



## MILJØOVERVÅKNING

M-807 | 2017

# Miljøgifter i store norske innsjøer, 2016

Forekomst og biomagnifisering i fisk og zooplankton



# KOLOFON

---

## Utførende institusjon

Norsk institutt for vannforskning (NIVA), Norsk institutt for luftforskning (NINA)

## Oppdragstakers prosjektansvarlig

Eirik Fjeld

## Kontaktperson i Miljødirektoratet

Eivind Farmen

## M-nummer

M-807

## År

2017

## Sidetall

88 s.

## Miljødirektoratets kontraktnummer

16078018

## Utgiver

NIVA; Rapport 7184-2017; Prosjekt O-13223;  
ISBN 978-82-577-6919-2

## Prosjektet er finansiert av

Miljødirektoratet

## Forfatter(e)

Fjeld, Eirik (NIVA), Bæk, Kine (NIVA), Rundberget, Jan Thomas (NIVA), Schlabach, Martin (NILU) og Warner, Nicholas A. (NILU)

## Tittel - norsk og engelsk

Miljøgifter i store norske innsjøer, 2016  
Environmental pollutants in large Norwegian lakes, 2016

## Sammendrag - summary

Vi rapporterer her om forekomsten av miljøgifter i de pelagiske næringskjedene i innsjøene Mjøsa, Randsfjorden og Femunden, samt i supplerende materiale av fisk fra Tyrifjorden og Vansjø, innsamlet i 2016. Kvikksølv og organiske miljøgifter (cVMS, PCB, PBDE, PFAS) ble analysert i prøver av fisk fra alle sjøene, samt i planktoniske krepsdyr i Mjøsa. Av hovedfunnene nevnes at siloksanforbindelsene D5 og D6 viser trofisk magnifisering i Mjøsa og Randsfjorden, samt at PFTrA er den dominerende PFAS-forbindelsen i leverprøver av fisk.

We report here on the presence of contaminants in the pelagic food chains in the lakes Mjøsa, Randsfjorden and Femunden and in supplementary material of fish from Tyrifjorden and Vansjø, sampled in 2016. Mercury and persistent organic pollutants (cVMS, PCBs, PBDEs, PFAS) were analyzed in samples of fish from all lakes, as well as pelagic crustaceans in Mjøsa. Among the key findings are that the siloxanes D5 and D6 show trophic magnification in Mjøsa and Randsfjorden and that PFTrA is the dominating PFAS in liver samples of fish.

## 4 emneord

innsjøer, næringsnett, siloksaner, miljøgifter

## 4 subject words

lakes, food web, siloxanes, pollutants

## Forsidefoto

Skibladner ved Gjøvik. Eirik Fjeld

# Innhold

1. Extended abstract / Sammendrag .....	4
1.1 Extended abstract .....	4
1.2 Sammendrag .....	8
2. Innledning .....	11
3. Materiale og metoder .....	13
3.1 Beskrivelse av innsjøene .....	13
3.2 Prøvetaking av fisk og zooplankton .....	16
3.3 Analysemetoder .....	17
3.3.1 Kvikksølv, Hg .....	17
3.3.2 Sykliske volatile metylerte siloksaner, cVMS .....	17
3.3.3 Polyklorerte bifenyler og polybromerte difenyletere, PCB og PBDE .....	18
3.3.4 Perfluorerte alkylforbindelser, PFAS .....	18
3.3.5 Stabile N- og C-isotoper, $\delta^{15}N$ og $\delta^{13}C$ .....	19
3.4 Beregning av trofisk magnifisering .....	19
3.5 Kort om de ulike miljøgiftene .....	20
3.5.1 Kvikksølv .....	20
3.5.2 Sykliske (flyktige) metylerte siloksaner, cVMS .....	20
3.5.3 Polyklorerte bifenyler, PCB .....	21
3.5.4 Polybromerte difenyletere, PBDE .....	21
3.5.5 Perfluorerte alkylstoffer, PFAS .....	21
4. Resultater og diskusjon .....	23
4.1 Fiskestørrelse, trofiske nivåer og fett .....	23
4.2 Sykliske flyktige metylerte siloksaner, cVMS .....	26
4.2.1 Nivåer av cVMS i 2016 .....	26
4.2.2 Årlig variasjon av cVMS i Mjøsa og Randsfjorden .....	30
4.2.3 Trofisk magnifisering av D5 og D6 i Mjøsa og Randsfjorden .....	31
4.2.4 Samvariasjoner mellom cVMS, PCB, PBDE, Hg og trofisk nivå .....	34
4.3 Polyklorerte bifenyler, PCB .....	36
4.3.1 Nivåer av PCB i 2016 .....	36
4.3.2 Historisk utvikling av PCB-nivåene i fisk .....	37
4.3.3 Trofisk magnifisering av PCB .....	38
4.4 Perfluorerte alkylforbindelser, PFAS .....	40
4.4.1 Nivåer av PFAS i 2016 .....	40
4.4.2 Konsentrasjoner av PFAS i muskel vs. lever .....	45
4.4.3 Tidstrend av PFAS i Mjøsa .....	46

4.5 Polybromerte difenyletere, PBDE.....	49
4.5.1 Konsentrasjoner av PBDE i 2016 .....	49
4.5.2 Tidstrend av PBDE i Mjøsa .....	51
4.5.3 Trofisk magnifisering av PBDE .....	53
4.6 Kvikksølv, Hg .....	54
4.6.1 Nivåer av Hg i 2016 .....	54
4.6.2 Trofisk magnifisering av Hg og endringer av konsentrasjoner over tid .....	54
5. Ekstra kjemiske analyser .....	58
6. Referanser .....	61
7. Vedlegg - Appendix.....	67
7.1 English translation of cVMS related chapters .....	67
7.2 Vedlegg 2 - Kjemisk komponentliste .....	82
7.3 Vedlegg 3 - Statistiske modeller, cVMS .....	86
7.4 Vedlegg 4 - Rådata for 2016 .....	88

# 1. Extended abstract / Sammendrag

## 1.1 Extended abstract

Title: Environmental pollutants in large Norwegian lakes, 2016

Year: 2017

Authors: Fjeld, Eirik (NIVA), Bæk, Kine (NIVA), Rundberget, Jan Thomas (NIVA), Sigurd Rognerud (NIVA), Schlabach, Martin (NILU), and Warner, Nicholas A. (NILU)

Source: Norwegian Environment Agency, report M-807|2017

The Norwegian Institute for Water Research (NIVA) and the Norwegian Institute for Air Research (NILU) are monitoring the occurrence of contaminants in the pelagic food webs in the lakes Mjøsa, Randsfjorden and Femunden, Southeast Norway, on behalf of the Norwegian Environment Agency. These large fjord lakes are respectively moderately, slightly and insignificantly impacted of discharges from local population, industry and agriculture. Supplementary samples of fish were obtained from Lake Tyrifjorden and Lake Vansjø. This monitoring program started in 2013 and runs over four years. Here, we report the 2016 data, with focus on the occurrence of pollutants at different trophic levels and evaluation of their potential for biomagnification.

Mercury and organic pollutants (POPs) were analyzed in samples of fish from all lakes, and in the planktonic opossum shrimp *Mysis relicta* from Mjøsa. Stable N- and C-isotopes ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) were analyzed in all samples to describe the organisms' trophic position (place in the food web) and carbon sources.

The POPs included cyclic volatile methylated siloxanes (cVMS), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and perfluorinated alkyl substances (PFASs). The analyses were done at NILU's analytical laboratory, except for PFASs that were analyzed at NIVA. Stable N- and C-isotopes were analyzed at the Institute for Energy Technology (IFE).

### *Methylated cyclic siloxanes (cVMS)*

Cyclic volatile methylsiloxanes (cVMS: D4, D5 and D6) have come under increasing scrutiny by environmental scientists in recent years due to their persistence and potential for long-range transport and bioaccumulation in aquatic organisms. Siloxanes are produced in high volumes and have several uses, such as in personal care products, biomedical products, and consumer products such as car polish and waxes. For some organisms, they are known or suspected to be carcinogenic, have endocrine disrupting properties and reproductive effects. The results reported here support the view that local use and discharges can cause significantly elevated concentrations in pelagic freshwater food webs.

We analyzed for cVMS (D4, D5 and D6) in fish from Mjøsa, Randsfjorden and Femunden, and in the planktonic crustacean *Mysis* from Mjøsa. In general, and as before, the highest concentrations were found in fish from Mjøsa, followed by Randsfjorden. All samples from Femunden (brown trout and whitefish) had levels below the quantification limits (LOQ: 2.4-10.5 ng/g w.w.). In the further statistical analyses are results <LOQ substituted with half the limits, as this represents a compromise between zero and the respective limits.

D5 dominated in the samples from Mjøsa and Randsfjorden, and mean concentrations in different species of fish were 460-2700 ng/g lipid (17.6-55 ng/g w.w.), while the concentration in Mysis from Mjøsa was 260 ng/g lipid (10 ng/g w.w.). The elevated levels of D5 in Mjøsa and Randsfjorden (D5) are most likely due to local sources. The Water Framework Directive's EQS limit for D5 in biota is 15 217 ng/g w.w., and none of the analyzed fish samples exceeded this.

For D4 and D6, mean concentrations in Mjøsa were 34-340 ng/g lipid (1.0-8.8 ng/g w.w.) and 45-200 ng/g lipid (1.7-4.4 ng/g w.w.) respectively, with the highest levels in brown trout and smelt and lowest levels in Mysis. In Randsfjorden, almost all analytical results of D4 and D6 were below the quantification limits, and means based on substituted values indicated somewhat lower levels than in Mjøsa (D4: 43-177 ng/g lipid; D6: 20-122 ng/g lipid).

By compiling data from different surveys from the period 2010-2016, we demonstrated biomagnification of D5 in Mjøsa and Randsfjorden with a common trophic magnification factor (TMF) of 2.34 (95% confidence interval: 2.03-2.70) and biomagnification of D6 with a common TMF of 1.92 (1.62-2.30).

We suspect local discharges via wastewater treatment plants to be the main source of cVMS to Mjøsa and Randsfjorden.

#### *Polychlorinated biphenyls (PCBs)*

PCBs are a group of chlorinated organic compounds that previously had a broad industrial and commercial application. PCBs are endocrine-disrupting, can weaken the immune system, affect the nervous system and cognitive development, cause liver cancer and impair fertility. The sources of PCBs in Norwegian lakes are both atmospheric long-range transported depositions and former local use.

Mean concentrations of  $\Sigma$ PCB7 in different species of fish from Mjøsa, Randsfjorden and Femunden varied in the range 1.1-11.0 ng/g w.w., lowest in whitefish from Femunden and highest in brown trout from Mjøsa. Adjusted for the lipid content, the mean values ranged between 50-870 ng/g lipid. On average  $\Sigma$ PCB7 represented 45-60% of the total amount of PCB in fish. The low levels in Femunden reflect that local sources are close to non-existent and the supply is mainly caused by long-range atmospherically transported depositions. The levels of PCB in fish from Mjøsa are now reduced compared to those of 1998. In all three main lakes did PCB biomagnify, and the TMF values for PCB-153 were in the range from 3.96 to 5.27. The water regulation's EQS value for  $\Sigma$ PCB7 in fish is 0.6 ng/g w.w. and 95 % of the fish samples analyzed exceeded this.

#### *Perfluorinated alkylated substances (PFAS)*

Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) are organofluorine compounds, used as oil- and water-repellant surfactants. They are used in numerous industrial and consumer products. Because of their widespread use, high persistence, bioaccumulative properties and potential for long-range transport, they have become ubiquitous in the environment. Some long-chain PFASs have been found to be carcinogenic, neuro- and liver-toxic, and disrupt lipid metabolism, immune- and endocrine systems. The results reported here support the view that

elevated concentrations in the Norwegian freshwater environment is due to both atmospheric long-rang transported depositions and local use.

The main analytical matrix in fish for PFAS was liver samples, as PFAS are known to accumulate to a high degree in this tissue. For eight of the 30 analyzed substances, more than 50% of the liver samples had concentrations above LOQ. This group consisted of long-chained perfluorinated carboxylic acids (PFCA; C9-C15), PFOS and PFOSA. In the muscle samples, only PFOS and the long chain perfluorinated carboxylic acids PFTTrDA and PFUdA were found in quantifiable concentrations, respectively in 87%, 73% and 40% of the samples.

Mean concentrations of total PFAS in liver were in the range of 9-78 ng/g w.w., lowest for vendace in Mjøsa and highest for brown trout from Randsfjorden. The levels were considerably lower in muscle samples, with mean values about 7.5-8.0 ng/g w.w.

The PFAS concentrations increased with trophic levels in the three main lakes, and were generally highest in brown trout. The compound PFTTrDA (C13 perfluorinated carboxylic acid) had consistently the highest concentration; mean values were in the range of 12-35 ng/g w.w. in liver samples of brown trout. This represented 24-53% of the total concentration of PFAS.

Mean concentrations of PFOS in fish liver samples from the three main lakes were 0.9-10 ng/g w.w., with the highest levels in brown trout and in Mjøsa. PFOS levels in perch from Tyrifjorden and Vansjø were significantly elevated, and mean liver concentrations were 194 and 329 ng/g w.w., respectively. Use of firefighting foam with PFOS at Rygge Airport at Vansjø has caused contamination of the surrounding terrestrial and aquatic environment, but we are not aware of any identified local sources near Tyrifjorden.

Assuming that the muscle concentration of PFOS is about 5% of the liver concentration, calculated mean values in muscle samples of fish from Tyrifjorden and Vansjø are about 10 and 16 ng/g w.w. This is just above the EQS limit of 9.1 ng/g w.w. For PFOA, no samples exceeded the EQS limit (91 ng/g w.w.).

The higher concentrations of long chained PFAS in trout from the pristine Lake Femunden compared to the more polluted Lake Mjøsa may be caused by their closer coupling to the terrestrial food web as indicated by their  $d^{13}C$ -signature. Terrestrial organisms (i.e. insects) have a less effective respiratory elimination of anionic and hydrophilic PFAS than water breathing organisms.

#### *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)*

PBDEs are a group of brominated flame retardants, used in a wide array of products. They are highly persistent in the environment, bioaccumulative and have a high potential for long-range environmental transport. There is evidence for toxic effects in wildlife, including mammals, and some of them are known to be carcinogenic, endocrine-disrupting, cause neurobehavioral alterations and affect the immune system. The sources of PBDEs in Norwegian lakes are both atmospheric long-rang transported depositions and former local use.

The concentration of PBDE in fish, measured as the sum of the six commonly occurring congeners of tetra-, penta- and hexa-BDE (BDE-47, -49, -99, -100, -153 and -154) were highest in Mjøsa and lowest in Femunden. Mean sum ranged from 0.15 to 4.0 ng/g w.w. (15- 330 ng/g lipid), highest in brown trout from Mjøsa and lowest in whitefish from Femunden. The mean

concentration in Mysis from Mjøsa was 0.78 ng/g w.w. (20.3 ng/g lipid). The Water Framework Directive's EQS limit for sum PBDE in biota is 0.0085 ng/kg w.w., and all fish samples analyzed exceeded this.

The markedly higher levels in Mjøsa can be attributed mainly to earlier local industry discharges in the period of mid-1990s to early 2000s. The concentrations in trout from Mjøsa have been reduced by approximately 90 % during the period 2000 - 2015, but the levels are still higher than what are found in comparable Swedish and Canadian lakes.

Concentrations of PBDEs increased by trophic level, with estimated TMF-values of BDE-47 in the range of 2.06 - 4.81, highest in Mjøsa and lowest in Femunden. Concentrations of BDE-209 were low in the samples from all the lakes, in average only about 4% of the samples had concentrations above LOQ ( $\geq 0.1$  ng/g w.w) and showed no systematic variation with trophic level (estimated mean levels: 0.1-0.2 ng/g w.w.).

#### *Mercury (Hg)*

Mercury is recognized as a substance producing significant adverse neurological and other health effects, with particular concerns expressed about its harmful effects on unborn children and infants. Most of the mercury pollution in Norwegian lakes is now due to atmospherically deposited mercury originating from other parts of the world.

Mercury concentrations increased with trophic level, with high concentrations found in piscivorous brown trout and arctic char, with average concentrations ranging from 0.38 to 0.86 mg/kg w.w., highest in Mjøsa and lowest in Femunden. The principal mercury sources are probably long range atmospherically transported depositions together with diffuse, unidentified local sources in the more populated areas. Generally, there is a high probability that the fish consumption advisory limit of 0.5 mg/kg w.w. is exceeded in brown trout larger than 50-55 cm. The concentrations in smelt from Mjøsa and Randsfjorden and whitefish from Femunden were low, with average values in the range of 0.05 - 0,14 mg/kg. The yearly mean mercury concentration in trout from Mjøsa has been more or less unchanged over the period 2006-2016, nor could any significant changes be detected for brown trout in Randsfjorden and Femunden from 1999/2000 to 2013-2015. The concentrations in perch from Tyrifjorden and Vansjø were in average 0.23 and 0.60 mg/kg w.w., respectively. The Water Framework Directive's EQS limit for mercury in biota is 0.02 µg/kg w.w., and all fish samples analyzed exceeded this.



## 1.2 Sammendrag

Tittel: Miljøgifter i store norske innsjøer, 2016

År: 2017

Forfattere: Fjeld, Eirik (NIVA), Bæk, Kine (NIVA), Rundberget, Jan Thomas (NIVA), Sigurd Rognerud (NIVA), Schlabach, Martin (NILU) og Warner, Nicholas A. (NILU).

Kilde: Miljødirektoratet rapport M-807 | 2017

På vegne av Miljødirektoratet har Norsk institutt for vannforskning (NIVA) og Norsk institutt for luftforskning (NILU) kartlagt forekomsten av miljøgifter i de pelagiske næringskjedene i de store innsjøene Mjøsa, Randsfjorden og Femunden (hovedsjøene). Dette er innsjøer med henholdsvis moderat, liten og ubetydelig påvirkning av utslipp fra lokal befolkning, industri og landbruk. Supplerende materiale av fisk er innhentet fra Tyrifjorden og Vansjø. Programmet startet i 2013, og fokuserer på forekomsten av miljøgifter på ulike trofiske nivå og vurderer deres potensiale for biomagnifisering. Vi rapporterer her resultatene for 2016.

Kvikksølv og organiske miljøgifter ble analysert i prøver av fisk fra alle sjøene, samt i det planktoniske krepsdyret *Mysis* i Mjøsa. For å kunne beskrive organismenes trofiske posisjon (plass i næringsnett) og karbonkilder ble forholdet mellom stabile N- og C-isotoper ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) analysert i alle prøvene.

I hovedprogrammet har det blitt analysert for følgende organiske miljøgifter: sykliske volatile metylerte siloksaner (cVMS), polyklorerte bifenyler (PCB), bromerte flammehemmere av typen polybromerte difenyletere (PBDE) og perfluoreerte alkylsubstanser (PFAS). Videre har det blitt analysert for kvikksølv. Analysene ble gjort på NILUs analyselaboratorium, med unntak av PFAS som ble analysert ved NIVA. Stabile N- og C-isotoper ble analysert ved Institutt for energiteknikk (IFE).

I tillegg ble det analysert på utvalgte organiske miljøgifter (ftalater og fenoliske forbindelser, klorerte parafiner, triklosan, HBCDD, DDT og HCH) og tungmetaller (Ni, Cd og Pb) i blandprøver av ørret fra de tre hovedsjøene og i abbor fra Tyrifjorden og Vansjø.

### *Metylerte sykliske siloksaner (cVMS)*

Det ble analysert for cVMS (D4, D5 og D6) i fisk fra Mjøsa, Randsfjorden og Femunden, og i det planktoniske krepsdyret *Mysis* i Mjøsa. De høyeste konsentrasjonene ble funnet i fisk fra Mjøsa, fulgt av Randsfjorden. Alle prøver fra Femunden (ørret og sik) hadde nivåer under kvantifikasjonsgrensene (LOQ: 2,4-10,5 ng/g våtvekt).

D5 dominerte i prøvene fra Mjøsa og Randsfjorden, og midlere konsentrasjoner i ulike arter fisk var 460-2700 ng/g lipid (17,6-55 ng/g våtvekt), mens den for *Mysis* i Mjøsa var 260 ng/g lipid (10 ng/g våtvekt). De forhøyede nivåene av D5 i Mjøsa og Randsfjorden (D5) skyldes mest trolig lokale tilførsler. Vannforskriftens EQS-verdi for D5 i fisk er 15 217 ng/g våtvekt, og ingen prøver overskred denne.

For D4 og D6 var midlere konsentrasjoner i Mjøsa henholdsvis 34-340 ng/g lipid (1,0-8,8 ng/g våtvekt) og 45-200 ng/g lipid (1,7-4,4 ng/g våtvekt), med de laveste nivåene i prøvene av *Mysis*. I Randsfjorden var nær samtlige analyser av D4 og D6 under kvantifikasjonsgrensene,

men gjennomsnitt basert på substituert verdier indikerte noe lavere nivåer enn i Mjøsa (D4: 43-177 ng/g lipid; D6: 20-122 ng/g lipid).

Ved å kombinere data fra de enkelte undersøkelser gjort i perioden 2010-2016, kunne statistiske modeller påvise at D5 biomagnifiserte i Mjøsa og Randsfjorden med en felles trofisk magnifikasjonsfaktor (TMF) på 2,34 (95 % konfidensintervall: 2,03-2,70), og at D6 biomagnifiserte med en felles TMF på 1,92 (1,62-2,30).

#### *Polyklorerte bifenyler (PCB)*

Midlere konsentrasjoner av  $\Sigma$ PCB7 i ulike arter fisk fra Mjøsa, Randsfjorden og Femunden varierte i området 1,1-11,0 ng/g våtvekt, lavest i sik fra Femunden og høyest i ørret fra Mjøsa. På lipidvektbasis varierte middelverdiene mellom 50-870 ng/g lipid. I gjennomsnitt utgjorde  $\Sigma$ PCB7 45-60 % av total mengde PCB i fisk. De lave nivåene i Femunden indikere at lokale kilder er nær fraværende og tilførslene i hovedsak må skyldes langtransporterte avsetninger. Konsentrasjonene av  $\Sigma$ PCB7 i fisk fra Mjøsa er redusert sammenliknet med nivåene fra 1998. I alle tre hovedsjøene økte konsentrasjonen av PCB med organismenes trofiske nivå, og basert på det samlede materialet fra 2013-2016 var TMF-verdiene for PCB-153 var i området 3,96-5,27. Vannforskriftens EQS-verdi for  $\Sigma$ PCB7 i fisk er 0,6 ng/g våtvekt og 95 % av fiskeprøvene hadde konsentrasjoner større enn denne.

#### *Perfluoreerte alkylforbindelser (PFAS)*

I fisk ble det analysert for PFAS hovedsakelig i prøver av lever. For åtte av de 30 analyserte forbindelsene var 50 % av analyseresultatene over kvantifikasjonsgrensen. Dette var de langkjedede perfluoreerte karboksylsyrene (PFCA; C10 - C15), PFOS (perfluoroktansulfonat) og PFOSA (perfluoroktan-sulfonamid). I muskelprøvene var det kun PFOS og de langkjedede perfluoreerte karboksylsyrene PFTrDA og PFUDA hvor det ble påvist kvantifiserbare konsentrasjoner, henholdsvis i 87, 73 og 40 % av prøvene. Midlere konsentrasjoner av sum PFAS i lever var i området 9-78 ng/g våtvekt, lavest for lågåsild i Mjøsa og høyest for ørret fra Randsfjorden. I et utvalg muskelprøver var midlere konsentrasjoner i området 7,5 -8,0 ng/g våtvekt (ørret fra de tre hovedsjøene, samt krøkle fra Randsfjorden og sik fra Femunden).

I de tre hovedsjøene økte konsentrasjonene av PFAS-forbindelser i lever oppover i næringskjeden, og var generelt høyest hos ørret. Forbindelsen PFTrDA (C13-perfluorert karboksylsyre), hadde gjennomgående størst konsentrasjon, og hos ørret var middelverdiene i området 12-35 ng/g våtvekt, høyest i Randsfjorden og Femunden og lavest i Mjøsa. Dette utgjorde 24-53 % av totalkonsentrasjonen av PFAS i lever.

Midlere konsentrasjoner av PFOS i leverprøver av fisk i de tre hovedsjøene var 0,9-10 ng/g våtvekt, med de høyeste nivåene i ørret og i Mjøsa. I Tyrifjorden og Vansjø var nivåene av PFOS i abbor betydelig forhøyet med middelkonsentrasjoner i lever på henholdsvis 194 og 329 ng/g våtvekt. Bruk av brannslukkeskum med PFOS ved Rygge flyplass ved Vansjø har ført til forurensinger av grunn og resipient, men for Tyrifjorden er vi ikke kjent med lokale kilder. Vannforskriftens EQS-verdi for PFOS og PFOA i fisk (muskel) er henholdsvis 9,1 og 91 ng/g våtvekt. Under forutsetning av at muskelkonsentrasjonen av PFOS er omlag 5 % av leverkonsentrasjonen, så er beregnede middelverdier i muskelprøver av fisk fra Tyrifjorden og Vansjø henholdsvis 10 og 16 ng/g våtvekt, dvs. like over EQS-grensen. For PFOA var det ingen prøver som overskred EQS-grensen (91 ng/g våtvekt).

*Polybromerte difenyleterer (PBDE)*

Midlere sum av de seks vanligst forekommende kongenere av tetra-, penta- og hekso-BDE varierte av mellom 0,15-4,03 ng/g våtvekt eller 15-330 ng/g lipid, høyest i ørret fra Mjøsa og lavest i sik fra Femunden. Tilsvarende konsentrasjoner i Mysis fra Mjøsa var 0,78 ng/g våtvekt og 20,3 ng/g lipid. Vannforskriftens EQS-verdi for ΣPBDE i biota er 0,0085 ng/g våtvekt, og samtlige prøver hadde konsentrasjoner høyere enn denne.

Konsentrasjonen av BDE-209 var lav i prøvene fra alle innsjøene, kun 4 % av prøvene hadde kvantifiserbare verdier ( $\geq 0,1$  ng/g våtvekt).

De forhøyede nivåene i Mjøsa kan dels tilskrives tidligere lokale utslipp fra industri i perioden fra midten av 1990-tallet til tidlig 2000-tallet. Konsentrasjonene i ørret fra Mjøsa har blitt redusert med ca. 95 % i løpet perioden 2000-2016, men nivåene er fortsatt noe forhøyet jevnført med andre storørretbestander fra innsjøer uten store punktutslipp i Sverige og Norge.

Konsentrasjonen av PBDE steg med trofisk nivå. De beregnede *TMF*-verdiene for BDE-47 for det samlede materialet fra perioden 2013-2016 var i området 2,88-6,34 ng/g lipid, høyest i Randsfjorden og lavest i Femunden.

*Kvikksølv*

I de tre hovedsjøene økte konsentrasjonene av kvikksølv med fiskens trofisk nivå, og i stor fiskespisende ørret var de gjennomsnittlige konsentrasjonene (våtvekt) i området 0,38-0,54 mg/kg, høyest i Mjøsa og Randsfjorden og lavest i Femunden. Røye fra Randsfjorden hadde også høyt kvikksølvinnhold, med en midlere konsentrasjon på 0,86 mg/kg. Konsentrasjonen av kvikksølv i ørret øker med fiskelengde, og generelt er det overveiende sannsynlig at omsetningsgrensen på 0,5 mg/kg våtvekt overskrides hos fisk større enn ca. 50-55 cm. Konsentrasjonene i krøkle fra Mjøsa og Randsfjorden og sik fra Femunden var lave, med gjennomsnittsverdier i området 0,05-0,17 mg/kg. For abbor fra Tyrifjorden og Vansjø var midlere kvikksølvkonsentrasjon henholdsvis 0,23 og 0,60 mg/kg. Vannforskriftens EQS-grense for biota er på 0,02 mg/kg, og samtlige fiskeprøver overskred denne.

Kvikksølvinnholdet i ørret fra Mjøsa har vært forholdsvis stabilt i perioden 2006-2016. For ørreten i Randsfjorden og Femunden kunne det heller ikke påvises noen signifikant endring i de lengdejusterte middelkonsentrasjonene av kvikksølv fra 1999/2000 og til 2013-2016.

## 2. Innledning

Miljødirektoratet inngikk i 2013 en avtale med Norsk institutt for vannforskning (NIVA) og Norsk institutt for luftforskning (NILU) om overvåking av miljøgifter i et utvalg store innsjøer. Overvåknings-programmet går over fire år, og denne rapporten omhandler resultatene fra sesongen i 2016.

Bakgrunnen for programmet var at Miljødirektoratet ønsket å gjennomføre en systematisk overvåking av miljøgifter i store innsjøer. Med unntak fra det tidligere overvåknings-programmet for miljøgifter i Mjøsa (Fjeld et al. 2012) har tidligere innsjøundersøkelsene i hovedsak hadde vært konsentrert om mindre innsjøer uten kjente kilder til miljøgifter i nedbørfeltet, og hvor de viktigste tilførslene har vært atmosfærisk langtransport.

Overvåkningsprogrammet «Miljøgifter i store innsjøer» ble derfor startet i 2013. Formålet var å vurdere miljøgifters skjebne og potensiale for effekter i store innsjøers økosystemer. Resultatene brukes i Miljødirektoratets arbeidet med nasjonale og internasjonale reguleringer av nye miljøgifter og problemstoffer, samt bidrar til å ivareta vannforskriftens krav om basisovervåking. Resultatene kan også benyttes som grunnlag for kostholdsråd.

De primære målene for programmet var i utgangspunktet å:

- Rapportere miljøgiftnivåer på flere nivåer i næringskjeden
- Anslå grad av opphoping av miljøgifter i organismer og i næringskjedene
- Vurdere potensiale for effekter på ulike nivåer i næringskjeden
- Vurdere bidrag fra ulike kilder og deres påvirkning av miljøtilstand
- Vurdere tilstand som grunnlag for å vurdere behov for tiltak og effekter av tiltak

Tatt i betraktning programmets økonomiske ramme og design vil det ikke gi utfyllende svar på alle målsetningene som er listet opp ovenfor. Det er følgelig lagt særlig vekt på å oppfylle de to første målene.

Vi rapporterer her om forekomsten av kvikksølv, sykliske volatile metylerte siloksaner (cVMS), polyklorerte bifenyler (PCB), perfluorerte alkylforbindelser (PFAS) og bromerte flammehemmere av type polybromerte difenyletere (PBDE) i fisk og zooplankton fra de store innsjøene Mjøsa, Randsfjorden og Femunden, samt i et fåtall blandprøver av abbor fra Tyrifjorden og Vansjø.

I tillegg har vi i analysert for et utvalgt organiske miljøgifter og tungmetaller i en opsjon som ikke inngikk i det ordinære prøvetakingsprogrammet. Prøvematerialet her har vært blandprøver av muskel fra ørret fra Mjøsa, Randsfjorden, Femunden, samt abbor fra Tyrifjorden og Randsfjorden.

For de stoffene det finnes miljøkvalitetsstandarder (EQS-verdier) gitt i Vanndirektivet (Miljødirektoratet, 2016) har vi sammenliknet våre funn med disse. Dette er grenseverdier som angir fare for effekter på de mest sårbare delene av økosystemet (f.eks. topp-predatorer som får i seg mye miljøgifter). Grenseverdier for mattrygghet angir den maksimale mengde av en gitt miljøgift som er tillatt i sjømat som omsettes for salg. Siden mennesker spiser langt

mindre sjømat enn marine topp-predatorer er disse grenseverdiene gjerne satt høyere enn miljøkvalitetsstandardene.

Feltarbeidet og prøvetakingen har vært gjort av personell fra NIVA (Sigurd Rognerud og Eirik Fjeld) samt lokale fiskere.

Ved NIVA har Kine Bæk vært ansvarlig for planlegging av prøvetaking og all logistikk for prøvene, og Jan Thomas Rundberget har vært ansvarlig for analysene av PFAS.

Ved NILU har Martin Schlabach vært hovedansvarlig for de kjemiske analysene av kvikksølv, cVMS, PCB og PBDE, sammen med Nicholas Warner som har hatt et særskilt ansvar for analysene av cVMS.

Ved Miljødirektoratet har sjefingeniør Eivind Farnen vært prosjektansvarlig. Prosjektleder og hovedansvarlig for rapporteringen har vært Eirik Fjeld.

Rapportens oppbygning følger i store trekk undersøkelsen fra 2015. Vi har valgt å gjengi deler av det felles bakgrunnsstoffet og sammenlikningsgrunnlaget for å unngå unødig mye henvisninger til foregående rapport og således bedre rapportens lesbarhet.

En stor takk rettes til alle medarbeidere og involverte for et godt samarbeid.

## 3. Materiale og metoder

### 3.1 Beskrivelse av innsjøene

Undersøkelsen er primært utført i innsjøene Mjøsa, Randsfjorden og Femunden (heretter også omtalt som hovedsjøene (Figur 1, Tabell 1) men et supplerende prøver av abbor er hentet fra Tyrifjorden og Vansjø. Innsjøene, med unntak av Vansjø, er store og dype fjordsjøer, men er ulike når det gjelder næringsnett og menneskelig påvirkning.

Mjøsa er Norges største innsjø, med et rikt fiskesamfunn med 20 arter. Den har et veldefinert pelagisk næringsnett med ørret (*Salmo trutta*) som toppredator, krøkle (*Osmerus eperlanus*) og lågåsild (*Coregonus albula*) som viktigste planktivor fisk, og et invertebratsamfunn av pelagiske krepssdyr bestående av vannlopper (*Cladocera*), hoppekreps (*Copepoda*) og pungreken istidskreps (*Mysis relicta*, heretter kalt Mysis). Mysis er en viktig art i det pelagiske næringsnettet, da den er en rovform som spiser annet zooplankton og ellers er et viktig byttedyr for krøkle. Artsmangfoldet i Mjøsa gjør at det pelagiske næringsnettet her ender opp med et høyere trofisk nivå for topp-predatoren ørret enn for de andre undersøkte innsjøene. Mjøsa er resipient for avløpsvann fra kommunale renseanlegg som har en samlet belastning fra en befolkning tilsvarende 200 000 personequivallenter (PE), i tillegg mottar de avrenning fra industri og urbane områder. Innsjøen mottar også avrenning fra de omkringliggende landbruksområdene.

Randsfjorden er Norges fjerde største innsjø. Fiskesamfunnet med sine 11 arter er ikke like rikt som i Mjøsa, og de menneskelige påvirkningene er mindre med tanke på lokale kilder for miljøgifter. Toppredatorene i det pelagiske næringsnettet er ørret og røye (*Salvelinus alpinus*), de planktivore fiskeartene er i første rekke krøkle og sik (*Coregonus lavaretus*). I motsetning til Mjøsa mangler det pelagiske invertebratsamfunnet istidskrepsen Mysis, og den pelagiske næringskjeden er derfor noe kortere enn i Mjøsa. Innsjøen er resipient for avløpsvann fra kommunale renseanlegg tilsvarende omlag 30 000 PE.

Femunden er Norges tredje største innsjø. Den omkranses av en nasjonalpark, og store deler av sjøen og dens nedbørfelt ligger i et ubebodd eller svært tynt befolket område. Fiskesamfunnet består av seks arter, hvorav sik, røye og ørret finnes i det pelagiske fiskesamfunnet. I likhet med Randsfjorden mangler det pelagiske invertebratsamfunnet istidskrepsen *M. relicta*. Innsjøen mottar ikke noen direkte avrenning fra kommunale renseanlegg, da renseanlegget ved Elgå (dimensjonert for 200 PE) er et infiltrasjonsanlegg med avrenning til sandholdig grunn.

Tyrifjorden er Norges femte største innsjø. Den har 13 arter i sitt fiskesamfunn, og det pelagiske samfunnet domineres av krøkle og sik, med en fåtallig ørretbestand som toppredator. Istidskrepsen Mysis finnes ikke i det pelagiske invertebratsamfunnet. Innsjøen brukes som resipient for flere renseanlegg og avløp fra spredt bebyggelse, industri og jordbruk (PE fra renseanlegg er ikke kjent).

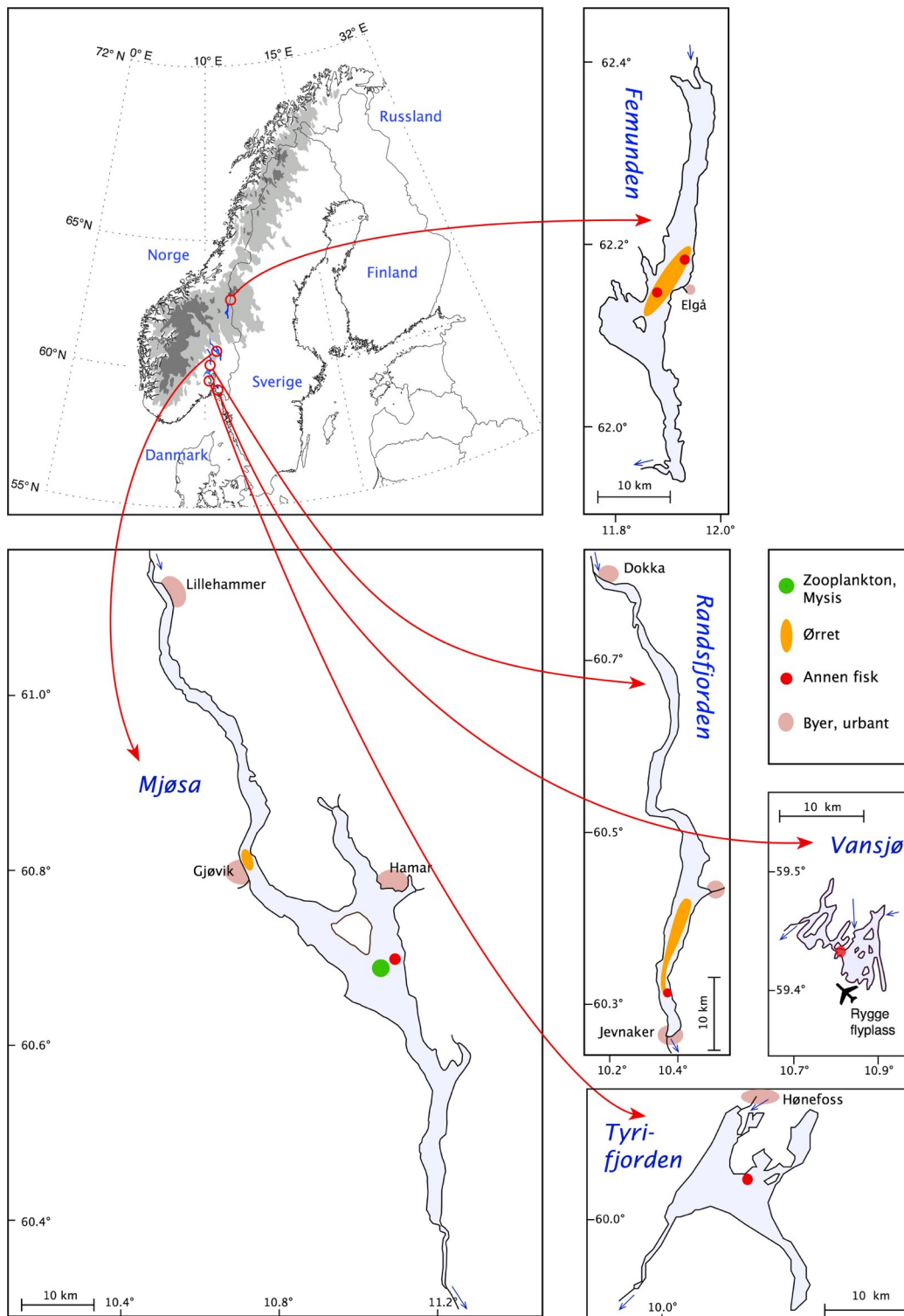
Vansjø er Norges 35. største innsjø og er en del av Mossevasstraget som strekker seg fra Østmarka i Oslo i Nord og til raet gjennom Østfold i sør. Innsjøen har et rikt fiskesamfunn,

med 17 arter hvor planktonspisende karpfisk som mort, brasme og laue dominerer det pelagiske fiskesamfunnet. Innsjøen er resipient for flere renseanlegg og avløp fra spredt bebyggelse, industri og jordbruk (PE fra renseanlegg er ikke kjent). Vassdraget er sterkt belastet med næringsalter som har landbruksavrenning som viktigste kilde. Vansjø er derfor en svært eutrof innsjø. Sørvest for innsjøen ligger Rygge flyplass, som har vært kilde for avrenning av perfluorerte alkylerte substanser (PFAS) fra brannøvingsfelt (Forsvarsbygg Futura 2014, 2015).

Tabell 1. Informasjon om innsjøene med i undersøkelsen. PE: avrenning fra befolkning i personekvivalenter, beregnet ut fra kart med avrenningsdata fra kommunale renseanlegg for de ulike regionene (kilde: Miljødirektoratet).

Attributter	Mjøsa	Randsfjorden	Femunden	Tyrifjorden	Vansjø
Koordinater UTM 33: Grader:	E: 282000; N: 6746114 60,79 °N 10,10 °E	E: 244543; N: 6717603 61,51 °N 10,35 °E	E: 338500; N: 6898700 62,19 °N 11,90 °E	E: 235062; N: 6663017 60,02 °N 10,25 °E	E: 263080 N: 6591490 59,40 °N 10,83 °E
Volum (km <sup>3</sup> )	65	7,3	6	13,1	0,264
Areal (km <sup>2</sup> )	369	134	203	137	35,6
Største dyp (m)	453	120	153	295	37
Nedbørfelt	17 251	3 665	1 790	9 808	331
PE	206000	28 500	200*	-	-

\*Elgå rensepark, utslipp til grunn/sandfang



Figur 1. Kart over de undersøkte innsjøene Mjøsa, Randsfjorden, Femunden, Tyrifjorden og Vansjø. Områdene hvor fisk, zooplankton og Mysis er samlet inn er markert.



## 3.2 Prøvetaking av fisk og zooplankton

Innsamling og prøvetaking av biologisk materiale fulgte retningslinjene i Miljøprøvebankens prosedyrer for ferskvannsfisk (Miljøprøvebanken 2013). Det innebærer at personell skal unngå bruk av personlige pleieprodukter, eventuelt kun bruke godkjente produkter, i ett døgn forut for prøvetaking. Under fangst, seinere håndtering og prøvetaking skal fisken ikke komme i kontakt med potensielt kontaminerende flater eller stoffer. Bruk av engangs-hansker (nitril-gummi) skal benyttes såfremt praktisk mulig. Fisken skal oppbevares i kasser kledd med ren aluminiumsfolie. Tradisjonelle fiskekasser i ekspandert polystyren (EPS) skal unngås på grunn av faren for kontaminering av flammehemmere.

Fisken ble fanget i august og september, med unntak av ørret fra Randsfjorden som ble fisket i juli. Etter innsamling ble fisken emballert i ren aluminiumsfolie, pakket ned i rene polyetylenposer og oppbevart kjølig ( $\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), eventuelt nedfrost ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), inntil uttak av prøver.

Uttak av fiskeprøver ble gjort ute i ikke-urbane omgivelser for å unngå kontaminering av cVMS fra innendørs kilder. Alle flater som fisken kunne komme i kontakt med ble dekket av aluminiumsfolie, rengjort med metanol og aceton (HPLC grade). Fiskens lengde, vekt, kjønn og modningsstadium ble registrert ved prøvetakingen. All redskap benyttet i prøvetakingen var i stål, rengjort i henhold til Miljøprøvebankens rengjøringsprosedyrer (maskinvask, skylling i Milli-Q vann, aceton og metanol). For ørret, røye, lågåsild og sik ble det dissekert ut ca. 20 - 100 g muskelfillet fra hvert individ, av dette ble ca. 2 g overført til egne prøverør som skulle analyseres for cVMS. For små krøkle måtte materiale fra flere individer benyttes for å få tilstrekkelig mengde per prøve (ca. 20 - 25 g). For abbor fra Tyrifjorden og Vansjø ble det laget blandprøver av muskel, hvor hver prøve besto av materiale fra 5 fisk av mest mulig lik størrelse. I tillegg ble det dissekert ut leverprøver fra all fisk for analyser av PFAS. Alle prøvene ble oppbevart på glass forseglet med aluminiumsfolie under lokket, med unntak av prøver til PFAS-analyser som ble oppbevart på PE-plastrør. Glassene og aluminiumsfolien var renset ved gløding til  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Prøvene ble oppbevart nedfrost ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) fram til analyse.

Mysis fra Mjøsa ble samlet inn i begynnelsen av september med en zooplanktonhåv i nylonduk (maskestørrelse  $500\text{ }\mu\text{m}$ ), påmontert en oppsamlingskopp med sil (begge i messing). Mysis ble trålet på 70 - 100 meters dyp i hovedbassenget sør for Helgøya. Det viste seg vanskelig å skaffe tilstrekkelig materiale (200 g) av zooplanktonet på grunn av en kraftig oppblomstring av kiselalger og lave tettheter av zooplankton. Kiselalger danner aggregater som tetter zooplanktonhåven og minsker dens effektivitet, samt at de er tung fordøyelige og kan påvirke bestandene av filtrerende zooplankton (så som cladocerer) negativt. Gjentatte forsøk på å hente inn tilstrekkelig prøvemateriale av zooplankton ble gjort utover i september, uten at vi lyktes. Prøvene av Mysis ble overført til samme type prøveglass og -rør som fiskeprøvene og oppbevart nedfrost fram til analyse ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Alt utstyr som var i direkte kontakt med prøvene var renset med metanol og aceton (HPLC grade).

## 3.3 Analysemetoder

Analysemetodene har vært identiske igjennom programmet (2013-2016), og vi gir her en kort beskrivelse av dem.

### 3.3.1 Kvikksølv, Hg

Kvikksølv ble analysert av NILU etter en akkreditert, intern metode (NILU-U-65). En prøvemengde på ca. 0,6 gram ble veid inn og tilsatt fortennet supra pure salpetersyre. Prøven ble ekstrahert ved bruk av UltraClave som er en mikrobølgebasert opplutningsenhet. Etter ekstraksjon ble prøven fortennet med ionebyttet vann til 50 ml. Prøven tilsettes supra pure saltsyre, før den analyseres med hensyn på Hg. Innholdet av kvikksølv er bestemt ved bruk av et induktivt koplet plasma massespektrometer (ICP-MS) av typen Agilent 7700x. Indium benyttes som internstandard.

### 3.3.2 Sykliske volatile metylerte siloksaner, cVMS

Prøver ble analysert av NILU ved GC-MS under samme instrumentelle betingelser som publisert av Warner et al. (2010, 2013). En sammenfatning av metoden gis i de understående avsnitt.

Blindprøver («blanks») for prøvetaking av siloksaner ble preparert ved å pakke inn 2 eller 3 gram XAD-2 sorbent i filterposer av polypropylen/cellulose som deretter ble rengjort ved ultralydbehandling i heksan for 30 minutter. Brukt heksan ble fjernet og erstattet med diklormetan, og blindprøvene ble ultralydbehandlet på nytt i ytterligere 30 minutter. Etter ultralydbehandling ble blindprøvene tørket i et rent-kabinett utstyrt med et HEPA- og kullfilter for å hindre forurensning fra inneluft. Etter tørking ble et utvalg blindprøver plassert i forseglede rør av polypropylen og sendt til NIVA for å bli eksponert under feltarbeid og prøvetaking.

Flere blindprøver ble holdt tilbake på NILUs laboratorier og analysert for å bestemme referansekonsentrasjoner av siloksaner før bruk for prøvetaking. Sammenligning av konsentrasjoner mellom referanse (ikke eksponert i felt) og eksponerte blindprøver ble gjort for å vurdere om feltforurensning oppsto.

Alle prøver ble ekstrahert i et rent-skap for å hindre forurensning fra inneluft. Alt laboratoriepersonell involvert i ekstraksjonen måtte unngå bruk av personlige pleieprodukter (i.e., hudpleie, hår krem/produkter, deodorant).

Prøvene ble ekstrahert i 3:1 heksan : acetonitril med ultralydbehandling (15 min.) og etterpå ristet i én time. Prøvene ble deretter sentrifugert ved 2500 rpm og en delmengde av heksan ble overført til en GC-ampulle, etterfulgt av tilsetning av tris-(trimetylsiloksy)-silan som en utvinningsstandard.

Metodedeteksjongrensene (MDL) har vist seg å være ideelle for analyse av siloksaner i miljøprøver, da de korrigerer for variasjoner introdusert av den ekstraherte matriksen (Warner et al. 2013). På grunn av de forskjellige matrikser som er undersøkt i dette studiet, innebar det imidlertid logistiske utfordringer å bestemme MDL for alle matrikser. Metodens deteksjongrens (LOD) og kvantifikasjonsgrens (LOQ) ble derfor konservativt satt lik gjennomsnittet av blindprøver pluss henholdsvis 3 og 10 ganger deres standardavvik.

### 3.3.3 Polyklorerte bifenyler og polybromerte difenyletere, PCB og PBDE

Disse forbindelsene ble analysert av NILU, og publiserte referanser for metodene kan finnes i Waugh et al. (2014), Bengtson Nash et al. (2013) og Nash et al. (2008). En sammenfatning av metodene gis i de understående avsnitt.

Prøveforberedelse: Ca. 4 - 5 g biologisk prøvemateriale blir innveid og homogenisert med omtrent 50 g vannfri natriumsulfat til klumpfri pulver. Prøvene blir fylt på elueringskolonne, tilsatt en blanding <sup>13</sup>C-merkede PCB- og PBDE-kongenerer og eluert med sykloheksan/etylacetat (1/1).

Opprensing av prøver: Ekstraktet blir oppkonsentrert og rensert på en 6 g silikakolonne (1 x), behandling med konsentrert svovelsyre (1-6 x) og ny rensing på en 6 g silikakolonne. Det rensede ekstraktet blir oppkonsentrert til et sluttvolum på ca. 100 µL og tilsatt gjenvinningsstandard.

Kvantifisering: PCB- og PBDE-kongenerene blir bestemt og kvantifisert i 2 separate GC/HRMS-analyser. De tilsatte <sup>13</sup>C-merkede isomerene brukes som intern standarder for utvalgte grupper. I tillegg til dette, blir gjenvinningen av de tilsatte isomere beregnet.

Kvalitetssikring: Følgende forhold må være oppfylt for en godkjent identifisering og kvantifisering av analytten: 1. korrekt retensjonstid, 2. korrekt isotopratio, 3. signal/støy > 3:1, 4. korrekt gjenvinning av intern standard, og 5. akseptert metodeblindprøve for denne prøveserien.

PCB-analysene er akkreditert i henhold til NS-EN ISO/IEC 17025 (2005), mens PBDE-analysene følger eksakt de samme prinsipper.

LOQ var satt til 0,01 ng/g våtvekt for de enkelte kongenerene av PBDE og PCB, med unntak av BDE-209 hvor den var i området 0,01-0,1 ng/g våtvekt.

En oversikt over de analyserte PCB- og PBDE-kongenerene er gitt i Vedlegg 2.

### 3.3.4 Perfluorerte alkylforbindelser, PFAS

Disse forbindelsene ble analysert av NIVA, og analysemetoden er som beskrevet av Verreault et al. (2007) med små justeringer. Biota prøver ble homogenisert og 2 g veid ut. Etter tilsetning av interne standarder ble prøven ekstrahert 2 ganger med 4 mL acetonitril. En mL av acetonitril ekstraktet ble fortynnet med 0.5 mL 2,6 mM ammonium acetate (aq) og 75 µL eddiksyre (kons.) før aktivt kull ble tilsatt. Etter miksing ble prøven sentrifugert med et (Costar) 0,2 µm nylon Spin-X filter.

UPLC-ToF MS analyse: PFAS ble separert på en (Waters) Acquity BEH C8 kolonne (100 x 2 mm x 1,7 µm) med vann (5,2 mM ammonium acetate) og acetonitril som mobilfase.

En oversikt over forbindelsene og deres kvantifikasjonsgrenser er gitt i Vedlegg 2.

### 3.3.5 Stabile N- og C-isotoper, $\delta^{15}N$ og $\delta^{13}C$

Forholdet mellom de stabile nitrogen-isotopene  $^{14}N$  og  $^{15}N$  ( $\delta^{15}N$ ) og karbon-isotopene  $^{12}C$  og  $^{13}C$  ( $\delta^{13}C$ ), ble bestemt ved Institutt for energiteknikk (IFE, Kjeller). Disse forholdene brukes henholdsvis til å anslå organismenes trofiske nivå (plass i næringsnett) og deres dominante karbonkilder (Vander Zanden and Rasmussen 2001; Post 2002).

Analysene ble gjort etter standard protokoller, og verken lipider eller karbonater ble fjernet eller ekstrahert fra prøvene før analyse. Metoden har i korthet følgende trinn: forbrenning i element analysator, reduksjon av  $NO_x$  i Cu-ovn, separering av  $N_2$  og  $CO_2$  på GC-kolonne og bestemmelse av  $^{13}C$  og  $^{15}N$  på IRMS; Isotope Ratio Mass Spectrometer.

## 3.4 Beregning av trofisk magnifisering

Trofisk magnifikasjonsfaktor (TMF) er definert som  $e^b$ , hvor  $b$  er stigningskoeffisienten til regresjonen mellom den  $\log_e$ -transformerte konsentrasjonen (lipidnormalisert) av en kjemisk forbindelse ( $C_{LW}$ ) og organismenes relative trofiske nivå ( $TL$ ):

Omregningen fra  $\delta^{15}N$  til trofisk nivå innebærer blant annet en baselinjustering for hver sjø og år, hvor  $\delta^{15}N$  for primærkonsumentene subtraheres fra konsumentenes  $\delta^{15}N$ :

$$\text{Eq. 1. } TL = [(\delta^{15}N_c - \delta^{15}N_{pc}) / \Delta^{15}N] + 2$$

Her er  $TL$  trofisk nivå til konsumentene,  $\delta^{15}N_c$  og  $\delta^{15}N_{pc}$  er N-isotopforholdet til henholdsvis konsumenter og primærkonsumenter, og  $\Delta^{15}N$  er anrikningsfaktoren på 3,4 ‰ per trofisk nivå (Vander Zanden et al. 1997, Vander Zanden and Rasmussen 1999).

Forholdet mellom konsentrasjonen av en kontaminant ( $C_{LW}$ ,  $\log_e$ -transformert) og trofisk nivå ( $TL$ ) beskrives av funksjonen:

$$\text{Eq. 2. } \ln C_{LW} = a + b \cdot TL$$

En trofisk magnifisering påvises når regresjonskoeffisienten  $b$  er signifikant større enn 0. Den trofiske magnifikasjonsfaktoren  $TMF$ , som er definert som  $e^{TL}$ , blir da følgelig større enn 1.

Dersom man ikke kan baselinjustere  $\delta^{15}N_{pc}$  til konsumentene i beregningen av trofisk nivå, så kan man beregne et relativt trofisk nivå ( $TL_{rel}$ ) til organismene ved kun å dividere med N-anrikningsfaktoren:

$$\text{Eq. 3. } TL_{rel} = \delta^{15}N_c / \Delta^{15}N$$

Ved å bruke relativt trofisk nivå framfor absolutt endres ikke den estimerte trofiske magnifikasjonsfaktoren ( $TMF$ ), kun regresjonenes konstantledd.  $TL_{rel}$  kan derfor brukes til å bestemme trofisk avstand mellom organismegruppene innen en lokalitet, men kan ikke brukes til å fastslå deres absolutte posisjon eller til å sammenlikne trofisk nivå til organismer fra

lokaliteter med ulik  $\delta^{15}N$ -baselinje. Det innebærer at vi ikke direkte kan sammenlikne de trofiske nivåene mellom innsjøene i denne undersøkelsen.

## 3.5 Kort om de ulike miljøgiftene

### 3.5.1 Kvikksølv

Kvikksølv i fisk foreligger i all hovedsak som den svært giftige forbindelsen metylkvikksølv. Metylkvikksølv er en farlig nervegift, og særlig synes embryonalutviklingen av sentralnervesystemet til fostre å være følsomme for eksponering – med effekter på kognitiv og psykomotorisk utvikling i senere barneår (Grandjean et al. 1997; Grandjean et al. 1998). Det er strenge restriksjoner på bruk av kvikksølv i Norge, og vi har i dag et generelt forbud mot kvikksølv i produkter og det er strenge krav til utslipp og rensetiltak for å redusere utslipp av kvikksølv fra industrien. Norge ratifiserte i 2017 Minamatakonvensjonen (UNEP 2013), som er en internasjonal avtale som regulerer bruk og utslipp av kvikksølv.

Kildene til kvikksølvforurensninger i ferskvannsfisk i Norden domineres i dag av langtransporterte atmosfæriske avsetninger (Munthe et al. 2007). Tidligere var lokale kilder, særlig fra treforedlings-industri viktige, og kunne føre til høye konsentrasjoner i fisk. Eksempler på slike lokale historiske tilførsler kan finnes i Mjøsa (Underdal 1970a, Sandlund et al. 1981), Tyrifjorden (Berge et al. 1983, Skurdal et al. 1992) og Drammensvassdraget (Underdal 1970b, Fjeld et al. 1999). Det er derfor av interesse å følge kvikksølvnivåene i storørretbestandene i de undersøkte innsjøene med tanke på å eventuelle endringer som kan ha skjedd i løpet av de siste to ti-årene.

### 3.5.2 Sykliske (flyktige) metylerte siloksaner, cVMS

De tre vanligste sykliske siloksaner (cVMS), D4, D5 og D6, er under utredning i EU for vurdering av deres miljøfarlige egenskaper. ECHAs medlemsstatskomite konkluderte i 2015 at D4 og D5 oppfyller kriteriene i REACH for svært persistente (vP) og svært bioakkumulerende (vB) stoffer<sup>1</sup>. REACH-komiteen har gått inn for å legge begrensninger på bruken av stoffene i kosmetikk og personlige pleieprodukter<sup>2</sup>.

Stoffene er mye brukt i kosmetikk og personlige pleieprodukter, rengjøringsmidler, bilpleiemidler og andre forbrukerprodukter (Huse og Aas-Aune 2009). De er flyktige og spres med både vann og luft. I vann binder de seg lett til partikler og sedimenter. Det er særlig deres mulige langtidseffekter i miljøet som er av bekymring. D4 er også klassifisert som reproduksjonsskadelig (mistenkes for å kunne skade forplantningsevnen). Det er et nasjonalt mål å stanse utslippene av siloksantypene D4 og D5 innen 2020. Det er vist at både D5 og D6 biomagnifiserer i akvatiske næringskjeder (Borgå et al. 2012 og 2013b, Macgoldrick et al. 2014; Jia et al. 2015).

<sup>1</sup> <http://echa.europa.eu/about-us/who-we-are/member-state-committee/opinions-of-the-msc-adopted-under-specific-echa-s-executive-director-requests>

<sup>2</sup> [http://ec.europa.eu/transparency/regcomitology/index.cfm?do=search.documentdetail&Dos\\_ID=14347&DS\\_ID=50704&Version=2](http://ec.europa.eu/transparency/regcomitology/index.cfm?do=search.documentdetail&Dos_ID=14347&DS_ID=50704&Version=2)

### 3.5.3 Polyklorerte bifenyler, PCB

PCB har mange alvorlige effekter på helse- og miljø. De kan virke kreftfremkallende, forstyrre immunsystemet og nervesystemet, og ha endokrine og reproduktive effekter. Ny bruk av PCB ble forbudt i 1980, men PCB finnes fortsatt i en del gamle produkter og materialer, og kan derfor havne i miljøet. Utlekking kan også skje fra forurenset grunn og sedimenter. Norge tilføres i tillegg PCB gjennom hav- og luftstrømmer. De er svært stabile i miljøet, og på grunn av sin høye fettløselighet kan de hope seg opp i organismene. I denne undersøkelsen bruker vi PCB-er også som referansesubstanser når biomagnifisering av andre nye miljøgifter skal undersøkes. Mjøsa er en innsjø hvor lokale PCB-tilførsler tidligere førte til en opphopning i både sedimenter og fisk (Kjellberg og Løvik 2000, Fjeld et al. 2013).

### 3.5.4 Polybromerte difenyletere, PBDE

PBDE er en gruppe forbindelser som har vært benyttet/benyttes som flammehemmere i en rekke ulike produkter som tekstiler, plast, møbler, bygningsmaterialer og elektronikk. De er i likhet med PCB svært stabile og fettløselige, og hoper seg opp i organismene. PBDE har hormonforstyrrende og nevrotoksiske egenskaper. Norge har innført forbud mot bruk, import og produksjon av PBDEene. To av de tidligere viktige kommersielle produktene av PBDE (penta-BDE og okta-BDE) er forbudt i EU og globalt i henhold til den internasjonale miljøavtalen Stockholm-konvensjonen. Deca-BDE er ført opp på kandidatlisten under REACH på grunn av stoffets persistente, bioakkumulerende og toksiske egenskaper. EUs kjemikaliebyrå (ECHA) har i samarbeid med norske myndigheter fremmet forslaget om forbud mot deca-BDE og stoffet blir forbudt i EU/EØS fra 2. mars 2019, med overgangsordninger for visse anvendelsesområder<sup>3</sup>. Norge nominerte i 2013 deca-BDE til Stockholmkonvensjonen<sup>4</sup>, og en global regulering vil bli effektivert innen november 2019<sup>5</sup>.

I Mjøsa ble det på begynnelsen av 2000-tallet oppdaget at fisken hadde svært høye konsentrasjoner av PBDE (Fjeld et al. 2001). De lokale industriutslippene ble raskt identifisert og stanset, og konsentrasjonene i fisk har deretter blitt redusert til omlag en femtedel av de høyeste nivåene på 2000-tallet (Fjeld et al. 2013, 2016).

### 3.5.5 Perfluorerte alkylstoffer, PFAS

Dette er stoffer som på grunn av sine vann-, fett- og smussavstøtende egenskaper brukes i impregneringsmidler, på pustende vannavstøtende tekstiler og klær, som slipp-belegg på stekepanner, som beskyttende belegg/film i galvaniseringsbadene i metallindustrien mm. De har også vært brukt i brannskum ved flyplasser og i off-shore virksomhet.

De er ekstremt stabile i miljøet, kan spres globalt med vind- og havstrømmer, kan oppkonsentreres i næringskjeder, og flere av dem har eller mistenkes å ha toksiske egenskaper. De kan virke kreftfremkallende, ha reproduksjonsskadelige effekter og påvirke hormonsystemer og lipidomsetningen i organismer. På sikt utgjør de derfor en miljøtrussel. De tidligere mest brukte og antatt mest skadelige av disse forbindelsene er PFOS og PFOA. PFOS er forbudt i Norge og EU i henhold til reguleringene i Stockholmkonvensjonen. PFOA er forbudt i forbrukerprodukter i Norge. PFOA, PFNA og PFDA og salter av disse er ført opp på

<sup>3</sup> <https://echa.europa.eu/documents/10162/ac3aefaa-3cf1-1af4-3315-764f1ce4c7ba>

<sup>4</sup> <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>

<sup>5</sup> <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>

kandidatlisten under REACH fordi stoffene er reproduksjonsskadelige og fordi de er PBT-stoffer (persistente, bioakkumulerende og toksiske). PFOA og PFOA-relaterte forbindelser ble nominert til global regulering i Stockholmkonvensjonen i 2015. Det arbeides med et forslag om forbud i EU mot de perfluorerte karboksylsyrene med kjedelengde C9 - C14, deres salter og relaterte forbindelser.

## 4. Resultater og diskusjon

### 4.1 Fiskestørrelse, trofiske nivåer og fett

Individstørrelse, trofisk nivå (N-isotoper:  $\delta^{15}N$ ), fødens karbonkilder (C-isotoper:  $\delta^{13}C$ ) og andelen fett i prøvene er viktige karakteristika for forståelsen av biomagnifisering av miljøgifter i akvatisk biota. Vi har derfor sammenfattet denne informasjonen ved å beregne middelveidier i de ulike organisme-gruppene i de ulike innsjøene. Vi har i Tabell 2 ikke bare vist middelveidene for 2016, men også for totalmateriale for programmet fra 2013 til 2016, da dette gir et mer robust bilde av nivåene. Vi har derfor også benyttet totalmaterialet i Figur 2, hvor vi visualiserer samvariasjonen mellom variablene med multiple spredningsplott.

For de tre hovedinnsjøene, Mjøsa, Randsfjorden og Femunden, varierte middelvekta for alle fire fangstårene (2013-2016) fra omlag 0,8 kg i Femunden og til 3,9 kg i Mjøsa. Krøkla, som er ørretens viktigste byttfisk i Mjøsa og Randsfjorden, var gjennomgående større i Mjøsa enn i Randsfjorden, og deres middelvekter var henholdsvis 35 og 10 g. Siken fra Femunden hadde middelvekt på 480 g, mens abbor fra Tyrifjorden og Vansjø hadde middelvekter på 200 og 180 g.

Midlere fettinnhold i totalmaterialet av laksefisk varierte mellom 1,0-3,3 %, og laveste nivåer ble funnet i Femunden. Piggfinnefisk som abbor har generelt et lavere fettinnhold enn laksefisk, og midlere nivåer i Tyrifjorden og Vansjø var henholdsvis 1,6 og 0,8 %. I Mjøsa og Randsfjorden var det tydelig at fettinnholdet i ørret steg med fiskens lengde (Figur 2).

$\delta^{15}N$  antas å stige med omlag 3,4 ‰ (poeng) for hvert trofisk nivå (steg i næringskjeden). I Mjøsa var spredningen i midlere  $\delta^{15}N$ -verdier fra zooplankton og til ørret 6,6 - 15,8 ‰, dvs. 9,2 ‰-poeng eller omlag 2,7 trofiske nivå. Differansen i  $\delta^{15}N$ -verdier mellom krøkle og ørret fra Mjøsa var imidlertid liten (0,8 ‰-poeng), noe som skyldes at vi har inkludert storvokst kannibalistisk krøkle i utvalget. For Randsfjorden viste  $\delta^{15}N$ -verdiene at røya (15,0 ‰) sto på et høyere trofisk nivå (0,4) enn ørret (13,5 ‰). Krøkla, som her er en viktig byttfisk for disse predatorerne, sto omlag 1,1 trofisk nivå lavere enn røya. I Femunden viste  $\delta^{15}N$ -verdiene at ørret (9,8 ‰) befant seg på omlag 1 trofisk nivå høyere enn sik (6,5 ‰). Hos krøkle fra Mjøsa, samt ørret fra Randsfjorden og Femunden, var det en tendens til at  $\delta^{15}N$  steg med fiskens størrelse. Dette er å forvente dersom fiskens diett varierer innenfor den analyserte størrelsesgruppen. For krøkle fra Mjøsa skyldes det at store individer blir kannibaler, mens for ørret fra Randsfjorden og Femunden skyldes økningen i  $\delta^{15}N$  etter all sannsynlighet at en gruppe mindre individer ikke var rene fiskespisere.

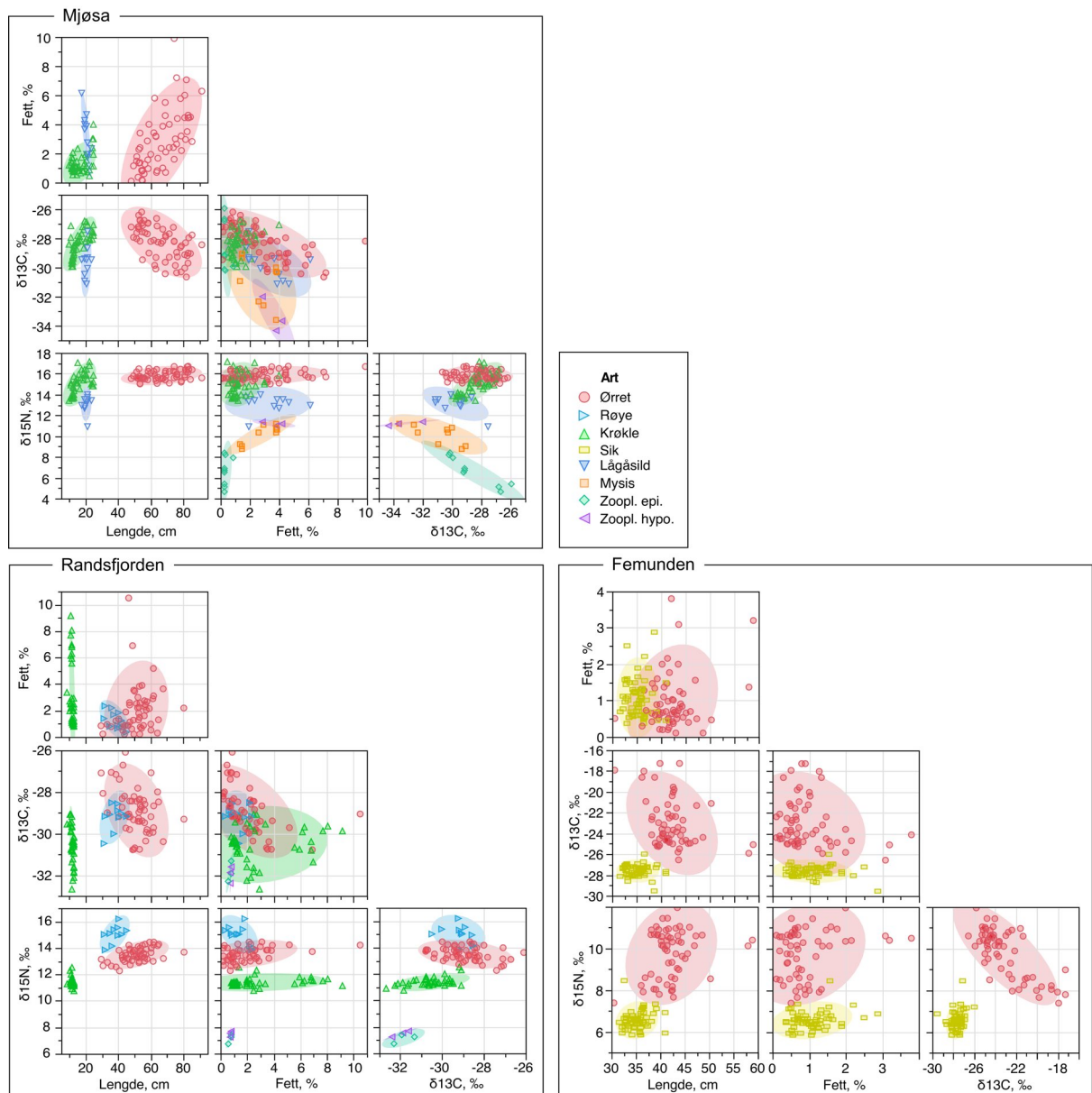
Da det i liten grad skjer noen fraksjonering av C-isotoper med trofisk nivå, vil  $\delta^{13}C$ -signaturen til organismene i første rekke avspeile deres karbonkilder (France and Peters 1997). Pelagisk drevne næringskjeder har mer negative  $\delta^{13}C$ -verdier enn litoralt og terrestrisk drevne kjeder. Dette ser vi et eksempel på i Randsfjorden hvor epipelagisk zooplankton hadde en midlere  $\delta^{13}C$ -verdi på -31,8 ‰, mens ørret hadde en middelveid på -28,9 ‰. Dette indikerer at ørreten her ikke utelukkende er knyttet til den pelagiske næringskjeden. Tilsvarende ser vi i Femunden hvor sik hadde en midlere  $\delta^{13}C$ -verdi på -27,6 ‰, mens ørret hadde en midlere  $\delta^{13}C$ -



verdi på -23,0 ‰. Dette indikerer at sik i større grad var knyttet til det pelagiske næringsnettet enn ørret.

Tabell 2. Lengde (L), vekt (V), fett og forholdet mellom stabile N- og C-isotoper ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , for prøver av fisk (muskel) og Mysis, fanget i 2016 (øvre panel) og for de fire fangstårene samlet, inkludert zooplankton (2013-2016, nedre panel). Middelerverdi ( $\bar{x}$ ), standard avvik (SD) og antall prøver (n) er gitt.

2016			Lengde, cm		Vekt, g		$\delta^{15}\text{N}$ , ‰		$\delta^{13}\text{C}$ , ‰		Fett, %	
Lokaliter	Art	n	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD
Mjøsa	Mysis	3					10.6	0.2	-30.2	0.2	3.8	0.1
	Lågåsild	3	19.3	2.0	55	17	13.2	0.5	-29.2	0.4	3.8	2.2
	Krøkle	9	17.8	4.7	41	27	15.3	0.9	-27.3	0.5	1.4	1.0
	Ørret	15	59.3	6.2	2515	854	15.8	0.4	-27.3	0.7	1.6	1.0
Randsfjorden	Krøkle	10	11.4	0.2	8	1	11.5	0.2	-30.3	0.6	7.0	1.1
	Ørret	15	51.7	8.3	1706	986	13.6	0.6	-28.5	1.2	2.2	1.8
	Røye	5	36.2	4.6	547	196	14.6	0.6	-29.2	0.8	1.6	0.6
Femunden	Sik	15	35.1	1.9	470	69	6.8	0.5	-27.2	0.4	1.3	0.5
	Ørret	15	41.6	3.1	767	182	9.6	1.1	-22.5	2.4	1.0	1.0
Tyrifjorden	Abbor	5	23.0	4.6	179	116	11.7	0.4	-20.0	1.7	0.6	0.2
Vansjø	Abbor	5	24.6	3.1	211	78	15.8	0.4	-27.9	0.8	0.3	0.1
2013 - 2016			Lengde, cm		Vekt, g		$\delta^{15}\text{N}$ , ‰		$\delta^{13}\text{C}$ , ‰		Fett, %	
Lokaliter	Art	n	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD
Mjøsa	Zoopl. epi.	9					6.6	1.4	-28.6	1.6	0.4	0.2
	Zoopl. hypo.	3					11.2	0.2	-33.3	1.2	3.6	0.7
	Mysis	9					10.2	0.9	-30.9	1.6	2.8	1.1
	Lågåsild	12	20.4	1.5	70	15	13.1	0.8	-29.8	1.1	3.3	1.4
	Krøkle	48	16.2	4.7	35	34	15.0	1.0	-28.4	0.9	1.3	0.7
	Ørret	60	66.6	11.6	3919	2226	15.8	0.4	-28.3	1.1	2.9	2.0
Randsfjorden	Zoopl. epi.	3					7.1	0.3	-31.8	0.5	0.7	0.1
	Zoopl. hypo.	3					7.5	0.2	-32.0	0.4	0.8	0.0
	Krøkle	43	11.8	0.8	10	1	11.4	0.3	-30.5	0.9	2.9	2.4
	Ørret	55	51.2	9.3	1670	988	13.5	0.5	-28.9	1.1	2.0	1.8
	Røye	10	37.8	4.3	595	174	15.0	0.7	-29.2	0.6	1.3	0.7
Femunden	Sik	60	35.2	2.0	481	97	6.5	0.4	-27.6	0.5	1.1	0.5
	Ørret	60	42.3	4.4	812	219	9.8	1.2	-23.0	2.3	1.0	0.7
Tyrifjorden	Abbor	15	24.6	3.8	207	94	12.0	0.4	-20.5	1.6	0.8	0.7
Vansjø	Abbor	15	22.2	5.3	177	124	15.3	0.8	-28.6	0.8	0.2	0.1



Figur 2. Spredningsplott mellom fiskelengde, forholdet mellom stabile N- og C-isotoper ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) og fettinnholdet i prøvene innsamlet i 2013-2016 i de tre hovedsjøene. For fisk er prøvetypen muskelvev, for zooplankton og Mysis er det hel kropp. 90 % konfidensellipser er inntegnet for hver prøvetype.

## 4.2 Sykliske flyktige metylerte siloksaner, cVMS

### 4.2.1 Nivåer av cVMS i 2016

Det ble analysert for siloksan-forbindelsene D4, D5 og D6 i biota (muskelprøver fra pelagisk fisk, samt Mysis i Mjøsa) i de tre hovedsjøene.

Deteksjons- eller kvantifikasjonsgrensene (LOD/Q) for de enkelte cVMS-forbindelsene varierte noe mellom de ulike «batchene» (gruppene) av prøver som ble analysert, hvilket skyldes variasjoner i analyseresultatene for blindprøvene til de respektive «batchene». Andelen kvantifiserbare analyseresultater for D4, D5 og D6 totalt var henholdsvis 57 %, 88 % og 53 % (Tabell 3). For Femunden var samtlige analyser, med unntak av en D6-analyse, under metodens deteksjons- eller kvantifikasjonsgrensene (<LOD/Q). For Randsfjorden var nær samtlige analyser av D6 under <LOD/Q. I det følgende er alle beregninger basert på at resultater <LOD/Q er substituert med halve grensene.

Tabell 3. Antall prøver (N) analysert for cVMS-forbindelser og %-andel større eller lik deteksjons- eller kvantifikasjonsgrensene (LOD/Q). Celler markert med oransje indikere at andelen  $\geq$  LOD/Q er 50% eller mer.

Lokaliter	Art	cVMS	N	LOD/Q, ng/g w.w.	$\geq$ LOD/Q, %
Mjøsa	Ørret	D4	15	0.8 / 1.2	73
	Ørret	D5	15	0.7 / 1	100
	Ørret	D6	15	0.7 / 1.1	100
	Krøkle	D4	9	0.8 / 1.2	56
	Krøkle	D5	9	0.6 / 1.0	100
	Krøkle	D6	9	0.5 / 0.9	100
	Lågåsild	D4	3	3.3 / 6.6	100
	Lågåsild	D5	3	4.4 / 10.3	100
	Lågåsild	D6	3	2 / 3.4	100
	Mysis	D4	3	0.8 / 1.2	100
	Mysis	D5	3	0.6 / 1.0	100
	Mysis	D6	3	0.5 / 0.9	100
	Alle	D4	30		73
	Alle	D5	30		100
	Alle	D6	30		100
Randsfjorden	Ørret	D4	14	4.8 / 13.1	0
	Ørret	D5	14	2.3 / 5.9	92
	Ørret	D6	14	1.5 / 4.0	0
	Røve	D4	2	4.8 / 13.1	100
	Røve	D5	2	2.3 / 5.9	100
	Røve	D6	2	1.5 / 4.0	0
	Krøkle	D4	10	0.7 / 1.1	100
	Krøkle	D5	10	0.7 / 1.1	100
	Krøkle	D6	10	1.1 / 2.5	10
	Alle	D4	24		50
	Alle	D5	24		96
	Alle	D6	24		4

Lokaliter	Art	cVMS	N	LOD/Q, ng/g w.w.	≥ LOD/Q, %
Femunden	Ørret	D4	3	4.8 / 10.0	0
	Ørret	D5	3	4.6 / 10.5	0
	Ørret	D6	3	2.1 / 3.5	0
	Sik	D4	3	3.1 / 6.3	0
	Sik	D5	3	4.3 / 10.2	0
	Sik	D6	3	1.6 / 2.4	33
	Alle	D4	6		0
	Alle	D5	6		0
	Alle	D6	6		17
Total		D4	60		57
		D5	60		88
		D6	60		53

De høyeste konsentrasjonene av cVMS ble funnet i Mjøsa og Randsfjorden, og generelt var D5 den dominerende forbindelsen (Tabell 4, Figur 3). Vannforskriftens EQS-verdi for D5 biota er 15 217 ng/g våtvekt (nasjonale og vannregionspesifikke stoffer), og ingen prøver overskred denne.

I Mjøsa ble de høyeste gjennomsnittsverdiene av D5 funnet i krøkle med 2700 ng/g lipid (30,8 ng/g våtvekt), mens ørret og lågåsild hadde noe lavere nivåer med 1300 og 870 ng/g lipid (17,6 og 29,7 ng/g våtvekt). Laveste midlere konsentrasjonen av D5 funnet i Mysis med 260 ng/g lipid (10 ng/g våtvekt). I Randsfjorden ble de høyeste konsentrasjonene funnet i røye med 2500 ng/g lipid (25,3 ng/g våtvekt), mens gjennomsnittsnivået i ørret var noe lavere med 2200 ng/g lipid (55 ng/g våtvekt), og krøkle hadde de laveste konsentrasjonene med 460 ng/g lipid (30 ng/g våtvekt).

Røye i Randsfjorden står på et høyere trofisk nivå enn ørret, noe som kan ha bidratt til at disse generelt har høyere konsentrasjoner av cVMS. For Mjøsa hadde ørret og krøkle omlag samme trofiske posisjon (mange krøkler var kannibalistiske), så dette forholdet kan ikke forklare hvorfor nivåene av cVMS generelt var høyere i krøkla herfra. Samme fenomen ble imidlertid også påvist i 2015 (Fjeld et al. 2016), men vi har ikke grunnlag for å spekulere i mulige forklaringer.

For D4 og D6 var midlere konsentrasjoner i fisk fra Mjøsa henholdsvis 34-340 ng/g lipid (1,0-8,8 ng/g våtvekt) og 45-200 ng/g lipid (1,7-4,4 ng/g våtvekt), med de laveste nivåene i prøvene av Mysis. For Randsfjorden var nær samtlige analyser av D4 og D6 under kvantifikasjonsgrensene, men gjennomsnitt basert på substituert verdier indikerte noe lavere nivåer enn i Mjøsa (D4: 43-177 ng/g lipid; D6: 20-122 ng/g lipid).

For Femunden lå de estimerte middelverdiene av de enkelte siloksanene i området 200-500 ng/g lipid. Da nær samtlige analyser herfra lå under kvantifikasjonsgrensene, som forøvrig var høyere enn for de to andre lokalitetene, er resultatene svært usikre og vi kan derfor gi noen mer spesifikke kommentarer angående deres variasjon i forhold til art og trofisk posisjon.

De høyere nivåene av D5 i Mjøsa og Randsfjorden, sammenliknet med Femunden, er som forventet ut fra tidligere undersøkelser (Borgå et al. 2012b og 2013b; Fjeld et al. 2014, 2015, 2016). De skyldes trolig lokale tilførsler fra en relativt stor befolkning i omkringliggende

urbane områdene, og som når innsjøene via kommunale renseanlegg. For Femunden, som ligger i en nasjonalpark, er trolig atmosfæriske avsetninger viktigste kilde til cVMS. I følge Xu og Wania (2013) er potensialet for slik atmosfærisk avsetning imidlertid vesentlig mindre for cVMS enn andre persistente organiske miljøgifter på grunn av deres flyktighet og relativt hurtige nedbrytning i atmosfæren under påvirkning av UV-stråling. Forekomsten av atmosfærisk cVMS har vært målt på Zeppelinstasjonen ved Ny-Ålesund, Svalbard (Nizzetto and Aas, 2016). Resultatene viser en sesongvariasjon, med svært forhøyede verdier av D5 i vinterhalvåret (mørketida) og D6 i sommerhalvåret, hvor maksimalnivåene er omlag som for PAH. Det vil si tre størrelsesordener høyere enn konsentrasjonene av andre etablerte miljøgifter, som PCB, PBDE, PFAS og klororganiske pesticider.

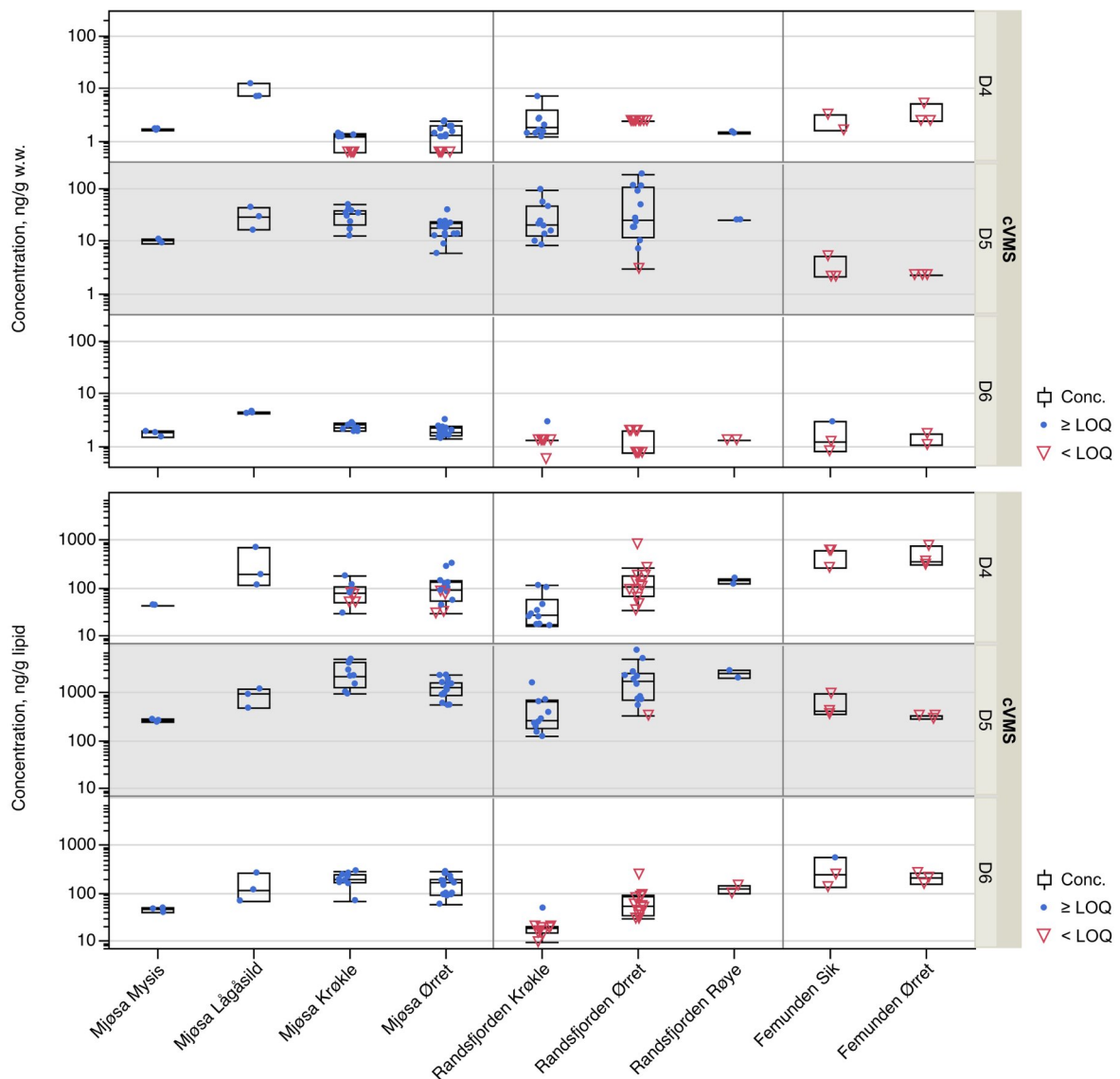
Tabell 4, Gjennomsnittlige konsentrasjoner ( $\bar{x}$ ), standard avvik (SD), maksimum og minimumsverdier for siloksaner (cVMS: D4, D5 og D6) i prøver av fisk (muskel og Mysis), fanget i 2016, Konsentrasjoner under kvantifikasjonsgrensen er byttet ut med halve grensen.

Lokalitet	Art	cVMS	N	Kons, ng/g våtvekt				Kons, ng/g lipidvekt			
				$\bar{x}$	SD	Min	Max	$\bar{x}$	SD	Min	Max
Mjøsa	Ørret	D4	15	1,4	0,6	0,6	2,4	114	86	29	329
		D5	15	17,6	7,9	5,8	39,2	1312	585	548	2340
		D6	15	2,0	0,5	1,4	3,2	156	67	59	283
	Krøkle	D4	9	1,0	0,4	0,6	1,4	85	44	30	179
		D5	9	30,8	11,6	12,5	49,2	2743	1521	945	5025
		D6	9	2,3	0,3	1,9	2,8	199	66	70	293
	Lågåsild	D4	3	8,8	3,0	7,0	12,3	338	321	116	707
		D5	3	29,7	13,9	16,1	43,8	867	365	477	1200
		D6	3	4,4	0,2	4,2	4,6	150	102	69	264
	Mysis	D4	3	1,7	0,1	1,6	1,7	44	1	42	44
		D5	3	10,0	0,8	9,2	10,8	262	18	243	278
		D6	3	1,7	0,2	1,5	1,9	45	5	40	49
Randsfjorden	Ørret	D4	12	2,4	0,0	2,4	2,4	177	207	35	800
		D5	12	55,0	58,4	3,0	189,4	2230	2192	335	7733
		D6	12	1,3	0,6	0,8	2,0	70	61	29	250
	Røve	D4	2	1,5	0,1	1,4	1,5	141	28	121	161
		D5	2	25,3	0,1	25,2	25,3	2468	605	2040	2897
		D6	2	1,3	0,0	1,3	1,3	122	30	101	144
	Krøkle	D4	10	2,8	2,3	1,2	7,0	43	36	16	113
		D5	10	30,8	27,4	8,4	95,7	460	452	122	1611
		D6	10	1,3	0,6	0,6	2,9	20	11	10	49
Femunden	Ørret	D4	3	3,3	1,5	2,4	5,0	466	244	300	746
		D5	3	2,3	0,0	2,3	2,3	323	31	288	343
		D6	3	1,5	0,4	1,1	1,8	211	51	157	257
	Sik	D4	3	2,6	0,9	1,6	3,2	494	205	258	630
		D5	3	3,1	1,7	2,2	5,1	584	330	358	962
		D6	3	1,6	1,1	0,8	2,9	307	215	133	547

En svensk undersøkelse i muskel av abbor fra innsjøer som mottar avløp fra kloakkrenseanlegg rapporterer om konsentrasjoner av D5 i området 1,4 - 14,4 ng/g våtvekt (Kierkegaard *et al.*

2013). Fra Eriesjøen i Nord-Amerika er det funnet konsentrasjoner i området 14 - 36 ng/g våtvekt (Mc Goldrick *et al.* 2014). Fra Spania er det rapportert om D5-konsentrasjoner i villfisk fra Xucuer-elva på opp til 2,18 ng/g våtvekt (178 ng/g lipid) (Sanchis *et al.* 2015). Til sammenlikning var middelverdiene for ulike fiskearter fra Mjøsa og Randsfjorden fanget i 2014-2016 i området 1,2 til 160 ng/g våtvekt, med de høyeste nivåene i Mjøsa (data her, Borgå *et al.* 2013a og b, Fjeld *et al.* 2014, 2016). Årsaken til de forhøyede konsentrasjonene i Mjøsa sammenliknet med de svenske undersøkelsene og undersøkelsen fra Erie-sjøen er uvisst.

Fra Østersjøen er det funnet at konsentrasjonene av D4, D5 og D6 i muskel av sild er henholdsvis omlag 10, 200 og 40 ng/g lipid (Kierkegaard *et al.* 2013), og forfatterne hevder at forholdet mellom de ulike forbindelsene i stor grad reflekterer forholdet mellom de årlige utslippsmengdene i Europa. For fisk fra Mjøsa og Randsfjorden, hvor andelen prøver med kvantifiserbare cVMS-verdier var høyt, finner vi omlag samme dominansforhold mellom forbindelsene som dette.



Figur 3. Box-plot av cVMS-konsentrasjoner i biota fra de enkelte innsjøene i 2016 (våtvektbasert: øvre figur, lipidvektbasert: nedre figur). De ulike symbolene representerer kvantifiserbare nivåer og nivåer under metodens kvantifikasjonsgrenser (LOQ/D). Nivåer under LOQ/D er substituert med halve grensene.

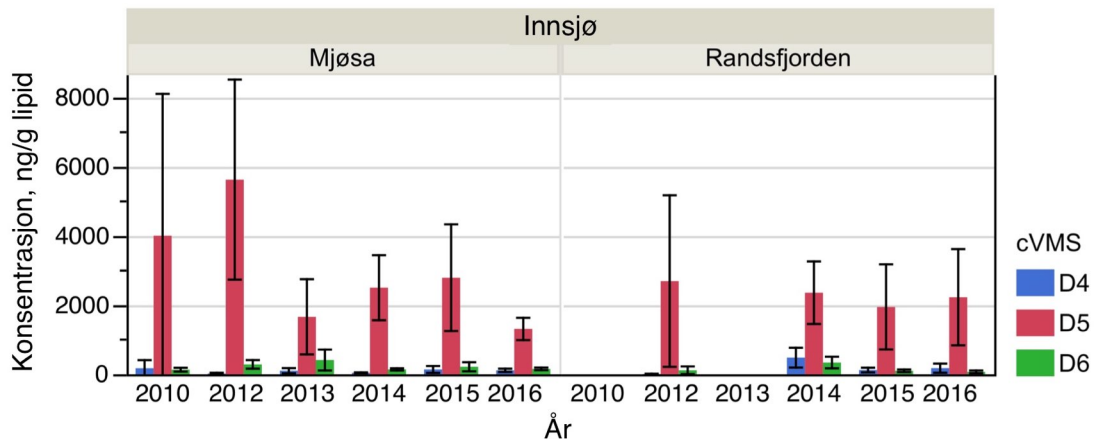
#### 4.2.2 Årlig variasjon av cVMS i Mjøsa og Randsfjorden

For ørret fra Mjøsa og Randsfjorden har vi nok data over kvantifikasjonsgrensene (LOQ) for enkelte cVMS-forbindelsene til at vi kan sammenlikne konsentrasjonene mellom ulike år (Tabell 5, Figur 4).

D5 var den dominerende forbindelsen i begge sjøene. For ørret fra Mjøsa, med prøver fra 2010, 2012, og 2014 - 2016, var prosentandelen av de enkelte forbindelse som følger: D5: 92 %; D6: 5 %; D4: 3 %. Tilsvarende for Randsfjorden, med prøver fra 2012, 2014 og 2015, var estimerte prosentandeler mye lik som i Mjøsa: D5: 84 %, D6: 6 %; D4: 9 %. Variansanalyser (log-transformerte data) viste at det for Mjøsa var signifikante forskjeller mellom år for D4 og D5 ( $p < 0,001$ ), mens det for Randsfjorden ble påvist signifikante forskjeller mellom konsentrasjonene av D4 og D6 ( $p < 0,001$ ). Vi vil imidlertid her være forsiktige med tolkningen av mellomårlig variasjon for cVMS. Mulige kilder til variasjon kan skyldes (i) substituering av <LOD/Q-verdier, og (ii) skifte av analyselaboratorier (ITM, Stockholms universitet: 2010 og 2012, NILU 2013-2016) og analytiske utfordringer i bestemmelsen av konsentrasjonene. Sammenliknet med analysemetodene for andre etablerte POP-er, hvor metodene har blitt perfektionert over lang tid og det er etablert sertifisert referansemateriale, er det større analytisk utfordringer med cVMS.

Tabell 5. Årlig midlere konsentrasjoner av cVMS (lipidnormalisert) i ørret fra Mjøsa og Randsfjorden, samt prosentandelen av de ulike forbindelsene som utgjør total konsentrasjon ( $\Sigma$ cVMS). Konsentrasjoner under kvantifiserings- eller deteksjonsgrensene (LOQ/D) er bytte ut med halve grensene. Oransje fargede celler indikerer at mer enn 50 % av målingene er over LOQ/D. Prøvene fra 2010 og 2012 er analysert ved Universitetet i Stockholm, prøvene fra 2013 - 2016 ved NILU.

År	Lokalitet	n	konsentrasjon (middel $\pm$ SD), ng/g lipid				prosentandel		
			D4	D5	D6	$\Sigma$ cVMS	D4	D5	D6
2010	Mjøsa	5	180 $\pm$ 190	3800 $\pm$ 3400	130 $\pm$ 44	4100 $\pm$ 3600	4%	93%	3%
2012	Mjøsa	5	23 $\pm$ 17	5600 $\pm$ 2300	285 $\pm$ 100	5900 $\pm$ 2400	0%	95%	5%
2013	Mjøsa	15	100 $\pm$ 130	1700 $\pm$ 2000	410 $\pm$ 550	2200 $\pm$ 2000	5%	76%	19%
2014	Mjøsa	15	40 $\pm$ 20	2500 $\pm$ 1700	140 $\pm$ 60	2700 $\pm$ 1800	1%	94%	5%
2015	Mjøsa	15	140 $\pm$ 180	2800 $\pm$ 2800	140 $\pm$ 180	3100 $\pm$ 3200	4%	89%	7%
2016	Mjøsa	15	110 $\pm$ 90	1300 $\pm$ 590	160 $\pm$ 70	1600 $\pm$ 700	7%	83%	10%
2012	Randsfjorden	5	10 $\pm$ 5	2700 $\pm$ 2000	120 $\pm$ 90	2800 $\pm$ 2100	0%	96%	4%
2014	Randsfjorden	15	500 $\pm$ 500	2400 $\pm$ 1600	340 $\pm$ 300	3200 $\pm$ 2700	15%	74%	11%
2015	Randsfjorden	10	120 $\pm$ 80	1800 $\pm$ 1600	96 $\pm$ 48	2200 $\pm$ 1700	6%	89%	5%
2016	Randsfjorden	15	180 $\pm$ 200	2200 $\pm$ 2200	70 $\pm$ 60	2500 $\pm$ 2400	7%	90%	3%



Figur 4. Årlig midlere konsentrasjoner (med standard avvik) av cVMS i muskel av ørret fra Mjøsa og Randsfjorden. Konsentrasjoner under kvantifiserings- eller deteksjonsgrensen ( $< LOQ/D$ ) er byttet ut med halve grensen, og dette gjør særlig estimatene for D4 og D6 til dels svært usikre. Prøvene fra 2010 og 2012 er analysert ved Universitetet i Stockholm, prøvene fra 2013- 2016 ved NILU. For Randsfjorden ble det ikke analysert cVMS i 2010 og 2013.

#### 4.2.3 Trofisk magnifisering av D5 og D6 i Mjøsa og Randsfjorden

Som i de to siste rapportene (Fjeld et al. 2015, 2016) ønsket vi å kombinere tidligere data med nye for å gjøre statistiske analyser av trofisk magnifisering av D5 og D6 med større generalitet. Vi har tidligere påvist trofisk magnifisering av forbindelsene D5 og D6 i de pelagiske næringsnettene i Mjøsa og Randsfjorden (Borgå et al. 2012b; Borgå et al. 2013a og b; Fjeld et al. 2014-2016).

I Fjeld et al. (2015) viste vi at  $\delta^{15}N$ -nivåene i epipelagisk zooplankton fra Mjøsa (primærkonsumenter) kan variere mellom årene (4,63-8,43 ‰), noe som har konsekvenser for beregningen av trofisk nivå ( $TL$ ) for de ulike konsumentene. Årsaken til variasjonen er uvisst, men det er kjent at det kan være sesongmessige endringer i  $\delta^{15}N$  i herbivort zooplankton. Dette kan skyldes endringer i N-isotopforholdet til fytoplanktonets nitrogenkilder (Grey et al. 2000; Legget et al. 2000; Matthews and Mazumder 2005), men også fordi den trofiske fraksjoneringen av N-isotoper hos zooplankton er avhengig av C:N-forholdet i fytoplanktonet de konsumerer (Vander Zanden and Rasmussen 2001).

Når  $\delta^{15}N$  til primærkonsumentene varierer mellom år innebærer baselinjusteringen at det introduseres en årlig variasjon i trofisk nivå for konsumentene høyere opp i næringskjeden. Dette er ikke riktig for flerårige og større konsumenter, da deres  $\delta^{15}N$  ikke står i en momentan likevekt med N-isotopforholdet til primærkonsumentene, men vil ha en betydelig tregere og dempet respons på sesongmessige eller årlige fluktusjoner i primærkonsumentenes  $\delta^{15}N$ .

Vi baselinjusterer derfor ikke  $\delta^{15}N$  til konsumentene i beregningen av trofisk nivå, men beregner et relativt trofisk nivå ( $TL_{rel}$ ) til organismene ved kun å dividere med N-anrikningsfaktoren ( $\Delta^{15}N = 3,4$  ‰) (Post 2002):

$$TL_{rel} = \delta^{15}N_c / \Delta^{15}N$$



Dette innebærer at vi ser på de årlige variasjonene i  $\delta^{15}N$  til primærkonsumentene som tilfeldige og ikke lar de influere beregningene av høyere trofisk nivå. Da unngås det at trofisk nivå til høyere konsumenter som ørret forskyves fra år til år. Ved å bruke denne metoden endres ikke den estimerte trofiske magnifikasjonsfaktoren (TMF), kun regresjonenes konstantledd.  $TL_{rel}$  kan brukes til å bestemme trofisk avstand mellom organismegruppene innen en lokalitet, men ikke til å fastslå deres absolutte posisjon eller til å sammenlikne trofisk nivå til organismer fra lokaliteter med ulik  $\delta^{15}N$ -baselinje.

Vi har i det følgende basert analysen av D5 på samtlige data fra Mjøsa og Randsfjorden (2010, 2012, 2013-2016), selv om det i flere undersøkelsesår ikke ble gjort en balansert prøvetaking over hele det pelagiske næringsnettet, men fokus var lagt på fisk (ørret, krøkle) med kun et fåtall eller ingen prøver av epipelagisk zooplankton. For Randsfjorden mangler det forøvrig data fra 2010 og 2013, da innsjøen ikke var med i undersøkelsene disse årene. Totalt var 95 % av analysene > LOQ/D.

For D6 har vi måttet begrense datagrunnlaget ved å ekskludere år hvor en større andel av analyseresultatene var under kvantifiseringsgrensene. Disse grensene varierte mellom analyselaboratoriene og mellom ulike partier («batcher») av prøver analysert innen hvert fangstår. Ved å kun inkludere data fra Mjøsa fra 2010, 2012, 2015 og 2016, og fra Randsfjorden i 2012 og 2015, sikret vi oss at andelen kvantifiserbare analyseresultater hvert år var 82-100 % for Mjøsa og 65-96 % for Randsfjorden. Totalt var 89 % av analysene > LOD/Q.

Vi bygget opp statistiske modeller av typen «mixed linear models» (for en introduksjon, se Galway 2006), som også tillater at det kan analyseres på et ubalansert datasett hvor det mangler data for en innsjø innen et år. Vi definerte effektene av innsjø (nominell variabel) og  $TL_{rel}$  (kovariat, kontinuerlig variabel), samt interaksjonene mellom disse, som faste effekter (fixed). Effekten av år (nominell), nøstet under innsjø, og interaksjonen mellom år og  $TL_{rel}$ , nøstet under innsjø, definerte vi som tilfeldige effekter:

$$\log C = a + b \cdot TL_{rel} + c \cdot Innsjø + d(TL_{rel} \cdot Innsjø) + e \cdot \text{År}[Innsjø]_{random} + f(\text{År} \cdot TL_{rel})[Innsjø]_{random}$$

Denne fulle modellen reduserte vi stegvis fram til vi sto igjen med en modell som inneholdt signifikante eller *a priori* betydningsfulle effekter. For hvert steg ble Akaikes og Schwarz' Bayesiske informasjonskriterier (AIC, BIC) sjekket for hvorvidt de indikerte en bedret tilpasning, samtidig som den reduserte modellen ble testet mot den fulle med en log-likelihood analyse (differansen mellom -2 log-likelihood,  $\chi^2$ -test).

Den reduserte modellen vi kom fram til for D5 var:

$$\log C_{D5} = a + b \cdot TL_{rel} + c \cdot Innsjø + e \cdot \text{År}[Innsjø]_{random}$$

Her er det en felles stigningskoeffisient for - eller respons - på relativt trofisk nivå, en effekt for innsjøene, samt at vi tillater at innsjøene responderer ulikt på faktoren år. Denne siste effekten har vi definert som en tilfeldig effekt. Denne modellen innebærer at D5 viser den samme trofiske magnifisering i innsjøenes pelagiske næringsnett, det vil si felles TMF og parallelle regresjonslinjer. Videre betyr det at vi lar regresjonene ha forskjellig skjæringspunkt med Y-aksen, noe som tillater ulik belastning av D5 og/eller forskjellig baselinje for  $\delta^{15}N_c$  (fast effekt av innsjø). Mellomårlige effekter som kan skyldes tilfeldige

variasjoner i tilførsler eller forskjeller introdusert på grunn av ulike analyselaboratorier fanges opp av den tilfeldige effekten hvor år er nøstet inn under innsjø. Den faste effekten av innsjø var imidlertid ikke statistisk signifikant, men det er gode teoretiske grunner til å la den stå (ulik belastning av D5, forskjellig baselinje for  $\delta^{15}N_c$ ). En ekskludering av den innvirket i liten grad på estimatet av TMF, men bidro i første rekke til å snevre inn dens konfidensgrenser.

Den reduserte modellen forklarte i alt 48 % av variansen i konsentrasjonene av D5 (log-transformert) og ga en TMF for begge sjøene på 2,34 (95% KI: 2,03-2,70). Det kunne ikke påvises noen signifikant forskjell mellom midlere D5-konsentrasjoner justert for forskjeller i  $\delta^{15}N$  for næringsnettene i Mjøsa og Randsfjorden (1600 vs. 1500 ng/g lipid,  $p = 0,8$ ), men en sammenlikning er ellers lite meningsfull da det ikke er gjort en baselinjustering for  $\delta^{15}N$ . Den reduserte modellen med dens faste effekter er vist Figur 5. mens resultatene fra den statistiske modelleringen i sin helhet er gitt i Vedlegg 3.

For D6 kom vi fram til følgende reduserte modell:

$$\log C_{D6} = a + b \cdot TL_{rel} + c \cdot Innsjø$$

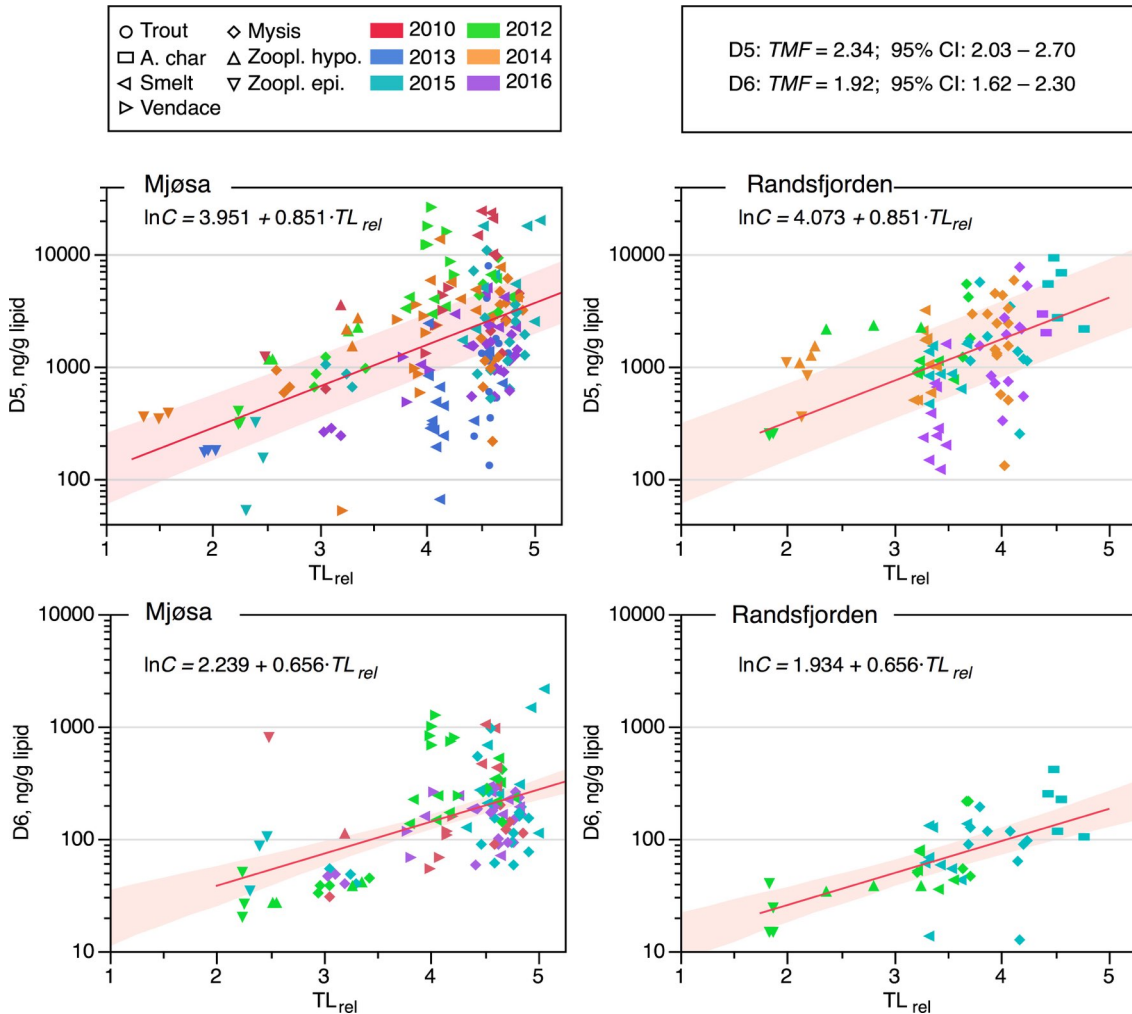
Modellen forklarte i alt 36 % av variansen i konsentrasjonene av D6 (log-transformert) og ga en TMF for begge sjøene på 1,92 (95% KI: 1,62-2,30). Det ble påvist en signifikant forskjell mellom midlere D6-konsentrasjoner justert for forskjeller i  $\delta^{15}N$  for næringsnettene i Mjøsa og Randsfjorden (140 vs. 90 ng/g lipid,  $p = 0,01$ ), men som for D5 er en sammenlikning lite meningsfull da det ikke er gjort en baselinjustering for  $\delta^{15}N$ . Den reduserte modellen med dens faste effekter er vist i Figur 5 mens resultatene fra den statistiske modelleringen i sin helhet er gitt i Vedlegg 2.

Det er publisert få undersøkelser av trofisk magnifisering av sykliske siloksaner, men for Lake Erie har Macgoldrick et al. (2014) rapportert at biomagnifisering av D4 og D5 synes å være svært følsom for hvilke organismegrupper som næringsnettets komponeres av. De påviste at TMF for D4 og D5 var  $>1$  for kun én av fem kombinasjoner av organismegrupper. TMF-estimer for PCB-180 var òg avhengig av kombinasjonen av organismegrupper, men de samsvarte ikke med funnet for cVMS-materialet. Forfatterne diskuterer hvorvidt forskjeller i miljøeksponering og/eller ulik lipid-partisjonering av PCB og cVMS kan ha bidratt til resultatene, uten å trekke noen entydig konklusjon.

I en studie fra kystområder i Nord-Kina (Jia et al., 2015) rapporteres det om trofisk magnifisering av D5, og med en TMF av omlag samme størrelse (1,77; 95 % KI: 1,41 - 2,24) som vi rapporterer fra Mjøsa og Randsfjorden. Som en referansesubstans brukte de her BDE-99, som biomagnifiserte som forventet med en TMF på 3,27 (95 % KI: 2,49 - 4,30).

En nylig publisert undersøkelse fra Tokyo-bukta kunne imidlertid ikke påvise biomagnifisering av hverken D4, D5 eller D6 i et næringsnett av fisk (Powell et al., 2017). For dette sterkt eutrofierte og forurensede estuariet viser forfatterne at alternative «bootstrappede» (en numerisk resamplings-teknikk) regresjoner indikerer trofisk fortykning av cVMS. De fleste artene som inngikk i undersøkelsen er imidlertid oceanodrome arter, det vi si at de ikke er stasjonære, men kan migrere lange avstander mellom hav- og kystområder, og mellom deres nærings-, gyte- og oppvekstområder. Dette er forfatterne oppmerksomme på, men tillegger det mindre vekt i artikkelen.

Disse tre ovennevnte undersøkelsene, sammen med våre fra Mjøsa og Randsfjorden (Borgå et al., 2012b; Borgå et al., 2013a), er etter hva vi vet de eneste empiriske studiene av trofisk magnifisering av cVMS i akvatiske økosystemer som er publisert i fagfelleverderte tidsskrifter.



Figur 5. Forholdet mellom cVMS-forbindelsene D5 og D6 (lipidnormalisert) og relativt trofisk nivå ( $TL_{rel}$ ) i organismer fra det pelagiske næringsnett i Mjøsa og Randsfjorden, fanget i ulike år. Regresjonslinjene med 95 % konfidensbånd mellom konsentrasjon ( $\log_e$ -transformert) og trofisk nivå er inntegnet. Regresjonene er basert på de faste effektene fra «mixed linear models» (se tekst). Konsentrasjoner under kvantifikasjons- eller deteksjonsgrensene (LOD/Q) er byttet ut med halve grensene.

#### 4.2.4 Samvariasjoner mellom cVMS, PCB, PBDE, Hg og trofisk nivå

Miljøgifter med liknende fysisk-kjemiske egenskaper kan forventes å vise et felles mønster for oppkonsentrering i økologiske næringsnett. Som for de foregående år har vi derfor også undersøkt samvariasjonen mellom cVMS-forbindelsene D5 og D6, PCB-153, BDE-47 og relativt trofisk nivå ( $TL_{rel}$ , basert på  $\delta^{15}N$ ) i Mjøsa og Randsfjorden for 2016 (Figur 6). PCB-153 og BDE-47 er stabile forbindelser, de er svært fettløselig og biomagnifiserer i stor grad. Vi bruker de her som referanser ved undersøkelsen av oppkonsentreringen av D5 og D6 i næringsnett. Vi har brukt  $\log$ -transformerte lipidnormaliserte konsentrasjoner i undersøkelsen av samvariasjonene og til beregning av trofisk magnifikasjonsfaktor ( $TMF$ ). Vi har kun sett på data fra Mjøsa og Randsfjorden, da konsentrasjonene av cVMS i fisk fra Femunden i hovedsak

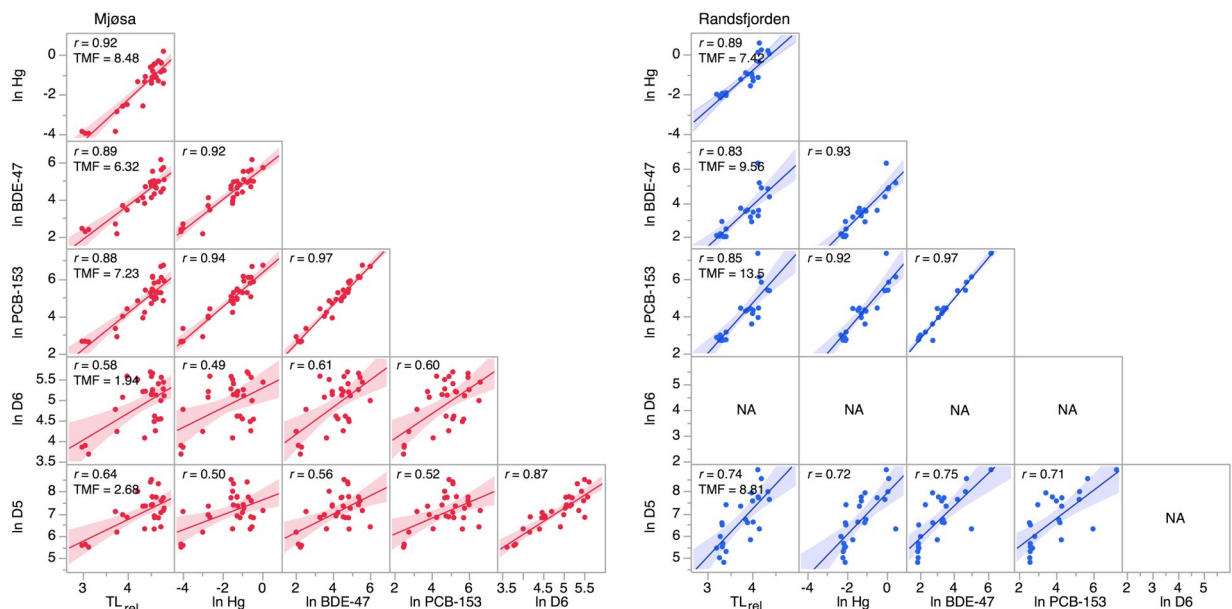
var under LOQ/D. For Randsfjorden måtte vi også utelate D6, da kun én av de 24 prøvene hadde en konsentrasjon over LOQ/D.

For D5 var det en signifikant og god til moderat samvariasjon med trofisk nivå ( $TL_{rel}$ ), med en korrelasjon (Pearsons  $r$ ) på 0,64 og 0,74 for henholdsvis Mjøsa og Randsfjorden, og en trofisk magnifikasjonsfaktor  $TMF$  på henholdsvis 2,7 og 8,8. Disse magnifikasjonsfaktorene må ikke brukes ukritisk, da de hovedsak er basert på fisk og ikke inkluderer primærkonsumentene (herbivort zooplankton) i næringsnettet.  $TMF$ -verdiene i foregående underkapittel er basert på et større utvalg organismer/trofiske nivå og flere år, og er derfor mer representative.

For D6 i Mjøsa var samvariasjonen med trofisk nivå ( $TL_{rel}$ ) mye lik som for D5, med en korrelasjon (Pearsons  $r$ ) på 0,55 og en trofisk magnifikasjonsfaktor  $TMF$  på 0,58. For Randsfjorden var nær samtlige konsentrasjoner av D6 under LOD/Q, og  $TMF$  er derfor ikke beregnet.

PCB-153, BDE-47 og Hg (kvikksølv) samvarierte også med trofisk nivå, med korrelasjonskoeffisienter i området 0,77-0,92. De biomagnifiserte i begge innsjøene, og  $TMF$  for disse forbindelsene var til dels vesentlig større enn for D5 og D6 (6,3 - 13,5). Vi må gjøre de samme reservasjoner mot bruken av disse  $TMF$ -verdiene som for D5 og D6.

D5 og D6 i prøvene viste en moderat til god samvariasjon med PCB-153, BDE-47 og Hg ( $r$ : 0,49 - 0,75). Dette er som forventet ut fra de foregående resultatene: de er alle forbindelser som biomagnifiserer kraftig og vil derfor også samvarierte i prøvene. Den sterke korrelasjon mellom PCB-153, BDE-47 og Hg ( $r$ : 0,92 - 0,97) viser at disse tre forbindelsene oppfører seg mye likt i næringsnettet, mens D5 og D6 avviker noe fra disse.



Figur 6. Spredningsplott og regresjoner for siloksanforbindelsene D5 og D6, BDE-47, PCB-153, kvikksølv og relativt trofisk nivå ( $TL_{rel}$ ) i fisk (muskel) og planktoniske krepser fra Mjøsa ( $n = 30$ ) og Randsfjorden ( $n = 24$ ), fanget i 2016. Konsentrasjonene for organiske miljøgifter oppgitt som  $\log_e$ -transformerte verdier på lipidvektbasis ( $\text{ng/g lipid}$ ), kvikksølv på våtvektsbasis. Konsentrasjoner under kvantifiseringsgrensen ( $<LOQ$ ) er byttet ut med halve grensen. For D6 fra Randsfjorden var nær samtlige verdier under LOQ, og relasjonene for denne kunne ikke beregnes.  $TMF$ : trofisk magnifikasjonsfaktor;  $r$ : korrelasjonskoeffisient.

## 4.3 Polyklorerte bifenyler, PCB

### 4.3.1 Nivåer av PCB i 2016

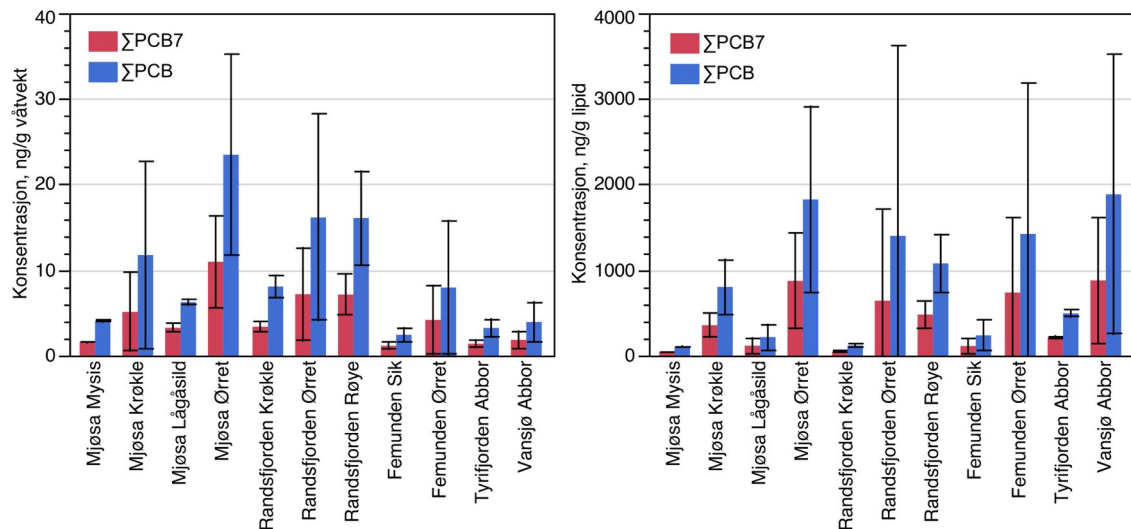
Det ble i 2016 analysert for PCB i muskelprøver av fisk, samt i Mysis fra Mjøsa. Midlere konsentrasjoner av  $\Sigma$ PCB7 (syv vanlig analyserte kongenere)<sup>6</sup> i fisk varierte i området 1,1 - 11,0 ng/g våtvekt, lavest i sik fra Femunden og høyest i ørret fra Mjøsa (Tabell 6, Figur 7). Justert for mengden lipid i prøvene varierte middelverdiene mellom 50-870 ng/g lipid. I gjennomsnitt utgjorde  $\Sigma$ PCB7 45-60 % av total mengde PCB i fisk.

Vannforskriftens EQS-verdi for  $\Sigma$ PCB7 i biota er 0,6 ng/g våtvekt, i samtlige sjøer var middelverdien av fiskeprøvene høyere enn denne. Totalt overskred 95 % av fiskeprøvene EQS-verdien.

Tabell 6. Midlere konsentrasjon av polyklorerte bifenyler (PCB) i fisk (muskel) og Mysis, fanget i 2016. Konsentrasjonene er gitt på våtvekt- og lipidvektbasis.  $\Sigma$ PCB7: syv vanlige kongenere, se teksten,  $\Sigma$ PCB: total PCB. N: antall,  $\bar{x}$ : middelverdi, SD: standard avvik.

2016		N	$\Sigma$ PCB7, ng/g v.v.		$\Sigma$ PCB ng/g v.v.		$\Sigma$ PCB7 ng/g lipid		$\Sigma$ PCB ng/g lipid	
Lokaliter	Art		$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD
Mjøsa	Ørret	15	11,0	5,3	23,5	11,7	870	550	1800	1100
	Krøkle	9	5,1	4,5	11,7	10,9	360	140	800	320
	Lågåsild	3	3,2	0,4	6,2	0,3	120	88	220	150
	Mysis	3	1,5	0,0	4,0	0,1	40	1	100	3
Randsfjorden	Ørret	15	7,2	5,4	16,1	12,0	640	1100	1400	2200
	Røye	5	7,1	2,3	16,1	5,5	480	150	1100	340
	Krøkle	10	3,4	0,6	8,1	1,3	50	7	120	17
Femunden	Ørret	15	4,2	4,0	7,9	7,8	740	870	1400	1800
	Sik	15	1,1	0,4	2,4	0,8	110	85	240	170
Tyrifjorden	Abbor	5	1,4	0,4	3,2	1,0	210	16	490	40
Vansjø	Abbor	5	1,8	1,0	3,9	2,3	870	730	1900	1600

<sup>6</sup>  $\Sigma$ PCB7: sum av PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 og -180



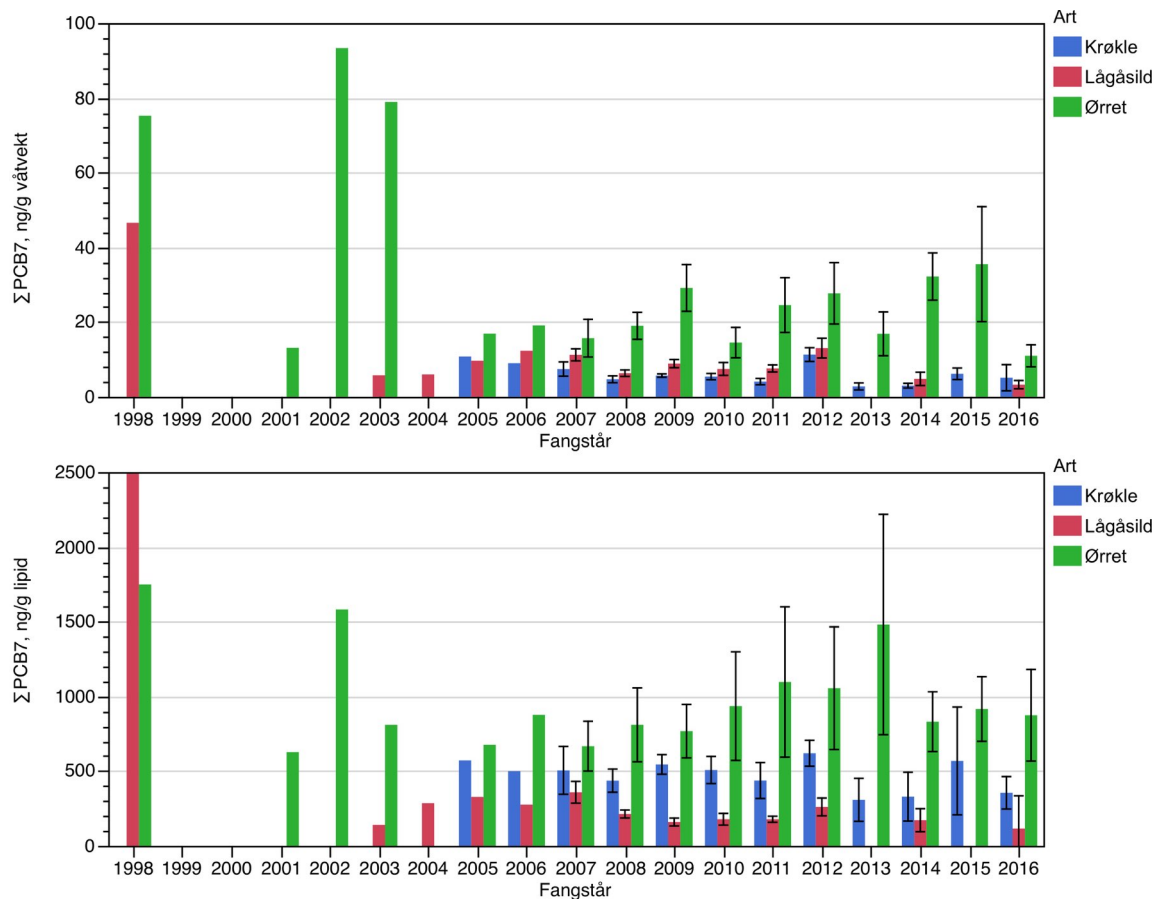
Figur 7. Midlere konsentrasjon (med standard avvik) av polyklorerte bifenyler (PCB) i fisk (muskel) og zooplankton, fanget i 2016. Konsentrasjonene er oppgitt som våtvekt (v.v.) og lipidvekt.  $\Sigma$ PCB7: syv vanlige kongenere,  $\Sigma$ PCB: total PCB.

#### 4.3.2 Historisk utvikling av PCB-nivåene i fisk

Vi har årlige analyser av PCB i ørret fra Mjøsa for perioden 2005-2016. Midlere konsentrasjoner av  $\Sigma$ PCB7 varierte usystematisk i området 11-35 ng/g våtvekt, med det høyeste og laveste nivå henholdsvis i 2015 og 2016 (Figur 8). Justerer vi for mengden lipid i prøvene finner vi imidlertid at konsentrasjonene varierer usystematisk i området 700-1500 ng/g lipid.

Videre har vi noen sporadiske prøver fra perioden 1998-2003 hvor midlere konsentrasjoner av  $\Sigma$ PCB7 var i området 13 -75 ng/g våtvekt (630-1750 ng/g lipid). For to av årene, 2002 (n=3) og 2003 (n=3), var prøvene basert på til dels svært store individer (middelvekt:  $6,6 \pm 1,3$  kg og  $10,3 \pm 2,1$  kg) sammenliknet med de øvrige årene ( $1,9$ - $5,3$  kg). Resultatene tyder på at nivåene har sunket siden 1998, men vi kan ikke spore noen signifikant trend etter 2003 (Kendall  $\tau = 0,38$ ;  $p = 0,08$ ).

For lågåsild har vi det samme variasjonsmønsteret i  $\Sigma$ PCB7 som for ørret, med et tydelig forhøyet i nivå i 1998 (46 ng/g våtvekt) sammenliknet med perioden 2003-2016 (3-13 ng/g våtvekt), For perioden 2003-2016 var det en ingen signifikant trend (Kendall  $\tau = -0,3$ ;  $p = 0,13$ ). For krøkle har vi data fra perioden 2005-2016. Variasjonsområdet for middelverdiene var 3-11 ng/g våtvekt, og heller ikke her kan vi se noen systematisk trend (Kendall  $\tau = -0,21$ ;  $p = 0,34$ ).

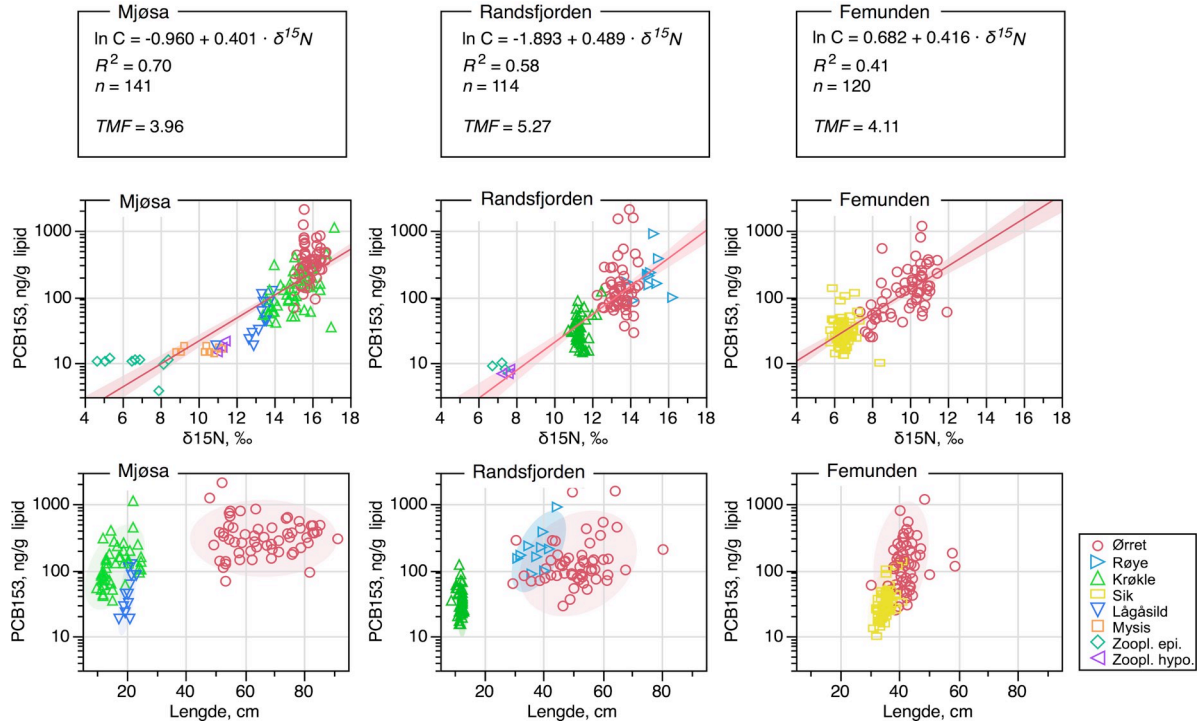


Figur 8. Konsentrasjoner av polyklorerte bifenyler ( $\Sigma$ PCB7) i muskelprøver av fisk fanget i Mjøsa i perioden 1998-2016. Øvre figur viser nivåene på våtvektsbasis, nedre figur viser nivåene på lipidvektsbasis. Konsentrasjonene er resultater fra enkelte blandprøver (1998 - 2006) eller gjennomsnitt av individuelle prøver (2007 - 2015). Data fra før 2013 er fra Fjeld et al. (2013).

#### 4.3.3 Trofisk magnifisering av PCB

PCB viste trofisk magnifisering (TMF >1) i alle de tre hovedsjøene, noe vi har vist med separate regresjoner av lipidnormaliserte konsentrasjoner PCB-153 på  $\delta^{15}N$  (Figur 19). Vi har her benyttet totalmaterialet fra perioden 2013-2016. TMF-verdiene i Mjøsa og Femunden var forholdsvis like, i området 3,96-5,27, på tross at vi mangler zooplankton i analyse materialet fra Femunden.

Innen hver bestand av fisk var det en tendens til at de lipidnormaliserte konsentrasjonene av PCB-153 korrelerte positivt med fiskens lengde ( $r$ : 0,25-0,57), med unntak for ørret fra Mjøsa og krøkle fra Randsfjorden. Den positive korrelasjonen kan avspeile at det i disse bestandene skjer en endring av diettens sammensetning med fiskens størrelse, slik som for krøkle fra Mjøsa hvor de store individene blir kannibalistiske og for ørret fra Randsfjorden og Femunden som i større grad blir fiskespisere.



Figur 9. Konsentrasjonen av PCB-153 (lipidnormalisert) i fisk (muskel) og Mysis i de tre hovedsjøene, fanget i 2013-2016, plottet mot  $\delta^{15}N$  og fiskelengde. Regresjonslinjer og 90 % konfidensellipser for de ulike innsjøene er inntegnet. I de øvre panelene er regresjonslikningene og trofisk magnifikasjonsfaktor (TMF) oppgitt.



## 4.4 Perfluorerte alkylforbindelser, PFAS

### 4.4.1 Nivåer av PFAS i 2016

Det ble analysert for perfluorerte alkylforbindelsene (PFAS) i prøver av zooplankton, Mysis og fisk. For fisk ble det som i 2014 og 2015 valgt å bruke lever som hovedmatriks, da nivåene i muskel ofte er under kvantifikasjonsgrensene. PFAS har vist seg å akkumulere i blod og blodfylte organer som lever og nyre, samt i galle, da de særlig binder seg til serum-albumin og har en struktur og polaritet som likner gallesalter (Lau et al. 2007; Stahl et al. 2011; Ng and Hungerbühler 2013). For å kunne sammenlikne med tidligere data ble det i tillegg til leverprøvene valgt å analysere et mindre antall muskelprøver, satt sammen som blandprøver fra de samme individene det ble tatt leverprøver av.

I leverprøvene var 50 % av analyseresultatene over kvantifikasjonsgrensen i åtte av de 30 analyserte PFAS-forbindelsene (tabell 8). Dette var de langkjedede perfluorerte karboksylsyrene (PFCA; C10 -C15), PFOS (perfluoroktansulfonat) og PFOSA (perfluoroktansulfonamid). Hos de tre PFCA-forbindelsene med C6-C9 kjedelengde var 17-33 % av konsentrasjonene  $\geq$ LOQ. For de øvrige forbindelsene var andelen kvantifiserbare prøver i hovedsak svært lave (0 - 9 %).

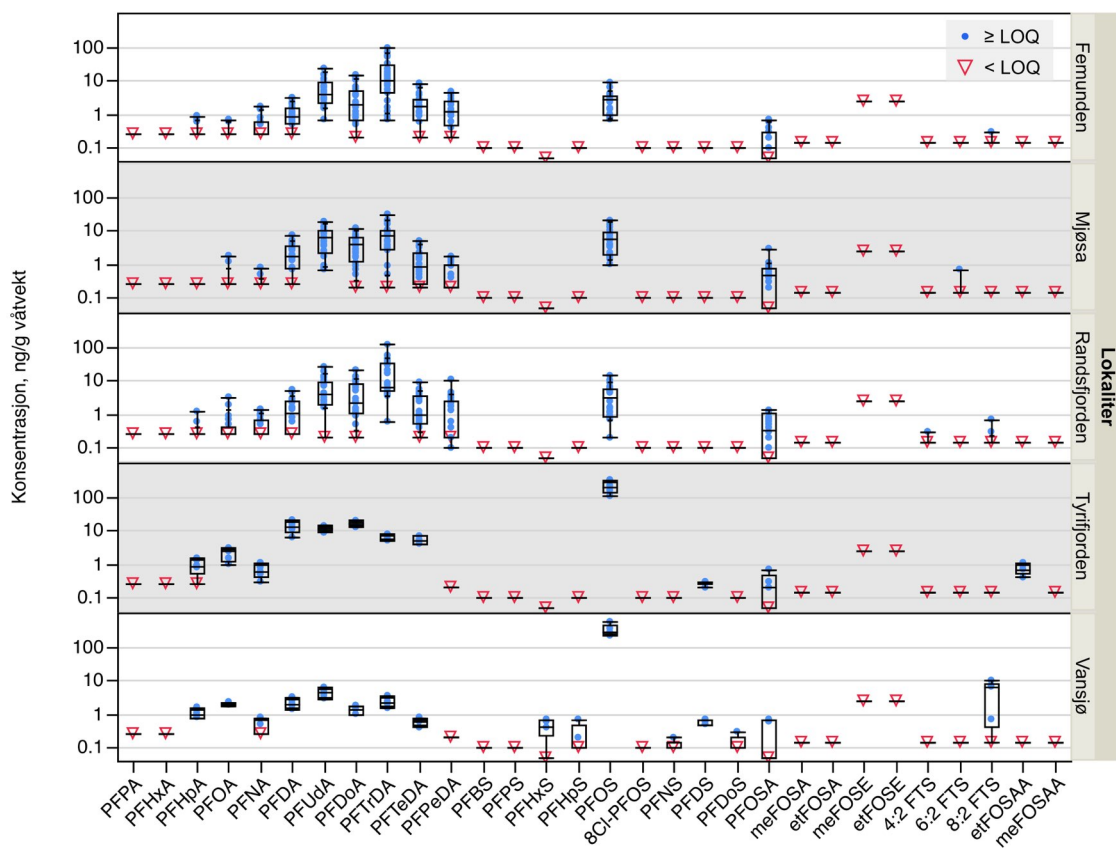
I muskelprøvene var det kun PFOS og de langkjedede perfluorerte karboksylsyrene PFTTrDA og PFUDA hvor det ble påvist kvantifiserbare konsentrasjoner, henholdsvis i 87, 73 og 40 % av prøvene.

I prøvene av Mysis fra Mjøsa (n = 3) var praktisk talt samtlige analyser av PFAS under LOQ (0,1 -0,5 ng/g), med unntak av PFOS som hvor konsentrasjonene var lik grensen (0,1 ng/g).

Tabell 7. Konsentrasjoner av PFAS (ng/g våtvekt, gitt som median, middelerverdier m. standardavvik ( $\bar{x}$ , SD) i fisk (muskel og lever), innsamlet i 2016. Analyseresultater under kvantifikasjonsgrensen (LOQ) er byttet ut med halve grensen. Oransje fargede celler indikerer at mer enn 50 % av målingene er over LOQ/D. LOQ og andelen (%) prøver større enn disse er òg gitt.

PFAS	LOQ ng/g	Lever (n = 82)				Muskel (n = 15)			
		$\geq$ LOQ, %	Median	$\bar{x}$	SD	$\geq$ LOQ, %	Median	$\bar{x}$	SD
PFPA	0,5	0	0,3	0,3	0,0	0	0,3	0,3	0,0
PFHxA	0,5	0	0,3	0,3	0,0	0	0,3	0,3	0,0
PFHxDA	0,5	17	0,3	0,4	0,3	0	0,3	0,3	0,0
PFOA	0,5	26	0,3	0,6	0,7	0	0,3	0,3	0,0
PFNA	0,5	33	0,3	0,4	0,3	0	0,3	0,3	0,0
PFDA	0,5	77	1,5	2,3	3,3	0	0,3	0,3	0,0
PFUDA	0,4	99	4,8	6,9	5,6	40	0,2	0,4	0,4
PFDoA	0,4	90	2,4	4,7	5,0	7	0,2	0,2	0,1
PFTTrDA	0,4	99	7,0	15,2	20,9	73	0,5	0,7	0,6
PFTeDA	0,4	84	1,2	2,1	2,1	7	0,2	0,2	0,0
PFPeDA	0,4	51	0,2	1,1	1,6	0	0,2	0,2	0,0
PFBS	0,2	0	0,1	0,1	0,0	0	0,1	0,1	0,0
PFPS	0,2	0	0,1	0,1	0,0	0	0,1	0,1	0,0
PFHxS	0,1	5	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,0
PFHpS	0,2	2	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,0

PFAS	LOQ ng/g	Lever (n = 82)				Muskel (n = 15)			
		≥ LOQ, %	Median	$\bar{x}$	SD	≥ LOQ, %	Median	$\bar{x}$	SD
PFOS	0,1	100	4,0	35,8	94,3	87	0,2	0,2	0,2
8Cl-PFOS	0,2	0	0,1	0,1	0,0	0	0,1	0,1	0,0
PFNS	0,2	1	0,1	0,1	0,0	0	0,1	0,1	0,0
PFDS	0,2	12	0,1	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,0
PFDoS	0,2	1	0,1	0,1	0,0	0	0,1	0,1	0,0
PFOSA	0,1	62	0,2	0,4	0,5	0	0,1	0,1	0,0
meFOSA	0,3	0	0,2	0,2	0,0	0	0,2	0,1	0,0
etFOSA	0,3	0	0,2	0,2	0,0	0	0,2	0,1	0,0
meFOSE	5,0	0	2,5	2,5	0,0	0	2,5	2,5	0,0
etFOSE	5,0	0	2,5	2,5	0,0	0	2,5	2,5	0,0
4:2 FTS	0,3	1	0,2	0,2	0,0	0	0,2	0,1	0,0
6:2 FTS	0,3	1	0,2	0,2	0,1	0	0,2	0,1	0,0
8:2 FTS	0,3	9	0,2	0,4	1,5	0	0,2	0,1	0,0
etFOSAA	0,3	6	0,2	0,2	0,2	0	0,2	0,1	0,0
meFOSAA	0,3	0	0,2	0,2	0,0	0	0,2	0,1	0,0



Figur 10. Fordelinger (box-plot) av PFAS-konsentrasjoner i leverprøver av fisk fra de undersøkte innsjøene i 2016. Analyseresultater under kvantifikasjonsgrensen (røde trekanter) er byttet ut med halve grensen.

De gjennomsnittlige konsentrasjonene av de syv vanligst forekommende PFAS-forbindelsene, er presentert i Tabell 8 og Figur 11. For disse var 62 - 100 % av analyseresultatene i lever

større enn LOQ, For Mysis var samtlige PFAS-forbindelser, med unntak av PFOS, under kvantifiseringsgrensen. I de tre hovedsjøene økte nivået av de ulike kvantifiserbare PFAS-forbindelsene oppover i næringskjeden, og var generelt høyest hos ørret (Tabell 8). Midlere konsentrasjoner av sum PFAS i lever var i området 9,2-77,7 ng/g våtvekt, lavest for lågåsild i Mjøsa og høyest for ørret fra Randsfjorden og Femunden. I et utvalg muskelprøver var midlere konsentrasjoner i området 7,5 -8,0 ng/g våtvekt (ørret fra de tre hovedsjøene, samt krøkle fra Randsfjorden og sik fra Femunden).

Forbindelsen PFTTrDA (C13-perfluorert karboksylsyre), hadde gjennomgående størst konsentrasjon, og hos ørret var middelverdiene i leverprøvene i området 12-35 ng/g våtvekt. Dette utgjorde 24-53 % av totalkonsentrasjonen av PFAS. For ørret ble de høyeste konsentrasjonene av PFTTrDA funnet i Randsfjorden og Femunden (nær identiske nivåer: 35-36 ng/g våtvekt) og de laveste i Mjøsa (12 ng/g våtvekt), Dette kan muligens ha sammenheng med at ørreten i Randsfjorden og Femunden er mer knyttet til et terrestrisk næringsnett (overflateinsekter er her en aktuell byttedyrgruppe), slik som antydnet i kapittel 4.1. Det er kjent at den respiratoriske utskillelsen av de mer vannløselige og anioniske PFAS-forbindelsene er mindre effektiv hos terrestriske organismer (som insekter) enn hos akvatiske organismer (Kelly et al. 2009).

For de andre vanlig forekommende langkjedede perfluorerte karboksylsyrene (PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA og PFPeDA) var middel-konsentrasjonene i leverprøvene fra ørret i området 1-11 ng/g våtvekt, høyest for PFUnDA og lavest for PFDA eller PFPeDA.

For de perfluorerte karboksylsyrene (PFCA) i fisk finner vi at de oddetalls-kjedede C11- og C13-forbindelsene foreligger i høyere konsentrasjoner enn den neste lavere liketalls-kjeden, noe som også ble påvist i undersøkelsen fra 2014 og 2015. Det betyr følgende parvise rangering av konsentrasjoner: PFUnDA > PFDA, PFTTrDA > PFDoDA. Årsaken til dette fenomenet antas å være at flyktige fluortelomer-alkoholer (FTOH) i atmosfæren er en viktig forløper for disse forbindelsene. FTOH produseres kun som liketalls-kjeder (n:2 FTOH, med n fluorete karbonatomer og to hydrogenerte karbonatomer). I atmosfæren oksideres de til PFCA, med en like stor andel av henholdsvis liketalls- (n) og oddetalls- (n-1) kjeder (Ellis et al. 2004). Eksempelvis vil 10:2 FTOH brytes ned til PFUnDa og PFDA. I likhet med Bossi et al. (2015) anser vi at forekomsten av både odde- og liketalls telomerer er i tråd med hypotesen til Martin et al. (2004) om at atmosfærisk langtransport av flyktige forløpere er en viktig kilde til PFAS i avsidesliggende områder. Da de lengre liketalls-kjedene av PFCA biomagnifiserer mer effektivt enn de kortere oddetalls-kjedene, vil de finnes i større konsentrasjoner i organismene (Martin et al. 2004).

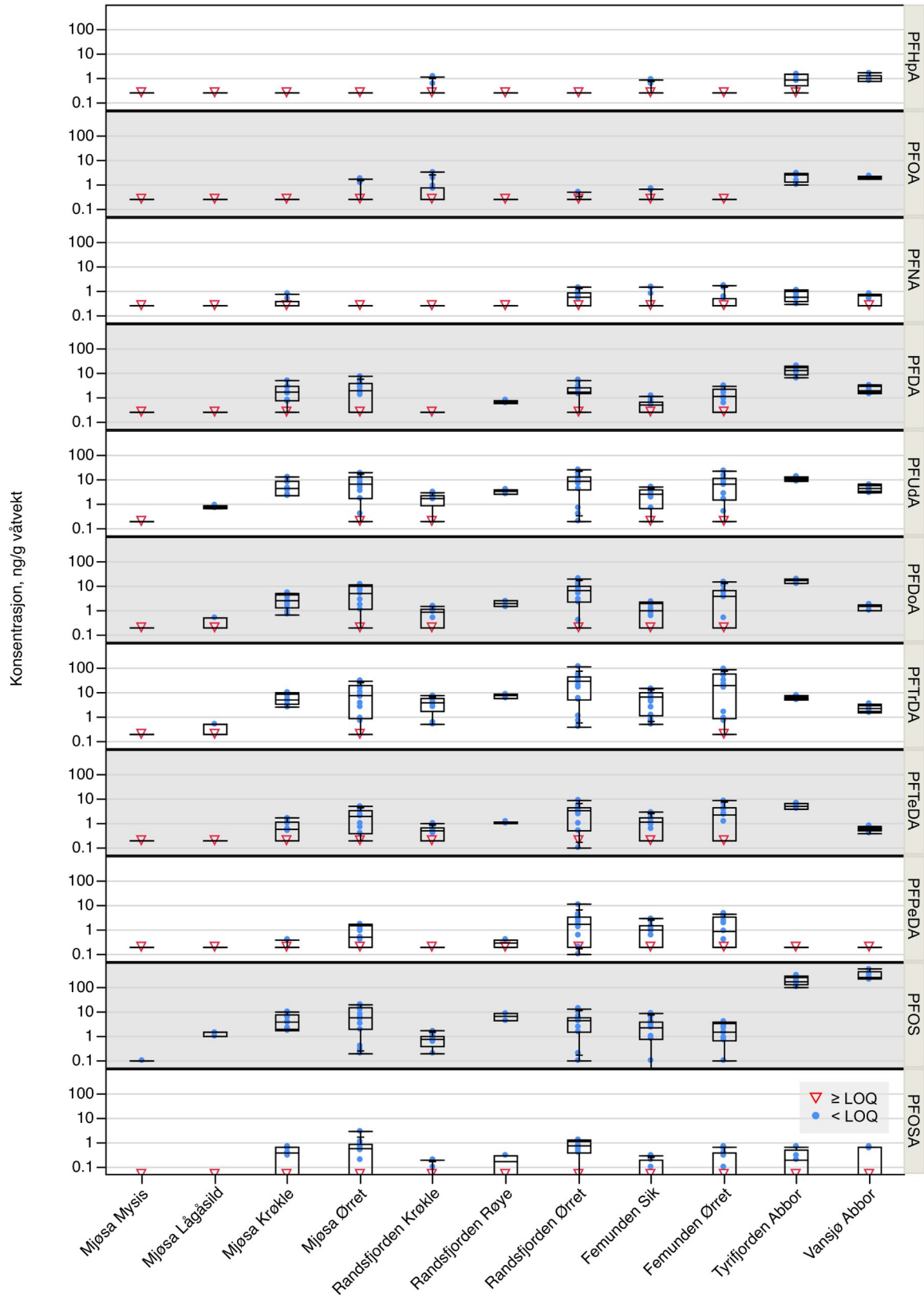
Midlere konsentrasjoner av PFOS i leverprøver av fisk i de tre hovedsjøene, lå i området 0,9-10 ng/g våtvekt, med de høyeste nivåene i ørret og i Mjøsa. I Tyrifjorden og Vansjø var imidlertid nivåene av PFOS i abbor betydelig forhøyet med middelkonsentrasjoner i lever på henholdsvis 194 og 329 ng/g våtvekt, noe som utgjør 76 og 92 % av total mengde PFAS i prøvene. Til sammenlikning var andelen PFOS i leverprøvene av ørret fra de tre hovedsjøene omlag 3-19 %. For Vansjø er det kjent at bruk av brannslukkeskum med PFOS ved Rygge flyplass har ført til omfattende forurensinger av grunn, resipient og fisk (Forsvarsbygg Futura 2014, 2016). Det rapporteres om konsentrasjoner av PFOS i filet av fisk i området 5,2 - 73 ng/g våtvekt, med de høyeste konsentrasjonene nær området hvor vi har hentet fisk fra. For Tyrifjorden er vi ikke kjent med lokale forurensningskilder.

Vannforskriftens EQS-verdi for PFOS og PFOA i biota er henholdsvis 9,1 og 91 ng/g våtvekt og ingen av de analyserte muskelprøvene overskred disse. For Tyrifjorden og Vansjø ble det imidlertid kun analysert i lever, men antar vi at konsentrasjonen av PFOS i muskel er omlag 5 % av den i lever (se neste kapittel) vil estimert gjennomsnitt i muskel være henholdsvis 10 og 16 ng/g våtvekt, det vil si like over EQS-verdien.

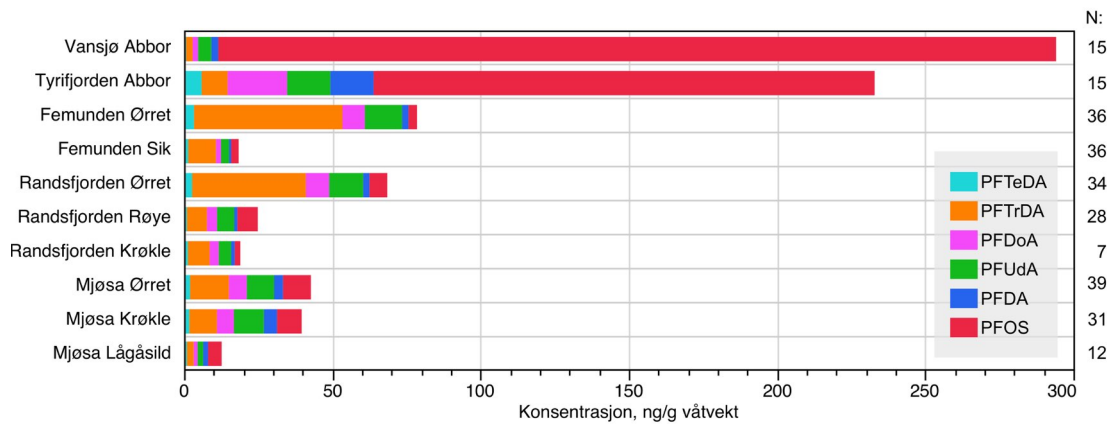
Tabell 8. Konsentrasjoner av utvalgte PFAS-forbindelse, gitt som middelverdier m. standardavvik ( $\bar{x}$ , SD, ng/g våtvekt) i fisk og Mysis, innsamlet i 2016. Analyseresultater under kvantifikasjonsgrensen er byttet ut med halve grensen. I fisk er det analysert i muskel og lever.

Lokaliter	Art	Vevstype	n	Statistikk	PFPeDA	PFTeDA	PFTDA	PFOa	PFUDA	PFDA	PFOS	Andre	Sum	
Mjøsa	Ørret	Lever	12	$\bar{x}$	0,9	2,3	12,1	6,3	9,5	3,0	10,0	6,8	50,9	
				SD	0,6	1,5	8,7	3,5	5,4	2,0	6,5	0,8	28,2	
		Muskel	3	$\bar{x}$	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	5,8	7,5
				SD	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,5
	Krøkle	Lever	9	$\bar{x}$	0,2	0,7	5,7	2,8	5,8	2,0	4,8	6,2	28,2	
				SD	0,1	0,5	2,7	1,6	3,6	1,5	2,9	0,4	13,1	
	Lågåsild	Lever	3	$\bar{x}$	0,2	0,2	0,4	0,3	0,8	0,3	1,3	5,8	9,2	
				SD	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	0,2	0,0	0,5	
	Mysis	Helkropp	3	$\bar{x}$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	5,8	7,1
				SD	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Randsfjorden	Ørret	Lever	12	$\bar{x}$	2,8	3,7	36,3	8,4	11,0	2,5	5,7	7,2	77,7	
				SD	2,9	2,2	29,1	4,9	6,1	1,2	3,3	0,7	49,3	
		Muskel	3	$\bar{x}$	0,2	0,2	0,7	0,3	0,4	0,3	0,2	5,8	8,0	
				SD	0,0	0,1	0,4	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	0,8	
	Røye	Lever	2	$\bar{x}$	0,3	1,1	7,2	1,9	3,3	0,7	6,4	5,9	26,7	
				SD	0,1	0,1	1,8	0,7	1,0	0,1	3,0	0,2	6,8	
	Krøkle	Lever	10	$\bar{x}$	0,2	0,6	4,6	0,9	1,9	0,3	0,9	6,5	15,8	
				SD	0,0	0,3	1,8	0,5	0,7	0,0	0,4	1,3	3,7	
		Muskel	3	$\bar{x}$	0,2	0,2	1,2	0,2	0,7	0,3	0,3	5,8	8,8	
				SD	0,0	0,0	1,2	0,0	0,8	0,0	0,2	0,0	2,3	
Femunden	Ørret	Lever	12	$\bar{x}$	2,1	3,2	35,2	5,6	10,0	1,6	2,3	6,3	66,2	
				SD	1,8	2,7	30,4	4,7	7,2	0,9	1,2	0,5	48,2	
		Muskel	3	$\bar{x}$	0,2	0,2	0,7	0,2	0,3	0,3	0,1	5,8	7,7	
				SD	0,0	0,0	0,8	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	1,0	
	Sik	Lever	12	$\bar{x}$	1,2	1,4	7,8	1,3	3,0	0,6	3,2	6,3	24,7	
				SD	0,8	0,8	4,0	0,8	1,2	0,3	2,4	0,5	8,5	
		Muskel	3	$\bar{x}$	0,2	0,2	0,7	0,2	0,2	0,3	0,1	5,8	7,5	
				SD	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Tyrifjorden	Abbor	Lever	5	$\bar{x}$	0,2	5,3	5,9	16,4	11,6	13,0	194	9,7	255	
				SD	0,0	1,4	1,2	2,9	2,0	5,2	79	1,1	84	
Vansjø	Abbor	Lever	5	$\bar{x}$	0,2	0,6	2,3	1,4	4,4	2,2	329	14,5	354	
				SD	0,0	0,1	0,7	0,4	1,3	0,7	132	5,0	137	

Det har blitt analysert PFAS i lever siden 2013, og i Figur 12 har vi vist de midlere konsentrasjonene av mengdemessig betydningsfulle PFAS-forbindelsene i totalmaterialet av leverprøver. Figuren demonstrerer hvor dominerende de langkjedede PFCA-forbindelsene er i forhold til PFOS, med unntak for Vansjø og Tyrifjorden hvor det er tydelig at lokale utslipp av PFOS har ført til svært forhøyede verdier hos abbor. Sammensetningen av PFAS i prøvene fra Tyrifjorden avviker imidlertid noe fra Vansjø-prøvene, ved at nivåene av langkjedede PFCA er vesentlig større i Tyrifjorden enn i Vansjø.



Figur 11. Fordelinger (box-plot) av PFAS-konsentrasjoner i leverprøver av fisk og i Mysis fra de undersøkte innsjøene i 2016. Analyseresultater under kvantifikasjonsgrensen (røde trekanter) er byttet ut med halve grensen.



Figur 12. Midlere konsentrasjoner av de dominerende PFAS-forbindelsene i fisk (lever) i de undersøkte innsjøene i 2014-2016. Antallet prøver (N) er gitt til høyre for figuren. Analyseresultater under kvantifikasjonsgrensen er byttet ut med halve grensen.

#### 4.4.2 Konsentrasjoner av PFAS i muskel vs. lever

Fra og med 2014 ble det valgt å analysere PFAS i lever av fisk framfor i muskel (Fjeld et al. 2013, 2014, 2015). Grunnen til denne endringen var at nivåene i muskel vanligvis har vært lave og ofte under kvantifikasjonsgrensene. Lever, galle og blod er gode alternativer da konsentrasjonene her oftest er høyere på grunn av bindinger til proteiner i blod og til galledalter (Lau et al. 2007; Stahl et al. 2011; Naile et al. 2013; Ng and Hungerbühler 2013).

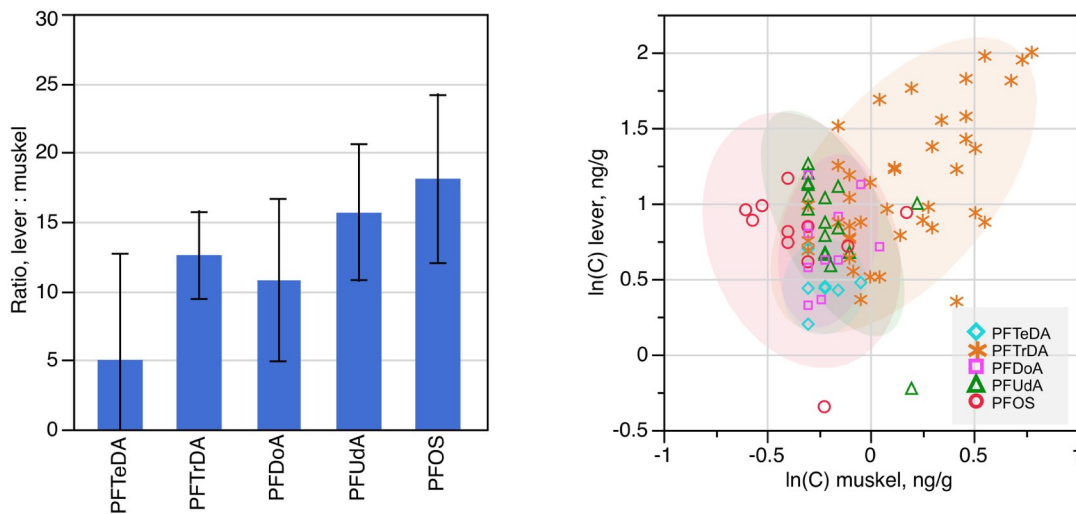
Undersøkelsene i 2016 hadde derfor lever som hovedmatriks for analyser av PFAS. Det ble kun analysert på et mindre antall blandprøver av muskel ( $n = 15$ ) for å kunne kartlegge forholdet mellom nivåene i lever og muskel, samt for å kunne sammenlikne nivåene mot tidligere resultater. Til blandprøvene av muskel ble det brukt samme individer som det ble tatt individuelle leverprøver fra.

I det følgende har vi benyttet totalmaterialet fra 2014-2016 til å sammenlikne nivåene i lever mot muskel (Tabell 9, Figur 13). Vi har kun brukt analyseresultater over LOQ, og har derfor fokusert på PFOS og fire langkjedede PFCA (C11-C14). Konsentrasjonene i lever var til dels betydelig høyere enn i muskel: for PFOS var gjennomsnittsnivåene i lever 18 ganger høyere enn i muskel, for de langkjedede PFCA-forbindelsene var forholdstallet i området 5-15. Det var imidlertid en stor variabilitet innen hver gruppe (brede konfidensintervaller) og parvise sammenlikninger (Tukey HSD-test) kunne ikke påvise noen signifikante forskjeller mellom forholdstallene.

Sammenhengen mellom nivåene i lever og muskelprøvene varierte for de ulike forbindelsene: kun for PFTrDA var det en signifikant positiv korrelasjon ( $r = 0,58$ ,  $p < 0,001$ ). For PFUdA fant vi en negativ korrelasjon ( $-0,60$ ,  $p = 0,01$ ), mens for de øvrige var det ingen signifikant sammenheng. Vi vil imidlertid påpeke at ved så vidt lave nivåer som påvises i muskelprøvene (mange var like over LOQ og er derfor beheftet med en ikke ubetydelig analyseusikkerhet) er det vanskelig å etablere pålitelige relasjoner mellom konsentrasjonene i lever og muskel. Bossi et al. (2015) viser at konsentrasjonen av ulike PFAS i røye (*Salvelinus alpinus*) fra Grønland og Svalbard er 10 ganger høyere eller mer i lever enn i muskel. For beregning av muskelverdier i abbor fra Tyrifjorden og Vansjø (se forrige kapittel) har vi imidlertid satt at muskelkonsentrasjonen er 5 % av leverkonsentrasjonen.

Tabell 9. Forholdet (ratio) mellom PFAS-konsentrasjoner i lever- og i muskelprøver av fisk fanget i Mjøsa, Randsfjorden og Femunden 2015. Korrelasjonene ( $r$ ) og signifikansnivået ( $p$ ) er øg gitt.

forbindelse	n	ratio, gjennomsnitt	ratio, SD	$r$	$p$
PFOS	11	18,1	13,0	-0,22	0,51
PFUnA	17	15,6	10,4	-0,60	0,01
PFDoA	12	10,8	7,4	0,23	0,48
PFTTrDA	41	12,6	10,6	0,57	<0,001
PFTeDA	7	5,0	2,4	0,06	0,90



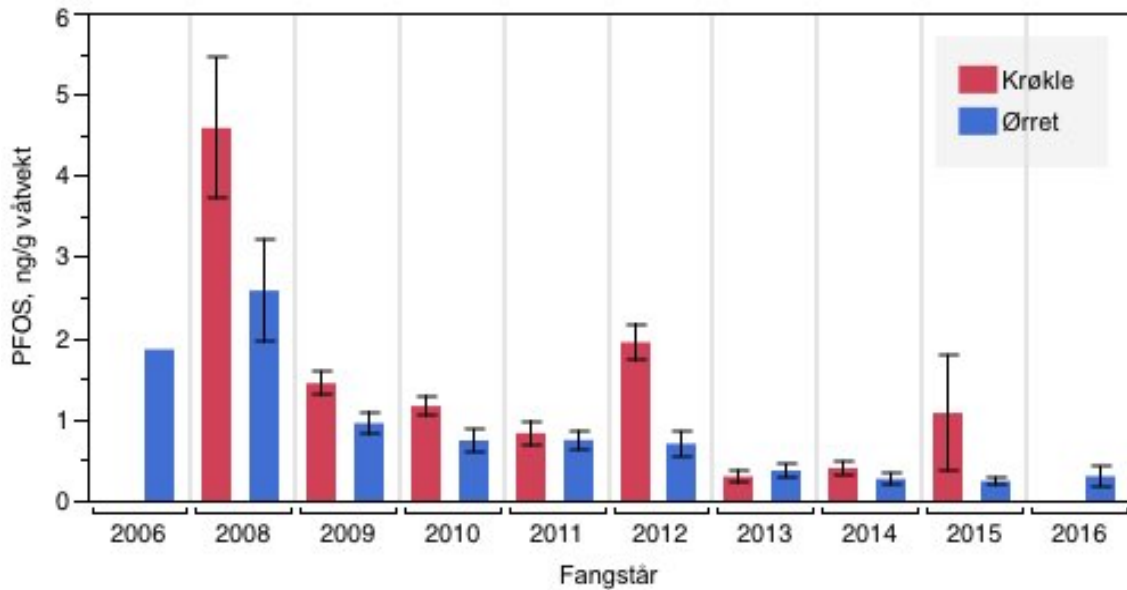
Figur 13. Forholdet mellom utvalgte PFAS-forbindelser i lever- og i muskelprøver av fisk fanget i Mjøsa, Randsfjorden og Femunden 2014-2016. Venstre figur viser midlere forhold (ratio, m 95 % konfidensintervall) mellom de to prøvetypene, beregnet ut fra de samme individene. Høyre figur viser et spredningsplot (m. 90 % konfidensellipser) mellom konsentrasjoner ( $\log_e$ -transformert) i lever- og muskelprøver. Resultatene fra muskel er basert på blandprøver, resultatene fra lever er gjennomsnitt av de korresponderende individuelle prøvene. Kun analyseresultater større enn kvantifikasjonsgrensene (>LOQ) er inkludert.

#### 4.4.3 Tidstrend av PFAS i Mjøsa

For Mjøsa har det vært analysert for PFAS i fisk siden 2006 (Fjeld et al. 2013), og vi finner at konsentrasjonen av PFOS har vært i tilbakegang siden 2008 og fram til 2016 (Figur 14). For ørret er konsentrasjonen i muskelvev i denne perioden redusert fra omlag 0,9 til 0,3 ng/g våtvekt, og en trendanalyse påvise en signifikant avtagende trend (Kendall  $\tau = -0,82$ ,  $p = 0,0009$ ). For krøkle er konsentrasjonen redusert fra omlag 4,3 ng/g i 2006 og til 1,1 ng/g i 2015 (ingen nye prøver i 2016), men verdiene her viste ingen helt monotont avtagende trend (Kendall  $\tau = -0,50$ ,  $p = 0,08$ ).

Konsentrasjonen av PFOS i muskelprøver av fisk fra Mjøsa er innenfor variasjonsbredden rapportert i tidligere undersøkelser fra ferskvannsforkomster uten kjente store punktutslipp. I en screeningundersøkelse fra 2004 var konsentrasjonene av PFOS i muskel fra ulike arter

ferskvannsfisk <0,002 - 3,99 ng/g våtvekt (Fjeld et al. 2005). I en regional undersøkelse fra Sør-Norge i 2008 (Fjeld et al. 2008) ble det rapportert om konsentrasjoner av PFOS i muskel av ørret i området 0,3 - 17,4 ng/g våtvekt (median: 1 ng/g våtvekt) og konsentrasjoner av PFUnDA i området <0,45 - 7,6 ng/g (median 1,1 ng/g våtvekt). Konsentrasjonene i de undersøkte storørretbestandene er også lave sammenliknet med nivåene i muskel fra fiskespisende kanadarøye (*Salvelinus namaycush*) i Ontariosjøen (Nord-Amerika). Her har konsentrasjonene i perioden 1997-2010 variert i området 44-109 ng/g våtvekt (Environment Canada, 2013).

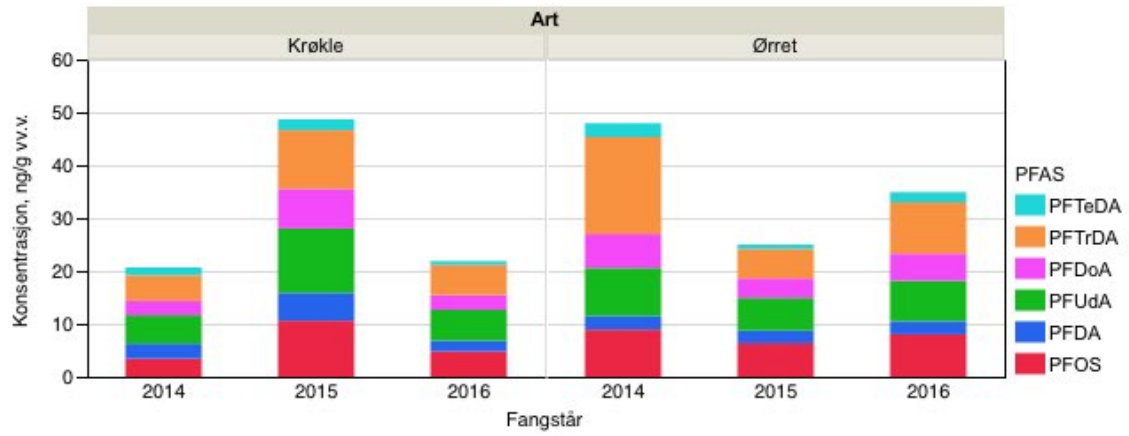


Figur 14. Midlere konsentrasjon av PFOS i muskel av krøkle og ørret fanget i Mjøsa i perioden 2006 -2016. Konsentrasjoner under kvantifiseringsgrensen er byttet ut med halve grensen.

I vannforekomster i nærheten av norske flyplasser, hvor det i brannøvelser har vært benyttet slukningsmidler med PFAS, er det kjent at biota kan ha svært forhøyede konsentrasjoner av PFOS. For ørret har det vært rapportert om konsentrasjoner på 33-100 ng/g våtvekt i muskel og 2100-2400 ng/g våtvekt i lever (Møskeland 2010, Sweco 2012). Dette er vesentlig høyere enn hva vi finner hos ørret fra Mjøsa hvor midlere PFOS-konsentrasjonene i muskel og lever var henholdsvis 0,27 og 11 ng/g våtvekt, og i lever fra abbor fra Vansjø, med kjente kilder til PFOS-forurensning, hvor midlere konsentrasjon var 173 ng/g våtvekt.

For lever, hvor langt flere av PFAS-forbindelser er over kvantifiseringsgrensen, har vi kun analyser fra 2014 - 2016 (Figur 15). Konsentrasjonene varierte noe usystematisk mellom årene og artene. Forholdet mellom de enkelt komponentene var imidlertid konsistent mellom artene og år: av de langkjede perfluorerte karboksylsyrene dominerte PFTrDa og PFUnDa (C13- og C11-kjeder). Videre bidro PFOS også til en vesentlig andel av den totale PFAS-konsentrasjonen.





Figur 15. Midlere konsentrasjon av utvalgte perfluorerte stoffer (PFAS) i leverprøver av krøkle og ørret fanget i Mjøsa i perioden 2014-2016. Konsentrasjoner under kvantifiseringsgrensen er byttet ut med halve grensen.

## 4.5 Polybromerte difenyletere, PBDE

### 4.5.1 Konsentrasjoner av PBDE i 2016

Det ble analysert for PBDE i muskelprøver av fisk, samt i Mysis fra Mjøsa. Kvantifikasjonsgrensen (LOQ) for de vanligst forekommende PBDE-kongenerene var i området 0,001-0,005 ng/g våtvekt, mens den for den fullbromerte BDE-209 var 0,12-0,14 ng/g våtvekt. I Tabell 10 har vi vist prosentandelen analyser  $\geq$ LOQ for de seks vanligst forekommende PBDE-kongenerene og for BDE-209. Vi ser her at konsentrasjonene av BDE-209 i all hovedsak var under LOQ (96 % av prøvene).

Tabell 10. Andel prøver hvor konsentrasjonene av de seks vanligste kongener av polybrominerte difenyletere (PBDE) i tetra-, penta- og heksa-gruppen (BDE-47 – BDE-154) og den fullbromerte kongeneren BDE-209 oversteg kvantifikasjonsgrensen ( $\geq$ LOQ) i prøver av fisk (muskel) og Mysis, fanget i 2016. (LOQ for BDE-47 – BDE-154 var 0,001 – 0,005 ng/g våtvekt; LOQ for BDE-209: 0,12–0,14 ng/g våtvekt).

Lokalitet	Art	n	BDE-47	BDE-49	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-209
Mjøsa	Ørret	15	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	0 %
	Krøkle	9	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	0 %
	Lågåsild	3	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	33 %
	Mysis	3	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	0 %
Randsfjorden	Ørret	15	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	7 %
	Røye	5	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	0 %
	Krøkle	10	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	0 %
Femunden	Ørret	15	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	7 %
	Sik	15	100 %	100 %	100 %	100 %	87 %	100 %	0 %
Tyrifjorden	Abbor	5	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	20 %
Vansjø	Abbor	5	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	0 %

Som i undersøkelsene fra 2014-2015 var konsentrasjonen av PBDE i fisk, målt som summen av de seks vanligst forekommende kongener av tetra-, penta- og heksa-BDE høyest i Mjøsa og lavest i Femunden (Tabell 11, Figur 16. Midlere sum varierte mellom 0,15-4,03 ng/g våtvekt eller 15-330 ng/g lipid, høyest i ørret fra Mjøsa og lavest i sik fra Femunden. Tilsvarende konsentrasjoner i Mysis fra Mjøsa var 0,78 ng/g våtvekt og 20,3 ng/g lipid. Vannforskriftens EQS-verdi for  $\Sigma$ PBDE i biota er 0,0085 ng/g våtvekt, og samtlige prøver hadde konsentrasjoner høyere enn denne.

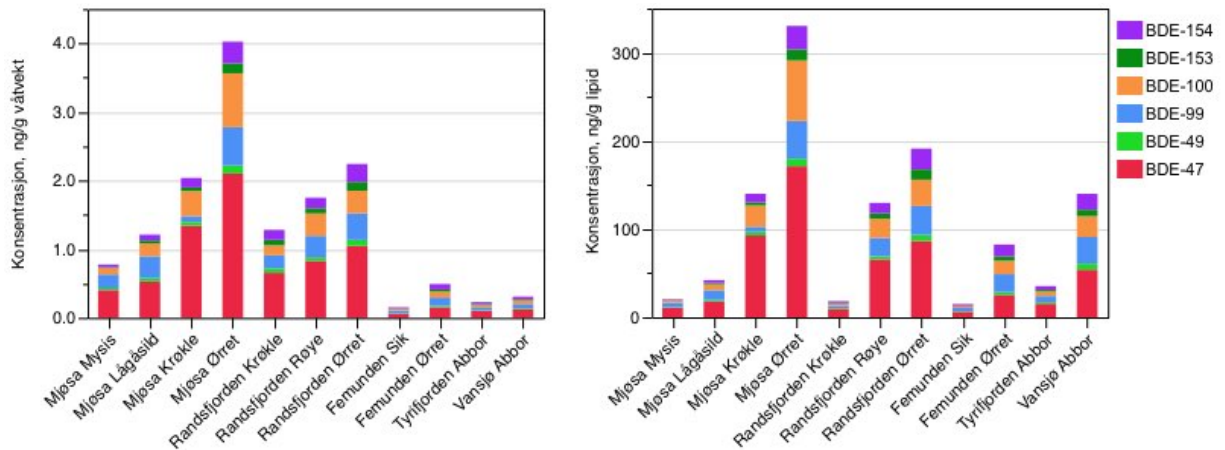
Av de seks vanligst forekommende kongenerene dominerte tetra-kongeneren BDE-47 med en andel på 31-66 %, høyest i Mjøsa og lavest i Femunden. Deretter fulgte penta-kongenerene BDE-100 og BDE-99 med andeler på henholdsvis 4-26 % og 11-20 %

Den fullbromerte kongeneren BDE-209 var tilstede i kvantifiserbare konsentrasjoner i kun et fåtall av prøvene (4 av 100). Vi får derfor et svært dårlig estimat på midlere konsentrasjoner ved å substituere  $<$ LOQ-verdiene med halve grensen. De estimerte middelverdiene for de ulike organismegruppene fra de enkelte sjøene (0,06-0,14 ng/g våtvekt) vil i hovedsak avspeile de substituerte verdiene, og kan ikke fange opp den reelle variasjonen i nivåene. Det er vist at noen arter fisk kan oppta BDE-209 gjennom føden, men at den raskt debromineres til andre kongenerer og da særlig til slutt BDE-154 (Kierkegaard et al. 1999; Stapleton et al.

2004a og b; Stapleton et al. 2006; Noyes et al. 2011). Biotilgjengeligheten av BDE-209 synes imidlertid å være lav, og i de refererte arbeidene meldes det om at absorpsjonen over tarmepitelet var i området <0,13-3,2 %. På grunn av de generelt lave nivåene i vår undersøkelse går vi ikke inn i en videre diskusjon om denne kongeneren.

Tabell 11. Midlere konsentrasjon og prosentandel seks vanligste kongener av polybrominerte difenyletere (PBDE) i tetra-, penta- og hekso-gruppen i prøver av fisk (muskel) og Mysis, fanget i 2016. Konsentrasjoner under kvantifikasjonsgrensen er byttet ut med halve grensen.  $\bar{x}$ : middelerverdi, SD: standard avvik.

ng/g våtvekt		BDE-47		BDE-49		BDE-99		BDE-100		BDE-153		BDE-154		ΣBDE6	
Lokalitet	Art	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD
Mjøsa	Ørret	2,10	0,94	0,12	0,06	0,56	0,30	0,79	0,45	0,15	0,09	0,32	0,15	4,03	1,81
	Krøkle	1,34	1,18	0,06	0,04	0,08	0,06	0,37	0,39	0,05	0,05	0,14	0,13	2,04	1,84
	Lågåsild	0,53	0,01	0,05	0,01	0,32	0,05	0,19	0,04	0,04	0,01	0,08	0,02	1,21	0,13
	Mysis	0,41	0,03	0,03	0,00	0,20	0,02	0,09	0,00	0,01	0,00	0,04	0,01	0,78	0,06
Randsfjorden	Ørret	1,05	0,78	0,09	0,05	0,39	0,29	0,33	0,28	0,13	0,09	0,26	0,18	2,24	1,65
	Røye	0,83	0,35	0,05	0,01	0,31	0,13	0,33	0,13	0,08	0,03	0,15	0,06	1,75	0,37
	Krøkle	0,66	0,28	0,06	0,01	0,19	0,06	0,14	0,05	0,08	0,08	0,14	0,09	1,28	0,56
Femunden	Ørret	0,15	0,15	0,02	0,02	0,12	0,13	0,09	0,09	0,03	0,03	0,08	0,09	0,49	0,51
	Sik	0,06	0,03	0,01	0,00	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,15	0,06
Tyrifjorden	Abbor	0,10	0,03	0,01	0,00	0,05	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,23	0,07
Vansjø	Abbor	0,12	0,06	0,02	0,01	0,06	0,03	0,05	0,03	0,02	0,01	0,04	0,02	0,31	0,15
ng/g lipid		$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD	$\bar{x}$	SD
Mjøsa	Ørret	171,2	110,4	8,6	4,0	42,6	23,8	68,6	64,7	12,6	12,3	26,5	20,4	330	221
	Krøkle	92,7	35,8	4,0	1,5	5,9	2,2	24,2	12,0	3,7	1,4	9,6	3,7	140	55,0
	Lågåsild	17,9	11,4	1,8	1,4	11,1	8,2	6,7	5,5	1,6	1,4	3,1	2,8	42,3	30,6
	Mysis	10,6	0,9	0,8	0,0	5,2	0,5	2,4	0,0	0,4	0,0	1,0	0,2	20,3	1,6
Randsfjorden	Ørret	86,4	136,6	7,0	9,6	32,8	49,0	29,7	52,0	11,7	20,3	23,6	40,6	191	308
	Røye	65,7	45,2	3,6	1,2	20,7	7,1	21,6	7,4	6,2	4,2	11,9	7,9	123	69,2
	Krøkle	9,4	3,4	0,9	0,1	2,7	0,6	2,1	0,7	1,1	1,1	2,1	1,1	18,4	6,8
Femunden	Ørret	25,4	30,9	3,3	4,1	20,2	24,9	15,2	19,0	5,2	6,3	13,1	16,0	82,5	101
	Sik	6,3	5,2	0,7	0,5	3,6	2,7	2,0	1,6	0,6	0,5	1,9	1,3	14,9	11,7
Tyrifjorden	Abbor	15,4	1,6	1,9	0,3	6,9	1,7	5,2	0,8	2,0	0,1	4,1	0,8	35,4	2,7
Vansjø	Abbor	53,9	31,4	7,0	4,9	30,0	21,9	23,6	18,4	7,5	5,8	17,8	13,8	140	94,5



Figur 16- Midlere konsentrasjon av polybromerte difenyletere (PBDE) i fisk (muskel) og Mysis, fanget i 2016. Det er her vist de seks vanligst forekommende kongenere. Konsentrasjonene er oppgitt på henholdsvis våtvekt- (venstre figur) og lipidvektbasis (høyre figur). Konsentrasjoner under kvantifiseringsgrensen (< LOQ) er byttet ut med halve grensen.

#### 4.5.2 Tidstrend av PBDE i Mjøsa

Vi har tidsserier over utviklingen av PBDE-nivåene i lågåssild, krøkle og ørret fra Mjøsa, med de tidligste prøvene fra henholdsvis 1993 for lågåssild, 1998 for krøkle og 2000 for ørret. For krøkle ble det samlet inn stor kannibalistisk krøkle fram til 2006, mens det i årene etterpå i hovedsak har blitt innsamlet mindre planktonspisende individer. Dette gjør det noe vanskelig å sammenlikne tidlige verdier i krøkle mot nyere.

For alle tre artene har konsentrasjonene av PBDE sunket markert siden de maksimale nivåene på begynnelsen av 2000-tallet; et tidspunkt da det var betydelige lokale tilførsler fra en tekstilbedrift ved Lillehammer. Utslippene pågikk trolig i perioden fra midten av 1990-tallet til tidlig 2000-tallet. For ørret var de høyeste nivåene på omlag 5400 ng/g lipid, mens dagens nivå ligger på 330 ng/g lipid (Figur 17). Mann-Kendal tester viste signifikante negative trender for ørret (2003-2016: Kendall  $\tau = -0,84$ ,  $p < 0,0001$ ), lågåssild (2002-2016: Kendall  $\tau = -0,85$ ,  $p < 0,0001$ ) og krøkle (2003-2016: Kendall  $\tau = -0,84$ ,  $p < 0,0001$ ).

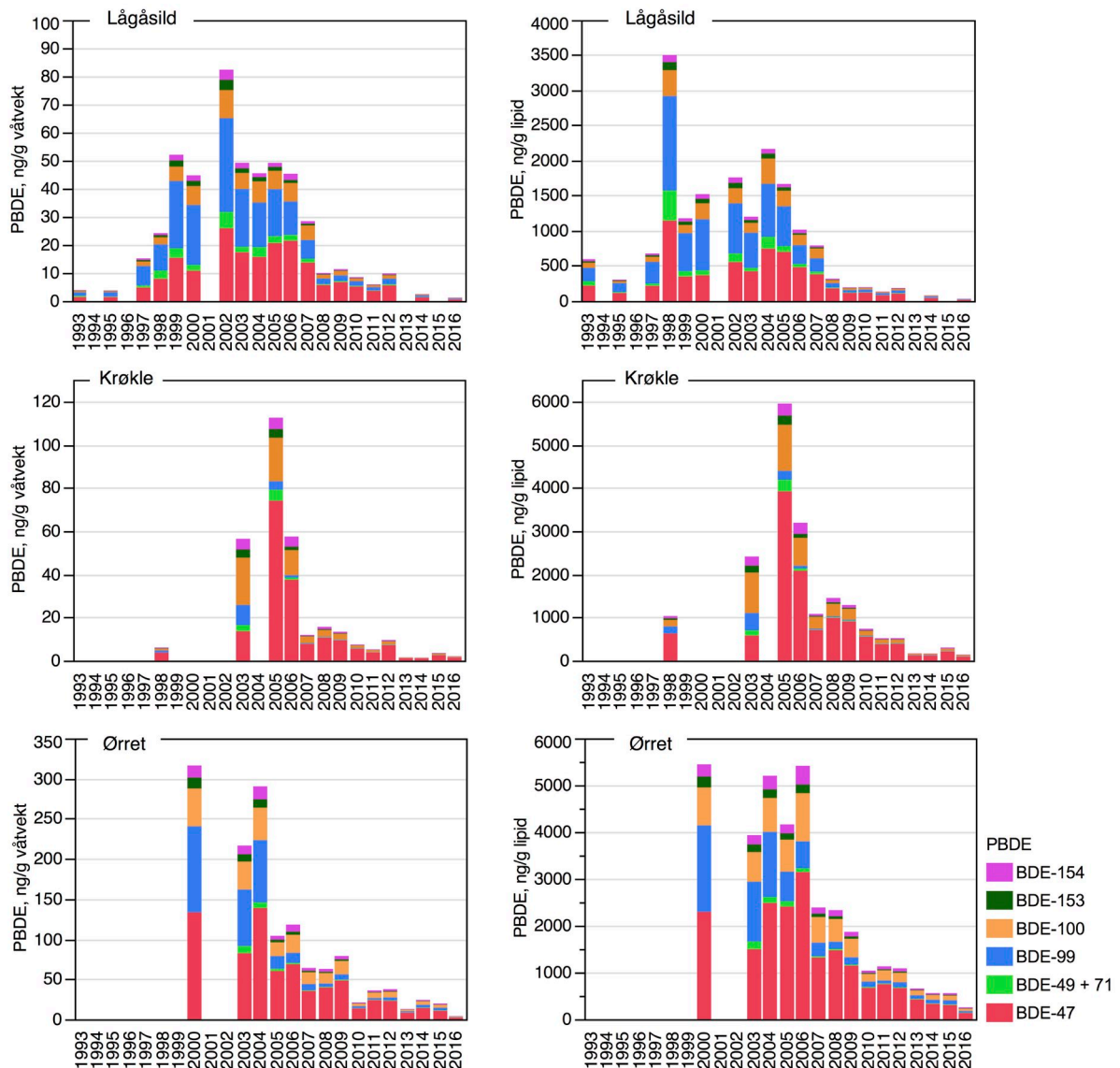
Konsentrasjonene av PBDE i Mjøsa var på begynnelsen av 2000-tallet blant de høyeste som internasjonalt er observert i laksefisk. Midlere konsentrasjon i et utvalg på 10 ørret fisket i 2000 (gjennomsnittsvikt: 3,5 kg), var 5 450 ng/g lipid (Figur 17). De individuelle nivåene varierte mellom 3 300-17 500 ng/g lipid. Til sammenlikning rapporterte Manchester-Neesvig *et al.* (2001) for innsjølevende laks av artene Coho (*Oncorhynchus kisutch*) og Chinook (*O. tshawytscha*) fra Lake Michigan, USA, om et gjennomsnittlig nivå av PBDE på 2 440 ng/g lipid. Dette ble da karakterisert som «blant de høyeste i verden observert for laks i åpent vann».

Selv om konsentrasjonene i Mjøsørreten sank til omlag 330 ng/g lipid i 2016, det vil si nær 5 % av de høye nivåene som ble funnet på begynnelsen av 2000-tallet, så er de fortsatt noe forhøyet sammenliknet med andre storørretbestander fra innsjøer uten store punktutslipp. Til sammenlikning var midlere konsentrasjonene av PBDE i storørret fra Vänern og Vättern på

begynnelsen av 2000-tallet i området 200-260 ng/g lipid (Øberg 2003), det vil si noe lavere enn dagens nivåer i Mjøsa.

I trendfiguren kommer det fram at andelen av BDE-99 synker markert med tiden, noe som trolig er en «aldings-effekt» av de tidligere lokale utslippene av PBDE ved Lillehammer. Det er kjent at penta-forbindelsen BDE-99 biotransformerer (debromineres) og danner den mer stabile tetra-kongeneren BDE-47 (Streets et al. 2006, Benedict et al. 2007). Vi ser i tidsserien av ørret i Mjøsa hvor andelen BDE-99 har sunket fra 33 % i år 2000 og til 8 % i år 2016. Den kommersielle pentaBDE-blandingen, som disse kongenerene tilhører, har diverse toksikologiske effekter, blant annet på lever, nervesystem og omsetningen av thyroïdhormoner hos høyerestående organismer (ECHA 2001; ATSDR 2004; UNEP 2006). Dette, samt synergistiske effekter av kongenerene (Tagliaferri et al. 2010) gjør det til en vanskelig oppgave å vurdere i hvilken grad debromineringen av BDE-99 til BDE-47 har noen vesentlig betydning for giftigheten av blandingen.

Et noe spesielt fenomen er at krøkle har en forholdsvis lav andel av BDE-99. Dette kan bety at krøkle debrominerer denne kongeneren mer effektivt enn ørret og lågåsild.

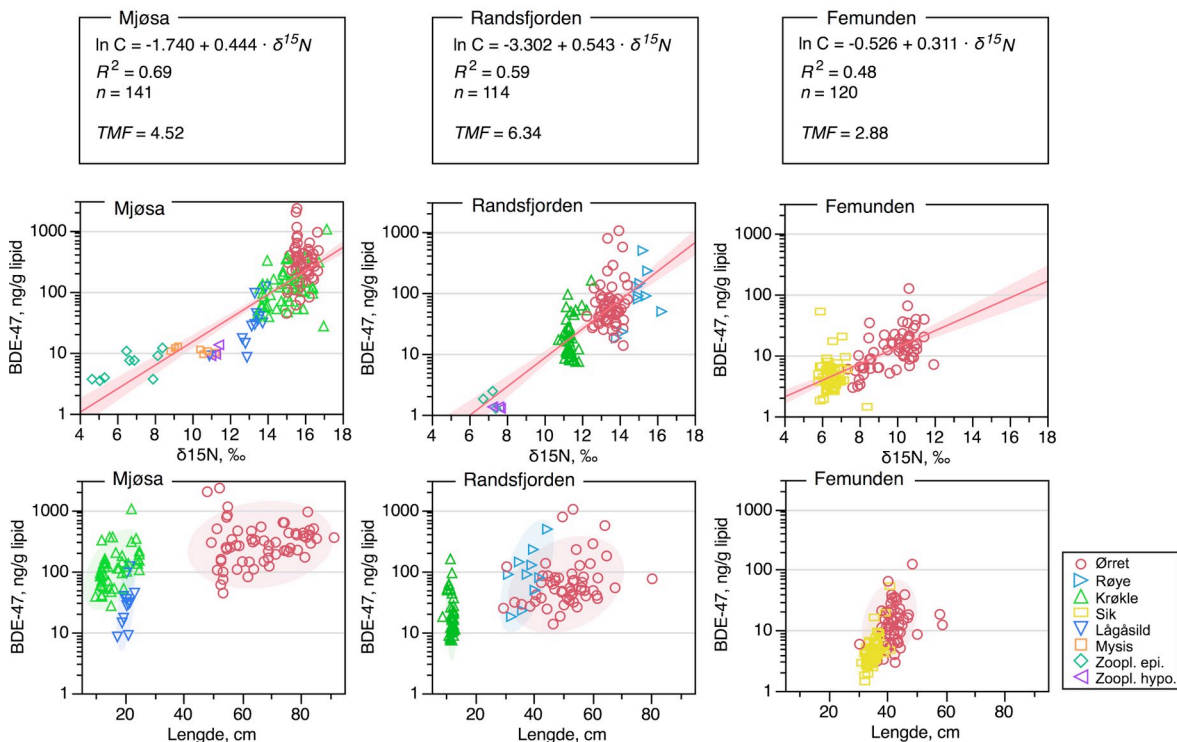


Figur 17. Midlere konsentrasjon av polybromerte difenyletere (PBDE) i muskelprøver av lågåsild, krøkle og ørret fra Mjøsa, fanget i perioden 2000-2016. Det er her vist de vanligst forekommende kongenerene. Konsentrasjonene er oppgitt på henholdsvis våtvekt (venstre figurer) og lipidvektbasis (høyre figurer). Konsentrasjoner under kvantifiseringsgrensen (<LOQ) er byttet ut med halve grensen). Data fra 2000-2012 er fra Fjeld et al. (2013).

#### 4.5.3 Trofisk magnifisering av PBDE

I både Mjøsa, Randsfjorden og Femunden økte konsentrasjonen av de seks vanligst forekommende PBDE-kongenerene med  $\delta^{15}N$ -forholdet i organismene. Vi har illustrert dette ved å beregne regresjonene av den dominerende kongeneren BDE-47 mot  $\delta^{15}N$  for det samlede materialet for 2013-2016. Regresjonene var signifikante, det vil si at BDE-47 biomagnifiserte.

Innen hver bestand av fisk var det en tendens til at de lipidnormaliserte konsentrasjonene av BDE-47 korrelerte positivt med fiskens lengde ( $r$ : 0,15 - 0,49), med unntak for krøkle fra Randsfjorden ( $r$  = -0,2) (Figur 19). Den positive korrelasjonen kan avspeile at det i disse bestandene skjer en endring av diettens sammensetning med fiskens størrelse, slik som for krøkle fra Mjøsa hvor de store individene blir kannibalistiske og for ørret fra Randsfjorden og Femunden som i større grad blir fiskespisere.



Figur 18. Konsentrasjonen av BDE-47 (lipidnormalisert) i fisk (muskel) og planktoniske krepsdyr i de tre hovedsjøene, fanget i 2013-2016, plottet mot  $\delta^{15}N$  og fiskelengde. Regresjonslinjer og 90 % konfidensellipser for de ulike innsjøene er inntegnet. I de øvre panelene er regresjonslikningene og trofisk magnifikasjonsfaktor (TMF) oppgitt.

## 4.6 Kvikksølv, Hg

### 4.6.1 Nivåer av Hg i 2016

For prøvene fra 2016 var midlere konsentrasjoner av kvikksølv i muskelfilet av ørret var området 0,38-0,54 mg/kg våtvekt, høyest og nær likt i Randsfjorden og Mjøsa, og lavest i Femunden (Tabell 12). Røye fra Randsfjorden hadde også høyt kvikksølvinnhold, med en midlere konsentrasjon på 0,86 mg/kg.

Nivåene av kvikksølv i planktonspisende fisk, det vil si lågåsild fra Mjøsa, krøkle fra Randsfjorden og sik fra Femunden, var vesentlig lavere enn hos ørret og hadde midlere konsentrasjoner i området 0,05 - 0,17 og 0,14 mg/g våtvekt. Krøkla fra Mjøsa inkluderte større individer som hadde utviklet en kannibalistisk atferd, og midlere konsentrasjon av kvikksølv (0,30 mg/kg våtvekt) var klart forhøyet sammenliknet med krøkla fra Randsfjorden.

I Mysis-prøvene fra Mjøsa, var midlere kvikksølvkonsentrasjon 0,02 mg/kg våtvekt. Vannforskriftens EQS-verdier for biota er imidlertid satt svært lavt (0,02 mg/kg våtvekt), og samtlige fiskeprøver var høyere enn denne.

For abbor fra Tyrifjorden og Vansjø var midlere kvikksølvkonsentrasjon 0,23 og 0,60 mg/kg.

Resultatene fra 2016 likner de fra de foregående årene inkludert i dette overvåkningsprogrammet (se kapittel 4.6.2).

Tabell 12. Kvikksølvkonsentrasjon (middelverdi, standard avvik, minimum- og maksimum-verdier) i fisk, Mysis og zooplankton, fanget i 2016. Antall prøver (n), midlere lengde og vekt av fisk er òg oppgitt.

2016 Lokalitet	Art	n	Hg, mg/kg våtvekt				Lengde, cm	Vekt, g
			$\bar{x}$	SD	Min	Max	$\bar{x}$	$\bar{x}$
Mjøsa	Ørret	15	0,52	0,25	0,26	1,21	59,3	2515
	Krøkle	9	0,30	0,19	0,08	0,65	17,8	40,5
	Lågåsild	3	0,05	0,03	0,02	0,08	19,4	57,0
	Mysis	3	0,02	0,00	0,02	0,02		
Randsfjorden	Ørret	15	0,54	0,49	0,17	1,83	51,7	1706
	Røye	5	0,86	0,29	0,51	1,23	36,2	547
	Krøkle	10	0,14	0,01	0,11	0,15	11,4	8,2
Femunden	Ørret	15	0,38	0,25	0,06	0,85	41,6	768
	Sik	15	0,17	0,06	0,06	0,37	35,1	4709
Tyrifjorden	Abbor	5	0,23	0,10	0,10	0,32	23,0	179
Vansjø	Abbor	5	0,60	0,15	0,40	0,78	24,6	211

### 4.6.2 Trofisk magnifisering av Hg og endringer av konsentrasjoner over tid

Nivåene for det samlede materialet fra 2013-2016 er vist i Tabell 13 og Figur 19. Av de 189 analyserte individene av ørret og røye hadde drøyt halvparten konsentrasjoner som oversteg Mattilsynets omsetningsgrense for konsum (0,5 mg/kg). Analyser av stabile N-isotoper indikerte at ørreten fra Mjøsa og røya Randsfjorden var rene fiskespisere, mens det blant

ørret fra Randsfjorden og Femunden var et innslag av fisk som i tillegg ernærte seg på lavere trofiske nivåer eller terrestriske organismer (landlevende overflateinsekter), noe som vises i Figur 2 ved at disse hadde stor spredning i  $\delta^{15}N$ - og  $\delta^{13}C$ -verdiene. For Femunden kan koplingen mot en terrestrisk næringskjede kan ha bidratt til den noe lave TMF-verdien av kvikksølv.

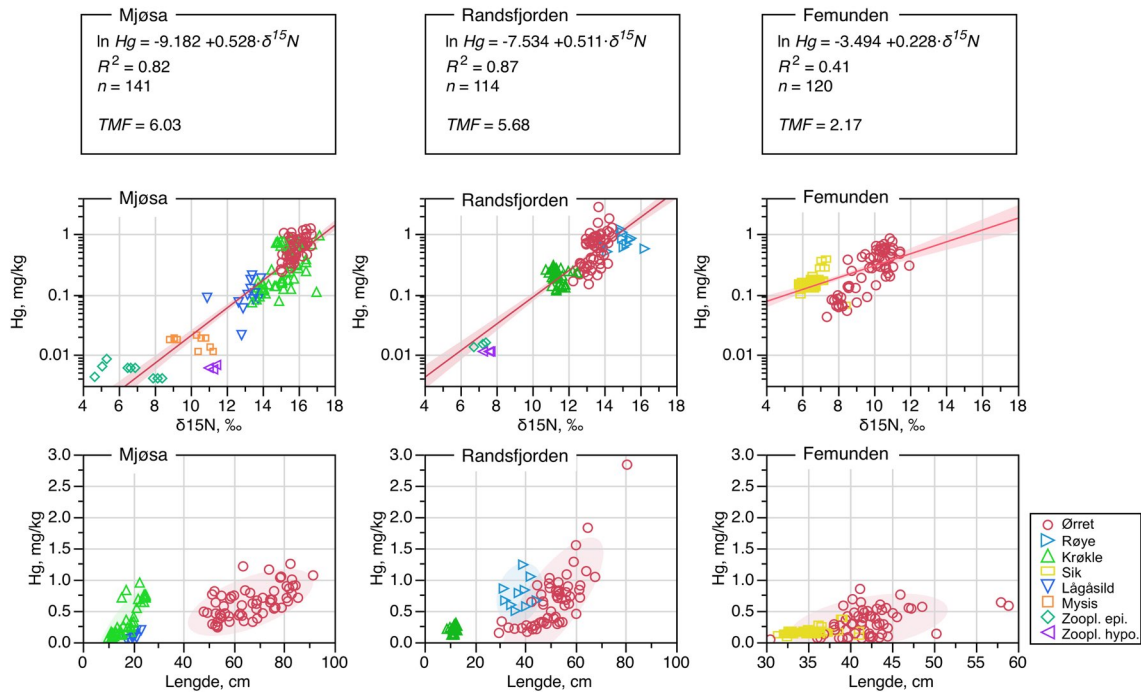
Tabell 13. Kvikksølvkonsentrasjon (middelverdi, standard avvik, minimum- og maksimum-verdier) i fisk, Mysis og zooplankton, fanget i 2013 - 2016. Antall prøver (n), midlere lengde og vekt av fisk er òg oppgitt.

2013 - 2016		Hg, mg/kg					Lengde, cm	Vekt, g
Lokalitet	Art	n	$\bar{x}$	SD	Min	Max	$\bar{x}$	$\bar{x}$
Mjøsa	Ørret	60	0,63	0,25	0,24	1,25	66,6	3919
	Krøkle	48	0,31	0,26	0,08	0,95	16,2	35
	Lågåsild	12	0,11	0,05	0,02	0,2	20,4	70
	Mysis	9	0,02	0	0,01	0,02	,	,
	Zoopl. epi.	9	0,01	0	0,004	0,01	,	,
	Zoopl. hypo.	3	0,01	0	0,01	0,01	,	,
Randsfjorden	Ørret	55	0,67	0,47	0,15	2,84	51,2	1670
	Røye	10	0,78	0,23	0,51	1,23	37,8	595
	Krøkle	43	0,21	0,05	0,11	0,31	11,8	10
	Zoopl. epi.	3	0,01	0	0,01	0,02	,	,
	Zoopl. hypo.	3	0,01	0	0,01	0,01	,	,
Femunden	Ørret	60	0,32	0,21	0,04	0,85	42,3	812
	Sik	60	0,16	0,05	0,06	0,38	35,2	481
Tyrifjorden	Ørret	4	1,08	0,19	0,85	1,25	63,8	3000
	Abbor	15	0,22	0,09	0,09	0,37	24,6	207
Vansjø	Abbor	15	0,43	0,21	0,11	0,78	22,2	177

Kvikksølv viste trofisk magnifisering (TMF >1) i alle de tre hovedsjøene (Figur 19), men i en tilsynelatende mindre grad i Femunden enn i Mjøsa og Randsfjorden. Nå mangler vi zooplankton i analysedataene fra Femunden, noe som kan ha medvirket til en at den estimerte TMF-verdien ikke er helt representativ.

Fra Mjøsa er det gjennom de tidligere overvåkningsprogrammene velkjent at fiskespisende storørret ofte har kvikksølvkonsentrasjoner over omsetningsgrensen (Fjeld et al. 2013-2016). I Figur 20 har vi inkludert samtlige resultater av kvikksølv i Mjøsørret fra undersøkelsene vi har gjort for Miljødirektoratet (før: SFT/Klif) siden miljømyndighetene startet den systematiske overvåkingen i 2006. Når vi justerer for forskjeller i lengde finner vi at nivåene gjennom perioden 2006 - 2016 har ligget stabilt rundt 0,5 - 0,6 mg/kg. En statistisk analyse kunne ikke påvise noen signifikant forskjell mellom de årlige lengdejusterte gjennomsnittene i Figur 20 (ANCOVA,  $p = 0,07$ ). Basert på disse dataene vil den midlere konsentrasjonen av kvikksølv overstige Mattilsynets grense for omsetning til konsum (0,5 mg/kg) når fisken vokser seg større enn 55 cm ( $\approx 1,9$  kg)



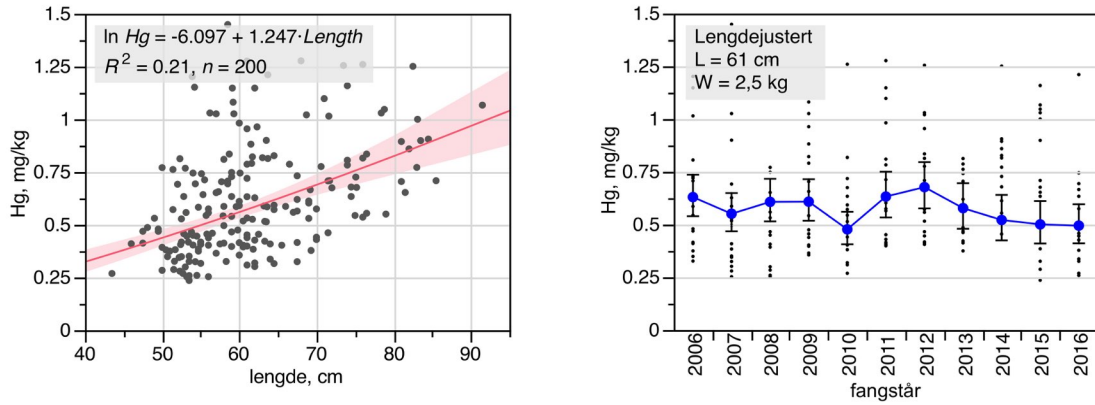


Figur 19. Kvikksølvkonsentrasjonen i fisk (muskel) og zooplankton i de tre hovedsjøene, fanget i 2013-2016, plottet mot  $\delta^{15}N$  og fiskelengde. Regresjonslinjer og 90 % konfidensellipser for de ulike innsjøene er inntegnet. I de øvre panelene er regresjonslikningene og trofisk magnifikasjonsfaktor (TMF) oppgitt.

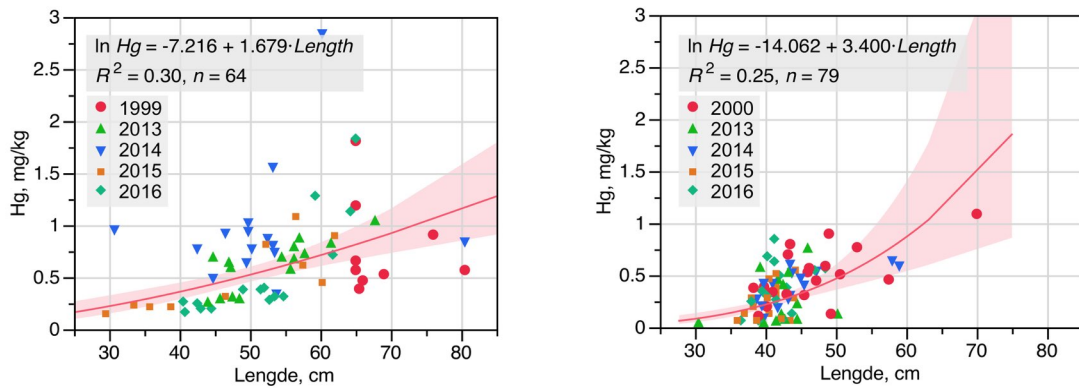
Det ble gjort undersøkelser av kvikksølv i storørret fra Randsfjorden og Femunden i henholdsvis 1999 og 2000 og vi kan sammenlikne dagens nivåer mot disse for å se hvorvidt det har skjedd noen endringer over tid (Figur 21). Dette er en aktuell problemstilling sett i lys av at vi i to tidligere undersøkelser har vist at kvikksølv-konsentrasjonene i abbor og ørret fra skogssjøer i Sør-Norge har økt i perioden 1992 - 2008 (Fjeld og Rognerud 2009, Fjeld et al. 2009).

For Randsfjorden kunne en kovariansanalyse forkaste en hypotese om en signifikant endring i nivåene fra 1999 og til perioden 2013 - 2015, men sannsynligheten var nær grenseverdien for statistisk signifikans ( $n = 64$ ,  $p = 0,06$ ). De lengdejusterte (54 cm) gjennomsnitt ( $\pm$  SE) var som følger: 1999,  $0,45 \pm 0,20$  mg/kg; 2013-2015,  $0,73 \pm 0,03$  mg/kg. Som det framgår av Figur 21 er kvikksølvkonsentrasjonene i ørret fra Randsfjorden, fanget i 2015, noe høyere enn i Mjøsa ved samme fiskelengde (Figur 20), på tross at vi ikke kjenner noen historiske lokale utslipp til fjorden.

For Femunden syntes midlere lengdejustert (44 cm) konsentrasjon å ha sunket fra 2000 og til 2013-2015:  $0,36 (\pm 0,17)$  mg/kg vs.  $0,26 (\pm 0,09)$  mg/kg, men en kovariansanalyse kunne ikke påvise signifikante forskjeller ( $p = 0,17$ ).



Figur 20. Spredningsdiagram over kvikksølvkonsentrasjon versus fiskelengde for Mjøsørret fanget i perioden 2006-2016 ( $n = 200$ ), og lengdejustert årsmiddel av kvikksølvkonsentrasjon (med 95 % konfidensintervall) beregnet for ørret med en lengde på 61 cm (utvalgets geometriske gjennomsnitt,  $\approx 2,5 \text{ kg}$ ).



Figur 21. Spredningsdiagram over kvikksølvkonsentrasjon versus fiskelengde for ørret fra Randsfjorden ( $n = 64$ ) og Femunden ( $n = 64$ ) fanget i ulike år. Regresjoner av log-transformerte konsentrasjoner på fiskelengde er inntegnet (m. 95 % konfidensbånd).

## 5. Ekstra kjemiske analyser

I det følgende presenteres det en analysetabell for en opsjon som ikke inngår i det ordinære prøvetakings-programmet. Det har blitt analysert for utvalgte organiske miljøgifter og tungmetaller i blandprøver av muskel fra ørret fra Mjøsa, Randsfjorden, Femunden, samt abbor fra Tyrifjorden og Randsfjorden. Analysene er utført av NILU. Nivåene av de analyserte forbindelsene og tungmetallene var forholdsvis lave.

For denne opsjonen finnes EQS-grenseverdier for biota (miljøkvalitetsstandarder, Miljødirektoratet 2016) for flammehemmeren HBCDD (heksabrom-syklododekan, sum av tre isomerer), S/MCCP (kort- og langkjedede klorerte parafiner), sum DDT (DDT med nedbrytningsproduktene DDE og DDD), DEHP, oktylfenol, nonylfenol og triklosan. Samtlige prøver hadde konsentrasjoner under EQS-grensene.

Tungmetallene (Cd, Ni og Pb) ble påvist i konsentrasjoner lavere enn øvre grense for normalintervallet til ferskvannsfisk (Grande 1987). Det kunne ikke spores noen systematiske forskjeller mellom innsjøene. Dette er som forventet, da disse metallene i liten grad akkumuleres i muskelvevet til fisk, men i første rekke i nyrer og lever.

Nivåene av klorerte parafiner var lave, og nivåene i ørretprøvene fra de tre hovedsjøene var forholdsvis like.

For DDT med nedbrytningsproduktene (DDE og DDD) var nivåene i ørret noe forhøyet i Mjøsa og Randsfjorden sammenliknet med Femunden. Det samme gjelder for den bromerte flammehemmeren  $\alpha$ -HBCDD (alfa-isomeren) og insektetsmiddelet lindan (g-HCH: gamma-heksaklorsyklodekan). Alle disse forbindelsene er nå forbudt brukt i Norge, og de forhøyede nivåene skyldes trolig tidligere lokal anvendelse.

Samtlige prøver hadde konsentrasjoner under metodens kvantifikasjonsgrenser for bisfenoler og andre fenoliske forbindelser, ftalater (inkludert DEHP) og det antibakterielle middelet triklosan.

Tabell 14. Konsentrasjoner av utvalgte miljøgifter og tungmetaller som ikke inngår i det ordinære prøvetakings-programmet. Det er analysert på blandprøver av muskel fra fisk, og hver prøve består av materiale fra fem individer. Konsentrasjonene er oppgitt på våtvektsbasis. Miljøkvalitetsstandarder (EQS-verdier) er gitt i henhold til vannforskriften.

NILU Nr.:		16/2669	16/2670	16/2671	16/2672	16/2673	16/2674	16/2675	16/2676	16/2677	16/2407	16/2408	16/2409	16/2664	16/2665	16/2666	
Innsjø:		Mjøsa	Mjøsa	Mjøsa	Randsfj.	Randsfj.	Randsfj.	Femunden	Femunden	Femunden	Tyrifj.	Tyrifj.	Tyrifj.	Vansjø	Vansjø	Vansjø	
Art:		Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Abbor	Abbor	Abbor	Abbor	Abbor	Abbor	EQS
Lengde	cm	66,02	56,1	55,9	66,02	56,1	55,9	37,6	41,06	42,92	30,94	22,58	20,04	28,88	25,34	20,38	
Vekt	g	3464	2050	2030	3464	2050	2030	614,8	753	911	383,6	155,4	109	328,8	227,6	114,4	
SD Lengde	cm	3,9	4,4	4,2	3,9	4,4	4,2	1,1	0,6	1,6	1,9	1,2	1,1	0,7	0,8	1,1	
SD Vekt	g	643,7	523,4	415,2	643,7	523,4	415,2	64,7	35,7	110,1	64,9	25,2	24,2	27,6	26,4	27,5	
Ni	mg/kg	0,016	0,019	0,021	0,032	0,021	0,019	0,018	0,026	0,022	0,009	0,016	0,019	0,028	0,033	0,049	
Cd	mg/kg	0,0003	0,0003	0,0007	0,0003	0,0004	0,0002	0,0023	0,0012	0,0011	0,0012	0,0021	0,0027	0,0013	0,0014	0,0017	
Pb	mg/kg	0,002	0,001	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003	0,004	0,002	0,005	0,012	0,025	
SCCP	ng/g	6,4	5,6	9,1	12,5	11,3	5	6	5,3	7	4,5	3,1	2,9	2,4	4	4,2	6 000
MCCP	ng/g	1,8	<0,5	<0,5	1	0,5	1,3	<0,5	<0,5	<0,5	2,9	0,8	3,1	<0,5	<0,5	<0,5	170
a-HBCDD	ng/g	1,42	1,46	3,80	1,18	1,48	0,40	0,12	0,30	0,14	0,08	0,05	0,05	0,02	0,02	0,01	sum:
b-HBCDD	ng/g	0,02	<0,01	0,02	0,03	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
g-HBCDD	ng/g	0,05	0,04	0,08	0,09	0,1	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
a-HCH	ng/g	0,009	0,007	0,008	0,017	0,014	0,006	0,011	0,014	0,009	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	sum:
b-HCH	ng/g	<0,004	<0,004	<0,004	0,008	0,007	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	
g-HCH	ng/g	0,012	0,011	0,010	0,019	0,014	0,007	0,009	0,010	0,007	0,006	<0,005	0,007	0,013	0,013	0,014	
o,p'-DDE	ng/g	0,01	<0,010	0,01	0,02	0,01	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	
p,p'-DDE	ng/g	9,27	10,40	18,50	5,01	7,76	2,15	1,28	1,88	1,14	1,41	<0,319	1,35	0,87	1,89	0,71	sum:
o,p'-DDD	ng/g	0,04	0,02	0,03	0,05	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	<0,003	0,01	0,01	0,01	0,01	
p,p'-DDD	ng/g	0,37	0,27	0,56	0,41	0,38	0,13	0,03	0,06	0,03	0,06	<0,006	0,06	0,06	0,09	0,05	
o,p'-DDT	ng/g	0,23	0,08	0,19	0,15	0,16	0,06	0,03	0,10	0,04	0,04	<0,008	0,04	0,01	0,01	0,01	
p,p'-DDT	ng/g	1,88	0,83	1,77	1,83	1,67	0,51	0,05	0,12	0,07	0,32	<0,022	0,32	0,13	0,17	0,07	
Sum DDT	ng/g	11,8	11,6	21,1	7,5	10	2,9	1,4	2,161	1,3	1,827	<0,4	1,8	1,1	2,2	0,8	
DEHP	ng/g	18	31,3	89,6	88,3	13,5	9,1	29,5	21,4	41,1	12,1	15,5	36,2	8,34	42,3	46,6	2900

NILU Nr.:		16/2669	16/2670	16/2671	16/2672	16/2673	16/2674	16/2675	16/2676	16/2677	16/2407	16/2408	16/2409	16/2664	16/2665	16/2666	
Innsjø:		Mjøsa	Mjøsa	Mjøsa	Randsfj.	Randsfj.	Randsfj.	Femunden	Femunden	Femunden	Tyrifj.	Tyrifj.	Tyrifj.	Vansjø	Vansjø	Vansjø	
Art:		Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Ørret	Abbor	Abbor	Abbor	Abbor	Abbor	Abbor	EQS
Bisf S	pg/g	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	< 21	
Bisf 2,4-S	pg/g	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	< 36	
4,4 Bisf F	pg/g	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	
2,4 Bisf F	pg/g	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	< 16	
2,2 Bisf F	pg/g	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	
Bisf A	pg/g	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	< 19	
2,4 Bisf A	pg/g	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	
Bisf B	pg/g	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	
Bisf AF	pg/g	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	
TBBPA	pg/g	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	
tert-oktylphenol	pg/g	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	< 2090	
Oktylfenol	pg/g	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	4
Nonylfenol	pg/g	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	$3 \cdot 10^6$
Triklosan	pg/g	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	$15,2 \cdot 10^6$

## 6. Referanser

- ATSDR. 2006. Toxicological Profile for PBBs and PBDEs. United States Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 564 pp.
- Benedict R.T., Stapleton H.M., Letcher R.J., and Mitchelmore C.L. 2007. Debromination of polybrominated diphenyl ether-99 (BDE-99) in carp (*Cyprinus carpio*) microflora and microsomes. *Chemosphere* 69: 987-93.
- Bengtson Nash, S.M., Waugh, C.A., Schlabach, M. (2013) Metabolic Concentration of Lipid Soluble Organochlorine Burdens in the Blubber of Southern Hemisphere Humpback Whales Through Migration and Fasting. *Environmental Science & Technology*, 47, 9404-9413. doi:10.1021/es401441n
- Berge, D., Skurdal, J., Skogheim, O., Qvenild, T. og Hongve, D. 1983. Kvikksølvforurensning og andre tungmetaller. s. 24–129 i: D. Berge (red.): Tyrifjorden, Tyrifjordundersøkelsen 1978-1981, Sammenfattende sluttrapport. ISBN 82-90356-31-5.
- Bhavsar, S.P., Gewurtz, S.B., McGoldrick, D.J., Keir, M.J., and Backus, S.M. 2010. Changes in mercury levels in Great Lakes fish between 1970s and 2007. *Environ Sci Technol* 44: 3273-3279
- Borgå, K., Kidd, K.A., Muir, D.C.G., Berglund, O., Conder, J.M., Gobas, F.A.P.C., Kucklick, J., Malm, O., and Powell, D.E. 2012a. Trophic magnification factors: Considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integr. Environ. Assess. Manage.*, 8: 64–84.
- Borgå, K., Fjeld, E., Kierkegaard, A., and McLachlan, M.S. 2012b. Food Web Accumulation of Cyclic Siloxanes in Lake Mjøsa, Norway. *Environ Sci Technol* 46: 6347-6354.
- Borgå, K., Fjeld, E., Kierkegaard A., Løvik, J.E., Rognerud, S., Høgfjeldt, A., Bek, K., and McLachlan, M.S. 2013a. Siloxanes in freshwater food webs - a study of three lakes in Norway. Miljødirektoratet rapport M-81/2013. 36 s.
- Borgå, K., Fjeld, E., Kierkegaard, A., and McLachlan, M.S. 2013b. Consistency in trophic magnification factors of cyclic methyl siloxanes in pelagic freshwater food webs leading to brown trout. *Environ Sci Technol* 47(24): 14394-14402
- Bossi, R. Dam, M. and Riget, F.F. 2015. Perfluorinated alkyl substances (PFAS) in terrestrial environments in Greenland and Faroe Islands. *Chemosphere* 129: 164-169.
- Cantillana, T. and Aune, M. 2012. Dioxin- og PCB-halter i fisk och andra livsmedel 2000-2011. Livsmedelsverkets rapportserie nr. 21/2012.
- Dudzina, T., Goetz, von, N., Bogdal, C., Biesterbos, J.W.H., and Hungerbühler, K. 2014. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment. *Environ Int* 62: 86-94

ECHA. 2001. European Union Risk Assessment Report Dinophenyl ether, pentabromo derivative, Volume 5. EUR 19730. 282 pp.

Environment Canada, 2013. Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Fish and Water data. <http://www.ec.gc.ca/indicateurs-indicators/default.asp?lang=en&n=338E3978-1#pfos2>

Ellis, D.A., Martin, J.W., De Silva, A.O., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Sulbaek Andersen, M.P., and Wallington, T.J. 2004. Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. **38**(12): 3316-3321. doi: 10.1021/es049860w.

Fisk, A.T., Hobson, K.A., and Norstrom, R.J. 2001. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the northwater polynya marine food web. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 732-738.

Fjeld, E. 1999. Miljøgifter i fisk fra Randsfjorden, 1998. Kvikksølv og klororganiske forbindelser. NIVA rapport, OR-4073. 29 s.

Fjeld, E., Knutzen, J., Brevik, E., Schlabach, M., Skotvold, T., Borgen, A., Wiborg, M.L, 2001. Halogenerte organiske miljøgifter og kvikksølv i norsk ferskvannsfisk 1995-1999. SFT rapport TA-1813/2001. 48 s.

Fjeld, E., Lien, L., Rognerud, S., Underdal, B. (NVH), 1999. Miljøgiftundersøkelse i Drammenselva 1997-1998. Tungmetaller og organiske mikroforurensninger i fisk, moser og muslinger. Norsk institutt for vannforskning (NIVA). Rapport 1. nr OR-4060. 37 s.

Fjeld, E. og Rognerud, S. 2009. Miljøgifter i ferskvannsfisk, 2008. Kvikksølv i abbor og organiske miljøgifter i ørret. Statlig program for forurensningsovervåkning. SFT. TA-2544/2009. 66 s. + vedlegg.

Fjeld, E., Enge, E.K., Rognerud, S, Rustadbakken, A. og Løvik, J.E. 2009 (a). Miljøgifter i fisk og zooplankton i Mjøsa - 2008. Bromerte flammehemmere (PBDE, HBCDD), PCB, dioksiner, klorerte parafiner, perfluoreerte stoffer og kvikksølv. SFT rapport, TA-2483/2009. 49 s. + vedlegg.

Fjeld, E. Rognerud, S. og Johansen, I. 2009 (b). Kvikksølv i ørret fra Sør-Norge, 2008. Statlig program for forurensningsovervåkning, SFT. Rapport TA-2580/2009. 20 s. + vedlegg

Fjeld, E., Rognerud, S., Katrin Enge, E., Borgen, A.R., og Dye, C. 2006. Miljøgifter i sedimenter fra Mjøsa, 2005-2006. SFT Rapport, TA-2210/2006. 53 s.

Fjeld, E., Enge, E.K., Rognerud, S. Løvik, J.E. 2013. Miljøgifter i fisk og zooplankton i Mjøsa, 2012. Klif Rapport TA-3028/2013. 68 s.

Fjeld, E., Bæk, K., Rognerud, S., Rundberget, J.T., Schlabach, M. and Warner, N.A. 2014. Miljøgifter i store norske innsjøer, 2013. Miljødirektoratet rapport, M-157/2014. 46 s.

Fjeld, E., Bæk, K., Rognerud, S., Rundberget, J.T., Schlabach, M. and Warner, N.A. 2015. Miljøgifter i store norske innsjøer, 2014. Miljødirektoratet rapport, M-349/2015. 101 s.

- Fjeld, E., Bæk, K., Rognerud, S., Rundberget, J.T., Schlabach, M. and Warner, N.A. 2014. Miljøgifter i store norske innsjøer, 2016. Miljødirektoratet rapport, M-548/2016. 46 s.
- Forsvarsbygg Futura. 2014. PFAS ved luftforsvarets brannøvingsfelt. Resultater fra undersøkelser ved Rygge, Ørland, Bodø, Andenes, Bardufoss, Evenes, Banak og Høybukta i 2013. Rapport nr. 551/2014.
- Forsvarsbygg Futura. 2016. PFAS ved Rygge flystasjon. Tiltaksvurderinger 1. mars 2016. Rapport nr. 867/2016.
- France, R. and Peters, 1997. Ecosystem differences in the trophic enrichment of C-13 in aquatic food webs. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **54**: 1255-1258.
- Gandhi, N., Tang, R., Bhavsar, S.P., and Arhonditsis, G.B. 2014. Fish mercury levels appear to be increasing lately: a report from 40 years of monitoring in the Province of Ontario, Canada. *Environ Sci Technol*: 140331003843002. doi: 10.1021/es403651x.
- Galway, N.W. 2006. Introduction to mixed modelling. Beyond regression and analysis of variance. John Wiley and Sons, Ltd. West Sussex. England. 376 pp.
- Grande, M. 1987. "Bakgrunnivåer" av metaller i ferskvannsfisk. NIVA, rapport O-85167, Lnr. 1979. 34 s.
- Grandjean, P., Weihe, P., White, R.F., Debes, F., Araki, S., Yokoyama, K., Murata, K., Sorensen, N., Dahl, R., and Jorgensen, P.J. 1997. Cognitive deficit in 7-year-old children with prenatal exposure to methylmercury. *Neurotoxicol. Teratol.* **19**: 417-28.
- Grandjean, P., Weihe, P., White, R.F., and Debes, F. 1998. Cognitive performance of children prenatally exposed to "safe" levels of methylmercury. *Environ. Res.* **77**: 165-72.
- Huse, A. og Aas-Aune, S. 2009. Kartlegging av siloksaner. Kartlegging av bruk i Norge i 2008. COWI. Klif. Rapport TA-2557/2009. 46 s.
- Jia, H., Zhang, Z., Wang, C., and Hong, W.J. 2015. Trophic Transfer of Methyl Siloxanes in the Marine Food Web from Coastal Area of Northern China. *Environ Sci Technol* **49**(5): 2833-2840.
- Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., SurrIDGE, B., Hoover, D., Grace, R., Gobas, F. A. P. C. 2009. Perfluoroalkyl contaminants in an arctic marine food web: Trophic magnification and wildlife exposure. *Environ. Sci. Technol.* **43**: 4037-4043.
- Kierkegaard, A., Balk, L., Tjärnlund, U., de Wit, C.A., and Jansson, B. 1999. Dietary Uptake and Biological Effects of Decabromodiphenyl Ether in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Sci Technol* **33**(10): 1612-1617.
- Kierkegaard, A., Bignert, A. and McLachlan, M.S., 2013. Bioaccumulation of decamethylcyclopentasiloxane in perch in Swedish lakes. *Chemosphere*, **93**: 789-793.



Kierkegaard, A., Bignert, A., and McLachlan, M.S. 2013. Cyclic volatile methylsiloxanes in fish from the Baltic Sea. *Chemosphere* 93: 774-778.

Kjellberg, G. og Løvik, J.E. 2000. PCB-konsentrasjoner i sedimenter fra NSBs båthavn i Åkersvika og fra Mjøsa utenfor Espern. Rapport fra undersøkelsen i 1999. NIVA rapport 4167-2000. 38 s.

Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., and Seed, J. 2007. Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. *Toxicol Sci* 99(2): 366-394.

Manchester-Neesvig, J.B., Valters, K., and Sonzogni, W.C, 2001. Comparison of polybrominated difenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1072-1077.

Martin, J.W., Smithwick, M.M., Braune, B.M., Hoekstra, P.F., Muir, D., and Mabury, S.A. 2004. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 38(2): 373-380.

McGoldrick, D.J. et al., 2011. Assessing inter-laboratory comparability and limits of determination for the analysis of cyclic volatile methyl siloxanes in whole Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Chemosphere* 85: 1241-1247.

McGoldrick, J. and Chan, C., and Drouillard, K.G., Keir, M.J, Clark, M.G. and Backus S.M. 2014. Concentrations and trophic magnification of cyclic siloxanes in aquatic biota from the Western Basin of Lake Erie, Canada. *Environmental pollution* 186: 41-148.

Miljødirektoratet. 2014. Kvalitetssikring av miljøstandarder. Rapport M-241|2014. 170 s. + vedlegg.

Miljødirektoratet. 2016. Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota. Rapport M-608|2016. 24 s.

Miljøprøvebanken. 2013. Prosedyre 001: Innsamling og prøvetaking av ferskvannsfisk. 8 s.

Monson, B. A. 2009. Trend Reversal of Mercury Concentrations in Piscivorous Fish from Minnesota Lakes: 1982–2006. *Environ. Sci. Technol.* 43: 1750-1755.

Munthe, J., Wängberg, I., Rognerud, S., Fjeld, E., Verta, M., Porvari, P., and Meili, M. 2007. Mercury in Nordic ecosystems. IVL Report B1761. 43 pp.

Møskeland, T. 2010. Environmental screening of selected “new” brominated flame retardants and selected polyfluorinated compounds 2009. KLIF TA-2625

Nash, S.M.B., Poulsen, A.H., Kawaguchi, S., Vetter, W., Schlabach, M. 2008. Persistent organohalogen contaminant burdens in Antarctic krill (*Euphausia superba*) from the eastern Antarctic sector: A baseline study. *Sci. Total Environ.*, 407, 304-314.

- Naile, J. E. and others 2013. Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea. *Chemosphere* 90: 387-394.
- Nizzetto, P.B. and Aas, P. 2014. Monitoring of environmental contaminants in air and precipitation, annual report 2015. Norwegian Environment Agency, Report M579/2016. 98 pp.
- Ng, C.A., and Hungerbühler, K. 2013. Bioconcentration of Perfluorinated Alkyl Acids: How Important Is Specific Binding? *Environ Sci Technol*: 47: 7214-7223.
- Norconsult. 2015. Fiskeundersøkelse 2014. Oppdragsnummer 5142611. Rapport 5142611-02. 29 s. + vedlegg.
- Noyes, P.D., Lema, S.C., Macaulay, L.J., Douglas, N.K., and Stapleton, H.M. 2013. Low Level Exposure to the Flame Retardant BDE-209 Reduces Thyroid Hormone Levels and Disrupts Thyroid Signaling in Fathead Minnows. *Environ Sci Technol* 47(17): 10012-10021.
- Post, D.M. 2002. Using stable isotopes to estimate trophic position: models, methods, and assumptions. *Ecology* 83:703-718
- Sandlund, O.D., O. Nashoug, G. Norheim, R. Høye og G. Kjellberg. 1981. Kvikksølv i fisk og evertebrater i Mjøsa og noen sjøer i Mjøsområdet, 1979-80. DVF- Mjøsuundersøkelsen. Rapport nr. 4. 54 s. + bilag.
- Stapleton, H.M., Alaei, M., Letcher, R.J., and Baker, J.E. 2004a. Debromination of the Flame Retardant Decabromodiphenyl Ether by Juvenile Carp ( *Cyprinus carpio* ) following Dietary Exposure. *Environ Sci Technol* 38(1): 112-119.
- Stahl, T., Mattern, D., and Brunn, H. 2011. Toxicology of perfluorinated compounds. *Environmental Sciences Europe* 23(1): 38.
- Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Li, J., and Baker, J.E. 2004b. Dietary accumulation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers by juvenile carp (*Cyprinus carpio*). *Environ Toxicol Chem* 23(8): 1939-1946.
- Stapleton, H.M., Brazil, B., Holbrook, R.D., Mitchelmore, C.L., Benedict, R., Konstantinov, A., and Potter, D. 2006. In Vivo and In Vitro Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209) by Juvenile Rainbow Trout and Common Carp. *Environ Sci Technol* 40(15): 4653-4658.
- Streets S.S., Henderson S.A., Stoner A.D., Carlson D.L., Simcik M.F., Swackhamer D.L. 2006. Partitioning and bioaccumulation of PBDEs and PCBs in Lake Michigan. *Environ Sci Technol*. 40: 7263-9.
- Sweco. 2012. Resultatrapport. PFC i biota. SWECO 168182.
- Tagliaferri, S., Caglieri, A., Goldoni, M., Pinelli, S., Alinovi R., Poli, D., Pellacani, C., Giordano, G., Mutti, A., Costa, L.G. 2010. Low concentrations of the brominated flame retardants BDE-47 and BDE-99 induce synergistic oxidative stress-mediated neurotoxicity in human neuroblastoma cells. *Toxicology in vitro*, vol. 24, pp. 116-122.

Tomy, G.T., Stern, G.A., Muir, D.C.G., Fisk, A.T., Cymbalisky, C.D. and Westmore, J.B. 1997. Quantifying C10-C13 polychloroalkanes in environmental samples by high resolution gas chromatography/electron capture negative ion mass spectrometry. *Anal Chem* 69: 2762 - 2771

UNEP. 2006. Risk profile on commercial pentabromodiphenyl ether. United Nations Environment Programme. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1. 46 pp.

UNEP. 2013. Minamata convention on mercury. United Nations Environment Programme. [http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/conventionText/Minamata%20Convention%20on%20Mercury\\_e.pdf](http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/conventionText/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_e.pdf)

Underdal, B. 1970a. Undersøkelse av kvikksølvinnholdet i fisk fra Mjøsområdet. Norges veterinærhøgskole, Institutt for næringsmiddelhygiene. Rapport. 18 s.

Underdal, B. 1970b. Kvikksølvundersøkelser av fisk fra Drammensvassdraget og Drammensfjorden. Norges veterinærhøgskole, Institutt for næringsmiddelhygiene. Rapport. 33 s.

Vander Zanden, M.J. and Rasmussen, J.B. 2001. Variation in d15N and d13C trophic fractionation: implication for aquatic food web studies. *Limnol Oceanogr* 46: 2061-2066.

Verreault J, Berger U, Gabrielsen GW, 2007. Trends of Perfluorinated Alkyl Substances in Herring Gull Eggs from Two Coastal Colonies in Northern Norway: 1983-2003. *Environmental Science and Technology* 41:6671-6677.

Warner, N.A., Evenset, A., Christensen, G., Gabrielsen, G.W., Borgå, K., Leknes, H. 2010. Volatile siloxanes in the European Arctic: assessment of sources and spatial distribution. *Environ. Sci. Technol.* 44: 7705-10.

Warner, N.A. et al., 2013. Positive vs. false detection: a comparison of analytical methods and performance for analysis of cyclic volatile methylsiloxanes (cVMS) in environmental samples from remote regions. *Chemosphere* 93: 749-756.

Waugh, C.A., Nichols, P.D., Schlabach, M., Noad, M., Bengtson Nash, S. (2014) Vertical distribution of lipids, fatty acids and organochlorine contaminants in the blubber of southern hemisphere humpback whales (*Megaptera novaeangliae*). *Marine Environmental Research*, 94, 24-31.

Xu, S., and Wania, F. 2013. Chemical fate, latitudinal distribution and long-range transport of cyclic volatile methylsiloxanes in the global environment: a modeling assessment. *Chemosphere* 93: 835-843.

Øberg, T. 2003. Bromerade flamskyddsmedel i fisk från Väneren och Vättern. Supplement till rapporten "Miljøgifter i fisk 2001/2002". Rapport nr. 25 2003.

Åkerblom, S., Nilsson, M., Yu, J., Ranneby, B., and Johansson, K. 2012. Temporal change estimation of mercury concentrations in northern pike (*Esox lucius* L.) in Swedish lakes. *Chemosphere* 86: 439-445.

## 7. Vedlegg – Appendix

### 7.1 English translation of cVMS related chapters

---

#### 3. *Material and methods*

##### 3.1 *Description of lakes*

This investigation was primarily carried out in the lakes Mjøsa, Randsfjorden and Femunden (hereafter referred to as the main lakes, Figure 1, Table 1), with supplementary samples taken from the lakes Tyrifjorden and Vansjø. The study lakes, except Vansjø, are large and deep fjord lakes, but differ in terms of food webs and human impact.

Mjøsa is Norway's largest lake, with a rich fish community of 20 different species. It has a well-defined pelagic food web with brown trout (*Salmo trutta*) as the top predator, smelt (*Osmerus eperlanus*) and vendace (*Coregonus albula*) as main planktivorous species, and a invertebrate community with pelagic crustaceans consisting of water fleas (*Cladocera*), copepods (*Copepoda*) and the opossum shrimp *Mysis relicta*. *Mysis* is an important species in the pelagic food web, as it is a zooplankton predator and an important prey for smelts. Due to the rich species diversity and the complex pelagic food web, the top-predator brown trout reaches a higher trophic level here than the other study lakes. Mjøsa is a recipient of wastewater from municipal treatment plants with a total load of 200,000 population equivalents (PE), in addition to runoff from agricultural, industrial and urban areas.

Randsfjorden is Norway's fourth largest lake. The fish community, with its 11 different species, is not as rich as in Mjøsa, and the human impact is less in terms of local contamination sources. Top predators in the pelagic food web are brown trout and char (*Salvelinus alpinus*), and the planktivorous fish species are primarily smelt and whitefish (*Coregonus lavaretus*). Unlike Mjøsa, *Mysis* is missing in the invertebrate community, and the pelagic food web has therefore fewer trophic levels. The lake is the recipient of wastewater from municipal treatment plants with a load of approximately 30,000 PE.

Femunden is the third largest lake in Norway, and large parts of the lake and its catchment is located to an unpopulated or very sparsely populated area with status as a national park. The fish community consists of six species, of which whitefish, char and trout are found in the pelagic fish community. Like Randsfjorden, it is missing the pelagic crustacean *Mysis*. The lake receives no direct runoff from municipal sewage treatment plants, as the plant at Elgå (dimensioned for 200 PE) is an infiltration plant with runoff to sandy ground.

Tyrifjorden is Norway's fifth largest lake. The fish community consists of 13 species, and smelt and whitefish dominate the pelagic community, with a few numbered brown trout population as the top predator. The crustacean *Mysis* is missing in the pelagic invertebrate community.

The lake is a recipient for several treatment plants and sewage from scattered settlements, industry and agriculture (unknown PE-load).

Vansjø is Norway's 35th largest lake and is part of the Moss waterway, stretching from the forest Østmarka, Oslo, in the north and to the moraine running through Østfold in the south. The lake has a rich fish community, with 17 species where planktivorous cyprinid species dominate the pelagic fish community. The lake is a recipient for several treatment plants and in addition to wastewater from scattered settlements, industry and agriculture (unknown PE-load). The waterway is heavily loaded with nutrients from agricultural runoff, making Vansjø a highly eutrophic lake. Southwest of the lake lies Rygge airport, which has been the source of runoff of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from a fire training field (NDEA Futura 2014).

Table 1. Information on the study lakes. PE: wastewater load to treatment plants in person equivalents (PE), estimated from maps with discharge data for the different regions (source: The Norwegian Environment Agency)

Attributes	Mjøsa	Randsfjorden	Femunden	Tyrifjorden	Vansjø
<b>Coordinates</b> <b>UTM 33:</b> <b>Degrees:</b>	E: 282000; N: 6746114 60,79 °N 10,10 °E	E: 244543; N: 6717603 61,51 °N 10,35 °E	E: 338500; N: 6898700 62,19 °N 11,90 °E	E: 235062; N: 6663017 60,02 °N 10,25 °E	E: 263080 N:6591490 59,40 °N 10,83 °E
<b>Volume (km<sup>3</sup>)</b>	65	7,3	6	13,1	0,264
<b>Area (km<sup>2</sup>)</b>	369	134	203	137	35,6
<b>Max. depth (m)</b>	453	120	153	295	37
<b>Catchment</b>	17 251	3 665	1 790	9 808	331
<b>PE</b>	206000	28 500	200*	-	-

\*Elgå treatment plant, infiltration to ground

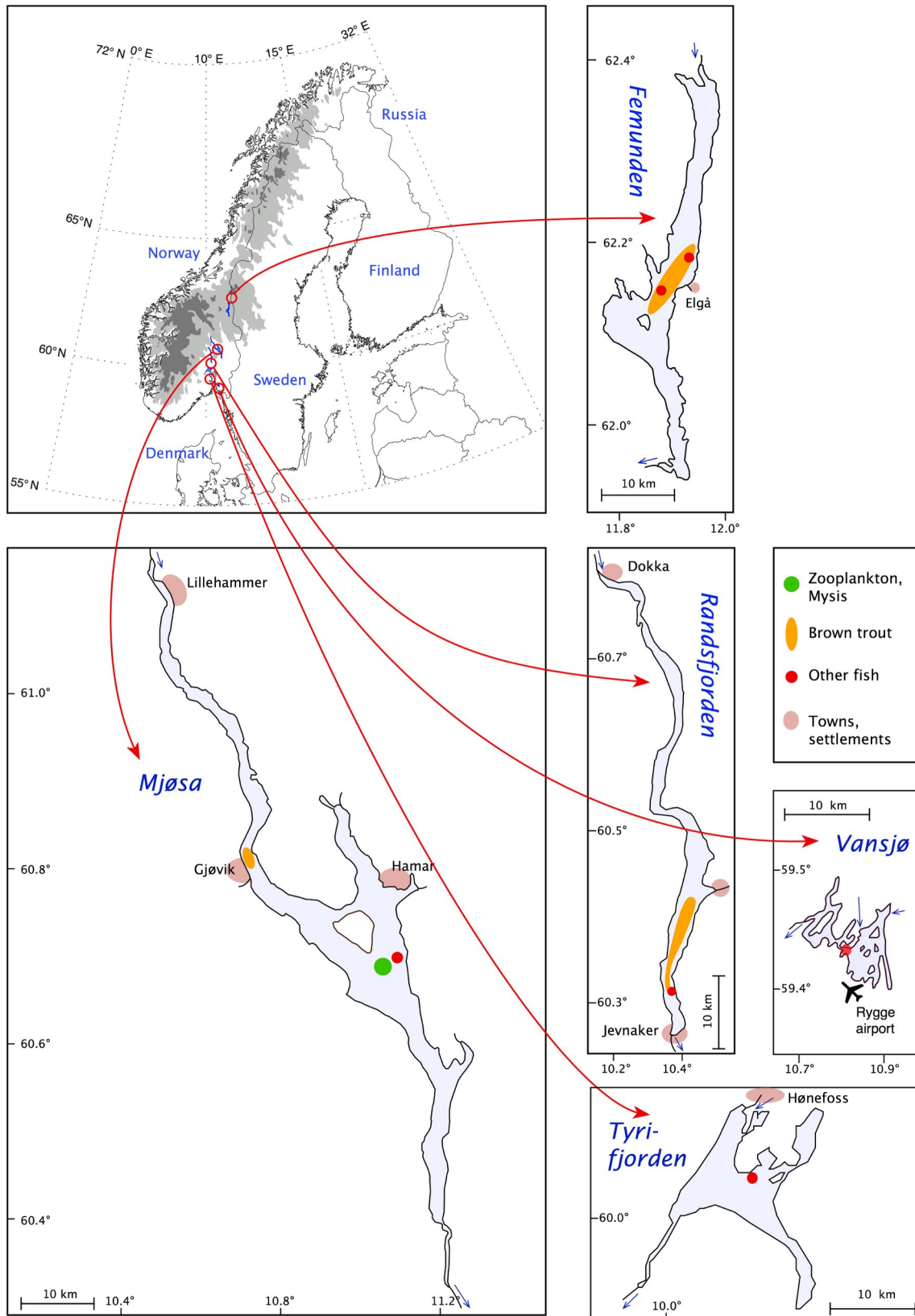


Figure 1. Map over the study lakes Mjøsa, Randsfjorden, Femunden, Tyrifjorden and Vansjø. Areas from where fish, zooplankton and Mysis are sampled are marked on the map.

## 3.2 *Sampling of fish and zooplankton*

Collection and sampling of biological material followed the guidelines of the Norwegian Environmental Specimen Bank procedures for freshwater fish (Miljøprøvebanken 2013). This implies that personnel should avoid the use of personal care products, or only use approved products one day prior to sampling. During capture, later handling and sampling the fish must not come into contact with potentially contaminating surfaces or substances. The use of disposable gloves (nitrile rubber) should be used if possible. The fish should be stored in boxes lined with rinsed aluminum foil. Traditional fish boxes in expanded polystyrene (EPS) should be avoided because of the risk of contamination of flame retardants.

The fish were caught in August and September, except for trout from Randsfjorden, which was fished in June. After collection, they were wrapped in clean aluminum foil, packed in clean polyethylene bags and kept cold ( $\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) or frozen ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) until dissection of samples.

Dissections of fish samples were done in the open in non-urban environment to prevent contamination of cVMS from indoor sources. All surfaces that could come into contact with fish were covered by aluminum foil, rinsed with methanol and acetone (HPLC grade). Fish length, weight, sex and maturation stage were recorded. All tool used for dissection were in steel, cleaned according to the Environmental Specimen Bank cleaning procedures (machine washed, rinsed in Milli-Q water, acetone and methanol). For trout and whitefish were about 20 - 100 g dorsal muscle fillet dissected out from each individual, of this was approximately 2 g transferred to separate test tubes to be analyzed for cVMS. For smelt, with individual weight typically around 9 - 15 g, pooled samples from several individuals had to be made to get adequate amount per sample (about 20 - 25 g). Each of these pooled samples consisted of material from about 5 fish of about the same size group. All samples were stored in glasses sealed with aluminum foil under the lid. Glass and the aluminum foil were cleaned by heating to  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The samples were stored frozen ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) until analysis.

The planktonic opossum shrimp *Mysis* from Mjøsa were sampled in September by vertical net tows at a depth of the 70 to 100 meter in the main basin south of Helgøya, using a nylon mesh net (mesh size 500 microns) equipped with a collecting cup with a sieve (both in brass). It proved difficult to obtain sufficient material (200 g) of epilimnic grazing zooplankton due to a dense bloom of diatoms (algae) and low zooplankton densities. Diatoms form jelly-like aggregates that clogs the zooplankton net and decrease its effectiveness. Also, they are hard to digest for filtering zooplankton, such as cladocerans, and may adversely affect their population density. Several attempts to get sufficient samples of zooplankton were done during September, without success. The samples of *Mysis* were transferred to the same type of test glasses and tubes as the fish samples and stored frozen until analysis ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). All tools supposed to be in direct contact with the samples were cleaned with methanol and acetone (HPLC grade).

## 3.3 Analytical methods

### 3.3.2. Cyclic volatile methyl siloxanes

The samples were analyzed by NILU according to methods published by Warner et al. (2010, 2013). A short summary is given in the following paragraphs.

Field blanks for sample siloxanes were prepared using 2 - 3 grams of XAD-2 sorbent packed into a polypropylene/cellulose filter bag. Before use in the field, XAD-2 sorbent was cleaned by ultrasonication in hexane for 30 minutes. Hexane was removed and replaced with dichloromethane and XAD sorbent was sonicated again for 30 minutes. After sonification, XAD-2 sorbent was dried overnight in clean cabinet equipped with a HEPA and carbon filter to prevent contamination of the XAD-2 sorbent from indoor air. XAD-2 sorbent was then packed into the previously described filter bags and placed in polypropylene tubes and sent to field personnel for sampling purposes.

Several field blanks prepared were kept at NILU's laboratories and analyzed to determine reference concentrations present in the field blanks prior to exposure within the field. Comparison of concentrations between reference levels and field blank levels was done to assess if contamination during sampling had occurred.

Extraction of all sample material was done in a clean cabinet to prevent contamination from indoor air. All laboratory personnel involved in sample extraction avoid use of personal care products (i.e., skin and hair creams/products, deodorant).

Samples were extracted using a mixture of 3:1 hexane:acetonitrile with ultrasonication for 15 min. Samples were then shaken for 1 hour followed by centrifugation at 2500 RPM. A small aliquot of hexane supernatant was transferred to a GC vial followed by addition of tris(trimethylsiloxy)silane as a recovery standard.

Samples were analyzed by GC-MS equipped with DB-5MS column using large volume injection (10  $\mu$ L). Instrumental conditions have been previously described by Krogesth et al. (2013).

Method detection limits (MDLs) have been shown to be ideal for the analysis of siloxanes in environmental samples as they account for the variation introduced to the analytical signal from the extracted matrix (Warner et al. 2013). Due to the different matrices investigated in this study, it was not possible logistically to determine MDL for all matrices. Therefore, limit of quantification (LOQ) described as the average plus  $10 \times$  standard deviation of the procedural blank signal was used as a conservative detection limit for reporting concentrations. Limits of detection (LOD) described as  $3 \times$  standard deviation of the procedural blank signal was also reported for comparison with LOQ.



## 4. Results and discussion

### 4.2 Cyclic volatile methylated siloxanes, cVMS

#### 4.2.1 Levels of cVMS in 2016

Concentrations of siloxanes (D4, D5 and D6) were determined in biota from the three main lakes (fish muscle samples and Mysis from Mjøsa).

The detection or quantification limits (LOD/Q) of the individual cVMS compounds varied between the different "batches" of samples analyzed. The total percentage of quantifiable analytical results for D4, D5 and D6 were 57%, 88% and 53% respectively (Table 3). For Femunden, all analyzes, except for a D6 analysis, were below the method's detection or quantification limits (<LOD/Q). For Randsfjorden, almost all analyzes of D6 were below <LOD/Q. In the following, all concentrations <LOD/Q are substituted by half the limits.

Table 3. Number of samples (N) analyzed for cVMS compounds and the fraction (%) greater or equal to detection or quantification limits (LOD/Q). Cells marked with orange indicate that the proportion  $\geq$  LOD/Q is 50% or more.

Lake	Species	cVMS	N	LOD/Q, ng/g w.w.	$\geq$ LOD/Q, %
Mjøsa	Brown trout	D4	15	0.8 / 1.2	73
	Brown trout	D5	15	0.7 / 1	100
	Brown trout	D6	15	0.7 / 1.1	100
	Smelt	D4	9	0.8 / 1.2	56
	Smelt	D5	9	0.6 / 1.0	100
	Smelt	D6	9	0.5 / 0.9	100
	Vendace	D4	3	3.3 / 6.6	100
	Vendace	D5	3	4.4 / 10.3	100
	Vendace	D6	3	2 / 3.4	100
	Mysis	D4	3	0.8 / 1.2	100
	Mysis	D5	3	0.6 / 1.0	100
	Mysis	D6	3	0.5 / 0.9	100
	All	D4	30		73
	All	D5	30		100
All	D6	30		100	
Randsfjorden	Brown trout	D4	14	4.8 / 13.1	0
	Brown trout	D5	14	2.3 / 5.9	92
	Brown trout	D6	14	1.5 / 4.0	0
	Arctic char	D4	2	4.8 / 13.1	100
	Arctic char	D5	2	2.3 / 5.9	100
	Arctic char	D6	2	1.5 / 4.0	0
	Smelt	D4	10	0.7 / 1.1	100
	Smelt	D5	10	0.7 / 1.1	100
	Smelt	D6	10	1.1 / 2.5	10
	All	D4	24		50
	All	D5	24		96
	All	D6	24		4

Lake	Species	cVMS	N	LOD/Q, ng/g w.w.	≥ LOD/Q, %
Femunden	Brown trout	D4	3	4.8 / 10.0	0
	Brown trout	D5	3	4.6 / 10.5	0
	Brown trout	D6	3	2.1 / 3.5	0
	Whitefish	D4	3	3.1 / 6.3	0
	Whitefish	D5	3	4.3 / 10.2	0
	Whitefish	D6	3	1.6 / 2.4	33
	All	D4	6		0
	All	D5	6		0
	All	D6	6		17
Total		D4	60		57
		D5	60		88
		D6	60		53

The highest concentrations of cVMS were found in Mjøsa and Randsfjorden, and generally D5 was the dominant compound (Table 4, Figure 3). The Water Framework Directive's EQS value for D5 in biota is 15 000 ng/g w.w. (River Basin Specific Pollutants: Miljødirektoratet 2016) and no samples exceeded this.

In Mjøsa, the highest mean values of D5 were found in smelt with 2700 ng/g lipid (30.8 ng/g w.w.), while brown trout and vendace had somewhat lower levels of 1300 and 870 ng/g lipid (17.6 and 29.7 ng/g w.w.). Lowest mean concentration of D5 was found in Mysis from Mjøsa, with 260 ng/g lipid (10 ng/g w.w.). In Randsfjorden, the highest concentrations were found in arctic char with 2500 ng/g lipid (25.3 ng/g w.w.), while the average level in brown trout was somewhat lower at 2200 ng/g lipid (55 ng/g w.w.), and smelt had the lowest concentrations with 460 ng/g lipid (30 ng/g w.w.).

Arctic char in Randsfjorden were at a higher trophic level than trout, which may have contributed to their generally higher concentrations of cVMS. As smelts from Lake Mjøsa were at almost the same trophic level as brown trout, due to some cannibalistic individuals, their generally higher concentrations of cVMS cannot be explained by differences in trophic positions. The same phenomenon, however, was also detected in 2015 (Fjeld et al. 2016), but we have no basis for speculating in possible explanations.

Mean concentrations of D4 and D46 in the samples from Mjøsa were respectively 34-340 ng/g lipid (1.0-8.8 ng/g w.w.) and 45-200 ng/g lipid (1.7-4.4 ng/g w.w.), with the lowest levels in the samples of Mysis. In Randsfjorden, almost all the analytical results of D4 and D6 were below the quantification limits, but estimated means based on substituted values indicated somewhat lower levels than in Mjøsa (D4: 43-177 ng/g lipid; D6: 20-122 ng /g lipid).

For Femunden, all the analytical results of cVMS were below the quantification limits, which were higher than for the other two lakes. Hence, the estimated means (200 -500 ng/g lipid) are very uncertain and therefore we cannot give any more specific comments to them.

The higher levels of D5 in Mjøsa and Randsfjorden, compared to Femunden, are as expected from previous surveys (Borgå et al., 2012b and 2013b; Fjeld et al., 2014, 2015, 2016). They probably reflect the importance of local sources from the surrounding urban areas with a relatively large population, discharged via sewage treatment plants. For Femunden, a remote

lake situated in a sparsely populated nature reserve, we can expect local sources of cVMS to be near absent. Here, atmospheric deposition is therefore probably the main source for cVMS. According to Xu and Wania (2013), the potential for such atmospheric deposition is significantly less for cVMS than other persistent organic pollutants because of their volatility and relatively rapid breakdown in the atmosphere under the influence of UV radiation. The occurrence of atmospheric cVMS has been measured at the Zeppelin station in Ny-Ålesund, Svalbard (Nizzetto and Aas, 2016). The results show a seasonal variation, with elevated concentrations of D5 during winter (“the polar night”) and D6 during summer, where maximum levels are approximately as for PAH. That is three orders of magnitude higher than those of other legacy POPs, such as PCB, PBDE, PFC and organochlorine pesticides.

Table 4. Average concentrations ( $\bar{x}$ ), standard deviation (SD), maximum and minimum values for siloxanes (cVMS: D4, D5 and D6) in samples of fish (muscle) *Mysis*, captured in 2016, Concentrations below the quantification limit have been replaced by half the limit.

Lake	Species	cVMS	N	Cons., ng/g w.w.				Cons., ng/g lipid			
				$\bar{x}$	SD	Min	Max	$\bar{x}$	SD	Min	Max
Mjøsa	Brown trout	D4	15	1,4	0,6	0,6	2,4	114	86	29	329
		D5	15	17,6	7,9	5,8	39,2	1312	585	548	2340
		D6	15	2,0	0,5	1,4	3,2	156	67	59	283
	Smelt	D4	9	1.0	0.4	0.6	1.4	85	44	30	179
		D5	9	30,8	11,6	12,5	49,2	2743	1521	945	5025
		D6	9	2,3	0,3	1,9	2,8	199	66	70	293
	Vendace	D4	3	8.8	3.0	7.0	12.3	338	321	116	707
		D5	3	29,7	13,9	16,1	43,8	867	365	477	1200
		D6	3	4,4	0,2	4,2	4,6	150	102	69	264
	Mysis	D4	3	1.7	0.1	1.6	1.7	44	1	42	44
		D5	3	10,0	0,8	9,2	10,8	262	18	243	278
		D6	3	1,7	0,2	1,5	1,9	45	5	40	49
Randsfjorden	Brown trout	D4	12	2.4	0.0	2.4	2.4	177	207	35	800
		D5	12	55,0	58,4	3,0	189,4	2230	2192	335	7733
		D6	12	1,3	0,6	0,8	2,0	70	61	29	250
	Arctic char	D4	2	1.5	0.1	1.4	1.5	141	28	121	161
		D5	2	25,3	0,1	25,2	25,3	2468	605	2040	2897
		D6	2	1,3	0,0	1,3	1,3	122	30	101	144
	Snelt	D4	10	2.8	2.3	1.2	7.0	43	36	16	113
		D5	10	30,8	27,4	8,4	95,7	460	452	122	1611
		D6	10	1,3	0,6	0,6	2,9	20	11	10	49
Femunden	Brown trout	D4	3	3.3	1.5	2.4	5.0	466	244	300	746
		D5	3	2,3	0,0	2,3	2,3	323	31	288	343
		D6	3	1,5	0,4	1,1	1,8	211	51	157	257
	Whitefish	D4	3	2.6	0.9	1.6	3.2	494	205	258	630
		D5	3	3,1	1,7	2,2	5,1	584	330	358	962
		D6	3	1,6	1,1	0,8	2,9	307	215	133	547

A Swedish study from lakes receiving effluents from sewage treatment plants reports of D5 concentrations in the range of 1.4 - 14.4 ng/g wet weight in muscle of perch (Kierkegaard et al. 2013). From Lake Erie, North America, it is found concentrations in the range of 14 - 36

ng/g wet weight (Mc Goldrick et al. 2014). By comparison, the average values for different fish species from Mjøsa and Randsfjorden measured during the years 2010-2015 are in the range of 1.2 to 160 ng/g wet weight, with the highest levels in Mjøsa (data here; Borgå et al. 2013a and b; Fjeld et al. 2014). The reason for the higher concentrations in Lake Mjøsa compared to the Swedish lakes and Lake Erie remains uncertain.

From the Baltic Sea, it is known that concentrations of D4, D5 and D6 in the muscle of the herring are respectively about 10, 200 and 40 ng/g lipid (Kierkegaard et al. 2013), and the authors argue that the ratio between the different compounds largely reflect the relationship between the yearly emission volumes in Europe. For fish from Mjøsa and Randsfjorden, where the share of samples with quantifiable cVMS values were high, we find roughly the same relationship between the different compounds.

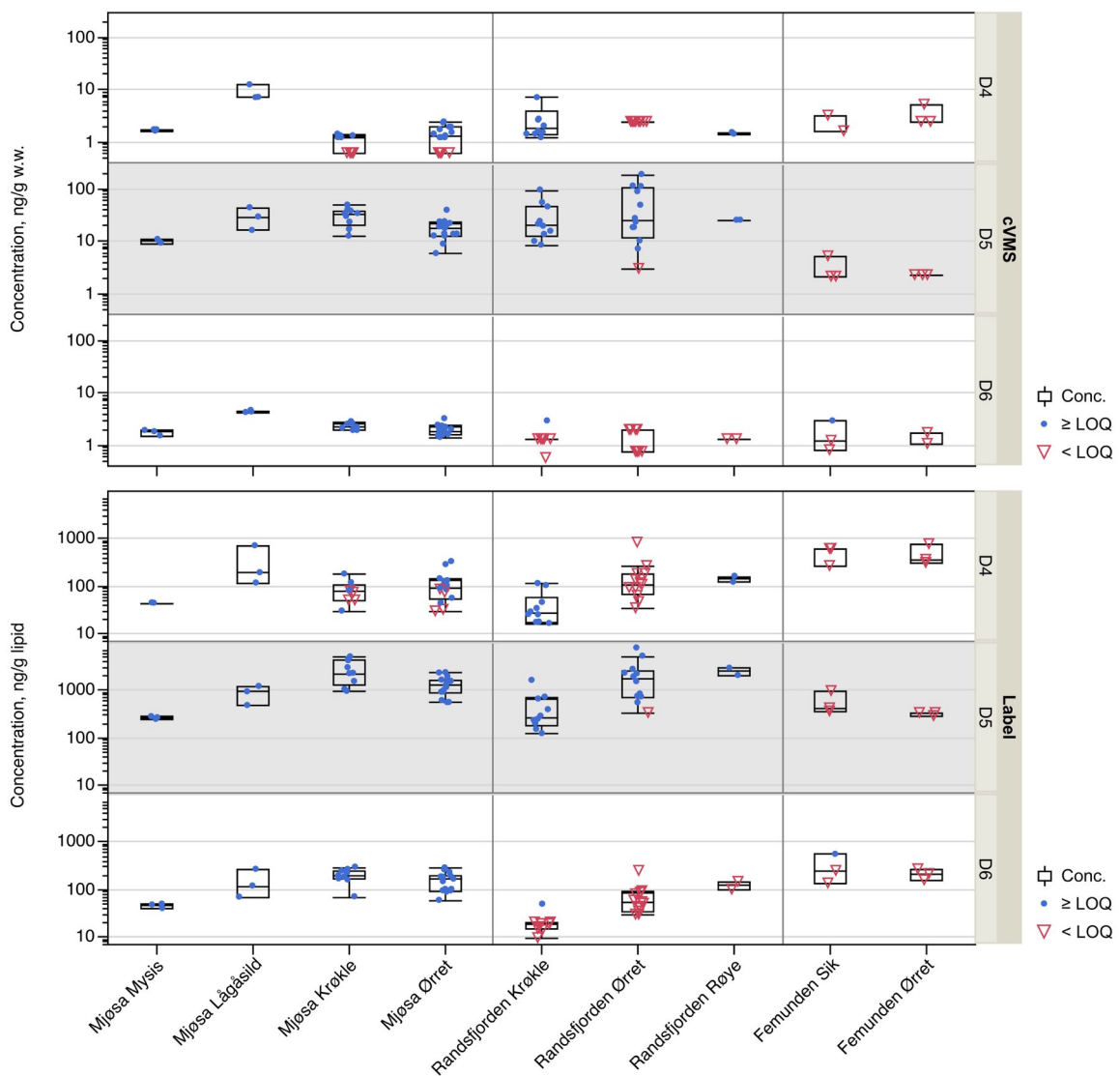


Figure 3. Box-plot of cVMS concentrations in biota from the study lakes, sampled in 2016 (wet weight: upper figure; lipid weight: lower figure). Concentrations <LOQ (level of quantification) are substituted with half the limits and are marked with red triangle symbols, whereas concentrations  $\geq$ LOQ are marked with blue dots.

#### 4.2.2 Annual variation of cVMS in Mjøsa and Randsfjorden

For brown trout from Mjøsa and Randsfjorden we have enough results above the quantification limits for each cVMS compound to compare the levels between years (Table 5, Figure 4).

D5 was the predominant compound in both lakes. For trout from Mjøsa, with samples from 2010, 2012, 2014-2016, the percentage of each compound was as follows: D5: 92%; D6: 5%; D4: 3%. For Randsfjorden, with samples from 2012, 2014 and 2015, estimated percentages were about the same: D5: 82%, D6: 8%; D4: 10%. Analysis of variance (log-transformed data) showed that mean concentrations of cVMS compounds could differ between years: for Mjøsa significant differences were found for D4 ( $p = 0.004$ ) and D5 ( $p = 0.009$ ), while for Randsfjorden significant differences were found for D4 ( $p < 0.001$ ) and D6 ( $p = 0.02$ ). We will, however, be cautious in the interpretation of the inter-annual variability of cVMS. Possible sources of variation may be due to (i) substitution of <LOD/Q-values (especially for D4 and D6) and (ii) in the change of analytical laboratories and analytical challenges in determining concentrations. Compared with analyses for legacy POPs, where methods have been perfected over time and there are established certified reference materials, there are far greater analytical challenges regarding cVMS.

Table 5. Annual mean concentrations of cVMS (D4, D5 and D6, lipid normalized) in brown trout from Mjøsa and Femunden, and the percentage of the different compounds that make up total concentration ( $\Sigma$ cVMS). Concentrations less than detection and quantification limits (LOD/Q) are substituted with half the limits. Orange colored cells indicates that 50 % of the measurements are above LOQ. Samples from 2010 and 2012 have been analyzed at the University of Stockholm, samples from 2013 - 2016 have been analyzed at NILU.

År	Lokalitet	n	Concentration (mean $\pm$ SD), ng/g lipid				percentage		
			D4	D5	D6	$\Sigma$ cVMS	D4	D5	D6
2010	Mjøsa	5	180 $\pm$ 190	3800 $\pm$ 3400	130 $\pm$ 44	4100 $\pm$ 3600	4%	93%	3%
2012	Mjøsa	5	23 $\pm$ 17	5600 $\pm$ 2300	285 $\pm$ 100	5900 $\pm$ 2400	0%	95%	5%
2013	Mjøsa	15	100 $\pm$ 130	1700 $\pm$ 2000	410 $\pm$ 550	2200 $\pm$ 2000	5%	76%	19%
2014	Mjøsa	15	40 $\pm$ 20	2500 $\pm$ 1700	140 $\pm$ 60	2700 $\pm$ 1800	1%	94%	5%
2015	Mjøsa	15	140 $\pm$ 180	2800 $\pm$ 2800	140 $\pm$ 180	3100 $\pm$ 3200	4%	89%	7%
2016	Mjøsa	15	110 $\pm$ 90	1300 $\pm$ 590	160 $\pm$ 70	1600 $\pm$ 700	7%	83%	10%
2012	Randsfjorden	5	10 $\pm$ 5	2700 $\pm$ 2000	120 $\pm$ 90	2800 $\pm$ 2100	0%	96%	4%
2014	Randsfjorden	15	500 $\pm$ 500	2400 $\pm$ 1600	340 $\pm$ 300	3200 $\pm$ 2700	15%	74%	11%
2015	Randsfjorden	10	120 $\pm$ 80	1800 $\pm$ 1600	96 $\pm$ 48	2200 $\pm$ 1700	6%	89%	5%
2016	Randsfjorden	15	180 $\pm$ 200	2200 $\pm$ 2200	70 $\pm$ 60	2500 $\pm$ 2400	7%	90%	3%

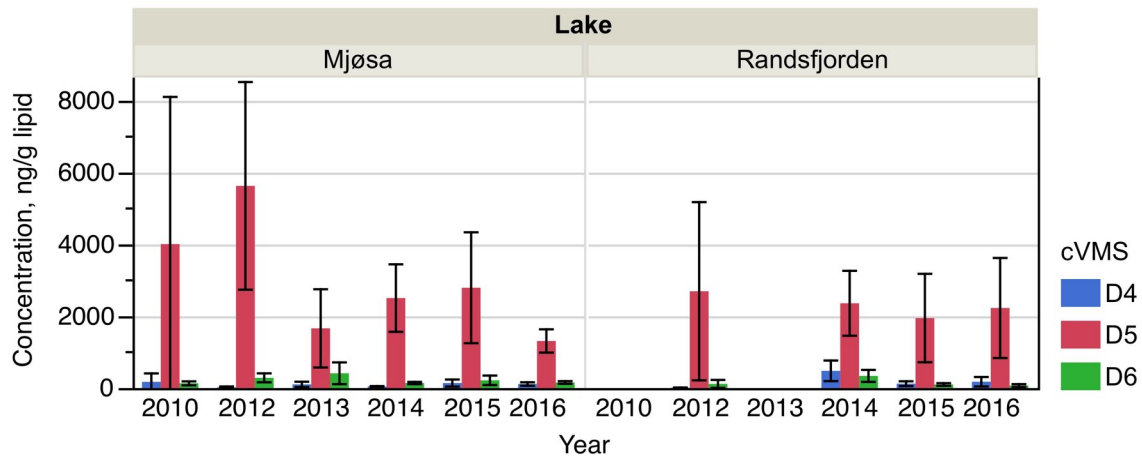


Figure 4. Annual mean concentrations (with 95% confidence intervals) of cVMS in muscle of trout from Lake Mjøsa and Randsfjorden. Concentrations less than quantifying limits (LOQ) are replaced by half the limit, and this makes particularly the estimates for D4 and D6 uncertain. The samples from 2010 and 2012 are analyzed at the University of Stockholm, samples from 2013- 2016 at NILU. No samples from Lake Randsfjorden were analyzed in 2010 and 2013.

#### 4.2.3 Trophic magnification of D5 and D6 in Mjøsa and Randsfjorden

As in the two last reports (Fjeld et al., 2015; 2016), we wanted to combine previous data with new to make statistical analyzes of trophic magnification of D5 and D6 with a greater generality. We have previously demonstrated trophic magnification of the compounds D5 and D6 in the pelagic nutrition networks in Mjøsa and Randsfjorden (Borgå et al., 2012b; Borgå et al., 2013a and b; Fjeld et al., 2014-2016).

In Fjeld et al. (2015) we showed that  $\delta^{15}\text{N}$  in epilimnic zooplankton from Mjøsa (primary consumers) varied between years (4.63 to 8.43 ‰), which has consequences for the calculation of the trophic level (TL) for the different consumers. The reason for this variability is uncertain, but it is known that there may be seasonal changes in  $\delta^{15}\text{N}$  in herbivorous zooplankton. This may be due to changes in the N-isotope ratio of phytoplankton's nitrogen sources (Grey et al. 2000; Legget et al., 2000; Matthews and Mazumder 2005), but also because the trophic fractionation of N-isotopes in zooplankton is dependent on the C:N ratio in phytoplankton they consume (Vander Zanden and Rasmussen 2001).

When the  $\delta^{15}\text{N}$  of primary consumers varies between years, yearly baseline adjustments will introduce an annual variation in the trophic level of consumers higher up in the food chain. This is not appropriate for perennial and larger consumers, as their  $\delta^{15}\text{N}$  levels are not in an instantaneous equilibrium with the N-isotope ratio of primary consumers, but will have a significantly slower and damped response to seasonal or annual fluctuations in the primary consumer's  $\delta^{15}\text{N}$  levels.

We have therefore avoided to baseline adjust the consumer's  $\delta^{15}\text{N}_c$  when calculating their trophic levels, but instead estimated their relative trophic levels ( $TL_{rel}$ ) by simply dividing their  $\delta^{15}\text{N}$  by the N-enrichment factor ( $\Delta^{15}\text{N} = 3.4$  ‰) (Post 2002):

$$TL_{rel} = \delta^{15}N_c / \Delta^{15}N$$

This implies that we regard the annual variations in  $\delta^{15}N$  of primary consumers as random fluctuations and do not allow them to influence the estimation of higher trophic levels. We then avoid the trophic levels of higher consumers, such as brown trout, to vary from year to year. The estimated trophic magnification factor (TMF) is not changed by using the relative trophic level instead of the baseline corrected level in the regression; only the regression's constant term will be influenced.  $TL_{rel}$  can be used to determine trophic distance between groups of organisms within a site, but not to determine their absolute position or to compare trophic level of organisms from sites with different  $\delta^{15}N$  baselines.

In the following we have based the analysis of D5 on all data from Mjøsa and Randsfjorden (2010, 2012, 2013-2016), although in several of the sampling years there were no balanced sampling across the entire pelagic food network, as the focus was on fish (brown trout, smelt) with only a few or no samples of epipelagic zooplankton. For Randsfjorden, data from 2010 and 2013 are missing, as the lake was not included in the surveys these years. In total, 95% of the analyzes were > LOQ/D.

For D6 we had to limit the data by excluding years where a larger proportion of the analytical results were below the quantification limits. These limits varied between laboratories and between batches of samples analyzed within each sampling year. By only including data from Mjøsa sampled in 2010, 2012, 2015 and 2016, and from Randsfjorden in 2012 and 2015, we assured that the proportion of quantifiable analysis results each year was 82-100% for Mjøsa and 65-96% for the Randsfjorden. A total of 89% of the analyzes were  $\geq$ LOD/Q.

We formulated a "mixed linear model" (for an introduction, see Galway 2006), which also allows us to analyze an unbalanced data set with missing data for a lake within a year. We defined the effects of lake (nominal variable) and  $TL_{rel}$  (covariate, continuous variable), and the interactions between them as fixed effects. The effect of year (nominal), nested under lake, and the interaction between years and  $TL_{rel}$ , nested under lake, were defined as random effects:

$$\log C = a + b \cdot TL_{rel} + c \cdot Lake + d(TL_{rel} \cdot Lake) + e \cdot Year[Lake]_{random} + f(Year \cdot TL_{rel})[Lake]_{random}$$

We reduced this full model stepwise until we were left with a model containing only significant or a priori important effects. Akaike's and Schwarz' Bayesian information criterion (AIC, BIC) were checked for indications of an improved solution for every step, and the reduced model was tested against the full model with a log-likelihood analysis (difference between  $-2\log$ -likelihood,  $\chi^2$ -test).

The reduced model we arrived at for D5 was:

$$\log C = a + b \cdot TL_{rel} + c \cdot Lake + e \cdot Year[Lake]_{random}$$

Here there is a common slope coefficient for - or response on - relative tropical level, a lake specific effect, and we allow the lakes to respond differently to the factor year. This latter effect is defined as a random effect. The model implies that D5 shows the same trophic magnification in the two pelagic food webs, i.e. a common TMF and parallel regression lines. It also means that we allow regressions to have different intersections with the Y-axis, which

allows for different loads of D5 and/or different baselines for  $\delta^{15}N_c$  (fixed effect of lake). Lake specific effect of years (random effect) may be due to random variations in D5 supplies or differences introduced due to change of analytical laboratories. The fixed lake effect was not statistically significant, but there are good theoretical reasons to allow for it (different loads of D5, different baseline for  $\delta^{15}N_c$ ). An exclusion of this factor had little influence on the TMF estimate, but contributed primarily to narrow its confidence limits.

The reduced model explained 48 % of the variance in D5 concentrations (log-transformed) and gave a common TMF of 2.34 (95 % CI: 2.03 - 2.70). It could not demonstrate any significant difference between mean D5 concentrations after adjusting for differences in  $\delta^{15}N$  between Mjøsa and Randsfjorden (1600 vs. 1500 ng/g lipid,  $p = 0.8$ ), but a comparison is otherwise little meaningful as the  $\delta^{15}N_c$  values are not baseline adjusted. The reduced model with its fixed effects is shown in Figure 5, while the results from the statistical models are given in Appendix 2.

For D6 did we arrive at the following reduced model:

$$\log C_{D6} = a + b \cdot TL_{rel} + c \cdot Lake$$

The model explained 36% of the variance in the D6 concentrations (log-transformed) and gave a TMF for both lakes of 1.92 (95% CI: 1.62 to 2.30). A significant difference between mean D6 concentrations in Mjøsa and Randsfjorden could be demonstrated after adjusting for differences in  $\delta^{15}N$  (140 vs. 90 ng/g lipid,  $p = 0.01$ ), but as for D5 is a comparison little meaningful as the  $\delta^{15}N$  values are not baseline adjusted. The reduced model with its permanent effects is shown Figure 5, while the results from the statistical models are given in Appendix 3.

There are few published studies on trophic magnification of cyclic siloxanes, but from Lake Erie it is reported that D4 and D5 biomagnification seems to be very sensitive to the food web configuration (McGoldrick et al., 2014). Here, the TMFs for D4 and D5 were  $>1$  for only one of five combinations of groups of organisms. TMF estimates for PCB-180 were also dependent on food web configuration, but did not correspond with those for cVMS material. The authors discuss whether differences in environmental exposure and/or lipid partitioning between PCBs and cVMS may have contributed to the results, without drawing any final conclusions.

A study from coastal areas in North China (Jia et al., 2015) describes trophic magnification of D5, with a TMF of approximately the same size (1.77; 95 % CI: 1.41 - 2, 24) that we report from Mjøsa and Randsfjorden. As a reference substance, they used BDE-99, which biomagnified as expected with a TMF of 3.27 (95 % CI: 2.49 to 4.30).

However, a recent survey from the Tokyo Bay could not detect biomagnification of either D4, D5 or D6 in a food web of fish (Powell et al., 2017). For this highly eutrophied and contaminated estuary, the authors show that alternative "bootstrapped" (a numerical resampling technique) regressions indicate trophic dilution of cVMS. However, most species included in the survey are oceanodrome; they not stationary, but can make long migrations between sea and coastal areas, and their spawning, feeding and nursery grounds. The authors notified this, but added less weight to it the article.



These three studies, together with ours from Mjøsa and Randsfjorden (Borgå et al., 2012b; Borgå et al. 2013a) is to our best knowledge the only empirical studies of trophic magnification of cVMS in aquatic food webs published in peer-reviewed journals.

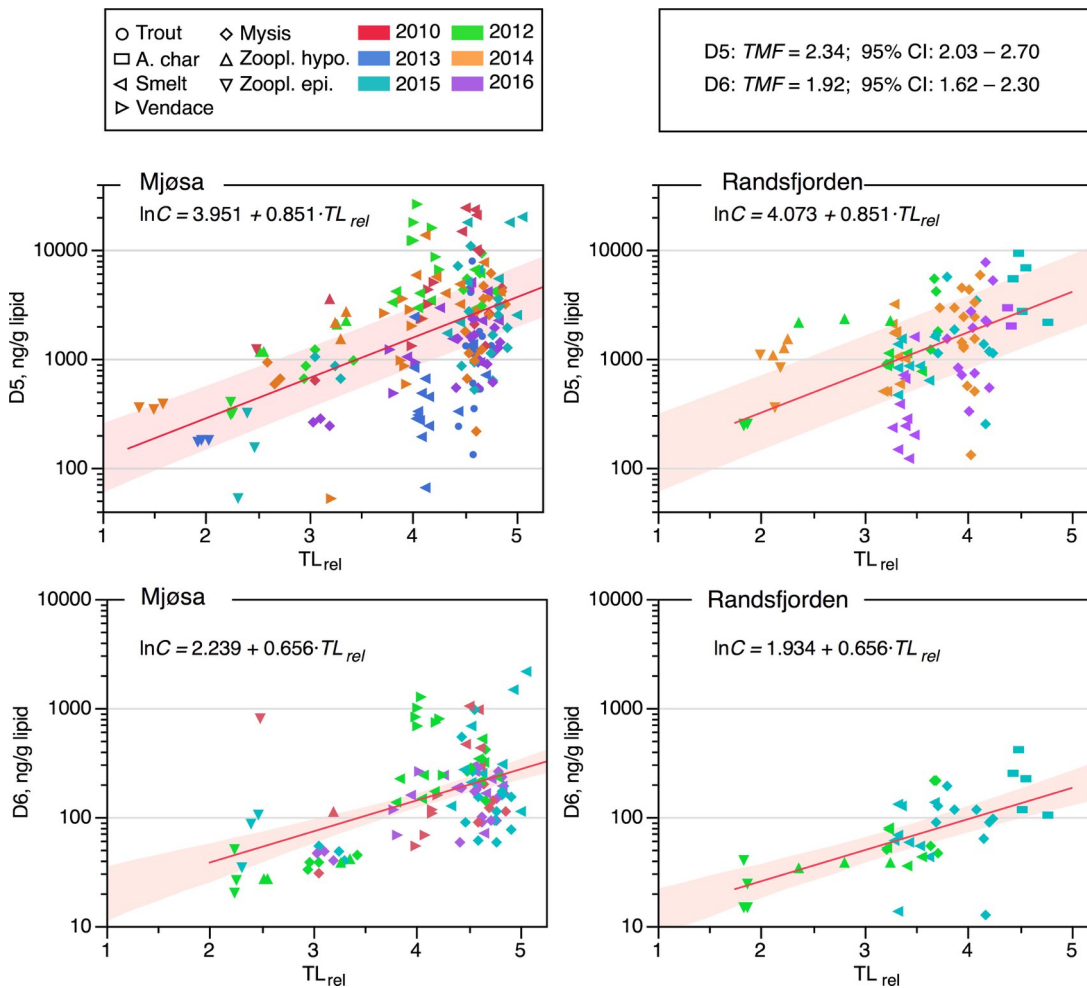


Figure 5. Relations between cVMS compounds D5 and D6 (lipid normalized) and relative trophic level ( $TL_{rel}$ ) in fish (muscle) and crustacean zooplankton, caught in Mjøsa and Randsfjorden in different years. Regressions of concentration ( $\log_e$ -transformed) on trophic levels, with 95 % confidence band, are shown. Regressions are from "mixed linear models" (see text). Concentrations less than quantification or detection limits (<LOD/Q) have been replaced with half the limits.

#### 4.2.4 Correlations between cVMS, PCBs, PBDEs and trophic level

Contaminants with similar physio-chemical properties can be expected to show a common accumulation pattern in ecological food webs. We therefore investigated the correlation between the cVMS compounds D5 and D6, PCB-153, BDE-47 and relatively trophic level ( $TL_{rel}$ , based on  $\delta^{15}N$ ) in Mjøsa and Randsfjorden 2015 (Figure 6). PCB 153 and BDE-47 are environmental persistent compounds, they are also highly lipophilic and very bioaccumulative. We use them here as reference substances when examining D5 and D6 levels in the pelagic food webs. We have used log-transformed lipid normalized concentrations from 2016 when estimating correlation coefficients and TMFs. We've only used data from Mjøsa and Randsfjorden, as concentrations of cVMS in fish from Femunden in general was below LOQ.

For D5 there was a significant and good to moderate correlation with trophic level ( $TL_{rel}$ ), with correlation coefficients (Pearson's  $r$ ) of 0.64 and 0.74 for Mjøsa and Randsfjorden, and lake specific TMFs of 3.24 and 2.52, respectively. These magnification factors must not be used uncritically, as they are mainly based on fish and do not include primary consumers (herbivorous zooplankton) in the food web. The TMF values in the previous sub-chapter are based on a wider range of organisms/trophic levels and several years, and are therefore more representative.

The association between D6 and trophic level ( $TL_{rel}$ ) in Mjøsa resembled that of D5, with correlation coefficients of 0.55 and a TMFs of 1.94. For Randsfjorden nearly all concentrations of D6 were <LOD/Q, and a TMF is therefore not calculated.

PCB-153, BDE-47 and Hg (mercury) also covaried with trophic levels, with correlation coefficients in the range 0.77-0.92. They biomagnified in both lakes, and TMF for these compounds were generally significantly greater than for D5 and D6 (6.3-13.5). We here make the same reservations against the use of these TMF values as for D5 and D6.

D5 and D6 in the samples showed a moderate to good covariation with PCB-153, BDE-47 and Hg ( $r$ : 0.49-0.75). This is as expected from the foregoing results: they are all compounds that biomagnify strongly and will therefore also correlate in the samples. The strong correlations between PCB-153, BDE-47 and Hg ( $r$ : 0.92 - 0.97) show that these three compounds behave much similar in the food web, whereas D5 and D6 differ somewhat from these.

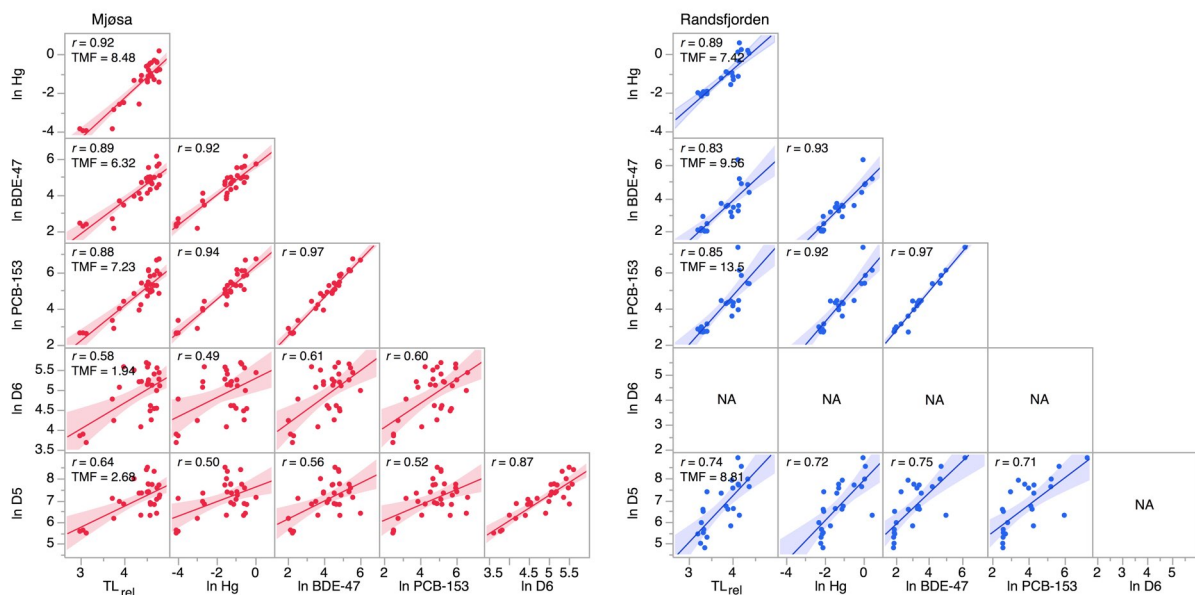


Figure 6. Scatter plots and regressions between D5 and D6, BDE-47, PCB-153 and relatively trophic level ( $TL_{rel}$ ) in fish (muscle) and zooplankton from Mjøsa and Randsfjorden, captured in 2016. The concentrations are  $\log_e$ -transformed (lipid weight basis; ng/g lipid). Concentrations below limit of quantification (<LOQ) are replaced by half the limit. TMF: trophic magnification factor;  $r$ : correlation coefficient.

## 7.2 Vedlegg 2 - Kjemisk komponentliste

Tabell A. Oversikt over de analyserte PCB- og PBDE-kongenerene, angitt ved deres IUPAC-navn, CAS-nr. og kongenernummer.

IUPAC-navn	CAS-nr	Kongener-nr.
<b>PCB</b>		
2,2',5-Trichlorobiphenyl	37680-65-2	18
2,4,4'-Trichlorobiphenyl	7012-37-5	30
2,4',5-Trichlorobiphenyl	16606-02-3	33
2,2',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	2437-79-8	47
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	35693-99-3	52
2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	32598-10-0	66
2,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl	32690-93-0	75
2,2',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	38380-01-7	99
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	37680-73-2	101
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl	32598-14-4	105
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	74472-37-0	114
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	31508-00-6	119
2,3,3',4',5'-Pentachlorobiphenyl	76842-07-4	110
2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl	65510-44-3	120
2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl	38380-07-3	128
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	35065-28-2	138
2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphenyl	52712-04-6	141
2,2',3,4',5,6'-Hexachlorobiphenyl	38380-04-0	149
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	35065-27-1	153
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl	38380-08-4	156
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	69782-90-7	157
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	52663-72-6	167
2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl	35065-30-6	170
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	35065-29-3	180
2,2',3,4,4',5,6'-Heptachlorobiphenyl	52663-69-1	183
2,2',3,4',5,5,6'-Heptachlorobiphenyl	52663-68-0	187
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	39635-31-9	189
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	35694-08-7	194
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-Nonachlorobiphenyl	40186-72-9	206
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl	2051-24-3	209
<b>PBDE</b>		
2,2',4-Tribromodiphenyl ether	147217-75-2	17
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	41318-75-6	28
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	5436-43-1	47
2,2',4,5'-Tetrabromodiphenyl ether	243982-82-3	49
2,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	189084-61-5	66
2,3',4',6-Tetrabromodiphenyl ether	189084-62-6	71

3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	93703-48-1	77
2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenyl ether	182346-21-0	85
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	60328-60-9	99
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	189084-64-8	100
2,3',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	189084-66-0	119
3,3',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	366791-32-4	126
2,2',3,4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	182677-30-1	138
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	68631-49-2	153
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	207122-15-4	154
2,3,3',4,4',5-Hexabromodiphenyl ether	N/A	156
2,2',3,4,4',5,6-Hetpabromodiphenyl ether	207122-16-5	183
2,2',3,4,4',6,6'-Hetpabromodiphenyl ether	117948-63-7	184
2,3,3',4,4',5,6-Hetpabromodiphenyl ether	446255-30-7	191
2,2',3,3',4,4',5,6'-Octtabromodiphenyl ether	N/A	196
2,3,3',4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether	N/A	197
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octtabromodiphenyl ether	N/A	202
2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether	63387-28-0	206
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonabromodiphenyl ether	437701-79-6	207
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether	1163-19-5	209

Tabell B. Oversikt over perfluorerte forbindelser analysert, akronymer, formel, CAS nr og kvantifikasjonsgrenser (LOQ) av PFAS bestemt med UPLC-ToF MS.

Forbindelse	Forkortelse	Molekyl-formel	CAS-nr.	LOQ (ng/g)
perfluoro-n-pentanoic acid	PFPA	C5HF9O2	2706-90-3	0,5
perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	C6HF11O2	307-24-4	0,5
perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	C7HF13O2	375-85-9	0,5
perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	C8HF15O2	335-67-1	0,5
perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA	C9HF17O2	375-95-1	0,5
perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	C10HF19O2	335-76-2	0,5
perfluoro-n-undecanoic acid	PFUnDA	C11HF21O2	2058-94-8	0,5
perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoDA	C12HF23O2	307-55-1	0,4
perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTTrDA	C13HF25O2	72629-94-8	0,4
perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA	C14HF27O2	376-06-7	0,4
perfluoro-n-pentadecanoic acid	PFPeDA	C15HF29O2	NA	0,4
perfluoro-1-butanefulfonate, K salt	PFBSK	C4F9SO3K	29420-49-3	0,1
perfluoro-1-pentanesulfonate, Na salt	PFPSNa	C5F11SO3K	NA	0,2
perfluoro-1-hexanesulfonate, Na salt	PFHxSNa	C6F13SO3Na	82382-12-5	0,1
perfluoro-1-heptanesulfonate, Na salt	PFHpSNa	C7F15SO3NA	NA	0,2

Forbindelse	Forkortelse	Molekyl- formel	CAS-nr.	LOQ (ng/g)
perfluoro-1-octanesulfonate, Na salt	PFOSNa	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	4021-47-0	0,1
8-klor-perfluoro-1-octanesulfonate, Na salt	8Cl-PFOSNa	C <sub>8</sub> ClF <sub>16</sub> SO <sub>3</sub> Na	NA	0,2
perfluoro-1-nonanesulfonate	PFNS	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> SO <sub>3</sub>	98789-57-2	0,2
perfluoro-1-decansulfonate	PFDS	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	335-77-3	0,2
perfluoro-1-dodecansulfonate	PFDoDS	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub>	79780-39-5	0,2
perfluoro-1-octanesulfonamide	PFOSA	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	754-91-6	0,1
N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	N-MeFOSA	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	31506-32-8	0,3
N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	N-EtFOSA	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	4151-50-2	0,3
2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamido)- ethanol	N-MeFOSE	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S	24448-09-7	5
2-(N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol	N-EtFOSE	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S	1691-99-2	5
N-methylperfluoro-1-octanesulfamidoacetic acid	N- meFOSAA	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	2355-31-9	0,3
N-ethylperfluoro-1-octanesulfamidoacetic acid	N-etFOSAA	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	2991-50-6	0,3
1H,1H,2H,2H-perfluorohexanesulfonate (4:2)	4:2FTS	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> Na	NA	0,3
1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate (6:2)	6:2FTS	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> Na	27619-97-2	0,3
1H,1H,2H,2H-perfluorodecan sulfonate (8:2)	8:2FTS	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> Na	39108-34-4	0,3



## 7.3 Vedlegg 3 - Statistiske modeller, cVMS

cVMS 2010-2016: Fit Least Squares

Page 1 of 1

### Response Log(D5' Lip.)

Weight: weight cVMS

#### Summary of Fit

RSquare	0.484101
RSquare Adj	0.480376
Root Mean Square Error	0.865021
Mean of Response	7.309665
Observations (or Sum Wgts)	285.0711

#### AICc BIC

754.5617 772.5167

#### Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	DFDen	t Ratio	Prob> t	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	4.0081821	0.347922	49.7	11.52	<.0001*	3.3092563	4.707108
Lokalitet[Mjøsa]	-0.056694	0.216392	8.236	-0.26	0.7998	-0.553214	0.4398264
TL'	0.8511909	0.071573	273.1	11.89	<.0001*	0.7102849	0.9920969

#### REML Variance Component Estimates

Random Effect	Var Ratio	Component	Var	Std Error	95% Lower	95% Upper	Pct of Total
År[Lokalitet]	0.5554104	0.4155924	0.2214003	0.2214003	-0.018344	0.8495291	35.708
Residual		0.7482618	0.0645163	0.0645163	0.6363211	0.8927471	64.292
Total		1.1638542					100.000

-2 LogLikelihood = 744.34272688

#### Fixed Effect Tests

Source	Nparm	DF	DFDen	F Ratio	Prob > F
Lokalitet	1	1	8.236	0.0686	0.7998
TL'	1	1	273.1	141.4327	<.0001*

#### Effect Details

##### Lokalitet

##### Least Squares Means Table

Level	Sq Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%
Mjøsa	1464.8480	0.27110396	783.21526	2739.7061
Randsfjorden	1640.7264	0.33615927	759.73924	3543.2989

\* Std Errors are on transformed Y's

##### TL'

##### År[Lokalitet]

##### Least Squares Means Table

Level	Sq Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%
[Mjøsa]2010	2980.1842	0.17484817	2112.1791	4204.8980
[Mjøsa]2012	3403.6368	0.14746427	2546.0368	4550.1085
[Mjøsa]2013	503.7565	0.14828211	376.2214	674.5246
[Mjøsa]2014	1670.3442	0.13123131	1290.0622	2162.7252
[Mjøsa]2015	1371.7483	0.15664999	1007.7175	1867.2827
[Mjøsa]2016	843.8553	0.15734125	619.0717	1150.2574
[Randsfjorden]2012	2240.7314	0.21212921	1475.5635	3402.6847
[Randsfjorden]2014	2037.4621	0.15877594	1490.5327	2785.0792
[Randsfjorden]2015	1658.4568	0.17543620	1174.0849	2342.6577
[Randsfjorden]2016	957.1086	0.17215664	681.9681	1343.2546

\* Std Errors are on transformed Y's

## cVMS 2010-2016: Fit Least Squares

Page 1 of 1

## Response Log(D6' Lip.)

Weight: weight cVMS

## Summary of Fit

RSquare	0.358772
RSquare Adj	0.350106
Root Mean Square Error	0.836374
Mean of Response	4.835415
Observations (or Sum Wgts)	156.0711

**AICc**      **BIC**

379.8021    391.5972

## Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	2	57.92527	28.9626	41.4035
Error	148	103.52919	0.6995	<b>Prob &gt; F</b>
C. Total	150	161.45446		<.0001*

## Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	136	95.26989	0.700514	1.0178
Pure Error	12	8.25931	0.688276	<b>Prob &gt; F</b>
Total Error	148	103.52919		0.5313
				<b>Max RSq</b>
				0.9488

## Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t	Lower 95%	Upper 95%
Intercept	2.1313771	0.347824	6.13	<.0001*	1.4440337	2.8187205
Lokalitet[Mjøsa]	0.1978098	0.081772	2.42	0.0168*	0.0362184	0.3594013
TL'	0.6561072	0.08885	7.38	<.0001*	0.4805292	0.8316852

## Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Lokalitet	1	1	4.093435	5.8518	0.0168*
TL'	1	1	38.145068	54.5302	<.0001*

## Effect Details

## Lokalitet

## Least Squares Means Table

Level	Sq Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%	Mean
Mjøsa	139.32509	0.07898708	119.19035	162.86117	155.152
Randsfjorden	93.80238	0.13883664	71.29542	123.41448	68.647

\* Std Errors are on transformed Y's

## TL'



## 7.4 Vedlegg 4 - Rådata for 2016

Grunnet plasshensyn er rådata fjernet fra rapporten, men er tilgjengelig ved henvendelse til Miljødirektoratet.

### Miljødirektoratet

**Telefon:** 03400/73 58 05 00 | **Faks:** 73 58 05 01

**E-post:** [post@miljodir.no](mailto:post@miljodir.no)

**Nett:** [www.miljodirektoratet.no](http://www.miljodirektoratet.no)

**Post:** Postboks 5672 Sluppen, 7485 Trondheim

**Besøksadresse Trondheim:** Brattørkaia 15, 7010 Trondheim

**Besøksadresse Oslo:** Grensesvingen 7, 0661 Oslo

Miljødirektoratet jobber for et rent og rikt miljø. Våre hovedoppgaver er å redusere klimagassutslipp, forvalte norsk natur og hindre forurensning.

Vi er et statlig forvaltningsorgan underlagt Klima- og miljødepartementet og har mer enn 700 ansatte ved våre to kontorer i Trondheim og Oslo, og ved Statens naturoppsyn (SNO) sine mer enn 60 lokalkontor.

Vi gjennomfører og gir råd om utvikling av klima- og miljøpolitikken. Vi er faglig uavhengig. Det innebærer at vi opptre selvstendig i enkeltsaker vi avgjør, når vi formidler kunnskap eller gir råd. Samtidig er vi underlagt politisk styring. Våre viktigste funksjoner er at vi skaffer og formidler miljøinformasjon, utøver og iverksetter forvaltningsmyndighet, styrer og veileder regionalt og kommunalt nivå, gir faglige råd og deltar i internasjonalt miljøarbeid.