



## **Statlig program for forurensningsovervåking**

Kartlegging av "nye" miljøgifter i humane blodprøver fra Nord-Norge, Nord-Vest Russland og Sibir.

SPFO-rapport: 963/2006

TA-2184/2006

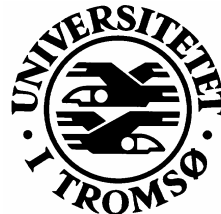
ISBN 82-7655-290-0

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn (SFT)

Utførende institusjon: Universitet i Tromsø (UiT), Norsk  
Institutt for Luftforskning (NILU),

## **Kartlegging av "nye" miljøgifter i humane blodprøver fra Nord-Norge, Nord-Vest Russland og Sibir.**

Rapport: 963/2006



## Forord

På oppdrag for Statens forurensningstilsyn (SFT) og gjennom samarbeid med Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) ble det i 2005 utført en pilotstudie av ”nye” miljøgifter i blodprøver fra gravide kvinner i Nord-Norge (Bodø) og Russland (Taimyr, Sibir) (SFT, 2005). I forbindelse med at flere av metodene som ble benyttet var under utvikling og validering var måleusikkerheten forhøyet for enkelte komponentgrupper. I tillegg til små plasmavolum og lave nivåer ga dette noe usikre data. Det ble derfor besluttet å gjenta og videreføre denne pilotstudien på en utvidet gruppe av kvinner, fra flere steder og med større prøvevolum. Prøvene er innhentet i løpet av 2003-2005. Arbeidsgruppen har videreutviklet og forbedret analysemetodikken etter pilotstudien.

Siden miljøgifter har en tendens til å akkumulere i arktiske områder er det viktig å kartlegge nivåer hos mennesker som lever i Arktis, og hvorvidt de såkalte ”nye” komponentene finnes i disse områdene. Det mest sårbare tidspunkt i menneskelivet er på fosterstadiet, og det er derfor viktig å kartlegge nivåer hos gravide kvinner. Samtidig er det store fysiologiske endringer i svangerskapet som kan påvirke blodnivåer av miljøgifter. Det ble derfor også analysert blod fra ikke-gravide norske kvinner. Polyklorerte bifenyl (PCBer) og utvalgte pesticider (som DDT-gruppen og HCH-gruppen) ble undersøkt i den første studien. Resultatene samsvarte fullt ut med kjente studier gjennomført innen AMAP, både for Norge og Russland. Disse analysene ble derfor ikke gjentatt i denne undersøkelsen.

Publikasjonen er skrevet av Jon Øyvind Odland, Institutt for Samfunnsmedisin, Universitetet i Tromsø, Torkjel M. Sandanger og Eldbjørg S. Heimstad, NILU, Tromsø. Gunnar Futsæter og Jon L. Fuglestad har vært kontakter hos SFT under arbeidet.

Tromsø/Oslo 5. juni 2006.

Jon Øyvind Odland,

1. amanuensis, Institutt for Samfunnsmedisin, Universitetet i Tromsø

## Innhold:

<b>SAMMENDRAG</b> .....	<b>4</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>5</b>
<b>1 HENSIKT MED STUDIEN</b> .....	<b>5</b>
<b>2 BAKGRUNN</b> .....	<b>6</b>
2.1 BROMERTE FLAMMEHEMMERE.....	6
2.2 PERFLUOR ALKYL STOFFER (PFAS).....	8
2.3 PENTAKLORFENOL (PCP).....	10
<b>3 UTVALG AV PRØVER</b> .....	<b>11</b>
3.1 MATERIALE .....	11
<b>4 KJEMISK ANALYSE</b> .....	<b>11</b>
4.1 OPPARBEIDELSE .....	11
4.2 KVANTIFISERING .....	12
4.3 LIPIDBESTEMMELSE .....	12
<b>5 RESULTATER</b> .....	<b>14</b>
5.1 MATERIALE .....	14
5.2 BROMERTE FLAMMEHEMMERE.....	14
5.3 PERFLUORERTE ALKYL STOFFER (PFAS) .....	17
<b>6 DISKUSJON OG KONKLUSJON</b> .....	<b>19</b>
6.1 POLYBROMERTE DIFENYLETERE (PBDE) .....	19
6.2 HEKSABROMSYKLODODEKAN (HBOD).....	19
6.3 TETRABROMBISFENOL A (TBBPA).....	20
6.4 PERFLUORALKYL STOFFER (PFAS) .....	20
6.5 PENTAKLORFENOL (PCP).....	22
6.6 KONKLUSJONER .....	22
<b>7 REFERANSER</b> .....	<b>23</b>

## Sammendrag

På oppdrag fra Statens forurensningstilsyn gjorde Norsk institutt for luftforskning (NILU) og Institutt for samfunnsmedisin, Universitetet i Tromsø i 2004/2005 en første gangs kartlegging av utvalgte ”nye” kontaminanter i blodprøver fra gravide kvinner i Bodø, Nord-Norge og Taimyr, Russland (SFT, 2005). Usikkerhet knyttet til analysene for de nye komponentene, samt knappe prøvevolumer, gjorde at det ble besluttet å gjøre en oppfølgingsstudie for å kvalitetssikre dataene og å utvide det geografiske området. I oppfølgingsstudien er det analysert prøver av humant blod fra gravide og ikke-gravide kvinner i Bodø, Norge, samt Taimyr og Naryan Mar, Russland for å finne nivåer av bromerte flammehemmere (BFH) og perfluorerte alkyl stoffer (PFAS). Prosjektet er basert på et større antall prøver og videreutviklet analysemetodikk for å redusere usikkerhet i dataene.

Stoffene som det er analysert etter hører til gruppene polybromerte difenyletere (PBDE), hexabromsyklododekan (HBCD), tetrabrombisfenol (TBBPA), perfluoralkylstoffer (PFAS) og pentaklorfenol (PCP).

PFAS og BFH ble detektert i alle prøvene, og PFAS i tildels høye konsentrasjoner, noe som indikerer en global spredning av disse forbindelsene. Kvinnene fra Naryan Mar er helt tydelig eksponert for høyere nivåer av PFAS enn kvinner fra Taimyr. Særlig tydelig var dette for de langkjedete syrene. Det er veldig vanskelig å si noe om grunnen til dette, i og med at kildene til PFAS kan være så mange og er dårlig kartlagt. Dette er en kystbefolkning med høyt inntak av fisk, men hvorvidt dette er grunnen til de høye nivåene er vanskelig å si noe mer om før en eventuelt har data fra fisk i området. Naryan Mar er også et tettsted med en mulig sivilisasjonseffekt, i motsetning til prøvene fra Taimyr som er hentet fra et urfolkssamfunn. Nivåene i Naryan Mar er likevel lavere enn hva som er vist hos amerikanske og polske kvinner, men kan sammenliknes med belgiske og japanske nivåer. Generelt finnes PFOS i blod fra mennesker i relativt store mengder sammenlignet med andre typer miljøgifter. Det trengs større epidemiologiske studier enn denne for å klarlegge de ulike eksponeringsveiers betydning for belastningen hos forskjellige befolkningsgrupper. Langtransport knyttet til de arktiske hav- og luftstrømmer, isdrift og utslipp gjennom de store sibirske elver er også potensielt viktige kilder til eksponering.

Resultatene bekrefter pilotstudien. Tilstedeværelsen av PBDE i prøvene fra Naryan Mar og Taimyr tyder på at disse komponentene er langtransporterte til arktiske strøk og at de tas opp i føden. De høyeste nivåene av bromerte flammehemmerne (Bodø, Naryan Mar) kan imidlertid i all hovedsak synes å være en ”sivilisasjonseffekt” som følge av eksponering for produkter i dagliglivet og i hjemmesituasjonen. Grunnen til de påviste forskjeller mellom de russiske gruppene og de forhøyede nivåene i Taimyr-gruppen bør undersøkes nærmere.

## Summary

In 2005, the research team performed a pilot study of selected "new" contaminants in blood samples from pregnant women in Bodø, Northern Norway, and Taimyr Peninsula, Russia; SPFO-rapport: 930/2005, TA-2103/2005, ISBN 82-7655-261-7. Some concern associated with the analytical security, as well as small sample size lead to a follow up study with focus on quality control and expansion of the geographical areas in Russia.

In the pilot study the well-known contaminants, like PCBs and pesticides, were analyzed. The results correlated well with earlier studies (AMAP 2003), and were not repeated in this study.

The results in the extended study more or less confirm the results of the pilot study. The brominated flame retardants seem to be associated with a "sivilization effect", with exposure to products in the daily life and the home situation, and possibly related to dietary items. The differences between the Russian groups and the elevated levels in the Taimyr group must be further explored. Plastic materials, isolation materials, textiles, furniture materials, car seats, computer equipment, combustion; some of those exposure possibilities might also be found in industrialized areas in Siberia.

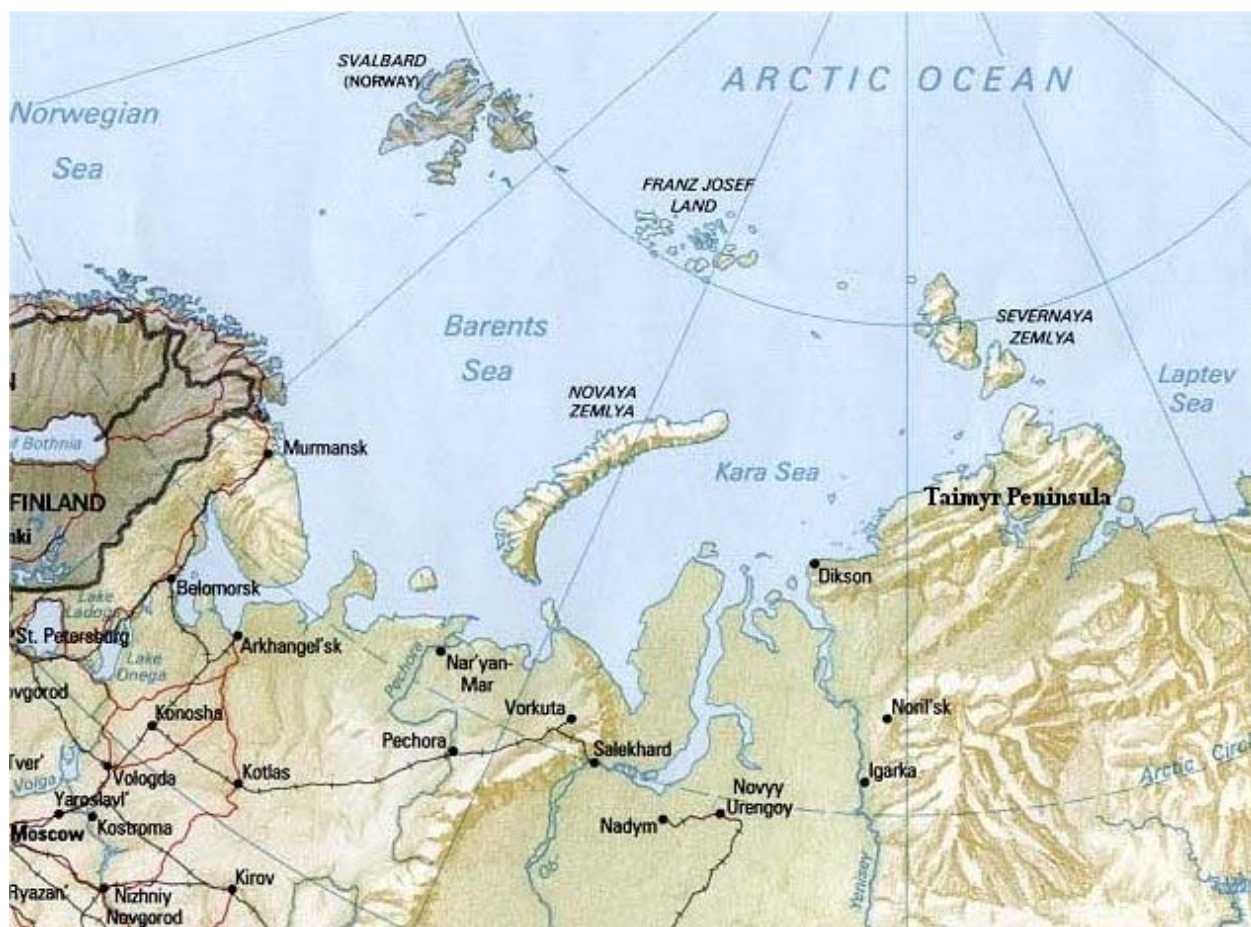
PFAS was detected in all samples, partly in high concentrations, indicating a global impact of this substance group. Women from Naryan Mar are obviously exposed for higher concentrations of PFAS than the women from Taimyr, especially for the long chained acids. It is difficult to explain this finding because the sources of PFAS might be many and poorly explored. The Naryan Mar people belong to a coastal population with a high dietary intake of fish, but there is a need to analyze the dietary items before we can say anything conclusive in this matter. The levels from the area are lower than similar studies in American and Polish study groups, but comparable to Belgian and Japanese levels. Interestingly, the PFAS group is found in blood samples in comparatively high concentrations compared to most other environmental contaminants.

The purpose of this study was to explore levels of selected "new" contaminants in different populations of Norway and Russia. There is a need for more comprehensive epidemiological studies to explore the different pathways of exposure for the body burden in different population groups, as well as systematic studies of associations to pregnancy outcome.

## 1 Hensikt med studien

Hensikten med studien var å kvalitetssikre og videreutvikle en pilotstudie publisert i 2005 (SFT, 2005), gjennom å undersøke nivåer av utvalgte miljøgifter i humant blod fra gravide og ikke-gravide kvinner i Bodø, samt gravide kvinner fra Taimyr og Naryan Mar (Figur 1). Prosjektet er basert på et større antall prøver og analysemetodikken er viderutviklet for å redusere usikkerhet i dataene.

Informasjon om miljøgiftnivåer i mennesker fra befolkningen i nordområdene er svært viktig i arbeidet med internasjonal kontroll av miljøgifter. Prosjektet er en del av AMAP og SFTs screeningprogram.



**Figur 1:** Kart som viser Taimyr, Naryn Mar og Nordkalotten.

## 2 Bakgrunn

### 2.1 Bromerte flammehemmere

#### Generelt

Bromerte flammehemmere (ofte forkortet som BFH eller BFR = brominated flame retardants) er en fellesbetegnelse for en større gruppe organiske stoffer. Stoffene har forskjellige strukturer, men alle inneholder brom. Under sterk varmpåvirkning frigis bromradikaler som stopper kjedereaksjonen i forbrenningsprosessen som dermed virker hemmende på utvikling av brann. Noen bromerte flammehemmere har i de senere årene kommet i søkelyset på grunn av at de er lite nedbrytbare i miljøet. De kan konsentreres i næringskjeden og er påvist i levende organismer og i morsmelk. En del av stoffene har vist helse- og miljøskadelige effekter. Spesielt har det vært

fokus på stoffgruppene polybromerte difenyletere (BDE) og polybromerte bifenyler (PBB). Den globale produksjonen av PBB opphørte høsten 2000. Andre bromerte flammehemmere som det nå fokuseres på er heksabromsyklododekan (HBCD) og tetrabrombisfenol A (TBBPA) (de Wit, 2002).

### **Forbruk**

SFT anslår at den totale mengden bromerte flammehemmere som brukes i Norge er mellom 270 og 340 tonn (2001-tall). Bruk omfatter her både som kjemikalium, i plastråvare og halvfabrikata og i de ferdige produktene. Elektriske og elektroniske produkter er den største produktgruppen og da spesielt kretskort. Andre produktgrupper er isolasjonsmaterialer, plast og tekstiler i transportmidler og noe i møbelstoffer. TBBPA er den mest brukte bromerte flammehemmeren i Norge i dag, mens bruken av HBCD og dekabromdifenyleter (dekaBDE) er betydelig mindre (SFT, 2003).

De kommersielt produserte flammehemmere inneholder ikke rene stoffer, men er en blanding av flere. Således inneholder produkter som selges som:

- PentaBDE (pentabromdifenyleter) ca. 30% tetraBDE-47, pentaBDE-99 og 100 og heksaBDE-153 og 154
- OktaBDE (oktabromdifenyleter) ca. 45 % heptabromdifenyleter (heptaBDE), foruten BDE'er med 6-, 8- og 9-bromatomer.;
- DecaBDE (decabromdifenyleter) av hovedsakelig av decaBDE, men også mindre mengder av BDE'er med 8- og 9 bromatomer.

### **Utslipp og spredning i miljøet**

Utslipp kan forekomme under produksjon og bruk av produkter, samt ved deponering eller destruksjon etter bruk. Bromerte flammehemmere kan tilføres jord, vann og luft. Det er funnet bromerte flammehemmere i inneluften i kontorlokaler med store mengder datautstyr. Bromerte flammehemmere blir også tilført miljøet via langtransporterte luftstrømmer. I tillegg kan bromholdige dioksiner dannes ved forbrenning av avfall som inneholder bromerte flammehemmere (de Wit, 2002).

Det er i tidligere undersøkelser funnet spesielt høye konsentrasjoner av polybromerte difenyletere i fisk fra Mjøsa, men disse forurensninger er også påvist i sediment og biologiske prøver fra mange andre områder i Norge (Fjeld et al, 2004). Bromerte flammehemmere er påvist i blodprøver fra den norske befolkningen og konsentrasjonene har økt i perioden fra 1977 til 1999. I en svensk undersøkelse av BDE i morsmelk ble det funnet en markert økning fra 1972 til 1998 (Darnerud et al, 2001). Etter 1998 er det observert en nedgang i nivåer av BDE, særlig de pentarelaterte. Den samme nedgangen er ikke rapportert i USA (BFR, 2004).

### **Effekter**

Stoffene er lite akutt giftige for mennesker, men enkelte bromerte flammehemmere er akutt giftige for akvatiske organismer. Ved langvarig eksponering er det påvist at de kan føre til leverskade. Det er mistanke om at enkelte bromerte flammehemmere kan gi hormoneffekter og at de kan gi skader på nervesystemet. Det er fortsatt behov for mer kunnskap om stoffenes langtidseffekter på helse og miljø.

Pentabromdifenyleter (pentaBDE) er meget giftig for vannlevende organismer, persistent og bioakkumuleres. PentaBDE er klassifisert som miljøskadelig og som helseskadelig ved kronisk påvirkning. Oktabromdifenyleter (oktaBDE) og dekabromdifenyleter (dekaBDE) er lite nedbrytbare og er til dels også påvist høyt oppe i næringskjeden. OktaBDE er klassifisert som reproduksjonsskadelig (fruktbarhetsreducerende og fosterskadelig). Det antas også at deka- og oktaBDE kan omdannes til pentaBDE og andre homologer med tilsvarende egenskaper i naturen (de Wit, 2002).

Både TBBPA og HBCD er meget giftig for vannlevende organismer, langsomt nedbrytbare, og de kan forårsake langtidsvirkninger i vannmiljøet. TBBPA er påvist i blod hos befolkningen i Norge. Foreløpige resultater fra risikovurderinger tyder på at TBBPA kan ha negative helse- og miljøvirkninger. Likevel er bruken av TBBPA svært utstrakt og anses å være den mest anvendte bromerte flammehemmeren på verdensbasis. Som for PCB og hydroksylerte PCB har man vist at TBBPA påvirker thyroidhormonbinding. Det er også vist at homologen bisfenol A er en typisk hormonhermer. TBBPA er benyttet som en kjemisk bundet flammehemmer, noe som betyr at man vil kunne forvente mindre utslipp til miljøet av denne stoffgruppen. Denne og andre studier tyder på at TBBPA kan spres i miljøet.

Foreløpige resultater fra risikovurderinger viser at HBCD har negative helse- og miljøvirkninger. Til tross for dette er HBCD svært utstrakt brukt og har til en viss grad erstattet bruken av de pentabromerte dbifenyleterne. HBCD er en av de mest anvendte bromerte flammehemmere på verdensbasis. HBCD har vist seg som meget giftig for akvatiske organismer. Det er videre vist at HBCD kan gi leverskader hos pattedyr (de Wit, 2002).

### **Tiltak**

Norske miljøvernmyndigheter har vedtatt en målsetning om at utslippene av bromerte flammehemmere skal reduseres vesentlig, senest innen 2010. SFT har utarbeidet en handlingsplan for reduksjon av utslippene. Nordsjølandene har forpliktet seg til arbeide for å erstatte bromerte flammehemmere der det er tilgjengelige erstatningsstoffer. Bromerte flammehemmere er en gruppe stoffer som inngår i OSPARs utfasingsmål (2020). Fra 1. juli 2004 ble det i Norge forbudt å produsere, importere, eksportere, omsette og bruke stoff, stoffblandinger og produkter som inneholder 0,1 vektprosent eller mer av penta- og oktabromdifenyleter. Innen EU ble omsetning og bruk av teknisk penta- og oktabromdifenyleter forbudt etter 15.08.2004 (2003/11/EC). Deka-BDE, HBCD og TBBPA er under vurdering i EUs program for risikovurdering av eksisterende stoffer.

## **2.2 Perfluor alkyl stoffer (PFAS)**

### **Generelt**

Perfluoralkylstoffer også betegnet som perfluoralkylsurfaktanter eller perfluoralkylsyre (PFAS) er en betegnelse for en gruppe kjemiske forbindelser som inneholder en perfluorert alkylkjede og en gruppe som gjør at forbindelse har en viss løselighet i vann. Denne gruppen av forbindelser skiller seg fundamentalt fra de fleste andre kjemikalier siden den verken er lipofil eller hydrofil, men binder seg gjerne til partikkeloverflater. Forbindelsene brukes primært på grunn av deres gode overflateegenskaper og deres vann- og fettavvisende egenskap. De brukes i forskjellige industri- og forbrukerprodukter, hvor lav overflateenergi, høy kjemisk og termisk stabilitet, lav

lys brytningsindeks, høy elektrisk isolasjonsevne og god bestandighet mot korrosjon og ytre påvirkning er viktige. Viktige produkttyper er gulvvoks og poleringsmidler, maling og lakk, avfettings- og rengjøringsmidler, impregneringsmidler til tekstiler og lær og brannslukkingsmidler.

### **Forbruk**

SFT har i 2003 gjennomført en materialstrømsanalyse (SFT, 2004) og konkluderer med at PFAS ikke produseres i Norge. Videre skrives det i rapporten: Alt som omsettes i Norge er importert, enten i form av kjemisk-tekniske produkter eller som bestanddel av faste bearbejdede produkter. Det største bruksområdet er brannslukkingsmidler (Aqueous Film Forming Foams, AFFF-midler). Disse skummidlene brukes til slukking av branner i petroleumsprodukter (olje, bensin og lignende) og brennbare vannløselige væsker (acetone, alkoholer m.v.), og brukes hovedsakelig på offshore-installasjoner, flyplasser, oljeraffinerier og om bord i tankskip.

Tekstilimpregneringsmidler importeres i hovedsak som bestanddel av ferdige tekstilvarer. Impregnering som inneholder PFAS brukes primært til plagg som skal være vanntette og pustende, for eksempel plagg med Gore-Tex-membran. Mengdeanslaget er usikkert. For de øvrige produkttypene importeres også PFAS i hovedsak som bestanddel av ferdige produkter. Bruksmengdene er vesentlig lavere. Nyere informasjon fra Sverige og Storbritannia tyder på at forkromningsindustrien kan være en av de største brukere av PFAS (SFT-2004).

### **Utslipp**

Siden det ikke foregår produksjon av PFAS i Norge, anses utslipp fra produksjon som ikke relevant (SFT, 2004). Det foregår noe produksjon av maling-/lakkprodukter og brannslukkemidler (skumkonsentrat) som inneholder PFAS. Disse produksjonsprosessene foregår i lukkede systemer, og utslippene vil derfor normalt være svært små. De største utslippene vil skje i forbindelse med bruk og avhending av produkter som inneholder PFAS. Utslippsveier og utslippsmengder vil være ulike for de forskjellige produktene. SFTs materialstrømsanalyse anslår utslippet som følger:

- Årlig utslipp fra offshoreinstallasjon i Nordsjøen vil være 7 – 8 tonn.
- Årlig utslipp til vann/grunn eller kommunalt ledningsnett fra flyplasser, industri og lignende anslås til 7 – 8 tonn PFAS. Avfallsmengden anslås til < 1 tonn.

### **Spredning og effekter**

Perfluorerte forbindelser er veldig persistente (stabile) og brytes svært sakte ned. Forbindelsene er som nevnt lite vann- og fettløselig og akkumulering skjer i all hovedsak gjennom at de er bundet til overflater av partikler eller vev. Dette betyr at de vanlige risikoevalueringsmetodene utviklet for hydrofile eller lipofile forbindelser ikke kan anvendes her.

I en nordisk screeningsundersøkelse ble det påvist PFAS-forbindelser i alle undersøkte prøvetyper, der de høyeste nivåene ble funnet i marine pattedyr. Rapporten konkluderer med at PFAS finns i betydelige konsentrasjoner i det nordiske miljøet (Kallenborn et al. 2004). Det er svært begrenset informasjon om forbindelsenes effekter i miljøet, men hovedbildet som fremstår fra litteraturen i dag er at PFAS-relaterte forbindelser kan være meget giftige og er lite nedbrytbare.

Den mest fokuserte PFAS-forbindelsen perfluoroktylsulfonat (PFOS) er giftig for vannlevende organismer, fugler og bier. Det er indikasjoner på at PFOS har skadelige effekter på human reproduksjon. PFOS er påvist i foster, noe som indikerer at denne forbindelsen passerer placenta- (morkaken) barrieren (Inoue et al., 2004). Det er videre dokumentert ved hjelp av eksperimentelle dyreforsøk at PFOS kan påvirke utviklingen og gi postnatale effekter (Lau et al., 2003, Thibodeaux et al., 2003).

### **2.3 Pentaklorfenol (PCP)**

Pentaklorfenol (PCP) er meget giftig (ved innånding, hudkontakt og svelging), tungt nedbrytbart og bioakkumuleres i organismer. PCP er i tillegg kreftfremkallende (IVL-Rapport B1474, 2002). Stoffet er også vist å gi alvorlige skader på lever, nervesystem og immunsystem. PCP har vist seg å ha genotoksisk effekt, samt at den kan påvirke thyroid hormon status i nyfødte og dermed føre til effekter på utviklingen av nervebaner. Forbindelsen er påviselig i humane prøver fra alle deler av verden.

Stoffet kan gi opphav til dannelselse av dioksiner og pentakloranisol. PCP ble tidligere benyttet som treimpregneringsmiddel, beskyttelsesmiddel mot insekter og slimbekjempningsmiddel i papirindustrien. Pentaklorfenol brukes ikke lenger i Norge, men vi kan ikke helt utelukke at PCP kan forekomme i enkelte importerte varer. Tilførslene til miljøet er i dag meget små. Totalt regnes derfor det nasjonale utslippet av PCP å være ubetydelig. Det må nevnes at PCP, særlig det som ble produsert gjennom 1950-60-tallet, ofte var svært forurenset av dioxiner. PCP absorberes til partikler i jord, vann og luft og kan spres over store avstander. Pentaklorfenol fordamper lett og transporteres gjennom atmosfæren. I områder med kjølig klima vil stoffet kondensere og avsettes i miljøet. Det avsettes trolig en del pentaklorfenol i norsk miljø som følge av transport gjennom atmosfæren. I Arktis er pentaklorfenol funnet i luft, ferskvann, sjøvann, is og fisk.

Norske miljøvernmyndigheter har vedtatt at utslipp av pentaklorfenol skal fases ut innen år 2005, og stoffet er derfor oppført på myndighetenes prioritetsliste og på Obs-listen. Pentaklorfenol er regulert gjennom Produktforskriften.

Pentaklorfenol skiller seg fra andre klororganiske miljøgifter ved at det vanligvis opptrer som anion i vandig miljø (pH > 4.7). Under aerobe betingelser kan PCP metyleres og danne pentakloranisol som er betydelig mer flyktig. Pentakloranisol kan derfor være en indikator for forekomst eller dannelselse av PCP i ulike prosesser. Dette gjelder spesielt i luft, der høye nivåer av pentakloranisol kan tyde på høy belastning av PCP i nærliggende medier (IVL-Rapport B1474, 2002).

Pentakloranisol ble ikke detektert i noen av prøvene fra pilotstudien.

## 3 Utvalg av prøver

### 3.1 Materiale

Gjennom helsegruppen tilknyttet AMAP (HHAG) er det etablert et ekspertnettverk rundt polarsirkelen som har gjort det mulig å skaffe blodprøver fra befolkningen i nordområdene. Denne studien er basert på AMAP-studier i Norge og den russiske PTS-studien hos urbefolkningsgrupper i nordområdene. Studien er godkjent av de regionale etiske myndigheter og pasientene er inkludert gjennom informert, frivillig samtykke.

Det er samlet inn plasmaprøver fra 18 førstefødende og 6 ikke-gravide kvinner fra Bodø, Nordland, hvor det videre er laget samleprøver av 2 og 2. Det samme var tilfellet for de 24 prøvene fra førstefødende kvinner fra henholdsvis Naryan Mar og Taimyr, Russland, som også ble slått sammen 2 og 2. grunnen til at det ble laget samleprøver var for å oppnå tilstrekkelig prøvevolum. Inklusjonskriterier for de fødende var alder 20-35 år og første fødsel, bortsett fra de norske, der som nevnt 6 ikke var gravide. Basert på disse kriteriene ble prøvene valgt fortløpende fra prøvesamlingen til analysene. I Bodø var det norsk befolkning, i Taimyr var det urbefolkning av Dolgan-Nenets avstamning og i Naryan Mar var det Nenets urbefolkning (Figur 1). Prøvene er samlet i tidsrommet august – desember 2002 på alle steder, bortsett fra prøver tatt i Bodø høsten 2005 (se Tabell 2). All metodikk i forbindelse med prøveinnsamling, bearbeiding, lagring og forsendelse er standardisert innenfor AMAP's QA/QC standard. Prøvene ble tatt med vanlig vacutainerteknikk, sentrifugert, frosset ned og fraktet i nedfrosset tilstand til laboratoriet for analytisk bearbeidelse.

## 4 Kjemisk analyse

### 4.1 Opparbeidelse

Prøveopparbeidelse og analyse ble gjennomført etter internstandardmetoden. Det betyr at til alle prøvetyper ble det tilsatt et sett av relevante C-13 merkede internstandarder for å kontrollere utbytte av ekstraksjon og opparbeidelse. De samme forbindelser ble senere benyttet som intern standard ved kvantifiseringen. Prøveresultatene blir automatisk korrigert for eventuelle tap under ekstraksjon og opparbeidelse. Før kvantifisering ble ekstraktet oppkonsentrert og tilsatt gjenvinningsstandard.

En opparbeidelsesprosedyre ble benyttet for alle komponenter bortsett fra PFAS. Denne metoden er en semiautomatisert prosedyre for bestemmelse av PCB, pesticider, bromerte flammehemmere, samt fenoliske forbindelser. Metoden er en videreutvikling av en sammensatt metode utviklet for Zymark RapidTrace som gjør det mulig å delautomatisere fastfase ekstraksjon samt florisil opprensing og fraksjonering før gasskromatografisk (GC) eller væskkromatografisk analyse (LC) tilkoblet et massespektrometer (Sandau et al. 2003; Sjodin et al. 2004). I korthet gjøres en fastfase ekstraksjon med diklormetan/metanol, før de fenoliske forbindelsene separeres fra de nøytrale ved hjelp av en florisil kolonne. Fraksjonen med BDE og HBCD er klar for GC- og LC-kjøring, mens PCP og TBBPA ble metylert før GC-MS analyse.

PFAS er blitt bestemt ved hjelp av en modifisert matrix fri metode utviklet av Powley et.al, 2005. I korthet ekstraherer en plasma med acetonitril og ultralyd, før videre opprensing ved hjelp av aktivt kull. Alle PFAS bestemmes så på LC-MS. Perfluoro-3,7-di-me-oktansulfonat og  $^{18}\text{O}_2$ -PFOS ble benyttet som internstandard for bestemmelse av alle PFAS.

## 4.2 Kvantifisering

Alle PBDEer ble bestemt med gasskromatografi tilkoblet høyopløselig massespektrometer (GC-HRMS), mens metylert PCP og TBBPA ble bestemt med GC tilkoblet lavopløselig massespektrometer (GC-LRMS). HBCD og PFAS ble analysert med væskrokromatografi kombinert med massespektrometri (LC-MS).

Analysekvaliteten og analyseusikkerheten for PBDE er blitt testet ved hjelp av deltakelse i interkalibreringer, samt analyser av sertifiserte referansematerialer. Resultatene har vært gode og måleusikkerheten ligger rundt 20 %. For BDE 209 er denne usikkerheten derimot noe større (30 – 40 %). Når det gjelder PFAS, PCP og TBBPA har disse mer kompliserte kjemiske egenskaper og metodikken er under utvikling og validering, noe som gir en noe høyere måleusikkerhet for disse komponentene. Det estimeres at måleusikkerheten for PCP, TBBPA og PFAS ligger mellom 30 og 40 %. For bestemmelse av PFOS og PFOA har NILU deltatt i verdens første internasjonale interkalibrering av PFOS, samt at vi har brukt dette som referanse-substans ved opparbeiding av plasmaprøvene. I begge tilfellene lå vi innenfor 20 % av median verdi. Usikkerheten vil likevel være 30 – 40 % i og med at de etablerte verdiene i referansematerialene ikke er endelig validert.

Analyser av HBCD må betraktes som semikvantitative i og med at en fortsatt ligger for nært deteksjonsgrensene ved isomerspesifikk analyse av HBCD i human plasma. For å øke deteksjonsgrensene og mulighetene for å si noe om tids- eller geografiske trender bør man i fremtiden vurdere om det skal gjøres GC-MS bestemmelse av HBCD hvor en mister isomer spesifikk informasjon.

Full oversikt over analyserte substanser er vist i Tabell 1.

## 4.3 Lipidbestemmelse

Enzymatisk bestemmelse av de ulike lipidklassene ble benyttet ved bestemmelse av total mengde lipid i plasma. Denne metoden er den mest nøyaktige og reproduerbare for bestemmelse av så små mengder lipider. Følgende sum formel blir benyttet for beregning av den totale mengden lipider:  $TL = 1.677 (TC - FC) + FC + TG + PL$ . Her er TL; totale lipider, TC; totalt kolesterol, FC; fritt kolesterol, TG; triacylglycerol, PL; fosfolipider. (Akins et. al., 1989, Phillips et al., 1989)

**Tabell 1.** Analyserte forbindelser i studien med forkortelse, fullt navn og CAS-nummer.

Forkortelse	Kjemisk navn	CAS-nummer
PBB-153	2,2',4,4',5,5'-heksabrombifenyl	59080-40-9
BDE-28	2,4,4'-tribromdifenyleter	46690-94-0
BDE-47	2,2',4,4'-tetrabromdifenyleter	40088-49-9
BDE-71	2,3',4',6- tetrabromdifenyleter	40088-49-9
BDE-77	3,3',4,4'-tetrabromdifenyleter	40088-49-9
BDE-99	2,2',4,4',5-pentabromdifenyleter	32534-81-9
BDE-100	2,2',4,4',6-pentabromdifenyleter	32534-81-9
BDE-138	2,2',3,4,4',5'-heksabromdifenyleter	36483-60-0
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-heksabromdifenyleter	36483-60-0
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-heksabromdifenyleter	36483-60-0
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-heptabromdifenyleter	68928-80-3
BDE-209	Dekabromdifenyleter	13654-09-6
$\alpha$ -HBCD	$\alpha$ -heksabromsyklododekan	25637-99-4
$\beta$ -HBCD	$\beta$ - heksabromsyklododekan	25637-99-4
$\gamma$ -HBCD	$\gamma$ - heksabromsyklododekan	25637-99-4
TBBPA	Tetrabrombisfenol A	79-94-7
PCP	Pentaklorfenol	87-86-5
PFBS	Perfluorbutansulfonat	29420-49-3
PFHxS	Perfluorheksansulfonat	432-50-7
PFOS	Perfluoroktansulfonat	2795-39-3
PFDCS	Perfluordekansulfonat	67906-42-7
PFHxA	Perfluorheksansyre	307-24-4
PFHpA	Perfluorheptansyre	375-85-9
PFOA	Perfluoroktansyre	335-67-1
PFNA	Perfluornonansyre	375-95-1
PFDCA	Perfluordekansyre	335-76-2
PFUnA	Perfluorundekansyre	2058-94-8
PFDoA	Perfluordodekansyre	307-55-1
PFTeA	Perfluortetradekansyre	376-06-7
PFOSA	Perfluoroktansulfonamid	4151-50-2
DH-PFDCa	2H,2H-Dihydroperfluordekansyre	
TH-PFOS	1H,1H,2H,2H- Tetrahydroperfluoroktansulfonat	

## 5 Resultater

### 5.1 Materiale

Studiegruppene er kort beskrevet i Tabell 2. Av de norske kvinnene er de tre eldste 43, 46 og 48 år i gruppen ikke-fødende. Blodkonsentrasjoner av alle kontaminanter for disse kvinner ligger svært nær medianverdiene i det norske materialet og gir ingen signifikant forskyving av nivåene i forhold til de fødende. De norske kvinnene har, som vist i Tabell 2, betydelig høyere median alder, med eller uten de ikke-fødende. Det er også, som vist i AMAP-studiene, flere norske enn russiske fødende kvinner som røyker. Lipidnivåene i blod var signifikant høyere hos Naryan Mar-kvinnene enn de to andre gruppene ( $p < 0.01$ , enkel t-test).

**Tabell 2. Utvalgte karakteristika av de inkluderte deltakere i studien, N=24 i alle grupper.**

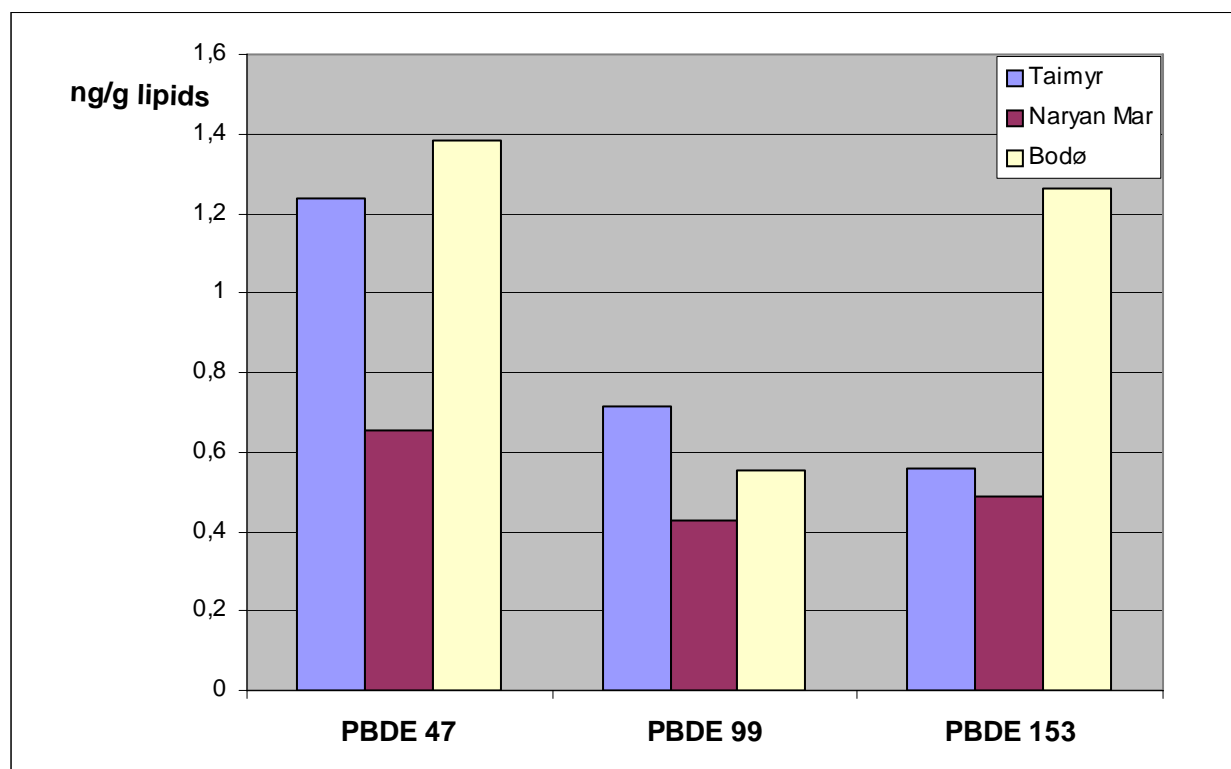
	Bodø	Naryan Mar	Taimyr
Alder; median (variasjonsbredde)	39 (29-48)	30 (22-35)	26 (20-35)
Paritet	1 (1-3)	1	1
Antall røykere	8	2	4
Lipidnivåer, g/L plasma, median /variasjonsbredde	5.8 (4.7-9.7)	8.5 (6.4-9.9)	5.1 (3.6-6.9)

### 5.2 Bromerte flammehemmere

I Tabell 3 og 4 er alle verdier under LOD inkludert som  $< LOD$  i beregningene av median verdiene.  $< LOD$  vil derfor for noen av komponentene fremstå som median verdi. Ved statistiske sammenligninger vil verdier mindre enn LOD ofte bli erstattet med  $\frac{1}{2} LOD$ , men dette ville gitt misvisende resultater her da disse verdiene ikke er bestemt. BDE-47 var også i denne studien mest framtrødende av alle PBDEene og den ble påvist i alle prøvene fra Taimyr og Bodø. I prøvene fra Naryan Mar var det bare tre prøver som lå over deteksjonsgrensen. Se Tabell 3 for fullstendig oversikt og Figur 2 for geografiske forskjeller på lipidvektsbasis. I de norske prøvene ble BDE-153 påvist i 90 %, BDE-99 i 80 % og BDE-100 i 60 % av prøvene. I prøvene fra Taimyr var det tilnærmevis like nivåer for BDE 47 og 99 som i de norske prøvene. For BDE 153 var nivåene høyere i de norske prøvene. For kvinnene fra Naryan Mar var nivåene tydelig lavere og under deteksjonsgrensen. BDE-100 var lave alle steder, mens BDE-209 ikke ble funnet i noen av prøvene.

**Tabell 3.** PBDE i plasma fra norske og russiske kvinner, N=12, pg/ml plasma. Median og variasjonsbredde.

	Taimyr Median (variasjonsbredde)	Naryan Mar Median (variasjonsbredde)	Bodø Median (variasjonsbredde)
BB-153	<2 (0.7 - <3)	2 (<0.7 - 8)	2 (<1 - 4)
BDE- 47	9 (4 - 16)	<3 (<3 - 4)	7 (4 - 27)
BDE -77	<0.9 (0.1 - 2)	<0.1 (<0.1 - 4)	<0.4 (<0.2 - 2)
BDE -85	<2 (0.5 - 3)	<0.2 (<0.1 - 4)	<0.9 (<0.5 - 6)
BDE -99	5 (<3 - 9)	<2 (<2 - <3)	3 (<2 - 9)
BDE -100	<2 (1 - 3)	<0.7 (<0.4 - <1)	<2 (<1 - 10)
BDE -119	<1 (0.1 - 2)	<0.2 (<0.1 - 2)	<0.6 (<0.4 - 4)
BDE -138	<5 (0.3 - 8)	<1 (<0.2 - <10)	<2 (<1 - <14)
BDE -153	5 (<3 - 8)	<2 (<1 - 12)	8 (4 - 12)
BDE -154	<2 (0.7 - 4)	<0.5 (<0.2 - <5)	<1 (<0.5 - <7)
BDE -183	<2 (<1 - 3)	<0.7 (<0.4 - 4)	<2 (<0.7 - 3)
BDE -209	<70	<70	<70



**Figur 2.** Lipidnormaliserte nivåer av de viktigste PBDEene i de ulike populasjonene. Sammenligning av median verdier.

### HBCD

HBCD ble funnet over deteksjonsgrensen i 4 av de 36 prøvene. Disse verdiene var bare mellom tre og fem ganger høyere enn LOD og derfor bare semikvantitative. Av de ulike isomerene var det flest positive funn av  $\beta$ -HBCD. For de aller fleste var nivåene lavere enn deteksjonsgrensen og det er derfor svært vanskelig å si noe om forskjeller mellom de ulike befolkningsgruppene (Tabell 4).

**Tabell 4.** HBCD i plasma fra norske og russiske kvinner, N=12, pg/ml plasma. Median og variasjonsbredde.

	Taimyr Median (variasjonsbredde)	Naryan Mar Median (variasjonsbredde)	Bodø Median (variasjonsbredde)
$\alpha$ -HBCD	<29 (<11 - <62)	<24 (<7 - 71)	<35 (<15 - <80)
$\beta$ -HBCD	<14 (<7 - 41)	<7 (<3 - 42)	<14 (<6 - <33)
$\gamma$ -HBCD	<20 (<8 - <61)	<10 (<4 - 39)	<21 (<9 - <52)

### TBBPA

TBBPA ble ikke funnet i noen av de russiske prøvene, mens den ble funnet i en av de norske prøvene, se Tabell 5.

**Tabell 5.** TBBP-A i plasma fra norske og russiske gravide kvinner, N=12, pg/ml plasma. Median og variasjonsbredde.

	Taimyr Median (variasjonsbredde)	Naryan Mar Median (variasjonsbredde)	Bodø Median (variasjonsbredde)
TBBPA	<1	<1	<1 (<1 - 9)

### Pentaklorfenol (PCP)

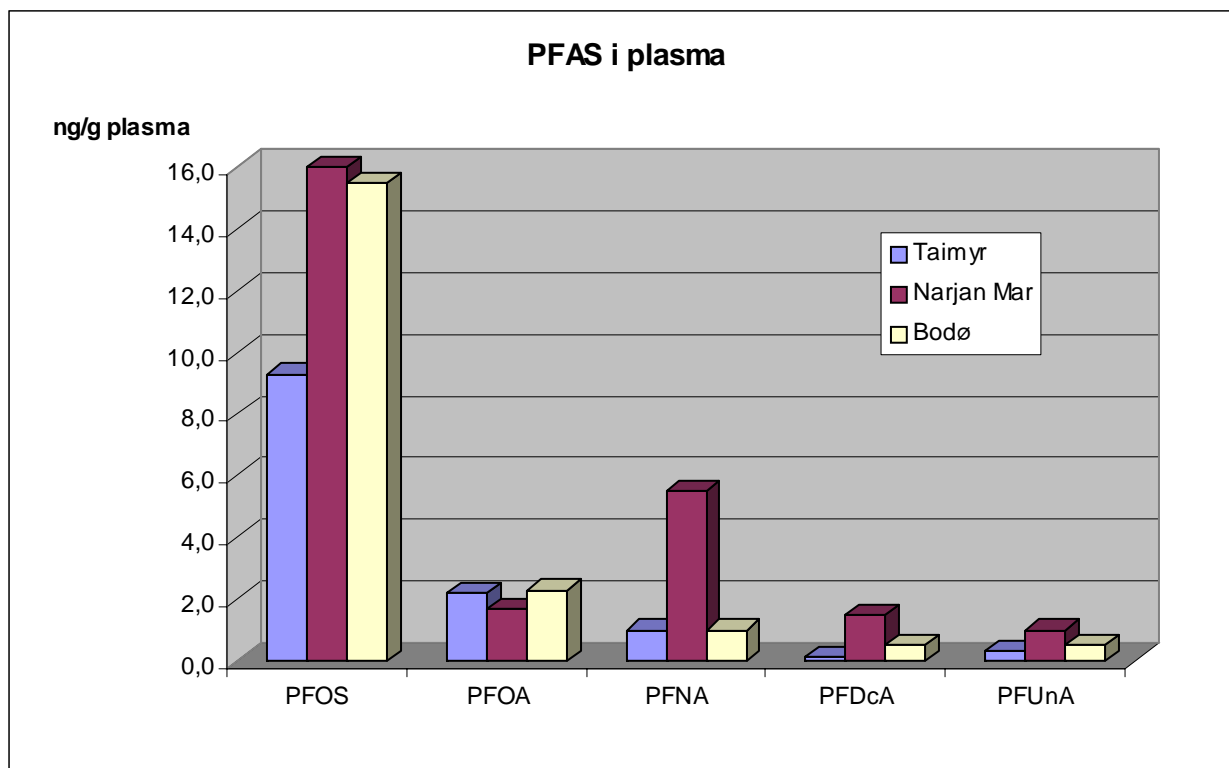
PCP ble påvist i alle prøver, og samtlige nivåer var godt over deteksjonsgrensene. Nivåene ser ut til å være sammenlignbare i de norske og russiske prøvene, men fra Taimyr var det to prøver med forhøyede nivåer av PCP.

**Tabell 6.** PCP i plasma fra norske og russiske kvinner. N=12, pg/ml plasma.

	Taimyr Median (variasjonsbredde)	Naryan Mar Median (variasjonsbredde)	Bodø Median (variasjonsbredde)
PCP	1591 (844 - 11918)	1713 (1043 - 3359)	1148 (738 - 3169)

### 5.3 Perfluorerte alkyl stoffer (PFAS)

PFAS ble påvist i alle prøver. PFOS dominerer blant disse komponentene, men også PFNA ble funnet i høye nivåer (median= 5.5 ng/g plasma) i kvinnene fra Narjan Mar. En fullstendig oversikt er gitt i Tabell 7. PFOA nivåene var lave med verdier rundt 2 ng/g plasma



**Figur 3.** Fordeling av noen av de dominerende PFAS i de ulike populasjonene (ng/g plasma).

**Tabell 7.** PFAS i plasmaprøver fra norske og russiske kvinner. N=12 i hver gruppe (ng/g plasma).

	Taimyr Median (variasjonsbredde)	Naryan Mar Median (variasjonsbredde)	Bodø Median (variasjonsbredde)
PFOSA	0.2 (0.1-0.7)	0.2 (0.1-0.9)	0.2 (0.1-0.4)
Et-FOSA	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.01)
PFPS	0.002 (<0.002-0.002)	0.002 (<0.002-0.006)	0.003 (<0.002-0.008)
PFHxS	0.2 (0.2-0.4)	0.9 (0.3-5.7)	0.6 (0.3-1.6)
PFHpS	0.1 (0.05-0.14)	0.3 (0.10-1.45)	0.2 (0.12-0.70)
PFOS	9.3 (5.1-13.9)	16.0 (5.0-49.3)	15.5 (9.0-28.5)
PFNS	0.01 (<0.01-0.02)	0.05 (<0.01-0.16)	0.03 (0.01-0.05)
PFDCS	0.03 (<0.02-0.07)	0.02 (<0.02-0.05)	0.05 (<0.02-0.12)
PFHxA	0.04 (<0.04-0.10)	0.04 (<0.04-0.09)	0.04 (<0.04-0.14)
PFHpA	0.3 (<0.3-0.8)	0.3 (<0.3-0.3)	0.3 (<0.3-0.3)
PFOA	2.2 (1.2-5.7)	1.7 (0.8-5.2)	2.3 (1.6-5.7)
PFNA	1.0 (0.6-2.5)	5.5 (1.7-16.3)	1.0 (0.5-1.8)
PFDCa	0.1 (<0.1-0.5)	1.5 (<0.1-5.2)	0.5 (0.1-1.5)
PFUnA	0.3 (0.1-0.6)	1.0 (0.1-3.0)	0.5 (0.1-1.6)
PFDoA	0.2 (<0.2-0.2)	0.2 (<0.2-0.2)	0.2 (<0.2-0.2)
PFTriA	0.1 (<0.1-0.1)	0.1 (<0.1-0.3)	0.1 (<0.1-0.1)

## 6 Diskusjon og konklusjon

### 6.1 Polybromerte difenyletere (PBDE)

BDE-47 var mest framtreddende i denne stoffgruppen. Nivåene var lave og i henhold til hva som tidligere er presentert i europeiske land. Median-nivået av BDE-47 var 1.2 , 0.7 og 1.4 ng/g lipider i prøvene fra henholdsvis Taimyr, Narjan Mar og Bodø (Figur 2). Blant de norske prøvene var det høyere maksimumsverdier for alle kongenere. Til sammenligning ble det funnet 1.3 ng/g lipider hos norske kvinner i alderen 25 - 59 år og 2.5 ng/g lipider hos norske kvinner mellom 15 og 24 år i prøver fra 1999 (Thomsen et al., 2002a). Nivåene av BDE-47 er mye høyere i USA hvor plasmaprøver fra 2000-2002 har et median-nivå på 34 ng/g lipider (Sjodin et al., 2004). Med tilgjengelig prosedyre kan ikke BDE-209 detekteres under 70 pg/ml plasma. Denne verdien er for høy til at en venter å finne verdier over dette, selv om det i Norge er påvist BDE 209 i høyere nivåer enn BDE 47. Den høyeste verdien som ble funnet for BDE-47 er 27 pg/ml plasma. Det er rimelig å anta at med lavere deteksjonsgrenser ville BDE-209 vært påvist i disse prøvene og, grunnet den utstrakte bruken av denne, er det en forbindelse som må følges opp og kontrolleres i framtiden.

Det nye i forhold til vår pilotstudie er at ”sivilisasjonseffekten” for det norske materialet ikke viser seg så markant denne gangen, selv om det ser ut til å være høyere nivåer i de norske prøvene, bortsett fra for BDE-99 hvor median er høyere i prøvene fra Taimyr. BDE-153 er klart høyere i den norske gruppen. Vi har ikke noen god forklaring på dette, og det må undersøkes nærmere. Tilstedeværelsen av PBDE i prøvene fra Naryan Mar og Taimyr tyder på at disse komponentene er langtransporterte til arktiske strøk.

Denne og andre undersøkelser dokumenterer at særlig ”pentaBDE”-blandingen (med bl.a. indikatorforbindelsen 2,2',4,4'-tetrabromdifenyleter, eller BDE-47) finnes i miljøet og i organismer høyt oppe i næringskjeden, inkludert mennesker.

Nivåene som ble funnet i denne studien er ikke forventet å kunne gi noen påviselige helseeffekter. Når det gjelder effekter er en mest bekymret for det ufødte barn og effektene som kan sees i neste generasjon. For å gjøre korrelasjonsanalyser mellom kontaminantnivåene, fødselsutfall eller andre effekter trengs det betydelig større studiegrupper.

### 6.2 Heksabromsyklododekan (HBCD)

Det ble påvist HBCD i bare 4 prøver i denne studien sammenlignet med i pilotstudien. Grunnen til dette er mest sannsynlig at vi er så nær deteksjonsgrensene at måleusikkerheten vil gi slike utslag.

På bakgrunn av disse resultatene kan vi ikke si noe om relative forskjeller mellom befolkningene eller eksakte nivåer. Det en kan si er at det er ingen populasjon som stikker seg ut med forhøyede nivåer godt over deteksjonsgrensene.

I fremtiden bør en gjøre GC-analyser av HBCD som ikke er isomer-spesifikke, men mer følsomme. I og med at HBCD produseres og brukes i så stor skala er det viktig å fortsette monitorering av denne.

HBCD er tidligere påvist i brystmelk fra norske kvinner (Thomsen, 2003). I en europeisk studie ble stoffet bare funnet i én plasmaprøve av 47 prøver totalt. Konsentrasjonen i denne prøven var 63 pg/ml blod, noe som tilsvarer ca 120 pg/ml plasma (WWF DETOX campaign). Det trengs større studiegrupper for å vurdere nivåer og forskjeller i isomerfordeling på en sikrere måte.

### **6.3 Tetrabrombisfenol A (TBBPA)**

TBBPA ble denne gangen kun påvist hos en av de norske gravide kvinnene og ingen av de russiske og ingen av de ikke-gravide. TBBPA er tidligere påvist i norske plasmaprøver fra både kvinner og menn, hvor det ble påvist i høyere nivåer enn i denne studien (Thomsen et al., 2002b). Men nivåene var høyere i menn og kan kanskje forklare litt av denne forskjellen.

På bakgrunn av utstrakt bruk, påviste toksiske effekter og det begrensede antallet undersøkte prøver bør denne forbindelsen fortsatt overvåkes.

### **6.4 Perfluoralkyl stoffer (PFAS)**

Vi har benyttet en ny og forbedret metode, sammenliknet med den tidligere pilotundersøkelsen, som gir mye mindre matrixeffekt, noe som igjen reduserer måleusikkerheten. I denne metoden har en mindre bakgrunnsbidrag, som sammen med større plasmavolum gir en mye lavere deteksjonsgrense enn i forrige rapport. Dette har gitt resultater hvor en i mye større grad kan si noe om absoluttnivåer, samt forskjeller i nivåer mellom de ulike populasjonene.

PFAS ble påvist i alle prøver. PFOS dominerer blant disse komponentene, og er påvist i alle individer og det var tydelige forskjeller mellom populasjonene, med median nivå i Taimyr, Naryan Mar og Bodø på henholdsvis 9.3, 16.0 og 15.5 ng/g plasma. Nivåene i Taimyr er signifikant ( $p < 0.01$ ) lavere enn i Naryan Mar og Bodø. Av andre forskjeller var det betraktelig høyere nivå i prøvene fra Naryan Mar av PFNA, PFDcA og PFUnA sammenlignet med både Bodø og Taimyr. Av disse komponentene var det PFNA som hadde høyest konsentrasjon i prøvene fra Narjan Mar med en median verdi på 5.5 ng/g plasma og en variasjonsbredde på 1.7-16.3. Disse forskjellene kan sees tydelig i Figur 3, men vi vet i dag for lite om de ulike kildene til å kunne si noe om grunnen til disse forskjellene.

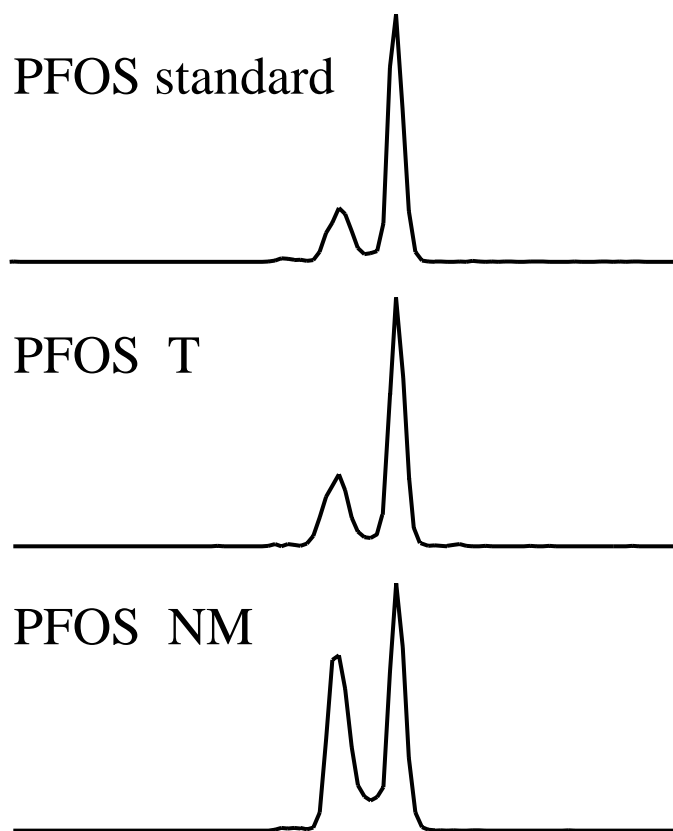
For PFOA så det derimot ikke ut til å være forskjeller i nivåene mellom populasjonene med median konsentrasjon på 2.2, 1.7 og 2.3 ng/g plasma i prøvene fra henholdsvis Taimyr, Naryan Mar og Bodø.

I tillegg til forskjeller i nivåer ble det observert tydelige forskjeller i isomerfordelingen for flere av forbindelsene, og dette er vist for PFOS i Figur 4. Her ser en at den forgreinete isomeren har mye større relativt bidrag i prøven fra Narjan Mar. Den samme trenden ble observert for blant annet PFNS. Dette kan indikere at den forgreinete isomeren akkumulerer i en større grad enn den

rettkjedete isomeren. Dette er noe som kan brukes i fremtidige studier for å si noe om tid og distanse til eksponeringskilden.

**Figur 4.**

Isomerfordelingen for PFOS i en standardblanding, samt i en prøve fra Taimyr (T) og en prøve fra Naryan Mar (NM). En ser tydelig at den forgreinete isomeren har mye høyere relativt nivå i prøven fra Naryan Mar.



Kvinnene fra Naryan Mar er helt tydelig eksponert for høyere nivåer av PFAS. Særlig tydelig var dette for de langkjedete syrene. Det er veldig vanskelig å si noe om grunnen til dette i og med at kildene til PFAS kan være så mange. Dette er en kystbefolkning med høyt inntak av fisk, men hvorvidt dette er grunnen til de høye nivåene er vanskelig å si noe mer om før en eventuelt har data fra fisk eller andre marine fødeemner. Pågående studier i canadiske arktiske områder viser for første gang en positiv korrelasjon mellom inntak av fisk og PFAS-konsentrasjoner (Nieboer 2006, personlig meddelelse).

Hvis en sammenligner nivåene i området med resten av verden ser en at nivåene av PFOS i alle disse befolkningene er lavere enn hva som er påvist i kvinner fra USA (28.9 ng/g plasma) og Polen (33.8 ng/g plasma) (Kannan et al., 2004). Nivåene er mer sammenlignbare med det som ble påvist i Belgia (10.4 ng/g plasma) eller Japan (4.9–17.6 ng/g plasma) (Inoue et al. 2004; Kannan et al., 2004). Når det gjelder PFOA nivåene er disse lave i alle befolkningsgruppene, også i et globalt perspektiv. De er på linje med hva som er funnet i Italia (<3 ng/g) og India (<3 ng/g) (Kannan et al., 2004).

Disse komponentene finnes i blodet hos mennesker i relativt store mengder sammenlignet med andre typer miljøgifter, inkludert PCB. Noe som kompliserer effektstudier er selvsagt at denne stoffgruppen ikke er distinkt fettløselig eller vannløselig som de fleste andre miljøgifter. Den totale kroppsbelastningen kan derfor være lavere enn for andre komponenter selv om blodnivåene er betraktelig mye høyere.

Denne studien tyder på at perfluoralkylerte forbindelser er ”allestedsværende” i norske kystområder (særlig PFOS) og bekrefter i så måte resultatene fra de nordiske og andre undersøkelser som tyder på at denne gruppe forbindelser har en global spredning. De høye nivåene funnet i kvinnene fra Naryan Mar bekrefter dette, og det vil i fremtiden være svært viktig å kartlegge de ulike kildene til eksponering. Dette særlig med tanke på at nøye nivåer også er funnet i navlestrengsblod, og dermed vil kunne utgjøre en risiko for fosteret (Inoue et al., 2004). I fremtiden bør en også se nærmere på isomerfordelingen av de ulike forbindelsene.

### **6.5 Pentaklorfenol (PCP)**

PCP ble påvist i alle prøver, sammenlignbare i de norske og russiske prøvene, men litt høyere i Naryan Mar- gruppen (Tabell 6). Nivåene er likevel lavere enn hva som er funnet i maternelle plasmaprøver fra Sverige, hvor median nivå ble rapportert til 2830 pg/g plasma (Guvenius et al., 2003). Det er ikke forventet noen helseeffekter av disse nivåene, men en kjenner lite til tidstrender av PCP og den bør derfor monitoreres i fremtiden.

### **6.6 Konklusjoner**

Resultatene for de ”nye” miljøgiftene i denne studien peker mot at den humane eksponering ikke er så knyttet til diett og næringskjeden som de ”klassiske” giftstoffene. Det faktum at vi finner PBDE i sammenlignbare konsentrasjoner i Taimyr indikerer imidlertid at også maten bidrar til eksponering av BFR. De bromerte flammehemmerne synes likevel fortsatt i all hovedsak å være et resultat av en ”sivilisasjonseffekt” som følge av eksponering for produkter i dagliglivet og i hjemmesituasjonen. De påviste forskjeller mellom de russiske gruppene og de forhøyede nivåene i Taimyr-gruppen må undersøkes nærmere.

PFAS ble påvist i alle prøvene, i tildels høye konsentrasjoner, noe som indikerer en global spredning av disse forbindelsene. Kvinnene fra Naryan Mar er helt tydelig eksponert for høyere nivåer av PFAS enn kvinner fra Taimyr. Særlig tydelig var dette for de langkjedete syrene. Det er vanskelig å si noe om grunnen til dette i og med at kildene til PFAS kan være så mange og er

dårlig kartlagt. Dette er en kystbefolkning med høyt inntak av fisk, men hvorvidt dette er grunnen til de høye nivåene er vanskelig å si noe mer om før en eventuelt har data fra fisk i området. Naryan Mar er også et tettsted, med en mulig sivilisasjonseffekt i miljøet. Nivåene i området er likevel lavere enn hva som er vist hos amerikanske og polske kvinner, men kan sammenliknes med belgiske og japanske nivåer. Disse stoffene finnes i blod fra mennesker i relativt store mengder sammenlignet med andre typer miljøgifter. Det trengs større epidemiologiske studier enn denne for å klarlegge de ulike eksponeringsruters betydning for belastningen hos forskjellige befolkningsgrupper. Langtransport knyttet til de arktiske hav- og luftstrømmer, isdrift og utslipp gjennom de store sibirske elver kan også være viktige kilder til eksponering.

En stor takk rettes til deltakerne i denne studien, samt til Jan Brox og Yngve Figenschou ved Universitetssykehuset i Tromsø for lipidbestemmelsene. Deres enzymatiske bestemmelse av lipidklassene er uvurderlig for denne typen studier.

## 7 Referanser

AMAP 1997. Arctic Pollution Issues: A State of the Arctic Environment Report, 1997.

AMAP, 2002. Arctic Pollution 2002. ISBN 82-7971-015-9. Arctic Monitoring and Assessment Programme, 2002.

AMAP, 2003. AMAP Assessment 2002: Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. xiii+137 pp.

AMAP, 2004. Persistent Toxic Substances, Food Security and Indigenous Peoples of the North. Final Report, AMAP, 2004.

Aislabie, J.M., Richards, N.K., Bould, H.L., 1997. Microbial degradation of DDT and its residues – a review. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 40, 269-282.

Akins JR, Waldrep K, Bernert JT, Jr. The estimation of total serum lipids by a completely enzymatic 'summation' method. *Clin Chim Acta* 1989; 184: 219-226.

Arrebola F J, Martinez Vidal J L, Fernandez-Gutierrez A. Analysis of endosulfan and its metabolites in human serum using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr Sci* 2001; (39): 177-182.

BFR, 2004. the third international workshop on brominated flame retardants, Toronto 2004. [www.bfr2004.com](http://www.bfr2004.com)

Darnerud PO, Eriksen GS, Johannesson T, Larsen PB, Viluksela M. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ Health Perspect.* 2001 Mar;109 Suppl 1:49-68. Review.

de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 2002; (46): 583-624.

European Commission (2000) European Union Risk Assessment Report. Vol. 4: Alkanes, C10–13, chloro-. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities (EUR 19010).

European Commission (2001) European Union Risk Assessment Report. Vol. 5: Diphenyl ether, pentabromo derivative (pentabromodiphenyl ether). Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities (EUR 19730).

Fjeld, E. Schlabach, M., Berge, J.A. Eggen, T., Snilsberg, P., Kjellberg, G., Rognerud, S. Enge, E.K., Borgen, A., Gundersen, H.. Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter - bromerte flammehemmere, klorerte parafiner, bisfenol A og triclosan. Statlig program for forurensning. TA-2006/2004. SFT rapport 895/2004; 117 s.

Fukata H, Omori M, Osada H, Todaka E, Mori C. Necessity to measure PCBs and organochlorine pesticide concentrations in human umbilical cords for fetal exposure assessment. *Environ Health Perspect* 2005; (113): 297-303.

Guvenius D M, Aronsson A, Ekman-Ordeberg G, Bergman A, Noren K. Human prenatal and postnatal exposure to polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorobiphenylols, and pentachlorophenol. *Environ Health Perspect* 2003; (111): 1235-1241.

Hovander L, Athanasiadou M, Asplund L, Jensen S, Klasson Wehler E. Extraction and cleanup methods for analysis of phenolic and neutral organohalogens in plasma. *J Anal Toxicol* 2000; (24): 696-703.

Inoue K, Okada F, Ito R, Kato S, Sasaki S, Nakajima S, Uno A, Saijo Y, Sata F, Yoshimura Y, Kishi R, Nakazawa H. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. *Environ Health Perspect* 2004; (112): 1204-1207.

IVL Rapport/report B1474, juni 2002. Screening av pentaklorfenol (PCP) i miljön; Anna Palm John Sternbeck Mikael Remberger Lennart Kaj Eva Brorström-Lundén. [www.ivl.se](http://www.ivl.se)

Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, Fillmann G, Kumar K S, Loganathan B G, Mohd M A, Olivero J, Van Wouwe N, Yang J H, Aldoust K M. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ Sci Technol* 2004; (38): 4489-4495.

Kärnman, A., van Bavel, B., Järnberg, J., Hardell, L., Lindström, G. 2006. Perfluorinated chemicals in relation to other persistent organic pollutants in human blood. *Chemosphere*, in press.

Lau C, Thibodeaux J R, Hanson R G, Rogers J M, Grey B E, Stanton M E, Butenhoff J L, Stevenson L A. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II: postnatal evaluation. *Toxicol Sci* 2003; (74): 382-392.

Phillips DL, Pirkle JL, Burse VW, Bernert JT, Henderson LO, Needham LL. Chlorinated-hydrocarbon levels in human-serum – effects of fasting and feeding. *Arch Environ Contam Toxicol* 1989; 18: 495-500.

Powley, CR and Buck, RC, 2005; Matrix-effect free analytical methods for determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples. Conference abstract, SETAC, Lille, 2005.

Sandanger T M, Dumas P, Berger U, Burkow I C. Analysis of HO-PCBs and PCP in blood plasma from individuals with high PCB exposure living on the Chukotka Peninsula in the Russian Arctic. *J Environ Monit* 2004; (6): 758-765.

Sandau C D, Ayotte P, Dewailly E, Duffe J, Norstrom R J. Analysis of Hydroxylated Metabolites of PCBs (OH-PCBs) and Other Chlorinated Phenolic Compounds in Whole Blood from Canadian Inuit. *Environ Health Perspect* 2000; (108): 611-616.

Sandau, C.D., A.Sjodin, M.D.Davis, J.R.Barr, V.L.Maggio, A.L.Waterman, K.E.Preston, J.L.Preau, Jr., D.B.Barr, L.L.Needham, and D.G.Patterson, Jr. 2003. "Comprehensive solid-phase extraction method for persistent organic pollutants. Validation and application to the analysis of persistent chlorinated pesticides." *Anal. Chem.* 75:71-77

SFT, 2003. Bruken av bromerte flammehemmere i produkter. Materialstrømsanalyse. TA-1947/2003. Statens forurensningstilsyn, Oslo.

SFT, 2004. Bruken av Perfluoralkylstoffer (PFAS) i produkter i Norge. Materialstrømsanalyse. TA-2031/2004. Statens forurensningstilsyn, Oslo.

SFT, 2005. Kartlegging av miljøgifter i humane blodprøver fra Taimyr, Russland og Bodø, Norge – en pilotstudie av "nye" miljøgifter. SPFO-rapport: 930/2005, TA-2103/2005, ISBN 82-7655-261-7.

Sjodin A, Jones R S, Focant J F, Lapeza C, Wang R Y, McGahee E E, III, Zhang Y, Turner W E, Slazyk B, Needham L L, Patterson D G, Jr. Retrospective time-trend study of polybrominated diphenyl ether and polybrominated and polychlorinated biphenyl levels in human serum from the United States. *Environ Health Perspect* 2004; (112): 654-658.

Thibodeaux J R, Hanson R G, Rogers J M, Grey B E, Barbee B D, Richards J H, Butenhoff J L, Stevenson L A, Lau C. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: maternal and prenatal evaluations. *Toxicol Sci* 2003; (74): 369-381.

Thomsen, C., Frøshaug, M., Leknes, H., and Becher, G. Brominated flame retardants in breast milk from Norway. *Organohalogen compounds*, 2003, 64, 33-36.

Thomsen C, Leknes H, Lundanes E, Becher G. A New Method for Determination of Halogenated Flame Retardants in Human Milk Using Solid-Phase Extraction. *J Anal Toxicol* 2002a; (26): 129-137.

Thomsen C, Lundanes E, Becher G. Brominated flame retardants in archived serum samples from Norway: a study on temporal trends and the role of age. *Environ Sci Technol* 2002b; (36): 1414-1418.

Tomy G T, Fisk A T, Westmore J B, Muir D C. Environmental chemistry and toxicology of polychlorinated n-alkanes. *Rev Environ Contam Toxicol* 1998; (158): 53-128. World Health Organization (1994) Brominated diphenyl ethers. Genève (Environmental Health Criteria 162).

World Health Organization (1996) Chlorinated paraffins. Genève (Environmental Health Criteria 181).

World Health Organization (1997) Flame retardants. A general introduction. Genève (Environmental Health Criteria 192).

World Health Organization (1995) Tetrabromobisphenol A and derivatives. Genève (Environmental Health Criteria 172).

World Wildlife Fund, DETOX Campaign 2004; Appendix 3: Technical Analytical Report and Results.



## Statlig program for forurensningsovervåking

*Kartlegging av nye miljøgifter i humane blodprøver fra Taimyr og Naryan Mar, Russland og Bodø, Norge.*



Statens forurensningstilsyn (SFT)

Postboks 8100 Dep, 0032 Oslo - Besøksadresse: Strømsveien 96

Telefon: 22 57 34 00 - Telefaks: 22 67 67 06

E-post: [postmottak@sft.no](mailto:postmottak@sft.no) - Internett: [www.sft.no](http://www.sft.no)

Utførende institusjon Norsk institutt for luftforskning (NILU), Universitet i Tromsø (UiTø)	ISBN-nummer 82-7655-290-0
---	------------------------------

Oppdragstakers prosjektansvarlig Jon Øyvind Odland	Kontaktperson SFT Gunnar Futsæter	TA-nummer 2184/2006
---	--------------------------------------	------------------------

	År 2006	Sidetall 28	SFTs kontraktnummer 6005035
--	------------	----------------	--------------------------------

Utgiver SFT	Prosjektet er finansiert av UiTø og SFT
----------------	--

Forfatter(e) Jon Øyvind Odland, ISM, UiT; Eldbjørg Sofie Heimstad, NILU; Torkjel Manning Sandanger, NILU
---

Tittel - norsk og engelsk Kartlegging av miljøgifter i humane blodprøver fra Nord-Norge, Nord-Vest Russland og Sibir. Screening and assessment of contaminants in human blood samples from Northern Norway, North-West Russia and Siberia.
--

<p><b>Sammendrag</b></p> <p>På oppdrag fra Statens forurensningstilsyn gjorde Norsk institutt for luftforskning (NILU) og Institutt for samfunnsmedisin, Universitetet i Tromsø i 2004/2005 en første gangs kartlegging av utvalgte "nye" kontaminanter i blodprøver fra gravide kvinner i Bodø, Nord-Norge og Taimyr, Russland; SPFO-rapport: 930/2005, TA-2103/2005, ISBN 82-7655-261-7. Noe usikkerhet knyttet til analysene, samt noe knappe prøvevolumer, gjorde at det ble besluttet å gjøre en oppfølgingsstudie for å kvalitetssikre dataene og å utvide det geografiske området.</p> <p>Det ble i pilotstudien gjort analyser av de mest kjente kontaminanter, som PCBer og pesticider. Resultatene samsvarte svært godt med tidligere studier (AMAP 2003), og ble ikke gjentatt i denne studien. De viktigste konklusjoner fra pilotstudien var at de bromerte flammehemmerne var høyere i de norske prøvene sammenliknet med de russiske, noe som peker mot en "sivilisasjonseffekt" av produkter knyttet til moderne bymiljø og husholdning, ikke en dietteffekt som er kjent fra studier på de "klassiske" miljøgifter.</p> <p>Resultatene i denne utvidede studien bekrefter til dels dette. De bromerte flammehemmerne synes fortsatt å være</p>
---

knyttet til en "sivilisasjonseffekt", med eksponering for produkter i dagliglivet og i hjemmesituasjonen. Eksponering gjennom mat kan imidlertid ikke utelukkes. De påviste forskjeller mellom de russiske gruppene og de forhøyede nivåene i Taimyr-gruppen må undersøkes nærmere. Plast, isolasjonsmaterialer, tekstiler, møbelstoffer, bilseter, datautstyr og forbrenning av avfall; noen av disse er aktuelle eksponeringsmuligheter i det moderne bysamfunnet, og også i industrialiserte områder i Sibir.

PFAS ble påvist i alle prøvene, i tildels høye konsentrasjoner, noe som indikerer en global spredning av disse forbindelsene. Kvinnene fra Naryn Mar er helt tydelig eksponert for høyere nivåer av PFAS enn kvinner fra Taimyr. Særlig tydelig var dette for de langkjedete syrene. Det er veldig vanskelig å si noe om grunnen til dette i og med at kildene til PFAS kan være så mange og er dårlig kartlagt. Dette er en kystbefolkning med høyt inntak av fisk, men hvorvidt dette er grunnen til de høye nivåene er vanskelig å si noe mer om før vi har data fra fisk i området. Nivåene i området er lavere enn hva som er vist hos amerikanske og polske kvinner, men kan sammenliknes med belgiske og japanske nivåer. Disse stoffene finnes i blod fra mennesker i relativt store mengder sammenlignet med andre typer miljøgifter.

Det trengs større epidemiologiske studier enn denne for å klarlegge de ulike eksponeringsveggers betydning for belastningen hos forskjellige befolkningsgrupper, samt systematiske studier knyttet til svangerskapsutfall.

#### 4 emneord

Fødende kvinner, blodprøver, nye miljøgifter, Norge og Russland

#### 4 subject words

Delivering women, blood samples, new contaminants, Norway and Russia