



INSTITUTIONEN FÖR TILLÄMPAD  
MILJÖVETENSKAP  
Laboratoriet för analytisk miljökemi

# Studie av Okta- Nona- DekaBDE inom den marina miljöövervakningen

*Utvärdering av utförd studie av okta-  
dekaBDE i marin miljö, enligt kontrakt  
nr212 0716.*

Utförd av: Lillemor Asplund och Kerstin Nylund

## Valet och teoretisk genomgång

### Orsak till valet av ämne:

Polybromerade difenyletrar (PBDE) används som flamskyddsmedel. Polybromerade difenyletrar utgör huvudkomponenter i tre tekniska produkter med mellan 4 och 10 bromatomer per molekyl: **pentaBDE** (som främst innehåller tetra- penta- och hexaBDE), **oktaBDE** (främst hexa-, hepta- och oktaBDE) och **decaBDE** (innehåller förutom decaBDE även små mängder okta- och nonaBDE). Vid bromering av difenyletrar kan teoretiskt 209 olika föreningar bildas (sk. kongener). Dessa numreras efter ökande bromeringsgrad. Till de **lågbrömerade** hör: BDE47 BDE99, BDE100, BDE153 och BDE154 och till de **högbromerade** räknas **oktaBDE**: BDE-196, BDE-197, BDE-203, BDE-205 och **nonaBDE**: BDE-206, BDE-207 och **dekaBDE**: BDE-209. Under de senaste årtiondena har det skett en förskjutning i tillverkning och användning av BDE mot högre bromerad BDE.

Allmänt är PBDE strukturellt lik PCB och befaras därför ha liknande skadeeffekter. PBDE har också visat sig inverka negativt på motorik, beteende och inlärning hos möss och råttor efter exponering i tidiga livsstadier (Viberg et al., 2007).

Lågbrömerad PBDE (BDE47 BDE99, BDE100, BDE153 och BDE154) analyseras årligen (sedan 2000) inom det marina miljöövervakningsprogrammet, däremot analyseras inte högbromerad PBDE, vilket är bakgrunden till den aktuella undersökningen.

### Ämnets användning:

Flamskyddsmedel används för att förhindra uppkomst av brand. Polybromerade difenyletrar (PBDE) används som additiva flamskyddsmedel i bl.a. plast, textilier och elektronik och har visat sig vara allmänt spridda i miljön. Det finns ingen tillverkning av PBDE i Sverige och all användning av penta- och oktaBDE är förbjudna inom EU, sedan 2004, men importeras fortfarande i varor. När det gäller decaBDE infördes i Sverige, restriktioner för användning i textilier, möbler och kablar 2007, men decaBDE får fortfarande användas i elektronik.

### Huvudsakliga källor och typ av spridning:

Källorna är huvudsakligen produkter och varor. PBDE sprids till största delen genom diffus spridning.

### Undersökningens huvudsakliga syfte:

Syftet med undersökningen har varit att undersöka förekomst av högbromerade difenyletrar i sill, musslor och sillgrisslägg från Östersjön och sill och musslor från västerhavet.

## Mätstudien

### Utförda analyser:

Analyserna har utförts av ITM under 2008. Dessa prover har tidigare analyserats för PCB/OCP, lågbromerad BDE (BDE47 BDE99, BDE100, BDE153 och BDE154) och HBCD.

Följande PBDE har analyserats i proverna:

**Okta:** BDE196, BDE197, BDE203, BDE205

**Nona:** BDE206, BDE207

**Deka:** BDE209

Analyserna omfattar musslor, strömming och sillgrisslägg.

Provtyp och lokal	Antal	Provtagningsår
Mussla. Kvädöfjärden	3	Höst-2006
Mussla. Fladen	3	Höst-2006
Mussla. Väderöarna	3	Höst-2006
Strömning. Harufjärden	3	Höst-2006
Strömning. Landsort	3	Höst-2006
Strömning. Ängskärsklubb	3	Höst-2006
Strömning. Utlängan	3	Höst-2006
Strömning. Fladen	3	Höst-2006
Sillgrissleägg. St Karlsö	3	Vår-2007

Tabell 1: Översikt över utförda analyser

Proverna extraherades och upparbetades som för miljöövervakningsanalyserna (Eriksson et al., 1997). De analyserades sedan med gaskromatografi/masspektrometri (GC/MS) på en 15 m kolonn med elektron capture negativ jonisation (ECNI) och selektiv ion monitoring (SIM) där bromidjonerna  $m/z$  79, 81 mättes. Som internstandard användes dechlorane (Sellström et al.,2003).

## Resultat av studien

Halterna av okta-, nona- och dekaBDE i proverna var genomgående mycket låga. Okta- och nonaBDE var i samtliga fall under kvantifieringsgränsen (se Tabell 2 ). För BDE209 var samtliga värden också under kvantifieringsgränsen utom i ett fall (se Tabell 2). Samtidigt analyserades även ”blankar” till samtliga prover och där konstaterades att BDE209 fanns i alla blankar. Minsta detekterbara mängd var för oktaBDE 0.05pg, nonaBDE 0.05 pg och för BDE209 0.5pg. I de fall blankarna innehöll mer BDE209 än kvantifieringsgränsen definierades en nya kvantifieringsgränsen till 5 gånger blanken (endast Utlängan).

Prov	Provnr	Fett %	BDE-196	BDE-197	BDE-203	BDE-205	BDE-206	BDE-207	BDE-209
Mussla Kvädöfjärden *	070081	0.987	< 1.1	< 1.1	< 1.1	< 1.1	< 1.1	< 1.1	< 57
	070088	1.475	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 50
	070090	1.457	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 49
Mussla Fladen *	070112	1.795	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 98
	070114	1.615	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 99
	070116	1.239	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 48
Mussla Väderöarna *	070083	1.198	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 48
	070085	1.244	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 49
	070087	0.903	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 51
Strömning Harufjärden	060140	2.078	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 100
	060143	1.512	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 50
	060146	2.450	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	1294
Strömning Landsort	060203	4.754	< 4.9	< 4.9	< 4.9	< 4.9	< 4.9	< 4.9	< 246
	060207	5.904	< 6.1	< 6.1	< 6.1	< 6.1	< 6.1	< 6.1	< 305
	060211	6.064	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 152
Strömning Ängskärsklubb	060172	4.237	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 204
	060175	1.872	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 101
	060177	3.241	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 149
Strömning Utlängan	070019	1.139	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 30751
	070022	1.033	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 30751
	070026	3.611	< 4.0	< 4.0	< 4.0	< 4.0	< 4.0	< 4.0	< 302199
Strömning Fladen	070031	3.728	< 8.1	< 8.1	< 8.1	< 8.1	< 8.1	< 8.1	< 406
	070034	3.596	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 203
	070037	5.072	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 250
Sillgrissleägg St Karlsö	070120	11.580	< 24	< 24	< 24	< 24	< 24	< 24	< 1198
	070123	10.593	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 1012
	070126	12.097	< 24	< 24	< 24	< 24	< 24	< 24	< 1225

Tabell 2: Okta-Nona-Deka-BDE-halter (pg/g) i proverna uttryckt på färskviktsbasis.\* Homogenat, < = under kvantifieringsgränsen.

## Diskussion av resultaten

I den här undersökningen har BDE209 bara detekterats i ett strömmingsprov vilket tyder på att högbromerad BDE inte förekommer i någon större omfattning i marina organismer från bakgrundslokaler (musslor, fisk och fiskätande fågel) vilket också stämmer med tidigare undersökningar, (för en sammanfattning se Law et al., 2002). Från kontaminerade områden däremot, har BDE209 uppmätts i relativt höga halter (Eljarrat et al., 2007)

En förklaring till de låga BDE209 halterna i marina organismer är sannolikt att BDE209 har mycket låg vattenlöslighet och binds hårt till partiklar i sedimenten. Detta medför att BDE209 har låg biotillgänglighet, i varje fall för vattenlevande organismer som inte exponeras för partiklar.

## Referenser

Eljarrat E, Labandeira A, Marsh G, Raldúa D, Barceló D. *Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park*. Chemosphere 69 (2007) 1278-1286.

Eriksson U, Häggberg L, Kärsrud A-S, Litzén K, Asplund L. *Analytical Method for Determination of Chlorinated Organic Contaminants in Biological Matrixes*. ITM Report No 59. Institute of Applied Environmental Research, Stockholm University, Stockholm, Sweden, 1997.

Law R J, Allchin C R, Bennett M E, Morris S, Rogan E. *Polybrominated diphenyl ethers in two species of marine top predators from England and Wales*. Chemosphere 46 (2002) 673-681.

Sellström U, Bignert A, Kierkegaard A, Häggberg L, de Wit C, Olsson M, Jansson B. *Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot eggs from the Baltic Sea*. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 5496-5501.

Viberg H, Fredriksson A, Eriksson P. *Changes in spontaneous behavior and altered response to nicotine in the rat, after neonatal exposure to the brominated flame retardant, decabrominated diphenyl ether (PBDE 209)*. NeuroToxicology 28 (2007) 136-142.

## Slutsatser av screeningen

### Utvärdering av mätstudiens kvalitet

Har analysmetoden fungerat tillfredsställande? Ja

Metoden som använts är tillfredsställande för att lösa uppgiften.

Är kvalitetssäkringen tillfredsställande? Ja

Är screeningens omfattning tillräckligt för syftet?

Nej

Har syftet med undersökningen uppfyllts? Ja

Är kvaliteten på studien tillräcklig för att kunna föreslå åtgärder?

### Förslag på åtgärder i form av kompletterande mätningar

Några ytterligare strömmingsprover från Harufjärden bör analyseras samt förslagsvis några marina sediment.

Rekommenderas fler analyser? Ja

Kan analys av prover från provbanken ge viktig kompletterande information?

Bör man analysera ämnet regionalt? Internationellt?

Bör man efterforska några liknande ämnen eller okända toppar i samma analys?

Rekommenderas att ämnet inkluderas i löpande monitoring?

### Enkel riskbedömning

Vilka jämförande "uppskattade screeningriktvärden" har föreslagits?

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

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

I vilka matriser?

Behövs fler toxicitetstester för att riskbedöma resultaten?

Förslag:

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

- 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:

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: