanser ovenfor).

Spredningen av miljøgifter i det marine miljøet styres av den lokale tilførselen – dvs. punktkildeutslipp og input fra omgivelsene, samt nedbrytning av forbindelsene i miljøet, og transport av forurensningene ut fra området. I vår beregningsmodell (*DIG*-modellen) beskrives disse tre prosesser med matematiske algoritmer (en serie av ligninger og instruksjoner om hvorledes dataene skal håndteres). Disse leser inn utslippet fra fabrikken over tid (**Figur 11**) og beregner siden hvorledes

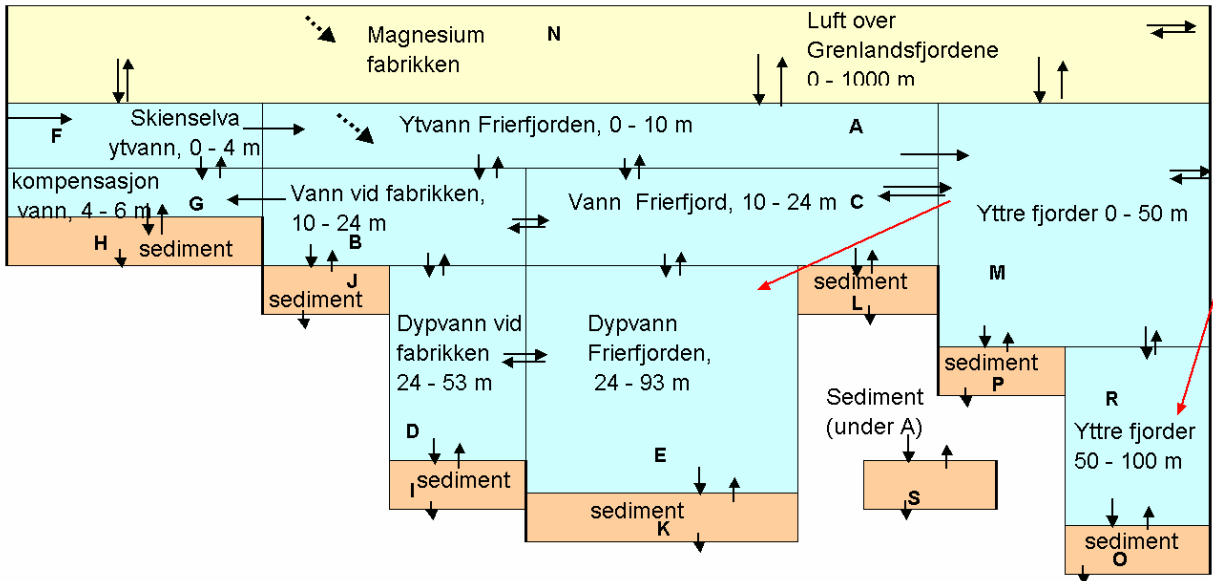
konsentrasjonen av dioksiner i vann og bunnsediment utvikles over tid på ulike steder i Grenlandsfjordene.



Figur 11. Utslipp av 2,3,7,8-TCDD-ekvivalenter (g TEQ/år) fra magnesiumfabrikken til luft og vann årene 1950–2002. Noter den logaritmiske skalaen.

2.2.1 Modellbeskrivelse

DIG-modellen er formulert som en såkalt fugacitetsbasert multimedia massebalanse boksmodell (Mackay 1991; Wania et al. 2000), der multimedia betyr at modellen beskriver flere miljømatriser, nemlig bunnsediment, vann og luft. "Fugacitetsbasert" betyr at en viss parameterisering anvendes ved skrivingen av dataprogrammet. Fugasitet kan betraktes som partialtrykket til den kjemiske forbindelsen i hvert medium og representerer et potensial for forbindelsen til å bevege seg fra en fase til en annen. Alle fugacitetsbaserte modeller ligner i store trekk de modeller som ble skrevet av Donald Mackay i Kanada på 1980-tallet (Mackay 1991). At modellen kalles for en boksmodell, innebærer at Grenlandsfjordene i modellen er delt inn i et stort antall mindre bokser som hver og en representerer et gitt delområde av for eksempel vann, sediment eller luft (**Figur 12**). Innenfor dette delområdet antas konsentrasjonen av forurensninger å være homogen. Videre antas at omblendingen etter tilførsel eller tap av forurensninger fra boksen vil skje momentant. Begrepet massebalanse betyr at en massebalanse formuleres for hver enkelt boks.



Figur 12. Inndeling av Grenlandsfjordene i bokser, dvs. mindre delområder. Pilene viser transportveier hvor forurensningene spres. De prikkede pilene viser utslipp fra punktkilden, dvs. magnesiumfabrikken.

Massebalansen er en differensialligning hvor høyre side summerer tilførselen av forurensninger til boksen, og den venstre siden summerer tap fra boksen (ligning 1).

$$\text{Tilførsel} = \text{Tap} \qquad \text{Ekv (1)}$$

For å kunne forutsi forandringer av konsentrasjonen av dioksinforurensningen i hver enkelt boks, så formuleres ligning 1 slik at tilførselshastigheten (mol/dag) likestilles med tapshastigheten (mol/dag). I fugacitetsmodeller formuleres denne antagelsen i henhold til ligning 2.

$$E_i + \sum_j f_j D_{ji}^{tr} = f_i (\sum_j D_{ij}^{tr} + D_i^{rx}) \qquad \text{Ekv (2)}$$

Der E_i er tilførselen fra punktkildeutslipp (mol/dag) til boksen (i). Den summerte produkttermen $f_j D_{ji}$ er tilførselen (mol/dag) fra tiliggende områder (bokser). Summen av termene D_{ij}^{tr} , og D_i^{rx} (mol Pa⁻¹ dag⁻¹) i høyre leddet beskriver kapasiteten for uttransport, respektive nedbrytning (reaktion), innen boksen. Termen f_i er forurensningens fugacitet i boksen (i), og denne størrelsen har enheten Pascal (Pa) og uttrykker forurensningens teoretiske partialtrykk innen boksen. Produktet fD har enheten mol per dag og beskriver altså tap- eller hastigheten av uttransporten fra boksen.

Forurensningens nedbrytning og transport er i sin tur sterkt avhenging av dens fysisk/kjemiske tilstandsform i miljøet. Mange miljøforurensninger – og i særdeleshet dioksiner – bindes i meget sterk grad til partikler i vann, og disse partikkelbundne forurensningene transporteres annerledes enn de som er løste i vannet. Videre styres forurensningens biotilgjengelighet av hvor høy konsentrasjonen løst i vann er, snarere enn den totale konsentrasjonen i vannet (løst i vann pluss bundet til partikler som finnes suspendert i vannet).

Fordelingen av forurensningen mellom vann og partikler beskrives av fordelingskoeffisienten K_d (i enheten liter vann per kg partikkel, l/kg) og kan beregnes på flere ulike vis, hvor ligning 3a er klassisk (Karichoff 1981). I ligning 3a antas K_d styrt av andelen organisk karbon (f_{OC} , mg/kg tørrstoff) og dette organiske karbonets bindingsevne for forurensningen (K_{OC} i liter vann per kg organisk karbon, l/kg_{OC}). I ligning 3a er C_s direkte proporsjonal med C_w . Ligning 3b er en nyere variant som bygger på antagelsen at forurensningens binding til partikler til og med styres av hvor høy andel sotkarbon som fins i partikkelen (f_{SC} , mg/kg tørrstoff) og dette sotkarbonets bindingskapasitet ($K_{Fr,SC}$). Termen C_w^{n-1} er konsentrasjonen løst i vannet og korrigerer for at med høy konsentrasjon av forurensninger så mettes sotkarbonets bindingsevne. Dette fenomen kalles ikke-lineær sorpsjon, og forholdet mellom forurensningens konsentrasjon i partikler (C_s) og konsentrasjonen løst i vannet (C_w) sies å ha en ikke-lineær sorpsjonsisoterm, det vil si at C_s ikke er direkte proporsjonal med C_w .

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = f_{OC} K_{OC} \quad \text{Ekv (3a)}$$

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = f_{OC} K_{OC} + f_{SC} K_{Fr,SC} C_w^{n-1} \quad \text{Ekv (3b)}$$

En ytterligere faktor i forbindelse med forurensningens tilstandsform som betraktes i *DIG*-modellen er bindingen av forurensninger til løst organisk karbon (DOC, dissolved organic carbon) i vannet. Denne bindingen minsker også biotilgjengeligheten av forurensningen, samt påvirker hvorledes forurensningen transporteres.

I våre feltstudier fant vi at ligning 3a ikke kunne beskrive parameteren K_d med rimlig sikkerhet. Vi fant dessuten indikasjoner på at sotkarbon i partiklene påvirket spredningen av forurensningene (Persson et al. 2002; Persson et al. 2003b) og derfor brukte vi ligning 3b i *DIG*-modellen. Ligning 3 (a og b) inkluderes på ulike vis i ligning 2 og løsningen av denne genererer konsentrasjoner og flukser samt nedbrytningen i de ulike boksene.

2.2.2 Testning og kalibrering av modellen

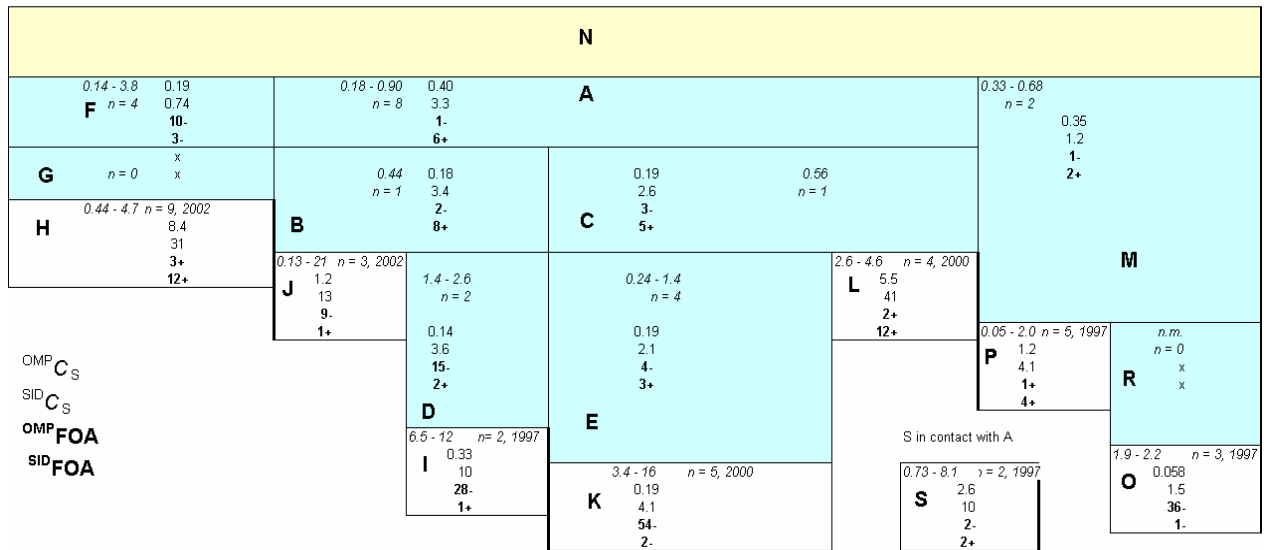
For å undersøke om modellen ga rimlige prediksjoner ble dette testet med hensyn på tre variable:

1. Konsentrasjon av PCDD/F i suspenderte partikler samt bunnsedimenter (C_s i ng/g dw)
2. Tidstrender for PCDD/F i suspenderte partikler samt bunnsedimenter (dC/dt , ng g dw⁻¹ yr⁻¹)
3. Partikkel-vann distribusjonskoeffisienten for PCDD/F i vannmassene (K_d)

Det viste seg at overensstemmelsen mellom målt og modellpredikert resultat (punkt 1–3 ovenfor) var sterkt avhengig av inngangsverdiene på parameteren n i ligning 3b. Derfor kjørte vi modellen flere ganger med ulike verdier av n inntil bedre overensstemmelse ble oppnådd. Dette var altså en form av modellkalibrering.

2.2.3 Resultater fra modellsimuleringer

I **Figur 13** vises modellprediksjoner av forurensningens konsentrasjoner i vann og bunnsediment i ulike bokser i Grenlandsfjordene. En sammenstilling av overensstemmelsen for tre PCDD/F er beregnet på to ulike vis – først før modellkjøringer der ligning 3a anvendes og siden for modellkjøringer hvor ligning 3b anvendes – vises i **Tabell 2a–b**. Generelt sett var overensstemmelsen best da modellen anvendte ligning 3b for å beregne forurensningens fordeling mellom vann og partikler. Dette gjaldt både for sedimentene (**Tabell 2a**) og for suspenderte partikler i vannmassene (**Tabell 2b**).



Figur 13. Konsentrasjon av dibensofuranen 1,2,3,6,7,8-HxCDF i partikler (ng/m^3 , samt ng/g ts). Observerte (kursiva) min- og maxverdier fra prøvetaking av vann 1998–2001, n er her antallet prøver. For bunnsedimentet etterfølges n av året prøven ble tatt. Modellprediksjoner der ligning 3a anvendes kalles OMP, og de basert på ligning 3b kalles SID. Overensstemmelsen mellom modellprediksjon og observerte verdier uttrykkes som "factor of agreement" (FOA).

Tabell 2a. Overensstemmelse (Factor of agreement, FOA) mellom observert og modellpredikert konsentrasjon på partikler i bunnsediment for tre PCDD/F:er (TCDD, HxCDF og OCDF) og to ulike innstillinger av DIG-modellen (OMP og SID)

	Boks	FOA	
		OMP ^a	SID ^b
TCDD	I	150 ⁻	16 ⁻
	J	15 ⁻	1 ⁺
	K	100 ⁻	13 ⁻
	L	1 ⁻	3 ⁺
	H	2 ⁺	3 ⁺
	O	76 ⁻	8 ⁻
	P	3 ⁻	1 ⁻
	S	9 ⁻	1 ⁺
HxCDF	I	28 ⁻	1 ⁺
	J	9 ⁻	1 ⁺
	K	54 ⁻	2 ⁻
	L	2 ⁺	12 ⁺
	H	3 ⁺	12 ⁺
	O	36 ⁻	1 ⁻
	P	1 ⁺	4 ⁺
	S	2 ⁻	2 ⁺
OCDF	I	10 ⁻	2 ⁺
	J	3 ⁻	2 ⁺
	K	15 ⁻	1 ⁻
	L	5 ⁺	22 ⁺
	H	12 ⁺	34 ⁺
	O	(9 ⁺) ^c	(89 ⁺) ^c
	P	2 ⁺	3 ⁺
	S	1 ⁺	1 ⁺

^a OMP simuleringer baseres på ligning 3a

^b SID simuleringer baseres på ligning 3b

^c måledataene for OCDF i dette området er usikker

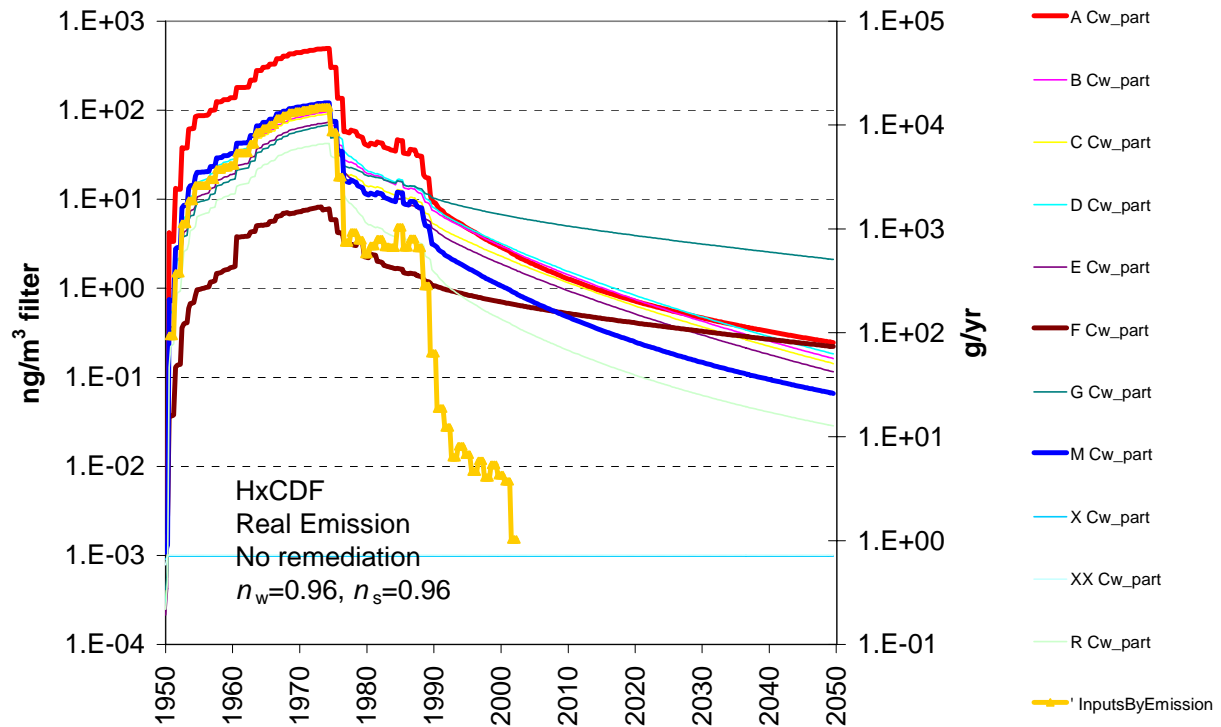
Tabell 2b. Overensstemmelse (Factor of agreement, FOA) mellom observert og modellpredikert konsentrasjon på partikler i vannmassene for tre PCDD/F:er (TCDD, HxCDF og OCDF) og to ulike innstillinger av DIG-modellen (OMP og SID)

	Boks	FOA	
		OMP ^a	SID ^b
TCDD	A	7 ⁻	2 ⁺
	B	11 ⁻	2 ⁺
	C	16 ⁻	1 ⁻
	D	72 ⁻	3 ⁻
	E	16 ⁻	1 ⁻
	F	33 ⁻	8 ⁻
	M	2 ⁻	8 ⁺
	HxCDF	A	1 ⁻
B		2 ⁻	8 ⁺
C		3 ⁻	5 ⁺
D		15 ⁻	2 ⁺
E		4 ⁻	3 ⁺
F		10 ⁻	3 ⁻
M		1 ⁻	2 ⁺
OCDF		A	3 ⁺
	B	3 ⁺	25 ⁺
	C	2 ⁺	15 ⁺
	D	2 ⁻	7 ⁺
	E	1 ⁺	9 ⁺
	F	2 ⁻	1 ⁺
	M	4 ⁺	8 ⁺

^a OMP simuleringer baseres på ligning 3a

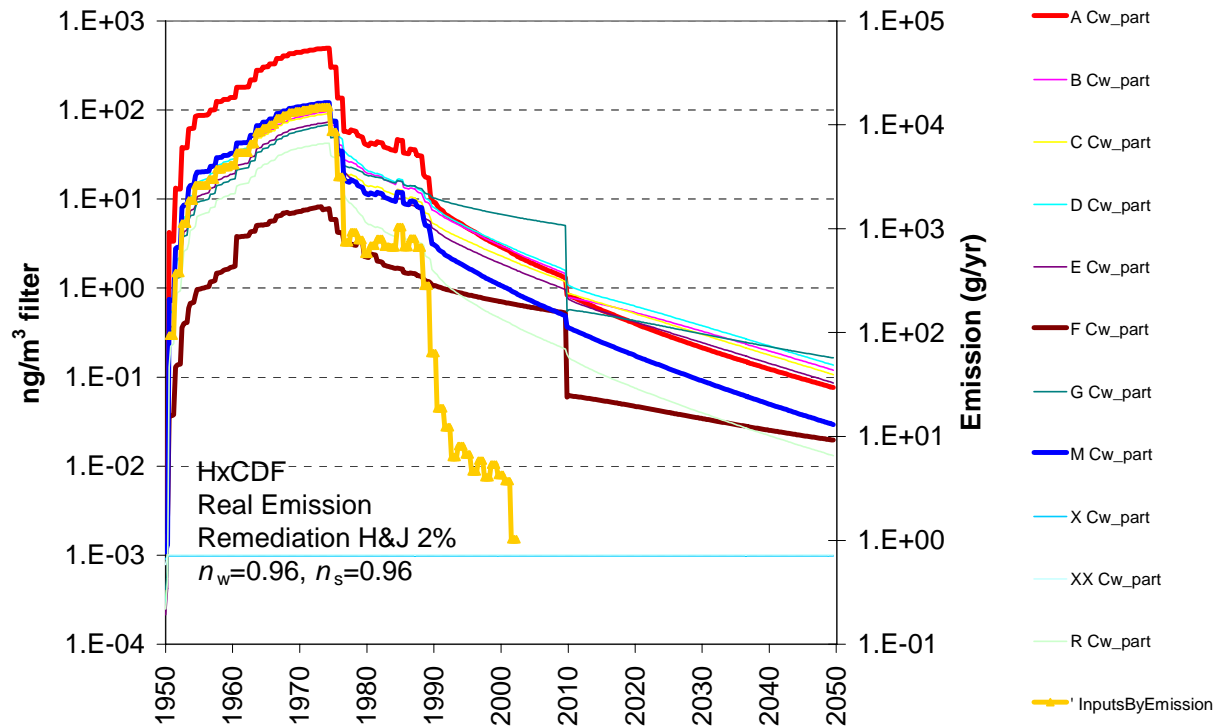
^b SID simuleringer baseres på ligning 3b

I **Figur 14a** vises et eksempel på hvorledes *DIG*-modellen forutsier at konsentrasjonen av en dibensofuran i vannmassene utvikles i årene 1950–2002 og videre hvorledes den bør utvikle seg fram til år 2050 (Persson 2004b). Konsentrasjonen vil dog ikke minske ned til det nivå som er målt i omgivende vann, dvs. Farelva og Skagerrak.



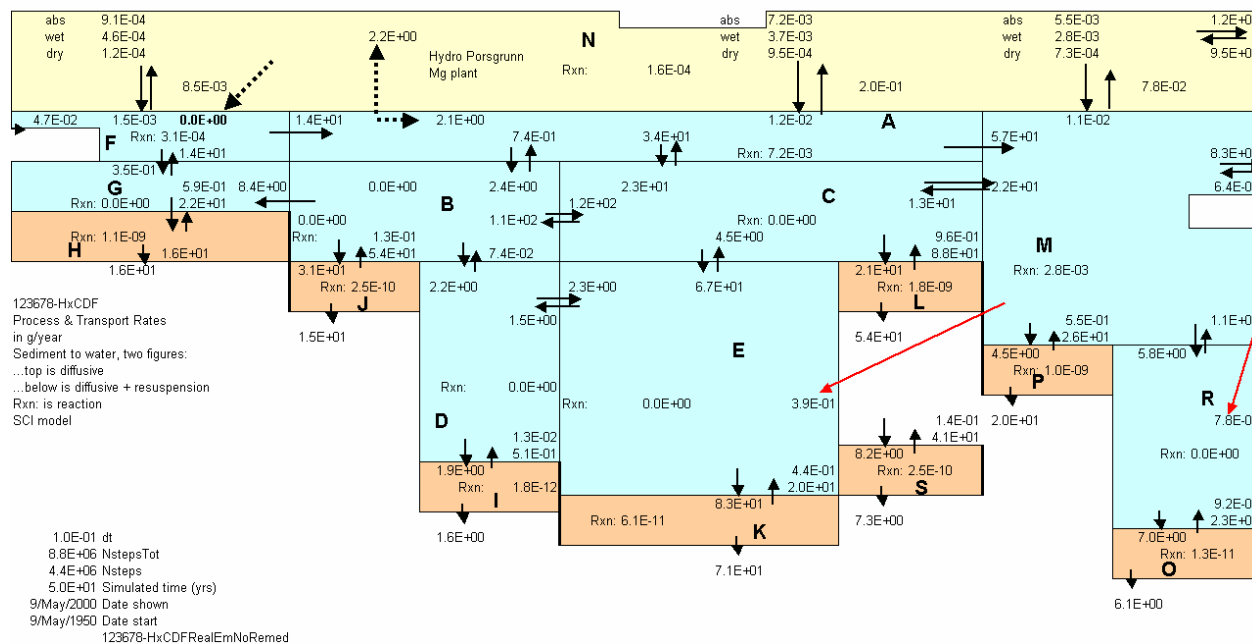
Figur 14a. *DIG*-modellens prediksjon av konsentrasjonen (ng/m^3 vann) av dibensofuranen 1,2,3,6,7,8-HxCDF på suspenderte partikler i vannmassene i årene 1950–2050. På venstre akse vises utslippsmengden (tykk gul linje) av forurensningen gjennom årene 1950–2002. De rette linjene (blå linjer parallelt med X-aksen nederst i figuren) viser konsentrasjonen i vann som strømmer inn i Grenlandsfjordene fra Farelva respektive Skagerrak.

I **Figur 14b** vises ytterligere et eksempel på hvorledes *DIG*-modellen forutsier hvorledes konsentrasjonen av en dibensofuran i vannmassene utvikles gjennom årene 1950–2002 og videre hvorledes den bør utvikle seg fram til år 2050. I denne simulering er det antatt at forurensningen i bunnsedimentene i Skienselva og sedimentene nær fabrikken fjernes med 98 % i år 2010. Heller ikke etter et slikt rensetiltak kommer konsentrasjonen til å avta ned til det nivået som er målt i omliggende vann i Farelva og Skagerrak.



Figur 14b. DIG-modellens prediksjon av konsentrasjonen (ng/m^3 vann) av dibensofuranen 1,2,3,6,7,8-HxCDF på suspenderte partikler i vannmassene i årene 1950–2050. På venstre aksene vises utslippsmengden (tykk gul linje) av forurensningen i årene 1950–2002. De rette linjene (blå linjer parallelt med X-aksen nederst i figuren) viser konsentrasjonen i vann som strømmer inn i Grenlandsfjordene fra Farelva respektive Skagerrak. I år 2010 har konsentrasjonen av forurensningen i bunnsedimentene i Skienselva (boks H) og de nært magnesiumfabrikken (boks J) avtatt med 98 % for å simulere hvorledes dette påvirker konsentrasjonen i hele Grenlandsfjordssystemet.

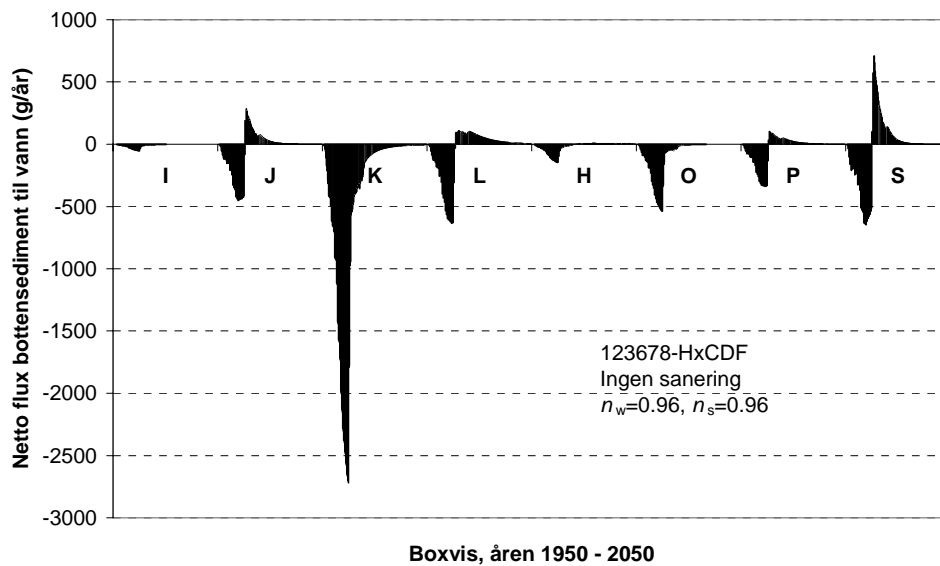
I **Figur 15** vises hvilke strømningsveier dioksinforurensningen forutsies å følge og hvor stor denne transporten er langs de ulike veiene. Det framgår at tilførselen til vannmassene i det ytre fjordområdet (boks M) er størst fra Frierfjorden (nettofluksen fra boksene A og C). Tilsvarende bilder for 1970, 2010, 2020 og 2050 vises på samme måte, dvs. at forurensningsfluksen fra Frierfjorden er det som i hovedsak styrer forurensningens konsentrasjon i vannmassene utenfor Breviksterskelen.



Figur 15. DIG-modellens forutsigelse av omsetningen av dibensofuranen 1,2,3,6,7,8-HxCDF den 9. mai 2000.

I **Figur 16** vises en modellprediksjon av hvorledes nettofluksen av en dibensofuran fra bunnsedimentet til de overliggende vannmassene varierer i perioden 1950–2050. Positive verdier viser altså at nettofluksen er i retning fra sedimentene til vannmassene. Modellen forutsier at sedimentene under dypvannet i Frierfjorden (boks K) nettoakkumulerer forurensning under hele tidsperioden (negative verdier), mens for eksempel sedimentene under grunnere vann (boksene J, L, P og S) begynner å fungere som nettokilder omkring år 1976. Det er dette året da utslippsmengdene fra magnesiumfabrikken ble kraftig redusert for første gang (**Figur 11**, **Figur 14a,b**). De konsentrasjoner som til da ble akkumulert i bunnsedimentene, var altså tilstrekkelig høye til å sørge for at bunnsedimentene under grunne vannområder begynte å tilføre forurensninger til vannmassene med en høyere fluks enn hva de tok imot av forurensninger fra vannmassene.

Tilsammen antyder disse modellsimuleringene at fluksen av PCDD/F til området utenfor Breviksterskelen domineres av transporten fra Frierfjorden. Denne fluksen genereres i sin tur av dagens nettotilførsel fra de forurensede sedimentene som ligger under grunt vann (0–24 m vanddyb). Denne situasjonen kommer til å vedvare selv etter eventuelle saneringstiltak av bunnsedimentet i Skienselva (boks H) og bunnsedimentene utenfor Herøya (boks J). Effekten av slike saneringstiltak forutsies å resultere i en ekstra minskning av konsentrasjonen i vannmassene utenfor Breviksterskelen, utover den naturlige minskningstakten, med 13 % for 2,3,7,8-TCDD, 430 % for 1,2,3,6,7,8-HxCDF og 430 % for OCDF i løpet av årene 2000–50. Disse prognosene sendes videre til den biologiske modelleringen for å bedømme hvilken betydning dette skulle få for konsentrasjonen av forurensningene i sjømat som fanges i dette området.



Figur 16. Nettofluks (g/år) fra bunnsediment til de overliggende vannmassene av dibensofuranen 1,2,3,6,7,8-HxCDF i perioden 1950–2050.

2.3 Leveranser fra dette delprosjektet

Ishaq, R., N.J. Persson, Y. Zebühr, D. Broman and K. Næs, 2004 (in prep). PCN, PCDD/Fs, and planar PCBs in water, sediment and settling particulate matter from the industrial influenced Grenlandsfjords, Norway

Persson, N.J., 2002. The importance of organic carbon and soot carbon for the marine distribution of PCBs and PCDD/Fs. University of Stockholm, Licentiate Theses 2002:1, ISSN 1401-4106.

Persson, N.J., 2003. Models of the distribution of persistent organic pollutants in the marine environment. Doctoral Thesis, Univ. Stockholm, ISBN 91-7265-665-4

Persson, N.J, 2004a (in prep.) Towards an abiotic non steady-state multimedia mass-balance model for PCDD/Fs in the Grenlandsfjords. Manuscript.

Persson, N.J., 2004b. Effects of sediment remediation on the future level of pollution with PCDD/Fs in the Grenlandsfjords – model validation and future simulation. WSP Environmental, Stockholm, Task number 10047630.

Persson, N.J., Ö. Gustafsson, T.D. Bucheli, R. Ishaq, D. Broman and K. Næs, 2002. Soot-carbon influenced distribution of PCDD/Fs in the marine environment of the Grenlandsfjord, Norway. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4968-4974.

Persson, N.J., I.T. Cousins, Ö. Gustafsson, J. Molvær, D. Broman and K. Næs, 2003. A Soot-Carbon Inclusive Multimedia Model for the Fate of PCDD/Fs in the Grenlandsfjords, Norway. *SETAC Europe*, Hamburg, Germany, April 27 - May 1.

Persson, N.J., I.T. Cousins, Ö. Gustafsson, J. Molvær, K. Næs and D. Broman, 2003a. Modelling the fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans outside a large emission point source in the Grenlandsfjords, Norway. Manuscript version as Paper IV in NJ Persson Dr. Thesis 2003, Stockholm University.

Persson, N.J., Ö. Gustafsson, T.D. Bucheli, R. Ishaq, K. Næs and D. Broman, 2003b. Distribution of PCNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway. Submitted *Chemosphere*.

Persson, N.J., T.D. Bucheli, Ö. Gustafsson, D. Broman, K. Næs, R. Ishaq and Y. Zebühr, 2004a. (in press). Testing common sediment–porewater distribution models for their ability to predict dissolved concentrations of POPs in the Grenlandsfjords, Norway. *Chemosphere*.

Persson, N.J., I.T. Cousins, Ö. Gustafsson, J. Molvær, K. Næs and D. Broman, 2004b. Modelling the fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans outside a large emission point source in the Grenlandsfjords, Norway. Manuscript as of 27 Feb.

3. Biologisk modellering

3.1 Angrepsmåte, gjennomføring og hovedresultater

Utslippene av polyklorerte dibenzofuraner (PCDF) og polyklorete dibenso-*p*-dioksiner (PCDD) over en 50-års periode har medført at en fremdeles har relativt store lagre av disse forbindelsene i sediment (Næs 1999), fisk, krepsdyr og skjell i Grenlandsfjordene (Knutzen et al. 2001). Utslippene ble imidlertid kraftig redusert etter at miljøkonsekvensene ble konstatert gjennom overvåkingsprogrammene mot slutten av 1980-tallet. Som en konsekvens av dette, har konsentrasjonen av PCDF/D i miljøet i Grenlandsfjordene gått ned de siste 10 årene (Bjerkeng og Ruus 2002, Næs 1999, Knutzen et al. 2001).

Det har vært et mål at fisk og skalldyr fra fjordområdet skal kunne omsettes og konsumeres uten restriksjoner. Dette er imidlertid ikke oppnådd selv om utslippene nå er sterkt redusert og konsentrasjonene i sjømat betydelig lavere enn tidligere. Opphør av direkteutslippene av dioksiner fra magnesiumfabrikken i april 2002 har sannsynligvis medført en betydelig nedgang av konsentrasjonen av disse forbindelser i vann fra overflatelaget i fjordområdet. Vi antar imidlertid at en konsentrasjonsreduksjon i viktige byttedyr for fisk vil ta lengre tid pga. de lagrene en har av dioksiner i miljøet i fjordområdet.

Kunnskap om hva som er hovedkilden til de nivåer av dioksiner som observeres i fisk er derfor viktig for å kunne forutsi hvor lang tid det vil ta før det kan lettes på kostholdsrestriksjonene i området. Sannsynligvis er matematiske modeller det beste verktøyet for å kunne forutsi fremtidig forurensningsnivå i fisk fra området. Som bakgrunn for å kunne utforme en realistisk modell for de prosessene som leder frem til akkumulering av dioksiner, i fisk trenger en imidlertid ulike typer informasjon som inngangsdata i modellen og for å kalibrere modellen.

Den manglende forståelsen av mekanismene bak de fortsatt høye nivåene av PCDF/D i organismer og eventuelle effekter av slike nivåer i økosystemet i Grenlandsfjordene, var derfor bakgrunnen for at dette forskningsprogrammet ble igangsatt.

Hovedmålene var å fremskaffe nødvendig informasjon, etablere en modell og kvantifisere effekter. I mer detalj ble målene konkretisert til:

- Identifisere næringsnett som leder til utvalgte predatorer med økologisk og/eller økonomisk betydning.
- Kvantifisere opptaksveier for akkumulering av dioksiner i utvalgte arter.
- Etablere modeller som beskriver akkumulering av dioksiner i utvalgte arter.
- Kvantifisere effekter av miljøgiftbelastningen i fjordsystemet på utvalgte arter og livsstadier.

Målene ble søkt nådd gjennom fire delaktiviteter: (1) identifisering av næringsnett, (2) opptak og akkumulering via vann, (3) modellering av bioakkumulering og flyt og (4) effekter av dioksiner.

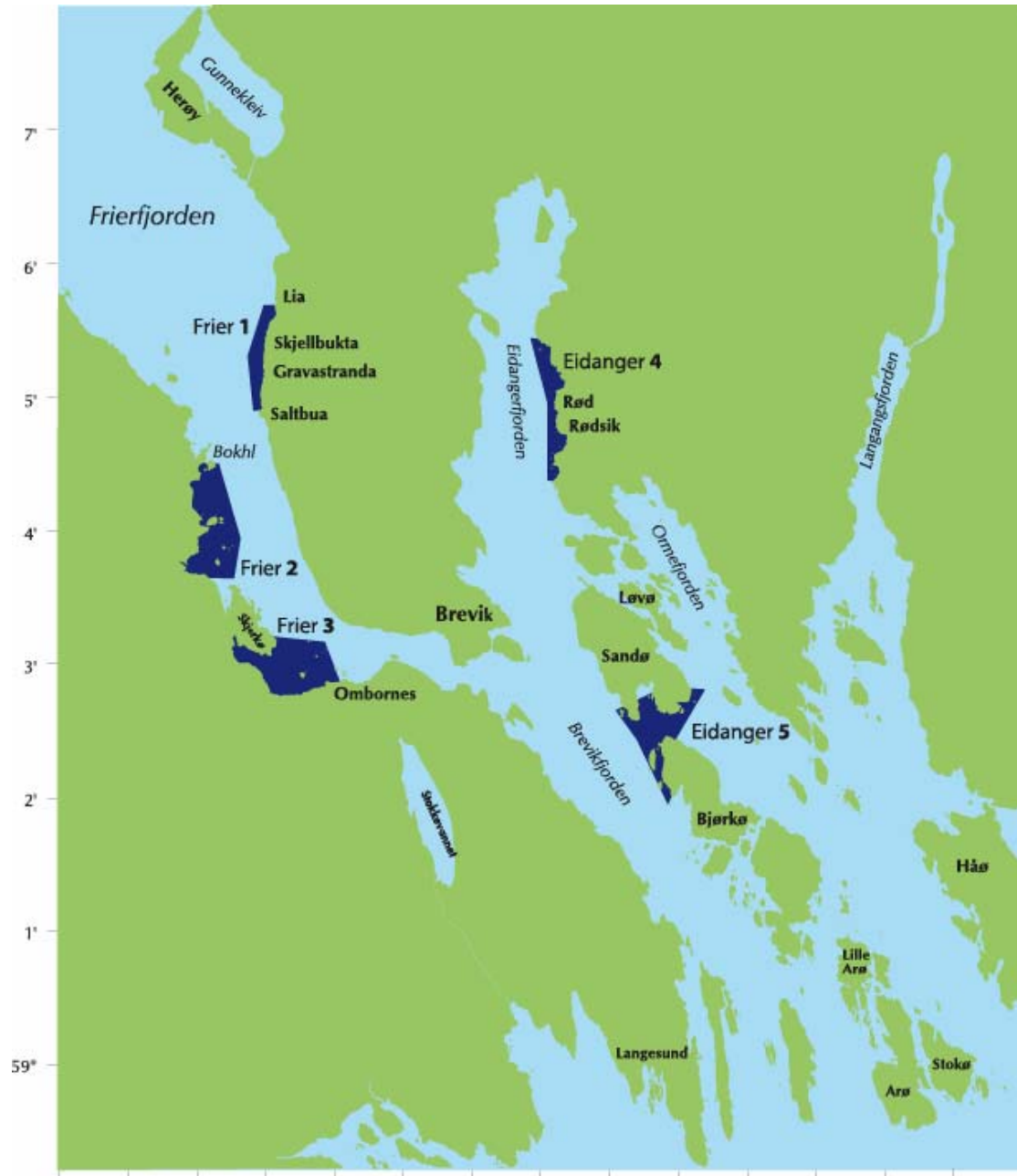
For å sikre tilstrekkelige prøver av fisk og byttedyr var det nødvendig å bruke en rekke ulike passive og aktive redskaper til prøvetaking. Samarbeidstokt, de fleste med deltagelse både fra HI og NIVA, ble gjennomført med FF "G.M. Dannevig". **Tabell 3** og **Figur 17** gir oversikt over prøvetakingsperiodene og -stedene i årene 2000 og 2001.

Tabell 3. Oversikt over prøvetakingsperioder. Prøvetakingen ble gjennomført med Havforskningsinstituttets FF "G.M. Dannevig" som også fungerte som moderfartøy for småbåter.

År	Tidsrom	Oppgaver
2000	3.- 10. april	Innsaml. av mageprøver, vevs- og byttedyrsprøver til analyser av isotoper, biomarkører, dioksinkonsentrasjon etc.
2000	24.- 30. juni	Innsaml. av mageprøver, vevs- og byttedyrsprøver til analyser av isotoper, biomarkører, dioksinkonsentrasjon etc.
2000	26. okt. - 2. nov.	Innsaml. av mageprøver, vevs- og byttedyrsprøver til analyser av isotoper, biomarkører, dioksinkonsentrasjon etc.
2001	20.- 27. januar	Innsaml. av mageprøver, vevs- og byttedyrsprøver til analyser av isotoper, biomarkører, dioksinkonsentrasjon etc.
2001	19.- 26. mai	Mageprøver, biomarkørprøver, supplere byttedyrprøver.
2001	26. aug. – 2. sept.	Mageprøver.

I tillegg ble akkumulering i fisk via vann studert ved et eksponeringsforsøk hvor torsk fra annet område ble holdt i bur i Frierfjorden og fjordområdet utenfor uten tilgang på føde. Forsøkene ble avsluttet 6/3-02, rett før primærutslippene av dioksiner fra magnesiumfabrikken på Herøya opphørte.

Vandring mellom ulike fjordavsnitt vil kunne skape variasjon i fiskens eksponeringsgrad for dioksin. For å kvantifisere graden av slike vandringer mellom Frierfjorden og fjordområdet utenfor er det også blitt gjennomført et merkeforsøk med akustiske merker på torsk.



Figur 17. Områder for innsamling av villfisk.

3.2 Næringsnett og vandring

For å analysere flyt av miljøgifter i næringsnettene, var det behov for betydelig ny kunnskap om områdespesifikk forekomst og fødevalg til fisk o.a. marin makro- og megafauna. Særlig fokus var rettet mot torsk, skrubbe, sjøørret og pelagisk fisk, som representanter for ulike habitater og for arter som direkte eller indirekte benyttes til menneskemat.

3.2.1 Innsamling av fisk og byttedyr

Frierfjorden er en fjord med sterk ferskvannstilførsel og grunn terskel. Grenlandsfjordene har en mengde ulike naturtyper (definert ut fra både topografiske og hydrografiske forhold) og prøvetakingen

skulle søke å dekke de mer typiske av disse. Prioritet ble likevel gitt til relativt grunne lokaliteter, dvs. dyp ned til ca. 20 m. Data og materiale til næringsnettsundersøkelsene ble samlet i 2000 og 2001, og resultatene er beskrevet av Bergstad og Knutsen (2004a).

Det ble valgt ut to hovedområder (Frierfjorden og Eidangerfjorden) for innsamling. Inne i Frierfjorden ble det i hovedsak samlet biologiske prøver på tre lokaliteter, mens prøver ble samlet fra to lokaliteter i Eidangerfjorden (**Figur 17**). I behandlingen av resultatene ble det ikke skilt mellom de 3 lokalitetene i Frierfjorden og de 2 lokalitetene i Eidangerfjorden. Sammenlikning av næringsnett i Frierfjorden og de ytre fjordene, i praksis Eidanger- og Breviksfjorden, var et hovedmål i undersøkelsen. Det ble fokusert på torsk, skrubbe, sjøørret og sild/brisling. I tillegg til disse mållartene av fisk ble det også innsamlet potensielle byttedyr i disse to fjordområdene (**Tabell 4**).

For å sikre tilstrekkelige prøver av de prioriterte fiskeartene og deres sentrale byttedyr, var det nødvendig å bruke en rekke ulike passive og aktive redskaper. Havforskningsinstituttets FF "G.M. Dannevig" opererte pelagisk trål og planktonredskaper, men fungerte også som laboratorieskip hvor prøver fra småbåter som fisket med ruser, garn, line og strandnot ble opparbeidet. Næringsvalg til mållartene ble karakterisert ved gravimetrisk analyse av mageinnhold, og enkle diettmatriser ble konstruert for bruk i den biologiske modelleringen. Det ble også samlet vevsprøver til analyser av trofiske relasjoner basert på forhold mellom stabile C og N isotoper.

3.2.2 Artssammensetning i fiskefangster

Artssammensetningen i den bunnære fiskefaunaen i de to fjordavsnittene var ulik. Hovedforskjellen var at artsrikdommen er langt lavere i Frierfjorden enn i Eidangerfjorden. Dette kan trolig knyttes til forskjellene i vegetasjon og saltholdighet i overflatelagene. I Frierfjorden er det lite makroalgevegetasjon, men store mudderflater og grunne bukter med siv. I brakkvannsområdene forekommer ferskvannsartene side om side med marine fiskearter. Eidangerfjorden har en rik makroalgevegetasjon og rene marine samfunn, også i grunne mudderbukter. I pelagialen er artssammensetningen mer lik i de to fjordområdene, og hovedartene av fisk er sild og brisling. Brisling er ofte tallrik i disse fjordene, men dette var ikke tilfelle i 2000-2001. Trolig er adveksjon av plankton og nekton inn og ut av Frierfjorden en viktig prosess, og ekkoloddregistreringer identifisert med pelagisk trål viste ofte en kontinuerlig konsentrasjon av pelagiske forekomster i kompensasjonsstrømmen fra Breviksfjorden og langt inn i Frierfjorden.

3.2.3 Fødevalg hos fisk basert på mageinnhold

Fødevalget til liten og stor torsk, skrubbe, sjøørret, brisling og sild ble studert ved gravimetrisk analyse av mageinnhold. Hovedresultatene viste:

- De pelagiske artene beitet praktisk talt bare på crustacéplankton (krepsdyrplankton); brisling mest på kopepoder, sild mest på krill.
- Skrubbe hadde i begge fjorder en diett dominert av børstemark og små muslinger, med høyest andel børstemark i Frierfjorden.
- Småtorsk (<30 cm TL) spiste børstemark om våren i begge fjorder, og i Frierfjorden var dette et viktig byttedyr hele året sammen med strandkrabbe og bentiske amfipoder. I Eidangerfjorden var dietten mer varierende, og strandkrabbe var vanligst sammen med amfipoder, eremittkreps og fisk.
- Stor torsk (>30 cm TL) hadde en diett sterkt dominert av strandkrabbe i begge fjorder, supplert med fisk av en rekke ulike arter.
- På tross av stor variasjon i dietten til sjøørret, var det en del forskjeller mellom fjordene. Børstemark var meget viktig i Frierfjorden, men ubetydelig i Eidangerfjorden hvor fisk (sild/brisling og kutlinger) hadde størst andel. Sesongvariasjonen var imidlertid betydelig i begge områder.

3.2.4 Vandring

Målarternene for prosjektet er mobile arter, og vandring mellom ulike fjordavsnitt vil kunne skape variasjon i eksponeringsgrad for dioksin. Særlig aktuelt er vurderinger av vandring over den om lag 25 m grunne terskelen mellom Frierfjorden og de ytre fjordene. Kvantifisering og beskrivelse av migrasjon i et system som Grenlandsfjordene er ingen enkel oppgave, men en del slutninger kan trekkes ut fra ulike typer observasjoner. For torsk ble det gjennomført et merkeforsøk med akustiske merker, men selv dette gav ikke sikre kvantitative data (Knutsen et al. in prep).

Torsk. Bergstad og Knutsen (2000, 2004a) har beskrevet forekomst av torsk i de ulike fjordavsnittene, og generelt er det slik at arten finnes i hele fjordsystemet. Yngelforekomstene er høyere i de ytre fjordene, men selv i Frierfjorden ble det påvist lave antall 0-gruppe torsk i strandnotfangster på ettersommeren. Bergstad og Knutsen (2000) o.a. viste at tidsserien for gjennomsnittsfangst av årsyngel i de årlige strandnotsurveyene (standardisert serie tilbake til 1918) indikerte en markert nedgang i forekomsten på midten av 1960-tallet, faktisk en reduksjon på hele 91 %. Før denne reduksjonen hadde Grenlandsfjordene variable, men høye gjennomsnittsfangster av torsk sammenliknet med Skagerrakkysten forøvrig.

Kjønnsmoden torsk forekom i hele Frierfjorden, og syntes særlig tallrik i januar i ytre del av fjordområdet. Nå hele torskefangsten ble sett under ett, var det et særlig interessant trekk at alderssammensetningen var forskjellig mellom Frierfjorden og Eidangerfjorden. Det er betydelig mer eldre fisk i Frierfjorden. Dette kan være en effekt av lavere beskatning i området med omsetningsforbud, men dersom denne forskjellen skal holde seg stabil over tid, må man samtidig postulere at blandingen mellom forekomstene i ytre og indre fjordområder er relativt begrenset.

På den annen side er det observasjoner som synes å indikere en viss ut- og innvandring over Breviksterskelen. I januar 2001 hadde en høy andel av torsken fanget i Frierfjorden spist dypvannsreke (*Pandalus borealis*). Denne arten er svært tallrik på dypt vann i Eidangerfjorden, men det er usannsynlig at den finnes i Frierfjorden hvor bunnvannet er anoksisk i lange perioder. En mulig forklaring på denne observasjonen var at torsken faktisk hadde vandret ut over terskelen for å beite på dypvannsreke og deretter returnert til Frierfjorden.

I håp om å få mer kvantitative data for inn og utvandring over Breviksterskelen ble det gjennomført et forsøk med merking av torsk med akustiske transpondere. 0-hypotesen var at torsk med TL>50cm fanget i Frierfjorden er stasjonær og ikke vandrer ut over Breviksterskelen. Trettifire torsk ble fanget og satt ut igjen på samme lokalitet i Frierfjorden. Lyttebøyer ble plassert i Breviksstrømmen, Eidanger og Breviksfjorden på en slik måte at fisk som passerte ut over terskelen skulle bli registrert. Arbeidet ble påbegynt i februar 2002 og lyttingen foregikk til august 2003.

Hovedresultatene (basert både på akustiske registreringer og gjenfangster) viste en meget lav grad av utvandring fra Frierfjorden, og dessuten at de få individene som syntes å vandre ut gjerne kom tilbake til Frierfjorden etter kort tid (dager, uker). Kun ett individ hadde med relativt stor grad av sikkerhet vandret ut og ikke kommet tilbake. Flere torsk vandret faktisk innover i fjorden, heller enn ut over Breviksterskelen. Dette kunne fastslås på basis av gjenfangster fra Herøya og sågar Voldsfjorden.

Sjøørret. Det finnes ikke data fra merkeforsøk el. likn. som kan belyse vandring hos sjøørret i Grenlandsfjordene. Arten finnes i hele fjordområdet og på kysten utenfor, men i hvilken grad sjøørret vandrer ut av Frierfjorden er ikke kjent.

Skrubbe. Det er heller ikke data for denne artens vandingsaktivitet i dette området. Det er kjent at skrubben vandrer døgnet mellom ulike dybdestrata, men lange migrasjoner er så vidt vites ikke observert. At Frierfjorden har en egen populasjon av skrubbe er ikke usannsynlig.

Sild og brisling. Sildegyting ble påvist i Frierfjorden i 2001, og dette er trolig stedegen vårgytende sild. I tillegg er det akustiske registreringer som tyder på utveksling mellom Frierfjorden og

forekomster utenfor (Bergstad og Knutsen 2004a). Mye sild kan stå på overvintring i de ytre Grenlandsfjordene (Bergstad og Knutsen 2000, 2004a). Brisling er en typisk art i fjordene på Skagerrakkysten, men tallrikheten varierer sterkt avhengig av rekruttering. Som for sild er det påvist kontinuerlig utbredelse mellom de ytre fjordene og Frierfjorden. At det finnes gyttende brisling i fjorden er ikke usannsynlig, men i tillegg er det mest trolig inndrift av egg og larver fra kysten utenfor.

3.2.5 Fødevalgsanalyser og vandringer basert på isotopforhold i fisk

Rangering basert på $\delta^{15}\text{N}$ (uavhengig av fangststed og tidspunkt) gav følgende rekkefølge: skrubbe<ørret <torsk<småtorsk<sild. De høyere $\delta^{15}\text{N}$ for sild i forhold til torsk tyder ikke på at sild er noe dominerende byttedyr for torsk.

Rangering basert på $\delta^{13}\text{C}$ (uavhengig av fangststed og tidspunkt) gir følgende rekkefølge: sild<ørret<småtorsk<torsk<skrubbe. Torsk og skrubbe hadde ganske like ^{13}C -verdier og dette kan tyde på at de ernærer seg på organismer som har liknende karbonkilde. Sjøørret og sild synes å ha næringsorganismer med ulik karbonkilde.

Det var interessante forskjeller mellom fjordene hva gjaldt C og N isotopforhold for mållartene. Med unntak av sild viste $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ alle hovedfiskeslagene høyere verdier i Eidangerfjorden enn i Frierfjorden. Dette kan tyde på at det er en begrenset utveksling av torsk, skrubbe og sjøørret mellom de to fjordområdene, eller at føden til fisk fra Frierfjorden generelt har lavere $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ -verdier enn tilsvarende i Eidangerfjorden. Forskjell i $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ mellom Eidangerfjorden og Frierfjorden for torsk, skrubbe og sjøørret lå i området 1-2,5 %, mens det for sild lå på henholdsvis -0,03 og -0,21 % for $\delta^{15}\text{N}$ og $\delta^{13}\text{C}$.

3.3 Kjemiske analyser i stedegne organismer fra Grenlandsfjordene

Som bakgrunn for å kunne utforme en realistisk modell for de prosessene som leder frem til akkumulering av dioksiner i fisk trenger en ulike typer informasjon som inngangsdata i modellen og for å kalibrere modellen. Slike data kan være

- Hva fisken spiser i de ulike deler av fjordsystemet (ulike arter av byttedyr, fordeling gjennom året)
- Hvor mye av de ulike byttedyrene spiser fisken
- Konsentrasjonen av dioksiner og andre miljøgifter i de ulike byttedyrene
- Konsentrasjonen av dioksiner og andre miljøgifter i de ulike predatorer
- Fordelingen av de ulike enkeltkomponenter av dioksiner og furaner i fisk og byttedyr
- Hva slags vev dioksiner finnes i (fettinnhold)
- Hvilke trofiske nivå fisk og byttedyr befinner seg på
- Hvordan dioksiner tas opp i fisken og byttedyrene
- Nedbrytning og utskillelse av dioksiner i fisk og byttedyr

I dette kapitlet presenteres noen av de miljøgiftrelaterte data generert fra kjemisk analyse av prøver av fisk og byttedyr innsamlet under tokt med FF "G.M. Dannevig" i 2000 og 2001 (se også Berge et al. 2004a). Resultater fra analyser av mageinnholdet til den innsamlede fisken presenteres i en egen rapport (Bergstad og Knutsen 2004a) og biomarkøranalyser på materialet fra de samme fiskene presenteres også separat. Dataene har vært benyttet i arbeidet med å lage en modell for akkumulering av dioksiner i fisk (Andersen et al. 2004 in prep.) og er også utgangspunkt for en artikkel om dioksiner i næringsnettet i Grenlandsfjordene (Ruus et al. 2004). Byttedyrdataene har også vært bruk til å vurdere betydningen av opptak via føde i forhold til opptak via vannet for torsk i Frierfjorden (Berge et al. 2004b).

3.3.1 Innsamling

Det ble valgt ut to hovedområder (Frierfjorden og Eidangerfjorden) for innsamling av fisk. Det ble fokusert på (målarter) torsk, skrubbe, sjøørret og sild/brisling. Inne i Frierfjorden ble det samlet biologiske prøver på tre lokaliteter, mens prøver ble samlet fra to lokaliteter i Eidangerfjorden (**Figur 17**). I behandlingen av resultatene ble det ikke skilt mellom de 3 lokalitetene i Frierfjorden og de 2 lokalitetene i Eidangerfjorden. I tillegg til målartene av fisk ble det også innsamlet potensielle byttedyr i disse to fjordområdene (**Tabell 4**).

Tabell 4. Innsamlede byttedyr. F=Frierfjorden, E=Eidangerfjorden.

Byttedyrart	Tokt 1 2000		Tokt 2 2000		Tokt 3 2000		Tokt 2 2001	
	F	E	F	E	F	E	F	E
Børstemark ²⁾	*	*	*	*	*	*		
Div. snegl	*						*	
Sandskjell (<i>Mya sp.</i>)								*
Hestereke (<i>Crangon crangon</i>)	*	*	*	*				
Krill (<i>Meganyctiphanes norvegica</i>)				*		*		
Mysider					*	*		
Stankelbeinkrabbe (<i>Macropodia rostrata</i>)								*
Strandkrabbe (<i>Carcinus maenas</i>)	*	*		*	*	*		
Strandreke (<i>Palaemon spp.</i>)		*						
Zooplankton	*	*			*	*		
Amfipoder ¹⁾	*		*		*	*		*
Slangestjerner					*			
Bergkutling (<i>Pomatoschistus pictus</i>)		*						
Bergnebb (<i>Ctenolabrus rupestris</i>)	*							
Seiyngel (<i>Pollachius virens</i>)	*							
Sild (<i>Clupea harengus</i>)			*	*		*		
Skrubbeyngel (<i>Platichthys flesus</i>)	*							
Stingsild (<i>Gasterosteus aculeatus</i>)		*						
Svartkutling (<i>Gobius niger</i>)		*						
Tangkutling (<i>Gobiusculus flavescens</i>)		*				*		
Glasskutling (<i>Aphya minuta</i>)	*	*		*		*		
Torsk 0-gr (<i>Gadus morhua</i>)	*	*						
Hvitting 0-gr (<i>Merlangius merlangus</i>)	*	*						
Sandkutling (<i>Pomatochistus minutus</i>)	*	*		*		*		

¹⁾ Syv individer ble tatt ut til identifisering. Følgende arter ble identifisert: *Gammarus zaddachi*, *Gammarus locusta*, *Hyale nilssoni*. Av syv individer var 5 *G. zaddachi*.

²⁾ Kun noen få individer ble bestemt - disse var *Nereis diversicolor*. En antar at dette var den mest dominerende arten i alle børstemarkprøvene.

Det innsamlede materialet av ulike arter ble analysert for mageinnhold (kun for de fire målartene av fisk), dioksiner, plassering i næringskjeden (uttrykt som $\delta^{15}\text{N}$), karbonkilde (uttrykt som $\delta^{13}\text{C}$), fettinnhold og biomarkører (biokjemiske komponenter i fisken som kan skyldes eksponering av miljøgifter). I tillegg til "dioksin"-analysene ble det også gjennomført analyse av non-orto PCB og polyklorerte naftalener i utvalgte prøver.

I dette kapitlet presenteres utvalgte data for analyse av PCDF/PCDD, fettinnhold samt bestemmelse av trofisk nivå ($\delta^{15}\text{N}$) for villfisk og byttedyr fra Frierfjorden og Breviksfjorden. Analysene av PCDF/PCDD, non-orto PCB og polyklorerte naftalener ble utført av NILU. Analyse av fett ble utført

av NIVA, NILU og det tidligere Fiskeridirektoratets ernæringsinstitutt, mens analyse av $\delta^{15}\text{N}$ og $\delta^{13}\text{C}$ ble utført av IFE.

3.3.2 Trofisk nivå basert på $\delta^{15}\text{N}$

For å få en indikasjon på fisken og byttedyrenes plass i næringskjeden ble det analysert på naturlig forekommende isotoper av nitrogen (^{15}N og ^{14}N) for beregning av $\delta^{15}\text{N}$ (‰) = $[(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{prøve}} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}] - 1] \times 1000$. Det er allment akseptert at $\delta^{15}\text{N}$ øker 3-4 ‰ for hvert trofisk nivå og kan derfor brukes til å kartlegge posisjon i en næringskjede (trofiske relasjoner).

Alle hovedfiskeartene med unntak av sild, hadde høyere $\delta^{15}\text{N}$ -verdier i Eidangerfjorden enn i Frierfjorden (**Tabell 5**). Dette kan tyde på at føden til fisk fra Frierfjorden generelt har lavere $\delta^{15}\text{N}$ -verdier (lavere trofisk nivå) enn tilsvarende i Eidangerfjorden. Resultatene tyder også på at en har en begrenset utveksling av torsk, skrubbe og sjøørret mellom de to fjordområdene. Merkeforsøk med torsk synes også å indikere dette (se kapittel 3.2.4 og Knutsen et al. 2004).

Hovedtrenden i dataene for $\delta^{15}\text{N}$ i sediment, detritus, alger og byttedyr tyder på økende verdier i følgende rekkefølge: Sediment/detritus, alger, små evertebrater, småfisk. For evertebrater var det noe høyere verdier av både $\delta^{15}\text{N}$ i Eidangerfjorden enn i Frierfjorden. Antar man at torsk, skrubbe, og sjøørret i hovedsak spiser evertebrater kan dette være en medvirkende forklaring på at fiskeartene med unntak av sild hadde høyere verdier for $\delta^{15}\text{N}$ i Eidangerfjorden enn i Frierfjorden.

Tabell 5. Gjennomsnittlig $\delta^{15}\text{N}$ for fisk innsamlet i Eidangerfjorden (E) og Frierfjorden (F) i april og juni 2000 og i januar 2001. Grønnfarge indikerer høyere verdier i Eidangerfjorden enn i Frierfjorden og blå det motsatte.

Fiskeslag/sted	apr.00	jun.00	jan.01	Mean
Småtorsk, E	12,53	12,18	13,08	12,60
Småtorsk, F	10,70	9,38	12,94	11,01
Stor torsk, E	13,10	13,82	13,54	13,49
Stor torsk, F	11,28	10,56	13,10	11,65
Sild, E		12,70	13,94	13,32
Sild, F		12,96	13,74	13,35
Skrubbe, E	10,46	10,48	10,74	10,56
Skrubbe, F	7,83	8,88	9,10	8,60
Sjøørret, E	13,40	11,51	11,42	12,11
Sjøørret, F	11,32	10,30	7,42	9,68

3.3.3 PCDF og PCDD i fisk

I all fisk dominerte PCDF fremfor PCDD. Det var gjennomgående høyere konsentrasjoner i fisk fra Frierfjorden enn fra Eidangerfjorden. Forskjell i konsentrasjon mellom de to fjordområdene var imidlertid relativ liten. Hos torsk utgjorde konsentrasjonen i fisk fra Eidangerfjorden, uttrykt som toksisitetsekvivalenter (dvs. den konsentrasjon av 2,3,7,8-TCDD som skal til for å gi samme giftighet som i prøven) ca. 30-75% av det som ble observert i torsk fra Frierfjorden (**Tabell 6**). For skrubbe, ørret, brisling og sild var tilsvarende tall 20-106 %, 36 %, 49 % og 18 %.

Tabell 6. Samlede mengder dibenso-p-dioksiner (PCDD) og dibensofuraner (PCDF) i torsk fra Frierfjorden (F) og Eidangerfjorden (E). Mengden dioksiner og furaner er også omregnet til toksisitetsekvivalenter (TE) basert på WHO's modell for giftighet for fisk (Van den Berg et al. 1998). Prosentinnholdet i fisk fra Eidangerfjorden i forhold til Frierfjorden (% E/F) er også angitt.

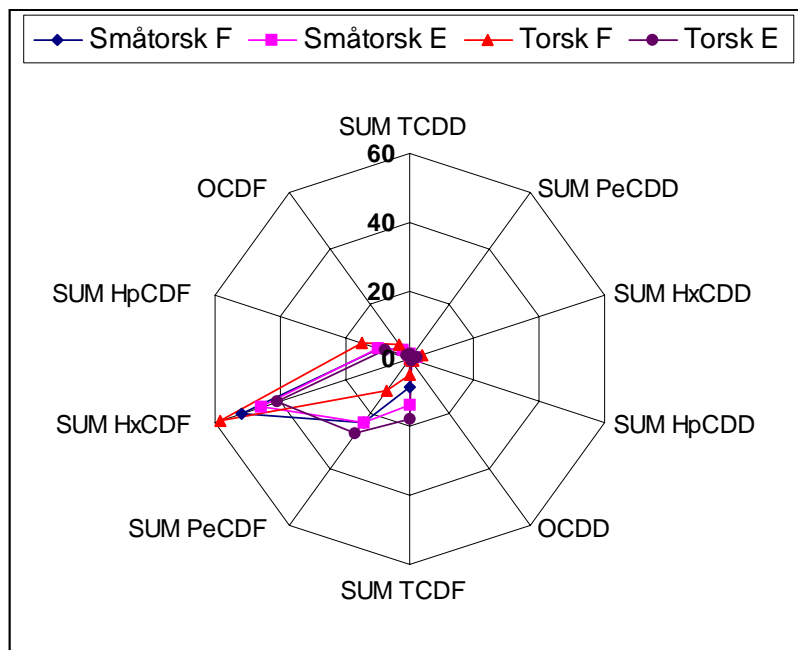
A:

Fiskeslag (fjordområde)	Prøve-type:	SUM PCDD	SUM PCDF	SUM PCDF/PCDD	TE PCDD	TE PCDF	TE PCDD/F
Småtorsk (F)	Lever	303,3	7561,6	7864,9	77,7	534,0	611,7
Småtorsk (E)	Lever	152,9	2933,4	3086,3	50,7	237,2	288,0
% E/F		50,4	38,8	39,2	65,2	44,4	47,1
Torsk (F)	Lever	279,1	4063,3	4342,4	52,4	310,6	363,1
Torsk (E)	Lever	76,8	1439,6	1516,5	31,3	112,2	143,5
% E/F		27,5	35,4	34,9	59,7	36,1	39,5

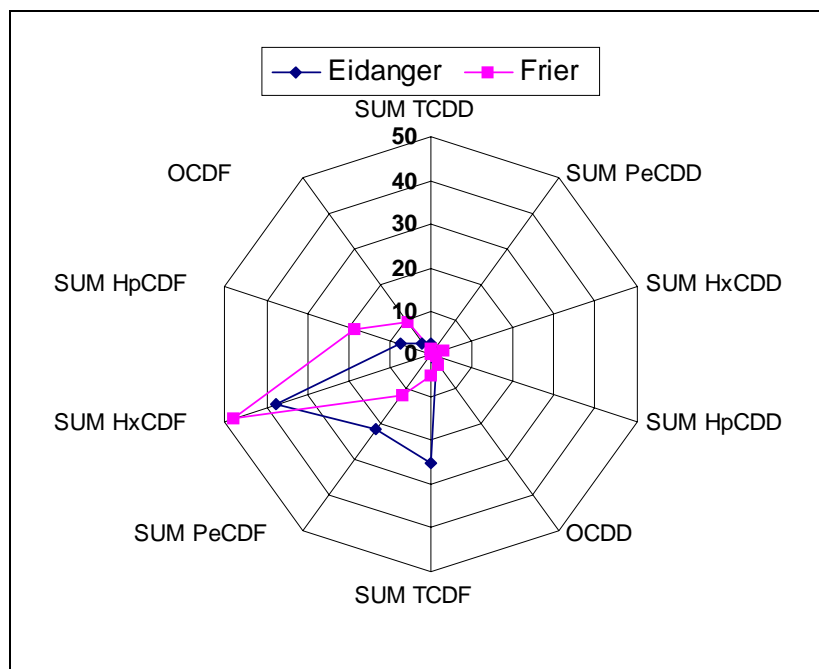
B:

Fiskeslag (fjordområde)	Prøve-type:	SUM PCDD	SUM PCDF	SUM PCDD/PCDF	TE PCDD	TE PCDF	TE PCDD/F
Torsk (F)	Oppmalt hel fisk	8,8	99,1	107,9	1,6	6,5	8,0
Torsk (E)	Oppmalt hel fisk	2,8	44,7	47,5	1,2	3,0	4,2
% E/F		31,3	45,1	44,0	74,7	46,6	52,2

PCDF med 6 kloratomer (heksafuraner) synes å være den dominerende gruppe forbindelser i lever av torsk (**Figur 18** og **Figur 19**) og ørret fra begge fjordområder. I lever av skrubbe fra Frierfjorden dominerte også heksafuranene. I lever av skrubbe fra Eidangerfjorden var det imidlertid også et sterkt innslag av PCDF med fem kloratomer (pentaforaner) sammen med heksaforbindelsene. Oppmalt skrubbe inneholdt også en betydelig andel PCDF med fire kloratomer (tetraforaner). I filét av brisling dominerte pentaforanene sammen med heksafuranene. I lever av sild fra Eidangerfjorden dominerte den fullklorerte forbindelsen OCDF (med 8 kloratomer) mens heksaforbindelsene dominerte i lever fra sild fanget i Frierfjorden.



Figur 18. Prosenvis fordeling av homologe grupper (forbindelser med samme antall kloratomer) av polyklorerte dibenzofuraner (PCDF) polyklorete dibenso-*p*-dioksiner (PCDD) i lever av småtorsk og torsk fra Frierfjorden (F) og Eidangerfjorden (E). Sum TCDD= sum av PCDD med 4 kloratomer, SumPeCDD= sum av PCDD med 5 kloratomer, SumHxCDD= sum av PCDD med 6 kloratomer, SumHpCDD= sum av PCDD med 7 kloratomer, OCDD=PCDD med 8 kloratomer, Sum TCDF= sum av PCDF med 4 kloratomer, SumPeCDF= sum av PCDF med 5 kloratomer, SumHxCDF= sum av PCDF med 6 kloratomer, SumHpCDF= sum av PCDF med 7 kloratomer, OCDF=PCDF med 8 kloratomer.



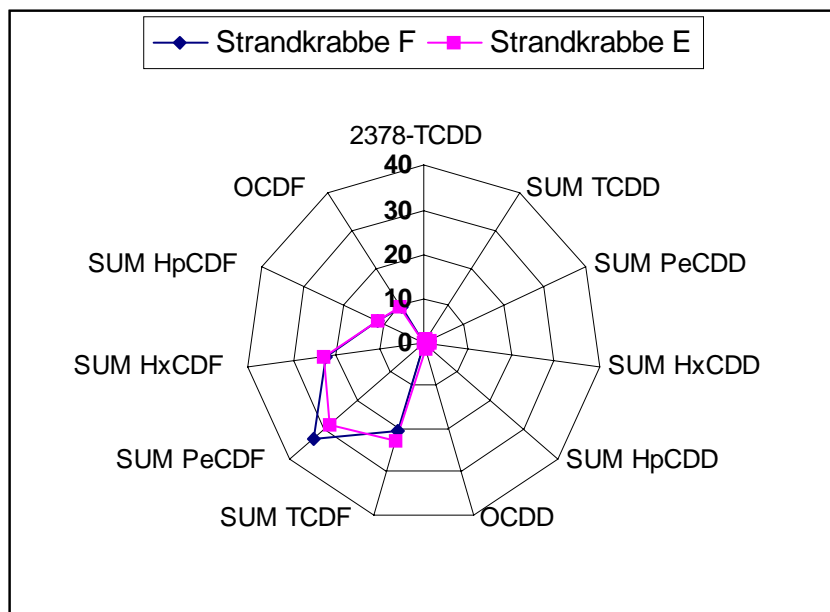
Figur 19. Prosenvis fordeling av homologe grupper av PCDF/PCDD i hel oppmalt torsk fra Frierfjorden (F) og Eidangerfjorden (E). Tegnforklaring ses i **Figur 18**.

3.3.4 PCDF og PCDD i byttedyr

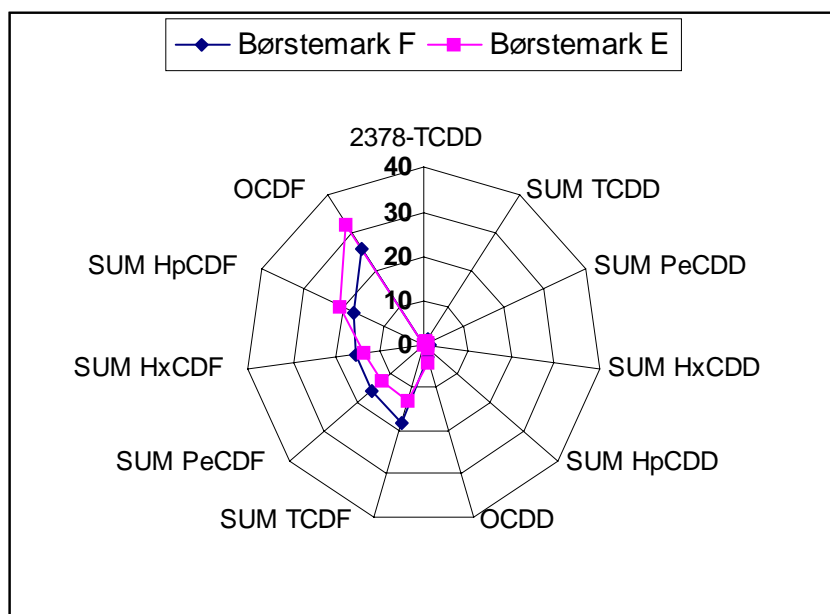
På tilsvarende måte som i hovedpredatorene, dominerte dibensofuranene i potensielle byttedyr. Det var generelt høyere konsentrasjoner i byttedyr fra Frierfjorden enn i Eidangerfjorden (**Tabell 7**). For enkelte organismegrupper som børstemark var imidlertid forskjellen svært liten. De høyeste konsentrasjonene ble funnet i krepsdyr, mens børstemark hadde lavere konsentrasjoner. I strandkrabbe dominerte dibensofuraner med fem kloratomer (pentafuranene) (**Figur 20**). I børstemark (*Nereis diversicolor*) derimot dominerte den fullklorerte (8 kloratomer) OCDF (**Figur 21**), sannsynligvis som en konsekvens av nær kontakt med sedimentene hvor denne forbindelsen er dominerende. I amfipodene fra Eidangerfjorden dominerte dibensofuraner med 4 kloratomer (tetrafuranene) mens ingen av de homologe gruppene (grupper av forbindelser med samme antall kloratomer) av furaner dominerte spesielt i amfipoder fra Frierfjorden.

Tabell 7. Konsentrasjonen av dioksiner og furaner i noen potensielle byttedyr for fisk innfanget fra Frierfjorden og Eidangerfjorden. Mengden dioksiner og furaner er oppgitt som toksisitetsekvivalenter (TE) beregnet på grunnlag av WHO's modell for giftighet for fisk (Van den Berg et al. 1998).

Organisme-gruppe	Fjord-område	TE dioksin+furan (pg/g v.v.)
Sandskjell	Eidanger	2,2
Sandkutling	Eidanger	5,5
Plankton	Eidanger	6,6
Børstemark	Eidanger	9,0
Børstemark	Frier	9,6
Strandkrabbe	Eidanger	12,7
Hestereke	Eidanger	13,6
Amfipoder	Eidanger	14,5
Strandkrabbe	Frier	23,7
Amfipoder	Frier	43,2
Hestereke	Frier	83,3



Figur 20. Prosentvis fordeling av homologe grupper av PCDF/PCDD i strandkrabbe fra Frierfjorden(F) og Eidangerfjorden (E). Tegnforklaring ses i **Figur 18**.



Figur 21. Prosentvis fordeling av homologe grupper av PCDF/PCDD i børstemark fra Frierfjorden (F) og Eidangerfjorden (E). Tegnforklaring ses i **Figur 18**.

3.3.5 Fettinnhold

Innholdet av dioksiner er ofte høyere i vev/organismer med et høyt fettinnhold enn vev/organismer med et lavt fettinnhold. Eksempelvis er konsentrasjonen av dioksiner (Sum PCDF/PCDD) i lever av torsk fra Frierfjorden (fettinnhold ca. 25 %) ca. 40 ganger høyere enn i hel oppmalt torsk (fettinnhold ca. 1 %) fra samme område (**Figur 19**). Siden dioksinkonsentrasjonen i stor grad styres av fettinnholdet er det viktig at slike data er tilgjengelige når en skal gjøre vurderinger relatert til

dioksininnhold i organismer. Det ble observert en tendens til noe høyere fettinnhold i fisk fra Frierfjorden enn i Eidangerfjorden (**Tabell 8**) uten at en har noen klar formening om årsaken til dette.

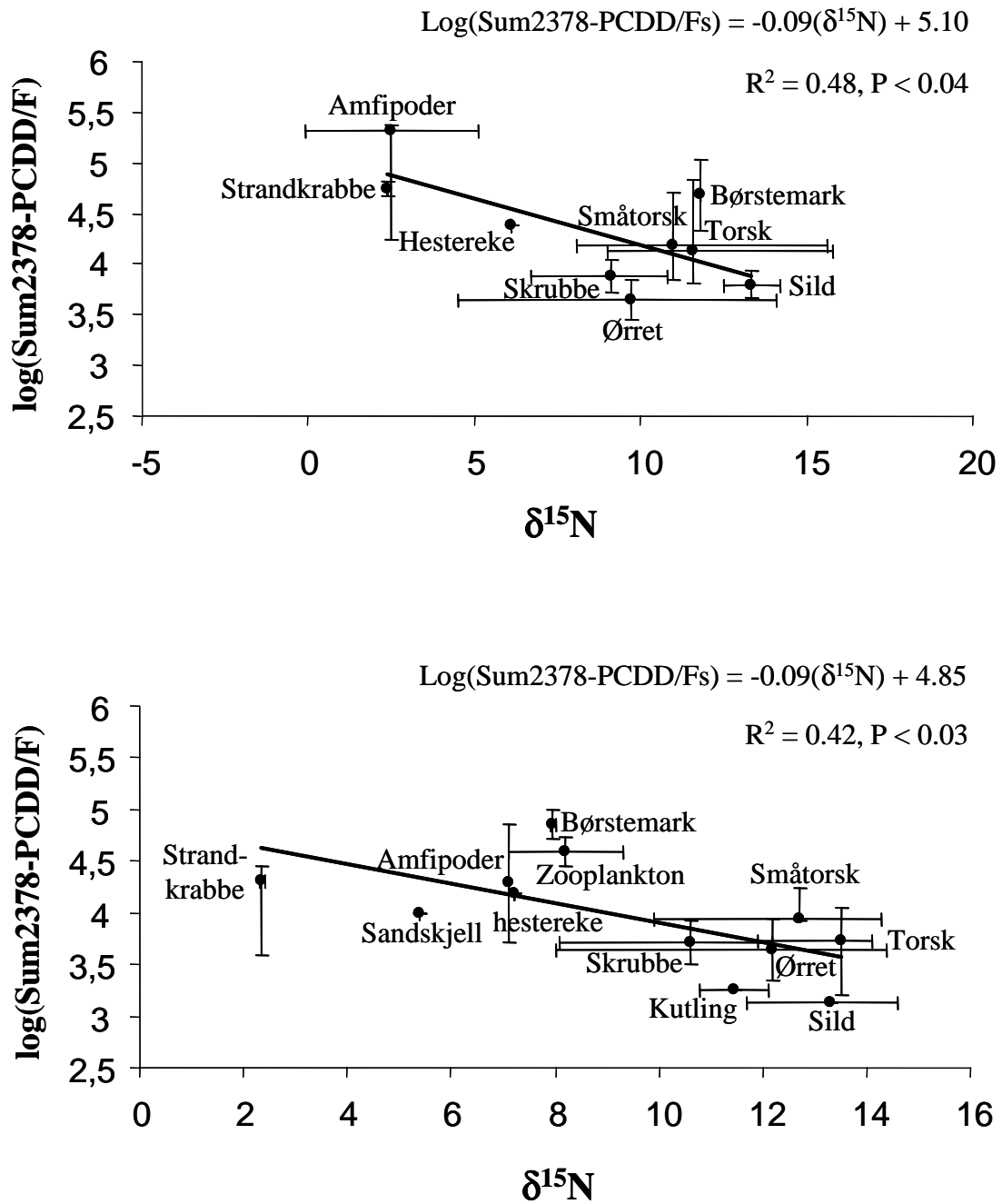
Det gjennomsnittlige fettinnholdet i byttedyr varierte fra ca. 0,6 % i børstemark (*Nereis diversicolor*) fra Eidangerfjorden til 2,44 % i hestereke (*Crangon crangon*) fra Frierfjorden. For fettinnhold i samme art/gruppe av byttedyr ble ingen systematiske forskjeller mellom de to fjordavsnittene observert.

Tabell 8. Gjennomsnittlig fettinnhold (%) i lever av torsk, skrubbe, ørret og sild samt filét av brisling fra Eidangerfjorden (E) og Frierfjorden (F). Prøvene som er analysert er de samme som er analysert for PCDF/PCDD.

Art/fjordområde	% fett
Brisling E (filét)	15,0
Brisling F (filét)	29,2
Sild E	6,4
Sild F	7,09
Skrubbe E	17,0
Skrubbe F	25,5
Småtorsk E	27,3
Småtorsk F	37,8
Torsk E	23,9
Torsk F	25
Ørret E	4,9
Ørret F	7,0

3.3.6 Sammenheng mellom trofisk nivå og ”dioksin”-konsentrasjon

Mange undersøkelser tyder på at klororganiske forbindelser akkumuleres i høyere konsentrasjoner hos dyr på toppen av næringskjeden enn i dyr som er lavere på næringskjeden. En slik oppkonsentrering kalles biomagnifisering og innebærer en fare, spesielt for de organismer som befinner seg på de høyere nivåer i næringskjeden. Resultatene fra vår undersøkelser i Grenlandsfjorden (**Figur 22**) tyder på at en har en negativ korrelasjon mellom trofisk nivå og dioksininnhold og dermed at en ikke har noen slik biomagnifisering. Resultatene er atypiske sammenliknet med undersøkelser av andre klororganiske forbindelser (eksempelvis PCB og DDT; Ruus et al. 2002). Lignende resultater er imidlertid observert i forbindelse med undersøkelser i Østerjøen i en tilsvarende næringskjede (Broman et al. 1992). Sannsynligvis er disse funnene et resultat av at opptaket av dioksiner i organismer ikke er like effektivt som for andre fettløselige forbindelser. Dette skyldes til dels den ekstreme fettløseligheten (treg transport gjennom vannholdige media, f.eks. i tarm) og dels størrelsen på molekylene, særlig for de høyest klorerte (lav membranpermeabilitet, se Ruus et al. in prep). Populært kan det sies at dioksinene ”siles” gjennom næringsnettet, slik at det blir lavere konsentrasjoner høyere i næringskjeden, særlig av de høyest klorerte forbindelsene.



Figur 22. Konsentrasjonen av sum 2,3,7,8 PCDD/F (lipid normalisert) i ulike fisk og byttedyr fra Frierfjorden (øverst) og Eidangerfjorden (nederst). Min – max verdier er angitt ("error bars").

3.3.7 Avsluttende kommentarer

I dette kapitlet er det kun gitt et utvalg av noen av resultatene fra materialet som ble innsamlet i 2000 og 2001 og det henvises til datarapporten (Berge et al. 2004a) for en full oversikt. For en oversikt over historiske data i fjordsystemet henvises det til den generelle overvåkingen som er blitt gjort i fjordsystemet i en årrekke.

Styrken til datamaterialet ligger vesenlig i at det er fokusert på miljøgiftinnholdet i organismer (byttedyr) som tidligere ikke er analysert (Berge et al. 2004a). Sammen med undersøkelsene av mageinnhold til fisk har disse gjort det mulig å utvikle en modell for akkumulering av dioksiner i fisk (Andersen et al. 2004 in prep.), som kan bli et nyttig verktøy i forvaltningen av fjordsystemet.

Det må presiseres at resultater fra matematiske modeller ikke alene er tilstrekkelig i forvaltningen av et fjordsystem. En viss overvåking må i tillegg foretas for blant annet å kunne verifisere de prediksjoner som modellen gir.

3.4 Burforsøk med torsk i Frierfjorden og Breviksfjorden.

Her rapporteres forsøk med utsetting av torsk Grenlandsfjordene med tanke på å avklare i hvilken grad fisken akkumulerer PCDF og PCDD fra vannet direkte. Dersom akkumulering av PCDF/D via gjeller er viktig i Grenlandsfjordene, vil konsentrasjonen i utplassert fisk som ikke blir føret, øke vesentlig i forsøksperioden. Hvis konsentrasjonen ikke øker, kan dette tyde på at opptak via byttedyr er den viktigste kilden.

3.4.1 Hovedveier for opptak av fremmedstoffer i fisk

Det er to hovedveier for opptak av fremmedstoffer i akvatiske organismer som fisk. Disse er inntak via føde og inntak via vannet som omgir fisken. I begge tilfeller må imidlertid opptaket skje fra en vannlig fase gjennom en cellemembran og inn i det aktuelle vev. For opptak i fisk kan en forenklet si at fisken har en ytre overflate som i hovedsak utgjøres av gjellene og en indre overflate som utgjøres av tarmen. Det er over disse overflater at opptak (og utskillelse) av eventuelle fremmedstoffer skjer.

Opptak over gjellene påvirkes blant annet av konsentrasjonen i vannet, ventilasjonsfrekvens (reguleres blant annet av temperatur og fiskens aktivitetsnivå) og forbindelsens fettløselighet (målt som oktanol/vann-fordelingskoeffisient, K_{ow}). Opptak via føde er avhengig av mengde spist, konsentrasjonen i maten og opptaks-effektiviteten i tarmen (dvs. den andelen av det som spises som tas opp fra tarmen). Konsentrasjonen som måles i vevet til en fisk er også et resultat av i hvilken grad akkumulerte fremmedstoffer brytes ned og skilles ut (se Andersen et al. 2004 in prep.).

Det har vært delte meninger om den relative betydningen av opptak via vann og føde. Nyere undersøkelser kan tyde på at forholdet mellom konsentrasjon i føde og vann (C_d/C_w) samt $\log K_{ow}$ er styrende for hvilke av opptaksveiene som er viktigst for forbindelser som er lite vannløslige (Qiao et al. 2000). En økning av C_d/C_w -forholdet og $\log K_{ow}$ vil begge begunstige opptak via føde. Ved forsøk og modellering fant Qiao et al. (2000) at bidraget fra føde og vann utgjorde hver ca. 50 % når forholdet mellom konsentrasjon i føde og vann var ca. 10^5 . De er også beregnet at opptak via vann dominerte for forbindelser med $\log K_{ow}$ -verdier opp til 5, men at opptak via føde dominerte ved $\log K_{ow}$ verdier på 7.5.

$\log K_{ow}$ for PCDF/PCDD varierer fra 6,5-8,75 og skulle derfor i utgangspunktet ligge i et område som begunstiger opptak via føde. Tidligere eksperimentelle undersøkelser tyder også på dette (Berge og Knutzen 1991).

Konsentrasjonen av PCDF/PCDD i vann fra Frierfjorden ble beregnet/målt i andre deler av dette prosjektet. En har også analysert PCDF/PCDD i potensielle byttedyr for fisk fra fjordsystemet (Berge et al. 2004a) slik at en kan beregne forholdet mellom konsentrasjon i fiskens diett i forhold til i vannet.

Ut fra modellen til Qiao et al. (2000) skulle det derfor på teoretisk grunnlag være mulig å si noe om hva som er den mest sannsynlige opptaksvei for PCDF/PCDD i Grenlandsfjordene. Dette forutsetter imidlertid at en har tilgang til realistiske verdier for konsentrasjonen av PCDF/PCDD i vannet. Problemet er imidlertid at PCDF/PCDD er ekstremt lite vannløslig og har en tendens til å feste seg på partikler av ulike typer (eksempelvis sot) som måtte befinne seg i vannet. Dette betyr at den virkelige løste fraksjonen, som antas å være av størst betydning for opptak, er langt mindre enn det totalkonsentrasjonen i en vannprøve tilsier.

For å kunne teste ut opptak av dioksiner i fisk fra Frierfjordområdet under de rådende forhold der, har vi gjennomført forsøk med utplassering av torsk i bur i fjordsystemet. Dersom opptak av PCDF/PCDD via gjeller er viktig, skulle konsentrasjonen i utplassert fisk som ikke blir føret, øke vesentlig i forsøksperioden. Hvis konsentrasjonen derimot ikke øker, kan dette tyde på at opptak via føde er den viktigste kilden til PCDF/PCDD i torsk.

3.4.2 Forsøksoppsett

Torsk ble plassert ut i bur på ca. 10 m dyp (ca. 10 m over bunnen slik at direkte kontakt med bunnen og eventuelt opptak fra forurensede sedimenter skulle unngås) på 3 stasjoner i Grenlandsfjordene. Stasjonenes betegnelse (og omtrentlig avstand fra Herøya) er: Kastebukta (5 km), Kalvsundet (13 km) og lille Arøya (16 km) (se **Figur 23**). Forsøkene startet 22/1-02 og ble avsluttet 6/3-02, rett før primærutslippene av dioksiner fra magnesiumfabrikken opphørte.

For å få et mål for PCDF/PCDD-eksponering som fisken var utsatt for via vannet, ble det inne i hvert fiskebur plassert passive prøvetagere, såkalte SPMDer (Semi Permeable Membran Devices) som inneholder en fettliknende substans (triolein) som kan akkumulere lite vannløslige forbindelser når disse finnes i vannet. Passive prøvetagere ble også plassert ut nærmere Herøya ved Frednesbru og Norrøna (se **Figur 23**) (resultater fra sistnevnte stasjon omtales ikke nærmere her). 22-23 fisk ble satt ut i hvert bur. En kontrollgruppe med fisk ble slaktet ved forsøkets begynnelse for bestemmelse av fiskens utgangsinhold av PCDF/PCDD.

Av i alt 67 fisk (gjennomsnittlig lengde og vekt: 36 cm og 440g) som ble satt ut, døde 2, altså en dødelighet på ca. 3 %. Dette tyder på at fisken har hatt akseptable levetilstander i forsøksperioden.



Figur 23. Kart som viser lokalitetene der det ble utplassert bur med torsk og SPMD (markert med en firkant) og kun SPMDer (markert med sirkel).

Ved avslutning av forsøket ble fisken veid, lengdemålt, kjønnsbestemt og prøver av blod, galle og lever ble tatt ut og lagret for senere analyse av biomarkører. Den resterende del av fisken ble lagret individuelt og frosset i påvente av uttak av prøver for dioksinanalyse.

Det var i alt 4 grupper med fisk som skulle analyseres for dioksiner. Disse var: kontroll-fisk og fisk utsatt i henholdsvis Kastebukta, Kalvsundet og ved lille Arøya (omtales videre i teksten som Arøya). Fra hver gruppe fisk ble det analysert 3 blandprøver fra 5 torsk. Hver blandprøve ble laget slik at den skulle representere det samme som å analysere en blandprøve bestående av 5 oppmalte hele fisk.

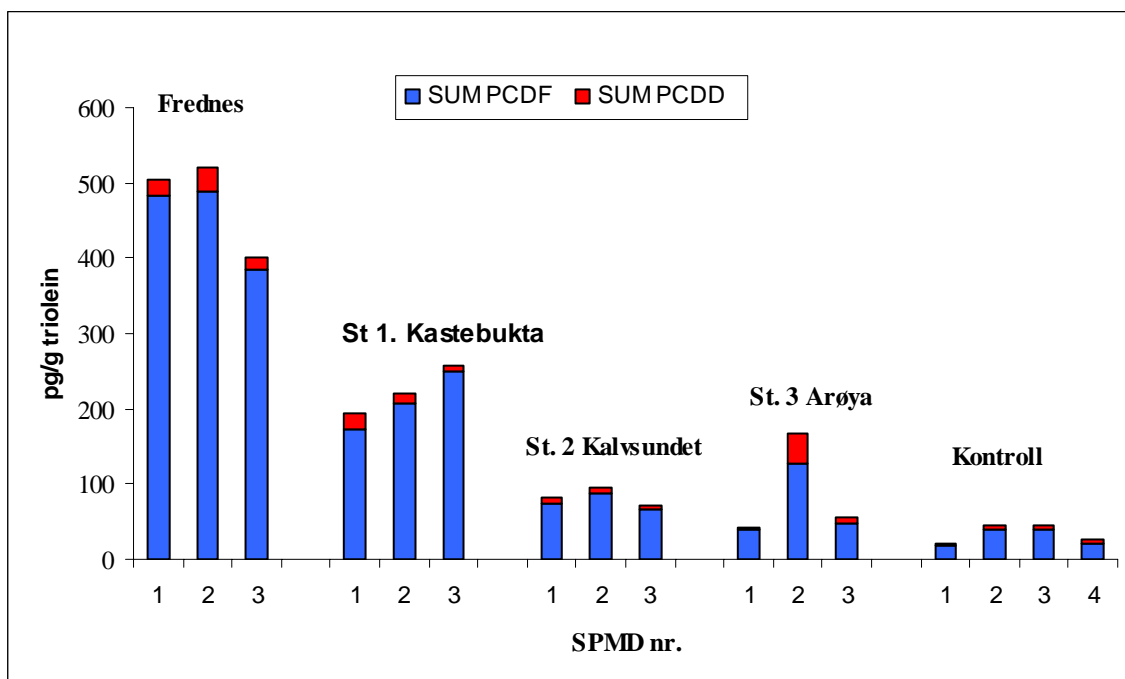
Tre SPMDer fra hver lokalitet ble også analysert. I tillegg ble det analysert 1 feltkontroll (luftkontroll) fra hver lokalitet. Ved å sammenligne konsentrasjonen i SPMDer fra de ulike stasjonene får en et relativt mål for den eksponeringen fisken har vært utsatt for.

3.4.3 Resultater fra eksponeringsmålinger

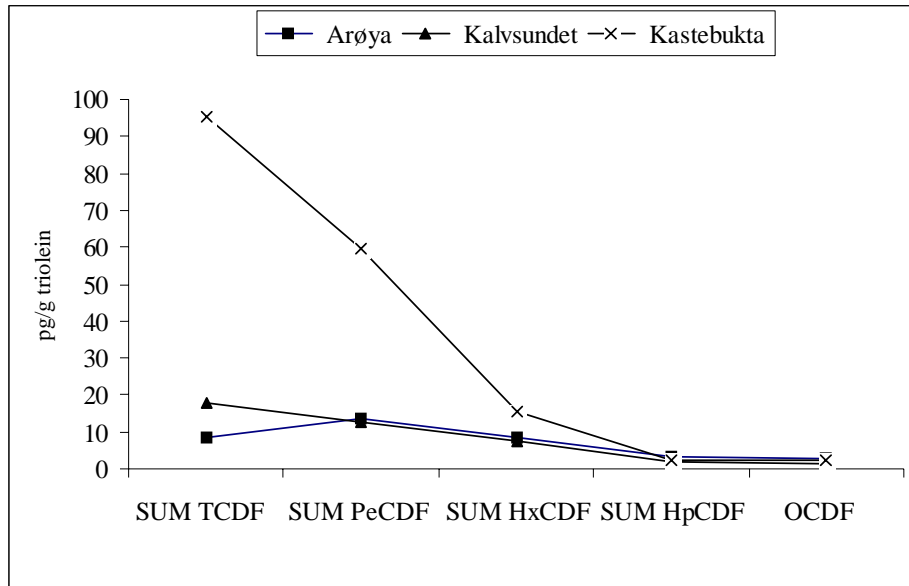
Akkumulering i SPMD

Alle resultater tyder på at det i hovedsak var liten eller ingen akkumulering av PCDD i SPMDene, mens en hadde en signifikant akkumulering av PCDF (se **Figur 24** og **Figur 25**). Dette er i tråd med at utslippene fra magnesiumfabrikken på Herøya har vært dominert av furaner. Akkumuleringen av PCDF var klart størst i SPMDer utsatt i Kastebukta i Frierfjorden og lavere på de to stasjonene lenger ute i fjordsystemet. Et signifikant opptak på en eller flere stasjoner ble observert blant de lavklorerte furanene, men ikke for de høyklorerte (hepta forbindelsene og OCDF) (**Figur 25**). De forbindelsene som dominerte i SPMDene, var ikke de samme som dominerte i utslippet (dvs. OCDF og heptaforbindelsene). Dette skyldes sannsynligvis at de ulike enkeltforbindelser har forskjellig opptaksrate.

Ut fra konsentrasjonene som ble observert i SPMDene, kan en også, dersom en har de rette konstanter til å sette inn i beregningsverktøyet, få et estimat for de reelle konsentrasjoner som torsken har vært utsatt for (se Berge et al. 2004b). Resultatene av disse bergninger er imidlertid meget usikre og overestimerer sannsynligvis vannkonsentrasjonen (Berge et al 2004b). Vi har derfor kun benyttet konsentrasjonsmålinger som er foretatt i et nærliggende område for å kunne beregne C_d/C_w -forhold.



Figur 24. Konsentrasjon av furaner (sum PCDF) og dioksiner (sumPCDD) i SPMDer (3 paralleller for hver stasjon) utsatt i Grenlandsfjordene. Resultatene fra luftkontrollene er også vist. Burforsøk med torsk ble gjennomført på stasjonene Kastebukta, Kalvsundet og Arøya.

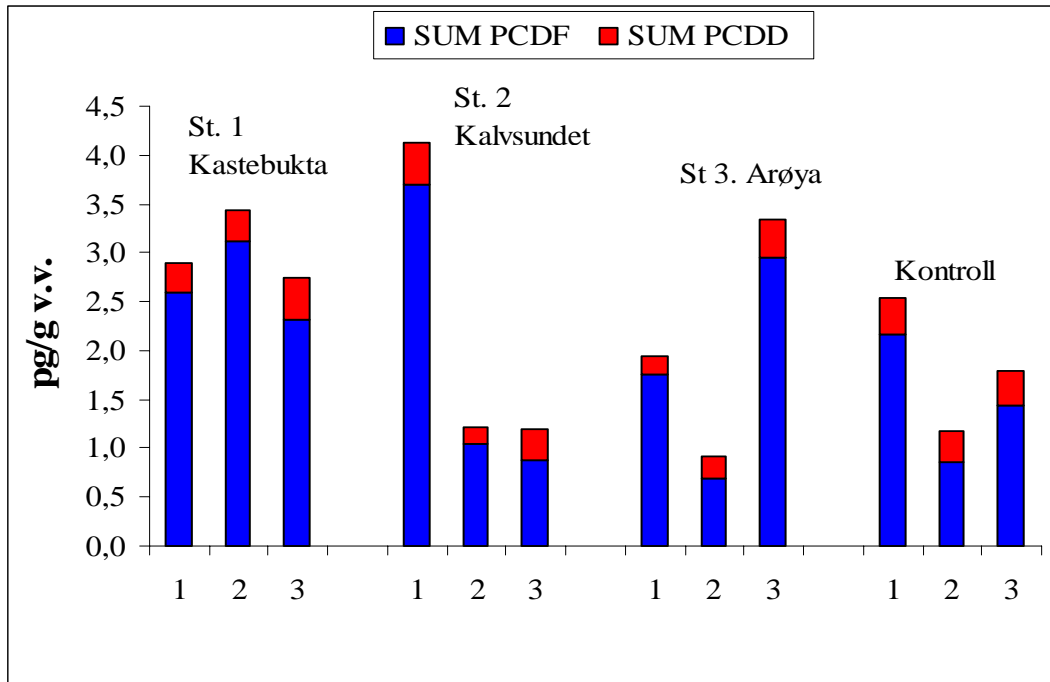


Figur 25. Netto akkumulering (observert konsentrasjon i utsatt SPMD fratrukket verdi i feltkontroll) av ulike homologe grupper av furaner i SPMDer utsatt på 3 lokaliteter i Grenlandsfjordene. Hvert punkt representerer middelverdi for 3 SPMDer. Forkortelser: Sum TCDF=sum av PCDF med 4 kloratomer, SumPeCDF= sum av PCDF med 5 kloratomer, SumHxCDF= sum av PCDF med 6 kloratomer, SumHpCDF= sum av PCDF med 7 kloratomer, OCDF=PCDF med 8 kloratomer.

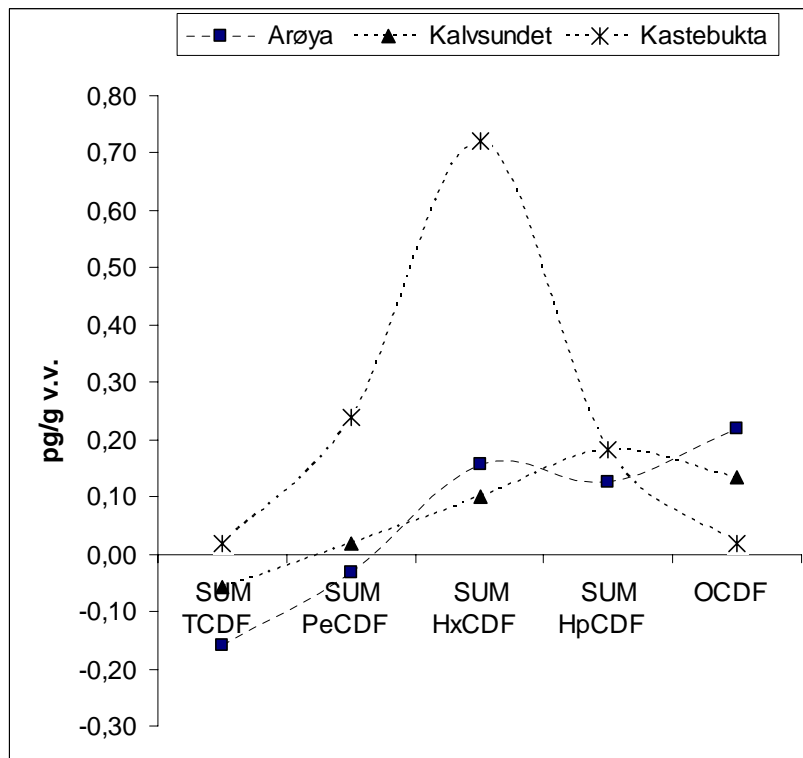
Akkumulering i torsk

Akkumuleringen av PCDD og PCDF kan ses i **Figur 26**. Det var med unntak av Kastebukta relativt stor forskjell i konsentrasjon mellom de 3 parallelle prøvene fra hver stasjon. Med unntak av 2,3,7,8-TCDD var det ingen signifikant akkumulering av dioksiner i forsøksfisken på noen av de tre lokalitetene. Konsentrasjonen av en dioksin komponent (2,3,7,8-TCDD) i fisk fra Kastebukta var imidlertid signifikant forskjellig fra både kontrollfisk og fisk fra Arøya. Dette kan tyde på et visst opptak av 2,3,7,8-TCDD til tross for at konsentrasjonen i SPMD/vann ikke var vesentlig forhøyd. Heller ikke for sum-PCDF var det noe klart opptak i forhold til kontrollfisken (**Figur 26**). En signifikant akkumulering av enkelte furanforbindelser ble imidlertid observert i torsk utsatt i bur i Kastebukta, men ikke i fisk på de øvrige stasjoner (**Figur 27**). Det var klare likhetstrekk i fordelingen av de ulike homologe grupper (gruppe av forbindelser som har samme antall kloratomer) i fisk fra burene i Kastebukta og i villfisk fanget i Frierfjorden. I begge tilfeller dominerte heksaforbindelsene.

Akkumuleringen av PCDF i fisk i bur i Kastebukta var svært lav i forhold til de konsentrasjoner som er observert i villfisk i området. Med den akkumuleringsraten som ble observert i torsk utsatt i Kastebukta, vil det, rent teoretisk, ta 4-55 år å nå de nivåer som er observert i villfisk lokalt dersom en antar at akkumuleringen skjer kun fra vannet ("biokonsentrasjon").



Figur 26. Konsentrasjon av furaner (sum PCDF) og dioksiner (sum PCDD) i torsk (3 replikater for hver stasjon) utsatt i bur i Grenlandsfjordene i en periode på ca. 6 uker. Resultatene fra kontrollfisk er også vist.



Figur 27. Netto akkumulering (Gjennomsnitt; observert konsentrasjon fratrukket verdi i kontrollfisk) av homologe grupper av furaner i torsk utsatt på 3 lokaliteter i Grenlandsfjordene. Hvert punkt representerer middelverdien for 3 SPMDer. Sum TCDF= sum av PCDF med 4 kloratomer, SumPeCDF= sum av PCDF med 5 kloratomer, SumHxCDF= sum av PCDF med 6 kloratomer, SumHpCDF= sum av PCDF med 7 kloratomer, OCDF=PCDF med 8 kloratomer.

3.4.4 Akkumulering i torsk i forhold til observerte konsentrasjoner i byttedyr

Strandkrabbe og børstemark er viktige byttedyr for torsk i Grenlandsfjordene (Bergstad og Knutsen, 2004a). Betydningen av opptak via føde i forhold til vann kan illustreres ved å beregne hvor stor vektmengde av et byttedyr som i dioksininnhold tilsvarer det som ble observert i torsk etter opptaksforsøket i Kastebukta. Vi har med utgangspunkt i observerte konsentrasjoner av PCDF i strandkrabbe og børstemark fra Frierfjorden (Berge et al. 2004a), samt forsøksstorsken fra Kastebukta foretatt slike beregninger. Beregningene tyder på at en vektmengde strandkrabbe som tilsvarer mindre enn 1 % av torskens kroppsvekt og en vektmengde børstemark tilsvarende mindre enn 1.5 % av torskens kroppsvekt inneholder mer PCDF enn det som ble akkumulert i torsk i løpet en eksponeringstid på 6 uker i Frierfjorden (Kastebukta). Dette tyder på at byttedyrene er en dominerende potensiell kilde for dioksiner i sammenliknet med vannet. Tilsvarende kan en også beregne hvor stor vektmengde av et byttedyr som i dioksininnhold tilsvarer det som ble observert i villfisk fra Frierfjorden. Villfisken inneholder mer PCDF enn det som ble observert etter opptaksforsøkene og det skal derfor, naturlig nok, en større mengde byttedyrmateriale til før mengden PCDF tilsvarer det som ble observert i torsk fanget i Frierfjorden. Beregningene tyder på at en vektmengde strandkrabbe på mindre enn 40 % av torskens kroppsvekt og en vektmengde børstemark på mindre enn 90 % av torskens kroppsvekt inneholder mer PCDF enn det som ble observert i villfisk fra Frierfjorden.

3.4.5 Effekter på burfisken

For å påvise eventuelle effekter av miljøgifteksponering ble det gjennomført flere typer biomarkøranalyser på forsøksfisken (Berge et al. 2004b). Ved slike analyser registreres forandringer i biokjemiske prosesser/komponenter i fisken som kan skyldes eksponering til miljøgifter. En mer omfattende studie av biomarkører i villfisk fra Frierfjorden og Eidangerfjorden er gjennomført (Hylland et al. 2004, se også kapittel 3.5) og det henvises til denne og for en bredere diskusjon. Andre undersøkelser tyder på at dioksiner har sterk effekt på enkelte biomarkører (cytokrom P4501A) hos fisk. I dette forsøket har ikke fisken blitt eksponert for tilstrekkelig høye nivåer av dioksiner eller furaner i vannet til å gi induksjon (økning) av cytokrom P4501A-aktivitet i lever og det var bare små forskjeller mellom stasjonene.

3.4.6 Betydningen av opptak via føde i forhold til via vann

Betydningen av opptak via føde i forhold til via vann ble illustrert ved å beregne hvor stor vektmengde av et byttedyr som i dioksininnhold tilsvarer det som ble observert i torsk etter opptaksforsøket i Kastebukta og i villfisk fra Frierfjorden. I begge tilfeller synes byttedyrene å være en potensiell viktig kilde for opptak av "dioksiner" i torsk.

Vi har også vurdert opptak via føde i forhold til via vann ved å sammenligne den daglige gjennomsnittlige akkumuleringsraten som ble observert i Kastebukta med det en fisk daglig vil ta opp via føde. I beregningene har vi forutsatt at vi har en torsk på 500 g, dvs. tilsvarende som i opptaksforsøkene og at fisken spiser 2,5 % av sin kroppsvekt pr. dag. Vi har lite data for hvor mye av inntatt PCDF/PCDD som tas opp i tarmen (akkumuleringseffektivitet) og har derfor gjort beregninger for en akkumuleringseffektivitet på fra 1 til 20 % (**Tabell 9**). Selv med en lav akkumuleringseffektivitet i tarm, vil opptaket via føde dominere så lenge fisken spiser byttedyr som inneholder tilsvarende PCDD/F-konsentrasjoner som i strandkrabbe og børstemark fra Frierfjorden.

Tabell 9. Betydningen av opptak via vann (%) i forhold til totalt opptak (vann + føde) for ulike PCDF/PCDD i torsk. Det prosentvise opptaket via vann er beregnet for 4 ulike akkumuleringseffektiviteter (1, 5, 10 og 20 %) og for to typer føde (strandkrabbe og børstemark). Beregningene forutsetter at torsk spiser 2,5 % av sin kroppsvekt pr. dag.

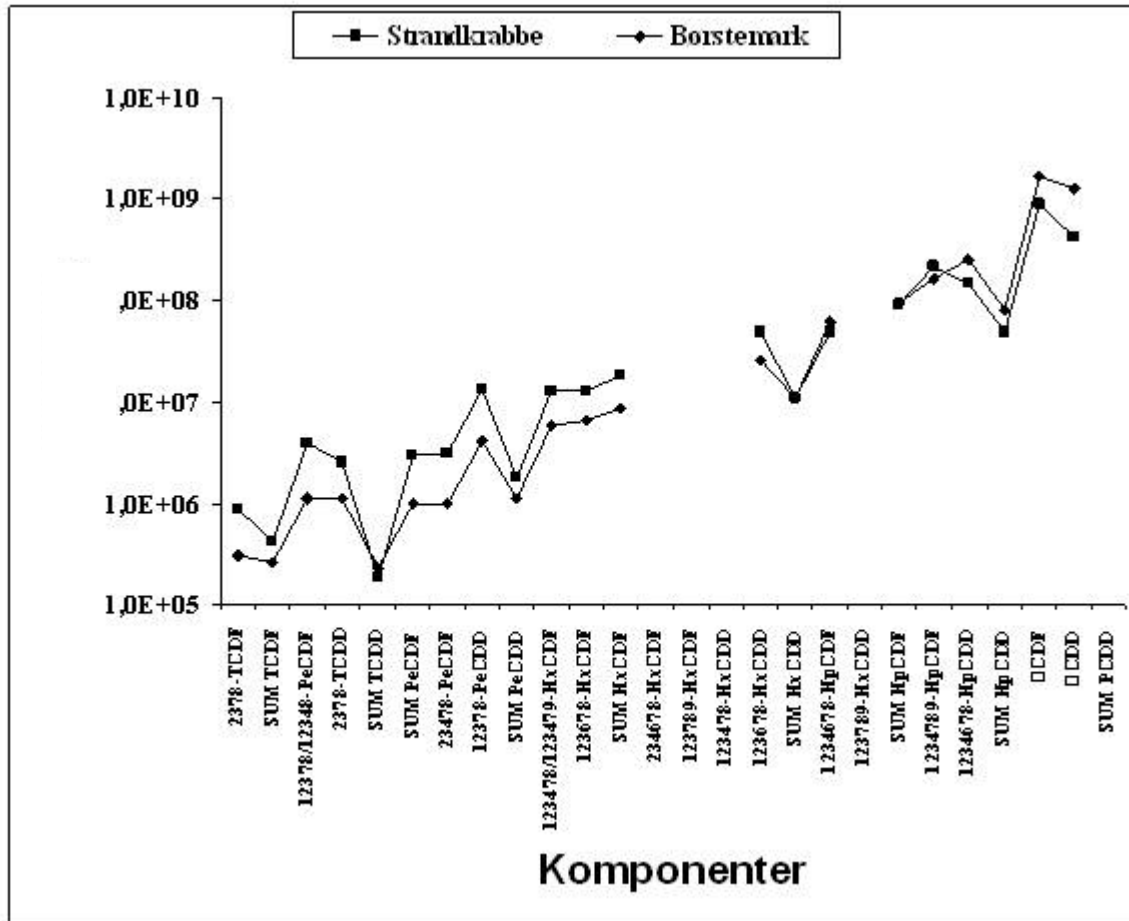
Strandkrabbe	Akkumuleringseffektivitet i tarm			
	20 %	10 %	5 %	1 %
2,3,7,8-TCDD	2,4	4,7	9,0	33,0
SUM HxCDD	1,5	3,0	5,8	23,5
OCDD	1,9	3,7	7,2	27,9
SUM TCDF	0,0	0,1	0,2	0,8
SUM PeCDF	0,3	0,6	1,2	5,9
SUM HxCDF	1,4	2,7	5,2	21,7
SUM HpCDF	0,7	1,4	2,7	12,1
OCDF	0,1	0,2	0,4	1,8

Børstemark	Akkumuleringseffektivitet i tarm			
	20 %	10 %	5 %	1 %
2,3,7,8-TCDD	2,5	4,8	9,2	33,6
SUM HxCDD	0,8	1,6	3,1	13,8
OCDD	0,5	1,0	1,9	8,8
SUM TCDF	0,1	0,2	0,4	1,9
SUM PeCDF	1,2	2,3	4,5	19,1
SUM HxCDF	3,2	6,1	11,5	39,5
SUM HpCDF	0,5	1,1	2,2	9,9
OCDF	0,0	0,1	0,2	0,8

Beregningene av C_d/C_w - verdier >5 (**Figur 28**) tyder også på at opptak via byttedyr er viktig for fisk i Grenlandsfjorden.

Både teoretiske betraktningene basert på $\log K_{ow}$ for PCDF/PCDD, de relativt høye dioksinkonsentrasjoner observert i byttedyr, antatt forhold mellom konsentrasjon i viktige byttedyr og i vann (**Figur 28**) og beregninger av betydningen av opptak via vann i forhold til totalt opptak (**Tabell 9**) tilsier at opptak via føde er viktigere enn opptak via vannet for torsk i Frierfjorden.

Hovedkonklusjonen blir derfor at akkumulering av PCDF/PCDD fra byttedyr er langt viktigere enn akkumulering via vannet direkte for fisk i Frierfjorden.



Figur 28. Forholdet mellom konsentrasjonen av PCDF/PCDD i byttestyr fra Ringsholmene og vann i Frierfjorden i 12 m dyp (data fra supplerende informasjon til Persson et al. 2000 tilgjengelig på <http://pubs.acs.org>). De enkelte forbindelser er arrangert fra venstre etter stigende K_{ow} verdi. Benyttet vannkonsentrasjon er basert på resultater fra analyser av adsorberte forbindelser i polyuretanpropper korrigert for sotadsorpsjon ifølge Persson et al. 2002. Merk at y-aksen har logaritmisk skala med vitenskapelig skrivemåte dvs. 1,0E+05 betyr 10^5 og 1,0E+10 betyr 10^{10}

3.5 Effekter på villfisk i Grenlandsfjordene

3.5.1 Innledning

Eventuelle effekter av dioksinene i fjordsystemet har tidligere blitt vurdert i forskjellige sammenhenger. Et bredt spekter av metoder ble benyttet i en stor internasjonal workshop allerede i 1986 (Bayne et al. 1988). Det eksisterer lange dataserier for tilstanden for samfunn på bløtbunn og hardbunn i fjordene og det ble gjennomført en begrenset overvåking av eventuelle helseeffekter hos fisk og blåskjell midt på 1990-tallet (Hylland et al. 1997). Til tross for at tilførslene på det tidspunktet var høye (**Figur 7**), var det bare noen av metodene som viste at det faktisk var helseeffekter hos fisk og blåskjell under workshop'en i 1986 (Widdows and Johnson 1988). Effekter på bløtbunn har generelt kunnet tilskrives organisk belastning, begrenset vannutskifting og oksygenmangel. Det har foreløpig ikke vært gjort en gjennomgang av eventuelle dioksin-relaterte effekter på hardbunnssamfunnet i fjorden. Overvåkingsprogrammet i 1996 viste at det var åpenbar påvirkning på både blåskjell og torsk i fjordområdet. Blåskjellene fra Frierfjorden hadde mindre ressurser igjen til reproduksjon og vekst enn blåskjell lenger ut i fjorden, sannsynligvis på grunn av dioksinbelastningen. Effektene kan imidlertid i noen grad også tilskrives forskjeller i hydrografi (salinitet) i de undersøkte områdene. Effektene på torsk som ble observert i 1996 kunne imidlertid entydig tilskrives dioksin-påvirkning. Før det omfattende prosjektet som er beskrevet her, fantes det altså data som tydet på at

det kunne være påvirkning av fisk i området. Målet med det nye prosjektet var å avklare om slike effekter vedvarer i fjordområdet, om de også gjelder andre fiskearter enn torsk (sjøørret og skrubbe) og om effektene er sesongavhengige. Det ble også mulig å relatere eventuelle effekter til konsentrasjoner i organismene i en større grad i dette nye prosjektet og det ble benyttet et bredere spekter av metoder enn i det tidligere prosjektet.

3.5.2 Biologiske effekter av dioksiner

Biologiske effekter av miljøgifter kan identifiseres og overvåkes ved bruk av metoder som spenner fra påvirkning av bunndyrssamfunnet til endringer i nivåer av proteiner eller enzymer (biomarkører). Mens den økologiske relevansen er størst for metoder som vurderer effekter på samfunn, er metodene i den andre enden av skalaen (biomarkører) bedre egnet til å identifisere og kvantifisere miljøgiftspesifikke effekter. Biomarkører benyttes til å vurdere eventuelle effekter av miljøgifter på helsen til enkeltindivider av fisk eller virvelløse dyr. Det er imidlertid ikke mulig i dag å forutsi effekter på populasjoner med utgangspunkt i biomarkørresponser. Det meste av metabolismen i ryggradsdyr skjer i leveren. De fleste av biomarkørene nedenfor blir derfor målt i lever.

Hos alle organismer er det enzymer som katalyserer nedbrytningen av fettløselige, organiske stoffer. Dette kan være både naturlige stoffer, som steroide hormoner, eller fremmedstoffer, som polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), polyklorerte bifenyl (PCB) eller dioksiner. Slik nedbrytning foregår oftest i to trinn, som kalles fase-I og fase-II. **Fase-I** er hovedsakelig enzymer som kalles **cytokrom P4501A** (forkortes ofte **CYP1A**). Aktiviteten til dette enzymet i fisk og pattedyr blir vanligvis målt med et substrat som heter etoksyresorufin og responsen kalles EROD. Det er også mulig å måle konsentrasjonen av enzymet direkte. Dioksiner er blant de stoffene som sterkest påvirker disse enzymene – eksponering for dioksiner fører til en økning i mengde enzym og aktivitet. Andre miljøgifter kan også ha samme effekt (PAH, PCB) eller hemme enzymet (TBT). **Fase-II** enzymer katalyserer en sammenkobling (konjugering) av kroppens egne stoffer og fremmedstoffer med vannløslige komponenter slik at de kan skilles ut, hovedsakelig gjennom galle. Disse enzymene vil endre metabolitter fra fase-I reaksjonene, men også virke direkte på noen stoffgrupper (som i utgangspunktet er mer vannløslige). Det er flere grupper av fase-II enzymer. Hos fisk dekkes fase-II aktivitet av enzymfamilie **glutathion S-transferase (GST)**, UDP-glukuronyl transferaser (UDP-GT) og sulfotransferaser. Disse enzymene vil også påvirkes av miljøgifter som dioksiner, men krever oftest høyere eksponeringsnivåer enn fase-I før de øker i mengde og aktivitet. I dette prosjektet ble GST målt. Belastning med ulike miljøgifter vil kunne føre til økte mengder frie radikaler i celler, såkalt oksidativ stress. Alle celler har et batteri av mekanismer til forsvar mot slike effekter. Et sentralt enzym er **glutathion reduktase (GR)** som ”resirkulerer” glutathion som er oksidert (noe som skjer ved oksidativ stress). Det forventes at det blir mer av dette enzymet ved økt belastning med frie radikaler i cellene. Også andre miljøbetingelser vil imidlertid kunne forårsake oksidativ stress, blant annet generell stress og lave oksygenivåer.

Hos hunnfisk vil østrogen frigis fra gonadene og gi økt syntese av forstadier til eggeplommeprotein og eggeskallsproteiner i leveren. Disse proteinene transporteres så med blodet til gonadene der de bygges inn i rogn. Hos de fleste fiskearter vil det være svært lave konsentrasjoner av eggeplommeprotein (**vitellogenin**) i blodet til hannfisk, men også hos hannfisk kan syntesen av proteinet ”skrus på” av østrogen. Ved å måle vitellogenin i hannfisk kan en derfor identifisere og kvantifisere tilstedeværelsen av miljøøstrogen. Dioksiner har anti-østrogeneffekt hos pattedyr, men lite er kjent om eventuelle effekter på fisk. Tidligere undersøkelser i Grenlandsfjordene har gitt resultater som tyder på østrogeneffekter.

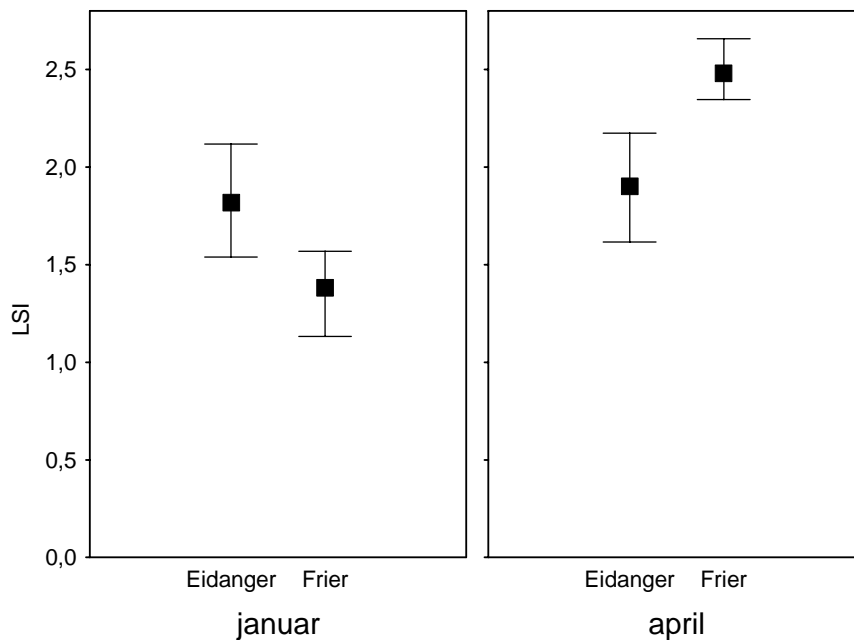
Det er kjent at fiskelarver er spesielt følsomme for dioksiner. I dette prosjektet ble det satt ut befruktede silde-egg for å undersøke eventuelle slike effekter.

I en vurdering av helsen til fisk eller andre organismer er det avgjørende å ha kontroll på faktorer som kan påvirke biomarkør-responser i tillegg til miljøgift-belastning. Slike faktorer er **alder, størrelse, kjønn, årstid og kondisjon**.

3.5.3 Resultater

Generell status for fisken

Det er viktig å ha oversikt over den generelle status for fisk for en korrekt tolkning av mer helse-relaterte endepunkt slik som biomarkører. De to fjordområdene ble valgt fordi det var forventet at næringsnettene ville være sammenlignbare og at den viktigste forskjellen på fisk i de to områdene ville være eksponering for dioksin. Resultatene viser at det bare var en faktor 2-3 i forskjell på nivåer av dioksiner i fisk innsamlet i Frierfjorden (høyest) og i Eidangerfjorden. Gjennomgående syntes fisk fra de to fjordområdene å ha like betingelser gjennom hele året. Unntaket var småtorsk, som tilsynelatende hadde dårligere betingelser i Frierfjorden om vinteren, men der de raskt kunne ”spise seg opp” på våren (**Figur 29**). Kondisjon ble her vurdert som forholdet mellom levervekt og totalvekt. Siden torsk i stor grad lagrer overskuddsnæring i leveren, kan dette forholdet gi en pekepinn om næringsforholdene.

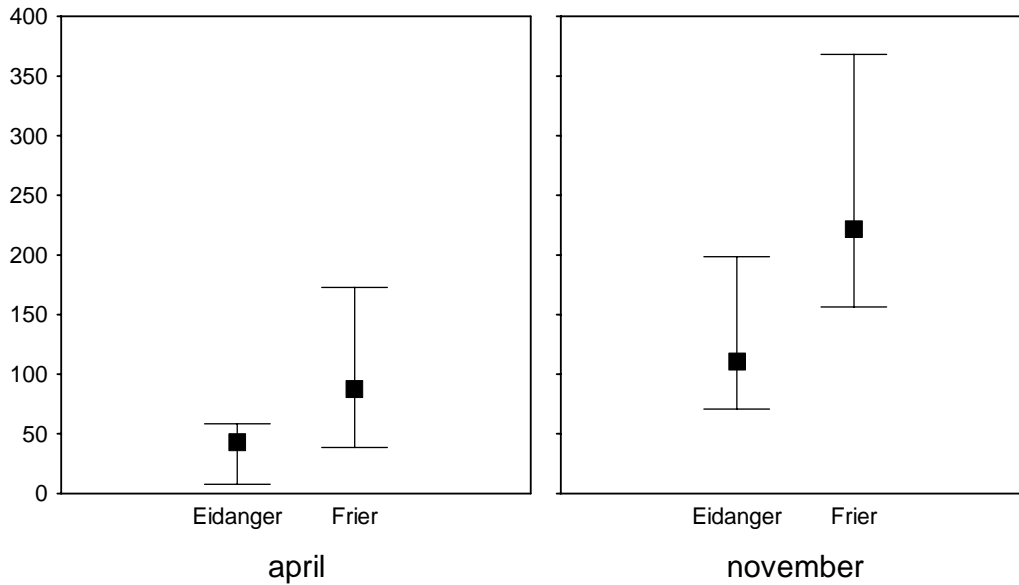


Figur 29. Lever-somatisk indeks (forholdet mellom lever- og kroppsvekt) hos småtorsk innsamlet i januar og i april i de to fjord-områdene. Figuren viser median og kvartiler (25/75-persentiler).

Det er ikke usannsynlig at langgrunne områder i Frierfjorden er spesielt gunstige områder for fødeinntak på våren for småtorsk, noe som vil kunne forklare denne forskjellen. Slike forskjeller vil også være mest tydelige for småfisk (det ble bare innsamlet voksne sjøørret og skrubbe). Til tross for dette tydet resultatene fra analysene av trofisk nivå på et kortere næringsnett i Eidangerfjorden enn i Frierfjorden. Dette vil kunne ha konsekvenser for akkumulering av dioksiner, men bare indirekte på effektene.

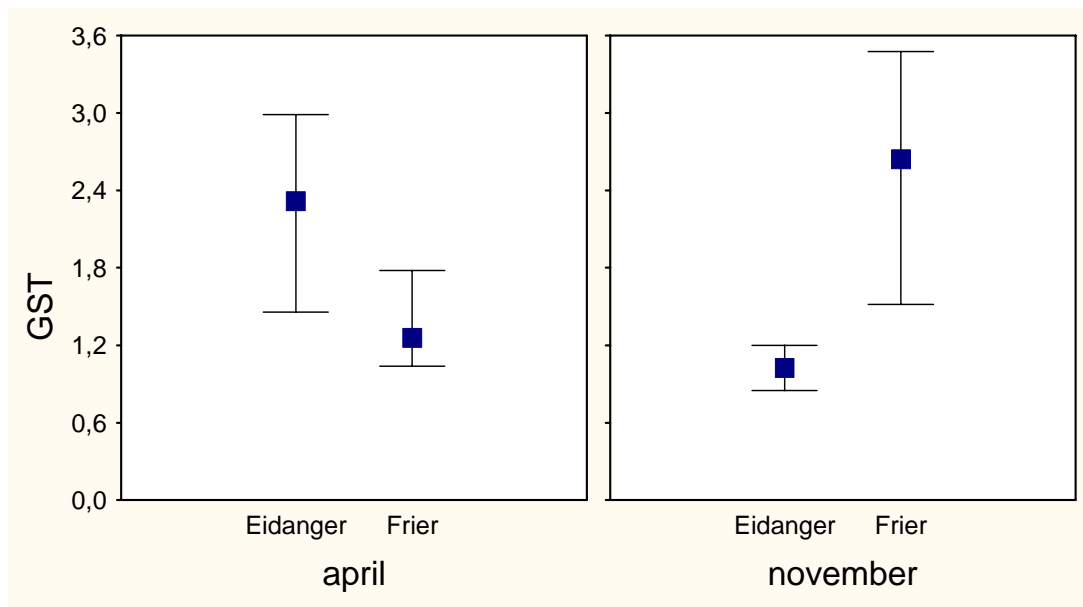
Påvirkning av avgiftningssystemene for organiske miljøgifter

Hos alle tre artene og til alle årstider var det gjennomgående høyere aktivitet og konsentrasjon av cytochrom P4501A i fisk fra Frierfjorden sammenlignet med fisk fra Eidangerfjorden (se **Figur 30** for resultatene fra torsk). Resultatene viser også en forventet årsvariasjon i aktiviteten av enzymet. En dobling av dioksin-konsentrasjonen i fisk fra Frierfjorden sammenlignet med fisk fra Eidangerfjorden er altså tilstrekkelig til at det gir en økning i aktiviteten av dette enzymesystemet, til tross for at det allerede er høye aktiviteter. Alle resultater tilsier at fiskene i de to områdene er relativt stasjonære og det synes altså ikke å være en tilvenning hos fiskene til dioksineksponeringen.



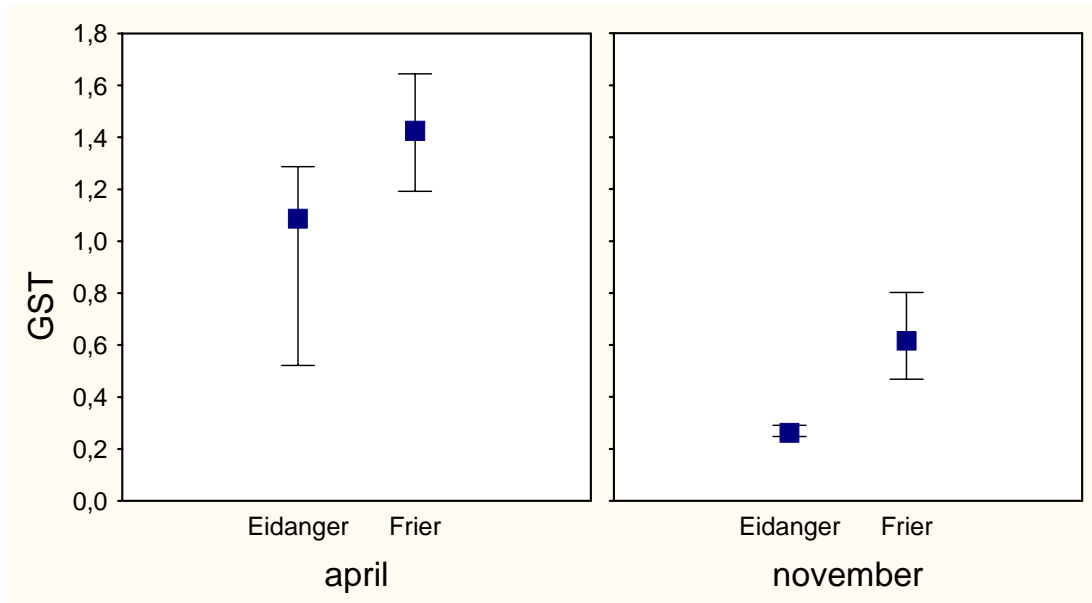
Figur 30. Cytokrom P4501A aktivitet i torsk innsamlet i april og november. Figuren viser median og kvartiler (25/75-persentiler).

Resultatene for glutation *S*-transferase illustrerer hvordan det kan være vanskelig å tolke biomarkør-responser med begrensede kunnskaper om naturlige nivåer og hvorfor det kan være viktig å ha kunnskap om sesongvariasjon. For torsk er det åpenbart ulike responser hos fisk i Frierfjorden i forhold til fisk i Eidanger både vår og høst, men det er bare for torsk innsamlet i november det er en forventet økning hos Frierfjord-fisk (**Figur 31**). Det er mest sannsynlig at det motsatte resultatet som ble sett for torsk i april, er knyttet til fysiologiske endringer hos fisken like etter gyting, men det er begrensede kunnskaper om dette. Det er imidlertid klart at det er forskjeller i fase-II responser mellom torsk i de to fjordområdene, trolig knyttet til den ulike dioksineksponeringen.



Figur 31. Glutation *S*-transferase aktivitet i torsk (begge kjønn) innsamlet i april og november. Figuren viser median og kvartiler (25/75-persentiler).

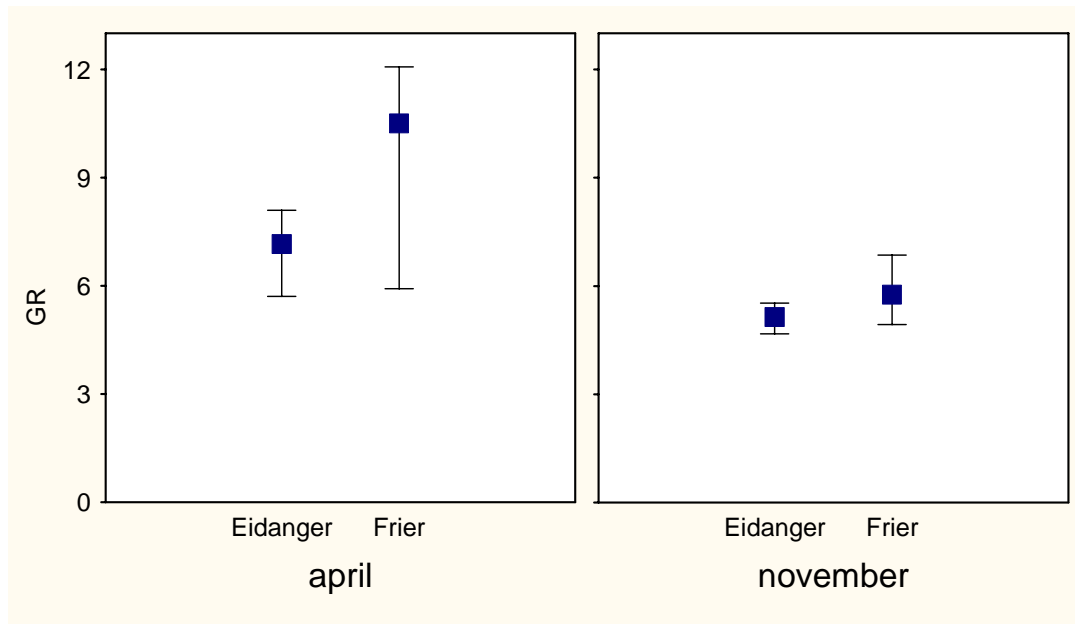
Resultatene for GST viser også en annen egenskap ved følsomme metoder slik som biomarkører, nemlig at det kan være artsforskjeller. For sjøørret var det forhøyd aktivitet av GST i Frierfjordfisk både vår og høst (**Figur 32**). Sjøørret gyter på høsten og det er tydelig lavere nivåer av fase-II enzymet da, men forskjellen mellom områdene beholdes. Resultatene for skrubbe viser nødvendigheten av kunnskap om spesifikke arter; hos skrubbe var det ingen åpenbare forskjeller mellom fjordene på noe tidspunkt (ikke vist).



Figur 32. Glutation S-transferase aktivitet i sjøørret (begge kjønn) innsamlet i april og november. Figuren viser median og kvartiler (25/75-persentiler).

Effekter på antioksidant-forsvaret

Forsvaret mot frie radikaler er mer artsspesifikt enn fase-I og fase-II responser, blant annet fordi det er mange ulike enzymer og anti-oksideranter involvert og ulike arter har generelt variasjoner i strategi for beskyttelse mot skader av frie radikaler. Fri radikaldannelse kan skade proteiner, membraner og DNA i cellene og kan blant annet føre til unormal cellevekst (kreft). Resultatene som ble funnet i dette prosjektet viser som forventet at det er store artsforskjeller. Det var egentlig bare for sjøørret at det var en tydelig økning hos Frierfjordfisk sammenlignet med fisk fra Eidangerfjorden (**Figur 33**). Som for GST er det sannsynlig innvirkning av de fysiologiske endringene knyttet til gyting i november. Høy metabolsk aktivitet i leveren knyttet til produksjon av kjønnsprodukter vil også påvirke andre biokjemiske prosesser.



Figur 33. Glutathion reduktase aktivitet i sjøørret (begge kjønn) innsamlet i april og november. Figuren viser median og kvartiler (25/75-persentiler).

Østrogen-effekter

Som nevnt i innledningen, har noen tidligere resultater pekt på at det kan være en østrogen påvirkning på torsk i Grenlandsfjordene (Hylland og Braaten 1996). Resultatene som ble funnet i dette prosjektet støtter i noen grad opp under de tidligere funnene, men det er ikke dramatiske effekter. Hanntorsk fra Frierfjorden synes å ha noe forhøyde konsentrasjoner av vitellogenin gjennom året sammenlignet med torsk fra Eidanger. Like før gyting øker konsentrasjonen av vitellogenin i blodet til Eidangertorsk til samme nivå som hos torsk i Frierfjorden. Det er usannsynlig at dioksiner er østrogenagonister (at de binder til reseptoren for østrogen). To mulige mekanismer er at dioksiner påvirker enten omsetning av testosteron til østradiol (øker mengden av den cytokrom P450 som katalyserer den omdannelsen) eller at dioksin påvirker den hormonelle "feedback" for østradiol og derved øker syntesen av hormonet som regulerer østradiolsyntesen i gonadene.

3.5.4 Er fisk i Grenlandsfjordene påvirket av dioksiner?

Undersøkelser av biomarkørresponser i andre fjordområder har bidratt til at en i dag, for enkelte fiskearter og noen biomarkører, har en tilstrekkelig kunnskapsbase til å kunne avgjøre om miljøfagbelastningen gir effekter på fiskens helse.

Torsk er den arten som i hovedsak benyttes i det landsomfattende årlige overvåkingsprogrammet JAMP (Green et al. 2002). Siden 1998 har det vært gjennomført enkelte biomarkøranalyser innen dette programmet, deriblant cytokrom P4501A aktivitet (EROD). Videre har det vært gjennomført noen grunnleggende studier om årsvariasjon i cytokrom P4501A hos skrubbe ved Universitetet i Oslo (Hylland et al. 1998). Det eksisterer ikke samme bakgrunnsinformasjon for sjøørret.

Torsk i både Frierfjorden og Eidangerfjorden har høyere fase-I aktivitet enn torsk innsamlet i uforurensede områder langs kysten og langt høyere enn torsk fra Barentshavet. Tilsvarende er fase-I aktiviteten i skrubbe fra begge områdene høyere enn det som er funnet i andre studier. Dioksinnivåene i Grenlandsfjordene fører altså til økt fase-I metabolisme hos fisk og det er en dose-avhengig respons hos noen arter (torsk, sjøørret). Forhøyd aktivitet av fase-I enzymer vil gi endret omsetning også av kroppens egne stoffer slik som hormoner, men det er ikke tilstrekkelig kunnskap til å kunne forutsi hvilke effekter dette kan ha på vekst, utvikling, reproduksjon eller overlevelse hos fisken. Det var forskjeller mellom fjordområdene også for den delen av fase-II systemet som ble målt. De naturlige

nivåene av total GST-aktivitet (fase-II) i lever hos fisk er høye og det skal derfor en betydelig miljøgiftbelastning til for å påvirke dette systemet. Resultatene for fase-II viste igjen at det er viktig å ha en gjennomtenkt prøvetaking for effekt-studier, blant annet å unngå perioder når organismer er reproduktivt aktive, sammenligne arter og skille på størrelse og kjønn.

Det var svake tegn til endringer i østrogeneffekter hos torsk, men det er foreløpig ikke mulig å knytte dette til dioksineksponering. Det er behov for eksperimentelle forsøk for å avklare eventuelle effekter av dioksin på hormonregulering hos fisk.

Det er i praksis ikke mulig å ekstrapolere med sikkerhet fra biomarkør-responser til effekter på populasjoner. Data fra strandnotinnsamling gjennomført gjennom mange tiår av Havforskningsinstituttet (Flødevigen) tyder på at rekrutteringen av torskefisk ble redusert i Grenlandsfjordene på 60- og 70-tallet. Det er imidlertid ikke mulig å knytte denne observasjonen direkte til dioksinbelastningen i fjordområdet.

Resultatene fra prosjektet viste også at det er åpenbare forskjeller mellom ulike fiskearter i deres respons til miljøgifter. Det er en generell oppfatning at laksefisk er generelt mer følsomme enn andre grupper (og gir sterkere respons), men resultatene fra dette prosjektet tyder også på at torsk er anvendelig. Skrubbe er kanskje den europeiske, marine arten det har vært gjort mest forskning på og nye molekyllære verktøy utvikles også for denne arten. Også tidligere erfaringer har imidlertid vist at blant annet fase-I responser hos skrubbe er vanskelige å tolke. Det er behov for et omfattende bakgrunnsmateriale for denne arten før den kan brukes effektivt i effektovervåking. Det er et begrenset bakgrunnsmateriale for sjøørret, men omfattende kunnskap om andre laksefisk, særlig regnbueørret. Siden en ikke uten videre kan anta at laksefisk er like er det også behov for mer kunnskap om forventede responser i denne arten, men resultatene i dette prosjektet tyder på at også sjøørret er en følsom art og en egnet indikatororganisme.

3.5.5 Frekvens av feilutvikling hos sildelarver

I mai 2001 ble det registrert moden sild i Frierfjorden, og det ble derfor besluttet å forsøke å gjennomføre et befruktningsforsøk for å sammenlikne kvalitet til plommesekkklarver klekket fra egg inkubert i hhv. Frierfjorden og et kontrollområde uten dioksinforurensing (Bergstad og Knutsen 2004b).

”Rennende” sild ble fanget på sildegarn 24/5-2001 på vestsiden av Frierfjorden ved Sildeberget. To hunner og én hann ble strøket, og eggene festet til plastplater før de ble befruktet med melke fra hannen. Den 25/5 ble halvdelen av eggene fraktet til Forskningsstasjonen Flødevigen og plassert i klekkesylinder forsynt med vann fra på 75 m dyp. Resten av eggene ble plassert på bøye på 6-7 m dyp nær fagststedet for silda. Den 5/6-2001 ble eggene fra Frierfjorden hentet og fraktet til Flødevigen hvor de ble plassert i klekkesylinder under samme miljøbetingelser som de øvrige.

Klekkingen var for begge grupper påbegynt 11/6-2001. Den 13/6 ble det tatt ut prøver av plommesekkklarver for vurdering av kvalitet. Kvalitetsvurderingen ble foretatt under lupe mens larvene var levende. Begge grupper egg synes å klekke tilfredstillende og ganske synkront. Sammenlikningen som er gjennomført, indikerer at det ikke var forskjellig frekvens av feilutvikling for larvene fra egggruppene inkubert i h.h.v. Frierfjorden og Flødevigen. Feilutviklingsfrekvensen var ikke unormalt høy for noen av gruppene.

3.6 Modell for akkumulering av dioksin i organismer

3.6.1 Modellbeskrivelse

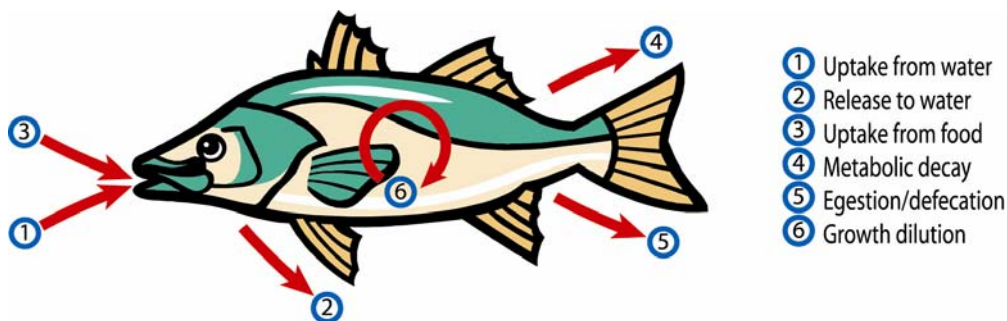
Flyt av polyklorerte dioksiner og furaner (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans, PCDD/F) i det biologiske systemet er bestemt av strukturen av næringsnett (dvs. hvem spiser hvem) og organismenes evne til å innta og utskille disse kjemikalier i sitt lokale miljø (sjøvann eller

sedimentporevann) og å metabolisere dem. Modellen vi har konstruert for å simulere flyt og bioakkumulasjon av PCDD/F i næringsnettet i Frierfjorden er en såkalt lineær ratekonstantmodell. Modellen tar i betraktning seks forskjellige rater som kan øke eller minske konsentrasjonen av PCDD/F i organismene (**Figur 34**). Disse seks ratene er (symbol for ratekonstant er gitt i parenteser):

1. Inntak direkte fra vann og/eller sedimentporevann (k_I);
2. Inntak via føde (k_F);
3. Utskillelse direkte til vann og/eller sedimentporevann (k_O);
4. Utskillelse via ekskresjon (k_E);
5. Fortynning pga. økning i kroppsvolum (vekst, k_G);
6. Tap via metabolisering (k_M).

Enhet på alle ratekonstantene er [dag^{-1}]. Når man ganger ratekonstanten med PCDD/F-konsentrasjonen i vann, sedimentporevann eller organisme får man fluksen av PCDD/F i enhet [$\text{ng l}^{-1} \text{dag}^{-1}$]. Når alle disse seks ratene kobles sammen i et næringsnett (**Figur 35**), får man et lineært førsteordens ligningssystem som man kan løse for konsentrasjonene av PCDD/F i organismene. Ofte antar man at både ratekonstantene og PCDD/F-konsentrasjonen i vann og sedimentporevann holdes konstant. Da vil konsentrasjonen av PCDD/F i alle organismene stabilisere seg på et bestemt nivå i hva man kaller en likevektssituasjon.

Estimering av ratekonstanter er vanligvis basert på organismenes fettprosent, kroppsvolum, vann-oktanol fordelingskoeffisient, etc. Vi har brukt i vår modell to forskjellige kilder for å fastsette (parameterisere) ratekonstantene: 1) fra Gobas (1993) som modellerte bioakkumulering av PCB i Lake Ontario, og 2) fra Hendriks et al. (2001) som brukte et mye større datagrunnlag for å estimere de forskjellige ratene. De to resulterende modeller har vi henholdsvis kalt GOBAS og POS ("Power Of Size"). Modellenes struktur og egenskaper er beskrevet i mer detaljer i Andersen et al. 2004 (in prep.).



Figur 34. Illustrasjon av de seks ratene som påvirker konsentrasjonen av PCDD/F i en organisme.

3.6.2 Testing, oppsetting og kalibrering av modellen for Frierfjorden

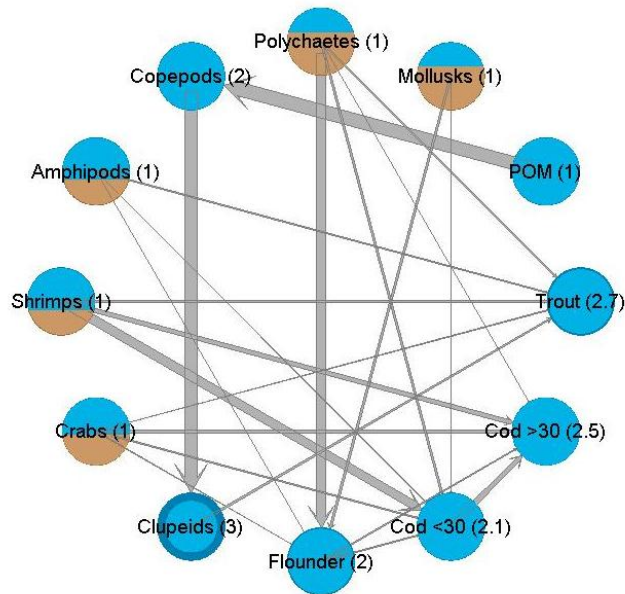
Modellkoden ble først testet for at alle formler og parametre var implementert som beskrevet i Gobas (1993). Etter at samsvar mellom modellresultater og resultater gitt i Gobas (1993) var funnet utmerket, ble modellen satt opp for Frierfjorden. De observerte PCDD/F-konsentrasjonene i vann og sedimentporevann i Frierfjorden ble først korrigert for PCDD/F absorbert i løst organisk karbon (DOC) for å estimere de sanne biotilgjengelige konsentrasjonene ("truly dissolved"). I tillegg ble alle måleverdier som var under deteksjonsgrense erstattet med statistiske estimater. Det ga estimater for biotilgjengelig konsentrasjon av hver PCDD/F-kongener i vann og sedimentporevann, som ble brukt som inngangsdata for bioakkumulasjonsmodellen.

Neste trinn var å bruke biologiske observasjoner fra Frierfjorden for å anslå verdier for de 12 simulerte artenes kroppsvolum og fettprosent, og for å konstruere et representativt næringsnett for Frierfjorden (**Figur 35**). Næringsnettet i modellen har fokus på torsk (*Gadus morhua* L.) siden mye oppmerksomhet har vært rettet mot konsum- og omsetningsrestriksjoner for torsk i Grenlandfjordene (pga. PCDD/F-kontaminering). Siden torsk i forskjellige størrelser har forskjellige fødevaner, ble torsk representert som to størrelsesgrupper i næringsnettet (større og mindre enn 30 cm). I tillegg til torsk er skrubbe (*Platichthys flesus*) og ørret (*Salmo trutta*) vanlige toppredatorer som forventes å representere forskjellige fødevaner og habitater. Skrubbe finner man typisk nær bunnen med bunnfauna som matkilde, mens ørret spiser mer pelagiske fisk og invertebrater. Næringsnettet i modellen er hovedsakelig konstruert av arter som er involvert i næringskjeden opp til disse tre fiskeartene (**Figur 35**). Mange av komponentene i næringsnettet er ikke representert som enkeltarter men som artsgrupper, slik som bløtdyr (snegler og muslinger), flerbørstemark etc. (Se Andersen et al. 2004 in prep.) for nærmere taksonomisk informasjon om disse artsgruppene). **Tabell 10** viser de forskjellige parameterverdiene for organismene og hvorledes deres diettvalg koplet dem sammen i et næringsnett.

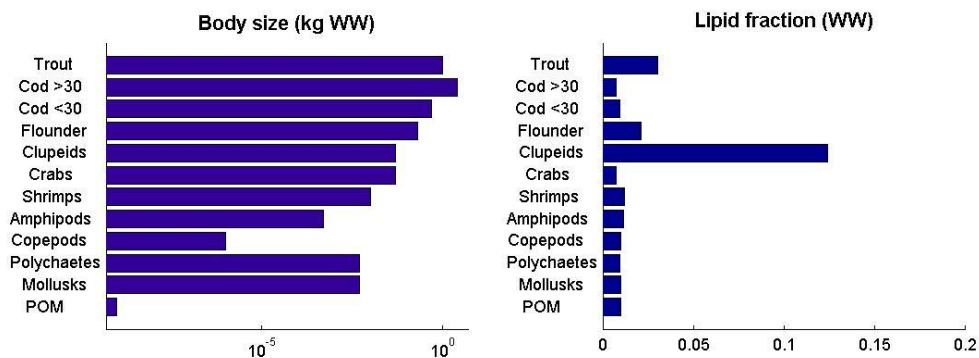
Tabell 10. Organisme-spesifikke parameterverdier for POS- og GOBAS-modellene. Kalibrerte verdier er merket med stjerne (*). Når verdiene er forskjellige mellom de to modellene, er GOBAS-verdien gitt i parentes.

<i>Organisme</i>	<i>Volum, [l]</i>	<i>Lipid fraksjon, [-]</i>	<i>Metabolisk degrad. rate, [day⁻¹]</i>	<i>Fraksjon av tidværende i sediment, [-]</i>	<i>Dietsammensetning, [-]</i>
POM	10 ⁻⁹	0.01	0	0	(non-feeding)
Mollusks	0.005	0.01	0	0.67*	(non-feeding)
Polychaetes	0.005	0.00935	0	0.67*	(non-feeding)
Copepods	10 ⁻⁶	0.01	0	0	100% POM
Amphipods	0.0005	0.0116	0	0.33*	(non-feeding)
Shrimps	0.01	0.012	0	0.33*	(non-feeding)
Crabs	0.05	0.00725	0	0.43 (0.64)*	(non-feeding)
Clupeids	0.05	0.1242	0.001 (0.001)*	0	100% Copepods
Flounder	0.2	0.0212	0.01 (0.01)*	0	20% Mollusks 75% Polychaetes 2% Amphipods 3% Crabs
Cod <30	0.5	0.0093	0.005 (0.009)*	0	4% Mollusks 11% Polychaetes 4% Amphipods 68% Shrimps 6% Carcinus 7% Flounder
Cod >30	2.5	0.0074	0.002 (0.006)*	0	3% Polychaetes 28% Shrimps 23% Crabs 8% Flounder 38% Cod <30
Trout	1	0.0304	0.004 (0.007)*	0	12% Polychaetes 6% Amphipods 10% Shrimps 2% Carcinus 16% Clupeids 54% from terrestrial and freshwater sources

a)



b)



Figur 35. Illustrasjon av organismespesifikke parametre gitt i **Tabell 10** (a) Næringsnett i Frierfjorden. Pilene indikerer hvem som blir spist av hvem, og tykkelsen på pilene illustrerer andelen av byttet i artens diett. Mørkeblå ringer indikerer fettprosenten og brun farge organismens andel tid tilbrakt i sedimentet. Tall i parenteser gir organismenes effektive trofiske posisjon i det marine næringsnett. (Merk at 54 % av ørretens føde kommer fra ikke-marine kilder). (b) Kroppsvolum og fettprosent av de simulerte organismene. "WW" står for "wet weight" (våtvekt).

Når modellen var ferdig oppsatt, ble følsomheten for forskjellige parameterverdier analysert (vha. en metode kalt FAST - Fourier Amplitude Sensitivity Test; se Saltelli et al. 2000). Dette er en nyttig måte for å få innsikt i modellens "anatom", og for å kunne velge de mest effektive parametrene for eventuell kalibrering. Følsomhetsanalysen pekte ut fire (nokså usikre) parametre som modellen var spesielt følsom for: 1) fiskenes metaboliseringsrater, 2) invertebratenes tidsandel tilbrakt i sediment, 3) koeffisient for DOC-korrigerende av PCDD/F-konsentrasjoner i vann og sedimentporevann, og 4) koeffisient som beskriver effekten av sotkarbon på absorpsjon av PCDD/F til partikulært organisk stoff (Persson et al. 2002). Disse fire parametre ble brukt for å kalibrere modellen mot observerte PCDD/F-konsentrasjoner i organismer i Frierfjorden.

3.6.3 Resultater fra modellsimuleringer

Som **Figur 36** og **Figur 37** viser, stemmer simulerte PCDD/F-konsentrasjoner fra den kalibrerte POS-modellen overens med observerte konsentrasjoner innenfor en faktor på 20. Medianavvik mellom simuleringer og observasjoner stemmer overens innenfor en faktor på 2.2. Hvis GOBAS-modellen kjøres med samme parameterverdier som POS-modellen, stemmer simuleringer overens med observasjoner innenfor en faktor 10 (relativt medianavvik 1.9), mens en kalibrert GOBAS-modell gir enda litt bedre samsvar (avvik innenfor en faktor 9, relativt medianavvik 2.1).

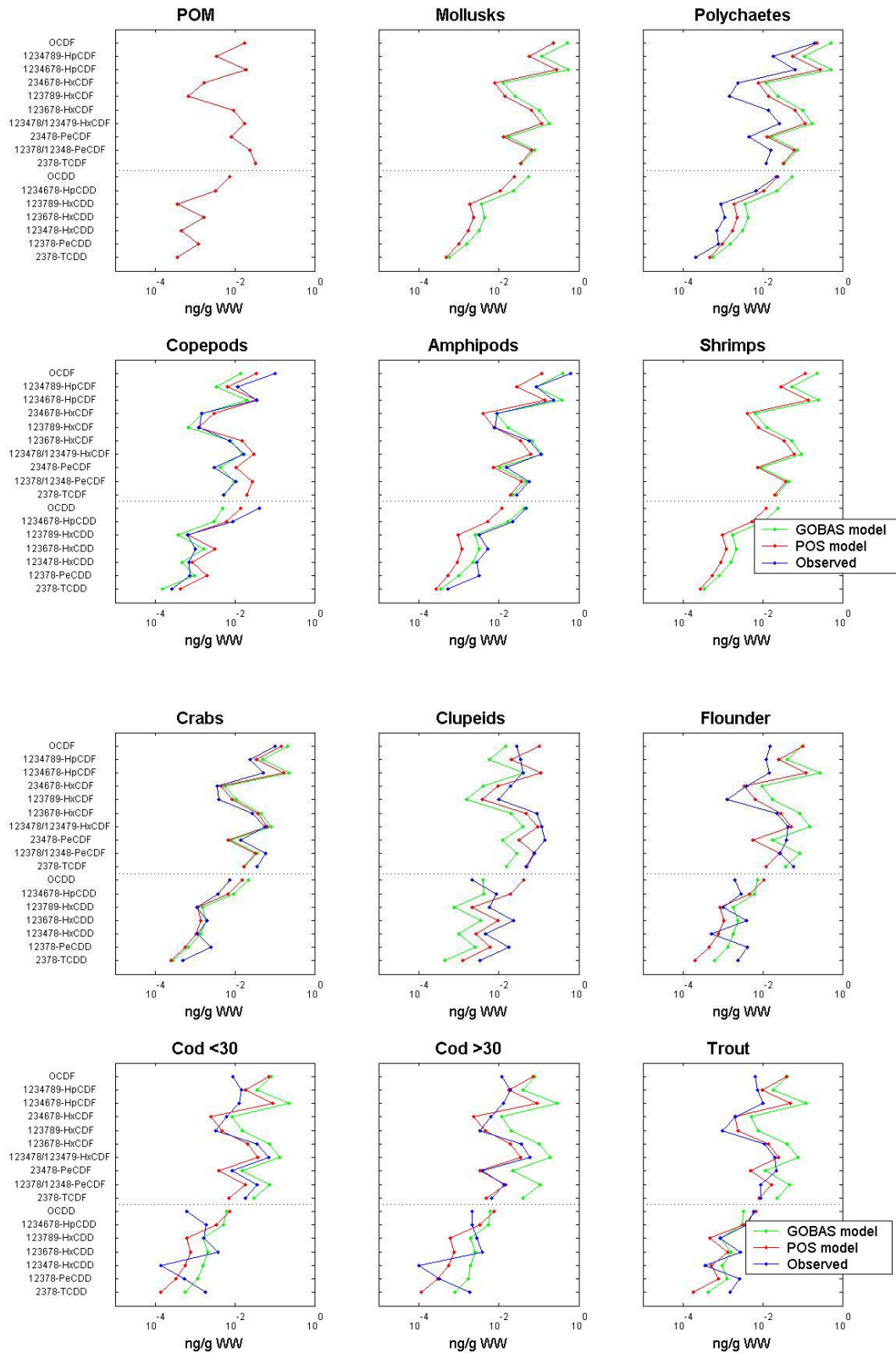
Modellsimuleringer viser også at i en likevektssituasjon er føde den viktigste PCDD/F-kilden for alle organismer som har effektiv trofisk posisjon høyere enn 1.0 i modellens næringsnett (**Figur 35**). For 8 av de 12 organismene i næringsnettet, inklusive torsk, er sedimentporevann hovedkilden for PCDD/F i en likevektssituasjon (**Tabell 11**).

Figur 38 viser den simulerte tidsutviklingen av PCDD/F-konsentrasjon for de forskjellige organismene. Som man ser, vil systemet etter hvert nærme seg en likevektssituasjon med konstante PCDD/F-konsentrasjonene. Resultatene viser at responstiden varierer noe fra art til art (og fra kongener til kongener), men ligger i størrelsesorden 1-5 år for alle kombinasjoner. Av alle fiskene har stor torsk den lengste responstiden, mens krabbene er den langsamst responderende organismegruppen blant invertebratene.

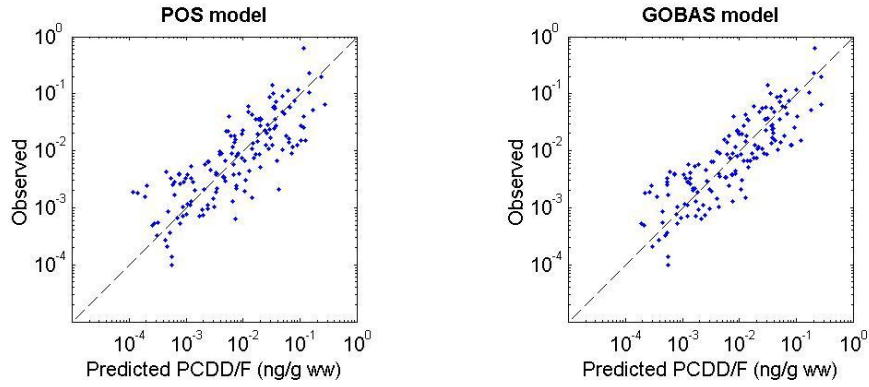
Figur 39 viser simulerte versus observerte PCDD/F konsentrasjoner i stor torsk, hvor hver kongener er oppgitt både i reelle enheter og i 2,3,7,8-TCDD toksisitetsekvivalenter (NATO/CCMS, 1988). Dette viser at de mest toksiske kongenerer i stor torsk er hexaklorerte furaner.

Tabell 11. Simulert fraksjon (f) av organismens PCDD/F-konsentrasjon som har sin opprinnelse i sedimentporevann. Verdier gjelder for både POS og GOBAS modeller (bortsett fra for ørret der verdien for GOBA-modellen er gitt i parenteser).

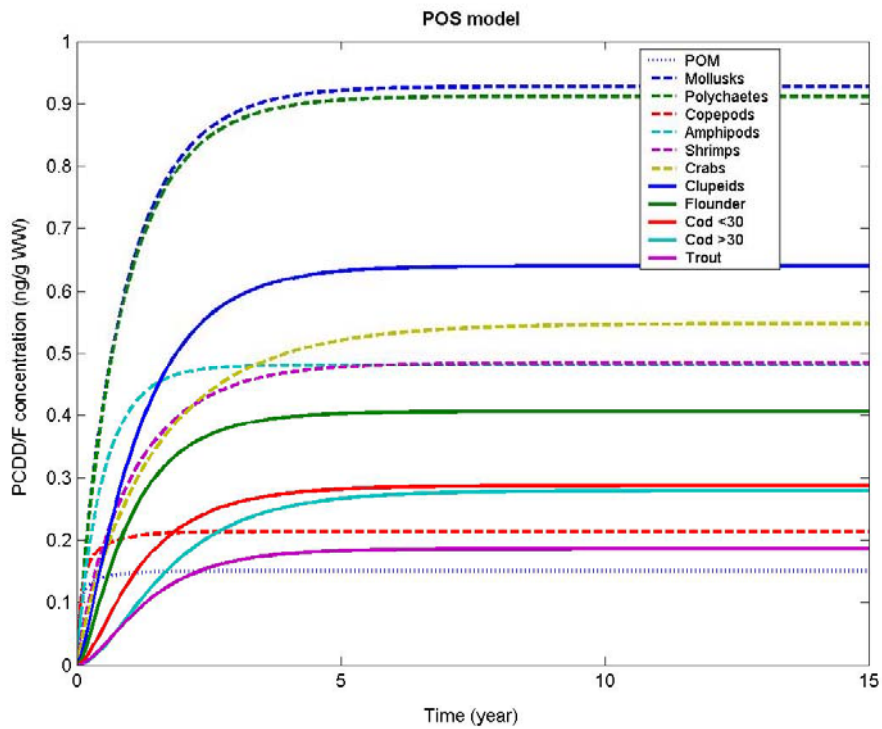
Organisme	f
POM	0
Mollusker (sedimentlevende)	1
Polychaeter	1
Copepoder	0
Amphipoder	1
Reker	1
Krabber	1
Sildefisk	0
Skrubbeflyndre	1
Torsk <30	1
Torsk >30	1
Sjøørret	0.66 (0.61)



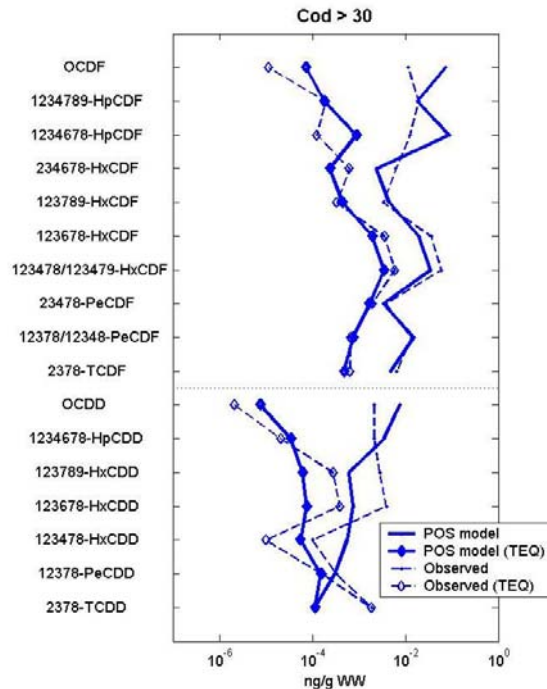
Figur 36. Modellerte versus observerte PCDD/F konsentrasjoner i Frierfjordens næringsnett. Begge modeller bruker samme parameterverdier (fra kalibrert POS modell).



Figur 37. Modellerte versus observerte PCDD/F konsentrasjoner i Frierfjordens næringsnett. Punktene representerer alle de 17 simulerte kongenerer og de 9 organismene de finnes observasjoner for. Begge modeller er kalibrert individuelt mot observasjoner.



Figur 38. Modellert (POS modell) tidsutvikling (det antas rene organismer i starten) av totale PCDD/F-konsentrasjoner i Frierfjordens næringsnett.



Figur 39. Modellerte (POS modell) versus observerte PCDD/F konsentrasjoner i stor torsk i Frierfjorden.

3.7 Leveranser fra dette delprosjektet

Andersen, T., T.M. Saloranta and K. Næs, 2004 (in prep.). Flows of dioxins and furans in coastal foodwebs: Inverse modelling, sensitivity analysis, and applications of linear system theory.

Berge, J.A., O. Aspholm, O.A. Bergstad, K. Hylland, J.A. Knutsen, A. Ruus, M. Schlabach, 2004a. Fisk og byttedyr fra Grenlandsfjordene - Datarapport for analyser av fett, PCDF/D, n. o. PCB, PCN og stabile isotoper av nitrogen og karbon ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$). NIVA-rapport lnr. 4795, 255s.

Berge, J.A., K. Hylland, A. Ruus og M. Schlabach, 2004b. Burforsøk med torsk i Frierfjorden og Breviksfjorden - akkumulering av PCDF/D i fisk og SPMD, biologiske effekter samt betydning av akkumulering fra vann i forhold til føde. NIVA-rapport lnr. 4794, 155s.

Berge, J.A., K. Hylland, A. Ruus and M. Schlabach, 2004. PCDDs/Fs in Atlantic cod (*Gadus morhua*) and SPMDs in a Norwegian fjord influenced by a magnesium smelter, including an evaluation of accumulation directly from water compared to diet. 1st International Passive Sampling Workshop and Symposium, Prague.

Berge, J.A., K. Hylland, A. Ruus and M. Schlabach, 2004 (in prep.) Accumulation of PCDDs/Fs in Atlantic cod (*Gadus morhua*) and SPMDs in a Norwegian fjord influenced by a magnesium smelter, including biological effects and an evaluation of accumulation directly from water compared to diet.

Bergstad, O.A. og J.A. Knutsen, 2000. Forekomst og økologi til torsk, skrubbe, sjøørret og pelagisk fisk i Grenlandsfjordene. *Fisken og havet* 12-2000:1-24.

Bergstad, O. A. og J.A. Knutsen, 2004a. Marin makro-og megafauna i Grenlandsfjordene, og næringsvalg til torsk, skrubbe, sjøørret og pelagisk fisk. *Fisken og havet* nr 9.

- Bergstad, O.A. og J.A. Knutsen, 2004b. Frekvens av embryonal feilutvikling hos sild (*Clupea harengus*) fra en dioksinforurenset fjord (frierfjorden, telemark). *Fisken og havet* nr. 10.
- Hylland, K., O.Ø. Aspholm, J.A. Knutsen and A. Ruus, 2004. Biomarker responses in fish from Frierfjord and Eidanger. NIVA report nr. 4857-2004.
- Hylland, K., O.Ø. Aspholm, A. Ruus, J.A. Knutsen 2004 (in prep.). Biomarkers in fish from dioxin-contaminated fjords
- Knutsen, J.A., T. Jørgensen, O.A. Bergstad and J.A. Berge, 2004 (in prep.). Site fidelity of cod in a fjord system as deduced from telemetry and carbon isotop studies.
- Olsen, E.M., H. Knutsen, N.C. Stenseth, J. Gjøsæter, P.E. Jorde and J.A. Knutsen, 2004. Life-history variation among local populations of Atlantic cod from the Norwegian Skagerrak coast. *Journal of Fish Biology* 64: 1-6.
- Ruus, A., J.A. Berge, O.A. Bergstad, J.A. Knutsen and K. Hylland, 2004a (in prep.). Disposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in two Norwegian marine food webs. Submitted *Environ. Toxicol. Chem.*
- Ruus, A., J.A. Berge and K. Hylland, 2004b. Deposition of dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two Norwegian marine food webs. SETAC Europe 14th Annual Meeting 18-22 April 2004, Prague.

4. Utvikling av risikoverktøy

4.1 Angrepsmåte, gjennomføring og hovedresultater

Dette kapitlet beskriver utviklingen av et verktøy for vurdering av miljørisiko og konsekvenser av miljøgifter i et fjordsystem. Verktøyet er benyttet til en risikovurdering av dioksiner i Grenlandsfjordene. Forklaringer av begreper og akronymer som er benyttet i fremstillingen, er gitt i faktaruten nedenfor.

Målsetningen med dette delprosjektet var:

- Utvikle et generelt rammeverk for miljørisikovurdering av miljøgifter i norske kystøkosystem.
- Anvende eksisterende og nye kunnskaper om dioksiner i vann, sediment og organismer fra Grenlandsfjordene for å gjennomføre en miljørisikovurdering

Denne målsetningen har vi forsøkt oppnådd gjennom følgende aktivitetspunkter:

- 1) Gjennom litteraturstudier og praktiske analyser vurdere om biomarkører kan erstatte og/eller supplere standard toksisitetstester i vurdering av PNEBB (PNEC)
- 2) Gjennom litteraturstudier estimere PNEBB (PNEC) for ulike trofiske nivå i Grenlandsfjordene
- 3) Utføre en konsekvensvurdering som inkluderer en helhetsvurdering av naturmiljøet i Grenlandsfjordene
- 4) Lage et it-basert verktøy for miljørisikovurdering hvor usikkerhet rundt estimatene blir synliggjort ved hjelp av Monte-Carlo simulering

Det IT-baserte verktøyet inkluderer bruk av den abiotiske modellen for å beregne eksponeringskonsentrasjoner (PEC) av dioksin i vann og sedimenter og den biologiske modellen for å beregne konsentrasjoner (PBB) i ulike organismer. I det praktiske eksempelet hvor verktøyet er benyttet i Grenlandsfjordene, er målte konsentrasjoner av dioksin benyttet i stedet for å beregne eksponeringskonsentrasjoner med den abiotiske modellen (målte verdier har prioritet foran estimerte).

I tillegg har det vært en intensjon å utvide risikovurderingsanalysen til en konsekvensanalyse som er mer egnet som grunnlag for beslutninger om tiltak ved at parametere som eksponeringsgrad, tid for restitusjon, påvirket areal samt miljøverdi av påvirket areal inkluderes i analysen.

Et viktig aspekt ved utviklingen av risikoverktøyet har vært å inkludere statistiske usikkerhetsanalyser. På denne måten kan man avgjøre påliteligheten av en beregnet risiko og om det er mest hensiktsmessig å iverksette tiltak eller om man heller burde bruke ressurser på å forbedre beslutningsgrunnlaget.

Selv om arbeidet er fokusert på risikovurdering av dioksiner i Grenlandsfjordene, er det lagt vekt på å lage et generelt IT-basert verktøy som kan tilpasses for vurdering av andre kjemikalier og i andre fjordområder. Derved har man et verktøy hvor man kan utføre komparative analyser for ulike problemfjorder som gir mulighet for å prioritere tiltak på bakgrunn av hvilken fjord som kommer dårligst ut i en konsekvensvurdering.

Faktarute

PEC	Predicted Environmental Concentration: Brukes i forbindelse med risikovurdering til å betegne beregnet konsentrasjon av et stoff i miljøet (for eksempel i vannfasen)
PBB	Predicted Environmental Body Burden: Brukes i forbindelse med risikovurdering til å betegne beregnet intern konsentrasjon av et stoff i organismer
PNEC	Predicted No Effect Concentration: Brukes i forbindelse med risikovurdering til å betegne øvre konsentrasjonsgrense i miljøet for ingen eller akseptable effekter
PNEBB	Predicted No Effect Body Burden: Brukes i forbindelse med risikovurdering til å betegne øvre konsentrasjonsgrense internt i organismer for ingen eller akseptable effekter
LC50	Konsentrasjon som dreper 50% av forsøksdyrene i en toksisitetstest
LD50	Dose som dreper 50% av forsøksdyrene i en toksisitetstest
EC50	Konsentrasjon som gir 50% effekt (for eksempel 50% reduksjon av vekst) i en toksisitetstest
NOEC	No Observable Effect Concentration: Den høyeste konsentrasjonen som ikke gir signifikant effekt i en toksisitetstest
LOEC	Lowest Observable Effect Concentration: Den laveste konsentrasjonen som gir signifikant effekt i en toksisitetstest
NOAEL	No Observable Adverse Effect Level: Den høyeste dosen eller interne konsentrasjonen (body byrden) som ikke gir signifikant effekt i en toksisitetstest
LOAEL	Lowest Observable Adverse Effect Level. Den laveste dosen eller interne konsentrasjonen i organismen som gir signifikant effekt i en toksisitetstest
TGD	Technical Guidance Document: Manual for risikovurdering utviklet for EUs direktiver for risikovurdering av nye og eksisterende industrikjemikalier
BMF	Body Magnification Factor, benyttes for å estimere bioakkumulering i næringskjeden
AF	Applikasjonsfaktor: Benyttes til å beregne PNEC fra toksisitetstestdata
HC5	Den konsentrasjon som ifølge en analyse av statistisk fordeling av ulike arters følsomhet gir effekter på mindre enn 5% av alle arter

4.2 Generelt om miljørisikovurdering av kjemikalier

Verktøy for vurdering av miljørisiko er utviklet som et redskap for forvaltning av kjemikalier. I forbindelse med EU-direktiver for risikovurdering av nye og eksisterende kjemikalier er det utarbeidet et konsept for analyse av miljø- og helserisiko som er nedfelt i Technical Guidance Document, TGD (European Commission 2003). Prinsippene for miljørisikovurderingen i TGD som i mange andre liknende verktøy, er at man gjør separate beregninger av hvilke konsentrasjoner av kjemikallet som vil oppstå i miljøet (PEC = Predicted Environmental Concentration) og den høyeste konsentrasjon som ikke forventes å gi skadelige miljøeffekter (PNEC = Predicted No Effect Concentration). Risikokvoten (PEC/PNEC) indikerer sannsynligheten for uakseptable skadevirkninger. For nye kjemikalier beregnes PEC ut fra forventede utslippsscenarioer og kjemikallets fysiske/kjemiske egenskaper (vannløslighet, flyktighet, fordelingskoeffisient oktanol/vann (K_{ow}), hydrolyse, fotolyse, biologisk nedbrytbarhet). For kjemikalier som er i bruk kan også målinger av konsentrasjoner i miljøet legges til grunn for eksponeringsberegningene.

Beregning av PNEC blir gjort på grunnlag av undersøkelser av effekter på relevante organismer. PNEC for akvatisk miljø blir utledet fra toksisitetstester med vannlevende organismer som representerer ulike taksonomiske grupper og ulike trofiske nivåer i økosystemet. Som et minimum, skal representanter for gruppene alger, evertbrater og fisk være representert. Videre etterstreves det at man har data for kroniske effekter fra langtidsstudier. Fremgangsmåten ved beregning av PNEC fra toksisitetstestdata er avhengig av mengden informasjon som er tilgjengelig. For å kompensere for usikkerheten i estimatet av PNEC fra toksisitetstestdata benyttes applikasjonsfaktorer:

$$PNEC = \frac{EC}{AF}$$

hvor

EC = den laveste effektkonsentrasjonen fra de tilgjengelige testene¹

AF = Applikasjonsfaktor (avhengig av omfang og type informasjon som er tilgjengelig)

For kjemikalier hvor man har rikelig tilgang på toksisitetsdata, dvs. kroniske effektstudier med mange ulike organismer, har man utviklet en statistisk metode for beregning av PNEC. Denne er basert på antagelsen at følsomheten (f.eks. målt som NOEC) for alle organismer er normalfordelt og at de organismer som det fins toksisitetsdata for, er et tilfeldig utvalg av alle arter i økosystemet. Ved en analyse av tilgjengelige toksisitetstdata kan det eksponeringsnivå som gir skader på en bestemt andel av alle arter beregnes. Vanligvis bestemmes 95-prosentilen, dvs. den konsentrasjon som beskytter 95 % av artene. Denne konsentrasjon betegnes HC5 og benyttes som grunnlag for PNEC. Også ved denne fremgangsmåten anbefales bruk av en applikasjonsfaktor på 1-5 for å ta høyde for usikkerheten i estimatet, men denne faktoren er lavere enn det som anbefales når PNEC beregnes på grunnlag av laveste NOEC eller L(EC)50 fra et mindre utvalg av organismer.

En fordel med statistisk analyse av fordeling av følsomhet hos ulike organismer er at den kan benyttes til å estimere hvor stor andel av alle arter som forventes å bli påvirket ved ulike eksponeringsnivåer, og at sannsynligheten for en beregnet risiko kan angis.

4.3 Risikovurdering av dioksin

Dioksiner kjennetegnes ved høy persistens og lipofilitet. For stoffer med slike egenskaper er risikovurdering basert på PEC/PNEC i vannmiljø spesielt komplisert bl.a. fordi:

- Effektstudier med definert eksponeringskonsentrasjon i vann er vanskelig å gjennomføre på grunn av lav vannløslighet og adsorpsjon til suspendert materiale og andre overflater i testsystemer
- Det tar lang tid å oppnå likevektskonsentrasjon av dioksin i større organismer (for eksempel fisk)
- Eksponering via føde er viktigere enn via vann

For å unngå problemene nevnt ovenfor er risikovurderingen basert på interne konsentrasjoner i organismene i stedet for konsentrasjoner i vannfasen. Dvs. i stedet for PEC beregnes PBB (Predicted Body Burden) og i stedet for PNEC bestemmes en PNEBB (Predicted No Effect Body Burden).

Til beregning av PBB benyttes den biotiske modellen som beskriver BB for ulike organismegrupper i tid og rom i fjordsystemet. For fugl og pattedyr er PBB beregnet med antagelsen at BMF= 20.

For å beregne PNEBB er det foretatt en innsamling av tilgjengelige data fra effektstudier av dioksiner hvor den toksiske effekten er relatert til en definert dose eller intern konsentrasjon (BB). I tillegg til tester hvor tradisjonelle toksisitetsepunkter som NOEC for vekst, reproduksjon eller effekter på tidlige livsstadier er undersøkt, er det også gjort en sammenstilling av data for effekter målt med biomarkører. Dette ble gjort for å sammenlikne konsentrasjonsnivåer for ulike toksiske effekter og biomarkørresponser.

¹ Effektkonsentrasjonen kan være en LC50-verdi eller EC50-verdi fra akutte toksisitetstester eller en NOEC-verdi fra kroniske tester.

Den meget høye toksisiteten av dioksiner skyldes at de bindes effektivt til en spesifikk reseptor kalt Ah-reseptoren i celleplasmaen. Bindingen utløser en kjede av reaksjoner hvor Ah-reseptoren til slutt koples til en DNA-sekvens etter å ha vandret inn i cellekjernen. Bindingen til Ah-reseptoren varierer mellom ulike kongener av PCDD og PCDF, avhengig av molekylens geometriske konfigurasjon. Andre miljøgifter med dioksinlik struktur som noen PAHer og plane PCB-kongener, bindes også til denne reseptoren og har derfor liknende toksiske effekter. På grunn av forskjellene i bindingstyrke til Ah-reseptoren har de ulike nevnte miljøgiftene ulik toksisitet. Den samlede konsentrasjonen av disse stoffene uttrykkes derfor ofte som toksisitetsekvivalenter basert på den mest toksiske dioksinkongeneren 2,3,7,8-TCDD (Van den Berg et al. 1998). I det følgende er alle konsentrasjoner av dioksiner angitt som toksisitetsekvivalenter. Dette muliggjør en samlet vurdering av alle stoffer med dioksinliknende toksisk virkningsmekanisme.

4.3.1 PNEBB beregnet på grunnlag av toksisitetsdata

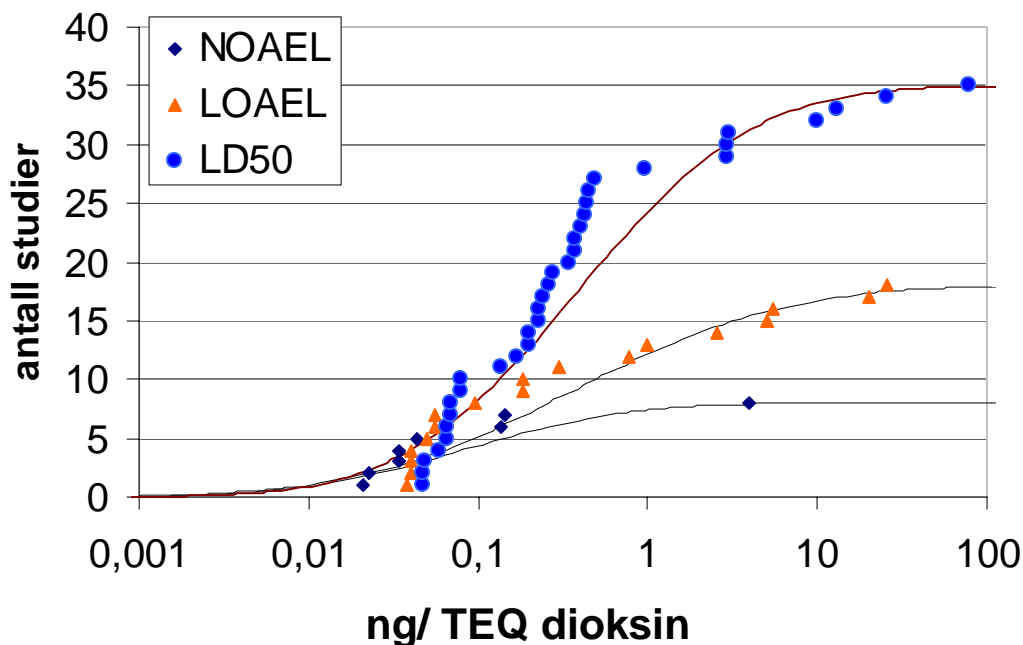
PNEBB for dioksin er beregnet separat for de ulike organismegruppene alger, invertebrater, fisk, fugl og pattedyr. For de organismegrupper hvor datamengden har vært tilstrekkelig, er PNEBB beregnet på grunnlag av en statistisk log-normalfordelingsanalyse. For alger og invertebrater, hvor datagrunnlaget var mindre, er PNEBB beregnet fra laveste NOEC-verdi og med applikasjonsfaktorer i henhold til TGD (Se **Tabell 12**).

Tabell 12. Applikasjonsfaktorer(AF) som benyttes ved estimering av PNEC og PNEBB avhengig av testtype.

Tilgjengelig testdata	AF
3 akutte tester (alger, invertebrater, fisk) (EC(LC) ₅₀)	1000
1 kronisk test mest sensitiv art (NOEC)	100
3 kroniske tester (alger, invertebrater, fisk) (NOEC)	10
Arts sensitivitets fordeling metode (NOEC)	1-5
ved estimering av PNEBB så er det BB (body-burden) som erstatter C (concentration)	

Den statistiske analysen av toksisitetsdata for beregning av PNEBB ble gjort som beskrevet av Aldenberg and Jaworska (2000). Effektkonsentrasjoner for hver organismegruppe ble organisert i stigende rekkefølge og analysert med hensyn til normalfordeling etter logaritmisk transformering. Med utgangspunkt i gjennomsnittsverdi og standardavvik ble den konsentrasjon som forventes å beskytte 95% av organismene (HC5), bestemt fra tabellene til Aldenberg and Jaworska (2000). Det er gjort separate analyser av data for akutt toksisitet (LC50-verdier), kroniske LOAEL (Lowest Observable Adverse Effect Loading) og NOAEL (No Observable Adverse Effect Level). Til sammenlikning er også PNEBB beregnet på grunnlag av laveste effektkonsentrasjoner med applikasjonsfaktorer i henhold til TGD. Applikasjonsfaktorene som er benyttet i de ulike PNEBB-beregningene er presentert i **Tabell 13**. Resultatene er sammenstilt i **Tabell 14**.

I **Figur 40** er det vist et eksempel på hvordan testdata er tilpasset den statistisk estimerte kumulative kurve ved antagelse av at data er normalfordelt.



Figur 40. Eksempel på statistisk behandling av testdata for fisk for estimering av HC5 (5% percentilen til kurven) som benyttes til etablering av PNEBB verdi. Testdata er organisert i stigende rekkefølge mht aktuelt endepunkt. Inntegnet kurve er statistisk beregnet kumulativ fordelingskurve for observerte testdata ved antagelse om normalfordeling av data.

Tabell 13. Applikasjonsfaktorer benyttet til beregning av PNEBB fra toksisitetstestdata.

Metode	Grunnlag for PNEBB	Applikasjonsfaktor
TGD	Laveste LD50 eller NOAEL	10-1000
Statistisk analyse av LD50	HC5	50
Statistisk analyse av LOAEL	HC5	10
Statistisk analyse av NOAEL	HC5	5

Tabell 14. PNEBB for dioksin i fisk, fugl og pattedyr beregnet med forskjellige metoder og datagrunnlag. PNEBB TDG er basert på laveste effektkonsentrasjon med applikasjonsfaktor. PNEBB LD50 er basert på HC5 for akutt-tester. PNEBB LOAEL og PNEBB NOAEL er basert på HC5 fra kroniske toksisitetstester. "n" angir antall observasjoner. Konfidensintervall angir 95 % området for estimert PNEBB. Konsentrasjonene er angitt som ng/g.

Organisme-gruppe	PNEBB TGD	PNEBB LD50	n	Konfidens intervall	PNEBB LOAEL	n	Konfidens intervall	PNEBB NOAEL	n	Konfidens intervall
Fisk ng/g	2,1	0,34	35	0,12-0,74	0,81	18	0,16-2,51	0,82	8	0,064-3,1
Fugl ng/g	0,5	0,81	7	0,01-6,0	0,13	7	0,001-1,41			
Pattedyr ng/g	0,6	4,90	9	0,16-31,0						

Tabellen viser at PNEBB-estimatene for fisk og fugl basert på statistisk analyse av kroniske effektstudier (LOAEL og NOAEL-verdier) er lavere, dvs. mer konservative enn PNEBB estimert i henhold til TGD fra laveste effektkonsentrasjon med bruk av applikasjonsfaktorer. Den statistisk

beregnete PNEBB basert på akutte effekter (LD50) er lavere enn PNEBB-TGD for fisk, men høyere for fugl.

I den videre risikovurderingen i dette prosjektet er PNEBB = 0,82 ng/g benyttet for fisk, PNEBB = 0,13 ng/g benyttet for fugl og PNEBB = 4,9 ng/g benyttet for pattedyr (Se **Tabell 14**).

4.3.2 PNEBB beregnet på grunnlag av biomarkørdata

Biomarkører er en betegnelse på fysiologiske indikatorer på helsetilstanden til organismer. Biomarkører er mer eller mindre spesifikke for eksponering til eller påvirkning av ulike miljøgifter.

Med hensyn på miljørisikovurdering av dioksin-liknende stoffer i marint miljø er cytokrom P450 1A enzymaktivitet i fiskelever en svært aktuell biomarkør, fordi den induseres av stoffer som bindes til Ah-reseptoren. Induksjon av P450 1A i fisk er viet stor oppmerksomhet som en biomarkør for eksponering til PAH, PCB og dioksiner (se oversiktsartikler Goksøy and Förlin 1992, Stegeman and Hahn 1994, Fent and Bucheli 1995, Goksøy 1995). Måling av av EROD (7-Ethoxyresorufin-O-deetylase) benyttes som indikasjon på cytokrom P450 1A aktivitet.

Det finnes en betydelig mengde litteraturdata mht. induksjon av EROD hos organismer (fisk hovedsakelig) ved eksponering til dioksin. Mange av studiene er utført i laboratoriet under kontrollerte betingelser tilsvarende toksisitetstester. På samme måte som ved toksisitetstestene, kan det bestemmes NOAEL (No Adverse Effect Level), LOAEL (Lowest Adverse Effect Level) eller EC50 for biomarkørresponsen. Statistiske analyser tilsvarende det som ble benyttet for toksisitetstestene utført på dette materialet, er presentert i **Tabell 15**. Resultatene basert på toksisitetsdata fra **Tabell 14** er inkludert som sammenlikning.

Tabell 15. Statistisk behandling av biomarkørdata for etablering av PNEBB for fisk på tilsvarende metode som for toksisitetsdata. Det er ikke brukt noen applikasjonsfaktor på biomarkørdata (dvs. PNEBB er satt lik HC5) fordi det er antatt at biomarkørresponser vil opptre ved lavere konsentrasjoner enn de som gir kronisk toksisitet.

Datagrunnlag	PNEBB TDG	PNEBB LD50	n	Konfidensintervall	PNEBB LOAEL	n	Konfidensintervall	PNEBB NOAEL	n	Konfidensintervall
Biomarkører ng/g					1.5	11	0.04-12.8	3.59	8	0.03-40
Toks.-tester ng/g	2,1	0,34	35	0,12-0,74	0,81	18	0,16-2,51	0,82	8	0,064-3,1

Biomarkørdata samsvarer bra med toksisitetsdata

Resultatene viser at PNEBB basert på biomarkører er i samme størrelsesorden, men noe høyere (mindre konservative) enn PNEBB basert på kroniske toksisitetstester (LOAEL- og NOAEL-verdier). Dette har sammenheng med at det ikke er benyttet applikasjonsfaktorer på biomarkørdata. Resultatene tyder på at kritisk grense for biomarkørresponser og kronisk toksisitet er omtrent sammenfallende for dioksiner og at det bør benyttes en applikasjonsfaktor i størrelsesorden 1-5 dersom man skal legge induksjon av biomarkører som grunnlag for estimat av PNEBB. Det bør imidlertid også bemerkes at konfidensintervallene for PNEBB beregnet fra biomarkørdata er store, hvilket innebærer forholdsvis stor usikkerhet. Hvorvidt det er en slik sammenheng mellom toksisitetsdata og biomarkørdata også for andre miljøgifter blir det viktig å avgjøre fremover.

Sammenlikningen mellom effektnivåer for kroniske effekter tyder på at bruk av biomarkører i overvåking kan være egnet for å indikere om PNEBB for kronisk toksisitet er overskredet for dioksiner.

4.4 ABRISK - Verktøy for konsekvensvurdering

I en konsekvensvurdering ønsker man å utdype ytterligere konsekvenser for naturmiljøet basert på steds spesifikk informasjon. Det gir myndigheter bedre grunnlag for prioritering av tiltak basert på f. eks omfang i skade, areal av påvirket område, naturverdi av påvirket område o.l. For å kunne tallfeste konsekvens er det nedenfor utviklet algoritmer som er lagt inn i et modellverktøy, ABRISK. I ABRISK er også kjent usikkerhet rundt estimater lagt inn slik at total usikkerhet i konsekvensvurderingen kan anskueliggjøres.

Det etterfølgende arbeid er et *teoretisk* eksempel på hvordan andre miljøparametre enn PEC/PNEC kan inngå i en miljørisikovurdering og derved gi et bedre mål på de totale miljøkonsekvensene. Denne teoretiske tilnærmelsen er basert på "realistic worst case"-tankegang, som innebærer at når det er valgmulighet, så benyttes den parameterverdi som gir høyest risiko. Når resultatet i en slik teoretisk vurdering indikerer alvorlige problemer, bør man først spørre seg om PEC eller PNEC er estimert med tilstrekkelig sikkerhet. Er man usikker på PEC kan man foreta feltmålinger for de PEC-estimatene man er usikker på og deretter legge disse inn i modellen. Gjelder usikkerheten PNEC kan kroniske effektstudier utføres for å forbedre datagrunnlaget for estimatet.

Mange parametre har vært vurdert inkludert i arbeidet med konsekvensvurdering. Forhold som effekt på rekreasjon, næringsfiske, kostnader ved opprensningstiltak, bosetting og hyttebygging er alle relevante parametre for en konsekvensanalyse, men er vurdert å ligge utenfor dette prosjektets ramme. I denne konsekvensvurderingen har det vært vektlagt at parametrene skal gi informasjon om alvorlighetsgrad i forhold til ønsket om et funksjonelt økosystem med bevaring av artsmangfold. Det mener vi de utvalgte parametrene under ivaretar.

Risikoen for gifteffekter på organismer i miljøet, uttrykt som PEC/PNEC eller PBB/PNEBB er utgangspunktet for å beskrive mulig konsekvens av en kjemikalieeksponering. Imidlertid, i en totalvurdering av konsekvenser for de lokale ressursene må det tas hensyn til hvilke og hvor mange organismegrupper som blir påført skade. Andre faktorer som påvirker konsekvensen er de ulike organismegruppenes restitusjonsevne, det totale areal som er berørt av en effekt og den økologiske verdien (verneverdien) av de berørte arealer. Disse faktorer er i modellen representert ved fem parametre som er definert i **Tabell 16**. For hver av parametrene er det definert klasser og en faktor for parametrens betydning. Utdypende tekst for den enkelte parameter følger nedenfor.

Tabell 16. Parametre for bruk i konsekvensvurdering. Bokstaver i fet skrift i parameterkolonne er benyttet i algoritmer.

Nr.	Parameter	Mulige utslag (fra – til)	Relativ betydning	Verdispenn
1	T =Toksisitetsrisiko	<0,01 - >100	Stor; 0,25	0-5
2	E =Eksponeringsgrad	0-5	Liten; 0,10	0-5
3	R =Restitusjonsevne	God-middels Dårlig	Moderat; 0,15	1-3
4	A =Berørt areal	< 200m ² ->20km ²	Stor; 0,25	1-5
5	V =Verdi	Ingen - Internasjonal verneverdi	Stor; 0,25	1-5

Ad parameter nr. 1 Toksisitetsrisiko (T)

PEC/PNEC>1 er en indikasjon på at en effekt kan forekomme i en bestemt organismegruppe basert på standard toksisitetstester. I dette arbeidet er det valgt å klassifisere utslagene for PEC/PNEC i 5 klasser (T1-T5) som vist i **Tabell 17** der de to laveste klassene angir usignifikante effekter dvs. PEC/PNEC<1.

Hvis PEC/PNEC (PEBB/PNEBB) er > 1 så skal følgende algoritmer benyttes: $T = \log(\text{PEC/PNEC}) + 2$. Dersom beregnet verdi blir større enn 5 settes den lik 5.

Tabell 17. Utslagsklasser for PEC/PNEC (T1-T5).

PEC/PNEC	Utslagsklasse
<0,01	T1=0
0,01-<1	T2=1
1-10	T3=2
10-100	T4=3
>100	T5=(4-5)

Ad parameter nr 2 Eksponering (E)

Ideelt sett bør man her ha opplysninger om levesett og konsentrasjon i mat til organismer som skal vurderes. Den type informasjon er ikke tilgjengelig for alle organismer. Eksponering er derfor forenklet til å representere antall grupper av organismer som er eksponert i en slik grad at PEC/PNEC eller PEBB/PNEBB for gruppen er >1. Aktuelle organismegrupper er i dette tilfelle pattedyr, fugl, fisk, invertebrater og alger. Denne parameteren inngår i algoritmen for samlet konsekvensklasseestimering. Verdien på E øker med 0,2 for hver organismegruppe som har PEC/PNEC > 1, slik at E=1 når alle fem organismegrupper er påvirket.

Ad parameter nr 3 Restitusjon (R)

Restitusjon kan i denne sammenheng ses på som økosystemets evne til å motstå skade og gjenvinne funksjonen. Effekten av en eksponering oppstår på artsnivå. I hvilken grad funksjonen til økosystemet berøres vil i noen grad bestemmes av diversiteten i området. Derfor kan diversiteten være et uttrykk for økosystemets evne til å motstå endring og skade. Innenfor prosjektet har det ikke vært grunnlag for å gå videre med kvantifisering av diversitet, men i et videre utviklingsarbeid bør parameteren vurderes. På bestandsnivå kan evne til restitusjon ses på som en dynamisk motstandsevne. Forenklet foreslås det derfor å legge til grunn en faglig vurdering av reproduksjonsrate og muligheter for rekruttering ved immigrasjon og næringsstrategi for å tilordne restitusjon en verdi. Restitusjonsevne er forenklet tolket som organismegruppens evne til å reetablere en livskraftig populasjon etter først å ha vært utradert fra et gitt område. Restitusjon blir derfor bestemt av organismenes evne til nykolonisering fra ikke påvirket område og generasjonstid, som uttrykk for reetablering av funksjonsdyktig populasjon. Organismegrupper med høyt potensial for immigrasjon og kort generasjonstid får lav R-verdi =1 og motsatt for pattedyr og fugl som får R-verdi=3. Listen nedenfor angir benyttede verdier (R verdier i parentes):

- 1) Pattedyr (3)
- 2) Fugler (3)
- 3) Fisk planktoniske (1)
- 4) Planktoniske evertebrater (1)
- 5) Bentske evertebrater (2)
- 6) Bentske planter/alger (2)
- 7) Planktoniske planter/alger (1)

Ad parameter nr 4 og 5 Areal (A) og Verneområde (V)

Verneverdi er et begrep som er innarbeidet og anvendes i forbindelse med verneplaner (pers. med. Kristin Dale, Fylkesmannen i Telemark, Miljøvern avdelingen). Områder eller forekomster som er gitt en verneverdi av en eller annen karakter blir ikke nødvendigvis vernet, men verneverdien er en indikasjon på betydningen av de økologiske verdiene som området omfatter. I modellen er det laget et eget Excel ark som beregner verdien til V og A. Her er det blitt tatt hensyn til både antall og størrelse

av vernede områder. Verneområder i Norge er ofte definert i forhold til hvilke organismegrupper som verneområdet er tiltenkt å verne. I Grenlandsområdet er det listet 47 områder med verneinteresser. Av disse områdene er 16 funnet å ligge innen området til DIG-prosjektet. Verneinteresser er gradert i forhold til grad (foreslått vernet, park, reservat osv) og betydning av vernet (lokal, nasjonal osv). Arealvekter størrelsen på påvirket område.

Initialt beregnes en foreløpig konsekvensverdi for hver enkelt organismegruppe:

I algoritmene nedenfor er Konsekvensverdi (K) for de ulike gruppene angitt. Det er også angitt aktuelle **R**- og **VA**-verdier for Grenlandsfjordene.

Alger:

$$K_{\text{alger}} = T * 0,25 + 0,25 * R + 0,5 * VA \text{ (Hvor } R=1, VA \text{ legges inn fra Worksheet "Vern x areal")}$$

Grenland: VA=1

Invertebrater:

$$K_{\text{invertebrater}} = T * 0,25 + 0,25 * R + 0,5 * VA \text{ (Hvor } R=2, VA \text{ legges inn fra Worksheet "Vern x areal")}$$

Grenland: VA=1

Fisk:

$$K_{\text{fisk}} = T * 0,25 + 0,25 * R + 0,5 * VA \text{ (Hvor } R=1, VA \text{ legges inn fra Worksheet "Vern x areal")}$$

Grenland: VA=1,8

Fugl:

$$K_{\text{fugl}} = T * 0,25 + 0,25 * R + 0,5 * VA \text{ (Hvor } R=3, VA \text{ legges inn fra Worksheet "Vern x areal")}$$

Grenland: VA=2,4

Pattedyr:

$$K_{\text{pattedyr}} = T * 0,25 + 0,25 * R + 0,5 * VA \text{ (Hvor } R=3, VA \text{ legges inn fra Worksheet "Vern x areal")}$$

Grenland: VA=1

I ABRISK beregnes Konsekvensverdiene med varierende input-verdier for PEC og PNEC simulert med Monte Carlo analyseteknikk som tar hensyn til usikkerheten i estimatene av PEC og PNEC. På den måten får man et uttrykk for sannsynligheten for en bestemt konsekvens. Konsekvensverdiene fra hver modellkjøring tilordnes en konsekvensklasse (K0-K5) med hjelp av vanlige avrundningsregler. Separate beregninger utføres for hver organismegruppe.

4.5 Total konsekvens

Ved å ta gjennomsnittlig konsekvensverdi for alle dyregrupper og legge til **E** som angir antall organismegrupper i faresonen får man et uttrykk for total miljøkonsekvens. Algoritmen er vist under og er lagt inn i IT-verktøyet for miljørisikovurdering.

$$\text{Total} = 0,2 * K_{\text{Alger}} + 0,2 * K_{\text{Invertebrate}} + 0,2 * K_{\text{Fisk}} + 0,2 * K_{\text{Fugl}} + 0,2 * K_{\text{Pattedyr}} + \mathbf{E}$$

Resultatet av konsekvensanalyse for Grenlandsfjordene er vist i **Tabell 18**. Som input-verdier er det benyttet midlet målte konsentrasjoner av dioksin i sediment og vann i Frierfjorden som utgangspunkt (0,043 pg/l i vannfasen og 108 pg/l i porevann). Det er lagt en konfidensfaktor på 100 på disse verdiene.

Tabell 18. Konsekvensklasser for ulike organismegrupper med beregnet sannsynlighet og total konsekvensklasse for Grenlandsfjordene mht sum dioksin. Sannsynlighet er oppgitt som % sannsynlighet for oppnåelse av en bestemt konsekvensklasse. Modellverktøyet ABRISK er benyttet i alle berergninger.

	K0	K1	K2	K3	K4	K5
Alger	100	0	0	0	0	0
Invertebrater	0	0	94	6	0	0
Fisk	0	0	46	54	0	0
Fugl	0	0	0	0	98	2
Pattedyr	0	0	0	99	1	0
Total (gjen. snitt)	0	0	0	100	0	0

Av **Tabell 18** går det fram at det er relativt liten spredning i konsekvensklasse-estimatene innen de ulike gruppene, derimot er det stor variasjon mellom organismegrupper. Dette er som forventet og henger sammen med at dioksin oppkonsentreres i næringskjeden.

4.6 Tolking av konsekvensklassene

Tolkingen av total konsekvensklasse nedenfor er litt grov og forenklet. Ofte vil detaljer for hver enkelt gruppe være av vel så stor interesse, avhengig av fokus. Dette er noe av fleksibiliteten til dette verktøyet, nemlig at man kan få et uttrykk for miljøkonsekvens både for enkelt grupper og for hele området som økosystem. Dette er spesielt vesentlig om det skulle være snakk om verneverdige bestander av ulike organismer. Da dette er en teoretisk modell som benytter "realistic worst case"-antagelser, kan det innebære at man i første omgang velger å utføre målinger i felt når resultatet er konsekvensklasse 3 eller høyere.

Konsekvensklasse 0:

PEC/PNEC eller PEBB/PNEBB er langt under 1. Det er ikke sannsynliggjort noen effekter på organismer. Det er ikke behov for videre undersøkelser

Konsekvensklasse 1:

PEC/PNEC eller PEBB/PNEBB er <1. Det kan likevel være grunn til å validere resultatet med bruk av biomarkører for å bekrefte at organismer i området ikke er påvirket.

Konsekvensklasse 2:

PEC/PNEC eller PEBB/PNEBB er >1. Det kan være grunn til å validere resultatet med bruk av biomarkører for å bekrefte at organismer er påvirket. Enkelte arter kan være påvirket i en slik grad at det påvirker artsammensetning i området. Verneinteresser er ikke berørt. Tiltak ikke nødvendig.

Konsekvensklasse 3:

PEC/PNEC eller PEBB/PNEBB er >1. Det kan være grunn til å validere resultatet med bruk av biomarkører for å bekrefte at organismer er påvirket. Enkelte arter kan være påvirket i en slik grad at det påvirker artsammensetning i området. Mindre verneinteresser er berørt. Tiltak kan være nødvendig.

Konsekvensklasse 4:

PEC/PNEC eller PEBB/PNEBB er >10. Det kan være grunn til å validere resultatet med bruk av biomarkører for å bekrefte at organismer er påvirket. Flere arter kan være påvirket i en slik grad at det påvirker artsammensetning i området. Nasjonale verneinteresser er berørt. Tiltak er nødvendig.

Konsekvensklasse 5:

PEC/PNEC eller PEBB/PNEBB er >100. Flere arter kan være påvirket i en slik grad at det påvirker artsammensetning i området. Store nasjonale verneinteresser er berørt. Tiltak er nødvendig.

4.6.1 Usikkerhetsanalyse

I Monte Carlo analyseteknikk kjører man mange repeterte modellkjøringer der man varierer de forskjellige input- og parameterverdiene slik at man da oppnår en modelloutput i form av en sannsynlighetsfordeling. Denne spredningen i modellresultater skal reflektere naturlig variabilitet og/eller usikkerhet pga. manglende kunnskap. Mao., i tillegg til den forventede verdien får man også informasjon om denne verdiens "kvalitet".

Gitt bra datagrunnlag og adekvate modellantagelser, kan slike analyseteknikker, basert på sannsynlighetstankegang være meget nyttige i blant annet å kvantifisere usikkerhet og variabilitet i modelleringen av f.eks. persistente organiske miljøgifter. Hvis man i tillegg greier å formidle usikkerheten i slike resultater klart nok for forvaltningen, vil dette i de fleste tilfeller gi bedre grunnlag for å fatte beslutninger. Forvaltningen kan da enkelt bestemme om modellresultater er tilstrekkelig nøyaktige og pålitelige for at beslutninger kan baseres på dem.

I ABRISK kan man komme langt på vei i å kunne beregne kvantitativ risiko (i f.eks. i kroner, hvis man greier å sette kvantitativ verdi for de seks konsekvensklassene) siden modellen ABRISK omfatter både konsekvens og dens sannsynlighet. Uten analyse av usikkerhet ville ikke dette vært mulig.

4.6.2 Hvordan bør/kan ABRISK forbedres?

ABRISK-verktøyet knytter sammen tre selvstendige modeller (abiotisk modell, biologisk modell og miljørisikomodellen). Man kan velge hvilke modeller som skal kjøres interaktivt, samt legge inn målte verdier fremfor estimerte verdier når disse er tilgjengelige. ABRISK-verktøyet er derfor egnet til å foreta miljørisikovurderinger for enhver norsk fjord med ulik eksponering av miljøgifter. Dog må modellen kjøres flere ganger hvis miljøgiftene har ulik virkemekanisme. Den er særlig godt egnet til å analysere hvilke faktorer som bidrar til usikkerhet. For å finne ut hvilke faktorer som gir størst bidrag til usikkerhet i modellresultater kan usikkerhetsanalyse "inverteres" og modellens sensitivitet for de forskjellige parameterne og faktorene analyseres. Analyse av usikkerhet er inkludert i ABRISK-verktøyet, men det er ikke blitt foretatt sensitivitetsanalyse på modeller i ABRISK. Dette skyldes delvis manglende støtte på usikkerhetsanalyse i den abiotiske modellkomponenten som ABRISK kjører.

En integrert sensitivitetsanalyse gjennom hele modellkjeden i ABRISK ville vært en meget nyttig forbedring i fremtidig utvikling av verktøyet. Dette ville økt modellens gjennomsiktighet for brukeren, og bidratt til å øke innsikt om modellens fungering. Sensitivitetsanalyse er nyttig spesielt når modellen blir brukt i en "oppdagelsesmodus", der man studerer systemets prosesser og mekanismer ved hjelp av en modell. En usikkerhetsanalyse er kanskje mer nyttig når modellen blir brukt i "prediksjonsmodus" dvs. for å produsere resultater eller prediksjoner for brukeren

4.7 Leveranser fra dette delprosjektet

Saloranta, T., 2004. ABRISK. An integrated modelling tool for assessing the flow and risks of persistent organic pollutants in fjord environment. User instructions, version 1.0.0, NIVA.

Tobiesen, A., M. Olsen, O. Ø. Aspholm, T. Saloranta, T. Källqvist, 2004. Rapportering av arbeid med rammeverk for miljørisikovurdering av persistente organiske miljøgifter i norske fjorder med bruk av dioksin i Grenland som eksempel. NIVA-rapport lnr. 4870-2004.

5. Leveranser fra DIG-prosjektet samlet

DIG-prosjektet har hatt to fokus. For det første skulle det utføres grunnleggende forskning for å øke forståelsen knyttet til sedimentbundne, organiske miljøgifter. For det andre har det vært vesentlig at denne kunnskapen skulle være tiltaksorientert. Det har derfor også vært et fokus på at resultatene skulle kunne anvendes til å gi prognoser for utviklingen i dioksinkonsentrasjoner i Grenlandsfjordene over tid. Nedenfor er leveransene fra prosjektet oppsummert fordelt på vitenskapelige publikasjoner og anvendte resultater i form av rapporter og anvendelser av *DIG*-modellen.

5.1 Forskningsresultater - vitenskapelige publikasjoner

Oversikt over vitenskapelige publikasjoner er gitt nedenfor.

Aktivitet	Tittel	Referanse	Status
Abiotisk modellering			
	The importance of organic carbon and soot carbon for the marine distribution of PCBs and PCDD/Fs	Persson, 2002	Publisert
	Models of the distribution of persistent organic pollutants in the marine environment	Persson, 2003	Publisert
	Soot-carbon influenced speciation of PCDD/Fs in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway	Persson et al., 2002	Publisert
	A Soot-Carbon Inclusive Multimedia Model for the Fate of PCDD/Fs in the Grenlandsfjords, Norway	Persson et al., 2003	Publisert
	Distribution of PCNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway	Persson et al.,	Submitted
	Modelling the fate of PCDD/F outside a large emission point source in the Grenlandsfjords, Norway	Persson et al.,	In prep.
	Testing common solid-water phase distribution models for POPs in sediment and porewater from the Grenlandsfjords, Norway	Person et al.,	In press
	Modelling the fate of polychlorinated dibenzo-p-dioksins and dibenzofurans outside a large emission point source in the Grenlandsfjords, Norway. Manuscript version as Paper IV in NJ Persson Dr. Thesis 2003, Stockholm University.	Persson et al., 2003	Publisert
	PCN, PCDD/Fs, and planar PCBs in water, sediment and settling particulate matter from the industrial influenced Grenlandsfjords, Norway	Ishaq et al.,	In prep.
Biotiske prosesser: Næringsnett, vandring, opptak og effekter i organismer			
	Life-history variation among local populations of Atlantic cod from the Norwegian Skagerrak coast	Olsen et al. 2004	Publisert
	Disposition of PCDD/F in two Norwegian marine food webs	Ruus et al.	Submitted
	Biomarkers in fish from dioxin-contaminated fjords	Hylland et al.	In prep.
	Accumulation of PCDDs/Fs in Atlantic cod (<i>Gadus morhua</i>) and SPMDs in a Norwegian fjord influenced by a magnesium smelter, including biological effects and an evaluation of accumulation directly from water compared to diet	Berge et al.	In prep.
	Accumulation of PCDDs/Fs in Atlantic cod (<i>Gadus morhua</i>) and SPMDs in a Norwegian fjord influenced by a magnesium smelter, including an evaluation of accumulation directly from water compared to diet	Berge at al., 2004	Publisert

Biotiske prosesser, forts.	Deposition of dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCSFs) in two Norwegian marine food webs	Ruus et al., 2004	Publisert
	Site fidelity of cod in a fjord system as deduced from telemetry and carbon isotop studies	Knutsen et al.	In prep.
	Flows of PCDD/Fs in coastal food webs: Inverse modelling, sensitivity analysis, and applications of linear system theory.	Andersen et al.	In prep.

Fullstendige referanser:

Andersen, T., T.M. Saloranta and K. Næs, 2004 (in prep.) Flows of PCDD/Fs in coastal food webs: Inverse modelling, sensitivity analysis, and applications of linear system theory.

Berge, J.A., K. Hylland, A. Ruus and M. Schlabach, 2004. Accumulation of PCDDs/Fs in Atlantic cod (*Gadus morhua*) and SPMDs in a Norwegian fjord influenced by a magnesium smelter, including an evaluation of accumulation directly from water compared to diet. Conference Proceedings 1st International Passive Sampling Workshop and Symposium, Praque (ISBN 80-7080-533-1), p15 (abstract only).

Berge, J.A., K. Hylland, A. Ruus and M. Schlabach, 2004 (in prep.) Accumulation of PCDDs/Fs in Atlantic cod (*Gadus morhua*) and SPMDs in a Norwegian fjord influenced by a magnesium smelter, including biological effects and an evaluation of accumulation directly from water compared to diet.

Hylland, K., O.Ø. Aspholm, A. Ruus, J.A. Knutsen, 2004 (in prep.). Biomarkers in fish from dioxin-contaminated fjords

Ishaq, R., N.J. Persson, Y. Zebühr, D. Broman and K. Næs, 2004 (in prep). PCN, PCDD/Fs, and planar PCBs in water, sediment and settling particulate matter from the industrial influenced Grenlandsfjords, Norway

Knutsen, J.A., T. Jørgensen, O.A. Bergstad and J.A. Berge, 2004 (in prep.). Site fidelity of cod in a fjord system as deduced from telemetry and carbon isotop studies.

Olsen, E.M., H. Knutsen, N.C. Stenseth, J. Gjøsæter, P.E. Jorde and J.A. Knutsen, 2004. Life-history variation among local populations of Atlantic cod from the Norwegian Skagerrak coast. *Journal of Fish Biology* 64: 1-6.

Persson, N.J., 2002. The importance of organic carbon and soot carbon for the marine distribution of PCBs and PCDD/Fs. University of Stockholm, Licentiate Theses 2002:1, ISSN 1401-4106.

Persson, N.J., 2003. Models of the distribution of persistent organic pollutants in the marine environment. Doctoral Thesis, Univ. Stochholm, ISBN 91-7265-665-4

Persson, N.J., Ö. Gustafsson, T.D. Bucheli, R. Ishaq, D. Broman and K. Næs, 2002. Soot-carbon influenced distribution of PCDD/Fs in the marine environment of the Grenlandsfjord, Norway. *Environ. Sci. Technol.*, 36:4968-4974.

Persson, N.J., I.T. Cousins, Ö. Gustafsson, J. Molvær, D. Broman and K. Næs, 2003. A Soot-Carbon Inclusive Multimedia Model for the Fate of PCDD/Fs in the Grenlandsfjords, Norway. *SETAC Europe*, Hamburg, Germany, April 27 - May 1.

Persson, N.J., I.T. Cousins, Ö. Gustafsson, J. Molvær, K. Næs and D. Broman, 2003a. Modelling the fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans outside a large emission point source in the Grenlandsfjords, Norway. Manuscript version as Paper IV in NJ Persson Dr. Thesis 2003, Stockholm University.

Persson, N.J., Ö. Gustafsson, T.D. Bucheli, R. Ishaq, K. Næs, and D. Broman, 2003b. Distribution of PCNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway. Submitted *Chemosphere*.

Persson, N.J., T.D. Bucheli, Ö. Gustafsson, D. Broman, K. Næs, R. Ishaq, and Y. Zebühr, 2004a (in press). Testing common sediment–porewater distribution models for their ability to predict dissolved concentrations of POPs in the Grenlandsfjords, Norway. *Chemosphere*.

Persson, N.J., I.T. Cousins, Ö. Gustafsson, J. Molvær, K. Næs and D. Broman, 2004b. Modelling the fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans outside a large emission point source in the Grenlandsfjords, Norway. Manuscript as of 27 Feb.

Ruus, A., J.A. Berge, O.A. Bergstad, J.A. Knutsen and K. Hylland, 2004a (in prep.). Disposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in two Norwegian marine food webs. Submitted *Environ. Toxicol. Chem.*

Ruus, A., J.A. Berge and K. Hylland, 2004b. Deposition of dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two Norwegian marine food webs. SETAC Europe 14th Annual Meeting 18-22 April 2004, Prague.

5.2 Anvendte resultater - rapporter

Anvendte resultater i for av rapporter er gitt nedenfor. Disse summerer også opp datagrunnlagt for aktivitetene i prosjektet.

Berge, J.A., O. Aspholm, O.A. Bergstad, K. Hylland, J.A. Knutsen, A. Ruus, M. Schlabach, 2004a. Fisk og byttedyr fra Grenlandsfjordene - Datarapport for analyser av fett, PCDF/D, n. o. PCB, PCN og stabile isotoper av nitrogen og karbon ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$). NIVA-rapport lnr. 4795, 255s.

Berge, J.A., K. Hylland, A. Ruus og M. Schlabach, 2004b. Burforsøk med torsk i Frierfjorden og Breviksfjorden - akkumulering av PCDF/D i fisk og SPMD, biologiske effekter samt betydning av akkumulering fra vann i forhold til føde. NIVA-rapport lnr. 4794, 155s.

Bergstad, O.A. og J.A. Knutsen, 2000. Forekomst og økologi til torsk, skrubbe, sjøørret og pelagisk fisk i Grenlandsfjordene. *Fisken og havet* 12-2000:1-24.

Bergstad, O.A. og J.A. Knutsen, 2004a. Marin makro- og megafauna i Grenlandsfjordene, og næringsvalg til torsk, skrubbe, sjøørret og pelagisk fisk. Rapport *Fisken og Havet*, nr. 9.

Bergstad, O.A. og J.A. Knutsen, 2004b. Frekvens av embryonal feilutvikling hos sild (*Clupea harengus*) fra en dioksinforurenset fjord (Frierfjorden, Telemark). Rapport *Fisken og Havet*, nr.10.

Hylland, K., O.Ø. Aspholm, J.A. Knutsen and A. Ruus, 2004. Biomarker responses in fish from Frierfjord and Eidanger. NIVA report nr. 4857-2004.

Persson, N.J., 2004a (in prep.). Towards an abiotic non steady-state multimedia mass-balance for PCDD/Fs in the Grenlandsfjords.

Persson, N.J., 2004b. Effects of sediment remediation on the future level of pollution with PCDD/Fs in the Grenlandsfjords – model validation and future simulation. Report WSP Environmental, Task number 10047630 Stockholm.

Saloranta, T., 2004. ABRISK. An integrated modelling tool for assessing the flow and risks of persistent organic pollutants in fjord environment. User instructions, version 1.0.0, NIVA.

Tobiesen, A., M. Olsen, O. Ø. Aspholm, T. Saloranta, T. Källqvist, 2004. Rapportering av arbeid med rammeverk for miljørisikovurdering av persistente organiske miljøgifter i norske fjorder med bruk av dioksin i Grenland som eksempel. NIVA-rapport lnr 4870-2004.

5.3 Praktisk bruk av modellen

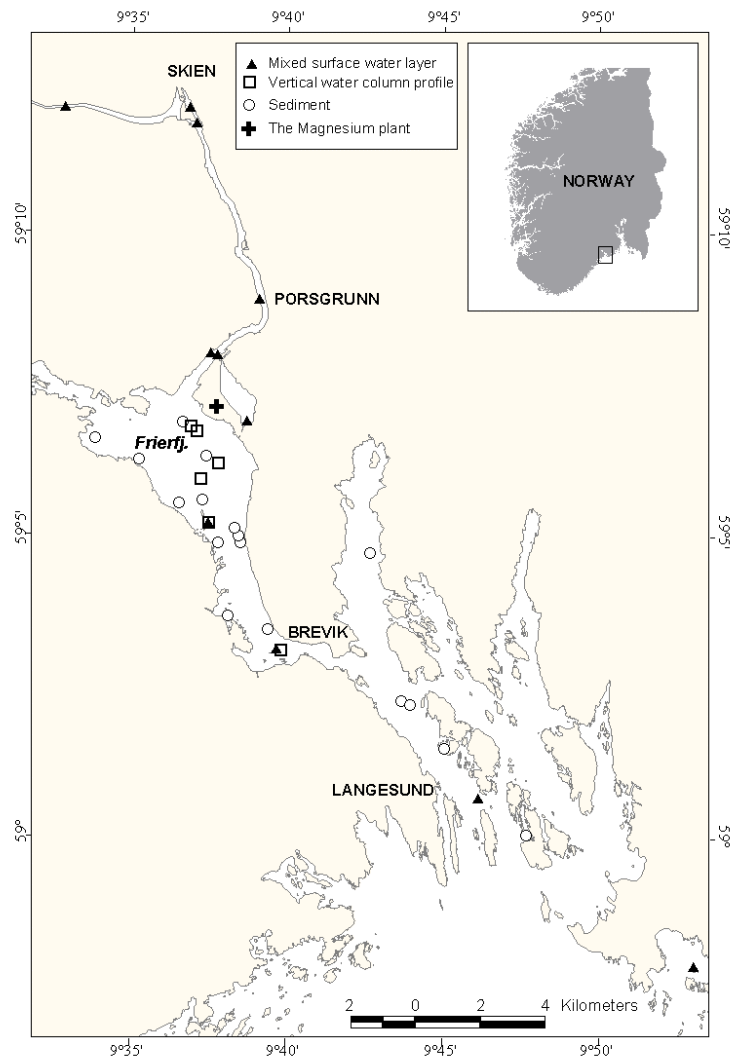
Persson (2004b) simulerte utviklingen av PCDD/F- (i.e. polyklorerte dioksiner og furaner) konsentrasjonene i vann og sedimenter i Frierfjorden for perioden 1950-2050 med og uten tiltak mot de forurensede sedimentene i 2010. I disse simuleringene ble konsentrasjonene av PCDD/F i bunnsedimentene i nedre del av Skienselva (modellboks H) og i grunnområdene nær Herøya (modellboks J, se **Figur 41** og **Figur 42**) redusert til 2 % av den modellpredikerte verdien i 2010. Den påfølgende utviklingen i PCDD/F-konsentrasjonen i vann og sedimenter i Frierfjorden og Breviksfjorden frem til 2050 ble så simulert. Disse simuleringene ble gjort for tre PCDD/F-kongenerer: 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD), 1,2,3,6,7,8-hexadibenzofuran (HxCDF), og octachlorodibenzofuran (OCDF). Disse tre kongenerene er også i fokus i dette arbeidet hvor vi beregner hvorledes den fremtidige konsentrasjonen av PCDD/F i forskjellige organismer i Frierfjorden (**Figur 43**) vil utvikle seg for perioden 2000-2050. Vi tar da utgangspunkt i dagens observerte PCDD/F-nivåer i organismene, og bruker Perssons (2004) simuleringer om fremtidig reduksjon i PCDD/F-konsentrasjonene i vannmassene og sedimentporevann i Frierfjorden og fjordområdet utenfor.

Dioksiner er generelt ekstremt hydrofobe og har en høy affinitet til partikler i vann og sediment. Imidlertid, mengden av partikler i vannmassene kan være meget liten. Som en konsekvens, kan den del av dioksinene som forekommer i sann løsning (biotilgjengelig fraksjon) variere mye. For eksempel i Frierfjorden, avhengig av dioksinforbindelse og om det gjelder vannmasser eller sediment, vil 90-99,9999 % av forbindelsene være knyttet til partikler. Det betyr igjen at 10-0,0001 % vil være i sann løst fraksjon. Modellen til Persson (2004b) kunne reprodusere godt PCDD/F-konsentrasjonene i den partikulære fraksjonen. Imidlertid, det er den sanne løste fraksjonen som er antatt å være den biotilgjengelige fraksjonen som organismene blir eksponert for. På grunn av at denne fraksjonen kan være en så særdeles liten del av den totale PCDD/F-konsentrasjonen, er det vanskelig å måle den direkte og betydelig usikkerhet er forbundet med modellering eller estimering av den. På den annen side, så lenge forholdet (partisjonen) mellom den partikulære og den sanne løste fraksjonen er konstant, vil en gitt reduksjon i den partikulære fraksjonen medføre en tilsvarende reduksjon i den sanne løste fraksjonen. Konsentrasjonsnivåene i disse to fraksjonene kan antas å utvikle seg "hand i hand" uavhengig av forskjellen i størrelsesnivå.

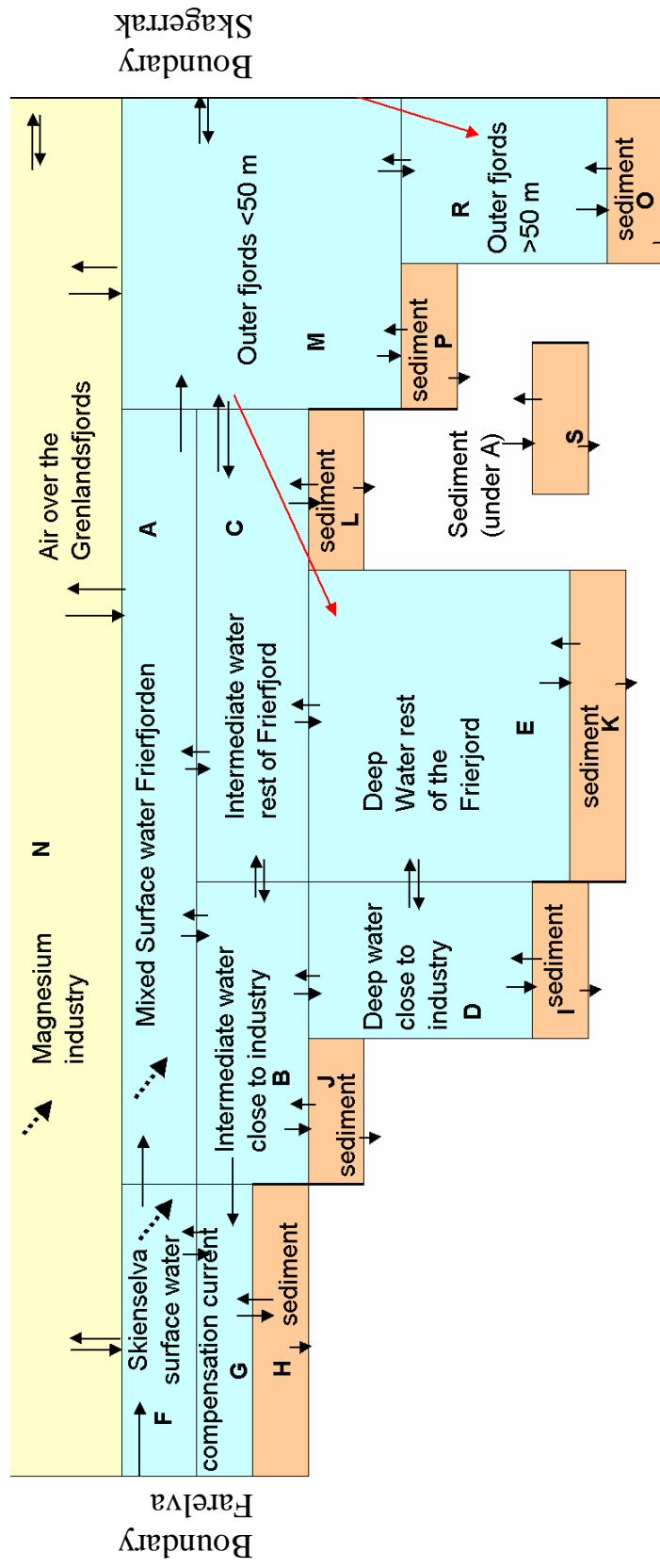
Andersen et al. (2004 in prep.) estimerte den sanne løste, biotilgjengelige PCDD/F- fraksjonen utfra den aktuelle observerte konsentrasjonen i forskjellige organismer i Frierfjorden og utfra såkalt invers modellering av fluks og akkumulering av PCDD/F- kongenere. Deres kalibrerte næringsnett-bioakkumulasjonsmodell (som bruker "Power of size"-parameterisering) kunne forutsi PCDD/F-konsentrasjonene i næringsnettet i Frierfjorden godt; det var i gjennomsnitt (median) en faktor 2 i differanse mellom modellerte og observerte konsentrasjoner.

Bioakkumulasjonsmodellen er lineær, hvilket betyr at en dobling av konsentrasjonene i miljøet vil medføre en dobling av konsentrasjonene i organismene. Dette gjør oss i stand til direkte å beregne reduksjonen fra dagens PCDD/F-nivå i organismene på grunnlag av de simulerte reduksjonene i den abiotiske modelleringen til Persson (2004b) (**Figur 44**). Imidlertid trenger vi å bruke resultatene fra bioakkumulasjonsmodellen til Andersen et al. (2004 in prep.) for å bestemme hvor mye av en organismes PCDD/F-innhold som stammer fra vann eller sedimenter eller fra begge (**Tabell 19**). Med den informasjonen er vi i stand til å konvertere de modellpredikerte reduksjonene i den sanne løste

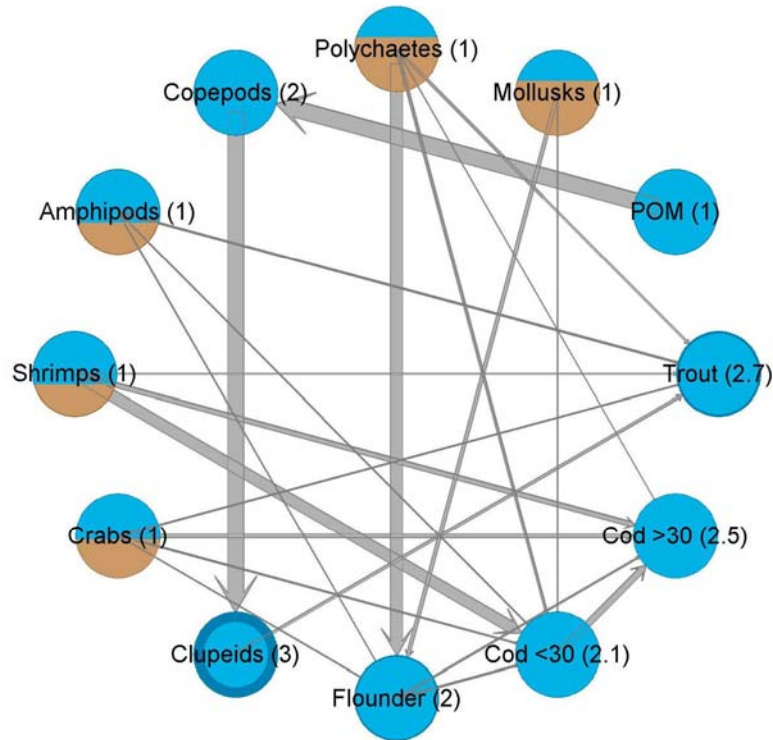
fraksjonen i vann og sedimentporevann (Persson 2004b) til reduksjoner i organismenes vevskonsentrasjoner.



Figur 41. Prøvetakingslokaliteter i Grenlandsfjordene.



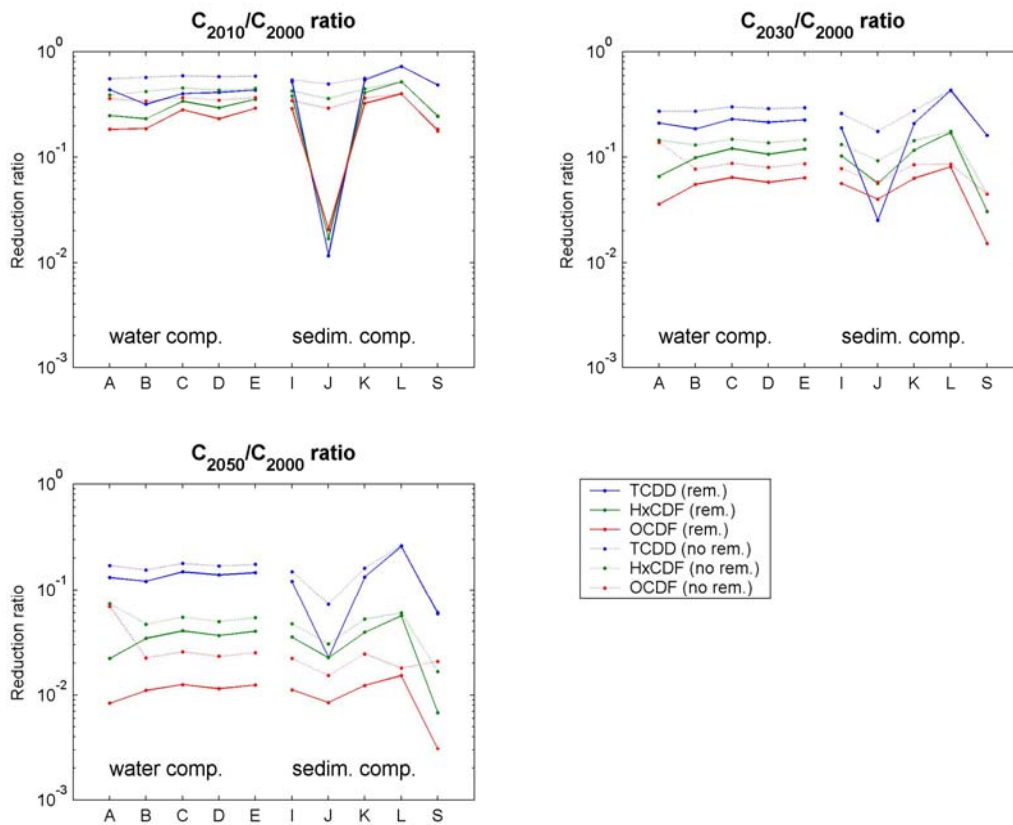
Figur 42. Vertikalt snitt av modellboksene (model compartments) i *DIG*-modellen. Intermedia transportruter er vist som heltrukne piler. Prikkede piler er utslipp til luft og overflatevann.



Figur 43. Næringsnettet i Frierfjorden. Tykkelsen på pilene mellom organismene uttrykker diettfraksjonen for organismen, den mørkeblå ringen rundt organismen indikerer lipidinnholdet og den brune markeringen fraksjonen av tiden som organismen oppholder seg i sedimentet. Nummerne i parentes angir organismens effektive trofiske posisjon i den marine næringskjeden (bemerk at 54% av ørretens diett kommer fra ikke-marine kilder). Fra: Andersen et al. (2004 in prep.).

Tabell 19. Den simulerte fraksjonen (f) av organismenes vevskonsentrasjon av PCDD/F som stammer fra sedimentporevann (både direkte og via næring). Fra Andersen et al. (2004 in prep.).

Organisme	f
POM	0
Mollusker (sedimentlevende)	1
Polychaeter	1
Copepoder	0
Amphipoder	1
Reker	1
Krabber	1
Sildefisk	0
Skrubbeflyndre	1
Torsk <30	1
Torsk >30	1
Sjøørret	0.66

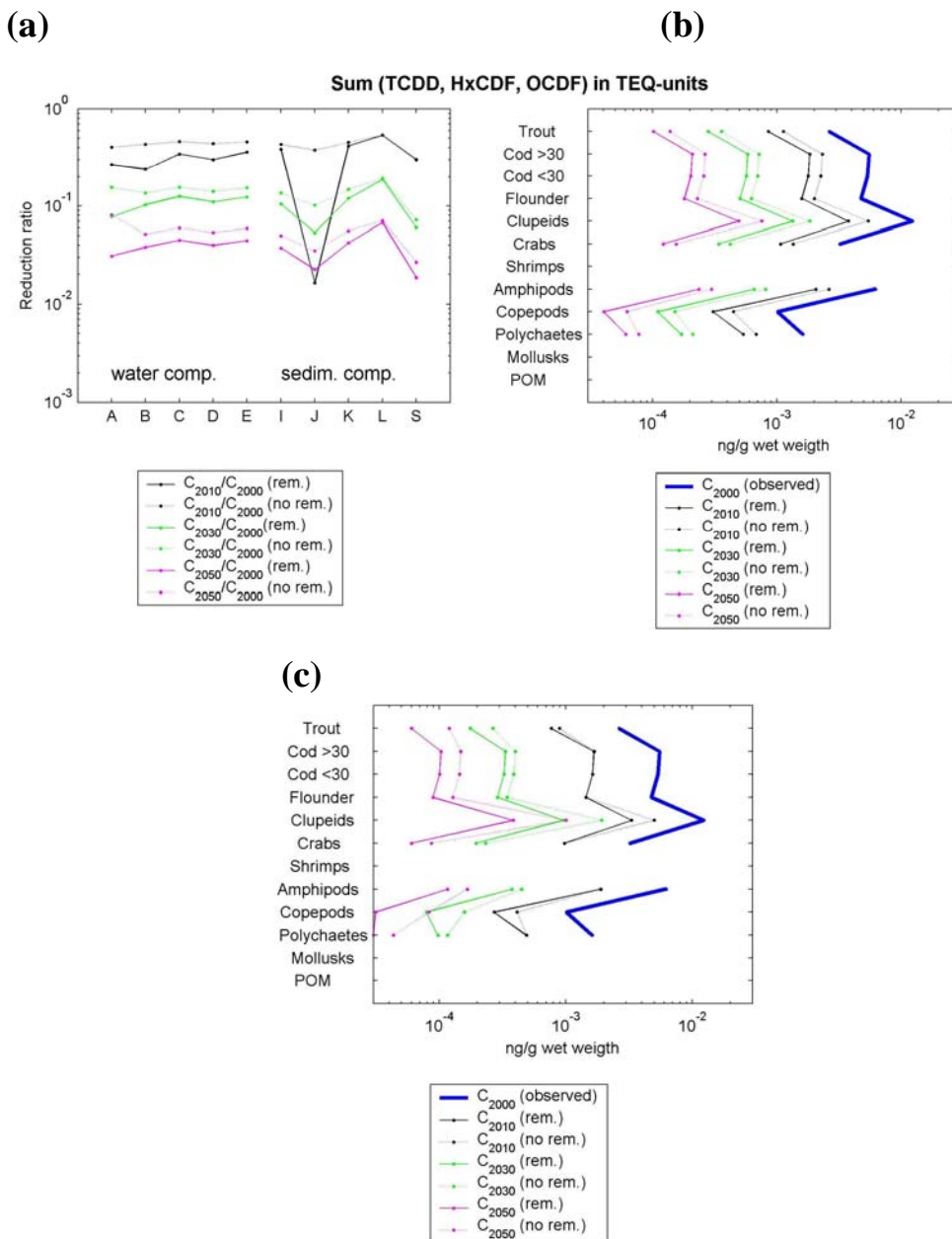


Figur 44. Forholdet mellom simulert (sann løst fraksjon) konsentrasjon for tre forskjellige år, nemlig 2010 (etter tiltak), 2030, 2050 og simulert konsentrasjon i år 2000 for fem modellbokser for vann (A-E) og sedimenter (I-L, S) med hensyn på sedimenttiltak (heltrukne linjer) eller ikke (tynne prikkede linjer) i 2010.

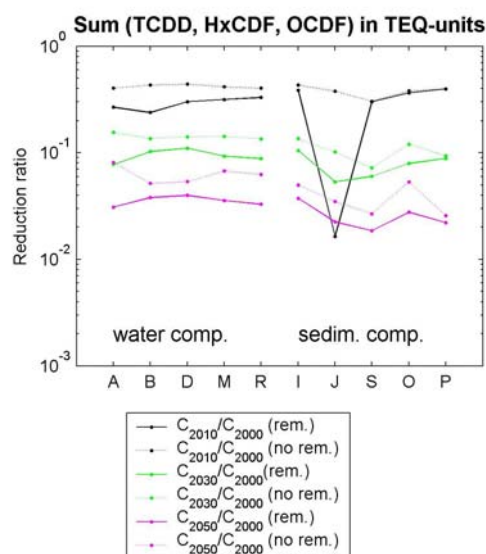
Figur 44 viser forholdet mellom de simulerte konsentrasjonene for de tre forskjellige årene 2010, 2030 og 2050 og den simulerte konsentrasjonen i år 2000 for fem vann- (A-E) og sedimentbokser (I-L, S) i Frierfjorden, både for det scenarioet der forurensede sedimenter blir fjernet i 2010 og hvor de ikke blir fjernet. Resultatene viser at konsentrasjonene i 2050 er redusert med en faktor på ~10-100, avhengig av kongener og modellboks, i tilfellet uten tiltak og noe mer hvis tiltak blir gjennomført.

Figur 45a viser tilsvarende utvikling i reduksjon som **Figur 44**, men for summen av de tre simulerte kongenerene uttrykt som toksisitetsekvivalenter (TEQ-units, Van der Berg et al. 1998). **Figur 45b** viser hvilken effekt disse reduksjonene i omgivelsene til organismene vil ha for organismenes vevskonsentrasjon sammenlignet med de målte verdiene fra år 2000. Resultatene i **Figur 45** er basert på en gjennomsnittlig konsentrasjon i alle fem vann- og sedimentboksene i Frierfjorden. Siden den gjennomsnittlige reduksjonen i vann- og sedimentboksene er tilsvarende i størrelsesorden, er resultatene i **Figur 45b** ikke sensitive til den biotiske modellens resultater om PCDD/F-kilder, vist i **Tabell 19**. **Figur 45c** viser lignende resultater som **Figur 45b**, men nå antas det at alle organismene oppholder seg i overflatelaget i boksene A og S hvor reduksjonene er noe sterkere enn gjennomsnittet. **Figur 46** viser tilsvarende reduksjoner i Frierfjordboksene nær industrien på Herøya sammen med tilsvarende reduksjoner i modellboksen utenfor Frierfjorden. **Tabell 20** gir en numerisk verdi for konsentrasjonene presentert i **Figur 45b** og **Figur 45c** for stor torsk i tillegg til reduksjonsestimater for området utenfor Frierfjorden basert på senarioet i **Figur 46**. Den simulerte responstiden for organismene i næringsnettet var ~2 år (Andersen et al. 2004 in prep.) hvilket indikerer at reduksjonene

i PCDD/F-konsentrasjonene i vann og sedimentporevann raskt reflekteres i organismenes vevsinnhold av PCDD/F. Den observerte toksisitetsekvivalentkonsentrasjonen av de tre kongenerene (TCDD, HxCDF, OCDF) i organismene utgjør ~10-30% (32% for stor torsk) av summen av toksisitetsekvivalentene fra alle de 17 enkelte kongenerene som er kvantifisert for organismer fra Frierfjorden.



Figur 45. (a) Som i **Figur 44**, men nå for summen av toksisitetsekvivalenter (TEQ-units, Van der Berg et al. 1998) for de tre kongenerene (TCDD, HxCDF, OCDF). (b & c) Observerte konsentrasjoner i organismer i Frierfjorden i 2000 sammen med predikerte fremtidige, reduserte konsentrasjoner av PCDD/F i vann og sediment (vist i (a)) som følge av tiltak (rem.) eventuelt ikke tiltak (no rem.) mot forurensede sedimenter i 2010. I (b) er organismene antatt å være jevnt fordelt i alle modellbokser av sediment og vann i Frierfjorden, mens i (c) er de antatt å oppholde seg bare i overflatelaget av modellboksene A & S. Konsentrasjonene er summen av toksisitetsekvivalenter for de tre simulerte kongenerene. Bemerk at 2010-verdiene er akkurat etter at tiltak er gjennomført. Ingen observasjoner eksisterer pr. dato (og derfor heller ingen fremtidig predikerte verdier) for reker, muslinger (sedimentlevende) eller POM.



Figur 46. Som i **Figur 45a**, men nå for modellbokser for vann og sedimenter i Frierfjorden nær industrien på Herøya (A, B, D og I, J, S) sammen med modellbokser for grunnere vannlag (<50 m) i ytre fjordområde (M, R og O, P). Resultatene viser summen av toksisitetsekvivalenter for tre kongenere (TCDD, HxCDF, OCDF) (TEQ-units, Van der Berg et al. 1998).

Tabell 20. Observerte (2000) og predikerte (2010, 2030, 2050) konsentrasjoner av sum toksisitetsekvivalenter (TEQ-units, Van der Berg et al. 1998) av TCDD, HxCDF, og OCDF i stor torsk i Frierfjorden ved fjerning av forurensede sedimenter (rem.) og ved ingen tiltak (no rem.) i 2010. Verdiene i de to første kolonnene korresponderer til de vist i **Figur 45b** og **45c**. Verdiene i den siste kolonnen er basert på resultater vist i **Figur 46**. Verdier i parentes viser (for sammenligningens skyld) situasjonen hvis stor torsk i de ytre fjordområder har samme konsentrasjon i 2000 som fisken i Frierfjorden. I realiteten er konsentrasjonene i de ytre fjordområdene lavere med en faktor 2,3, slik som verdiene i den siste kolonnen viser.

Sum (TCDD, HxCDF, OCDF) i stor torsk (pg/g ww TEQ)	Frierfjorden alle modellbokser	Frierfjorden modellboks A & S	Ytre fjords modellboks M & P
C_{2000} (obs)	5,5	5,5	2,4 (5,5)
C_{2010} (rem.)	1,8	1,7	0,96 (2,2)
C_{2010} (no rem.)	2,3	1,7	0,96 (2,2)
C_{2030} (rem.)	0,58	0,33	0,21 (0,49)
C_{2030} (no rem.)	0,72	0,40	0,22 (0,52)
C_{2050} (rem.)	0,21	0,10	0,05 (0,12)
C_{2050} (no rem.)	0,26	0,15	0,06 (0,14)

Resultatene i **Tabell 20** kan omregnes slik at konsentrasjonene kan sammenlignes med SFTs tilstandsklasser for miljøtilstand i organismer. Det er fem tilstandsklasser for dioksiner i lever av torsk, (**Tabell 21**).

Tabell 21. SFTs klassegrenser for dioksiner i lever av torsk ($TE_{PCDD/F}$, ng/kg =pg/g friskvekt).

Lever, torsk	Klasse I Ubetydelig forurenset	Klasse II Moderat forurenset	Klasse III Markert forurenset	Klasse IV Sterkt forurenset	Klasse V Meget sterkt forurenset
$TE_{PCDD/F}$	<15	15-40	40-100	100-300	>300

Resultatene fra modelleringene i **Tabell 20** er for konsentrasjonen i helfisk. Siden SFTs klassegrenser refererer seg til konsentrasjonen i lever (eventuelt også filet), må de modellerte konsentrasjonene derfor regnes om. Modelleringen baserer seg på at det er partisjonslikevekt mellom alle vev slik at fisken kan ses som en homogent omblandet boks. Slik sett skal fettnormalisert konsentrasjon også være den samme i alle vev. Fettinnholdet i helfisk samlet i DIG-prosjektet var 0,74 %, mens den var 25 % som et gjennomsnitt for fisken i Frierfjorden og Eidangerfjorden (ingen forskjell mellom fjordområdene). Ut fra dette og at summen av toksisitetsekvivalentene i **Tabell 20** utgjør 32 % av det samlede toksisitetsbidraget fra dioksiner, framkommer den predikerte miljøtilstanden i stor torsk fra Grenlandsfjordene i 2010, 2030 og 2050 som vist i **Tabell 22**.

Tabell 22. Predikerte sum toksisitetsekvivalenter ($TE_{PCDD/F}$, ng/kg =pg/g friskvekt) med tilhørende tilstandsklasser (i parentes) for torsk. (Se tekst over for ytterligere informasjon).

	Frierfjorden alle modellbokser	Frierfjorden modellboks A & S	Ytre fjords modellboks M & P
C_{2000} (obs)	580 (V)	580 (V)	253 (IV)
C_{2010} (rem,)	190 (IV)	180 (IV)	101 (IV)
C_{2010} (no rem,)	243 (IV)	180 (IV)	101 (IV)
C_{2030} (rem,)	61 (III)	35 (II)	22 (II)
C_{2030} (no rem,)	76 (III)	42 (II)	23 (II)
C_{2050} (rem,)	22 (II)	11 (I)	5 (I)
C_{2050} (no rem,)	27 (II)	16 (II)	15 (I)

Det bør legges til at det er mange forskjellige kilder til usikkerhet i modellsimuleringene for PCDD/F. Imidlertid, prediksjonene som er gjort her er de beste som er tilgjengelig i dag for Frierfjordområdet, særlig siden DIG-modellen er stedsspesifikk for Grenlandsfjordene.

5.4 Formidling

De forskningsmessige resultatene fra DIG-prosjektet har blitt presentert både i form av artikler i internasjonale journaler og på internasjonale konferanser. I tillegg har det vært en stor offentlig interesse nasjonalt rundt prosjektet. Prosjektet har derfor blitt presentert på mange måter. Det innbefatter:

- Avisomtaler
- I undervisningen for studenter ved høyskoler
- Foredrag på Profos fagsamlinger
- Foredrag på temasamlinger om forurensete sedimenter
- Diverse presentasjoner for SFT

- Presentasjon for Nasjonalt Råd for Sedimenter
- Presentasjoner for fylkesmennes miljøvern avdelinger
- Presentasjon for kommuner/fylkeskommuner
- Presentasjon for Forum Skagerrak

Til sammen er prosjektet synliggjort utad i et 20-talls anledninger.

DIG-modellen har også vært anvendt på konkrete miljøproblemstillinger i Grenlandsfjordene bl.a. knyttet til mudringsproblematikken i nedre deler av Skienselva.

Det er vår mening at *DIG*-prosjektet har vært med på å synliggjøre for forvaltning, problemeiere og andre interesserte kompleksiteten knyttet til betydningen av forurensede bunnsedimenter og nytten av modellering for å kunne forutsi framtidig miljøutvikling.

6. Andre fagreferanser

- Achman, D.R., B.J. Brownawell and L. Zhang, 1996. Exchange of chlorinated biphenyls between sediment and water in the Hudson River Estuary. *Estuaries*, 19: 950-965.
- Aldenberg, T. and J. Jaworska, 2000. Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distribution. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 46:1-18.
- Axelman, J. and D. Broman, in prep. Inventories and fluxes of PCBs from a contaminated industrial site. Submitted *Environ, Toxicol, Chem*.
- Baker, J.E., S.J. Eisenreich and B. Eadie, 1991. Sediment trap and benthic recycling of organic carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorobiphenyl congeners in Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 500-509.
- Bayne, B.L., K.R. Clarke and J.S. Gray, 1988. Background and rationale to a practical workshop on biological effects of pollutants. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 46, 1-5.
- Berge, J.A. og J. Knutzen, 1991. Sedimentenes betydning for forurensningstilstanden i Frierfjorden og tilgrensende områder. Rapport 3. Eksperimentelt opptak av persistente klororganiske forbindelser og kvikksølv i skrubbe og krabbe, opptak/utskillelse i blåskjell og registrering av miljøgiftinnhold i bunndyr fra Frierfjorden og Breviksfjorden. NIVA-rapport Inr. 2573, 143 s.
- Bergstad, O.A. og J.A. Knutsen, 2000. Forekomst og økologi til torsk, skrubbe, sjøørret og pelagisk fisk i Grenlandsfjordene. *Fisken og havet* 12-2000:1-24.
- Bjerkeng, B. og A. Ruus, 2002. Statistisk analyse av data for dioksin-nivåer i organismer fra Frierfjorden/Grenlandsområdet. Statlig prog, forurensningsovervåk., TA-1916/2002, SFT/NIVA,
- Broman, D., C. Näf, C. Rolff, Y. Zebühr, B. Fry and J. Hobbie, 1992. Using ratios of stable nitrogen isotopes to estimate bioaccumulation and flux of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two food chains from the northern Baltic. *Environ Toxicol Chem* 11:331-345.
- Chen, H-W., 1993. Fluxes of organic pollutants from sediments in the Boston Harbour. MSc thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- European Commission 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment, Part II, European Chemicals Bureau. 337 s,
- Fent, K. and T.D. Bucheli, 1995. Inhibition of hepatic microsomal mono-oxygenase system by organotins in fish. Responses of marine organisms to pollutants. *Mar. Environ. Res.* 39:351-352
- Gobas, F.A.P.C. 1993. 'A model for predicting the bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in aquatic food webs: application to Lake Ontario. ' *Ecological Modelling* 69, 1-17,
- Goksøyr, A. 1995. Cytochrome P450 in marine mammals: Isozyme forms, catalytic functions, and physiological regulationsin: Whales, seals fish and man. Proceedings of the international symposium on the biology of marine mammals in the northeast atlantic held in Tromsø, Norway 29 November-1 Desember 1994. Elsevier Science (Netherlands) *Dev. Mar. Biol.*, 4:629

- Goksøyr, A. and L. Foerlin, 1992. The Cytocrome P-450 System. Aquatic Toxicology and Environmental Monitoring, Aquatic Toxicology [Aquat Toxicol] 22: s, 287-312.
- Green, N., K. Hylland, A. Ruus and M. Walday, 2002. Joint Assessment and Monitoring Programme (JAMP). National Comments regarding the Norwegian Data for 2000. NIVA-rapport lnr 4468, 197 s.
- Hendriks, A.J., A. van der Linde, G. Cornelissen and D.T.H.M. Sijm, 2001. 'The power of size, 1, Rate constants and equilibrium ratios for accumulation of organic substances related to octanol-water partition ratio and species weight'. *Environmental Technology and Chemistry* 20, 1399-1420.
- Hylland, K. og B. Braaten, 1996. Kartlegging av mulige østrogenlignende effekter i miljøet i Norge, NIVA-rapport lnr 3422, 44 s.
- Hylland, K., M. Sandvik, J.U. Skåre, J. Beyer, E. Egaas and A. Goksøyr, 1996. Biomarkers in flounder (*Platichthys flesus*): an evaluation of their use in pollution monitoring. *Mar. Environ. Res.* 42: 223-227.
- Hylland, K., T. Bakke and L. Förlin, 1997. Overvåking av effekter av miljøgifter på blåskjell og torsk fra Grenlandsfjordene, Statlig program for forurensningsovervåking – Rapport 714/97, NIVA-rapport lnr. 3763, 28 s.
- Hylland, K., T. Nissen-Lie, P.G. Christensen and M. Sandvik, 1998. Natural modulation of cytochrome P4501A and metallothionein in flounder. *Platichthys flesus*. *Mar. Environ. Res.* 46: 51-55,
- Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10, 833–846.
- Knutzen, J., B. Bjerkeng, N.W. Green, A. Kringstad, M. Schlabach og J.U. Skåre 2001. Overvåking av miljøgifter i fisk og skalldyr fra Grenlandsfjordene 2000. SFT overvåkningsrapport TA-1832/2001. NIVA-rapport l.nr 4452, 230 s.
- Larsson, P., 1985. Contaminated sediments of lakes and oceans act as sources of chlorinated hydrocarbons for release to water and atmosphere. *Nature*, 317: 247-349.
- Mackay, D., 1991. Multimedia environmental models: The fugacity approach. Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI, USA.
- Mackay, D., W.Y. Shiu and K.C. Ma, 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Volume II, Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans. Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo.
- NATO/CCMS 1988. 'International toxicity equivalent factors (I-TEF): Method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds'. North Atlantic Treaty Organization/Committee on Challenge of Modern Society. Report No. 176.
- Næs, K., 1999. Overvåking av miljøgifter i sedimentene i Grenlandsfjordene 1997. Overvåkningsrapport nr 765/99. TA-nr. 1645/99. NIVA rapport l.nr 4066, 146 s.
- Qiao, P., F.A.P.C. Gobas and A.P. Farrell, 2000. Relative contribution of aqueous and dietary uptake of hydrophobic chemicals to the body burden in juvenile Rainbow trout. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, 369-377.

Reible, D., K.T. Valsaraj and L.T. Thibodeaux, 1991. Chemodynamic models for transport of contaminants from sediments beds. Pp 185-228 in O. Hutzinger (ed.): Handbook of environmental chemistry. Vol. 2. Springer Verlag, Berlin, New York.

Saltelli, A., K. Chan and E.M. Scott, 2000. '*Sensitivity analysis*', Wiley, New York, pp. 181-190.

Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend and D.M. Imboden, 1993. Environmental organic chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York.

SFT 1998. Forurensede marine sedimenter. Oversikt over tilstand og prioriteringer. TA-1547/1998,

Skei, J., 1981. The entrapment of pollutants in Norwegianfjord sediments - a beneficial situation for the North Sea. International Association of Sedimentologists, Special publications, No. 5: 461-468,

SNT 1997. Forslag til strategi for kartlegging av miljøgifter i marine organismer i norske havner og fjorder. SNT-rapport 10.

Stegeman, J.J. and M.E. Hahn, 1994. Biochemistry and Molecular Biology of Monooxygenases: Current Perspectives on Forms, Functions, and Regulation of Cytochrome P450 in Aquatic Sciences. I: Aquatic Toxicology: Molecular, Biochemical and Cellular Perspectives, Ed: D.C. Malins og G.K. Ostrander, Lewis Publisher, Boca Raton, FL. 1994, s,87-206.

Syvitski, J.P.M., D.C. Burell and J.M. Skei, 1987. Fjords, Processes and Products. Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg.

Van den Berg, M., L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, T. Kubiak, J.C. Larsen, F.X.R. van Leeuwen, A.K.D. Liem, C. Nolt, R.E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D.Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Wärn and T. Zacharewski, 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCB, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ, Health, Perspect*, 106:775-792.

Wania, F., 1996. Spatial variability in compartmental fate modelling. Linking fugacity models and GIS. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 3: 39-46.

Wania, F., J. Persson, A. Di Guardo and M.S. McLachlan, 2000. CoZMo-POP: A fugacity based multi-compartmental mass balance model of the fate of persistent organic pollutants in the coastal zone. WECC Report 1/2000. Toronto, Canada, (www.scar.utoronto.ca/~wania/).

Widdows, J. and D. Johnson, 1988. Physiological energetics of *Mytilus edulis* : Scope for growth. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 46, 113-121.