

# Nye kontaminanter i Arktis

Mange kemikalier, der bruges ved vores breddegrader, transporteres til det arktiske miljø, hvor de kan ophobes i fødekæder. En kombination af kemiske analyser og modelberegninger bruges til at identificere nye, potentielt problematiske stoffer i Arktis, inden de bliver til et nyt miljøproblem.

Af Katrin Vorkamp<sup>1</sup>, Rossana Bossi<sup>1</sup>, Rune Dietz<sup>2</sup>, Henrik Skov<sup>1</sup>, Christian Sonne<sup>2</sup> og Frank F. Rigét<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab, Roskilde

<sup>2</sup>Aarhus Universitet, Institut for Bioscience, Roskilde

Langt de fleste kemikalier på den nordlige halvkugle bruges i industri- og landbrugsområder i Europa, Nordamerika og Asien, mens kemikalieanvendelsen i Arktis er minimal. Alligevel er der påvist mange kemikalier i det arktiske miljø, for eksempel kviksølv og de såkaldte svært nedbrydelige organiske stoffer (*persistent organic pollutants, POP'er*).

POP'er er kendetegnet ved deres stabilitet overfor kemisk og biologisk nedbrydning, deres potentiale til at ophobes i fødekæder (bioakkumulering), deres evne til at blive transporteret over lange afstande og ikke mindst deres toksicitet. Disse egenskaber muliggør en transport til de arktiske områder, uden at stofferne bliver nedbrudt, og deres akkumulering i fødekæder - og dermed også i dyr, der indgår i den traditionelle arktiske kost. På grund af forureningens globale dimension er POP'er reguleret i FN's Stockholm Konvention, som trådte i kraft i 2004 og er underskrevet af næsten alle lande i verden, se faktaboks 1. Konventionen omfatter i dag 30 stoffer eller stofgrupper, hvis produktion og forbrug er enten helt forbudt, begrænset eller hvis udslip skal minimeres, fordi stofferne er utilsigtede og svært kontrollerbare biprodukter.

Cirka 150.000 industrielt fremstillede kemikalier er registreret alene i Europa i dag [1]. Langt fra alle de registrerede stoffer er POP'er, men alligevel kan det tænkes, at flere stoffer transporteres til og ophobes i det arktiske miljø, end vi kender til i dag. Vores forskningsgruppe på Aarhus Universitet (AU) har i flere år arbejdet med at identificere nye, potentielt problematiske kemikalier i Arktis. Dette sker i samarbejde med partnere i andre arktiske lande, for eksempel hos Environment and Climate Change Canada, Norsk Polarinstitut og Stockholm Universitet, og med opkobling til det arktiske overvågnings- og vurderingsprogram (*Arctic Monitoring and Assessment Programme, AMAP*) under Arktisk Råd.

## ■ Faktaboks 1:

**FN's Stockholm Konvention for svært nedbrydelige organiske stoffer** (*persistent organic pollutants, POP'er*), [www.pops.int](http://www.pops.int)

I 1995 satte FN et arbejde i gang med en vurdering af de første 12 POP'er ("det beskidte dusin"), som blandt andet omfattede polyklorerede biphenyl (PCB'er), insekticid DDT og dioxiner. Stockholm Konventionen blev vedtaget i 2001 og trådte i kraft i 2004, med en global regulering af "det beskidte dusin".

En POP-forbindelse defineres på basis af **stabilitet (mangel på nedbrydelighed)**, **bioakkumulering**, **langdistance-transport** og **toksicitet**. Til vurderingen af disse egenskaber bruges dels specifikke måledata (stabilitet kendetegnes for eksempel ved en halveringstid i vand og jord/sediment på hhv. mindst to og seks måneder), dels overvågningsdata, blandt andet fra Arktis.

Reguleringen kan ske på tre niveauer:

### • **Anneks A: Eliminering**

Denne regulering omfatter for eksempel PCB'er og forskellige bromerede flammehæmmere. Reguleringen kan tillade en række tidsbegrænsede undtagelser. De nyeste tilføjelser er perfluoroktansyre (PFOA) og insekticid dicofol.

### • **Anneks B: Restriktion**

Denne regulering omfatter p.t. DDT og perfluoroktansulfonat (PFOS). DDT er tilladt i begrænset omfang til bekæmpelse af malaria. PFOS må fortsat bruges i en række definerede anvendelser, hvor der p.t. mangler erstatningsmuligheder.

### • **Anneks C: Utilsigtet produktion**

Denne regulering omfatter p.t. PCB'er, dioxiner/furaner, hexa- og pentachlorbenzen, hexachlorbutadien og polyklorerede naphthalener (PCN). Der skal anvendes de bedste tilgængelige teknikker til at nedbringe stoffernes utilsigtede produktion.

## AMAP Core Programmet

Siden 1994 har Miljøstyrelsen støttet et overvågningsprogram i Grønland, der måler metaller og POP'er i arktiske dyr. Prøverne bliver indsamlet i samarbejde med lokale fangere og opbevaret i en miljøprøvebank på AU. Programmet, AMAP Core, har tilvejebragt en række tidsserier for kontaminanter i Grønland. Et eksempel er vist i figur 1 på side 8, for pesticidet hexachlorcyclohexan (HCH), en blanding af tre isomerer, hvoraf  $\gamma$ -HCH har insektdræbende virkning. På grund af international regulering er udslippet faldet over tid. Prøvebanken gør det desuden muligt at gennemføre retrospektive tidsserier, når der opstår interesse for et hidtil ikke-undersøgt stof. Figur 1 viser derfor også koncentrationsudvikling af perfluoroktansulfonat (PFOS), som oprindeligt blev undersøgt i en retrospektiv tidsserie i 2005 og efterfølgende optaget i overvågningsprogrammet. Koncentrationerne i grønlandske ringsæler toppede i årene 2005-2008 og er sidenhen faldet til niveauet i 1985.

# Velkommen til fremtiden

29. september – 1. oktober 2020



## Mød fremtidens fødevarerindustri

FoodTech er fødevarerindustriens trygge mødested. Her kan du finde inspiration, opleve fremtidens løsninger, skabe relationer og få ny viden med hjem – alt samlet på ét sted.

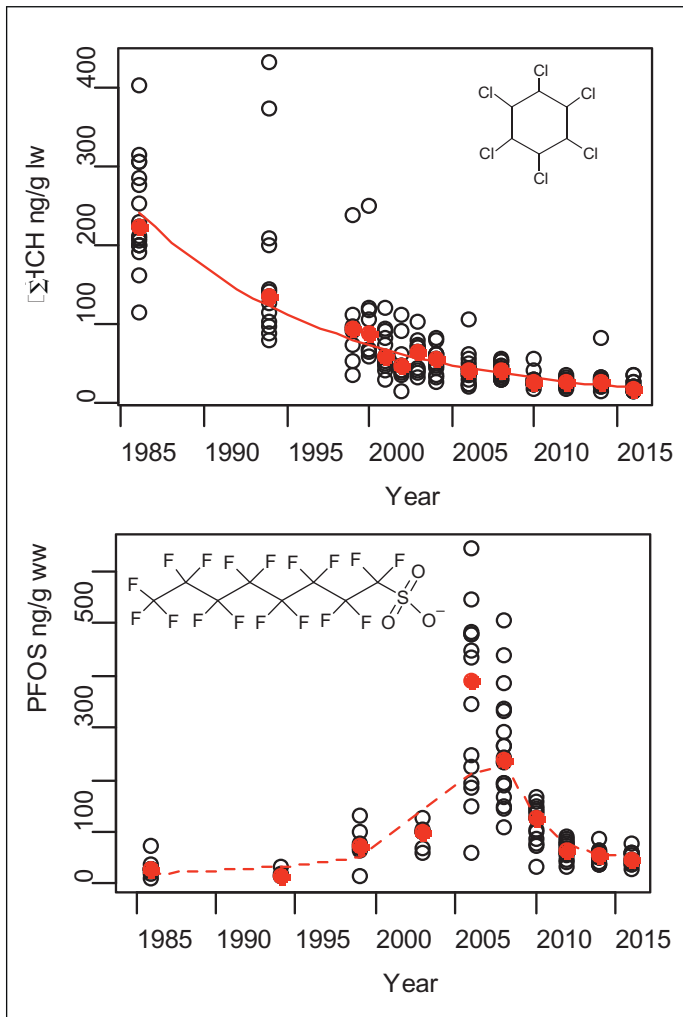
Vær med til at sætte fokus på fremtidens fødevarerindustri på FoodTech.

Læs mere og hent din fribillet på

[www.foodtech.dk/for-besoegende/hent-fribillet](http://www.foodtech.dk/for-besoegende/hent-fribillet)

## FOODTECH

MCH Messecenter Herning / 29. sept. - 1. okt. 2020



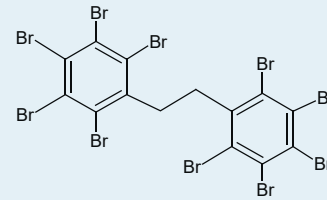
Figur 1. Koncentrationer af to POP'er i ringsæler ( $\leq 4$  år) fra den grønlandske østkyst. Til venstre:  $\Sigma$ HCH ( $\alpha$ -,  $\beta$ - og  $\gamma$ -HCH) i ng/g lipidvægt i spæk. Til højre: Perfluoroktansulfonat (PFOS) i ng/g vådvægt i lever. De åbne cirkler er enkeltmålinger, de røde cirkler er medianværdier. Opdateret fra [2].

I de seneste år har programmet derudover inkluderet analyser af "nye kontaminanter", som myndighederne har ønsket data på til risikovurderings- og reguleringsformål. Et eksempel er en kemisk diverse gruppe af bromerede og klorerede flammehæmmere, se faktaboks 2, som muligvis erstatter tidligere brugte flammehæmmere, som i dag er forbudt under Stockholm Konventionen. Da der vides kun lidt om produktion og anvendelse af alternative flammehæmmere, har vi udviklet analysemetoder til et lille udvalg af mulige stoffer og screenet for dem i forskellige arktiske dyr fra AMAP Core prøvebanken. Den kemiske analyse er baseret på gaskromatografi med massepektrometri (GC-MS) i ECNI-modus, dvs. *electron capture negative ionization*. Teknikken er meget følsom, hvilket er et vigtigt kriterium for analysen af de lave niveauer, man finder i arktiske dyr. Samtidig kræver analysen høj selektivitet, da der typisk medekstraheres potentielt interfererende substanser, som heller ikke helt kan fjernes i den grundige prøveoprensning.

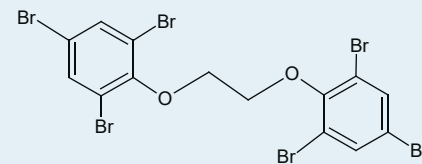
De ikke-regulerede flammehæmmere blev påvist i de fleste arktiske prøver, om end i lave koncentrationer, figur 2. Efterfølgende har vi fokuseret på dechloran plus (DDC-CO), som vi for eksempel har fundet i stigende koncentrationer i vandrefalkeæg fra Grønland [3]. En ny undersøgelse af blandt andet dechloran plus i hvaler, fugle og sæler fra Grønland har vist en bred tilstedeværelse af stoffet, men i generelt lave koncentrationer [4]. Dechloran plus er nu indstillet til regulering under

**Faktaboks 2:**

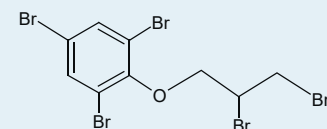
Eksempler på ikke-regulerede bromerede og klorerede flammehæmmere, som blev analyseret i arktiske dyr [7].



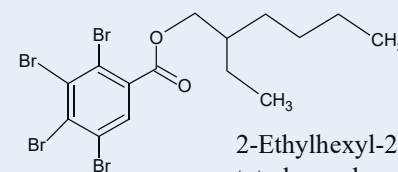
1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE), CAS nr. 37853-59-1



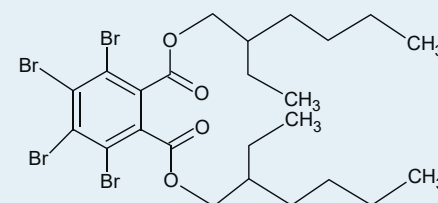
Decabromodiphenyl ethane (DBDPE), CAS nr. 84852-53-9



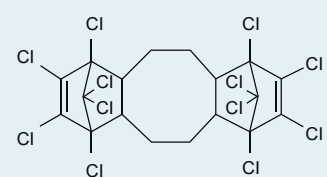
2,4,6-Tribromophenyl 2,3-dibromo-propyl ether (TBP-DBPE), CAS nr. 35109-60-5



2-Ethylhexyl-2,3,4,5-tetrabromobenzoate (EH-TBB), CAS nr. 183658-27-7



Bis(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate (BEH-TEBP), CAS nr. 26040-51-7



Dechloran plus (DDC-CO), CAS nr. 13560-89-9

CAS nr.	Kemikalienavn
369371-43-7	Ethane, 1,2-dichloro-1-(difluoro(1,1,2,2-tetrafluoro-2-(trifluoromethoxy)ethoxy)methoxy)-1,2,2-trifluoro-
369371-42-6	Ethane, 1,2-dichloro-1-(difluoro(pentafluoroethoxy)-methoxy)-1,2,2-trifluoro-
144728-59-6	Ethaneftulfonyl fluoride, 2-(1,2-diChloro-1,2,2-trifluoroethoxy)-1,1,2,2-tetrafluoro-
375-45-1	Flutane, 1,2,3,4-tetrachloro-1,1,2,3,4,4-hexafluoro-
3064-70-8	Bis(trichloromethyl)sulfone
354-58-5	1,1,1-Trichloro-2,2,2-trifluoroethane
29091-09-6	2,4-Dichloro-1,3-dinitro-5-(trifluoromethyl)benzene
116-16-5	Hexachloroacetone
1134-04-9	2,3,4,5-Tetrachloro-6-(trichloromethyl)pyridine
7497-08-7	Bis(pentachlorophenyl) carbonate

Tabel 1. Top-10 stoffer ved en *in silico*-screening, der har identificeret potentielle arktiske kontaminanter [8].

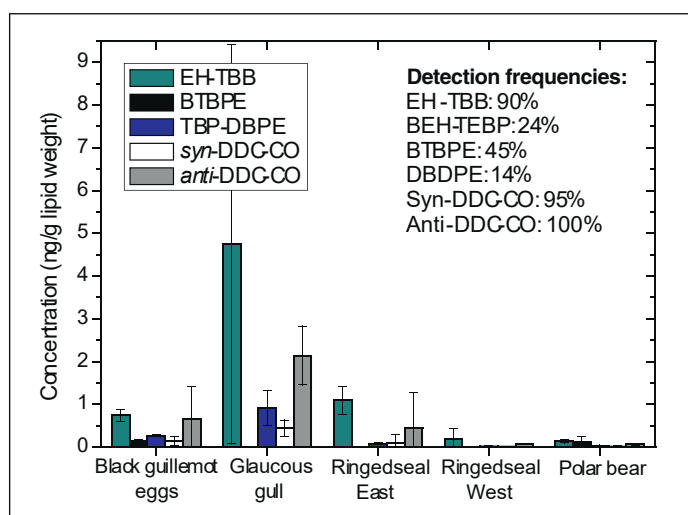
Stockholm Konventionen, hvor de grønlandske data indgår i risikovurderingen.

Ud over analysen af de arktiske dyr fra AMAP Core-prøvebanken har vi mulighed for at benytte os af luftprøver fra Villum Research Station ved Station Nord i Grønland, hvor luftmålinger af POP'er blev startet i 2008 [5,6]. Her opsamles

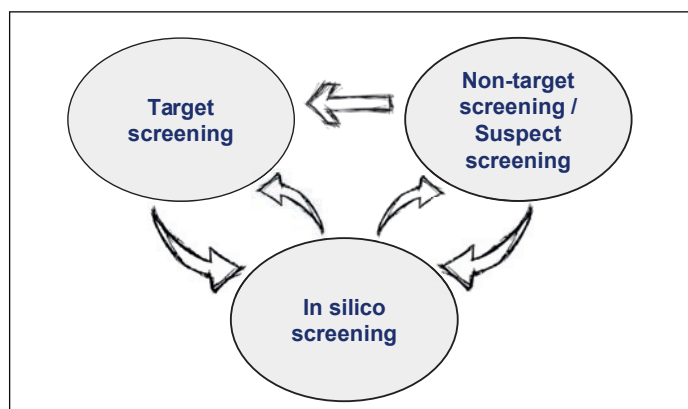
der luft med *high volume sampling* hver uge, svarende til cirka 5.000 m<sup>3</sup> per prøve. Luftprøverne giver en indikation af stofernes langdistance-transport, og analysen af grønlandske dyr supplerer med data for bioakkumulering.

#### *In silico*-screening

I tillæg til de kemiske analyser er der gennemført modelberegninger til at identificere potentielt nye arktiske kontaminanter. Beregningerne baserer sig på *Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR)* og *Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR)*, som anvendes til at forudsige miljømæssigt eller toksikologisk relevante stofegenskaber for kemikalier. ▶



Figur 2. Koncentrationer af ikke-regulerede bromerede og klorede flammehæmmere i ng/g lipidvægt i forskellige arktiske dyr [7]. Black guillemot: Tejst (*Cepphus grylle*); Glaucous gull: Gråmåge (*Larus hyperboreus*); Ringed seal: Ringsæl (*Pusa hispida*); Polar bear: Isbjørn (*Ursus maritimus*). Forkortelserne fremgår af faktaboks 2.



Figur 3. Samspil mellem *in silico* screening, non-target/suspect screening og målrettede target-analyser, som blandt andet udføres i AMAP Core Programmet.

## OPLEV VORES VAKUUMLØSNINGER TIL LABORATORIER OG R&D

Med det største udvalg af vakuum teknologier, er Busch en unik partner til at levere pålidelige og økonomiske løsninger, der er specielt udviklet til din applikation.

**Stol på en pålidelig vakuum partner.  
Stol på Busch.**

**LABDAYS**

2-3 September 2020  
København

Busch Vakuumenteknik A/S  
+45 87 88 07 77  
info@busch.dk  
www.buschvacuum.com

**BUSCH**



Stofegenskaberne, såsom en halverings-tid eller en oktanol-vand fordelings-koefficient ( $K_{ow}$ ), kan sammenlignes med screeningkriterierne i Stockholm Konventionen, faktaboks 1, på side 16, og dermed give en indikation af, om et stof kan have POP-lignende egenskaber.

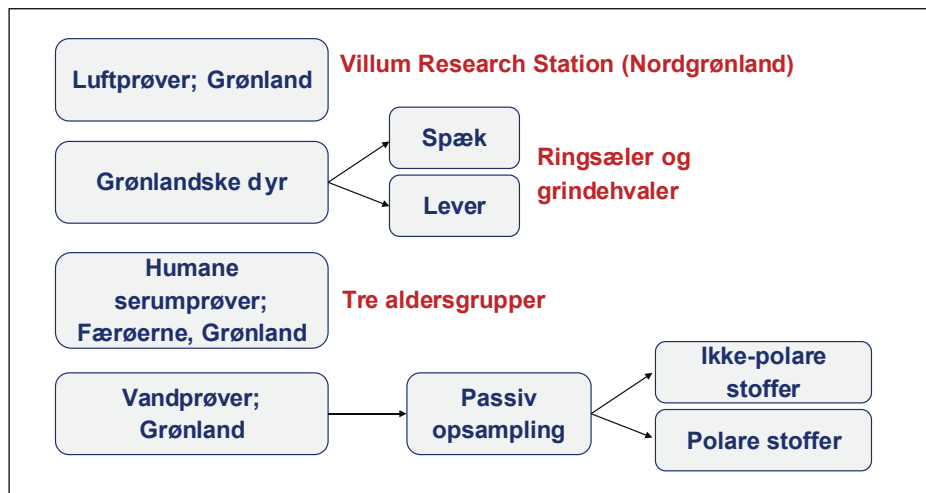
I en undersøgelse initieret af Environment and Climate Change Canada har vi for nylig vist, at cirka 2.200 kemikalier med kommerciel anvendelse i USA, Canada og Europa teoretisk kan transporteres til og akkumuleres i Arktis [8]. Tabel 1, side 9, viser top-10 af denne *in silico-screening* liste. Listen er baseret på beregninger af kemikaliernes nedbrydelighed, bioakkumulering og mulighed for transport over lange afstande og kan danne udgangspunkt for kemiske analyser.

### Non-target screening og suspect screening

Brede analysekemiske screeningtilgange udgør en tredje søjle i identificeringen af nye potentielle arktiske kontaminanter og har gennemgået en hurtig teknisk udvikling i de seneste år, figur 3 på side 19. *Non-target screening* er baseret på højtopløsende massespektrometri, algoritmer til at sortere mellem baggrund, kendte og ukendte stoffer og sammenligninger med databaser for massespektra [9]. I modsætning til de målrettede analyser, som gennemføres i AMAP Core Programmet og som optimeres til hvert enkelt stof, bruger *non-target screening* prøveekstrakter med et minimum af oprensning eller anden selektion af stoffer. Prøvebehandling i laboratoriet reduceres dermed betydeligt, mens tidsforbruget med dataanalysen stiger. Vi oplever dermed et skift i analysekemi fra det klassiske laboratoriearbejde til håndteringen og analysen af store datamængder.

*Suspect screening* er en variant af *non-target screening*, hvor der ledes efter prædefinerede "mistænkte" stoffer i en prøve. I modsætning til *in silico-screening* giver *non-target*-teknikken empirisk evidens for tilstedeværelsen af et kemikalie i den undersøgte prøve, om end ofte behæftet med en vis usikkerhed. Teknikken sigter primært mod en identifikation af stoffer, som bagefter kan bekræftes og kvantificeres ved hjælp af en certificeret analysestandard.

I vores arbejde med at identificere nye og potentielt problematiske stoffer i Arktis gennemføres der i øjeblikket et *suspect screening*-projekt med arktiske prøver, finansieret af Miljøstyrelsen, figur 4. På kemikaliesiden er stofflisten i [8] udgangspunkt for projektet, dvs. der



Figur 4. Opsætning af AU's projekt "Non-target screening - a new approach to identify Arctic pollutants", finansieret af Miljøstyrelsen.

screenes primært for de første 25 stoffer på denne liste. Som kan ses af figur 4, omfatter projektet luftprøver (fra Villum Research Station), dyreprøver fra prøvebanken i AMAP Core Programmet og humane prøver, som stilles til rådighed af samarbejdspartnere på Sygehuset i Torshavn, Færøerne (Prof. Pål Weihe), og AU's Institut for Folkesundhed (Prof. Eva Bonfeld-Jørgensen). Derudover var der planlagt analyser af vandprøver opsamlet med passive sampling - hvor to typer sorbent skulle tilbageholde og opkoncentrere kemikalierne - men udstyret blev desværre udsat for hærværk under opsamlingen. Vandopsamlingen prøves nu gentaget. Screeninganalysen vil foregå ved hjælp af højtopløsende Orbitrap-massespektrometri, koblet til hhv. GC og væskechromatografi (HPLC). Begge instrumenter, dvs. GC-Orbitrap MS og HPLC-Orbitrap MS, er til rådighed i vores laboratorium.

### Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)

Resultaterne fra AMAP Core Programmet og fra andre projekter omkring

identifikationen af nye kontaminanter i Arktis indgår i det cirkumpolare samarbejde omkring POP'er og *Chemicals of Emerging Arctic Concern* under AMAP. AMAP er en arbejdsgruppe under Arktisk Råd og består af repræsentanter fra de arktiske lande (USA, Canada, Island, Danmark/Grønland/Færøerne, Norge, Sverige, Finland, Rusland), repræsentanter fra den lokale befolkning i Arktis og en række observatører. Det videnskabelige arbejde med den cirkumpolare dataindsamling og -vurdering foregår i emnespecifikke ekspertgrupper, for eksempel POP-ekspertgruppen. De seneste AMAP-rapporter på kemikalieområdet er vist i figur 5. Rapporterne udarbejdes primært til Arktisk Råd og nationale myndigheder, men rapporten *Chemicals of Emerging Arctic Concern*, som indeholder mange af de danske/grønlandske data, blev også præsenteret til Stockholm Konventionen og på en række videnskabelige konferencer.

E-mail: Katrin Vorkamp: kvo@envs.au.dk



Figur 5. Seneste AMAP-rapporter udarbejdet af AMAP's ekspertgruppe for POP'er.

## Referencer

1. Öberg, T.; Iqbal, M.S. (2012) The chemical and environmental property space of REACH chemicals. *Chemosphere* 87, 975-981.
2. Rigét, F.; Vorkamp, K.; Bossi, R.; Sonne, C.; Letcher, R.J.; Dietz, R. (2016) Twenty years of monitoring of persistent organic pollutants in Greenland biota. A review. *Environmental Pollution* 217, 114-123.
3. Vorkamp, K.; Falk, K.; Møller, S.; Rigét, F.; Sørensen, P.B. (2018) Regulated and unregulated flame retardants in peregrine falcon eggs from Greenland. *Environmental Science & Technology* 52, 474-483.
4. Vorkamp, K.; Rigét, F.; Sanderson, H.; Bossi, R.; Hansen, K.M.; Skov, H. (2019) POP/PBT characterisation of dechlorane plus and novel brominated flame retardants on the basis of data from Greenland. Aarhus University, DCE - Danish Centre for Environment and Energy, 80 pp. Scientific Report from DCE - Danish Centre for Environment and Energy No. 339. <http://dce2.au.dk/pub/SR339.pdf>.
5. Bossi, R.; Skov, H. (2015) Per- og polyfluorforbindelser i arktisk luft og sne. *Dansk Kemi* 97 (1/2), 16-17.
6. Bossi, R.; Vorkamp, K.; Skov, H. (2016) Concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and perfluorinated compounds in the atmosphere of North Greenland. *Environmental Pollution* 217, 4-10.
7. Vorkamp, K.; Bossi, R.; Rigét, F.F.; Skov, H.; Sonne, C.; Dietz, R. (2015) Novel brominated flame retardants and dechlorane plus in Greenland air and biota. *Environmental Pollution* 196, 284-291.
8. Muir, D.; Zhang, X.; de Wit, C.A.; Vorkamp, K.; Wilson, S. (2019) Identifying further chemicals of emerging arctic concern based on "in silico" screening of chemical inventories. *Emerging Contaminants* 5, 201-210.
9. Schymanski, E.L.; Singer, H.P.; Slobodnik, J.; Ipolyi, I.M.; Oswald, P.; Krauss, M.; Schulze, T.; Haglund, P.; Letzel, T.; Grosse, S.; Thomaidis, N.S.; Bletsou, A.; Zwiener, C.; Ibáñez, M.; Protolés, T.; de Boer, R.; Reid, M.J.; Onghena, M.; Kunkel, U.; Schulz, W.; Guillon, A.; Noyon, N.; Leroy, G.; Bados, P.; Bogialli, S.; Stipaničev, D.; Rostkowski, P.; Hollender, J. (2015) Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: critical review using a collaborative trial on water analysis. *Analytical & Bioanalytical Chemistry* 407, 6237-6255.

## Statements fra udstillere

### Anders Hunniche, Area Sales Manager - Pharma & Biotech, Alflow Scandinavia A/S

” - Vi har valgt at gå med på LabDays Copenhagen for første gang. Da vi gik på messen sidste år, kunne vi se et match i forhold til deltagere og vores produktprogram og services, og derfor er vi med i år. Hos Alflow hjælper vi vores kunder til optimerede single-use løsninger inden for life-science-, biotek- og laboratorisegmentet. Vores ambition er at gøre det nemt for vores kunder, blandt andet gennem vores innovative produkter og service, der skal hjælpe dem med at spare tid og penge. Vores program af single-use produkter omfatter blandt andet kundetilpassede løsninger, slanger, fittings, pumper, flasker, ventiler, poser samt svejsere og sealers til single-use plastslanger. Vi glæder os og krydser fingre for mange besøgende på vores stand i Øksnehallen.

# CollyFLOWTECH

INNOVATIV FLOWTEKNIK

## BESØG OS PÅ LABDAYS

2-3 september 2020

### Stort udvalg af Single-Use produkter

Se **Unikke Flasker, Carboys og Waste-systemer** fra Foxx Life Science  
det enorme udvalg af **Slanger** fra Saint Gobain og **Koblinger** fra CPC

Spørg hvordan vi kan **lave et assembly** af jeres ønskede produkter

Prøv vores **Revolutionerende Magnetiske Pumpe** fra Levitronix

Test vores **Pinch Valves** fra Acro-Bimba eller se **Ventilsystemerne** fra ARTeSYN  
eller blot deltag i vores **lille konkurrence**

**Colly Flowtech er glade for at byde vores kunder velkomne på stand 23**