



# Utvärdering av tungmetaller i ägg från Mellanskarv (*Phalacrocorax carbo sinensis*) från ön Gråen, Landskrona hamn, Skåne

---

*Lovisa Lundgren*

2014

**Miljövetenskap**

Examensarbete för kandidatexamen 15 hp

Lunds universitet



# Utvärdering av tungmetaller i ägg från Mellanskarv (*Phalacrocorax carbo sinensis*) från ön Gråen, Landskrona hamn, Skåne

Lovisa Lundgren

2014



Foton: Olle Nordell

## **Examensarbete för kandidatexamen 15 hp, Lunds universitet**

Intern handledare: Olof Berglund, Akvatisk Ekologi, Lunds universitet

Extern handledare: Olle Nordell, Ekolog, Miljöförvaltningen, Landskrona stad

Pardis Pirzadeh, Vattenhandläggare, Miljö- och vattenstrategiska enheten, Länsstyrelsen Skåne



# Abstract

In compliance with the environmental objective *Non-toxic Environment*, the city of Landskrona town and the County Administrative Board of Scania collected and analyzed Cormorant eggs (*Phalacrocorax carbo sinensis*) from the island Gråen outside Landskrona for various pollutants. This study aims to investigate whether measured concentrations of mercury (Hg), Zinc (Zn), and Copper (Cu) exceed those from other locations or environmental quality standards (EQS). Monitoring data of bird eggs from the Baltic Sea is scarce and EQS for metals in bird eggs do not exist. Thus, this study also investigates whether it is possible to convert concentrations in Cormorant eggs to concentrations in other matrices such as water,  $C_w$ , and their prey,  $C_{prey}$ , and compare these to EQS for water and biota. The external stakeholders were also interested in knowing whether monitoring Cormorant eggs is worth continuing with.

$C_w$  and  $C_{prey}$  were calculated using known equations for Bioconcentration factors and Biomagnification factor. In order to obtain the potential risk of  $C_w$  and  $C_{prey}$  exceeding EQS, a computer based model, @Risk, was used.

When comparing converted levels from Cormorant eggs with EQS for coastal water and biota, the results indicate that Landskrona harbour has elevated concentrations of mercury. Additional monitoring of mercury using bird eggs from the Baltic Sea is needed in order to secure proper spatial comparisons. However, when monitoring data is scarce, used method of converting metal concentrations in eggs to another matrix for comparisons with EQS, is functional. Continued monitoring of zinc and copper using Cormorant eggs is only recommended for obtaining temporal differences. Using Cormorant eggs for environmental monitoring can be problematic since they are migratory and may have accumulated heavy metals from the location they move to during Swedish winter. Eggs from non-migratory bird are therefore recommended for further monitoring of heavy metals outside Landskrona harbour.

# Innehållsförteckning

1. Inledning	1
1.1. Syfte och frågeställningar	2
1.2. Avgränsning	2
1.3. Miljövetenskaplig relevans	3
2. Metodik	4
2.1. Datainsamling	4
2.1.1. Referenslokaler	4
2.1.2. Gränsvärden	4
2.1.3. BCF och BMF	5
2.2. Metod för omräkning av uppmätta halter	6
2.3. Databearbetning	7
2.3.1. @Risk-modellering	7
3. Resultat	8
3.1. Tungmetaller i skarvägg	8
3.2. Kvicksilver	8
3.2.1. Referensvärden	8
3.2.2. Gränsvärden	9
3.2.3. Uträknade halter i biota och omgivande vatten	10
3.3. Zink	11
3.3.1. Referensvärden	11
3.3.2. Gränsvärden	11
3.3.3. Uträknade halter i biota och omgivande vatten	11
3.4. Koppar	11
3.4.1. Referensvärden	11
3.4.2. Gränsvärden	11
3.4.3. Uträknade halter i biota och omgivande vatten	11
4. Diskussion	12
4.1. Referenslokaler	12
4.1.1. Kvicksilver	12
4.2. Gränsvärden	13
4.2.1. Kvicksilver	13
4.2.2. Zink och koppar	15
4.3. Övriga identifierade osäkerheter	16
4.4. Miljövetenskaplig relevans	17
5. Slutsatser	18
Tackord	19
Referenser	20
Bilaga A	23
Bilaga B	26

# 1. Inledning

Som uppföljning till miljömålet *Giftfri Miljö* och *Hav i balans samt levande kust och skärgård* samt med syfte att följa utvecklingen och variationen av gifter i miljön har det i Sverige uppkommit olika miljöövervakningsprogram. Ett exempel är Naturvårdsverkets övervakning av organiska miljögifter och metaller i ägg från sillgrissla (*Uria aalge*) från Stora Karlsö, Gotland, sydöstra Östersjön. Resultatet av sådan miljöövervakning har möjliggjort att kunna följa den temporala variationen av halter av bland annat flamskyddsmedel, dioxiner och perfluoroktansulfonat (Naturvårdsverket, 2013a; b; c).

Intresse har därmed uppkommit från Länsstyrelsen Skåne och Landskrona stad för att utreda och följa utvecklingen av miljögifter associerade med belastningen från Landskrona hamn och utreda huruvida utsläpp till dess omnejd påverkar miljön. Våren 2013 samlades det därför in och analyserades ägg från en skarvkoloni på ön Gråen (*Figur 1*) i Östersjön utanför Landskrona (Olle Nordell och Pardis Pirzadeh, personlig kommunikation). Sjö- och havslevande fåglar har använts som bioindikatorer för miljögifter i mångtaliga studier. Detta på grund av att de som toppkonsumenter i akvatiska näringsvävar exponeras för och kan ackumulera en mängd olika ämnen. (Heinz et al. 2011; Klein et al., 2012; Burger & Gochfield, 2004) Mellanskarven, (*Phalacrocorax carbo sinensis*), en underart till Storkskarv (*Phalacrocorax carbo*), benämns som både toppkonsument och generalist, och livnär sig till största del på fisk från sin omnejd (Nordén et al., 2013; Jägarförbundet, 2013). Den skulle därför kunna spegla tillståndet av metaller och organiska miljögifter i den akvatiska miljön utanför Landskrona. Vid vidare benämning av skarv från Gråen kommer ”skarv” *Phalacrocorax* sp. användas såvida inte innehållet kräver en diskussion kring specifika skarvarter.



**Figur 1.** Flygfoto från 2012 över Landskrona hamn och ön Gråen inringat (Koordinater för Gråen: 55° 51' 47.16" N, 12° 49' 14.88" E). Bildkälla: Olle Nordell

## 1.1. Syfte och frågeställningar

Syftet med denna studie var att undersöka huruvida belastat Landskrona hamn är av tungmetaller sett utifrån de uppmätta halterna i skarvägg från Gråen. Uppdragsgivarna var även intresserade av att få veta huruvida använd metod, plockning och analys av skarvägg, är värd att fortsätta med. För att uppfylla studiens syfte utformades tre frågeställningar:

- Överstiger uppmätta halter av tungmetaller i skarvägg från Gråen halter i fågelägg från andra lokaler i Östersjön?
- Överstiger uppmätta halter av tungmetaller i skarvägg från Gråen satta gränsvärden?
- Vilka för-, och nackdelar finns det med att använda ägg från mellanskarv från Gråen som matris för övervakning av miljögifter?

För att kunna besvara den andra frågeställningen blev det tvunget att uppmätta halter i skarväggen räknades om till halter i annan matris (vatten, biota, sediment) för jämförelse med framtagna gränsvärden, GV. Detta eftersom det visade sig finnas endast få lokaler där miljöövervakning av valda tungmetaller i fågelägg pågår och då det inte finns framtagna gränsvärden för miljögifter i fågelägg. Gränsvärden fanns att erhålla för vatten, sediment och/eller biota, framarbetat av bland annat EU och Naturvårdsverket. Uppmätta halter i skarvägg är inte jämförbara med sådana gränsvärden eftersom ackumuleringen av ämnen sker olika i olika matriser och då en del ämnen även kan öka i koncentration med högre trofinivå (biomagnifieras). (Nfon et al., 2009; Hernández et al. 1987) Ett ytterligare syfte med denna studie blev därmed att undersöka om det är möjligt och användbart att räkna om halter i skarvägg till halter i en annan matris för att kunna jämföra med satta gränsvärden.

## 1.2. Avgränsning

18 storskarvsägg samlades in våren 2013 från skarvbon på ön Gråen och skickades därefter till ALS Scandinavia AB för analys. Äggen delades in i sex analysgrupper med tre ägg i varje grupp. Ett av äggen i varje grupp användes för analys av metaller och tennorganiska parametrar. Analysen utfördes på äggens fullständiga innehåll (äggula och äggvita) och halter uppmättes i mg/kg våtvikt ägg. Vid miljögiftsanalysen detekterades sju olika tungmetaller; kobolt (Co), krom (Cr), koppar (Cu), kvicksilver (Hg), mangan (Mn), nickel (Ni) och zink (Zn). I denna studie gavs utrymme att utreda tre olika tungmetaller. Kriterierna för att vara mål för utredning sattes till att metallerna skulle ha kvantifierats i alla sex analysgrupper samt att de skiljer sig en aning åt i bioackumulerande effekt och essentialitet. Uppdragsgivarna visade stort intresse för utredning av kvicksilver då det



förr har varit ett problem i Landskrona hamn och dess omnejd eftersom det lett till svartlistning av fisk i Lundåkrabukten (Olle Nordell, personlig kommunikation). Genom uträknade TMF (Trophic magnification factors) från bland annat Nfon et al. (2009) och Hernández, (1987) kan det urskiljas hur zink minskar i koncentration med högre trofinivåer, kvicksilver ökar i koncentration med högre trofinivåer medan koppar minskar eller inte överförs alls. Kvicksilver har ingen biologisk funktion och är känt för att ha stora toxiska egenskaper. Koppar och zink är båda essentiella spårämnen men kan verka mycket toxiskt för fisk och andra akvatiskt levande organismer. (Clark, 2001; Walker et al., 2012; Weis and Weis, 1991; Lu and Kacew, 2002; Naturvårdsverket, 2013d) Därtill återfanns alla tre tungmetallerna i samtliga analysgrupper vid skarväggsanalysen och därmed valdes att utreda ämnena kvicksilver (Hg), zink (Zn) och koppar (Cu).

### 1.3. Miljövetenskaplig relevans

Då det i skarväggen har detekterats metaller som är delvis toxiska, bioackumulerande och persistenta samt för att kunna bibehålla våra akvatiska ekosystem är det av vikt att kontrollera vilka halter som finns i biota och abiota vid verksamheter som exempelvis Landskrona hamn. Data från miljöövervakning kan användas för att kontrollera en lokals förhållande till andra lokaler och/eller utsatta gränsvärden. Ett av huvudsyftena med miljöövervakning är att kunna jämföra halter mellan olika lokaler vilket kräver att det finns jämförbara data (Burger & Gochfield, 1995). Om det inte existerar jämförbar data blir det nödvändigt att antingen införa ytterligare övervakning av exempelvis skarv-, eller fågelägg eller att försöka räkna om uppmätta halter till halter i en annan matris för att jämförelser med gränsvärden ska vara möjligt, vilket denna studie dels syftar till. Vid brist på övervakning av fågelägg i Östersjön hade en sådan metod dessutom möjliggjort jämförelse med referensdata från miljöövervakning av just vatten, sediment och annan biota.

En utredning av tungmetaller i en toppkonsument som skarv är även intressant eftersom de exponeras för och ackumulerar en mängd olika ämnen (Heinz et al. 2011; Klein et al., 2012; Burger & Gochfield, 2004). Miljöövervakning av skarv tros ge ett värde på vad som är tillgängligt för toppkonsumenter att uppta – vad som är biotillgängligt (Olle Nordell och Pardis Pirzadeh, p.k. ). Därmed kan de spegla vilka halter och ackumulering som väntas för oss människor om vi använder fisken som föda.

## 2. Metodik

### 2.1. Datainsamling

Arbetet utgick från analysdata över kvicksilver-, koppar-, och zinkhalter i skarvägg från Gråen vilket erhöles från de externa handledarna Pardis Pirzadeh och Olle Nordell. En stor del av detta arbete har varit att söka och bearbeta de data och data från annan miljöövervakning i Östersjön samt att erhålla och bearbeta gränsvärden, biokoncentrationsfaktorer (BCF), biomagnifieringsfaktorer (BMF) från rapporter och forskning över de tre tungmetallerna.

#### 2.1.1. Referenslokaler

För jämförelse av halter mellan olika lokaler erhöles data från liknande miljöövervakning av fågelägg från andra lokaler i Östersjön, såkallade referenslokaler. I första hand valdes lokaler i Östersjön med övervakning av skarvägg och i andra hand valdes lokaler i Östersjön med övervakning av ägg från andra fiskätande och havslevande fåglar. Data erhöles från databaserna IVL, Svenska Miljöinstitutet: [[http://www3.ivl.se/db/plsql/dvsb\\_met\\$.startup](http://www3.ivl.se/db/plsql/dvsb_met$.startup)] för koppar och zink samt [<http://www.ivl.se/tjanster/datavardskap/miljogifteribiologisktmaterialochscreening/databasmiljogifter.4.7df4c4e812d2da6a416800028701.html>] för kvicksilver med sökning på fåglar som livnar sig på fisk och nämnda tungmetaller; Antingen med tungmetallens namn eller CAS nr: Kvicksilver: 7439-97-6; Zink: 7440-66-6; Koppar: 7440-50-8. En del data erhöles dessutom genom kvalitativ litteraturundersökning med hjälp av sökmotorerna *Web of Science*, *LUBsearch* och *Google scholar* och med hjälp av korsreferering i uppmätta artiklar. Data erhöles som tidsserier på elva år för kunna urskilja om det skett temporala skillnader i halter under tiden för analys av äggen.

#### 2.1.2. Gränsvärden

I denna studie jämfördes de omräknade halterna med satta gränsvärden (GV) och miljökvalitetsnormer (MKN) för kvicksilver, zink och koppar från EU Kommissionen (EG: 2008/105; 1881/2006), föreslagna MKN av Vattenmyndigheten Södra Östersjön (2009) samt föreslagna gränsvärden av Naturvårdsverket (2008). Genom ovannämnd förordning och direktiv kunde MKN för kvicksilver i vatten och biota samt ett gränsvärde för kvicksilver i matfisk erhållas. MKN för kvicksilver i vatten anges med parameteren  $MAC-MKN_{vatten}$ , "Maximal tillåten koncentration" (Maximum Allowable Concentration) och innebär att uppmätta kvicksilverhalter inte får överskrida det värdet vid något mättillfälle (EG: 2008/105).

I Naturvårdsverkets rapport 5799 (2008) ges förslag på gränsvärden för särskilt förorenande ämnen. Rapportens syfte är att vara till hjälp för vattenmyndigheterna då de tar fram klassgränser för klassificering av problematiska ämnen. Gränsvärdena baseras på toxicitetsdata från laborietest. Minst tre NOEC-värden (No Observed Effect Concentration) för vattenlevande organismer på olika trofnivåer har används för att erhålla ett PNEC-värde (Predicted No Effect Concentration):

$$GV_{vatten} = PNEC_{vatten} = \frac{NOEC_{min}}{AF} \quad (1)$$

Det lägsta erhållna NOEC-värdet ( $NOEC_{min}$ ) delas med AF (Assessment factor), en säkerhetsfaktor som varierar beroende på kvantiteten och kvaliteten på NOEC-data (Naturvårdsverket, 2008). I de fall det förekom större dataset kunde Species Sensitivity Distributions (SSD) användas, som grundar sig i arters olika känslighet för metallerna vilket ger en dos-responskurva för olika arter exponerade för en koncentration av ett ämne. Genom att använda den 5:e percentilen ( $HC_5$ ) för en sådan kurva ges den koncentration som är säker för 95% av alla undersökta arter. PNEC erhålls då genom att dela koncentrationen som motsvarar 5:e percentilen med en säkerhetsfaktor. (Naturvårdsverket 2008) Genom denna rapport kunde gränsvärden erhållas för zink i vatten och sediment samt koppar i vatten. Gränsvärdet för zink i sediment finns beräknat utifrån det uträknade  $GV_{vatten}$  med hjälp av jämviktsfördelningsmetodik och benämns  $EP-GV_{sediment}$ . (Naturvårdsverket 2008) För mer information hänvisas till Naturvårdsverkets Rapport nr 5799.

I Vattenmyndighetens rapport angående förslag till MKN för Södra Östersjöns vattendistrikt (2009) erhöles förslag till MKN för koppar och zink i vatten. Miljökvalitetsnormerna är baserade på de föreskrifter som är skrivna av Naturvårdsverket och Sveriges Geologiska Undersökning (Vattenmyndigheten, 2009; Naturvårdsverket, 2008)

### 2.1.3. BCF och BMF

BCF och BMF erhöles från ekotoxikologidatabasen U.S. EPA ECOTOX, Version 4, databasen [www.echemportal.org] samt litteratursökning. Sökord i databaser: "tungmetallens namn" eller CAS-nr för tungmetall samt BCF och BMF. BMF och BCF kan skilja sig åt beroende på vilken substans som använts där den specifika tungmetallen är inkluderad. Ett exempel är att organiskt kvicksilver har högre bioackumulerande effekt än oorganiskt (Burger and Gochfield, 1997). Då det är de totala halterna av valda tungmetallerna som är analyserade i skarvæggen gjordes ingen diskriminering av vilka värden för BCF och BMF som skulle användas, alla uppmätta värden användes. BMF, kvoten mellan halten i fågeln och dess föda (*Ekvation 2a*), skiljer sig även för vilka

arter som undersöks. Halter i fåglar med annan föda än havslevande fåglar såsom skarv ackumulerar mindre kvicksilver och BMF för sådana fåglar är lägre än för exempelvis skarv (Burger and Gochfield, 1997). Därför erhöles BMF endast för fåglar som huvudsakligen livnär sig på fisk. Vidare förklaring av BCF och BMF, se nedan (2.2. Metod för omräkning av uppmätta halter)

## 2.2. Metod för omräkning av uppmätta halter

För utredning av metoden att omvandla uppmätta halter i skarv till halter i vatten, sediment och annan biota utgick arbetet från följande ekvationer:

$$BMF = \frac{C_{pred}}{C_{prey}} \quad (2a)$$

$$BCF = \frac{C_{org}}{C_w} \quad (3a)$$

BCF, Biokoncentrationsfaktorn (Bioconcentration factor), är kvoten mellan koncentrationen i organism,  $C_{org}$ , och koncentrationen i omgivande vattenmassa,  $C_w$ , (Ekvation 3a) ger därför ett mått på storleksskillnaden mellan koncentration i organism och omgivande vatten. BMF, Biomagnifieringsfaktorn (Biomagnification factor), är kvoten mellan koncentrationen i rovdjuret, (predatorn),  $C_{pred}$ , och koncentrationen i bytet,  $C_{prey}$  (Ekvation 2a). BMF ger ett mått på storleksskillnaden mellan koncentrationen i organismen och dess byte. Om  $BMF > 1$ , förekommer det en ökning i koncentration av tungmetall från födan och den som äter, såkallad biomagnifiering av halterna.

I denna studie var det tänkt att använda de uppmätta halterna av tungmetaller i skarv till som  $C_{org}$  och  $C_{pred}$  eftersom ackumulerade metaller i fågelhonan överförs till äggen vid äggläggning (Gochfield, 1997) och antas därför spegla ackumuleringen i honan.  $C_w$  är koncentrationerna i kustvattnet och  $C_{prey}$  är koncentrationen i skarvens föda som huvudsakligen består av fisk (Ekvation 2a och 3a). Genom erhållna BCF och BMF för skarv och liknande fåglar för de tre tungmetallerna kan  $C_w$  och  $C_{prey}$  räknas ut för att sedan jämföras med angivna gränsvärden:

$$C_{prey} = \frac{C_{pred}}{BMF} < \text{eller} > GV_{biota}/MKN_{biota} \quad (2b)$$

$$C_w = \frac{C_{org}}{BCF} < \text{eller} > GV_{kustvatten}/MKN_{kustvatten} \quad (3b)$$

BCF-värden för fågel kunde endast erhållas ur en artikel (Hernández et al. 1987) för kvicksilver, koppar och zink för purpurhäger (*Ardea purpurea*), gråhäger (*Ardea cinerea*), silkeshäger (*Egretta garzetta*) samt vit stork (*Ciconia ciconia*). Däremot kunde en stor mängd BCF-värden för fisk erhållas. Därmed var det möjligt att med hjälp av *Ekvation 2b* och BMF-värden för skarv/andra fåglar räkna ut  $C_{\text{prey}}$  (fisk). Genom att likställa  $C_{\text{prey}}$  (fisk) och  $C_{\text{org}}$  i *Ekvation 3b* och erhållna BCF-värden för fisk kan ett  $C_w$  uträknas. Halter för zink och koppar uppmätta i skarväggen blev inte uträknat då det inte gick att erhålla varken ett stort antal BCF för skarv/andra fåglar som livnär sig på fisk eller BMF för de tungmetallerna. För mer detaljer se Diskussion (4.2.2. Zink och Koppar).

## 2.3. Databearbetning

För analys och bearbetning av data användes Microsoft Office 2007 för Windows samt dess makrotillägg @Risk Course Version 6.2.0. För erhållen data räknades ett medelvärde, standardavvikelse, variationskoefficient, minimum och maximum ut för uppmätta halter i de olika fågeläggen. Variationskoefficienten, kvoten mellan standardavvikelsen och medelvärdet, är en så kallad normaliserad standardavvikelse. Den anger hur standardavvikelsen förhåller sig till medelvärdet och gör det möjligt att jämföra variationer i olika dataset med varandra.

### 2.3.1. @Risk-modellering

Erhållna värden på BCF, BMF samt halt kvicksilver i skarvägg blev passade till olika fördelningar, distributioner, med hjälp av verktyget Goodness of Fit, GOF. Fördelningarna blev därefter trunkerade vid 0 som minimum eftersom varken BMF, BCF för kvicksilver och kvicksilverhalter går under noll. Halter i biota, skarvens föda ( $C_{\text{prey}}$ ), räknades ut med hjälp av att använda erhållna värden för BMF och halterna i skarväggen ( $C_{\text{pred}}$ ) i *Ekvation 2b*. Kvicksilverhalter i kustvatten ( $C_w$ ) räknades ut med hjälp av att likställa  $C_{\text{prey}}$  (erhållet från *Ekvation 2b*) med  $C_{\text{org}}$  i *Ekvation 3b* och genom den ekvationen och erhållna BCF för fisk räkna ut ett  $C_w$ . Resultaten erhållna genom *Ekvation 2b* och *Ekvation 3b* lades som Output och en Monte Carlo-simulering med 1000 upprepningar utfördes för varje ekvation. Resultaten av de två simuleringarna möjliggjorde för att söka hur stor risken var för att halten i skarvens föda fisk ( $C_{\text{prey}}$ ) och kustvattnet ( $C_w$ ) översteg GV/MKN för kvicksilver i biota samt i kustvatten. Detta genom att i diagrammen erhållna från simuleringarna i @Risk söktes den procentsats som översteg satta gränsvärden. För medelvärde, standardavvikelse, fördelning samt antal observationer för data som användes som input i *Ekvation 2b* och *Ekvation 3b* för att erhålla koncentration i kustvatten ( $C_w$ ) och skarvens föda fisk ( $C_{\text{prey}}$ ), se *Tabell A, Bilaga A*.

## 3. Resultat

### 3.1. Tungmetaller i skarvagg

För utvalda tungmetaller beräknades medelvärde, standardavvikelse, variationskoefficient, minimum och maximum (*Tabell 1*). Vid en jämförelse av medelvärden för de tre tungmetallerna återfanns zink i högst koncentrationer medan kvicksilver var det som återfanns i lägst koncentrationer (*Tabell 1*). Variationskoefficienterna visar hur alla tre datamängder hade låg variation (19 – 33 %) och att variationernas storlek var ungefär desamma (*Tabell 1*). Erhållen data för kvicksilverhalter i skarvagg följde en normalfördelning (*Tabell A, Bilaga A*).

**Tabell 1.** Analyserade halter av tungmetallerna kvicksilver, zink och koppar i mg/kg våtvikt skarvagg med tillhörande medelvärde, standardavvikelse, variationskoefficient, minimum och maximum.

Tungmetall	N	Enhet	Medel	Stdav	Var. Koeff.	Min	Max
Kvicksilver	6	mg/kg	0,75	0,25	33%	0,28	1,09
Zink	6	mg/kg	6,5	1,2	19%	4,1	7,6
Koppar	6	mg/kg	2,1	0,5	25%	0,9	3,2

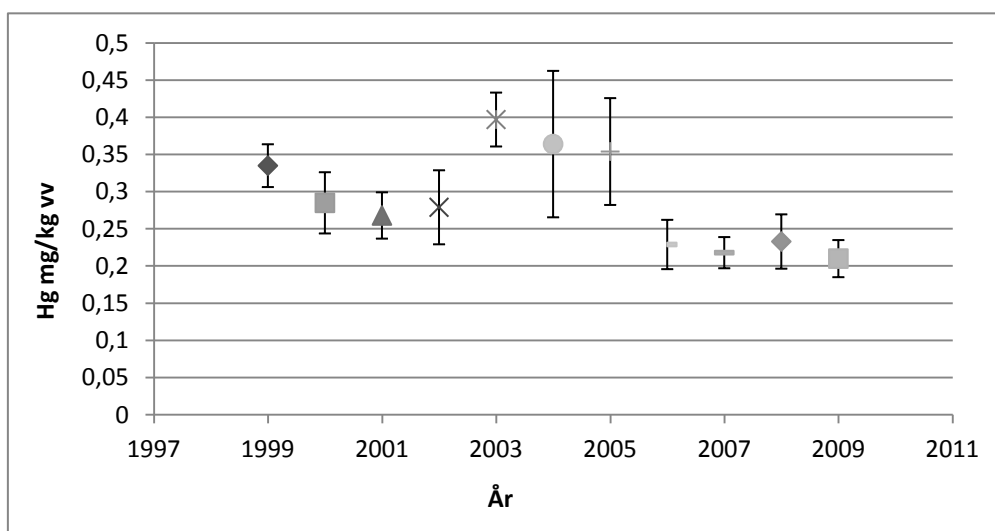
### 3.2. Kvicksilver

#### 3.2.1. Referensvärden

För jämförelse av uppmätta kvicksilverhalter i skarvagg från Gråen kunde miljöövervakningsdata erhållas för sillgrisslägg från Naturvårdsverkets övervakning på Stora Karlsö och ägg från Gråtrut (*Larus argentatus*) över data från miljöövervakning i Bodden Nationalpark, norra Tyskland, sammanställt av Rüdél et al. (2010). Vid en jämförelse av medelvärden har skarväggen högst koncentrationer medan den maximala halten funnen i Sillgrissla däremot överstiger den minimala halten funnen i skarvagg. Data över sillgrisslägg kunde erhållas för år 1999-2009 medan ägg från Gråtrut var beräknat för år 1997-2007 (*Tabell 2*). Data över halter i ägg från Gråtrut visade ingen temporal skillnad utan låg på ungefär samma nivåer under år 1997-2007 (Rüdél et al., 2010). Halter i sillgrisslägg skildes sig däremot helt mellan år 1999 och 2009, med en lägre halt för år 2009 (*Figur 2*).

**Tabell 2.** Medelvärde, standardavvikelse, variationskoefficient, minimum och maximum av kvicksilverhalter i mg/kg våtvikt ägg från olika fågelarter från olika lokaler och år. Skarvåggen erhöll högst koncentrationer vid en jämförelse av medelvärden. Vid en jämförelse av lägsta och högsta detekterade halter (min och max) översteg de högsta halterna i sillgrisslägg de lägsta halterna i skarvåg. Källor: Olle Nordell och Pardis Pirzadeh, p. k. ; IVL, 2014; Rüdell et al., 2010.

Art	N	Enhet	Medel	Stdav	Var. koeff.	Min	Max	År	Lokal
Mellanskarv ( <i>Phalacrocorax carbo sinensis</i> )	6	mg/kg	0,75	0,25	33 %	0,28	1,09	2013	Gråen
Sillgrissla ( <i>Uria aalge</i> )	110	mg/kg	0,29	0,08	27 %	0,18	0,59	1999-2009	Stora Karlsö
Gråtrut ( <i>Larus argentatus</i> )	okänt	mg/kg	0,14	0,04	29 %	0,08	0,23	1997-2007	Bodden NP



**Figur 2.** Medelvärde med standardavvikelse för kvicksilverhalt, mg/kg våtvikt (vv), i sillgrisslägg från Stora Karlsö från år 1999 - 2009. Halter är högre år 1999 än 2009 medan halter för år 2006- 2009 ligger på ungefär samma nivå. N = 10 för respektive år. Källa: IVL, 2014

### 3.2.2. Gränsvärden

I EU's direktiv 2008/105/EG är kvicksilver identifierat som prioriterat och farligt ämne och miljö kvalitetsnormer är angivet för halter i vatten samt biota. Gränsvärdet för biota är satt för att skydda däggdjur och fåglar som livnär sig på vattenlevande organismer såsom fisk (Naturvårdsverket, 2013d). I Kommissionens förordning (EG) nr 1881/2006 om fastställande av gränsvärden för vissa främmande ämnen i livsmedel, ges även ett gränsvärde för kvicksilver i matfisk (Tabell 3).

### 3.2.3. Uträknade halter i biota och omgivande vatten

Halter i biota, skarvens föda ( $C_{\text{prey}}$ ), och risken för att uträknade halter i fisk överskred GV för kvicksilver i biota och MKN för matfisk, räknades ut med hjälp av härledd metod (se avsnitt 2.2. *Metod för omräkning av uppmätta halter*). Risken för att halterna i skarvens föda fisk ( $C_{\text{prey}}$ ) överskred EU:s GV för biota på 0,02 mg/kg var 60 % (Tabell 3 samt Figur A och Figur B, Bilaga A). Risken blev 0 % för att skarvens föda fisk överskrider EU:s MKN för matfisk på 0,5 mg/kg våtvikt. Kviksilverhalter i vatten,  $C_w$ , och risken för det att överskriva EU:s MKN-MAC<sub>vatten</sub> räknades ut med hjälp av härledd metod (2.2. *Metod för omräkning av uppmätta halter*). Risken var 80 % för att kvicksilverhalterna överstiger MKN-MAC<sub>vatten</sub> på 0,00007 mg/L (Tabell 3). Diagram från Monte Carlo-simuleringar i @Risk finns att se i Bilaga A, Figur A, B och D.

**Tabell 3.** Medelvärde, standardavvikelse och variationskoefficient är uträknat för omvandlade kvicksilverhalter i kustvatten,  $C_w$ , och biota, skarvens föda fisk,  $C_{\text{prey}}$ . Miljö kvalitetsnormer för kustvatten och biota samt gränsvärde för matfisk fanns att erhålla från EU Kommissionens förordning (EG) nr 1881/2006 och Naturvårdsverket (2008). Halter, medelvärde, standardavvikelse och 90 % konfidensintervall (CI) för vatten anges i mg/L vatten och halter i biota anges i mg/kg våtvikt. Risken var hög, 60 % respektive 80 %, för att halter i kustvatten och skarvens föda översteg gränsvärden.

Matris	Enhet	Medel	St. dav	Var. Koeff	90 % CI	Gränsvärde/MKN	Andel över GV
$C_w$	[mg/L]	15,3	183	1193%	$9 \cdot 10^{-8} - 29$	0,00007 <sup>1</sup>	60%
$C_{\text{prey}}$	[mg/kg vv]	0,04	0,04	102%	$2,5 \cdot 10^{-5} - 0,12$	0,02 <sup>2</sup>	80%
						0,5 <sup>3</sup>	0%

<sup>1</sup> (MAC-MKN<sub>vatten</sub>) Miljö kvalitetsnorm för maximalt tillåtna koncentration (Maximum allowable concentration) i kustvatten

<sup>2</sup> (MKN biota) Miljö kvalitetsnorm för kvicksilverhalter i biota

<sup>3</sup> Gränsvärde (GV) i matfisk.



## 3.3. Zink

### 3.3.1. Referensvärden

Inga miljöövervakningsdata kunde erhållas för zink i fågelägg från Östersjön.

### 3.3.2. Gränsvärden

Föreslagna gränsvärden för zink är framtagna av Naturvårdsverket (2008) och finns angivna för vatten och sediment. För det marina vattnet utanför Södra Östersjöns vattendistrikt finns MKN angivet av Vattenmyndigheten, baserat på Naturvårdsverkets förslag till gränsvärden för kust-, och marina vatten. (Vattenmyndigheten, 2009). För kustvatten gäller därmed  $GV_{\text{andra\_vatten}}$  och  $MKN_{\text{vatten}}$ , båda med zinkkoncentrationen 0,008 mg/L vatten. För sediment gäller zinkkoncentrationen 860 mg/kg torrvtikt och 187 mg/kg våtvikt sediment. För biota finns inget värde föreslaget.

### 3.3.3. Uträknade halter i biota och omgivande vatten

Det utfördes ingen uträkning av halter i varken biota (skarvens föda) eller omgivande vatten då  $BMF < 1$  för zink och inga värden för BCF för zink i skarv och andra fåglar kunde erhållas.

## 3.4. Koppar

### 3.4.1. Referensvärden

Inga miljöövervakningsdata kunde erhållas för koppar i fågelägg från Östersjön.

### 3.4.2. Gränsvärden

Ett övergripande föreslaget gränsvärde i vatten,  $GV_{\text{vatten}}$ , för koppar på 0,004 mg/L finns framtaget av Naturvårdsverket (2008). Vattenmyndigheten har angivit samma MKN som det övergripande gränsvärden men endast för inlandsvatten (Vattenmyndigheten, 2009). För biota och sediment finns inga värden föreslagna.

### 3.4.3. Uträknade halter i biota och omgivande vatten

Det utfördes ingen uträkning av halter i varken biota (skarvens föda) eller omgivande vatten då  $BMF < 1$  för koppar och inga värden för BCF för koppar i skarv och andra fåglar kunde erhållas.

## 4. Diskussion

### 4.1. Referenslokaler

Miljöövervakningsdata med fågelägg som matris för geografisk jämförelse kunde enbart erhållas för kvicksilver från två andra lokaler från Östersjön. En möjlig anledning till detta kan vara för att fisk verkar vara den matris som istället oftast används för övervakning av miljögifter i biota (IVL, 2014).

#### 4.1.1. Kviksilver

Vid en jämförelse av medelvärden för kvicksilverhalter i ägg från de tre olika lokalerna, hade skarväggen högst detekterade halter på 0,75 mg/kg (*Tabell 2*). Medelvärdet i skarväggen var drygt 5 gånger och 2,5 gånger högre än ägg från Bodden NP (0,14 mg/kg) respektive från Stora Karlsö (0,29 mg/kg). Däremot förhöll sig resultaten lite annorlunda vid en jämförelse av lägsta (min) och högsta (max) uppmätta halter. Den maximala halten i ägg från gråtrut var lägre än den lägsta halten funnen i skarväggen, vilket indikerar att kvicksilverhalterna var lägre utanför Landskrona än vid Bodden NP. Däremot översteg den högsta halten funnen i sillgrissleäggen från Stora Karlsö de två lägsta halterna uppmätta i skarväggen (*Tabell 1* och *Tabell 2*), och de två datamängderna var alltså inte skilda från varandra. Vid en sådan jämförelse är halter utanför Landskrona inte högre än halter från Stora Karlsö. Sammanfattningsvis låg alltså kvicksilverhalter i skarvägg från Landskrona hamn över halter från en lokal i Östersjön medan de låg på samma nivå eller något över halter detekterade från en annan lokal.

Validiteten för använd data vid den geografiska jämförelsen bör diskuteras då det är det som i denna studie visar hur Landskronas miljö förhåller sig till andra lokaler i Östersjön. Enligt Burger & Gochfield (1995) bör försiktighet iakttas när det förekommer begränsade tidsserier. Tidsserier på elva år kunde erhållas för kvicksilverhalter i både ägg från Gråtrut och Sillgrissla (*Tabell 2*). Då det inte förekom skillnader i halter under de elva år av övervakning av halter i gråtrutägg (Rüdel et al., 2010) var ett medelvärde för den tidserien tillförlitligt för jämförelse. Däremot kunde man se hur årsmedelvärden med standardavvikelse för halterna i sillgrissleägg minskade signifikant från 1999 till 2009 (*Figur 2* samt, *Tabell A* i *Bilaga B*). Den lägsta halten, minimum, från år 1999 var högre än den högst detekterade halten, maximum, från 2009 (*Figur 2* samt, *Tabell A* i *Bilaga B*). På grund av sådana skillnader i halter mellan år 1999 och 2009 kan det antas att ett medelvärde för de elva åren inte var jämförbart med data för skarv. Halterna från år 2006-2009 för sillgrissleäggen låg däremot på ungefär samma koncentrationer (*Tabell A*, *Bilaga A*). Ett medelvärde för de åren kunde möjligen

gett en bättre bild av hur halterna i skarväggen ser ut idag och vid en jämförelse av 2013, skarv, med 2006-2009, för sillgrissla, var halterna högre från Gråen än de från Stora Karlsö (*Tabell B i Bilaga B*). Huruvida fyra år är en för begränsad tidsserie är inte utrett i denna studie.

På grund av variationen i halter mellan olika år kan det tänkas vara optimalt att jämföra analysdata från samma år, 2013, eller samma tidsperiod från alla tre lokalerna, exempelvis: 2003-2013. Det är därför möjligt att användning av de två olika tidsperioderna i denna studie för halter från Bodden NP, 1997-2007, och Stora Karlsö, 1999-2009, inte var optimalt för en geografisk jämförelse av halter. Därtill vore ytterligare övervakning av skarvägg från Gråen till hjälp för att kunna ta fram en tidsserie för halterna i äggen för att detektera eventuella temporala skillnader i halter mellan åren, liknande den för Gråtrut från Bodden NP och Sillgrissla från Stora Karlsö.

En jämförelse med endast två referenslokaler är därtill för få för att kunna dra konkreta slutsatser. Ytterligare referenslokaler kan ge en mer säker bild för hur Landskrona hamn förhåller sig till andra lokaler och svara på om och i vilken omfattning Landskrona är belastat av kvicksilver. Därmed finns det behov av att fortsätta övervakning av kvicksilverhalter i ägg från skarv och andra fåglar vid fler lokaler runt om i Östersjön än i de två nämnda här.

## 4.2. Gränsvärden

### 4.2.1. Kviksilver

Både uträknade kvicksilverhalter för  $C_{\text{prey}}$  och  $C_w$  var ej signifikant skilda från erhållna miljö kvalitetsnormer satta av EU kommissionen för biota och kustvatten (*Tabell 3*). Riskerna för att uträknade halter översteg MKN för biota och MAC-MKN<sub>vatten</sub> är 60 % respektive 80 % vilket kan anses vara betydande risker (*Tabell 3*). Risken för att skarvens föda, fisk, översteg satt gränsvärde för matfisk var 0 %. Monte Carlo-simuleringen visar på att kvicksilverhalter uppmätta i Landskrona hamn var högre än satta gränsvärden för biota och kustvatten i mer än hälften av tillfällena. Den höga risken för att överstiga EU:s MKN för biota ger en indikation på att det finns förhöjda kvicksilverhalter i skarvarna från Gråen (Naturvårdsverket, 2013d). Huruvida de halterna har effekt på embryo och vuxen skarv är inte utrett i denna studie.

Enligt Naturvårdsverket (2013d) verkar det allmänt inte ovanligt av ett överstigande av MKN biota för svenska vatten. Därmed är det möjligt att Landskrona inte skiljer sig vad gäller halter i toppredatorer vid jämförelse med flera andra lokaler i Östersjön. Detta ger därför ytterligare anledning till att övervakning av skarv i Landskrona bör fortgå tillsammans med införandet av ytterligare övervakning från fler lokaler runt om i Östersjön.

Det förekom en del osäkerheter med använd metod för omvandling av uppmätta halter i skarvägg till halter i annan matris. Variationen var relativt hög för uträknad  $C_w$  i jämförelse med  $C_{prey}$  (Tabell 3). En anledning kan vara att  $C_w$  var beroende av fler variabler eftersom den är uträknad genom två ekvationer (Ekvation 2b och 3b) i vilka alla variabler erhåller variation. För att minska osäkerheten för erhållet resultat behövs dels en minskning av variationen i data. Erhållen data för kvicksilverhalter i skarvägg följde en normalfördelning (Tabell A, Bilaga A) och hade låg variation (Tabell 1). Ytterligare grupper av analyserade ägg tros inte vara nödvändigt då det är naturligt med en viss variation. Dock berodde  $C_w$  och  $C_{prey}$  starkt på erhållen data för BCF respektive BMF (Bilaga A, Figur C och Figur E). I en studie av Klein et al. (2012) beskrivs hur halter i fågelägg endast representerar halter i äggläggande honor från en population och inte halter från hanar eller icke äggläggande honor. Det är även möjligt att ackumuleringen i äggen inte är fullständigt korrelerad med halten i honan. (Klein et al., 2012). Erhållna BMF och BCF är baserade på faktiska halter i vuxna skarvars vävnader och organ och speglar därmed ackumuleringen i de fåglarna och inte i äggen. Därmed finns det osäkerheter vid likställning av halter i ägg med  $C_{pred}$  och att BMF användes för vuxna fiskätande fåglar. Analys av halter i mellanskarvens vävnader kan vara nödvändigt för att ta reda på kvoten  $C_{ägg}/C_{vävnader}$  för att kunna eliminera risken att göra ett Typ 1 eller Typ 2-fel. Sådana fel är viktiga att eliminera om resultat någon gång i framtiden kan komma att användas som beslutsunderlag angående miljögifter i till exempel Landskrona hamn. Kunskap om skillnader i ackumulering av kvicksilver emellan honor, hanar och icke äggläggande honor från populationen Mellanskarv från Gråen kan även det behövas för att veta hur representativa äggen är för hela skarvpopulationen. Men för att spara resurser är det alltid intressant att undersöka möjligheter till att kunna kringgå ett behov av mer nyttjande av tid och pengar som ytterligare analyser skulle innebära. I studier av Lewis et al. (1992), Falkowska et al. (2013), Caldwell et al. (1999) samt Greichus et al. (1973) går att erhålla data över ackumuleringen av kvicksilver i ägg och olika vävnader från Afrikansk pingvin (*Spheniscus demersus*), Gråtrut (*Larus argentatus*), Öronskarv (*Phalacrocorax auritus*) samt Hornpelikan (*Pelecanus erythrorhynchos*). Genom att räkna ut kvoten av  $C_{ägg}/C_{vävnader}$  för respektive genomsnittshalter kan det urskiljas hur halter förhåller sig emellan ägg och vuxen fågels vävnad. För Afrikansk pingvin är kvoten  $C_{ägg}/C_{vävnader}$  1,1, 0,3 för Gråtrut, 0,2 för Öronskarv samt 0,6 för Hornpelikan. Avsöndringen av kvicksilver från hona till ägg verkar därmed vara artberoende. Det är även möjligt att  $C_{ägg}/C_{vävnader}$  är populationsberoende. Dock är det inte undersökt inom ramen för denna studie. Det är därmed svårt att säga hur  $C_{ägg}/C_{vävnader}$  förhåller sig för arten Mellanskarv från Gråen. Beroende på den kvoten kan detekterade halter i skarvägg från Gråen vara för låga eller för höga än de verkliga halterna. Om halter i skarväggen är högre än de i vävnader, låt säga 1,1 gånger högre som för Afrikansk pingvin,

resulterar det i ett lägre  $C_{\text{prey}}$  respektive  $C_w$  och därmed en lägre risk för halter att överstiga GV. Det kan tänkas att skarv och dess ägg från Gråen följer samma ackumuleringsmönster som dess släkting Öronskarv. Pondera att halter i skarvägg är 5 gånger så låga som de i vuxna skarvhonors vävnad ( $C_{\text{ägg}}/C_{\text{vävnader}} \text{ Öronskarv} = 0,2$ ), hade det resulterat i ett  $C_{\text{prey}}$  och  $C_w$  som är 5 gånger så högt än vad som räknats ut genom att använda halter från ägg (*Tabell 3*). Det skulle alltså innebära lägre halter i skarvägg än i vuxna fåglars vävnader och därmed högre halter i  $C_{\text{prey}}$  än i *Tabell 3*. Eftersom uträknade  $RQ > MKN$  var relativt höga för både kustvatten och biota och då halterna uppmätta i skarvägg antingen var lite högre ( $C_{\text{ägg}}/C_{\text{vävnad}} = 1,1$ ) eller troligtvis mycket lägre än de i den vuxna skarvhonan ( $C_{\text{ägg}}/C_{\text{vävnad}} = 0,2$ ) kvarstår slutsatsen av att det finns risk för att uppmätta kvicksilverhalter överstiga satta MKN för kustvatten och biota.

#### 4.2.2. Zink och koppar

För zink och koppar blev halter i skarvens föda, fisk, och omgivande vatten inte uträknade. Detta då det inte gick att erhålla andra BMF än  $< 1$  och eftersom det inte fanns angivna gränsvärden för biota för de tungmetallerna (*Tabell 3*). En tanke var att kunna kringgå det problemet genom att likställa  $BCF_{\text{skarv}}$  med  $BCF_{\text{fisk}}$  som skulle kunna erhållas i stor mängd från använda databaser. I en studie av Hernández et al. (1987) finns däremot BCF uträknat för sekundära konsumenter, fisk, och tertiära konsumenter, fiskätande fåglar. Författarna konstaterar att zink och koppar inte biomagnifieras då BCF minskar med en faktor på nästan 2 (286/158) respektive drygt 2,5 (222/86) mellan de sekundära och tertiära konsumenterna (Hernández et al., 1987). BCF är alltså mycket högre för fisk än för fiskätande fåglar vilket, om det skulle användas i *Ekvation 3b*, skulle resulterat i ett  $C_w$  upp till ca 2.5 gånger lägre än det verkliga. Därmed kan det anses oklokt att likställa  $BCF_{\text{skarv}}$  med  $BCF_{\text{fisk}}$  eftersom det då finns en risk att göra ett Typ 2-fel; Uträknade halter för kustvattnet,  $C_w$ , kan verka lägre än vad de i verkligheten var och ge ett falskt positivt resultat angående belastningen av koppar och zink i Landskrona hamn. Om intresse kvarstår är det nödvändigt att erhålla kunskap om skillnader i BCF för skarv och fisk.

Varken koppar eller zink verkar biomagnifieras i fiskätande, havslevande fåglar (Nfon et al., 2009; Hernández et al., 1987). Det är därför inte troligt att tungmetallerna kommer uppnå varken särskilt höga eller skadliga halter i skarven eller dess ägg. Dessutom verkar det finnas mycket jämförbara data från övervakning av tungmetaller i fisk från andra lokaler runt om i Östersjön. Därför kan det vara mer effektivt att lägga resurser på att mäta de tungmetallerna i fiskvävnad för analys och geografisk jämförelse av zink och koppar. Fortsatt övervakning av zink och koppar i skarvägg kan dock vara av intresse för att undersöka temporala skillnader och kontrollera att halter inte överstiger halter uppmätta från år 2013.

### 4.3. Övriga identifierade osäkerheter

Enligt Burger & Gochfield (1997) beror kvicksilverhalter inte endast på exponering utan även på (1) artspecifika absorptionshastigheter, (2) trofisk nivå samt (3) lokala skillnader i kvicksilverkoncentrationen i olika medium.

(1) Då det rör sig om naturliga förhållanden för arterna skarv, gråtrut och sillgrissla är artspecifika absorptionshastigheter inte relevant i fallet med jämförelse med referenslokaler eftersom ackumuleringen av tungmetaller tros ha haft tid på sig att nå ett steady state. Däremot är det möjligt att steady state inte har nåtts i laboratoriestudier där BCF och BMF är framtaget, på grund av bristande resurser, och speglar därmed inte riktigt verkligheten för testade arter vid utförda experiment.

(2) Vad gäller skillnader i trofisk nivå kan det tänkas att mycket osäkerhet redan reducerats eftersom erhållen data för halter, BCF och BMF endast togs för fisk och fåglar som huvudsakligen livnär sig på fisk. Optimalt hade självfallet varit att undersöka mellanskarvens faktiska föda och ackumuleringen genom den ( $BMF_{\text{skarv\_fisk}}$ ) och därtill utmäta BCF för skarvens föda. Eftersom skarven inte har någon specialiserad kost (Nordén et al., 2013; Jägarförbundet, 2013) kan detta bli både kostsamt och tidskrävande. Därmed kan slutsatsen dras att osäkerheter reducerades till vad som var rimligt och vald metod för erhållen data kan tänkas vara hållbar.

(3) Vad gäller skillnader i kvicksilverkoncentration i olika medium i olika lokaler kan det finnas osäkerheter med vald data. Det är möjligt att det fanns lokala skillnader i bakgrundshalter mellan de olika referenslokalerna använda i denna studie. Därför kan det vara av intresse att inkludera en utredning av möjliga skillnader i bakgrundshalter mellan olika lokaler för fortsatta studier.

#### 4.4. Miljövetenskaplig relevans

Fortsatt övervakning av tungmetaller från Landskrona hamn är viktig då resultaten i denna studie ger indikationer på förhöjda kvicksilverhalter. Om analys av skarvägg från Gråen fortgår är det även möjligt att undersöka temporala skillnader i halter. För att det ska vara möjligt med geografisk jämförelse av halter och för att en art ska anses vara en bra matris för miljöövervakning, behövs jämförbar data (Wenzel & Adelung, 1996; Burger & Gochfield, 1995). Som sett innan förekommer knappt någon övervakning över fiskätande fåglar i Östersjön och det kan tänkas att användning av fågelägg inte är optimalt som matris för geografiska jämförelser i Östersjön. Enligt Elisabeth Nyberg vid Naturhistoriska Riksmuseet används till exempel övervakningen av miljögifter i sillgrissleägg från Stora Karlsö främst för temporal övervakning och inte för geografiska jämförelser. Hon menar att fisk är en bättre matris för sådan jämförelse då de finns större antal och är lättare att samla in (Elisabeth Nyberg, p. k.). Om det finns fortsatt intresse för geografiska jämförelser av miljögifter med hjälp av fågelägg från Landskrona är det nödvändigt att införa ytterligare övervakning av fågelägg, nationell eller regional, för att erhålla jämförbar data. Härledd metod för omvandling av halter är även ett alternativ för geografiska jämförelser om sådant införande inte är möjligt, men ytterligare kunskap kan vara nödvändig (se ovan).

Det finns både för-, och nackdelar med att använda mellanskarv från Gråen och dess ägg som matris för övervakning av tungmetaller. Fördelarna är att då de är toppredatorer i akvatiska näringsvävar innebär att de exponeras för och ackumulerar en mängd olika ämnen och representerar därmed tungmetallers biotillgänglighet (Heinz et al. 2011; Klein et al., 2012; Burger & Gochfield, 2004). En ytterligare fördel är att Mellanskarven häckar vid samma lokal varje år. Ön Gråen är ett fågelreservat vilket innebär att lokalen troligtvis inte kommer att utsättas för bebyggelse eller annan destruktiv verksamhet. Framtida insamling av ägg kan därmed vara säkrad då skarven troligtvis inte kommer att tvingas flytta. Äggen kan med viss lätthet samlas in och innebär en mindre destruktiv metod för analys av miljögifter än exempelvis analys av lever och muskel. Arten i sig kan dock medföra en del nackdelar när det gäller analys av persistenta miljögifter, såsom tungmetaller. Mellanskarven från Gråen är en flyttfågel och kan ha exponerats för och ackumulerat tungmetaller från den lokal dit de flyttar under den svenska vintern. I och med detta och då det är troligt att halterna representerar lagrade depåer (Burger & Gochfield, 1995, Burger & Gochfield, 1997), kan det tänkas att detekterad tungmetall i skarväggen inte speglar den verkliga halten i toppredatorer från Landskrona hamn. Därför kan det vara nödvändigt med kunskap om Mellanskarvens flyttmönster och eventuellt analys av halter i olika matriser från de lokaler som skarvarna migrerar till (Burger & Gochfield, 2004), vilket kan bli lite utav en utmaning och även kostsamt. För vidare övervakning vore det därmed optimalt att välja stannfåglar från varje lokal.

## 5. Slutsatser

Resultaten från denna studie ger indikationer på att Landskrona hamn kan ha förhöjda halter av kvicksilver. Genom jämförelser med två referenslokaler kan det urskiljas hur uppmätta halter i skarväggen översteg en lokal från Östersjön. Genom jämförelser med omvandlade halter i skarvägg till halter i annan matris kan det urskiljas att halterna ofta översteg gränsvärden för biota och kustvatten. Använd metod för omvandling av halter anses vara användbar för bioackumulerande ämnen som kvicksilver i de fall då det inte förekommer jämförbar övervakningsdata av fågelägg. Ytterligare studier av skillnader i ackumulering mellan ägg och hona samt mellan honor, hanar och icke äggläggande honor, kan däremot behövas för att minska osäkerheter. Fortsatt övervakning av zink och koppar i skarvägg rekommenderas endast för att erhålla temporala skillnader. Användning av mellanskarven som matris för övervakning av persistenta och bioackumulerande ämnen kan vara problematiskt eftersom de är flyttfåglar. Optimalt vore att använda ägg från stannfåglar som livnär sig på fisk från Gråens omnejd.



# Tackord

Jag vill tacka mina externa handledare Olle Nordell och Pardis Pirzadeh för visat intresse och för att ha gett mig den behövliga informationen och data som blev början till detta projekt. Projektet har visat sig vara mycket intressant och utvecklande för mig och har dessutom hjälpt mig att få djupare förståelse i en inriktning inom miljövetenskap, ekotoxikologi, som ligger mig varmt om hjärtat.

# Referenser

## ***Böcker, artiklar, rapporter***

Burger, J. and Gochfield, M. 1995. Heavy Metal and Selenium Concentrations in Eggs of Herring Gulls (*Larus argentatus*): Temporal Differences from 1989 to 1994. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 29, 192 – 197.

Burger, J. and Gochfield, M. 2004. Marine Birds as Sentinels of Environmental Pollution. *EcoHealth*, Vol 1, 263 – 274.

Burger, J. and Gochfield, M. 1997. Risk, Mercury Levels, and Birds: Relating Adverse Laboratory Effects to Field Monitoring. *Environmental Research*, Vol. 75, 160 – 172.

Caldwell, C. A., Arnold, M. A. and Gould, W. R. 1999. Mercury Distribution in Blood, Tissues, and feathers of Double-Crested Cormorant Nestling from Arid-Lands Reservoirs in South Central New Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 36, 456 – 461.

Clark, R. B., 2001. Marine Pollution. Fifth edition. Oxford; Oxford University Press. 99-125.

Falkowska, L., Reindl, A. R., Szumilo, E., Kwasniak, J., Staniszewska, M., Beldowska, M. Lewandowska, A. and Krause, I. 2013. Mercury and Chlorinated Pesticides on the Highest Level of the Food Web as Exemplified by Herring from the Southern Baltic and African Penguins from the Zoo. *Water Air Soil Pollut.*, Vol. 224:1549, 1 – 15.

Gochfield, M. 1997. Spatial Patterns in a Bioindicator: Heavy Metal and Selenium Concentration in Eggs of Herring Gulls (*Larus argentatus*) in the New York Bight. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 33, 63-70.

Greichus, Y. A., Greichus, A. and Emerick, R. J. 1973. Insecticides, Polychlorinated Biphenyls and Mercury in Wild Cormorants, Pelicans, their Eggs, Food and Environment. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology.*, Vol. 9:6, 321 – 328.

Heinz, G. H., Hoffman, D. J., Klimstra, J. D., Stebbins, K. R., Kondrad, S. L. and Erwin, C. A. 2011. Teratogenic effects of injected methylmercury on avian embryos. *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 30, 1593-1598.

Hernández, L. M., Rico, Ma. C., González, Ma. J., Montero, M. C. and Fernández. H. A. 1987. Residues of organochlorine chemicals and concentrations of heavy metals in ciconiforme eggs in relation to diet and habitat. *Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, And Agricultural Wastes*, Vol. 22:2, s. 245-258.

IVL, ”Miljöövervakningsdata, Screening av miljögifter”. <http://www.ivl.se/datavard-biota/screening-registersida>. Hämtad: 22/4-14. Senast uppdaterad: 26/2-14

Jæger, I., Hopa, H. and Gabrielsen, G. W. 2009. Biomagnification of mercury in selected species from an Arctic marine food web in Svalbard. *Science of the Total Environment*, Vol. 407, 4744–4751.

- Jägarförbundet, ”Storskarv, kännetecken och föda”. <http://jagareforbundet.se/vilt/viltvetande/artpresentation/faglar/storskarv/>. Hämtad: 22/4-14. Senast uppdaterad: 12/4-13
- Kemikalieinspektionen, ”kvicksilver”. <http://www.kemi.se/Content/In-focus/Mercury/>. Hämtad: 2014-04-08. Senast uppdaterad: 2011-01-21. Senast granskad: 2014-03-10.
- Klein, R., Bartel-Steinbach, M., Koschorreck, J., Paulus, M., Tarricone, K., Teubner, D., Wagner, G., Weimann, T. and Veith, M. 2012. Standardization of Egg Collection from Aquatic Birds for Biomonitoring – A Critical Review. *Environ. Sco. Technol.*, Vol. 46, 5273-5284.
- Lavoie, R. A., Hebert, C. E., Rail, J-F., Baune, B. M., Yumvihoze, E., Hill, L. G. and Lean, D. R. S. 2010. Trophic structure and mercury distribution in a Gulf of St. Lawrence (Canada) food web using stable isotope analysis. *Science of the Total Environment*, Vol. 408, 5529–5539.
- Lewis, S. A., Becker, P. H. and Furness, R. W. 1993. Mercury Levels In Eggs, Tissues, And Feathers Of Herring Gulls (*Larus argentatus*) From The German Wadden Sea Coast. *Environmental Pollution*, Vol. 80, 293 – 299.
- Misztal-Szkudlinska, M., Szefer, P., Konieczka, P. and Namiesnik, J. 2011. Biomagnification of mercury in trophic relation of Great Cormorant (*Phalacrocorax carbo*) and fish in the Vistula Lagoon, Poland. *Environ Monit Assess*, Vol. 176, 439–449.
- Naturvårdsverket, ”dioxin i sillgrissleägg”. <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-O/Dioxin-i-sillgrissleagg/>. Hämtad: 21/4-14. Senast uppdaterad: 22/5-13
- Naturvårdsverket, ”flamskyddsmedel i sillgrissleägg”. <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-O/Flamskyddsmedel-i-sillgrissleagg/>. Hämtad: 21/4-14. Senast uppdaterad: 14/5-13.
- Naturvårdsverket, ”kvicksilver i sill/strömming”. <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-O/Kvicksilver-i-sill/>. Hämtad 22/4-14. Senast uppdaterad: 13/5-13
- Naturvårdsverket, ”PFOS i sillgrissleägg”. <http://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Statistik-A-O/PFOS-i-sillgrissleagg/>. Hämtad: 21/4-14. Senast uppdaterad: 10/5-13
- Naturvårdsverket, Rapport 5799. 2008. Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen – Stöd till vattenmyndigheterna vid statusklassificering och fastställande av MKN. CM Gruppen AB
- Nfon, E., Cousins, I. T., Järvinen, O., Mukherjee, A. B., Verta, M. and Broman D. 2009. Trophodynamics of mercury and other trace elements in a pelagic food chain from the Baltic Sea. *Science of the Total Environment*, Vol. 407, 6267-6274.
- Nordén, M., Berger, U. & Engwall, M. 2013. High levels of perfluoroalkyl acids in eggs and embryo livers of great cormorant (*Phalacrocorax carbo sinensis*) and herring gull (*Larus argentatus*) from Lake Vänern, Sweden. *Environ Sci Pollut Res*, Vol. 20, s. 8021-8030.

Nyberg, E., Larsen, M. M., Bignert, A., Boalt, E., Danielson, S. and the CORESET expert group for hazardous substances indicators). ”Metals (lead, cadmium and mercury)”. <http://helcom.fi/Core%20Indicators/HELCOM-CoreIndicator-Metals.pdf>. 2013, HELCOM.

Rüdel, H., Fliedner, A., Kösters, J. and Schröter-Kermani. 2010 Twenty years of elemental analysis of marine biota within the German Environmental Specimen Bank - A thorough look at the data. *Environ. Sci Pollut Res.*, Vol. 17, 1025-1034.

Walker, C. H., Sibly, R. M., Hopkin, S.P. and Peakall, D.B., 2012. Principles of ecotoxicology. Fourth edition. CRC; London: Taylor & Francis. 5-6.

Vattenmyndigheten, Samrådsmaterial för perioden 1 mars – 1 september 2009. Förslag till miljö kvalitetsnormer – Södra Östersjöns vattendistrikt. Länsstyrelsen, Kalmar Län

Weis, P. and Weis, J. S., 1991. The Developmental Toxicity and Metalloids in Fish. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, cop. 145-163.

Wenzel, C. and Adelung, D. 1996. The Suitability of oiled Guillemots (*Uria aalge*) as Monitoring Organisms for Geographical Comparisons of Trace Elements Contaminants. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 31, 368 – 377.

### **Direktiv och förordningar:**

Direktiv, Europaparlamentets och Rådets direktiv, 2008/105/EG, den 16 december 2008, om miljö kvalitetsnormer inom vattenpolitikens område och ändring och senare upphävande av rådets direktiv 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG och 86/280/EEG, samt om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG

Kommissionens förordning (EG) nr 1881/2006, den 19 december 2006, om fastställande av gränsvärden för vissa främmande ämnen i livsmedel.

### **Personlig kontakt:**

Elisabeth Nyberg, Intendent, Utredningar inom miljöövervakningsprogrammen, statistiska beräkningar. Naturhistoriska Riksmuseet

Olle Nordell, Ekolog, Miljöförvaltningen, Landskrona stad

Pardis Pirzadeh, Vattenhandläggare, Miljö- och vattenstrategiska enheten, Länsstyrelsen Skåne

# Bilaga A

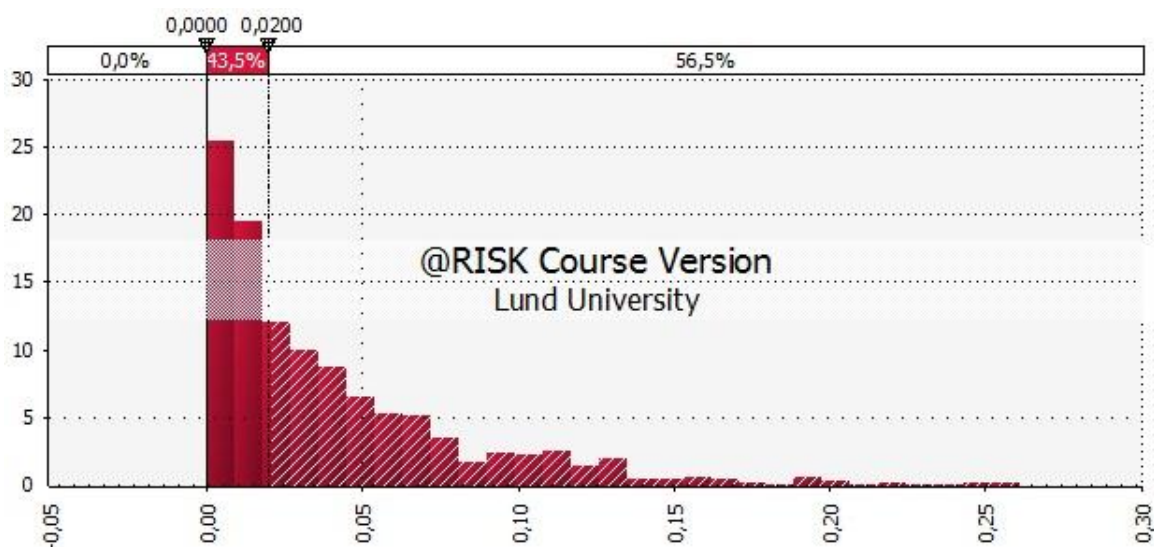
## Input data

**Tabell A.** Data som använts vid uträkning av kvicksilver koncentration i kustvatten,  $C_w$ , och skarvens föda, fisk,  $C_{prey}$ , med hjälp av *Ekvation 2b* och *3b*. Medelvärde och standardavvikelse är uträknat för erhållen data. Enhet för kvicksilverhalt i skarvägg är i mg/kg våtvikt ägg medan BCF är L vatten/ kg vävnad. Fördelning för varje dataset är framtagen med hjälp av verktyget Goodness of Fit i @Risk. Källa: Olle Nordell och Pardis Pirzadeh; U.S. EPA ECOTOX, Version 4; www.echemportal.org

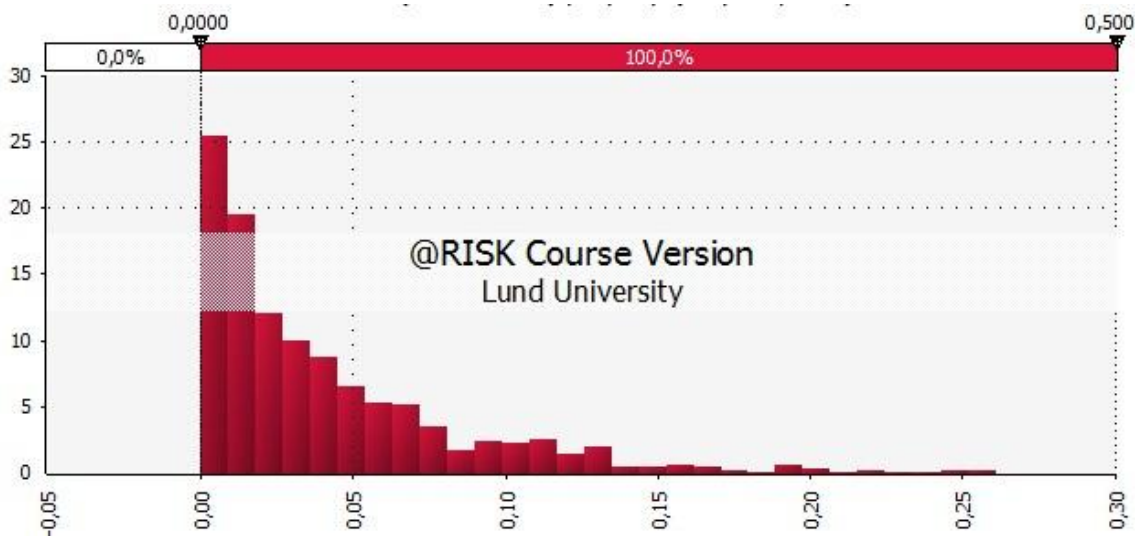
Parameter	Enhet	Medel	Stdav	Fördelning	Antal, N
Hg skarvägg, $C_{org}$	mg/kg	0,75	0,25	RiskNormal	6
BCF <sub>fisk</sub> för Hg	L/kg	3000	14500	RiskLevy	438
BMF <sub>fiskätande fåglar</sub> för Hg	-	63	110	RiskLognorm	25

## Output data

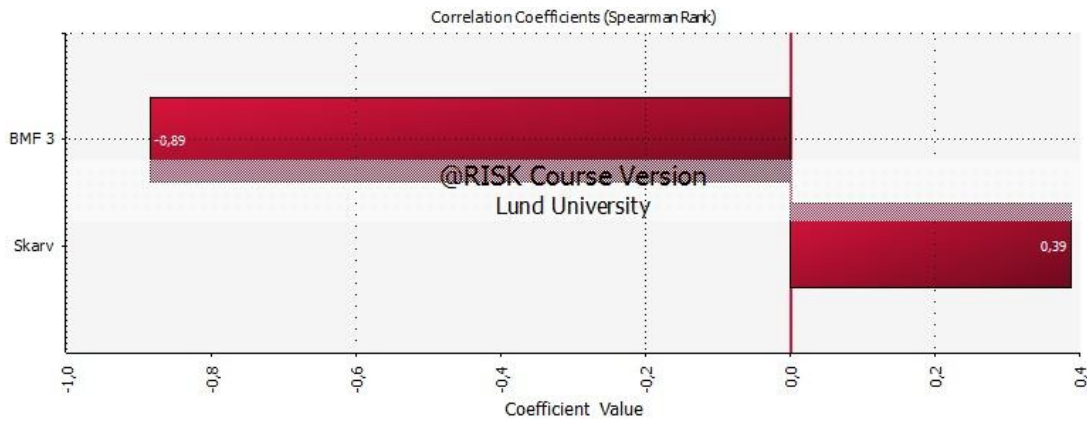
$C_{prey}$



**Figur A.** Resultatet från Monte Carlo-simulering av resultatet från *Ekvation 2b* visat i diagramform. Då 60 % av kombinationerna av variablerna  $C_{org}$  och BMF i *Ekvation 2b* översteg kvicksilverhalten 0,02 mg/kg (vitstreckade staplar) innebar det att risken var 60 % att halter i skarvens föda överstes EU:s gränsvärde för biota på 0,02 mg/kg.

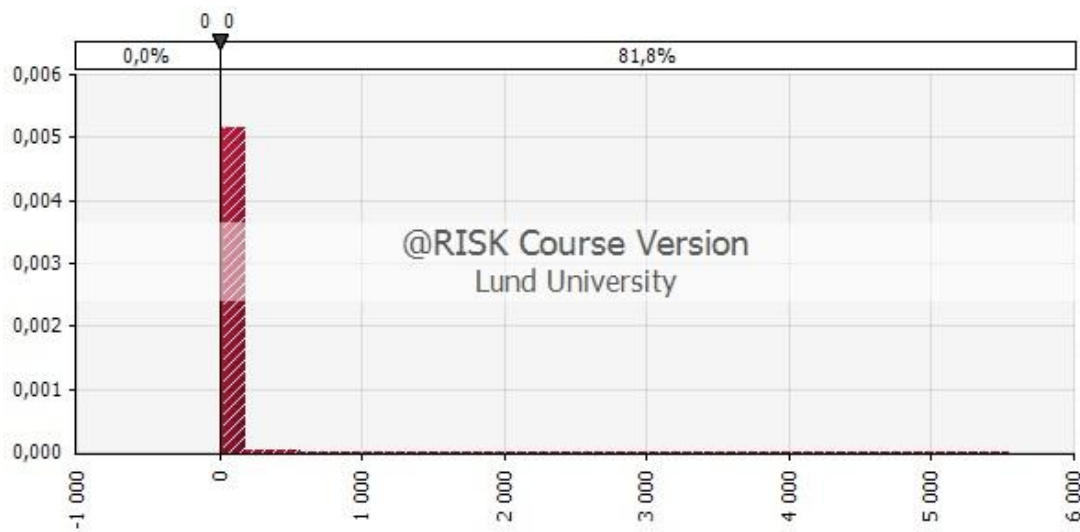


**Figur B.** Resultatet från Monte Carlo-simulering av resultatet från *Ekvation 2b* visat i diagramform. Då 0 % av kombinationerna av variablerna  $C_{org}$  och BMF i *Ekvation 2b* översteg kvicksilverhalten 0,5 mg/kg innebar det att risken var 0 % att halter i skarvens föda översteg EU:s gränsvärde för matfisk på 0,5 mg/kg.

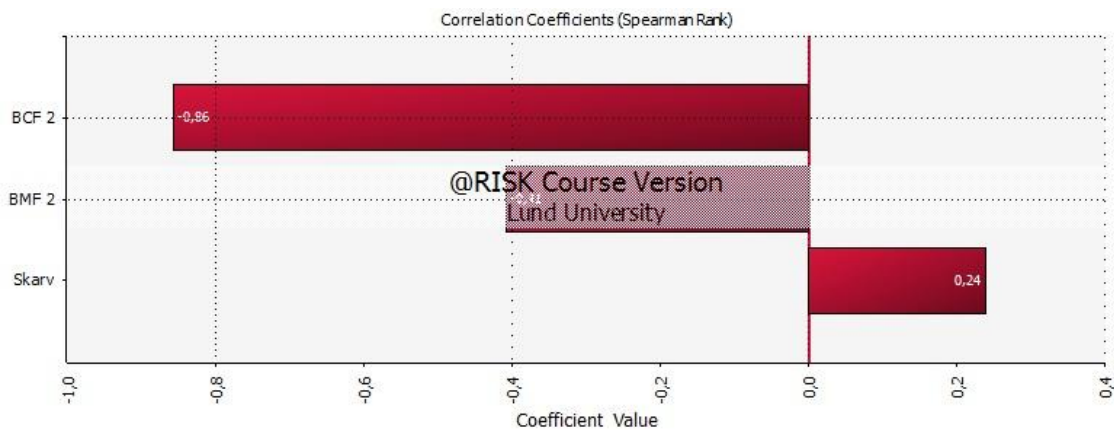


**Figur C.** Korrelationskoefficienter (Spearman rank) för använda variabler i @Risk modellering för uträkning av  $C_{prey}$ . Variabeln med högst påverkan på resultatet  $C_{prey}$  var BMF på  $-0,89$ . Detta innebar att höga BMF gav låga halter i skarvens föda, fisk ( $C_{prey}$ ).

$C_w$



**Figur D.** Resultatet från Monte Carlo-simulering av resultatet från *Ekvation 3b* med hjälp av *Ekvation 2b* visat i diagramform. Då 80 % av kombinationerna av variablerna  $C_{org}$  och BMF i *Ekvation 3b* och BCF i *Ekvation 2b* överstiger kvicksilverhalten 0,00007 mg/L (0 i diagrammet) innebär det att risken är 80 % att halter i skarvens omgivande vatten ska överstiga maximum allowable concentration, MAC-MKN<sub>vatten</sub>, på 0,00007 mg/L.



**Figur E.** Korrelationskoefficienter (Spearman rank) för använda variabler i @Risk modellering för uträkning av  $C_w$ . Variabeln med högst påverkan på resultatet  $C_w$  var BCF på  $-0,86$ . Detta innebär att höga BCF gav låga halter i kustvatten,  $C_w$ .

# Bilaga B

**Tabell A.** Medelvärde, standardavvikelse, variationskoefficient, minimum och maximum för mg kvicksilver/ kg våtvikt (vv) sillgrissleägg från respektive år 1999 – 2009. Den lägsta halten från år 1999 är högre än den från år 2009. N = 10 för respektive år. Källa: IVL, 2014

År	Medel [mg/kg vv]	Stdav	Var. Koeff.	Min	Max
1999	0,34	0,03	9%	0,28	0,37
2000	0,29	0,04	14%	0,23	0,36
2001	0,27	0,03	12%	0,23	0,34
2002	0,28	0,05	18%	0,22	0,36
2003	0,40	0,04	9%	0,34	0,46
2004	0,36	0,10	27%	0,25	0,59
2005	0,35	0,07	20%	0,29	0,52
2006	0,23	0,03	14%	0,19	0,28
2007	0,22	0,02	10%	0,19	0,25
2008	0,23	0,04	16%	0,18	0,28
2009	0,21	0,02	12%	0,18	0,27

**Tabell B.** Halt mg kvicksilver/kg våtvikt ägg från Mellanskarv respektive Sillgrissla från olika år. Halter i skarvagg är högre än sillgrissla vid en jämförelse av medelvärden. Den högsta halten funnen i sillgrissleägg är densamma som den lägsta halten funnen i skarvagg. Källa: Olle Nordell och Pardis Pirzadeh, 2014; IVL, 2014

Art	N	Enhet	Medel	Standardavvikelse	Variationskoeff.	Min	Max	År	Lokal
Mellanskarv ( <i>Phalacrocorax carbo sinensis</i> )	6	mg/kg	0,75	0,25	33%	0,28	1,09	2013	Gråen
Sillgrissla ( <i>Uria aalge</i> )	40	mg/kg	0,22	0,03	14%	0,18	0,28	2006-2009	Stora Karlsö





LUNDS UNIVERSITET

Miljövetenskaplig utbildning  
Centrum för klimat- och miljöforskning  
Ekologihuset  
22362 Lund