

KVIKSØLV i ål fra

Grindsted - Varde Å, 1990

Levnedsmiddelstyrelsen

Centrallaboratoriets afdeling B:  
Kemiske Levnedsmiddelforureninger

Rapport nr. F 91013, september 1991

Gerda Krog Mortensen  
Gitte Alsing Pedersen



Ribe Amt

Indg.: 4 OKT. 1991

j. nr. 8-56-32-9-91

## Indholdsfortegnelse

	Side
1. Sammendrag	2
2. Indledning	2
3. Materialer og metoder	2
4. Resultater	3
5. Diskussion, vurdering af resultater	3
6. Konklusion	4
7. Referencer	4
8. Tabeller	5
8.1 Kviksølv i blankål, 1990	6
8.2 Kviksølv i ål, 1971-1990	7
9. Figurer	9
10. Bilag	15
Bilag 1 Fangstpositioner	16
Bilag 2 Enkeltresultater	17
Bilag 3 Metodevurdering	19
3.1 Serieopbygning - måleprocedure	20
3.2 Følsomhed - karakteristiske masser	20
3.3 Blindværdier - detektionsgrænser	20
3.4 Præcision - dobbeltbestemmelser	21
3.5 Rigtighed - referencemateriale	22

## 1. Sammendrag

Der er i 1990 undersøgt 66 prøver fra Grindsted - Varde å. Alle prøver er analyseret for indhold af kviksølv.

Der er stadig generelt et kviksølvindhold, som er forhøjet i forhold til baggrunds niveauet.

Der er i nærværende undersøgelse ikke konstateret sammenhæng mellem kviksølvindholdene og ålenes længde/vægt.

Der er konstateret 5 overskridelser af den gældende maksimale grænseværdi.

## 2. Indledning

Fiskeriministeriet nedlagde i 1972 forbud mod omsætning af fisk fra Grindsted - Varde Å. Forbudet er senere bekendtgjort i Fiskeriministeriets reviderede bekendtgørelse nr. 759 fra 1986.

Nærværende undersøgelse skal danne baggrund for at vurdere en eventuel ophævelse af omsætningsforbudet for ål fanget i Grindsted - Varde Å.

Idet undersøgelsen skal bruges i en levnedsmiddelmæssig vurdering, er analyserne foretaget på blankål, som er bedst egnet til monitorering af å-systemets kviksølvbelastning på ål.

## 3. Materialer og metoder

Prøveudtagningen er planlagt i samarbejde med Fiskeriministeriets Industritilsyn og Fiskeriinspektoratet i Esbjerg har udtaget prøverne.

Der er udtaget prøver fra 9 tidligere benyttede lokaliteter i å-systemet: Grindsted Engsø, Grindsted Å, Gl. Varde Å, Karlsgårde Kanal, Karlsgårde Sø, Bagvandshullet, Varde Å, Nedre Varde Å og Indre Ho Bugt. Å-systemet og fangstpositionerne fremgår af Bilag 1.

Prøverne er udtaget i perioden 20.08 - 20.11.1990.

Det var planlagt, at der fra hver position skulle udtages 9 ål, men fra stationerne 7, 8 og 9 har det ikke været muligt at fremskaffe 9 ål.

Ved modtagelsen på laboratoriet er ålenes længde og vægt noteret. Hver fisk er frysetørret, og der er således udført analyse på hver enkelt ål.

Analysemetode BU 9011 er anvendt.

Laboratoriarbejdet er udført af Lis Møller og Judith Pedersen.

#### 4. Resultater

Indholdet af kviksølv i de enkelte prøver fremgår af Bilag 2. Ud over prøvenummer og indhold er fangstpositionen angivet samt ålenes længde og vægt.

I Tabel 1 ses histogram over fordelingen af prøvernes indhold. Minimum, maximum, middelværdi, spredning, median og 90% fraktil fremgår ligeledes af tabellen.

I Figur 1 er kviksølvindholdene afbildet som funktion af ålenes længde og i Figur 2 er kviksølvindholdene afbildet som funktion af ålenes vægt.

I nedenstående oversigt er kviksølvindholdene i ålene fra de forskellige fangstpositioner sammenlignet:

Fangst- position	Antal prøver	Variations- bredde	Middel- værdi	Spred- ning	Antal over- skridelser
		----- mg Hg/kg -----			
1	10	0,231 - 1,200	0,428	0,299	1
2	10	0,327 - 1,147	0,559	0,226	1
3	9	0,151 - 0,785	0,363	0,201	0
4	9	0,154 - 1,011	0,429	0,280	1
5	9	0,141 - 1,028	0,473	0,278	1
6	9	0,051 - 0,969	0,410	0,298	0
7	5	0,015 - 0,422	0,131	0,168	0
8	3	0,084 - 0,173	0,119	0,047	0
9	2	0,053 - 1,637	0,845	1,120	1

Der er i 5 prøver fundet indhold over den gældende maksimale grænseværdi på 1,0 mg Hg/kg (Ref. 2). Disse resultater er blevet verificeret.

I Tabel 2 ses udviklingen i det gennemsnitlige kviksølvindhold i ål for perioden 1971 - 1990. Denne udvikling er endvidere afbildet for de enkelte fangstpositioner i figurerne 3 - 10.

#### 5. Diskussion, vurdering a resultater

Af Tabel 2 og figurerne 3 - 10 fremgår det, at det gennemsnitlige indhold af kviksølv i ål er faldende. I nærværende undersøgelse er det gennemsnitlige kviksølvniveau nu 0,4 - 0,5 mg Hg/kg for stationerne 1 - 6. I ål fra de to stationer (7 og 8) nærmest åens udløb er der et lavere indhold på omkring 0,1 mg Hg/kg, der er dog kun få prøver fra disse positioner.

Fra Ho bugt (position 9) er der, i nærværende undersøgelse, kun analyseret 2 prøver ål, hvis kviksølvindhold er henholdsvis 1,637 og 0,053 mg Hg/kg. Der kan sandsynligvis være tale om en fisk, der har opholdt sig længe i å-systemet og én, der ikke har (Ref. 3).

Selv om kviksølvindholdene i ål fra Grindsted/Varde å-systemet er faldende, er der stadigvæk et niveau på specielt stationerne 1-6, som ligger væsentlig over baggrunds niveauet på 0,070 mg Hg/kg (Ref. 1), og der er stadig konstateret overskridelser af den gældende maksimale grænseværdi på 1,0 mg Hg/kg (Ref. 2). De fem overskridelser af grænseværdien er i ål fanget på 5 forskellige positioner.

## 6. Konklusion

Det kan konstateres, at kviksølvindholdet i ål fra Grindsted/Varde å løbende er faldet siden 1971. Indholdet er dog stadig forhøjet i forhold til baggrunds niveauet, og der konstateres en række overskridelser af maksimal grænseværdien.

Der er i undersøgelsen ikke konstateret sammenhæng mellem kviksølvindholdene og ålenes længde/vægt.

Nærværende undersøgelse danner ikke baggrund for at ophæve det gældende omsætningsforbud for ål i Grindsted - Varde Å. Der bør foretages en samlet vurdering af åens kviksølvbelastning, når resultaterne fra Ribe Amts næste undersøgelse af kviksølv i andre fisk foreligger.

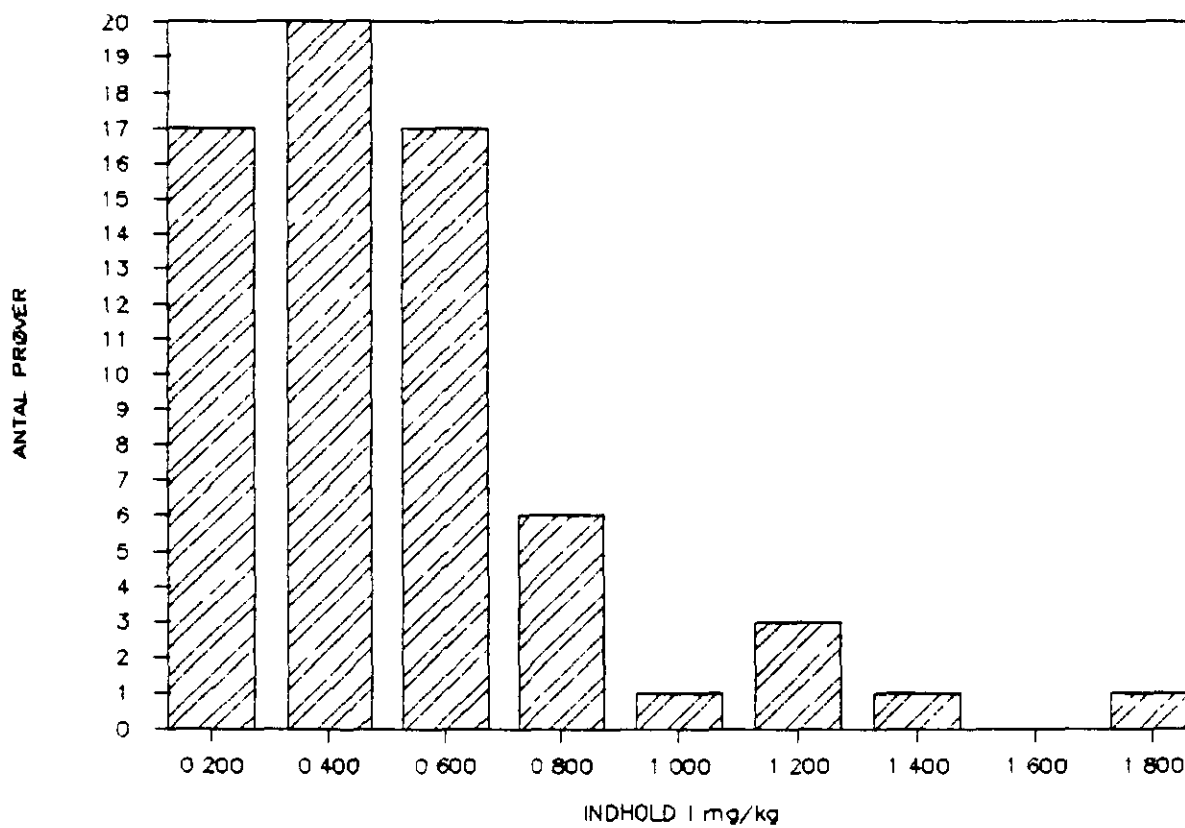
## 7. Referencer

1. Andersen, A., Askaa, G. og Orbæk, K. 1986. Ferskvandsfisk. Indhold af sporelementer, PCB og chlorholdige pesticider. Levnedsmiddelstyrelsen. Publikation nr. 138.
2. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 447 af 5. september 1985. Bekendtgørelse om grænseværdier for indhold af visse metaller i levnedsmidler.
3. Ribe amtsråd. 1985. Kviksølvrapport, Grindsted - Varde Å.

8. Tabeller

TABEL 1

## KVIKSØLV I BLANKÅL, 1990



## RESULTATER I mg/kg

Antal prøver	66
Minimum	0.015
Maximum	1.637
Middelværdi	0.419
Spredning	0.306
Median	0.370
Fraktil, 90 %	0.785

Tabel 2

Gennemsnitligt indhold af kviksølv i ål i perioden 1971-1990.

Lokalitet Nr./Navn	Fangstperiode ( ) henviser til bemærkn.	Antal data	Middel- værdi	Spred- ning
----- mg/kg -----				
1 Grindsted Engsø	Jul. 1973 (1)	3	1,711	1,286
	Okt. 1975 (1)	9	3,298	1,936
	Sep. 1977 (1)	9	3,027	0,876
	Sep. 1977 (3)	8	3,180	0,797
	Jun.-Aug. 1978 (3)	5	1,465	0,764
	Jul. 1980 (3)	10	1,322	0,593
	Okt. 1982 (4)	5	0,857	0,455
	Aug.-Nov. 1990	10	0,428	0,299
	2 Grindsted å	Maj 1974 (1)	2	0,868
Aug. 1977 (1)		15	2,076	0,562
Aug. 1977 (3)		12	2,170	0,588
Maj 1978 (3)		20	2,106	0,652
Okt. 1980 (3)		11	1,834	0,521
Okt. 1981 (3)		9	1,128	0,274
Aug. 1982 (4)		5	1,178	0,594
Aug.-Nov. 1990		10	0,559	0,226
3 Gl. Varde å		Mar. 1971 (1)	5	8,935
	Okt. 1975 (1)	5	4,191	1,941
	Aug. 1982 (4)	5	1,647	0,760
	Aug.-Nov. 1990	9	0,363	0,201
4 Karlsgårde kanal	Sep. 1971 (1)	5	9,792	1,952
	Feb.-Okt. 1975 (3)	9	3,463	2,643
	Aug. 1977 (3)	10	2,424	1,811
	Maj 1978 (3)	10	2,892	1,170
	Okt. 1980 (3)	2	2,021	0,137
	Okt. 1981 (3)	4	1,036	0,289
	Aug. 1982 (4)	5	1,627	0,716
	Aug.-Nov. 1990	9	0,429	0,280
	5 Karlsgårde sø	Okt. 1975 (1)	8	1,788
Maj-Jun. 1978 (3)		10	2,438	1,544
Jul.-Sep. 1980 (3)		10	1,696	1,268
Aug. 1981 (3)		12	1,093	0,615
Aug. 1982 (4)		5	0,893	0,704
Aug.-Nov. 1990		9	0,473	0,278



Tabel 2, fortsat

Gennemsnitlige indhold af kviksølv i ål i perioden 1971-1990.

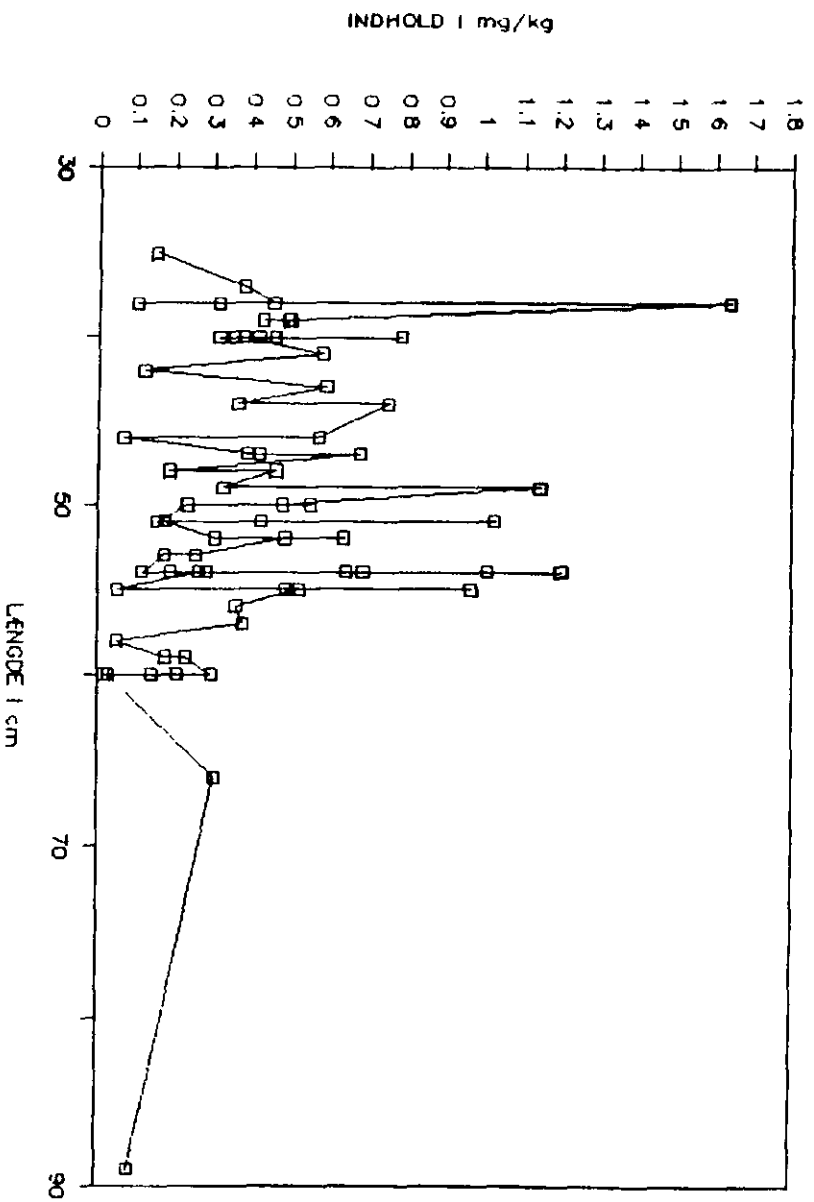
Lokalitet Nr/Navn	Fangstperiode ( ) henviser til bemærkn.	Antal data	Middel- værdi	Spred- ning
			----- mg/kg -----	
6 Bagvands- hullet	Okt. 1975 (1)	7	3,104	2,459
	Aug. 1977 (1), (3)	10	1,535	0,735
	Maj 1978 (3)	10	1,916	0,963
	Okt. 1980 (3)	6	0,916	0,848
	Aug. 1982 (4)	5	0,580	0,140
	Aug.-Nov. 1990	9	0,410	0,298
7 Varde å Ø f/Varde (Vagtborg)	Feb. 1976 (1)	17	0,625	0,653
	Nov.-Dec. 1978 (3)	6	0,371	0,134
	Nov. 1982 (4)	5	0,200	0,079
	Aug.-Nov. 1990	5	0,131	0,168
	8 Varde å V f/Varde (Janderup)	Okt. 1971 (1)	7	0,648
Nov. 1971 (1)		4	0,649	0,700
Jul. 1974 (1)		1	0,030	-
Aug. 1976 (1)		4	1,296	1,006
Okt. 1976 (1)		10	0,315	0,070
Aug. 1982 (4)		5	0,861	1,234
Aug.-Nov. 1990		3	0,119	0,047
9 Ho bugt (5)* Omkring fred- ningsbæltet (Tarpbage Bro)		1976 (1)	190	0,329
	1977 (3)	60	0,256	0,098
	1978 (3)	70	0,282	0,117
	1980 (3)	55	0,272	0,112
	1982 (4)	4	0,202	0,083
	Aug.-Nov. 1990	2	0,845	1,120

Resultaterne fra 1971-1982 er taget fra Bilag 3.5 (Ref. 3).

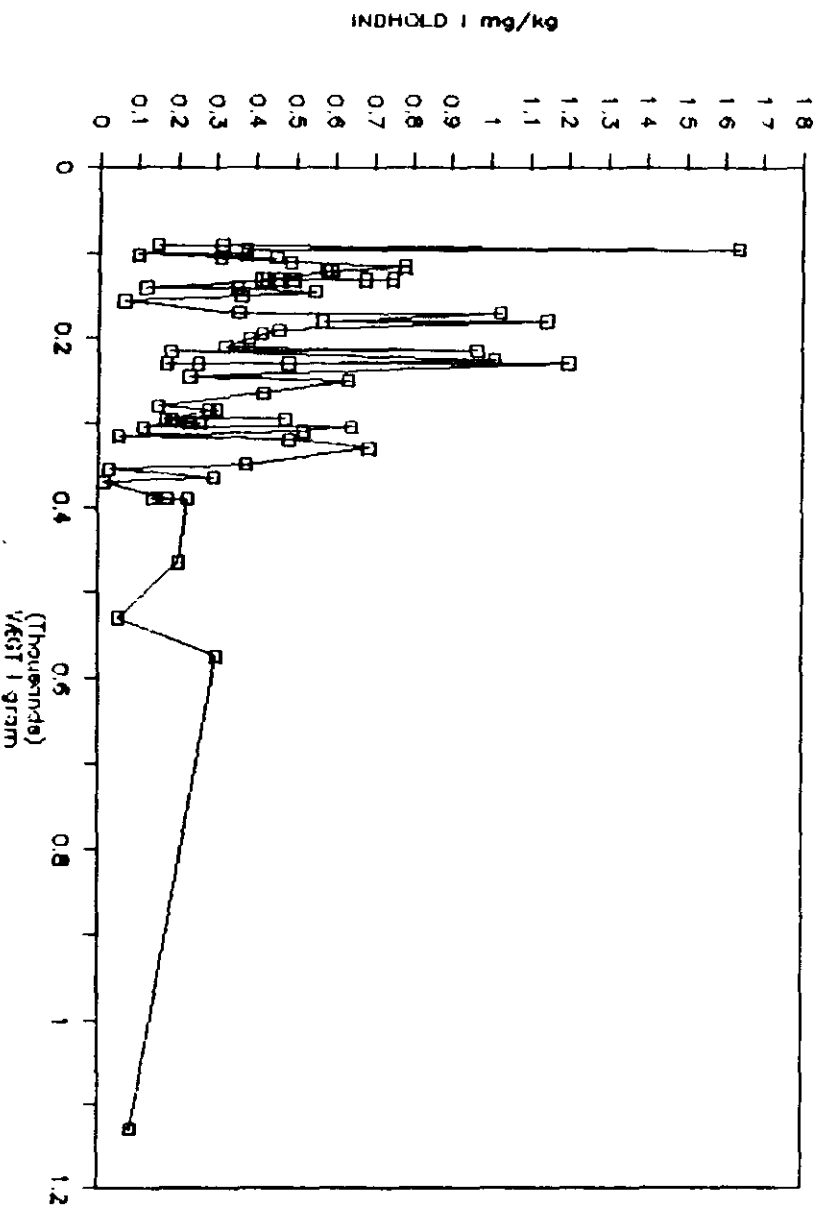
Henvisningerne 1-5 angiver henvisninger til rådata jvnf. Ref. 3. I undersøgelserne fra 1976-1982 er stærkt forhøjede værdier udeladt i beregningerne af middelværdien, jvnf. henvisning (5).

9. Figurer

Figur 1  
KVIKSØLV I BLANKÅL, 1990



Figur 2  
KVIKSØLV I BLANKÅL, 1990

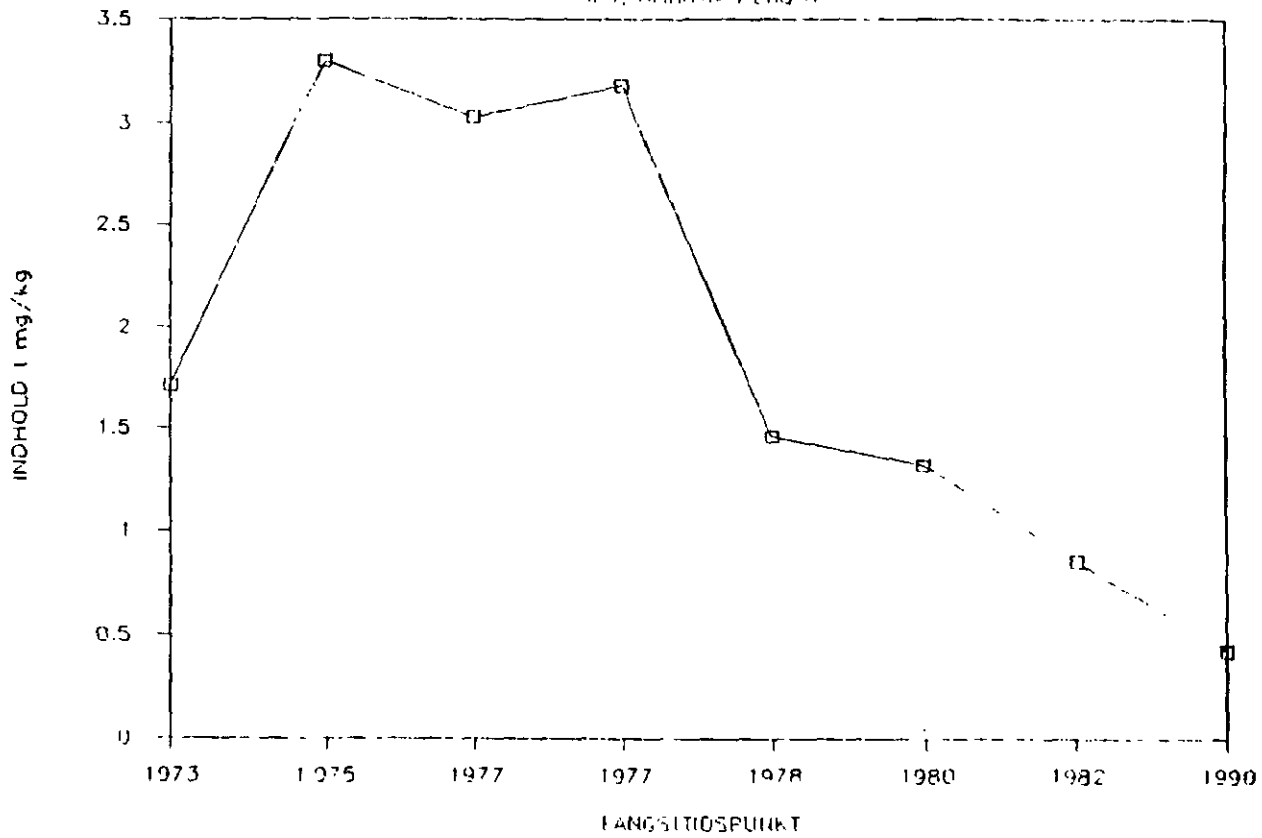


Figur 3

Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1973-1990

KVIKSØLV I BLANKÅL,

St.1, Grindsted Engen

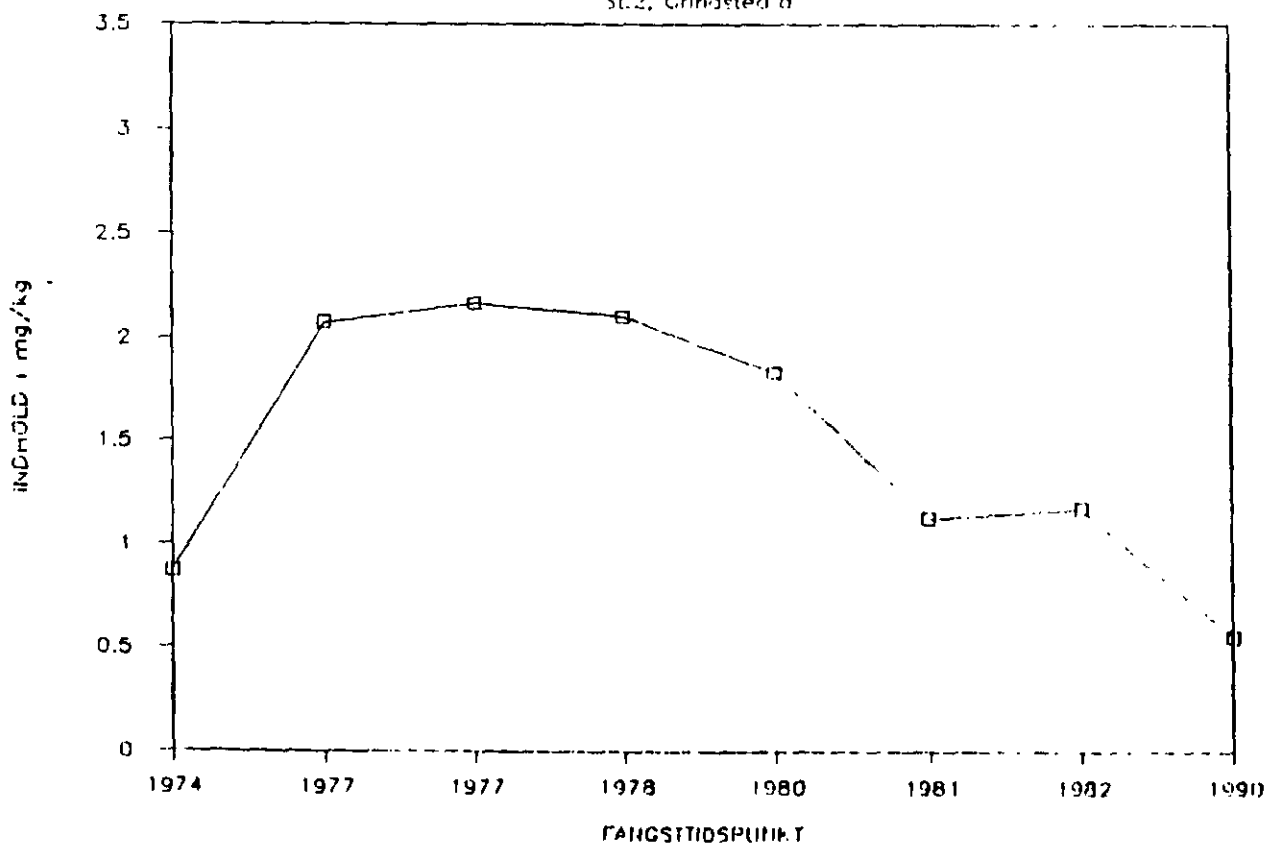


Figur 4

Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1974-1990

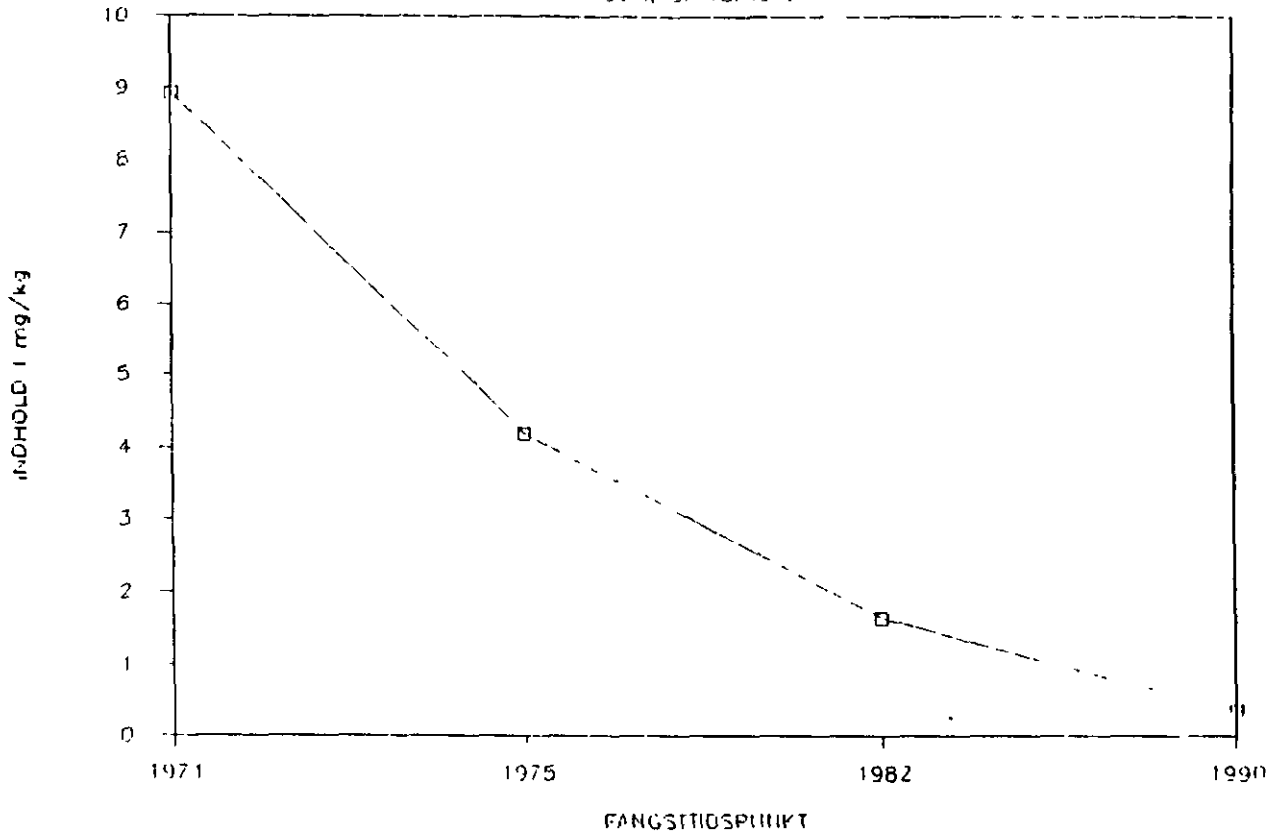
KVIKSØLV I BLANKÅL,

St.2, Grindsted 0



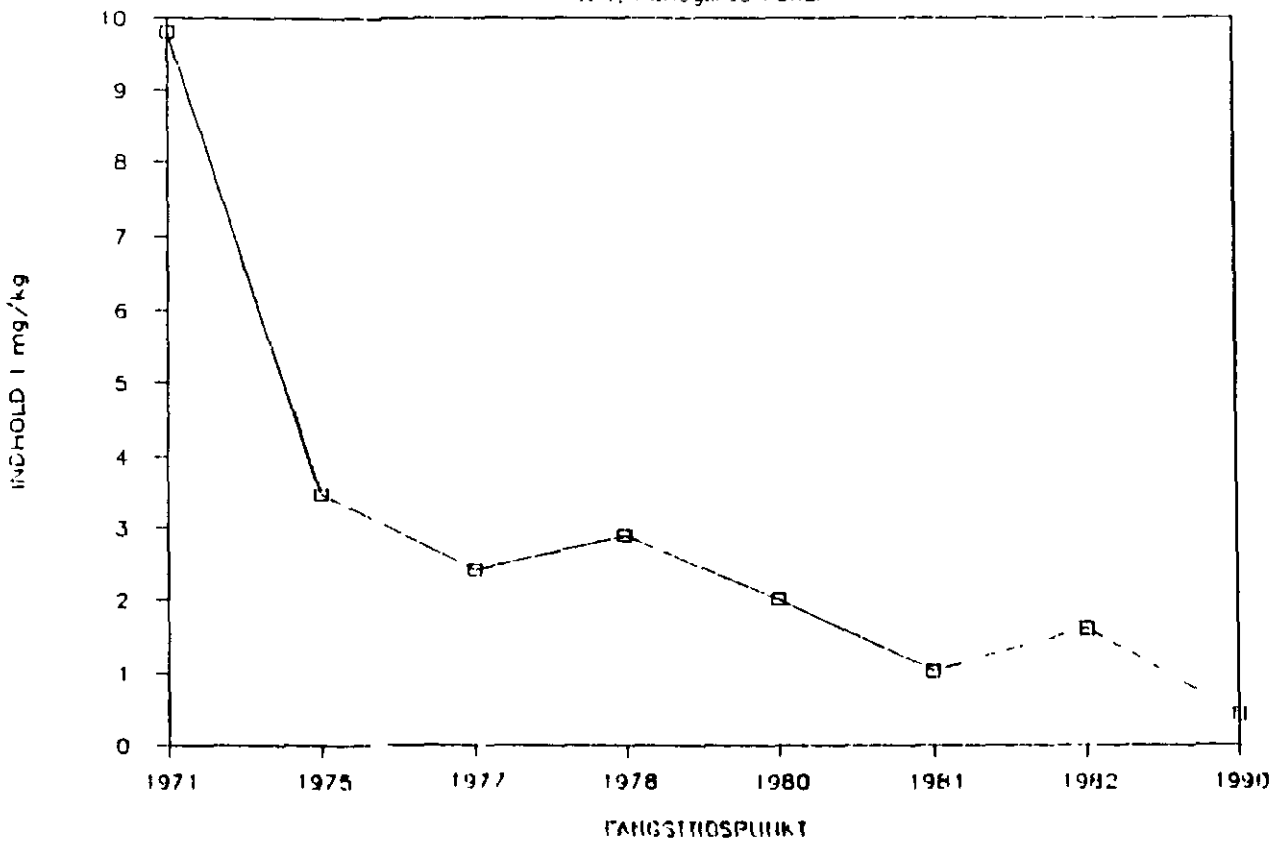
Figur 5  
 Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1971-1990  
 KVIKSØLV I BLANKÅL,

St. 3, Gl. Vårde 1



Figur 6  
 Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1971-1990  
 KVIKSØLV I BLANKÅL,

St. 4, Karlsgårde kanal

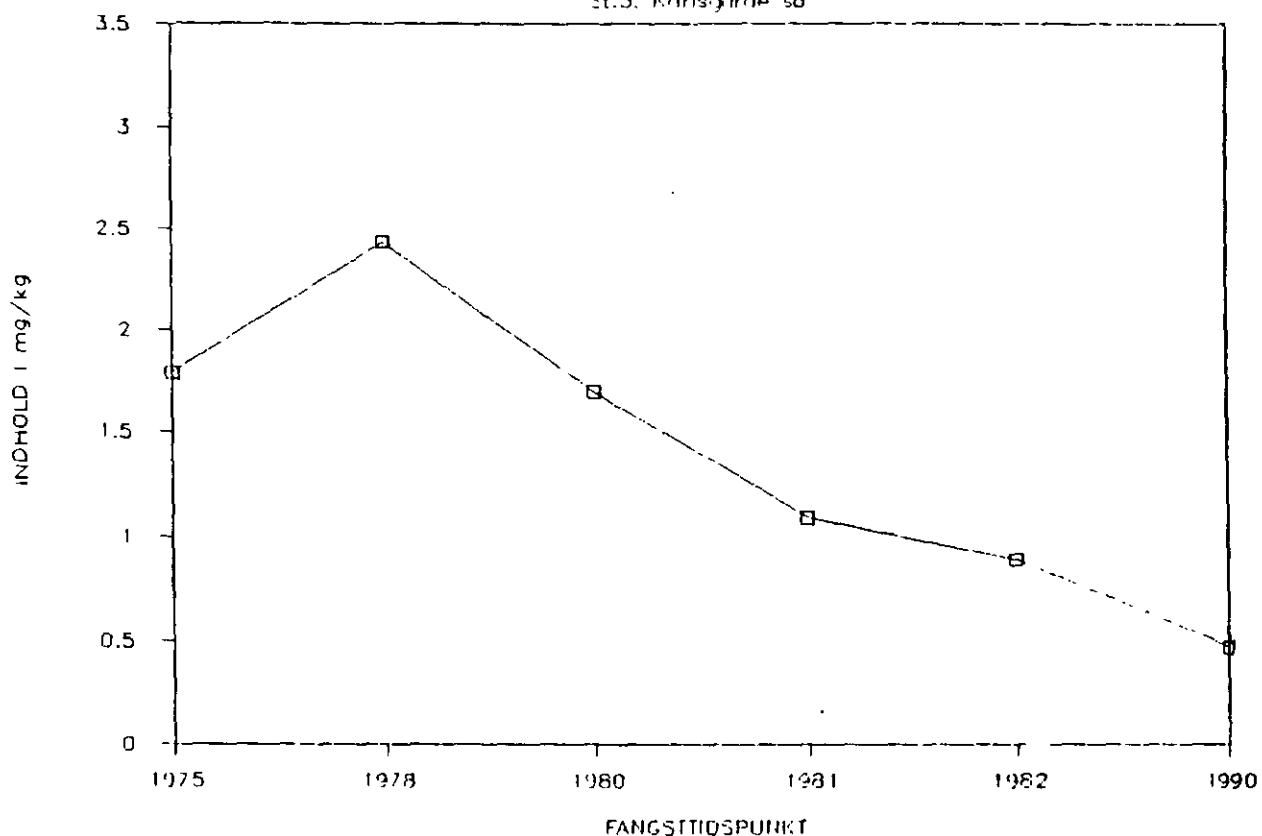


Figur 7

Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1975-1990

KVIKSØLV I BLAIKÅL,

St.5. Kvistgårde sø

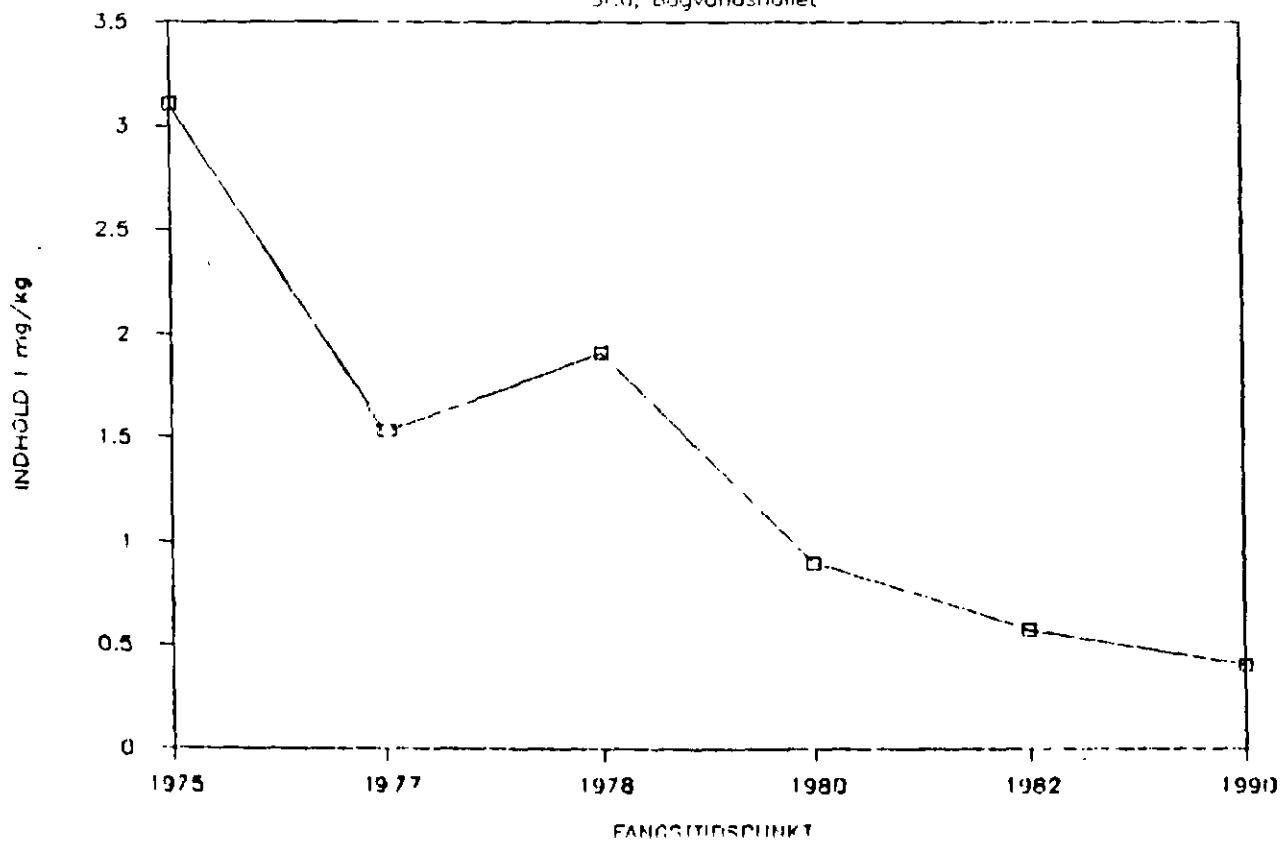


Figur 8

Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1975-1990

KVIKSØLV I BLAIKÅL, 1990

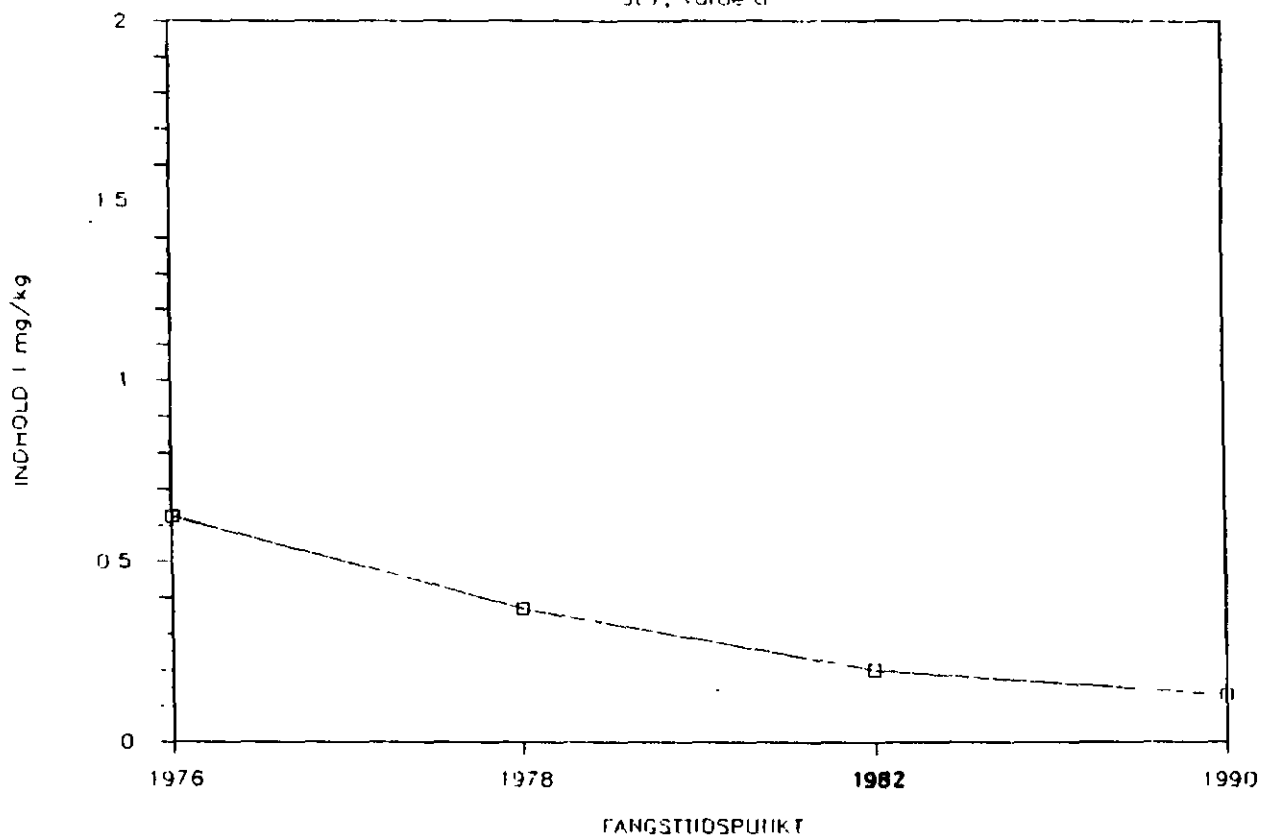
St.6. Bogvandsbillet



Figur 9

Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1976-1990  
 KVIKSØLV I BLANKÅL,

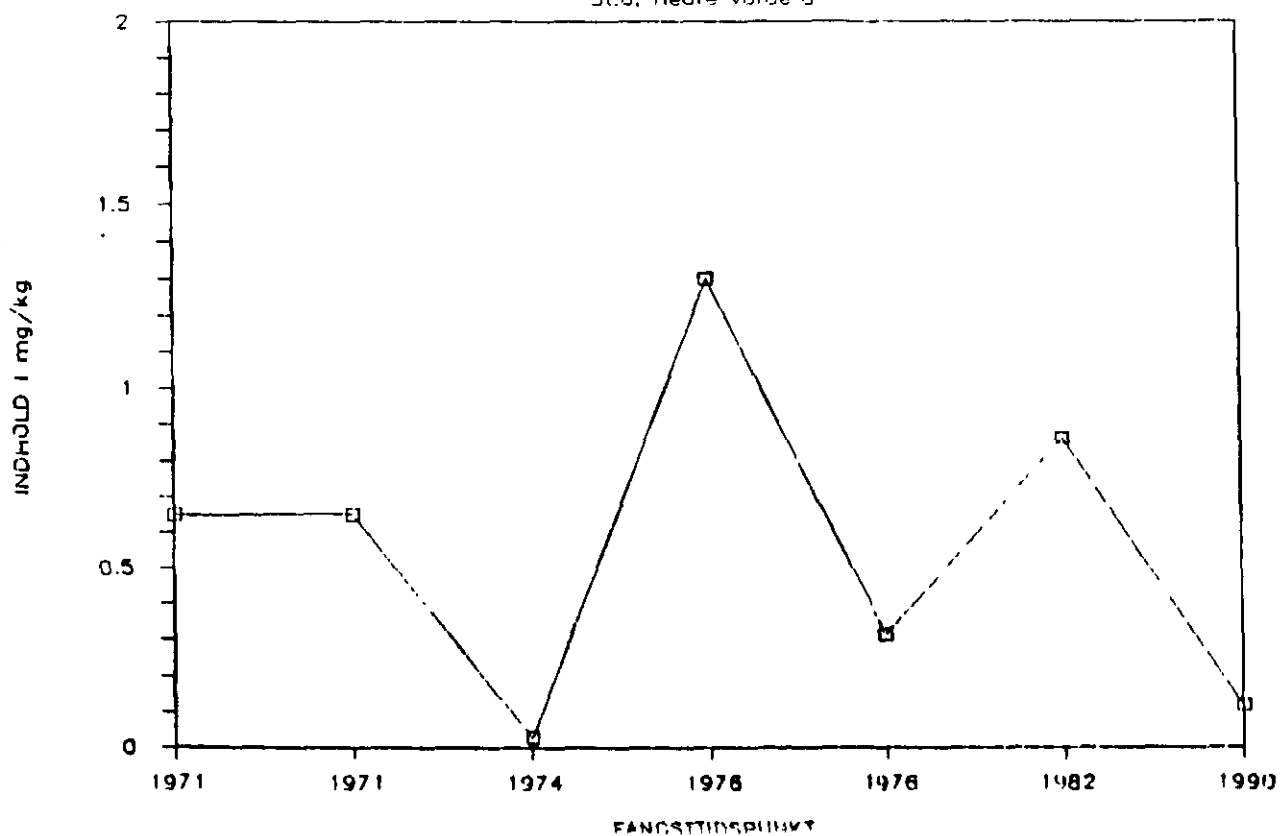
St.7, Varde Ø



Figur 10

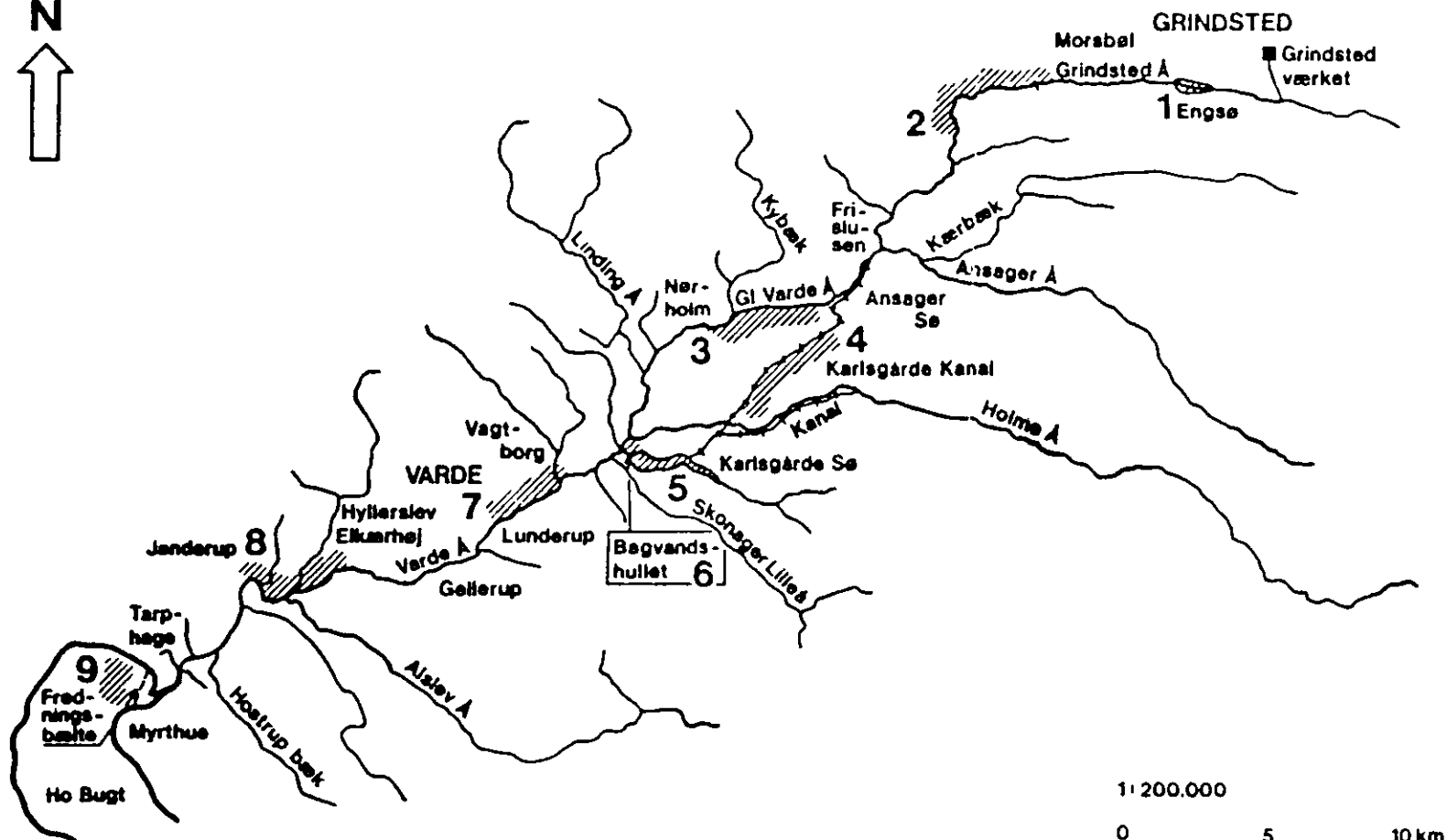
Gennemsnitlige kviksølvindhold i ål, 1971-1990  
 KVIKSØLV I BLANKÅL,

St.8, Nedre Varde Ø



10. Bilag





Bilag 1  
Fangstpositioner

BILAG 2, side 1  
-----

ENKELTRESULTATER. ÅL, GRINDSTED/VARDE Å, 1990

PRØVENR. LL05-	POSITION	LÆNGDE cm	VÆGT gram	Indhold mg Hg/KG
9043701	3	50	245	0.233
9043702	3	48	215	0.186
9043703	3	40	130	0.416
9043704	3	40	115	0.785
9043705	3	40	140	0.352
9043706	3	38	105	0.452
9043707	3	38	105	0.314
9043708	3	37	100	0.379
9043709	3	35	90	0.151
9043710	5	60	390	0.141
9043711	5	54	295	0.190
9043712	5	54	330	0.689
9043713	5	54	285	0.285
9043714	5	52	250	0.638
9043715	5	51	170	1.028
9043716	5	48	190	0.460
9043717	5	44	150	0.363
9043718	5	40	130	0.459
9043719	4	59	390	0.177
9043720	4	54	225	1.011
9043721	4	53	295	0.174
9043722	4	51	280	0.154
9043723	4	50	295	0.479
9043724	4	50	300	0.235
9043725	4	50	145	0.553
9043726	4	41	120	0.581
9043727	4	39	130	0.498
9043728	6	58	530	0.051
9043729	6	60	465	0.206
9043730	6	52	285	0.305
9043731	6	55	215	0.969
9043732	6	57	350	0.377
9043733	6	55	310	0.523
9043734	6	54	305	0.119
9043735	6	44	130	0.751
9043736	6	47	200	0.385
9043737	2	52	230	0.485
9043738	2	46	180	0.572
9043739	2	39	110	0.490
9043740	2	54	305	0.646
9043741	2	47	195	0.419
9043742	2	39	130	0.427
9043743	2	55	320	0.486
9043744	2	49	210	0.327
9043745	2	49	180	1.147
9043746	2	43	120	0.591
9043747	1	40	90	0.315
9043748	1	56	170	0.359
9043749	1	53	230	0.257
9043750	1	54	300	0.264

BILAG 2, side 2  
-----

ENKELTRESULTATER, ÅL, GRINDSTED/VARDE Å. 1990

PRØVENR. LL05-	POSITION	LÆNGDE cm	VÆGT gram	Indhold mg Hg/KG
9043751	1	59	390	0.231
9043752	1	66	575	0.303
9043753	1	47	130	0.678
9043754	1	40	95	0.379
9043755	1	60	365	0.295
9043756	1	54	230	1.200
9043757	7	42	140	0.120
9043758	7	51	265	0.422
9043759	7	60	355	0.029
9043760	7	60	370	0.015
9043761	7	46	155	0.067
9043762	8	38	100	0.101
9043763	8	51	230	0.173
9043764	8	89	1130	0.084
9043765	9	38	95	1.637
9043766	9	55	315	0.053

Bilag 3: Analytiske kontrolparametre.

### 3.1 Serieopbygning - måleprocedure

I hver serie indgår der i blindværdi, 1 dobbeltbestemmelse, 12 enkeltbestemmelser og 1 referenceprøve (DORM-1).

Der udføres standardaddition på hver 5. prøve, således at der i hver prøve er tre additioner. Referencematerialet er målt ved standardaddition på prøven selv.

Målingerne udføres på et MHS-20 system. Da der i prøverne er varierende kviksølvindhold, er der udført målinger/additioner ved anvendelse af 1 eller 5 ml prøve.

Ved målingerne udskrives atomiseringsprofilerne og arealet anvendes ved beregningerne.

### 3.2 Følsomhed

Før måling af en serie kontrolleres følsomheden, idet absorptionen måles ved tilsætning af henholdsvis 12,5 og 25 ng Hg.

På grund af de forskellige additioner er der forskellige hældninger beregnet som A-s/ug/l. Omregnet til A-s/ng Hg fås følgende værdier:

Tabel 3.1

Hældning på standardadditionskurver

Serie nr.	Prøver			Ref.materiale
	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H
		A-s/ng Hg		
1	0,00986	0,01022	0,01038	0,01032
2	0,01020	-	-	0,01032
3	0,00924	0,00914	0,01010	0,00964
4	0,01008	0,01072	0,00956	0,00970
5	0,01022	0,01034	0,00972	0,01032
6	0,00930	0,01054	-	0,00990

Middelværdi og spredning (Prøver) :  $0,00997 \pm 0,00049$  A-s/ng Hg

### 3.3 Blindværdier - detektionsgrænse

I hver serie indgår der 1 blindværdi, og denne bliver målt i forbindelse med hver standardaddition. Idet der er udført additioner med forskellig mængde prøve er der udtaget tilsvarende forskellige mængder i forbindelse med blindværdibestemmelsen.

Tabel 3.2 Blindværdier, A-s.

Serie nr.	ml anvendt pr. måling	
	1	5
1	- 0,005	- 0,011
2	0,001	- 0,001
3	- 0,004	- 0,003
4	0,002	0,000
5	- 0,002	- 0,006
6	- 0,004	- 0,001

Der er tale om lave blindværdier, men med de varierende mængder, der er anvendt, er det vanskeligt at anvende resultaterne i forbindelse med beregning af detektionsgrænsen.

Beregnes gennemsnit og spredning af værdierne opnået ved anvendelse af 1 ml fås følgende resultater:  $- 0,002 \pm 0,003$  A-s. Spredningen svarer godt til resultaterne fra projekt 902502, hvor spredningen på blindværdibestemmelserne var  $0,002$  A-s. Ved anvendelse af 5 ml prøve fås en middelværdi og spredning på  $-0,004 \pm 0,004$  A-s.

På basis af de aktuelle værdier: spredning på blindværdibestemmelserne =  $0,003$  A-s og  $0,004$  A-s, prøvemængde 2,5 g friskvægt, opfyldning til 25 g og massefylde 1,05 g/ml fås følgende gennemsnitlige  
detektionsgrænse: 0,010 mg Hg/kg.

### 3.4 Præcision - dobbeltbestemmelser

I hver serie indgår der en prøve, som er dobbeltbestemt, og af nedenstående tabel fremgår resultaterne.

Tabel 3.3 Dobbeltbestemmelser.

Serie nr.	$X_1$	$X_2$	$\bar{X}$	$\Delta X$	$\Delta X/\bar{X}$
	-----2-----		mg Hg/kg	-----	%
1	0,280	0,290	0,285	0,010	3,5
2	0,180	0,174	0,177	0,006	3,4
3	0,052	0,049	0,051	0,003	5,9
4	0,494	0,477	0,486	0,017	3,5
5	0,301	0,304	0,303	0,003	1,0
6	0,089	0,078	0,084	0,011	13,1

### 3.5 Rigtighed - referencemateriale

Referencematerialet DORM-1, Dogfish Musle er medtaget i hver serie, og resultaterne fremgår af nedenstående tabel:

Tabel 3.4

Kviksølvindhold i DORM-1

Serie nr.	Kviksølv mg/kg
1	0,797
2	0,745
3	0,816
4	0,820
5	0,850
6	0,850

Certifikatværdi :  $0,798 \pm 0,074$  mg Hg/kg

Opnået resultat :  $0,807 \pm 0,035$  mg Hg/kg

De opnåede resultater ligger alle inden for intervallet certifikatværdi  $\pm 1$  x spredningen,  $0,724 - 0,872$  mg Hg/kg.