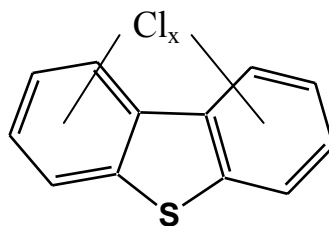


# Retrospektiv studie av klorerade dibensotiofener i strömming från Ängskärsklubb

Namn: Polyklorerade dibensotiofener

Cas nr: 132-65-0D

Strukturformel:



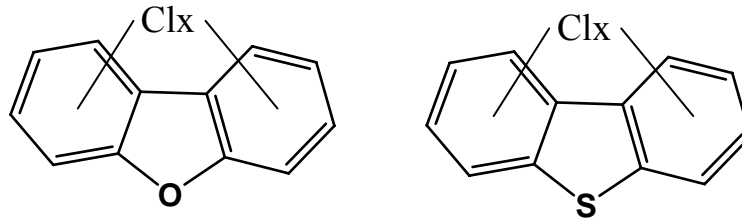
*Utvärdering av utförd screeningstudie  
av miljögifter inom Miljöövervakningen  
Naturvårdsverket*

Utförd av: Peter Haglund, Umeå universitet.

## Valet och teoretisk genomgång

### Orsaker till val av ämnet:

PCDBT är av intresse eftersom de har stora likheter med polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner (PCDD/F) vilka ofta benämns ”dioxiner”, se Figur 1. Båda är plana kloraromatiska ämnen och PCDBT misstänks därför vara persistenta, bioaccumulerande ämnen med dioxinlika biologiska effekter.



Figur 1: Strukturformler för polyklorerade dibensofuraner (vänster) och dibenzotiofener (höger).

### Ämnets användning:

Industriell användning saknas.

### Huvudsakliga källor och typ av spridning:

Sedan tidigare vet man att PCDBT bildas vid förbränning och olika typer av högttemperaturprocesser, men även vid cellulosaproduktion och framställning av klorfenolprepat.

### PNEC-värden för mest troliga matriser:

PNEC-värden saknas.

### Undersökningens huvudsakliga syfte:

Studien är en uppföljning av en tidigare bred screening av källor till och nivåer av PCDBT i biota och livsmedel/foder. Den avser specifikt retrospektiv analys av PCDBT i strömning från Ängskärsklubb. Dessa prover har tidigare undersökts map PCDD/F.

## Mätstudien

### Utförda analyser:

Analyserna har utförts av Umeå universitet under 2007. Som tidigare nämnts har dessa (arkiv)prover av strömning från Ängskärsklubb tidigare analyserats för PCDD/F. På kartan i Figur 1 har Ängskärsklubb markerats, liksom fem lokaler från vilka strömning insamlats för PCDBT-screeningstudien (eftersom de refereras i diskussionen).

Efter analys har proverna förvarats i frys. Eftersom PCDBT är stabila föreningar är det inte sannolikt att halterna förändrats under lagringen.

Analyserna omfattar höstströmning från 1982 till 2003 och vår strömning från 2001 till 2003 (se Tabell 1).

Provtyp	Antal	Provtagningsår
Höstströmning, Ängskärsklubb	16	1982-2003
Vårströmning, Ängskärsklubb	3	2001-2003

Tabell 1: Översikt över utförda analyser.



Figur 1: Provtagningslokaler för de biologiska proverna.

PCDBT och PCDD/F är strukturellt så lika att de uppför sig på samma sätt vid extraktion och provupprepning. Proverna extraherades och upparbetades därför på samma sätt som för PCDD/F analys. De analyserades sedan med gaskromatografi – högupplösande massspektrometri (GC-HRMS) med elektronstötsjonisation. För att separera PCDD från PCDBT krävs en högre upplösning än som normalt används vid dioxinanalys. Därför justerades upplösningen till  $\geq 20\,000$ . Det ska räcka för en 95 % MS separation av PCDBT och PCDD med 1-5 klor. För motsvarande separation av övriga skulle det krävas en upplösning av 20 000 till 25000 beroende på kloreringsgrad. Lyckligtvis är dessa högklorerade PCDBT fullständigt gaskromatografiskt separerade från PCDD med motsvarande kloreringsgrad.

Selektiv jonregistrering (SIR) användes för att öka känsligheten, och för att ytterligare öka känsligheten tidssegmenterades mätningen i åtta tidsfönster – en för varje PCDBT homolognivå (kloreringsgrad).

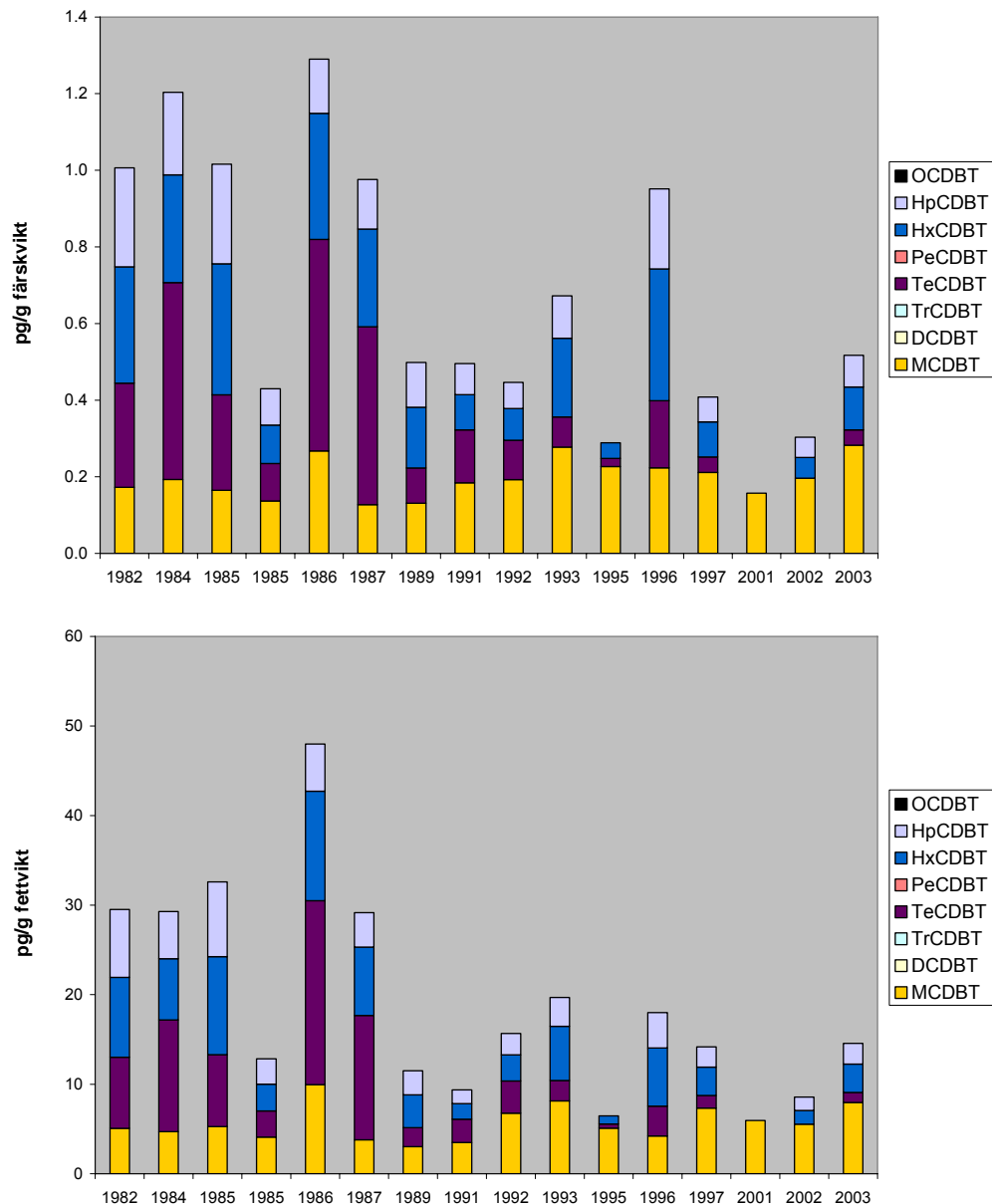
För en positiv identifiering av PCDBT krävdes att provkomponenterna hade en gaskromatografisk retentionstid inom det PCDBT tidsfönster som fastställts med hjälp av en kvalitativ PCDBT standard som innehåller en komplex blandning av mono- till octaklordibenso-tiofener. Vidare får isotopförhållandet mellan den kvantifierings- och kvalificeringsjon som används avvika maximalt 10 % från det teoretiska. Slutligen måste tillhörande blankprov

vara fri från signal i det aktuella området eller så måste signalens intensitet vara försumbar i förhållande till provkomponenternas.

PCDBT kvantifiering utfördes med isotoputspädnings teknik. Isotopmärkta PCDD tillsattes proverna före extraktion. En isotopmärkt PCDD med ett klor mer än de aktuella PCDBT valdes eftersom dessa kommer ut ur GC systemet samtidigt. Samma molära respons förutsattes och korrektion gjordes för skillnader i isotopförhållande och mättider.

## Resultat av studien

Genomgående var halterna av PCDBT mycket låga i proverna. Di-, tri-, penta- och octaCDBT var samtliga under detektionsgränsen (0.02 pg/g färskvikt). För de övriga var halterna ofta nära detektionsgränserna (< 10× detektionsgränsen). Det bör beaktas vid vidare användning av data. Resultaten av studien har sammanfattats i Figur 2 och Tabell 2. Resultaten har även uttrycks som halt relative PCDD/F (Tabell 2) för att underlätta jämförelse med denna närbesläktade ämnesklass.



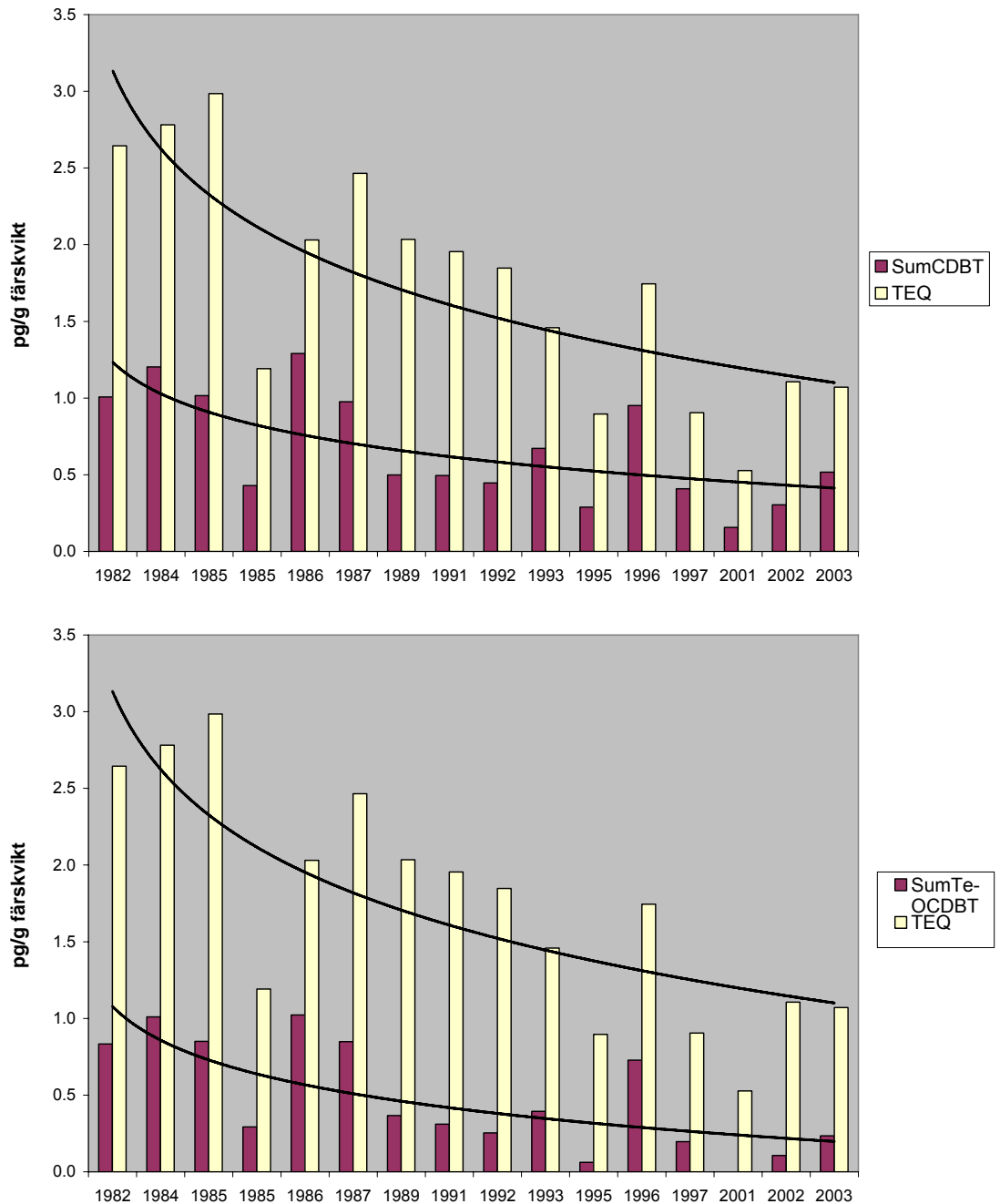
Figur 2. Halter av CDBT i höstströmning från Ångskärsklubb uttryckt på färskviktsbasis (övre grafen) respektive fettviktsbasis (nedre grafen).

Prov	År	Fett	MCDBT	DCDBT	TrCDBT	TeCDBT	PeCDBT	HxCDB	HpCDB	OCDBT	ΣPCDBT	D-TEQ	ΣPCDBT vs. D-TEQ	ΣTe-OCDBT vs. ΣPCDDF
Höstströmning	1982	3.4%	0.17	<0.02	<0.02	0.27	<0.02	0.30	0.26	<0.02	1.0	2.64	38%	8%
Höstströmning	1984	4.1%	0.19	<0.02	<0.02	0.51	<0.02	0.28	0.22	<0.02	1.2	2.78	43%	6%
Höstströmning	1985	3.1%	0.16	<0.02	<0.02	0.25	<0.02	0.34	0.26	<0.02	1.0	2.99	34%	7%
Höstströmning	1985	3.3%	0.14	<0.02	<0.02	0.097	<0.02	0.10	0.095	<0.02	0.43	1.19	36%	5%
Höstströmning	1986	2.7%	0.27	<0.02	<0.02	0.46	<0.02	0.33	0.14	<0.02	1.2	2.03	64%	13%
Höstströmning	1987	3.3%	0.13	<0.02	<0.02	0.55	<0.02	0.26	0.13	<0.02	1.1	2.47	40%	10%
Höstströmning	1989	4.3%	0.13	<0.02	<0.02	0.092	<0.02	0.16	0.12	<0.02	0.50	2.03	25%	4%
Höstströmning	1991	5.3%	0.18	<0.02	<0.02	0.14	<0.02	0.092	0.081	<0.02	0.49	1.96	25%	4%
Höstströmning	1992	2.8%	0.19	<0.02	<0.02	0.10	<0.02	0.083	0.068	<0.02	0.44	1.85	24%	3%
Höstströmning	1993	3.4%	0.28	<0.02	<0.02	0.078	<0.02	0.21	0.11	<0.02	0.68	1.46	46%	7%
Höstströmning	1995	4.5%	0.23	<0.02	<0.02	0.021	<0.02	0.041	<0.02	<0.02	0.29	0.90	32%	2%
Höstströmning	1996	5.3%	0.22	<0.02	<0.02	0.18	<0.02	0.34	0.21	<0.02	0.95	1.75	55%	9%
Höstströmning	1997	2.9%	0.21	<0.02	<0.02	0.041	<0.02	0.091	0.065	<0.02	0.41	0.90	45%	6%
Höstströmning	2001	2.6%	0.16	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.16	0.53	30%	
Höstströmning	2002	3.5%	0.20	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.054	0.053	<0.02	0.31	1.11	27%	3%
Höstströmning	2003	3.5%	0.28	<0.02	<0.02	0.040	<0.02	0.11	0.083	<0.02	0.51	1.07	48%	4%
Vårströmning	2001	4.2%	0.19	<0.02	<0.02	0.065	<0.02	0.37	0.22	<0.02	0.85	1.58	53%	8%
Vårströmning	2002	5.0%	0.19	<0.02	<0.02	0.062	<0.02	0.76	0.50	<0.02	1.5	3.38	45%	7%
Vårströmning	2003	4.6%	0.22	<0.02	<0.02	0.038	<0.02	0.25	0.28	<0.02	0.79	1.76	44%	5%

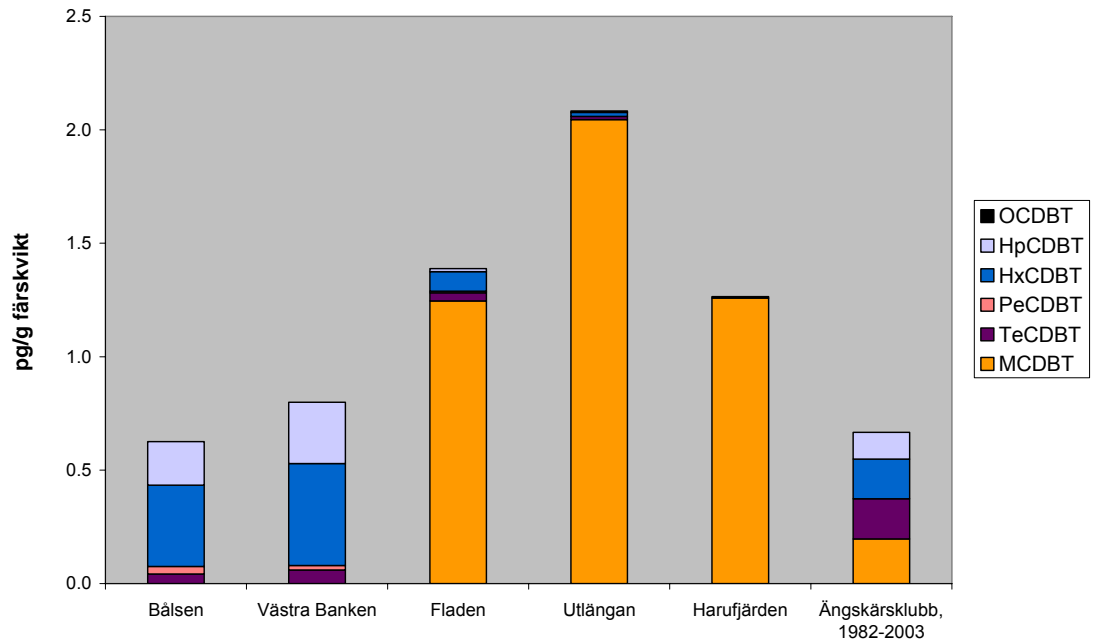
Tabell 2: PCDBT-halter (pg/g) i strömning uttryckt på färskviktsbasis. (D-TEQ: WHO-TEQ 1998 medium bound).

Det finns en klar trend i de totala CDBT halterna – de avtar med tiden. Minskningen för de högklorerade (DBT med 4-8 klor) följer samma tidsförlopp som de strukturellt likartade dioxinerna (se Figur 3). Halterna var dock genomgående lägre. Totalsumman av alla högklorerade DBT motsvarar i snitt 6 % av totalsumman av alla 2,3,7,8-PCDD/F (med ett spann på 0-13%). Om jämförelsen istället görs mot Dioxin-TEQ blir motsvarande medelvärde 40 % (med ett spann på 24-64 %).

Totalhalterna stämmer väl överens med resultaten från tidigare screeningstudie. Totalhalterna varierade där mellan 0.6 och 2.1 pg/g färskvikt (se Figur 4) och kvoten mellan högklorerade (>4 klor) PCDBT och PCDD/F mellan 0.1 % och 7.1 %.



Figur 3. Tidstrender av summa-CDBT och dioxin-TEQ i strömning från Ängskärsklubb



Figur 4. Jämförelse av totalhalter och relativa halter av CDBT i tidigare studie (de fem första staplarna) och denna studie (längst till höger).

Den relativa fördelningen av de olika CDBT skiljer sig mellan olika prover av strömning och sill. Strömning från Ängskärsklubb innehåller lägre andel högklorerade CDBT än strömning från Bålsen och Västra banken (även de från Bottenhavet) medan andelen monoCDBT är högre i övriga prover (Fladen, Utlängan och Harufjärden).

Dataunderlaget är för litet för att det ska gå att förklara dessa skillnader. Möjligen skulle en högre andel högklorerade CDBT i strömning från Bålsen och Västra Banken kunna förklaras av en exceptionellt hög fetthalt i dessa fiskar (>10%). Strömning från Ängskärsklubb innehöll mer normala 2.5-5.3 %.

Något förvånande påträffas monoCDBT, som borde vara lättast att metabolisera, men inte di- och tri-CDBT i strömningen. Detta skulle kunna förklaras av direkt (snabbt) upptag över gälmembran då monoCDBT har högst vattenlöslighet. Den halt som detekteras motsvarar då jämviktsnivån mellan upptag och metabolism. Det återstår dock att finna en förklaring till varför PCDBT minskar medan halten av monoCDBT är relativt konstant över tid. Möjligen skulle monoCDBT och PCDBT kunna härröra från olika källor.

Tetra- till hepta-CDBT tas troligen upp huvudsakligen via föda. Många av dessa saknar liksom 2378-PCDD/F närliggande väten och är därmed svåra att metabolisera (via epoxidering och konjugering). Detta bidrar troligen till en ökad persistens. Några PCDBT har preliminärt identifierats mha standard och gaskromatografiska data från litteraturen.

De detekterades endast en tetraCDBT och en heptaCDBT i proverna från Ängskärsklubb. Enligt vår tidigare screeningstudie skulle dessa kunna vara klorsubstituerade i 1,3,7,8-repektive 1,2,3,4,6,7,8-positionerna. Det kan helt uteslutas att proverna innehöll 2,3,7,8-tetraCDBT. Denna fanns tillgänglig som standard och dess retentionstid överensstämde ej med den detekterade tetraCDBT.

Slutligen är halterna i vårströmning från 2001-2003 genomgående högre än i höstströmning från samma år. Även detta stämmer väl överens med vad som tidigare observerats för PCDD/F.

## Diskussion av resultaten

De höklorerade (>4 klor) PCDBT förekommer i betydligt lägre halter (0-13 %) än motsvarande PCDD/F. Det motsvarar troligen också en lägre dioxinlik biologisk effekt eftersom PCDBT har visat sig vara mindre potenta än PCDD/F (Tabell 8). Enligt dessa litteraturuppgifter skulle 2,3,7,8-TeCDBT vara ungefär lika potent som heptaklorerade dibenso-*p*-dioxiner och dibensofuraner.

Inte ens om man som ett värsta scenario skulle ponera att alla PCDBT var lika potenta som 2,3,7,8-TCDD skulle situationen vara oroande (i alla fall avseende dioxinlik effekt).

Test	Isomer	Effekter	Ref.
Ah-känsliga möss (C57BL/6J)	1,3,4-TrCDBT 2,3,7,8-TeCDBT 3,4,6,7-TeCDBT	Atropi i lever och tymus, histologiska förändringar, pigmentering, mm. PCDBT vara klart mindre potenta än 2,3,7,8-TeCDD. (singel intra-peritoneal dos, 10-500µg/kg)	i
EROD/AHH induktion (mus, Hepa-1 celler)	2,3,7,8-TeCDBT	TEF ≈ 0.001 (Dos-respons kurva; EC50 = 4nM)	ii,iii
EROD (råtta, H4IIE celler)	PCDBT mix: 2.4% Di-, 74.6% Tri-, 22.4% Tetra-, 0.6% PentaCDBT	TEF ≈ 0.001 (Dos-respons kurvor; EC50 = 4-8 nM)	iv

Tabell 3: Biologiska effekter av PCDBT.

## Slutsatser av screeningen

### Utvärdering av mätstudiens kvalitet

Har analysmetoden fungerat tillfredsställande?	Ja
Metoden som använts är tillfredsställande för att lösa uppgiften. Om fullt kvantitativa isomer-specifika resultat efterfrågas i kommande studier behöver dock metoden vidareutvecklas.	
Är kvalitetssäkringen tillfredsställande?	Ja
Är screeningens omfattning tillräckligt för syftet?	Ja
Har syftet med undersökningen uppfyllts?	Ja
Är kvaliteten på studien tillräcklig för att kunna föreslå åtgärder?	Ja



## Förslag på åtgärder i form av kompletterande mätningar

Rekommenderas fler analyser?	Nej
Kan analys av prover från provbanken ge viktig kompletterande information?	Nej
Bör man analysera ämnet regionalt? Internationellt?	Nej
Bör man efterforska några liknande ämnen eller okända toppar i samma analys?	Nej
Rekommenderas att ämnet inkluderas i löpande monitoring?	Nej

## Enkel riskbedömning

### Vilka jämförande "uppskattade screeningriktvärden" har föreslagits?

Sådana värden saknas. Det går dock att jämföra halterna med de för polyklorerade dibenso-*p*-dioxiner och polyklorerade dibensofuraner (PCDD/F).

### Hur förhåller sig uppmätta halter till de "uppskattade screeningriktvärdena"?

Halterna av polyklorerade dibensotiofener (PCDBT) är generellt lägre än halterna av PCDD/F. Eftersom både halterna och de biologiska effekterna av PCDBT tycks vara lägre än för PCDD/F är troligen även risken lägre.

Om PNEC (predicted no effect concentration) finnes är då measured environmental concentration MEC > PNEC? Ja Nej

I vilka matriser?

Behövs fler toxicitetstester för att riskbedöma resultaten? Nej

Förslag:

Inger kunskaperna om ämnet och screeningens resultat oro för att ämnet är ett potentiellt problem? Av vilka skäl? Nej

- Användningsmönster och volymer:
- Höga halter jämfört med ”uppskattade screeningriktvärden”:
- Ämnet har egenskaper för att kunna transporteras långväga :
- Ämnet är mycket persistent och/eller bioackumulerande:
- Halterna av ämnet överskrider effektkoncentrationer:
- Ämnet återfinns brett i olika matriser
- Ämnet är hormonstörande
- Övrigt:

Väcker screeningen nya frågeställningar och i så fall vilka? Nej

### Vilka övriga åtgärder bör göras utifrån resultaten?

Screeningen lämnas utan vidare åtgärder? Ja Nej

om ja: Motivering:

Finns ämnet i Begränsningdatabasen? Ja Nej

Hur är användningen begränsad idag?:

Är det någon användning som genom denna rapports resultat motiverar en begränsning?

Finns ämnet i OBS-databasen? Ja Nej

Om Ja: Följande text bör inkluderas i databasens ämnesinformation:  
Ämnet är screenat inom miljöövervakningen 200X och har hittats.....

Om Nej: Uppfyller ämnet de kriterier som gör att ämnen hamnar i databasen och i så fall vilka?

Bör ämnet förslås ingå i lista på ämnen som ska redovisas i missionsdeklarationen till miljörapport (bilaga 2 till NFS 2000:13)? Ja Nej

Om ja, vilka tröskelvärden föreslås till luft, vatten, produkt resp. avfall?

Bör man ge förslag på att man utarbetar Miljökvalitetsnorm (MKN) eller riktvärde för ämnet? Ja Nej

För vilken/ vilka matris/er?

Behöver resultaten delges någon speciell?

Hur ska detta göras?

EUs riskbedömningsprogram:

Branschorganisation:

Leverantörer :

Andra myndigheter:

Övriga:

Bör ämnets uppförande modelleras mer ingående: Ja Nej

Vilken mediaspridning har resultaten fått?

Bör rapporten översättas till engelska? Ja Nej

Har resultaten rapporterats till datavärd? Ja Nej

Varför inte?

Har eller ämnar resultaten publiceras internationellt? Ja Nej

Var?

### Helhetsbedömning:



Vitt - inga problem



Grått - mer mätningar



Svart - Stort problem – åtgärder krävs och mätningar för att följa upp åtgärder

**För att ta fram slutsatserna har följande deltagit:**

## **Referenser**

- i. Mäntylä M, Ahotupa M, Nieminen L, Paasivirta J, Sinkkonen S. Polychlorinated dibenzothiophenes: toxicological evaluation in mice. (1992). *Organohalogen compounds* **10**, 161-163.
- ii. Kopponen P, Kärenlampi S, Sinkkonen S. Sulfur analogues of polychlorinated dioxins, furans and diphenyl ethers as inducers of aryl hydrocarbon hydroxylase. (1993). *Organohalogen compounds* **13**, 229-232.
- iii. Kopponen P, Sinkkonen S, Poso A, Gynther J, Kärenlampi S. Sulfur analogues of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenyl ethers as inducers of CYP1A1 in mouse hepatoma cell culture and structure-activity relationships. (1994). *Environmental Toxicology and Chemistry* **13**, 1543-1548.
- iv. Giesy J, Jude D, Tillitt D, Gale R, Meadows J, Zajieck J, Peterman P, Verbrugge D, Sanderson T, Schwartz, Tuchman M. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls and 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-dioxin equivalents in fishes from Saginaw bay, Michigan. (1997) *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 713-724.