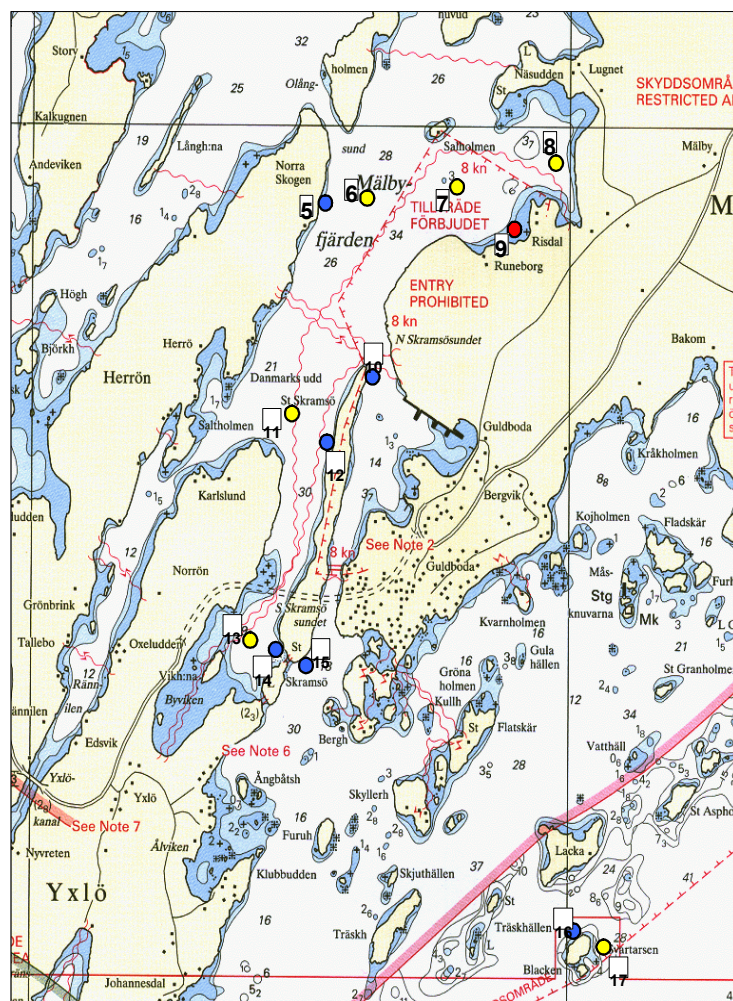


Ekotoxikologisk utredning av exponeringsnivåer hos fisk och musslor samt toxiska effekter av sediment från Musköbasens akvatiska närområde

Rune Berglind, Roland Larsson, Per Leffler, Daniel Ragnvaldsson,
Jan Sjöström och Håkan Wingfors



TOTALFÖRSVARETS FORSKNING SINSTITUT

FOI NBC-skydd

901 82 Umeå

FOI-R--0844--SE

Maj 2003

ISSN 1650-1942

Användarrapport

Ekotoxikologisk utredning av exponeringsnivåer hos fisk och musslor samt toxiska effekter av sediment från Musköbasens akvatiska närområde

Rune Berglind, Roland Larsson, Per Leffler, Daniel Ragnvaldsson,
Jan Sjöström och Håkan Wingfors

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

BAKGRUND	3
MATERIAL OCH METODER	3
Material för provtagning	3
Provtagningsområden	3
Provtagning	6
Blåmussla	6
Östersjömussla	7
Sediment	7
Fisk	7
Transport/förvaring av prover	7
Kemisk analys av prover	7
Provberedning av musslor och fisk för kemisk analys	7
Kemisk analys	7
Toxikologisk analys	8
Extraktion av sediment för miljötoxikologiska tester	8
Akuttoxicitetstest på extrakt med vattenloppa	8
NaHCO ₃	8
Tillväxthämning med L929 cellkultur på extrakt av sediment	9
RESULTAT	9
Toxicitetsstudier	9
Vattenloppa (Ceriodaphnia dubia)	9
Celltest	9
Sediment - kemisk analys	9
Metaller i sediment	9
PCB i sediment	10
Tennorganiska föreningar i sediment	10
Blåmussla – kemisk analys	11
Metaller i blåmussla	11
PCB i blåmussla	11
Tennorganiska föreningar i blåmusslor	12
Östersjömussla – kemisk analys	13
Metaller	13
Fisk – kemisk analys	14
Metaller i fisk	14
PCB i fisk	14
Tennorganiska föreningar i fisk	15
DISKUSSION	17
Koncentrationsgradienter i sediment	17
Koncentrationsgradienter i blåmussla: metaller, TBT, PCB	18
Koncentrationer i östersjömussla: metaller	20
Koncentrationer i fisk: metaller, PCB, TBT, TPT	20
Toxicitetsskillnader mellan olika punkter	21
Korrelationer mellan toxicitet och föroreningskoncentrationer	22
SLUTSATSER	22
REFERENSER	23
Dokumentdatablad svenskt	24
Dokumentdatablad engelskt	25

BAKGRUND

Totalförsvarets forskningsinstitut (FOI) och Sveriges Geologiska Undersökning (SGU) och har i tidigare undersökningar på uppdrag av Försvarsmakten (FM) kartlagt förekomst av vissa miljöförorenande substanser inom området Muskö- och Horsfjärden. Ytterligare undersökningar av FOI visade en koncentration av förorenande ämnen framförallt i sediment från tunnlar inne i berggrunden vid Musköbasen (Cato et al 2002; Qvarfort och Liljedahl, 2000; Qvarfort et al 2002).

I avsikt att studera om dessa föroreningars förekomst och potentiella giftighet har en ekotoxikologisk utredning genomförts inom Musköbasens marina närområde.

Målet med föreliggande undersökning är att:

- klarlägga misstanke om eventuella toxiska effekter i sediment
- studera halter av tennorganiska föreningar, PCB och metaller i några vattenlevande organismer (blåmussla, östersjömussla och abborre) och i sediment
- studera den fria vattenmassans innehåll av partikelbundna föroreningar i Mälbyfjärdens närområden med hjälp av blåmussla (filtrerare)
- studera bottensedimentens innehåll av föroreningar med hjälp av upptag i östersjömussla (sedimentfiltrerare)
- kartlägga kritiska områden ur miljöfarlighetssynpunkt
- klarlägga eventuella föroreningsgradienter.

MATERIAL OCH METODER

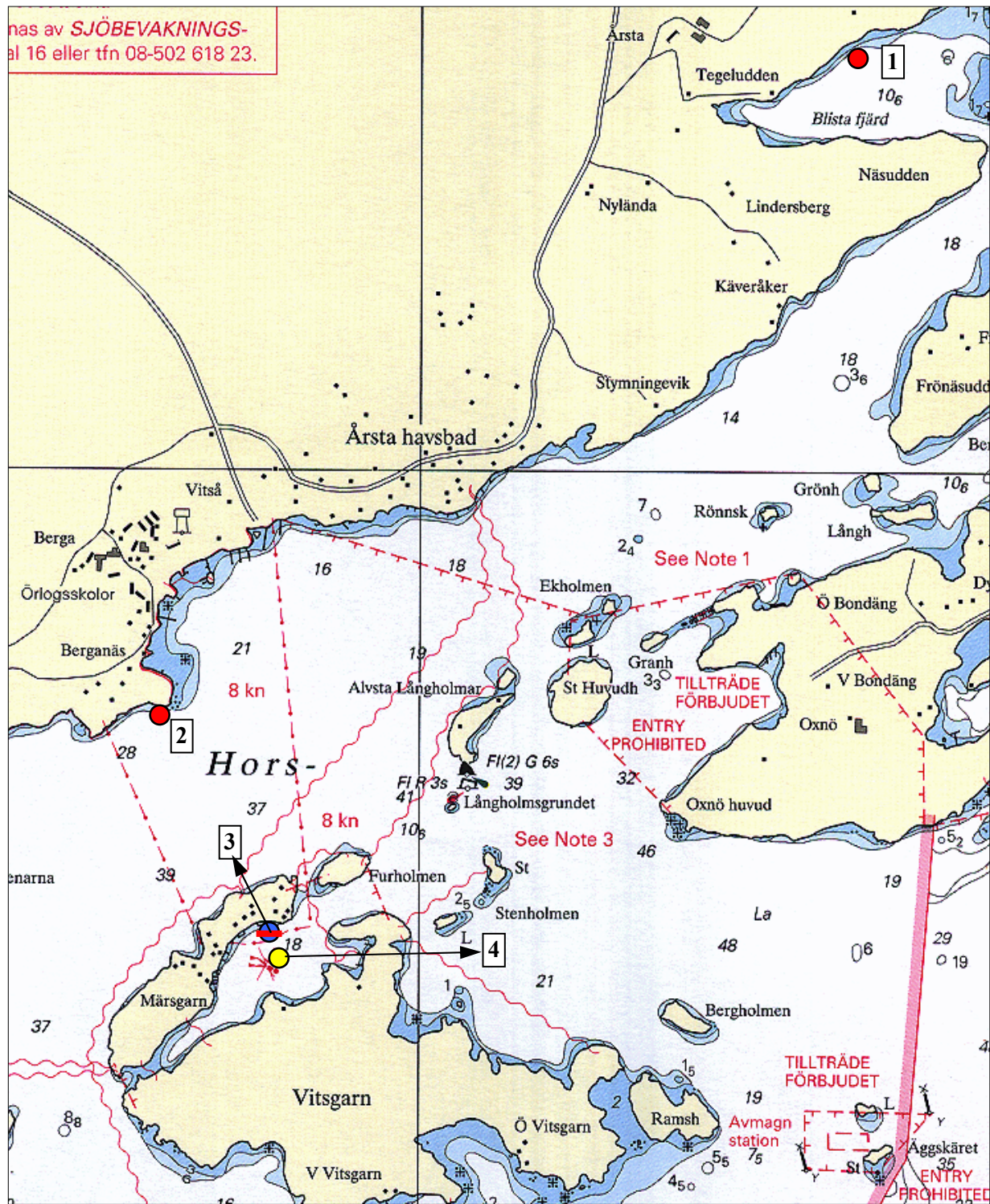
Material för provtagning

Materiel för provtagning (van Veen-huggare, Lundgrenskrapa) och provberedning (sällbord och säll) tillhandahölls av Askölaboratoriet vid Stockholms Marinbiologiska Centrum. Båt och personal för insatsernas marina del tillhandahölls och iordningställdes av FM. Vid provtagning av östersjömusslor och sediment ställdes ett transportfartyg med öppet fördäck och nedfällbar förskeppsram till förfogande. Fartyget hanterades därvid av en fartygschef och tre värnpliktiga däcksmän. Provtagnionen ägde rum i maj 2002.

Provtagningsområden

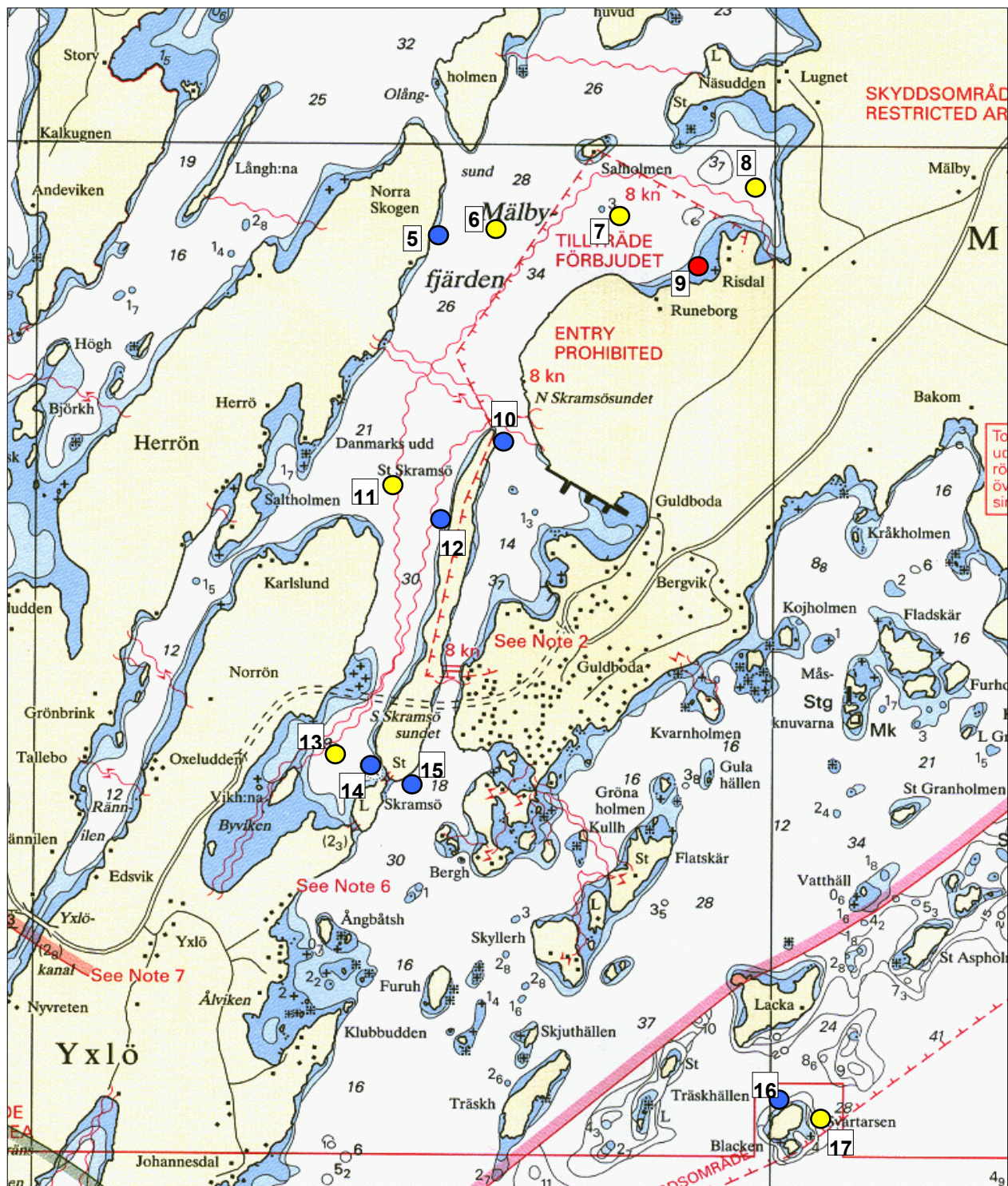
Provtagning av sediment och vattenlevande organismer (musslor, fisk) utfördes inom Horsfjärden (Vitsgarn/Märsgarn) samt Mälbyfjärden enligt figur 1 och 2.

Strömningsförhållandena i Skramsösundets norra och södra delar antogs försvåra sedimentationsprocesser i området varför provtagning av sediment ej planerats för provplatser nära tunnelöppningarna i Skramsösundet. Referensprovplatser för musslor och sediment valdes i området runt ön Svartarsen/Blacken sydost om Muskö. Detta vattenområde, som gränsar mot Utö, antogs vara relativt opåverkat av föroreningsutsläpp i Musköområdet. Referensprov för fisk infångades av praktiska skäl i Blista fjärd nordväst om Gålön.



-  Provtagning av musslor och fisk
-  Provtagning av fisk
-  Provtagning av sediment och östersjömussla

Figur 1. Provtagningsplatser i norra Horsfjärden



- Provtagning av blåmussla
- Provtagning av fisk
- Provtagning av sediment och östersjömussla

Figur 2. Provtagningplatser vid Musköbasen

Provtagning

Positionerna för provtagningsplatserna bestämdes med bärbar GPS (Magellan 315) vid insamling av blåmusslor (tabell 1). Vid provtagning av sediment och östersjömussla användes fartygets inbyggda GPS-utrustning. Samtliga positioner anges enligt WGS 84 (World Geodetic System).

Tabell 1. Beskrivning av provtagning; typ av prov, plats, position, djup och noteringar

Plats nr.	Prov	Plats	Position	Djup m	Övriga observationer/ noteringar
1	Fisk	Blista fjärden	-	-	
2	Fisk	Berga	-	-	
3	Blåmussla	Vitsgarn/	N 059 03.49	3-10	Vid bryggan Märsgarn.
	Fisk	Märsgarn	E 018 09.13	-	
4	Sediment	Vitsgarn/	N 059 03.45	14	Sedimentbotten hittades ej utan
	Östersjömussla	Märsgarn	E 018 09.10		botten bestod av större storleksfraktioner samt en viss del skrot (vajer, burkar. m.m)
5	Blåmussla	Herrön NO	N 058 59.73	6-8	Fläckvis tät musselkoloni.
			E 018 02.71		Slamskikt och sjögräs.
6	Sediment	Mälbyfjärden	N 058 59.75	32	Svaveldoftande sediment.
	Östersjömussla		E 018 03.15		
7	Sediment	Mälbyfjärden	N 058 59.82	16	Svaveldoftande sediment.
			E 018 04.15		
8	Sediment	Lugneviken	N 058 59.92	10	Starkt svaveldoftande sediment.
			E 018 04.90		Inga östersjömusslor återfanns.
9	Fisk	Lugneviken/ Risdal	-	-	
10	Blåmussla	St Skramsö NO	N 058 58.94	6-8	Slambelagd botten utåt (mot
			E 018 03.10		öster).
11	Sediment	St Skramsö V	N 058 58.72	32	
	Östersjömussla		E 018 02.46		
12	Blåmussla	St Skramsö V	N 058 58.47	3-8	
			E 018 02.70		
13	Sediment	St Skramsö SV	N 058 57.76	10	
	Östersjömussla		E 018 02.10		
14	Blåmussla	St Skramsö SV	N 058 57.68	6-10	Klippbotten. Vrak strax söderöver.
			E 018 02.31		Uppgrundat sund Stora/Lilla Skramsö.
15	Blåmussla	St Skramsö SO	N 058 57.66	8-10	Botten belagd med sprängsten.
			E 018 02.54		Musslor på upphittad lina (m. dragg).
16	Blåmussla	Svartarsen/ Blacken	N 058 56.44	6-10	Ren, synligt opåverkad botten.
			E 018 05.04		
17	Sediment	Svartarsen/ Blacken	N 058 56.45	28-38	Stenbotten, svårighet hitta
Referens	Östersjömussla		E 018 05.58		sedimentbotten. Provtagning öster Svartarsen.

Blåmussla

Blåmusslor insamlades manuellt av dykare från FM (två aktiva dykare + dykledare). Arbetet utfördes i strandnära regioner på djup varierande mellan 3 –10 meter. Musslorna plockades in i nätpåsar och sköljdes lätt i havsvatten innan överföring till plastbehållare. Position, djup, botten typ, beväxning och andra förhållanden noterades vid samtliga provtagningsplatser. Efter återkomst till Musköbasen sorterades och tvättades musslorna med havsvatten på sållbord med 5 mm maskstorlek. Musslorna överfördes därefter till ny plastbehållare och förvarades fyllda med havsvatten i kylrum (+ 4°C) inför transport till FOI i Umeå. För att säkerställa jämn och låg temperatur under transport till Umeå valdes

kyltransport. Strax före transport till Umeå tömdes provkärnen på befintligt vatten och återfylldes med nytt havsvatten för att säkerställa musslornas behov av syre.

Östersjömussla

Provtagningen av östersjömussla och sediment, som finns i sediment på större djup (20 – 40 m), utfördes med en van Veen-huggare avpassad för hård botten som kopplades till lina på fartygets befintliga vinsch. Den sedimentfyllda huggaren (ca 30 – 60 kg) vinschades upp till fartygets däck och tömdes i en plastback. Sortering och sållning av det upptagna materialet utfördes på ett sållbord med en 5 mm såll. Materialet rentvättades med vatten från fartygets brandspruta (havsvatten) och befintliga östersjömusslor överfördes till en plastbehållare och täcktes med havsvatten. Proverna förvarades i kylrum (+4° C) intill transport till FOI i Umeå. Liksom för blåmusslorna byttes till färskt havsvatten innan biltransport till Umeå.

Sediment

Sedimentprover togs i plast- respektive glasburkar (beroende på avsedd kemisk analys) i samband med provtagning av östersjömusslor. Proverna togs i de översta 15 cm av bottensedimenten. Proverna förvarades därefter i kylrum (+4° C) intill transport till Umeå.

Fisk

Provtagning av fisk, abborre, utfördes med nät av personal från FM, bekanta med området. Den nyfångade fisken omhändertogs i samband med fångsten, omslöts i aluminiumfolie samt placerades i plastpåsar, märktes och förvarades därefter i frysrum (-20° C).

Transport/förvaring av prover

Samtliga prover förpackades och transporterades i större isolerade kylboxar avsedda för detta ändamål. Kylboxarna försågs med ett större antal frusna kylblock som säkerställde en låg temperatur (<10° C) intill dess biltransport nått FOI i Umeå (ca 8 timmar). Efter ankomst till Umeå förvarades samtliga biologiska prover (musslor, fisk) i frysrum (-20° C) efter att sjövattnet i kärnen fått rinna av. Sedimentprover placerades utan ytterligare behandling i kylrum (+ 4° C) intill analys respektive extraktion utfördes.

Kemisk analys av prover

Provberedning av musslor och fisk för kemisk analys

Vävnad från blåmusslorna (lätt upptinade) avlägsnades från skalerna så att tillräckligt stora provmängder kunde tas fram. För analys av tennorganiska föreningar och PCB togs ca 100 g i glasburkar för respektive analys. För analys av metaller togs ca 25 g i plastburk. Prover från fisk bereddes på liknande sätt genom att från lätt upptinad fisk först skära ut filéer på respektive sida. Efter att huden (skinnet) avlägsnats fördelades därefter muskelvävnaden i provburkar på samma sätt som blåmusslorna.

Kemisk analys

Den kemiska analysen utfördes av SGAB Analytica/Analytica AB, som bl.a. är ackrediterade för att utföra bestämningar av PCB, metaller och organiska tennföreningar i dessa provtyper. Analysteknikerna finns mer utförligt beskrivna på SGABs hemsida (www.sgab.se) där analyserna beställs i form av paket. I korthet användes gaskromatografi kopplat till elektroninfångningsdetektor (GC-ECD) för PCB-bestämning, gaskromatografi

kopplat till atomemissionsdetektor (GC-AED) för tennorganiska föreningar samt induktivt kopplat plasma med masspektrometri (ICP-MS) för metallbestämning).

Toxikologisk analys

Toxicitetstester har genomförts med två oberoende metoder, akutttest på *Ceriodaphnia dubia* och tillväxttest på L-929 cellkultur. I båda dessa fall har biokompatibla vattenbaserade extrakt producerats från de sju sedimentprov som tagits vid vardera provtagningsplats.

Extraktion av sediment för miljötoxikologiska tester

Ungefär 4 gram våtvikt av varje jordprov extraherades med hjälp av ASE (accelerated solvent extraction-DIONEX) med destillerat vatten som lösningsmedel. Extraktionen genomfördes under trycket 14 MPa och temperaturen 150° C under 10 minuters tid. Slutvolymen av samtliga extrakt var 31 ml efter korrigering med destillerat vatten för att alla extrakt skulle vara jämförbara med avseende på andel lösningsmedel/extraherad massa prov. Extrakten sterilfiltrerades slutligen med filter (0,22 µm porstorlek) före toxikologisk testning.

Akuttotoxicitetstest på extrakt med vattenloppa, *Ceriodaphnia dubia*

Vattenloppan, *Ceriodaphnia dubia*, har hållits i kontinuerlig odling vid FOI NBC-skydd sedan hösten 1999. Djuren odlas i skålar (700 ml) med 500 ml 50 % ADaM-medium (vattenhårdhet ca 180 mg CaCO₃/l) som har ett pH på 7,9-8,2 (Klüttgen et al 1994), vid rumstemperatur (24°C ±1) och en ljusregim på 16 timmar ljus och 8 timmar mörker. Odlingsmediet framställs genom tillsats (0,166 g/l) av syntetiskt havssalt (Wiegandt GmbH & KG, Tyskland), kalcium (CaCl₂), natrium (NaHCO₃) och selen (SeO₂) till kranvatten (tabell 2). Djuren matas dagligen med encelliga grönalger (*Selenastrum capricornutum* och *Chlamydomonas reinhardtii*)

Tabell 2. Sammansättning av odlings- och testmedium för vattenloppa, *Ceriodaphnia dubia* (Klüttgen et al. 1994).

Ämne	Slutkonc. i medium (mg/l)
Syntetisk havssalt	
*	166
CaCl ₂ ·2H ₂ O	135,24
NaHCO ₃	27,72
SeO ₂	0,07

*Wiegandt GmbH & KG, Tyskland

Experimentet är ett akut toxicitetstest och följer med undantag för odling, antal replikat och testvolym, proceduren som beskrivs i SIS 1982 Water quality – *Determination of the inhibition of the mobility of Daphnia magna* Straus (*Cladocera, Crustacea*). Tio juvenila vattenloppor (<24 timmar gamla djur) sattes till 30 ml bägare fyllda med 15 ml testmedium. Tre replikat av varje testkoncentration undersöktes. Exponeringstiden var upp till 48 timmar. Vid undersökningarna användes samma medium för spädning av proverna (ADaM-medium) som vid odlingen av djuren. Testerna genomfördes vid en temperatur på 25°C och med ljusregimen 16 timmar ljus/8 timmar mörker. Djuren matades under försöket. Den högsta testkoncentrationen som användes vid undersökningen var 50 % av extraktet i testlösningen. Övriga testkoncentrationer var 25, 12,5 och 6,75 % extrakt i testlösningen.

Tillväxthämning med L929 cellkultur på extrakt av sediment

Vid toxicitetstester utförda med cellinjen L-929 (från mus), mäts nettoresultatet av hämmad celldelning och ökad celldöd, uttryckt som förändringen över tiden av antalet levande celler i odling. Försöken utfördes med 96 brunnars mikropeltor i testvolymen 200 µl/brunn. Varje extraktkoncentration testades i 6 replikat och jämfördes mot kontrollbrunnar med celler i rent odlingsmedium (EMEMx1). Extrakten blandades med Eagles MEM dubbelkoncentrerade odlingsmedium (EMEMx2) och mQ-vatten i motsvarande proportion så att varje exponeringslösning hade normal mediumkoncentration (EMEMx1). Dag 1 såddes 2500 celler/brunn och fick fästa till underlaget och tillväxa i 24 timmar. Dag 2 inleddes exponeringen för extrakten i koncentrationerna 50-, 25- och 10-volymprocent, och fortgick under 72 timmar i en inkubator vid 37°C.

Cellöverlevnaden mättes med hjälp av färgämnet neutralrött som tillsattes efter 72 timmars exponering. Efter tillsats av neutralrött inkuberades cellerna i 3 timmar. Endast överlevande celler tar upp färgämnet vilket absorberar ljus vid 540 nm. Mätning av överlevnad görs spektrofotometriskt där den optiska densiteten är direkt proportionell mot cellöverlevnaden. En signifikant sänkning av cellöverlevnaden jämfört mot kontrollbrunnarna indikerar att extraktet är toxiskt för cellerna. För varje testplatta normaliseras den optiska densiteten för testbrunnarna mot kontrollbrunnarna. Detta för att enkelt kunna sammanföra resultaten mellan olika mikropeltor och mellan tester utförda vid olika tillfällen.

RESULTAT

Toxicitetsstudier

Toxiska effekter studerades i extrakt från ytsediment tagna vid provpunkterna 4, 6, 7, 8, 11, 13 och 17 (referens).

Vattenloppa (*Ceriodaphnia dubia*).

Inga akuta effekter kunde dokumenteras inom 48 timmar.

Celltest

Toxiska effekter dokumenterades i extrakt från ytsediment tagna vid provpunkterna 4, 8, 11, 13 och 17 (referens). Statistiskt säkra avvikelser från normal celltillväxt framgår av tabell 3.

Tabell 3. Toxicitetstest på cellkultur (L-929). Toxiciteten anges som procentuell sänkning av tillväxten i cellkulturen vid 50 % koncentration av tillsatt sedimentextrakt.

Punkt	4 Vitsgarn	6 Mälby V	7 Mälby Ö	8 Lugneviken	11 Skramsö NV	13 Skramsö SV	17 Blacken Referens
Konc 50vol%	9,2*	1,5	3,7	15,6**	11,5**	29,2***	11,1*

Signifikansgränser för statistiskt säkra avvikelser från normal celltillväxt anges med : * p< 0,05; ** p<0,01; *** p<0,001

Sediment - kemisk analys

Metaller i sediment

De uppmätta metallhalterna i sediment inom området jämfördes med rekommenderade jämförvärden som är konstaterade på ca 55 cm sedimentdjup inom svenska havsområden (Naturvårdsverket, 1999). Material som påträffats på detta sedimentdjup anses ha avsatts i förindustriell tid och bör därför inte vara märkbart påverkat av mänsklig aktivitet.

Vid bedömning av avvikelse från jämförvärde utförs en s.k. avvikelseklassning som anger hur uppmätta halter skiljer sig från jämförvärdet: Klass 1 (ingen eller obetydlig avvikelse)

till Klass 5 (mycket stor avvikelse). Det bör observeras att varken jämförvärdena eller avvikelseklassningen på något sätt är kopplade till biologiska effekter.

I tabell 4 visas haltnivåer för metaller i sediment från områden runt Musköbasen. Vid provpunkt 4 (Vitsgarn/Märsgarn) observerades höga nivåer av kadmium (Klass 4), samt koppar, bly och zink (Klass 5). Övriga provtagningsplatser visade moderat förhöjning av framförallt koppar och zink (Klass 3), samt kadmium vid plats 4 (Lugnevik). Referensprovet låg genomgående i klass 1 (ingen eller obetydlig avvikelse).

Tabell 4. Metaller i sedimentprover från områden runt Musköbasen. Halter angivna i mg/kg torr substans (t.s.) Halter i minst klass 3 (tydlig avvikelse) är understrukna.

	ts	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Plats	%	mg/kg ts	Mg/kg ts	Mg/kg Ts	Mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts
4	53.7	11,9	<u>2,94</u>	10,4	54,5	<u>3840</u>	<u>1,65</u>	272	24,9	2490	36,1	<u>3950</u>
6	30.0	11,4	0,35	16,9	68,9	<u>42,9</u>	<004	708	39,6	40,3	85,4	<u>208</u>
7	34.7	<u>17,8</u>	0,33	19,1	61,3	<u>38,1</u>	0,07	484	36,7	30,2	78,3	<u>169</u>
8	23.5	7,8	<u>0,72</u>	14,1	65,1	<u>46,7</u>	<004	476	39,7	33,4	80	<u>200</u>
11	24.4	8,91	0,30	14,9	69,6	<u>41,0</u>	<004	643	39,2	33,4	87,5	<u>197</u>
13	26.8	11,6	0,74	15,6	68,4	<u>42,7</u>	0,08	489	39,5	33,3	80,8	<u>193</u>
17	45.4	8,3	0,13	10,2	26,3	14,0	<004	549	18,7	14,6	34,1	65
Svensk standard		10	0,2	12	40	15	0,04	-	30	25	-	85
Totalanalys*		10	0,2	14	80	15	0,04	-	33	31	-	85

* Naturvårdsverket anger i sina jämförvärden separata värden för analys enligt svensk standard och s.k. totalanalys. Dessa två analysmetoder ger inte alltid jämförbara resultat.

PCB i sediment

Endast vid provplats 4 (Vitsgarn/Märsgarn) observerades detekterbara mängder PCB i sedimentet. Samtliga kongerer, förutom PCB 28, förekom där i mycket hög halt enligt Naturvårdsverkets bedömningsgrunder (Naturvårdsverket, 1999). Vid övriga provplatser uppmättes inga detekterbara halter av PCB (tabell 5).

Tabell 5. PCB i sediment från Musköbasens närområde samt Vitsgarn/Märsgarn.

	ts	pcb 28	Pcb 52	pcb 101	pcb 118	pcb 138	pcb 153	Pcb 180	summa st pcb	7
Plats	%	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	
4	31,0	<3*	8,4	29	35	25	18	6,5	120	
6	28,0	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	< 10	
7	32,3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	< 10	
8	21,5	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	< 10	
11	30,0	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	< 10	
13	29,1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	< 10	
17	57,6	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	< 10	
Klass 5 (Mycket hög halt, NV 1999)		>0,6	>0,8	>2	>2	>4,1	>3,5	>1,9	>15	

* <3 anger detektionsgräns för använd analysmetod

Tennorganiska föreningar i sediment

För tennorganiska föreningar finns inga svenska jämförvärden. Vi har här valt att använda de högsta tillåtna koncentrationer (MPC) som tillämpas för individuella PAH och pesticider

i ytvatten och sediment enligt holländska miljöministeriets miljökvalitetsstandard (SGAB 2002). Av de analyserade formerna av tennorganiska föreningar finns i dessa föreskrifter endast tributyl-, tetrabutyl- samt trifenyltenn specificerade. För tributyltenn (TBT) anges 0,7 µg/kg som högst tillåtna koncentration i sediment, ett värde som överskrids kraftigt på samtliga provplatser inom mätområdet (tabell 6). Vid referensplatsen (plats 17) observerades inga detekterbara mängder av TBT. För monobutyl- och dibutylanalogerna finns inga motsvarande referensvärden.

Tabell 6. Tennorganiska föreningar i sediment från Musköbasens närområde samt Vitsgarn/Märsgarn.

	ts	Mono-butyl	Di-butyl	Tri-Butyl	Tetra-butyl	Mono-oktyl	Di-oktyl	Tricyklo-hexyl	Mono-fenyl	Di-fenyl	Tri-fenyl	S:a orgtenn
Plats	%	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts
4	30	21	13	31	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	65
6	31	57	33	48	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	138
7	42	29	20	20	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	69
8	24	61	34	105	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	200
11	28	60	33	50	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	143
13	25	51	27	32	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	110
17	43	<1**	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
EQS – MPC*		0,7										

* EQS: holländska miljöministeriets miljökvalitetsstandard (SGAB, 2002)

MPC: maximum permissible concentration (i sediment från hav)

** <1 detektionsgräns för använd analysmetod

Blåmussla – kemisk analys

Metaller i blåmussla

Ingen avvikelse från jämförvärden enligt svensk standard observerades hos de insamlade blåmusslorna från området (tabell 7).

Tabell 7. Metaller i vävnad från blåmusslor plockade i området runt Musköbasen.

Halter angivna i mg/kg våtsubstans (vs.)

	ts	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Plats	%	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs
3	8,2	0,852	0,311	0,047	0,112	1,150	0,014	1,70	0,217	0,354	12,4
5	5,3	0,665	0,311	0,046	0,090	0,791	0,009	1,73	0,156	0,072	7,06
10	6,4	0,874	0,298	0,056	0,122	0,910	0,008	3,99	0,209	0,084	8,37
12	7,0	0,815	0,307	0,045	0,102	0,970	0,007	2,23	0,179	0,077	7,62
14	6,4	0,816	0,271	0,052	0,100	0,967	0,006	3,42	0,208	0,094	8,50
15	5,9	0,803	0,318	0,046	0,139	0,876	0,007	3,36	0,220	0,083	8,24
16	7,6	1,040	0,340	0,036	0,094	0,986	0,007	2,03	0,220	0,079	7,58
Jmfr-värde		-	4	-	2	8	0,5	-	4	0,9	120
NV, 1999											

PCB i blåmussla

Ytterst små mängder PCB hittades i blåmusslor från området (tabell 8) och understeg för de flesta PCB-kongenerna analysmetodens detektionsgräns. De nivåer som ändå angetts ligger nära detektionsgränsen och bör därför betraktas med stor försiktighet.

Uppmärksammas bör att samtliga uppmätta PCB-halter ligger under de värden som uppmäts i blåmusslor från Lilla Karlsö, Smöjen och Gansviken på Gotland (Naturhistoriska Riksmuseet, 1999).

Tabell 8. PCB i vävnad från blåmusslor plockade i området runt Musköbasen.

	fett	pcb 28	pcb 52	pcb 101	pcb 118	pcb 138	pcb 153	pcb 180	Summa 7 st pcb
Plats	%	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett
3	2.2	<45	<45	<45	<45	<45	55	<45	55
5	1.2	<83	<83	<83	<83	<83	<83	<83	-
10	1.4	110	<70	<70	<70	<70	<70	<70	110
12	1.4	100	<70	<70	<70	<70	<70	<70	100
14	1.2	<83	<83	<83	<83	<83	<83	<83	-
15	1.4	<70	<70	<70	<70	<70	<70	<70	-
16	1.6	81	<63	<63	<63	<63	<63	<63	81
Gotland 1999:									
Lilla Karlsö									160*
Smöjen									190
Gansviken									160

* uppskattad totalhalt enligt Naturhistoriska Riksmuseets förfarande vid deras program för regional miljöövervakning av Östersjöns kustområden. [Naturhistoriska Riksmuseet, 1999]

Tennorganiska föreningar i blåmusslor

De uppmätta halterna TBT i Muskö-området (tabell 9) ligger i området 55-77 µg/kg ts, med referensvärdet 59 µg/kg ts, dvs koncentrationen TBT i blåmusslor förefaller vara något högre inom detta område än vid Bohuskusten. Däremot är de uppmätta halterna lägre än vid motsvarande mätningar vid Öresund 1999 (totalt butylföreningar). Mät punkt 10 vid Skramsös norra udde uppvisade den lägsta koncentrationen. Högst koncentration uppmättes hos blåmusslor från Herröns nordöstra udde (plats 5).

Tabell 9. Tennorganiska föreningar i vävnad från blåmusslor plockade inom området runt Musköbasen. Tabellen visar omräknade värden från våtsubstansinnehåll av tennorganiska föreningar.

	ts	Mono-butyl	Di-butyl	Tri-butyl	Tetra-butyl	Mono-oktyl	Di-oktyl	Tricyklohexyl	Mono-fenyl	Di-fenyl	Tri-fenyl	S:a orgtenn
Plats	%	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts	µg/kg ts
3	8,2	15,9	20,7	56,1	<3,66*	<4,88	<4,88	<3,66	<3,66	<3,66	23,2	116
5	5,3	28,3	35,9	77,4	7,55	<7,55	<7,55	<5,66	<5,66	<5,66	26,4	175
10	6,4	15,6	18,8	54,7	4,69	6,25	<6,25	<4,69	<4,69	<4,69	18,8	119
12	7,0	18,6	20,0	71,4	4,29	5,71	<5,71	<4,29	<4,29	<4,29	31,4	151
14	6,4	18,8	42,2	61,0	4,69	6,25	<6,25	<4,69	<4,69	<4,69	23,4	156
15	5,9	17,0	35,6	62,7	5,08	6,78	<6,78	<5,08	<5,08	<5,08	22,0	149
16	7,6	13,2	36,8	59,2	3,95	5,26	<5,26	<3,95	<3,95	<3,95	19,7	138

* detektionsgräns beroende torrsustansinnehållet.

Koncentrationen av tennorganiska föreningar i blåmussla och andra organismer anges i litteraturen oftast på torr- eller våtvikt basis, något som försvårar direkt jämförelse mellan olika undersökningar. En jämförelse baserad på fetthinnehåll, som för de flesta andra organiska miljögifter rekommenderas därför, av bl.a. författarna till Helsingborgsrapporten

(Jeanette Sveder, Länsstyrelsen, Skåne). I den föreliggande undersökningen har därför också en fetthaltsbestämning utförts, där ett delvis annat resultat framträder (tabell 10). Halten organiskt tenn relaterat till torrsvikt (eller våtvtikt) anger den totala mängden i djuren. Sätts däremot halten organiskt tenn i relation till halten fett i djuren erhålls ett förhållande till djurens energidepå. Musslor från provplats 3 (Märsgarn), 12 (Skramsös västsida) och referensplatsen 16 (Svartarsen/Blacken) uppvisade relativt lika halter av de olika föreningarna. Däremot var halten märkbart högre vid provplats 5 och 10, i närheten av basen, för att ytterligare öka vid Skramsös sydliga udde (14 och 15). Det bör observeras den låga fetthalten hos musslor vid Skramsös södra del.

Tabell 10. Tennorganiska föreningar i vävnad från blåmusslor plockade området runt Musköbasen.

	fett	Mono-butyl	Di-butyl	Tri-butyl	Tetra-butyl	Mono-oktyl	Di-oktyl	Tricyklo-hexyl	Mono-Fenyl	Di-fenyl	Tri-fenyl	S:a orgtenn
Plats	%	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett	µg/kg fett
3	4,4	30	39	100	<6,8	<9,1	<9,1	<6,8	<6,8	<6,8	3	212
5	2,4	62	79	170	17	<17	<17	<12	<12	<12	8	386
10	2,0	50	60	180	<15	<20	<20	<15	<15	<15	0	350
12	4,7	28	30	110	<6,4	<8,5	<8,5	<6,4	<6,4	<6,4	7	215
14	1,5	80	180	260	<20	<27	<27	<20	<20	<20	00	620
15	0,8	120	260	460	<38	<50	<50	<38	<38	<38	60	1000
16	3,4	29	82	130	<8,8	<12	<12	<8,8	<8,8	<8,8	4	285

Östersjömussla – kemisk analys

Metaller

Samtliga prover av östersjömussla är tagna inom det område som primärt berörs av marinens aktiviteter. Eftersom botten vid kontrollplatsen, Svartarsen, utgjordes av grus och sand och östersjömusslan lever i sedimentet på mjukbotten saknas prover av sediment och musslor från denna punkt.

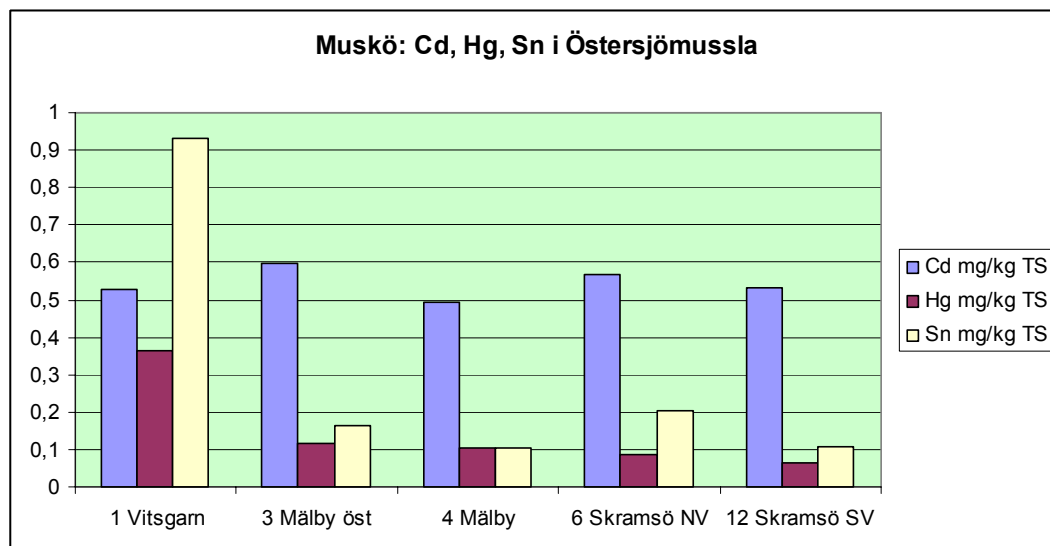
Tabell 11. Metaller i vävnad från östersjömussla, *Macoma baltica*, plockade området runt Musköbasen. Halter angivna i mg/kg torrsbstans (ts).

	TS	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Plats	%	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts	mg/kg ts
1	12,6	6,3	0,529	2,1	1,5	335	0,363	24	2,49	15	0,932	558
3	11,8	8,3	0,598	4,5	2,6	139	0,118	64	2,89	2,3	0,166	417
4	14,4	6,6	0,493	3	1,2	77	0,103	18	1,77	1,1	0,104	326
6	14,6	7,1	0,566	4,2	2,7	107	0,0855	63	2,68	2,3	0,202	406
13	17,4	4,5	0,534	1,7	1,7	48	0,0646	22	1,72	1,5	0,107	284
Jmfr-värde NV, 1999		-	0,4	-	2	20	0,2	-	4	2	-	300

Musslor tagna vid provpunkten 13 (Skramsö sydväst), har i jämförelse med musslor från övriga provpunkter den högsta torrsbstanshalten och har överlag låga halter av de analyserade metallerna. Naturvårdsverkets jämförvärde för koppar (Cu) anges till 20 mg/kg torrsbstans. Detta värde överskreds vid samtliga provpunkter. Avvikelsen var tydlig

för prover tagna på plats 13 till mycket stor för de övriga proven (1, 3, 4 och 6). Halterna av bly (Pb) och tenn (Sn) i musslor från Vitsgarn (plats 1) var mycket höga. Naturvårdsverkets jämförvärde för bly i östersjömussla överskreds 7,5 ggr för plats 1 (tabell 11).

Inget jämförvärde finns för tenn. Emellertid är halten mycket högre i musslor tagna i Vitsgarn (punkt 1) än musslor tagna vid de andra platserna (figur 3).



Figur 3. Koncentration kadmium (Cd), kvicksilver (Hg) och tenn (Sn) i östersjömussla från Vitsgarn (plats 1), Mälby öst (platst 3), Mälby (plats 4), Skramsö NV (plats 6), och Skramsö SV (plats 12).

Fisk – kemisk analys

Metaller i abborre

Jämförvärden för abborre finns upprättade av Naturvårdsverket (1999) och avser mg/kg torrvikt i lever. För kvicksilver (Hg) avser dock jämförvärdet muskel och är därför direkt tillämbart i denna undersökning där metaller analyserades i muskelvävnad. Vid samtliga provplatser (tabell 12) översteg Hg-koncentrationen Naturvårdsverkets jämförvärde (klass 4), medan halterna väl understiger Livsmedelsverkets gränsvärde för saluhållen fisk - 1 mg/kg (SLV FS, 1998:40). Halter av övriga metaller ligger under Naturvårdsverkets jämförvärden.

Tabell 12. Metaller i muskelvävnad från abborre fångad i Horsfjärden och vid Musköbasen.

	ts	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Plats	%	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs	mg/kg vs
1	19,1	0,48	<0,003	0,003	0,04	0,42	0,53	0,19	<0,02	<0,02	3,8
2	18,8	0,55	<0,003	<0,003	<0,03	0,29	0,39	0,13	<0,03	<0,03	3,8
3	17,4	0,75	<0,003	<0,003	<0,03	0,16	0,53	0,06	<0,03	<0,03	3,6
9	19,4	0,34	<0,003	<0,003	<0,03	0,23	0,50	0,06	<0,02	<0,02	3,8
Jmfr-värde	-		0,2	-	0,1	7	0,04*	-	0,06	0,04	65

*Jämförvärdet för kvicksilver avser innehållet i muskel.

PCB i abborre

Inom det svenska övervakningsprogrammet av miljögifter ingår provtagning av bl.a. abborre från några platser i landet. Koncentrationen av PCB 153 i muskel från abborre

bestämdes 1998 i Bottenviken (Råneå och Holmöarna) till 0,065 och 0,130 mg/kg fettvikt (Swedish Museum of Natural History, 2000). Motsvarande för Kvädöfjärden var detta år 0,069 µg/kg fettvikt. Summa PCB (sPCB) vid samma undersökning var (1998) 0,64 och 0,20 mg/kg fettvikt hos abborre från Holmöarna respektive Kvädöfjärden (ingen uppgift för Råneå). Dessa värden överskrider vid samtliga provplatser (tabell 13) i denna undersökning utom vid Berga (Plats 2). Särskilt höga värden uppmättes i Blista fjärd (plats 1) och i Lugnetviken (plats 9) utanför Risdal.

För PCB 118 och PCB 153 finns jämförvärden (Naturvårdsverket, 1999) som överskrider vid samtliga provplatser förutom provplats 2 (Berga) vad gäller PCB 118.

Livsmedelsverket (1993) har fastställt ett gränsvärde för PCB 153 i fiskvara till 0,1 mg/kg (helfprodukt, våtvikt). Den kalkylerade halten i hela fisken blir 0,033 mg/kg vid provplats 1, dvs. under Livsmedelsverkets gränsvärde för denna substans.

Tabell 13. PCB i muskelvävnad från abborre fångad i Horsfjärden och vid Musköbasen.

	fett	pcb 28	pcb 52	pcb 101	pcb 118	pcb 138	pcb 153	pcb 180	summa 7 st pcb
Plats	%	mg/kg fett	mg/kg fett	mg/kg fett	mg/kg fett	mg/kg fett	mg/kg fett	mg/kg fett	mg/kg fett
1	1,1	<0,09	0,13	0,9	0,82	2,2	3,0	1,1	8,15
2	0,5	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,22	0,32	<0,20	0,54
3	0,3	<0,33	<0,33	0,43	0,43	0,97	1,3	0,5	3,63
9	0,8	<0,13	<0,13	0,7	0,66	1,6	2,1	0,73	5,79
Jmfr-värde NV*, 1999:					>0,07		>0,2		
* Kvädöfjärden							0,069		0,20
* Holmöarna							0,130		0,64

*Halt för klass 5 = mycket hög halt ; < anger detektionsgräns för analysmetod

* Swedish Museum of Natural History, 2000

Tennorganiska föreningar i fisk

Jämförelse av halter tennorganiska föreningar i fisk försvåras avsevärt då publicerade data ofta inte är direkt jämförbara. Uppmätta halter beror på faktorer som t ex fiskart, habitat, metabolism, typ av analyserad vävnad etc. Vid en svensk undersökning 1987-88 rapporterades TBT-halter i från 270 till 680 µg/kg torrsvikt (muskel) hos flundra i Fiskebäckskil (Björklund, 1988). Samma undersökning visade halter på 70 µg/kg ts. hos aborre fångad i havet söder om Umeå. Samtidigt hade sötvattenlevande aborre från Mälaren vid samma tidpunkt ca 490 µg/kg. De uppmätta halterna TBT i Musköområdet ligger i nedre delen av detta område, 16 – 63 µg/kg ts (tabell 14). Den högsta koncentrationen TBT (63 µg/kg ts.) observerades hos fisk från Blistafjärden (plats 1), medan den lägsta halten (16,5 µg/kg ts.) fanns hos fisk utanför Berga (plats 2).

Anmärkningsvärt är de relativt höga halterna trifenyltenn (TFT), särskilt i Blistafjärden. Försöksresultat finns publicerade som indikerar att TFT metaboliseras (omsätts) dåligt i levern och/eller har andra metaboliska vägar jämfört med Tributyltenn (Yamada et al, 1994, Ståb et al, 1996). Det går alltså inte utesluta att höga halter TFT kan orsakas av organismens oförmåga att metabolisera och eliminera substansen ur kroppen.

Tabell 14. Tennorganiska föreningar i muskelvävnad från abborre fångad i Horsfjärden och vid Musköbasen.

	ts.	Mono-butyl	Di-Butyl	Tri-butyl	Tetra-butyl	Mono-oktyl	Di-oktyl	Tricyklo-hexyl	Mono-fenyl	Di-fenyl	Tri-fenyl	Tot. Butyl-tenn	S:a orgtenn
Plats	%	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.	µg/kg ts.
1	19,1	3,67	13,61	62,83	1,57	2,09	<2,09	<1,57	<1,57	7,85	387,4	81,7	479
2	18,8	2,66	5,85	16,49	1,60	2,13	<2,13	<1,60	<1,60	<1,60	127,7	26,6	156
3	17,4	2,30	8,05	21,84	1,72	2,30	<2,30	<1,72	<1,72	4,60	201,2	33,9	242
9	19,4	2,06	12,37	37,63	1,55	2,06	<2,06	<1,55	<1,55	5,15	262,9	53,6	324

Vid Polska kusten gjordes 1990 en undersökning av den totala halten butyltennföreningar (totBT) i muskelvävnad hos sju olika fiskarter från Gdansk-bukten (Kanna, 1997). Samtidigt analyserades också havsöring från en älv (Vistula River Estuary) samt makrill från Nordsjön. Undersökningen presenterade resultaten i µg/kg våsubstans (jfr. tabell 15) och gav en stor spännvidd i uppmätta koncentrationer. Gös och skrubbskädda hade de högsta halterna totBT, 455 respektive 316 µg/kg våsubstans. Motsvarande halter för torsk och makrill (från Nordsjön) var 27 respektive 19 µg/kg våsubstans.

Tabell 15. Tennorganiska föreningar i muskelvävnad från abborre fångad i Horsfjärden och vid Musköbasen.

	Mono-butyl	Di-butyl	Tri-Butyl	Tetra-Butyl	Mono-oktyl	Di-oktyl	Tricyklo-hexyl	Mono-fenyl	Di-fenyl	Tri-fenyl	Tot. Butyl-Tenn	S:a orgtenn
Plats	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.	µg/kg vs.
1	0,7	2,6	12,0	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	1,5	74,0	15,6	107,1
2	0,5	1,1	3,1	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	24,0	5,0	34,4
3	0,4	1,4	3,8	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,8	35,0	5,9	48,0
9	0,4	2,4	7,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	1,0	51,0	10,4	73,2

Tyvärre fanns inte abborre representerad bland fiskarterna, men det kan antas att skrubbskäddan är en relativt stationär fisk som i detta hänseende kan jämföras med abborre. Skrubbskäddan (*Platyctis flesus*) är dock en extremt bottenlevande fisk och skulle därför rent hypotetiskt kunna exponeras kraftigare för eventuella sedimentbundna substanser, dels genom bottenlokaliserad föda, men också genom direktkontakt med sedimentet. Vid jämförelse med totBT-halter i skrubbskädda från Polska kusten (316 µg/kg vs.) är de uppmätta koncentrationerna i Horsfjärden och Lugneviken låga. De observerade halterna ligger i samma storleksordning som observerades hos makrill från Nordsjön (27 µg/kg vs.) eller torsk (19 µg/kg vs.) från havsområdet utanför Gdansk.

DISKUSSION

Vitsgarn (punkt 4) representerar en mycket speciell lokal där bl a direktförorening från fartygsförslusning starkt påverkat resultaten från de kemiska analyserna. Punkten hanteras därför separat i tolkningen.

Koncentrationsgradienter i sediment

Tre intressanta koncentrationsgradienter existerar i materialet:

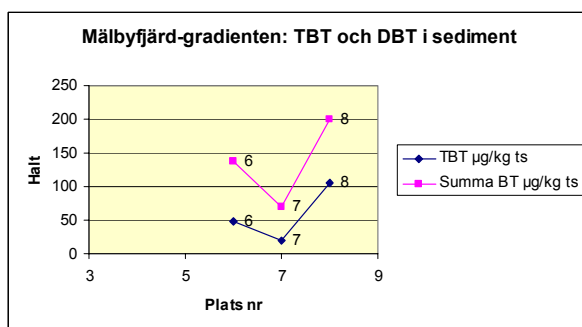
- *SkramsöVäst-gradienten*: provtagningslinjen från Skramsöns norra spets längs öns västra sida (punkterna 7,11,13).
- *Mälbyfjärd-gradienten*: provtagningslinjen från Herröns norra del över Mälbyfjärden mot Lugnetviken (punkterna 6,7,8)
- *Mälbyfjärden-Blacken-gradienten* (punkterna 6,7,8,11,13 kontra 17)

Längs med *SkramsöVäst-gradienten* ökar sedimenthalterna av metallerna Cd och Hg vilket antyder en sedimentation av partikelbundna föroreningar, pga reducerad strömningshastighet, i området nära Byviken (punkt 13).

Längs med *Mälbyfjärd-gradienten* stiger Cd-nivån till den dubbla i Lugnetviken. Övriga metaller är förhöjda och de toxikologiskt intressantaste- Cu, Hg, Pb (bly), Cr (krom)-överskrider de jämförelsevärden som anges av Naturvårdsverket (1999).

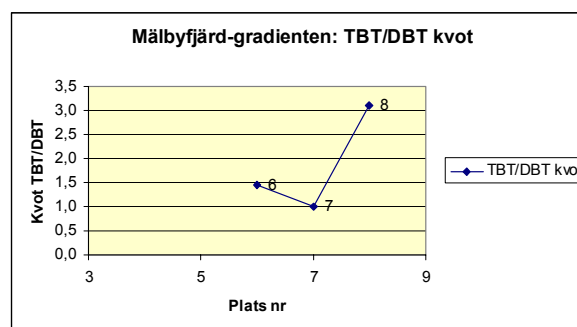
Vad gäller de olika tennorganiska föreningarna visar summakolumnen i tabell 6 på en generell nedsmutsning av Mälbyfjärden och Lugnetviken samt Byviken. Fokus för denna förorening tycks ligga i Lugnetviken eftersom totalhalten tennföreningar är högst där (se figur 4/a i punkt 8.). Omvandlingsgraden av TBT till MBT, angiven som kvoten föroreningarna emellan, visar ett högsta värde i Lugnetviken (se figur 4/b.), vilket antyder antingen att recent tillförsel av TBT har förekommit eller att omvandlingen är särskilt långsam vid punkt 8. Den senare förklaringen stöds av att anaeroba förhållanden förekommer där (se tabell 1; notering om starkt svaveldoftande sediment) något som sannolikt fördröjer oxidation av TBT. Men pågående utsläpp kan inte uteslutas.

a/



Figur 4. a/ TBT respektive DBT-halter i sediment

b/



b/ TBT/DBT-kvoter i sediment vid provplatser i Mälbyfjärd-gradienten.

Sammanfattningsvis visar sedimenthalterna i *Mälbyfjärden-Blacken-gradienten* att området i Mälbyfjärden är mer förorenat än kontrollområdet vid Blacken. Följande koncentrationsmått i sediment antyder detta: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn samt tennorganiska föreningar.

Koncentrationsgradienter i blåmussla: metaller, TBT, PCB

På grund av att Naturvårdsverket saknar bedömningsgrunder för tennorganiska föreningar i blåmusslor genomförs en kort diskussion om historiska och mer närliggande uppmätta halter i blåmussla.

Undersökningar av tennorganiska föreningar i musslor är relativt sparsamma, men under slutet av 1980-talet gjordes några studier av tributyltenn (TBT) i biologiska prover på olika avstånd från hamnar och marinor. Halterna varierade kraftigt, och i en första undersökning återfanns mellan 0,2 och 11 µg totalt butyltenn (BT)/kg torrsustans (TotBT/kg ts) i blåmussla (Björklund, 1988, 1989). Det gjordes också en jämförande undersökning av halter mellan Stockholms skärgård och västkusten, där halter om 200 respektive 1400 µg TotBT/kg ts konstaterades i de yttre områdena. I de inre delarna av skärgårdarna uppmättes vid nämnda undersökning 4100 respektive 12 000 µg/kg TotBT/kg torrsustans. Emellertid omfattades undersökningen av alltför få prover för att statistiskt kunna säkerställa en skillnad mellan dessa områden.

Mycket höga halter, ända upp till 53 000 µg/kg TotBT/kg ts, påträffades i kassodlade musslor i Fiskebäckskilsviken som är uppehållsplats för ett stort antal fritidsbåtar och en del yrkesbåtar. Sedan restriktioner och förbud infördes för användning av TBT i bottenfärger 1989 har flera internationella studier dock visat en tillbakagång, åtminstone från sådana extrema halter.

År 1999 genomförde Helsingborgs kommun analyser av TBT och DBT i blåmusslor som jämfördes med undersökningar i det danska kustkontrollprogrammet (Länsstyrelsen i Skåne län, 2002). Halter omkring 200 µg TBT/kg ts uppmärksammades i dessa undersökningar. Även längs den danska kusten observerades liknande halter. Samtliga värden överskred kraftigt det NOEC-värde (No Adverse Effect Concentration) på 6 µg/kg ts som Naturvårdsverket (1999) tagit fram för TBT musselvävnad. Den kraftiga TBT-belastningen inom Öresundsområdet ansågs bero på den intensiva högtonnage-trafik som pågår inom området. Dessa stora fartyg tillåts fortfarande använda TBT-haltiga bottenfärger. Sådan trafik är betydligt vanligare i Öresund än längs Bohuskusten där en undersökning av blåmusslor 1997 visade halter TBT i intervallet 17-40 µg/kg ts. (Göransson *et al.*, 2001).

För blåmussla är halterna av PCB och tennorganiska ämnen relevanta ur tolkningssynpunkt.

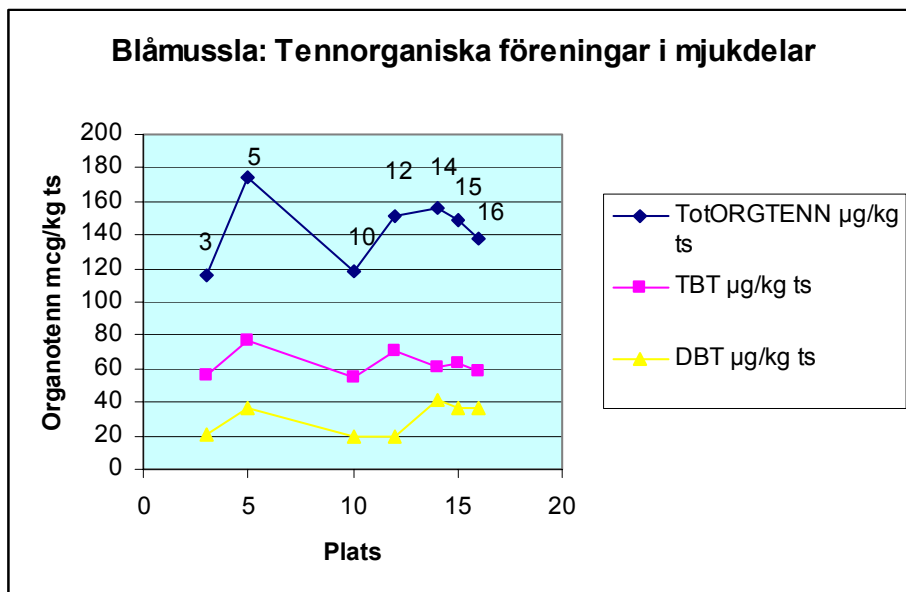
Två gradienter är intressanta i sammanhanget:

- SkramsöVäst-gradienten: provtagningslinjen från Skramsöns norra spets längs öns västra sida (punkterna 5,12,14).
- SkramsöÖst-gradienten: provtagningslinjen från Skramsöns norra spets längs öns östra sida (punkterna 5,10,15).

För PCB kunde ingen egentlig gradient ses längs med Skramsö pga värden nära detektionsgränserna.

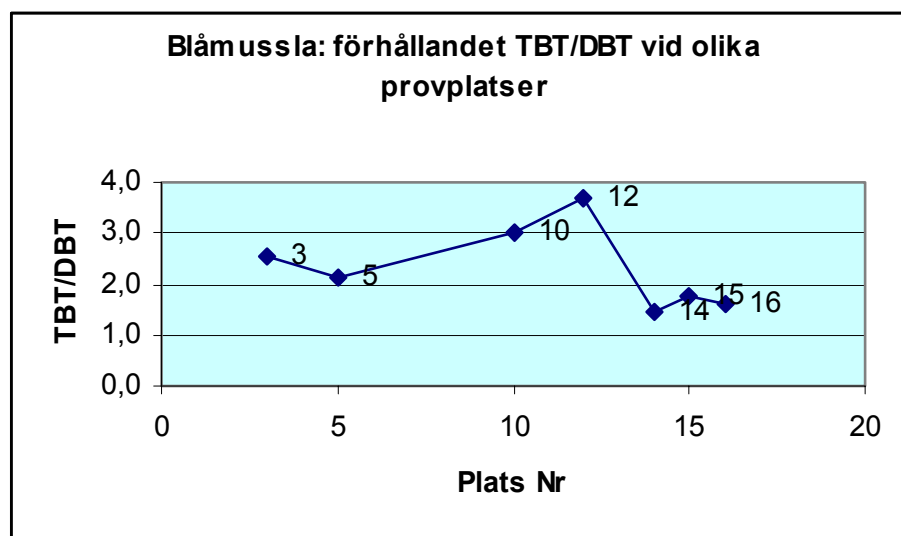
Tennorganiska föreningar i relation till blåmusslans torrsustans uppvisar de högsta halterna vid punkterna 5, 12, 14,15 (se figur 5). Även kontrollpunkten 16 (Blacken, referens) är förhöjd jämförd med punkten 10 vid Norra Skramsö. Upptaget av tennföreningar sker via blåmusslans filtrering av vatten. Det vatten som når blåmusselbestånden i angivna punkter innehåller sannolikt förhöjda halter tennorganiska föreningar jämfört med punkterna 3 respektive 10. Tolkningen av detta är att punkterna 5,12,14 och 15 samt 16 (referens) indikerar förhöjda exponeringar i området. Närheten till

hamnområdet i Guldbodaviken kan möjligen förklara förhöjningen i punkterna 14 och 15 (sydost respektive sydväst Skramsö) under förutsättning att förhåskande strömmar går från norr mot söder i Skramsösundet.



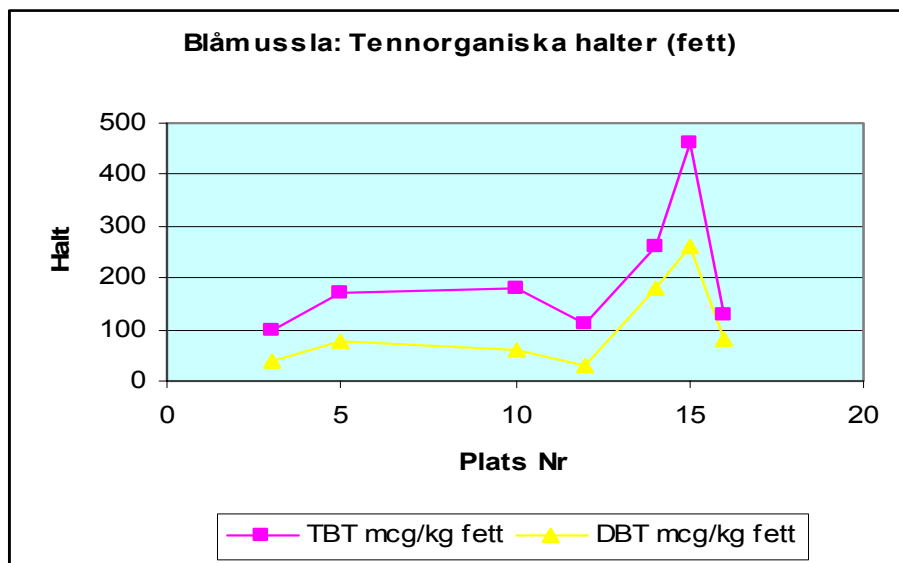
Figur 5. Tennorganiska föreningar i mjukdelar från blåmussla relaterat till torrs substans (mcg = μg)

Omvandlingsgraden av TBT till DBT hos blåmusslor, angiven som kvoten mellan föreningarna, visar ett högsta värde vid Skramsö norra spets (punkterna 10, 12), vilket antyder att tillförsel av TBT har förekommit i sen tid och/eller att omvandlingen är särskilt långsam. Från fettlöslighetskonstanten ($K_{OW}=5500$; EXTNET, 2002) kan härledas att TBT har mycket hög löslighet i fett jämfört med i vatten och tenderar att återfinnas främst i kroppens fettdepåer (WHO, 1980). Hög fetthalt kan på så sätt undanhålla TBT från metabolisering. Omvänt ger låg fetthalt högre halt fri TBT tillgänglig för metabolism vilket resulterar i snabbare omvandling (figur 6).



Figur 6. Förhållandet mellan TBT och nedbrytningssubstans

Tennorganiska föreningar i relation till blåmusslans fetthalt uppvisar högre nivåer längre bort från Mälbyfjärden dvs punkt 14 samt 15 (sydväst respektive sydost Skramsö, figur 7). Förklaringen till detta är osäker och kan bero av flera faktorer. En spekulativ förklaring till denna lägre fettandel är en eventuell koppling till störd fettomsättning. Denna hypotes får ett visst stöd i litteraturen där man dokumenterat t ex viktreduktion och störningar i leverns fettomsättning hos försöksdjur exponerade för TBT (WHO, 1980) samt störd mitokondriefunktion (=energiomsättning, Corsini et al, 1997; Hunziker et al, 2002). Betydelsen av detta är att blåmusslornas låga fetthinnehåll kan indikera en giftpåverkan. Höga tennorganiska halter i blåmusslans fett skulle därför kunna visa på en toxisk effekt snarare än en exponering.



Figur 7. Halter tennorganiska föreningar i fett hos blåmussla (mcg = µg)

Koncentrationer i östersjömussla: metaller

En hypotes inför undersökningen var att halterna av metaller i sedimentet skulle avspeglas i östersjömusslorna. Emellertid, höga totalhalter i sedimentet av t.ex. Hg och Cu medför inte i en syrefattig miljö högre värden i musslorna vid jämförelse med musslor tagna från en plats med låg halt Hg eller Cu (tabell 7 och 11). Sannolikt betyder förekomstformen av metallen i sedimentet betydligt mer än totalhalten. Metaller som Hg, Pb och Cu bildar i syrefattig miljö salter med svavel (sulfider) som är mycket svårslösliga i vatten. Vi kan inte med dessa resultat finna något samband mellan emission av föroreningar från försvarsanläggningar och metallinnehåll i musslorna förutom proverna från Vitsgarn (se figur 3).

Koncentrationer i abborre: metaller, PCB, TBT, TPT

Endast ett begränsat material fisk ligger till grund för tolkningen som helt baseras på abborre. Urvalet från fångsten gav heller ingen möjlighet att relatera till fiskarnas ålder i tolkningen. Generellt sett bedömdes fiskens ålder som hög och analyserade fiskar från de olika fångstplatserna bedömdes vara av ungefär samma ålder.

Generellt sett visade abborre starkt förhöjd halt av Hg vilken med cirka 10 gånger överskrider Naturvårdsverkets jämförvärde för gädda (0,04 mg/kg; Naturvårdsverket, 1999). Emellertid är detta inget typiskt för Mälbyfjärden vilket framgår av punkten 9 (Risdal) som ligger i nivå med referensområden (t ex Blista vid punkt 1). Detta beskriver istället en generell antropogen föroreningssituation.

Variationen i uppmätta PCB-halter är stor mellan fångstställen. Samtliga fångstplatser visar halter av PCB-153 i abborre som klart överstiger Naturvårdsverkets jämförvärden, men ligger ändå under Livsmedelsverkets gränsvärde för denna substans. Tolkningen av detta är att data beskriver en generell antropogen föroreningssituation för PCB i området.

Tennorganiska ämnen kunde mätas i abborre. Tyvärr saknas jämförvärden för tennorganiska värden för närvarande, vilket försvårar tolkningen av föroreningssituationens betydelse. Liksom för blåmussla varierar litteraturens haltangivelser. Föreliggande rapport använder halter angivna i relation till våtvikt, torrsvikt respektive fettmängd beroende på vilka litteraturdata som en jämförelse görs med.

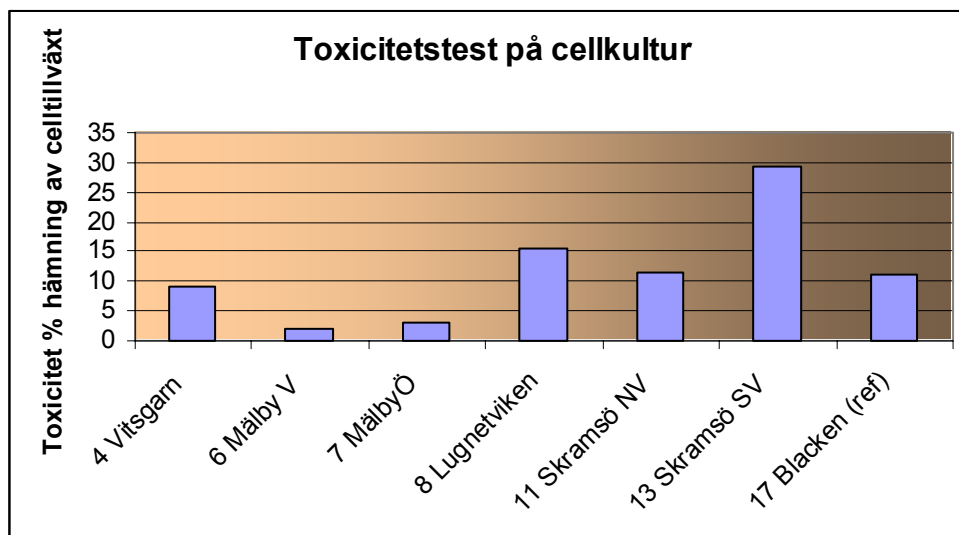
Viktiga resultat är att:

- Fiskmaterialet inte visar någon tydlig gradient för tennorganiska föreningar
- Fisk uppvisar förvånansvärt höga nivåer av TFT (trifenyltenn)
- Förhållandet mellan TFT och TBT i fiskmuskel varierar obetydligt mellan fångstplatser
- Fisk uppvisar en stark förskjutning av kvoten TFT/TBT mot TFT, särskilt i jämförelse med blåmussla

Avsaknaden av tydliga gradienter för fiskhalter antyder snarare diffusa utsläpp än punktkällor av tennorganiska föreningar. Fiskhalterna av TFT förvånar eftersom litteraturdata knyter TFT till potatisodling snarare än till marin verksamhet (Jansson, 2000).

Toxicitetsskillnader mellan olika punkter

Celltesterna visar på en tydligt förhöjd toxicitet från sediment tagna vid Lugnetviken och Skramsö SV (punkt 8 respektive 13) medan övriga punkter överensstämmer rätt väl med bakgrunden representerad av Blacken (figur 8, punkt 17). Flera faktorer i dessa livsmiljöer kan samverka till ogynnsamma betingelser varav de redovisade miljögifterna är några. Dessutom kan bristen på syre generera svårslösliga föreningar som uppvisar förändrad biotillgänglighet jämfört med ursprungliga föroreningar. Därav följer att toxicitetsvärdet som i dag är lågt i vissa punkter t ex punkt 6,7 och 8 i Mälbyfjärden, kan höjas om syresättningen av botten förbättras där anaeroba förhållanden indikerats (Tabell 1). Toxicitetsvärdena bör därför hanteras i syfte att inringa de områden där en fördjupad kemisk analys kan ge ytterligare information om typ av förorening, möjlig källa, tänkbar efterbehandling (sanering).



Figur 8. Toxisk effekt av sedimentextrakt i celltest

Korrelationer mellan toxicitet och föroreningskoncentrationer

Celltesternas resultat stämmer ganska väl med variationerna i sedimenthalter av Cd i Lugnetviken (punkt 8) samt i Byviken (punkt 13, Skramsö SV). I Lugnetviken kan såväl Cd som TBT vara kopplade till toxiciteten, men Cd kan vara svårtillgänglig beroende på anaeroba förhållanden där bildat svavelväte som kan binda Cd i svårslösliga föreningar.

SLUTSATSER

Frågeställningarna som ligger till grund för föreliggande uppdrag finns i punktform under rubriken Bakgrund. Slutsatserna kring dessa frågeställningar sammanfattas i följande punkter:

- Toxiska effekter av föroreningar i sediment har verifierats genom ett celltoxicitetstest i några enskilda punkter (Lugnetviken, punkt 8; Skramsö SV, punkt 13). Övriga provpunkter skiljer sig inte från referensen i Blacken (punkt 17). Heldjurstesterna med vattenloppa tyder på att akuteffekter för närvarande ej förväntas i området.
- Mälbyfjärden med närområden uppvisar förhöjd exponering för tennorganiska föreningar (blåmussla och abborre) samt även för kvicksilver (abborre). Blåmussla indikerar en kraftig exponering vid provpunkterna vid Herröns norra del (punkt 5) samt Skramsö SO och Skramsö SV (punkterna 14 respektive 15).
- Sediment i Mälbyfjärden med närområden uppvisar förhöjda halter av tennorganiska föreningar samt metallerna koppar, kadmium och kvicksilver.
- Kritiska områden ur miljöfarlighetssynpunkt utgörs sannolikt av Lugnetviken samt angränsande områden med en vattenföring norrifrån genom Skramsösundet.
- Förekomstformen för tungmetallerna i sedimentet har sannolikt stor betydelse för upptaget av Hg, Cd och Sn ur sedimentet hos östersjömussla. I syrefattig miljö är dessa metaller mindre rörliga.

REFERENSER

- Björklund, I. 1987. Skeppsbottenfärgernas miljöeffekter. Kemikalieinspektionen rapport 7/87, 1-16.
- Björklund, I. 1988. Miljöeffekter av tennbaserade skeppsbottenfärger. Kemikalieinspektionen rapport 6/88, 1-38.
- Carto, I., Göndzi, M., Jonsson, P., Persson, J., Sandkvist, Å. 2002. Sedimentundersökningar I Muskö- och Horsfjärdsområdet. SGU rapp. 2002.
- Corsini, Viviani, Marinovich, Galli. 1997. Role of mitochondria and calcium ions in tributyltin-induced gene regulatory pathways. *Tox Appl Pharm* 145:74-81
- EXTOXNET, 2002. <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/pyrethrins-ziram/tributyltin-ext.html>
- Göransson P., Karlsson M., Börjesson L. 2001. Kustkontrollprogram för Helsingborg, - årsrapport 1999 & 2000. Miljönämnden, Helsingborgs kommun.
- Jansson B. 2000. Tennorganiska föreningar I svensk miljö – behöver vi ytterligare kunskaper? Institutet för tillämpad miljöforskning(ITM), Stockholms Universitet.
- Hunziker, René W; Escher, Beate I; Schwarzenbach, René P. Acute toxicity of triorganotin compounds: different specific effects on the energy metabolism and role of pH, *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC, Volume 21, Issue 6, June 2002, Pages 1191-1197*).
- Kannan, K., Falandysz, J., 1997. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the Polish Coast of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 203-207.
- Livsmedelsverket, 1993; föreskrifter om vissa främmande ämnen i livsmedel. SLVFS 1993:36, Bil. 1. (Senaste lydelse LIVSFS 2002:16)
- Länsstyrelsen i Skåne län, 2002. Miljöenheten; Organiska miljögifter i marin biota i Skåne län – En sammanställning och utvärdering 1992 – 2000 (Jeanette Sveder, Miljöenheten, Skåne i utveckling 2002:3). http://www.m.lst.se/miljo/miljoovervakning/pdf/Organiska_miljogifter.pdf
- Naturvårdsverket, 1999. Bedömningsgrunder för miljökvalitet, Kust och hav. 1999-01, Nr 91-620-4914-3. <http://www.environ.se/index.php3?main=/dokument/lagar/bedgrund/hav/havdok/methav.html>
- Naturhistoriska Riksmuseet, gruppen för miljögiftsforskning, 1999. Miljögifter i blåmussla längs svenska Östersjökusten.
- Qvarfort, U., Liljedahl, B. 2000. Muskö örlogshamn Sedimentundersökning. Intern rapport, FOA 08-0708/2000
- Qvarfort, U., Waleij, A., Mikko, H. 2002. Sedimentundersökning i förtunnlarna vid Musköbasen. FOI-R—0497—SE, pp43
- SGAB, 2002. Hemsida: http://www.sgab.se/hem2001/sv/analyse/miljo/jamforelse_miljo3.asp#16
- Stäb *et al.*, 1996. Determination of organotin compounds in the foodweb of shallow freshwater lake in the Netherlands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31, 319-328.
- Swedish Museum of Natural History, 2000. Comments concerning the National Swedish Contaminant Monitoring Programme in Marine Biota. Compiled by Anders Bignert; Contaminant Research Group.
- WHO. 1980. Tin and organotin compounds. EHC 15.
- Yamada *et al.*, 1994. Bioaccumulation of organotin compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathways: dietary uptake and direct uptake from the water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13, 1415-1422.

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI NBC-skydd 901 82 Umeå	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0844--SE	Klassificering Användarrapport
	Forskningsområde 3 Skydd mot massförstörelsevapen	
	Månad, år Maj 2003	Projektnummer E46012
	Verksamhetsgren 5 Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 35 Miljöfrågor	
Författare/redaktör Rune Berglind Roland Larsson Per Leffler Daniel Ragnvaldsson Jan Sjöström Håkan Wingfors	Projektledare Jan Sjöström	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig Rune Berglind	
Rapportens titel Ekotoxikologisk utredning av exponeringsnivåer hos fisk och musslor samt toxiska effekter av sediment från Musköbasens akvatiska närområde		
Sammanfattning (högst 200 ord) Totalförsvarets forskningsinstitut (FOI) har tidigare (2002) på uppdrag av Försvarmakten (FM) kartlagt förekomst av vissa miljöförorenande substanser i sediment från tunnlår till bergrummen vid Musköbasen. I avsikt att studera om dessa föroreningar spridits även till farvattnen utanför basen har en ekotoxikologisk utredning genomförts inom Musköbasens marina närområde. Målet med föreliggande undersökning var att undersöka toxiska effekter av sediment samt halter av PCB, organiskt tenn och tungmetaller i sediment, blåmussla, östersjömussla och fisk samt att kartlägga närområdet ur miljöfarlighetssynpunkt. Provtagning av sediment och vattenlevande organismer (musslor, fisk) utfördes i möjliga föroreningsgradients på förvalda provplatser inom Horsfjärden samt Mälbyfjärden. Området runt ön Svartarsen/Blacken sydost om Muskö valdes som referensprovplats för musslor och sediment medan referensprov för fisk av praktiska skäl infångades i Blista fjärd nordväst om Gålön. Toxicitetstester på extrakt av sediment genomfördes med två oberoende metoder, akutttest på vattenloppan <i>Ceriodaphnia dubia</i> och akut tillväxttest på musceller (L-929) i cellkultur. Undersökningarna visade på toxiska effekter i celltoxicitetstest av föroreningar i sediment från enskilda punkter i Lugnevik och sydväst om Skramsö. Testerna på sedimentextrakt med vattenloppa tyder på att akuteffekter på levande djur för närvarande ej förväntas i området. Mälbyfjärden med närområden uppvisar förhöjd exponering för tennorganiska föreningar (blåmussla och abborre) samt även för kvicksilver (abborre). Sediment i Mälbyfjärden med närområden uppvisar förhöjda halter i av tennorganiska föreningar samt metallerna koppar, kadmium och kvicksilver. Kritiska områden ur miljöfarlighetssynpunkt utgörs av Lugnevik och samt angränsande områden med en vattenföring norrifrån genom Skramsösundet.		
Nyckelord Blåmussla, östersjömussla, tennorganiska föreningar, kvicksilver, tungmetaller, sediment, celltoxicitet		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 25 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency NBC Defence SE-901 82 Umeå	Report number, ISRN FOI-R--0844--SE	Report type User report
	Research area code 5 Commissioned Research	
	Month year May 2003	Project no. E46012
	Customers code 2. NBC Defence Research	
	Sub area code 35 Environmental Studies	
Author/s (editor/s) Rune Berglind Roland Larsson Per Leffler Daniel Ragnvaldsson Jan Sjöström Håkan Wingfors	Project manager Jan Sjöström	
	Approved by	
	Sponsoring agency The Swedish Armed Forces	
	Scientifically and technically responsible Rune Berglind	
Report title (In translation) Investigations of exposure levels in fish and bivalves and toxic effects of sediment from the waters of Muskö Naval Base		
Abstract (not more than 200 words) On commission of the Swedish Armed Forces the Swedish Defence Research Agency (FOI) has investigated the toxic effects of sediment extracts, the amounts of PCB, organic tin compounds and heavy metals in sediment, fish and bivalves (<i>Mytilus edulis</i> and <i>Macoma baltica</i>) and surveyed the environmental impact of these compounds in the waters of Muskö Naval Base. The investigation is a continuation of a study made earlier by FOI and The Geological Survey of Sweden on the pollution of the sediments in the foretunnels at the naval base. Sediment, bivalves and fish were sampled in possible pollution gradients at selected places in Horsfjärden and Mälbyfjärden. Reference samples of sediment and bivalves were taken in the waters close to Svartarsen/Blacken south east of Muskö and of fish in the waters of Bay of Blista north east of Gålön. The toxicity of extracts from sediments was investigated on mouse cells (L929) and on the water flea, <i>Ceriodaphnia dubia</i>. Samples from Lugneviken and south east of Skramsö were toxic to the cells. The extracts were not acute toxic to the water flea. Fish (perch) and sea mussel from Mälbyfjärden and waters nearby had high levels of organic tin compounds. High levels of mercury were found in perch. The sediment in the same area was polluted by organic tin compounds, copper, cadmium and mercury. Critical areas concerning environmental hazards were Lugneviken and adjacent waters receiving water coming through the Skramsösundet (Sound of Skramsö).		
Keywords Bivalves, organic tin compounds, mercury, heavy metals, sediment, cell toxicity		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 25 p.	
	Price acc. to pricelist	