

Bromsve80402

Bromerade flamskyddsmedel (PBDEs) funna i ägg av pilgrimsfalkar (*Falco peregrinus*) häckande i Sverige.

**Ulla Sellström # , Peter Lindberg * , Lisbeth Häggberg # and
Cynthia de Wit #**

**# Laboratoriet för analytisk miljö kemi, Institutet för tillämpad
miljöforskning (ITM), Stockholms Universitet, SE-106 91 Stockholm**

*** Svenska Naturskyddsföreningen, Box 4625, SE-116 91, Stockholm och
Zoologiska Institutionen, Göteborgs Universitet, Box 463, SE-405 30,
Göteborg**

**Rapport utgiven av Svenska Naturskyddsföreningen i
samarbete med TCO-Utveckling AB**

Stockholm, mars 2001.

English summary

Brominated flame retardants (PBDEs) found in eggs of Peregrine Falcons (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden.

Ulla Sellström#, Peter Lindberg*, Lisbeth Häggberg# and Cynthia de Wit#

Laboratory for Analytical Environment Chemistry, Institute of Applied Environmental Research, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden

* Swedish Society for Nature Conservation, Box 4625, SE-116 91 Stockholm, Sweden and Department of Zoology, University of Göteborg, Box 463, SE-405 30 Göteborg, Sweden

Brominated flame retardants have recently been receiving more attention in environmental discussions. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) are used in plastics, textiles and have been shown to be widespread in the environment. Three PBDE technical products are in use: pentaBDE, which contains tetra-, penta- and hexaBDE congeners, octaBDE containing hexa-, hepta- and octaBDE congeners and decaBDE, which contains mainly decaBDE but even small amounts of octa- and nonaBDE. A total of 209 PBDE as well as polybrominated biphenyl (PBB) congeners are possible. BDE-47 and BDE-99 (a tetra- and a pentaBDE) are lower brominated congeners while BDE-183 (a heptaBDE) and BDE-209 (decaBDE) are more highly brominated. The lower brominated BDEs are lipophilic and have been shown to bioaccumulate. They have also been found in human breast milk, in fish, birds and marine (seals, whales) as well as terrestrial mammals (moose, reindeer) from different areas of the world. The lower brominated PBDE have also been shown to affect liver enzymes in fish and mammals, thyroid hormone levels, the immune system and neurobehavioral development in mice.

During the past decade, the trend has been towards use of higher brominated flame retardants such as decaBDE, which contains 10 bromine atoms and therefore was assumed to be less bioavailable and therefore less of a threat to the environment.

PBDE technical products are not made in Sweden. They are imported either as the chemical itself or in plastics or finished goods, for example TVs, computers, electronic equipment and furniture. For 1999, the world market for PBDE was estimated to be 8 500 tons of pentaBDE, 3800 tons of octaBDE and 54 8000 tons of decaBDE.

Most analyses of PBDE in Swedish fauna have been on species belonging to marine/aquatic food webs. For predatory birds, only muscle samples from

osprey have been analysed (Sellström et al. 1993). No analyses have been made of predatory birds in the terrestrial environment.

Peregrine falcons feed almost exclusively on other birds and belong to one of the most threatened predatory bird species. Most populations of the species previously were close to extinction in the northern hemisphere because of high concentrations of DDT-, dieldrin-, aldrin-, and mercury. The peregrine falcon is therefore a species where highly bioaccumulating environmental contaminants can be expected to be found and this species has therefore been used in environmental monitoring programs in North America, Europe and the Arctic.

In this study, we have analysed concentrations of several PBDE congeners in 52 peregrine falcon eggs representing 43 females from three different populations: northern Sweden, southwestern Sweden and a captive breeding population. The wild falcons had significantly higher PBDE concentrations (up to 400 times) than the captive falcons, which eat a controlled diet of chickens. There were no significant differences in PBDE concentrations between the falcons from the northern and southwestern populations, in spite of them having different diets during breeding. The northern population feeds on waders and ducks, while the southern population feeds on birds in the terrestrial food web. However, peregrine falcons, as well as many of their prey, migrate to wintering grounds along the coasts of southern Europe, where they may be exposed to PBDE.

The pattern of PBDE congeners was different in peregrine falcons when compared to previous analyses in other animals. Compared to guillemots from St. Karlsö in the Baltic Sea, the falcon eggs contained several higher brominated PBDE. The PBDE concentrations were also much higher in falcon eggs than in guillemot eggs.

BDE-209 was found in 18 of 21 analysed eggs. BDE-183 was found in all eggs, with much higher concentrations in the two wild populations compared to the captive falcons. This is the first time, to our knowledge, that these two congeners have been found in wildlife high up in the food web.

One argument used by industry for the use of decaBDE (BDE-209) is that the molecule is so large that it is not bioavailable, and therefore can not accumulate in living organisms. Our study indicates that this is not correct. Eggs from the wild populations had significantly higher BDE-209 concentrations than the captive population feeding on chickens. This is a clear indication that this congener may bioaccumulate. Only lower brominated BDE congeners are found in fish-eating guillemots which indicates that organisms in the terrestrial environment may be more highly exposed to higher brominated BDEs.

Time trend studies of PBDE show that the concentrations have increased in the environment. If this trend continues, concentrations will increase in wildlife and in humans to levels that may cause effects. Our knowledge about these substances, their sources, toxicity and environmental behavior is limited,

hindering risk assessments. PBDE are an environmental threat as they are persistent, lipophilic and bioaccumulate. These results indicate that brominated flame retardants may be a new "PCB problem" (de Wit 2000).

Sammanfattning

De bromerade flamskyddsmedlen har under senare år blivit alltmer uppmärksammade i miljödebatten. Polybromerade difenyletrar (PBDE) används som flamskyddsmedel i bl.a. plast, textilier och elektronik och har visat sig vara allmänt spridda i den yttre miljön. De polybromerade difenyletrarna finns som tre tekniska produkter med mellan 4 och 10 bromatomer per molekyl: lågbromerade pentaBDE (som innehåller främst tetra, penta- och hexaBDE), oktaBDE (främst hexa-, hepta- och oktaBDE) och högbromerade dekaBDE (innehåller även små mängder okta- och nonaBDE). Genom bromering av bifenyl och difenyletrar kan man teoretiskt åstadkomma 209 olika varianter (kongener). Till de lågbromerade hör BDE-47 och BDE-99 och till de högbromerade BDE-183 och BDE-209. De lågbromerade är lipofila och därmed bioackumulerbara. Lägre bromerade flamskyddsmedel har uppmätts i bröstmjolk hos människa och i fisk, fåglar och marina (sälar, valar) och terrestra (älg, ren,) däggdjur från skilda områden i världen. Lägre bromerade PBDE kan påverka leverenzymmer i fisk och däggdjur, sköldkörtelhormonnivåer, immunsystem och neurologisk utveckling hos däggdjur.

Under de senaste årtiondena har det skett en förskjutning i tillverkning och användande mot högre bromerade flamskyddsmedel, t.ex. decabromerade difenyletrar (DeBDE) med 10 bromatomer eftersom dessa anses mindre biotillgängliga och därmed mindre skadliga för miljön.

PBDE produceras inte i Sverige men importeras i form av kemikalier och framförallt i plasthalvfabrikat och i färdiga varor, t.ex. TV-apparater, datorer, elektronisk utrustning, möbler m.m. 1999 uppskattades världsproduktionen av tekniska PBDE-produkter vara 8 500 ton pentaBDE, 3800 ton oktaBDE och 54 8000 ton dekaBDE.

De flesta analyserna av PBDE i den svenska faunan har gjorts på arter som tillhör den marina/akvatiska näringskedjan. Bland rovfåglar har bl.a. muskelprover från fiskgjuse analyserats (Sellström et al. 1993) men inga undersökningar har gjorts på rovfåglar som tillhör den terrestra näringskedjan.

Pilgrimsfalken lever nästan uteslutande på andra fåglar och tillhör en av de rovfågelsarter som tidigare varit akut utrotningshotad inom stora delar av sitt utbredningsområde på norra halvklotet på grund av bl.a. DDT-dieldrin-, aldrin-, och kvicksilverförgiftning. Pilgrimsfalken är en fågelart hos vilken man kan förvänta sig att finna höga halter av bioackumulerbara gifter och arten har därför utnyttjats i många miljöövervakningsprogram i Nordamerika, Europa och Arktis för att spåra och mäta halter av skilda miljögifter.

Vi har analyserat koncentrationer av PBDE i 52 ägg av pilgrimsfalk representerande 43 honor från tre skilda delpopulationer: norra Sverige, sydvästra Sverige samt burhållna falkar. De vilda falkarna hade signifikant högre (upp till 400 gånger) koncentrationer av PBDE än de burhållna falkarna uppfödda på ett kontrollerat foder av kycklingar. Det fanns ingen signifikant skillnad i koncentrationer mellan falkarna i norra och södra Sverige, trots att de

har helt skilt födoval under häckningstid. De nordliga falkarna lever främst av vadare och änder tillhörande en akvatisk näringskedja medan falkarna i söder främst lever av fåglar tillhörande den terrestra näringskedjan. Pilgrimsfalkarna liksom flera av dess bytesdjur flyttar och övervintrar i kustområden i södra Europa där de kan exponeras för PBDE. Via flyttfåglarna kan sedan PBDE spridas till nordliga breddgrader.

PBDE-kongenerna skiljde sig från tidigare analyser av biologiska prover. Jämfört med ägg från sillgrisslor häckande i Östersjön så innehöll falkäggen fler högbromerade kongener. Koncentrationerna av PBDE var också generellt betydligt högre i falkäggen.

I 18 av 21 analyserade ägg har den högbromerade kongenern BDE-209 återfunnits och i alla ägg från de sydliga och nordliga falkarna har högre halter BDE-183 funnits än i avelspopulationen. Detta är första gången dessa två påvisas högt upp i näringsväven i den yttre miljön.

Ett argument som förts fram av tillverkarna av flamskyddsmedel är att molekylen av dekabromdifenyleter (BDE-209) är så stor att den inte är biotillgänglig och därmed inte kan ackumuleras i levande organismer. Våra undersökningar pekar på motsatsen. Ägg från vilda falkar innehöll signifikant högre halter av BDE-209 än ägg från den burhållna kontrollpopulationen, uppfödda på kycklingar. Det här är ytterligare en indikation på att ämnet är bioackumulerande. Bland fiskätande grisslor har endast lägre bromerade kongener återfunnits vilket tyder på att organismer i den terrestra miljön är mera exponerade för de högre bromerade BDE-kongenerna.

Långtidsundersökningar visar att halterna av PBDE ökar i naturen. Om inte denna trend bryts kommer den att leda till att belastningen i vilda djur och i människor når sådana nivåer som orsakar biologiska effekter. Vår kunskap om dessa substanser, deras källor, toxicitet och beteende i miljön är än så länge mycket begränsad, vilket gör riskbedömningen osäker. PBDE är ett miljöproblem på grund av deras persistens, lipofilitet och bioackumulerbarhet. Detta gör att vi kan stå inför ett nytt miljöhot i likhet med vad som tidigare skedde med PCB (de Wit 2000).

Inledning

Under de senaste 60 åren har ett stort antal halogenerade kemikalier syntetiserats och tillverkats för vitt skilda ändamål. Till några av de mer kända hör t.ex DDT, som använts och används inom jord- och skogsbruk som ett insektsbekämpningsmedel. En annan grupp utgörs av polyklorerade bifenyler, PCB, som utnyttjats som olja i transformatorer, färger, fogmassor m.m. En tredje grupp är de polybromerade bifenyler (PBB) och polybromerade difenyletrar (PBDE) använda som flamskyddsmedel för att förhindra uppkomsten av brand. Många av de här kemikalierna har använts i stor skala och har, som insektsbekämpningsmedel avsiktligt spridits i naturen eller så har de oavsiktligt läckt ut i miljön under tillverkning, vid förbränning och avfallsdeponering. Andra halogenerade ämnen kan bildas oavsiktligt som biprodukter vid förbränning (t.ex hexaklorbenzen, halogenerade dibenzo-p-dioxiner och dibenzofuraner).

Problemet med många av dessa organohalogena ämnen är att de är svårnedbrytbara och fettlösliga (lipofila) och att de därmed lätt kan ackumuleras i näringskedjan. Konsekvenserna av dessa ämnens spridning i naturen är välkänd och väldokumenterad (Bernes 1999). Framförallt har djur och fiskar högt upp i näringskedjan drabbats av reproduktionsstörningar och ökad dödlighet.

Pilgrimsfalken (*Falco peregrinus*) är en av många djurarter som redan under slutet av 1940-talet och de kommande decennierna påverkades av skilda miljögifter. Arten minskade starkt på norra halvklotet i samband med introducerandet av pesticider som DDT, HCB, aldrin och dieldrin (Newton 1979, Ratcliffe 1993). Dieldrin och aldrin orsakade en förhöjd mortalitet både bland häckande och övervintrande falkar i Storbritannien, Holland, Belgien, Tyskland och Frankrike medan DDTs nedbrytningsprodukt DDE, påverkade honans förmåga att lägga ägg med normala skal vilket orsakade en försämrad reproduktion (Ratcliffe 1967, Peakall & Kiff 1979, Lindberg et al 1983). DDE påverkar bl.a. äggskalsbildningen i den s.k. skalkörtlen hos fåglar, vilket leder till tunnare skal.

DDEs effekt på skaltjockleken uppmärksammades bland engelska pilgrimsfalkar och sparvhökar redan under slutet av 1940-talet. 1967 publicerades i Nature en numera klassisk artikel av den engelska biologen Derek Ratcliffe om sambandet mellan DDE, skalförtunning och försämrad reproduktion. Resultaten misstänkliggjordes och ifrågasattes starkt av den kemiska industrin men alltför undersökningar både i fält och på laboratorier visade på en negativ korrelation mellan halter av DDE i ägget och skaltjockleken inte bara bland rovfåglar utan även bland pelikaner, hägrar och flera andra fiskätande arter (Porter & Wiemeyer 1969, Wiemeyer & Porter 1970, Andersson & Hickey 1970, Peakall 1970, Stickel 1973, Blus et al 1974, 1977). Eftersom äggskalets styrka beror på tjockleken (Peakall 1973, Cooke 1975) så krossas ofta skalförtunnade ägg under ruvningen. Vid sidan av äggkollaps så påverkar DDE även strukturen av kalkkristallerna på så sätt att de livsnödvändiga porerna deformerades, så att gasutbytet mellan embryot och omgivningen försämrades.

Tunnskaliga ägg hos pilgrimsfalkar hittades för första gången 1947 i Sverige och DDE återfanns i membran av finska ägg 1948 (Odsjö & Lindberg 1977, Peakall & Kiff 1979) vilket visar på att DDE redan då var spritt vida i miljön.

Förutom de klorerade kolvätena så användes i det svenska jordbruket under 1940-1950- och in på 1960-talet alkylkvicksilver som betmedel för utsäde för att förhindra svampangrepp. Kviksilverkatastrofen blev ett faktum där miljoner fröätande fåglar och smågnagare förgiftades till döds. Rovfåglaorna blev sekundärförgiftade och utan tvekan bidrog alkyl kvicksilvret till den snabba nedgången av det svenska beståndet av pilgrimsfalk (Lindberg & Odsjö 1983).

Alkyl kvicksilver förbjöds i Sverige 1966 och därefter sjönk halterna signifikant i Sverige både bland fröätande fåglar och rovfåglar (Johnels & Westermark 1969, Westermark et al 1975).

I början av 1970-talet förbjöds och begränsades användningen av DDT och flera andra pesticider i Sverige och många andra europeiska länder. Minskande halter av DDT och nedbrytningsprodukten DDE ledde till att reproduktionen förbättrades för falkarna samtidigt som överlevnaden ökade både på grund av minskade gifter och ett minskat jakttryck inom övervintringsområden. I Tyskland, Frankrike, Polen och Sverige har lokalt denna ökning också delvis varit ett resultat av avel och utsättningar av falkar (Cade 2000, Lindberg 1988, Saar 1988).

Bromerade flamskyddsmedel

Medan många av de klassiska miljögifterna som DDT och kvicksilver minskat i miljön har andra ämnen, som även de är lipofila och svårnedbrytbara ökat. Till denna grupp hör de bromerade flamskyddsmedlen (de Wit 1999). Flamskyddsmedel används i olika plaster, gummi och textilier för att förhindra bränder och de kan spridas i miljön både i samband med tillverkningsprocessen vid kemiska industrier (luft- och vattenutsläpp) , under tillverkningen av skilda elektroniska produkter, bilar, flygplan och slutligen i samband med användning, skrotning, förbränning och deponering. Användningen av bromerade flamskyddsmedel har ökat kraftigt under de senaste trettio åren beroende på striktare brandskydds krav i flera länder, samtidigt som användningen av plaster och syntetfibrer ökat.

Det finns flera olika typer av bromerade flamskyddsmedel: oorganiska kemikalier som t.ex antimontrioxid, aluminiumtrihydrat och magnesiumhydroxid, organiska fosfatestrar med eller utan halogener och klorerade och bromerade organiska ämnen som klorparaffiner och polybromerade difenyletrar.

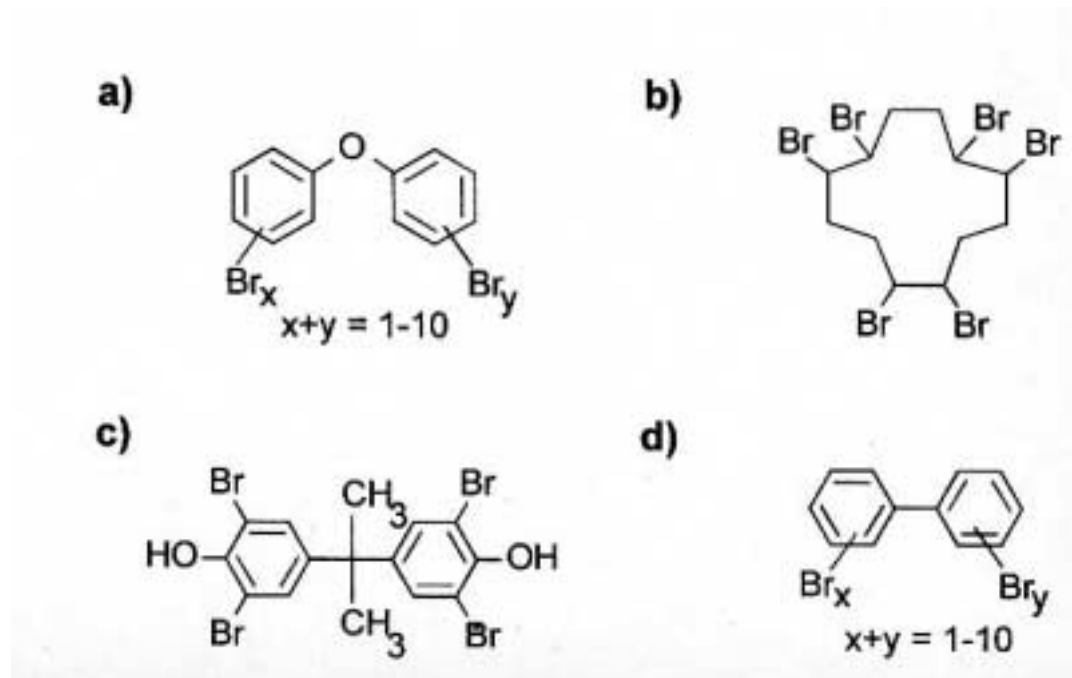
Flamskyddsmedlen kan delas in i reaktiva och additiva grupper (Bergman 1989). De reaktiva ämnena, som t.ex TBBPA (tetrabrombisfenol A) binds kovalent till plasten (polymer) och läcker därför mindre ut i den omgivande miljön. Till de additiva grupperna hör PBB (polybromerade bifenyler), PBDE (polybromerade difenyletrar), HBCD (hexabromcyklododekan) men även en

viss grad TBBPA. Dessa blandas eller löses upp tillsammans med plasterna och kan därför frigöras från den slutliga produkten under dess hela livstid.

De polybromerade difenyletrarna finns som tre tekniska produkter: pentaBDE (som innehåller främst tetra-, penta- och hexaBDE), oktaBDE (innehåller hexa-, hepta- och oktaBDE) och dekaBDE (som innehåller dekaBDE men även små mängder okta- och nonaBDE). Genom bromering av bifenylyl och difenyletrar kan man teoretiskt åstadkomma 209 olika varianter (kongener).¹

De lågbromerade ämnena (dit hör t.ex 2,2',4,4'-tetrabromdifenyleter (TeBDE eller BDE- 47) med fyra bromatomer samt 2,2',4,4',5- och 2,2,4,4',6-pentabromdifenyletrar (PeBDE eller BDE-99 och -100) med fem bromatomer och BB-153 (2,2',4,4',5,5',-hexabrombifenyl). Dessa har visat sig vara persistenta, bioackumulerbara och toxiska. BDE kongener numreras på samma sätt som PCB kongener, beroende av hur många och var bromatomer na sitter på difenyleterringarna.

Figur 1. Den kemiska strukturen av a) polybromerade difenyletrar, (PBDE), b) hexabromcyklodekan ,(HBCD), c) tetrabrombisfenol-A, (TBBP-A) och d) polybromerade bifenylyler (PBB).



Polybromerade difenyletrar (PBDE) används som flamskyddsmedel bl.a. i plast, textilier, och elektronik. De är additiver och alltså inte kemiskt bundna till

¹ kongener = medlemmar av en grupp halogenerade organiska ämnen med samma grundläggande molekylstruktur men olika antal och/eller placeringar av halogenerna.

polymeren och kan därmed läcka ut till miljön. PBDE produceras inte i Sverige men importeras, i form av kemikalier, men framförallt i plasthalvfabrikat och i färdiga varor, t.ex TV-apparater, datorer, elektronisk utrustning, möbler m.m. De halter av flamskyddsmedel vi mäter upp i naturen kan delvis vara ett resultat av läckage från de deponier där första generationens elektronik och datorer dumpats (de Wit 2000).

Produktion av PBDE

1990 uppskattades världproduktionen av tekniska PBDE-produkter vara 4000 ton pentaBDE, 6000 ton oktaBDE och 30 000 ton dekaBDE (Arias 1992, Cited in: Risk Assessments of Polybrominated Diphenyl Ethers. KEMI Report 9/94).

Till de större företag som tillverkar bromerade flamskyddsmedel hör: Ethyl Corporation (USA), Great Lakes Chemical Corporation (USA och Storbritannien), Dead Sea Bromine (Israel) och Eurobrom (Holland). Andra företag är Riedel de Haen (Hoechst Group), Ceca (ATOCHEM, Frankrike), Potasse et Produit Chimiques (Rhone Poulenc Group), Warwick Chemicals (Storbritannien), Albemarle S.A.(Belgien) och följande tre företag samtliga belägna i Japan : Nippo, Tosoh och Matsunaga (KEMI, 1994a,WHO/IPCS, 1994b).

Under 1992 användes globalt 600 000 ton bromerade flamskyddsmedel enligt OECD (1994). Av dessa var 150 000 ton bromerade ämnen varav trettio procent bestod av tetrabrombisfenol A (TBBPA) inklusive dess derivat och 23% var PBDE. Fyrtio procent av de bromerade flamskyddsmedlen gick till Nordamerika, 30% till Sydostasien och 25% till Europa (Kemi 1994a).

Nyligen har dessa siffror uppdaterats och den uppskattade världsmarknaden för PBDE 1999 visas i *tabell 1* (pers. komm. Dr. M. Spiegelstein - Bromine Science and Environmental Forum, Brussels och www.bsef.com). Tabellen anger även uppskattade världsmarknaden för TBBPA och HBCD..

Tabell 1. Uppskattad världsmarknad för tekniska PBDE-produkter, TBBPA och HBCD under 1999 i ton.

	PeBDE	OcBDE	DeBDE	TBBPA	HBCD
Nord/ Sydamerika	8 290	1 375	24 300	21 600	3 100
Europa	210	450	7 500	13 800	8 900
Asien	0	2 000	23 000	85 900	3 900
Summa	8 500	3 825	54 800	121 300	15 900

Användningen av PBDE 1999 inom EU beräknades vara 150 ton penta-, 400 ton okta- och 7 000 ton dekaBDE tekniska produkter (De Poortere, 2000).
Ackumulerade mängder

i elektriska varor fortfarande i bruk 1994 i de nordiska länderna beräknades till 2050 ton PeBDE och 5 500 ton OcBDE och DeBDE tillsammans (Hedelman *et al.* 1995). De beräknade mängder som fördes in enbart i Sverige 1991 var 17 ton PeBDE och 626 ton OcBDE och DeBDE tillsammans (Hedelmalm *et al.*, 1995). De kombinerade totala mängder av penta-, okta- och dekaBDE tekniska produkter som importerats till Sverige ges i *tabell 2*.

För 1993, importerades ungefär 20 ton PBDE till Sverige och samma mängd importerades i plaster (KEMI, 1995). Mängden PBDE som importerades i färdiga varor samma år beräknades av Kemikalieinspektionen till ungefär 400 ton (KEMI, 1995).

Tabell 2. Import av bromerade flamskyddsmedel till Sverige i ton (KEMI,1999). På grund av konfidentiella regler kan enbart summan penta-, okta- och dekabromerade produkter samt summan av TBBPA och dess karbonat-oligomerer rapporteras.

År	1993	1994	1995	1996	1997	1998
PBDE	22	90	20	79	123	41*
HBCD	50	80	90	83	125	89
TBBPA	488	450	258	291	303	269

*endast dekabromerade produkter importerades

Under de senaste årtiondena har det skett en förskjutning i tillverkning och användande mot högre bromerade flamskyddsmedel, t ex decabromerade difenyletrar (DeBDE) med 10 bromatomer . Kongener med fler bromatomer tas inte i lika hög grad upp av levande organismer, vilket kan bero på att stora molekyler har svårare att passera genom cellmembranen (Bernes 1998). Men högbromerade ämnen kan dehalogeneras, d.v.s de mister efter en tid en eller flera av sina bromatomer och kan därför lättare ackumuleras i näringskedjan. DeBDE har under inverkan av ljus vid laboratorieförsök brytits ner till lågbromerade PBDE (Watanabe & Tatsukawa 1987, Sellström *et al* 1998a).

Spridning i naturen

Flera lägre bromerade PBDE, BDE-47, -99 och -100, har funnits vara allmänt spridda i den yttre miljön inklusive i levande organismer (fisk, fåglar, terrestra och marina däggdjur) från Nordsjön, Japan, USA, Nederländerna, Tyskland, Arktis, Sverige och Storbritannien (för referenser se sammanfattningar i : Sellström 1996; Sellström 1999,; de Boer 1995; Sellström *et al.* 1993,; Sellström *et. al.* 1998b,; de Wit 2000). Dessa PBDE är huvudkomponenter i den tekniska pentaBDE-produkten Bromkal 70-5DE. BDE-47 är den dominerande kongenen i akvatiska organismer. I Sverige är halter i terrestra däggdjur (kanin, älg och ren) och fåglar (stare) låga, men är högre i djur från de akvatiska och marina miljöerna (Sellström 1999). Högre halter har påvisats i däggdjur och fisk från Östersjön följt av Nordsjön. Enbart låga halter har påvisats i norra Sverige och Arktis. Alla tre kongenerna har hittats i rötslam

från Sverige (Nylund et al. 1992, Sellström et al 1999) och Tyskland (Hagenmaier et al. 1992). Dessa kongener visar hög biotillgänglighet från mag-tarmkanalen i fisk (Burreau et al. 1997) samt hög bioackumulerbarhet och biomagnificerbarhet (Jansson et al 1993, Sellström et al. 1993; Sellström et al. 1998b).

Biologiska effekter

Lägre bromerade PBDE har visat sig påverka leverenzymerna i fisk och däggdjur (Hanberg et al. 1991; Tjärnlund et al. 1998; Sellström et al. 1999; Norrgren et al. 1993; von Meyerinck et al. 1990; Hallgren och Darnerud 1998; Meerts et al. 1998a), sköldkörtelhormonnivåer, immunsystem och neurologisk utveckling i däggdjur (Darnerud och Sinjari 1996; Darnerud och Thuvander 1998; Eriksson et al. 1998). Möss matade med BDE-47 eller BDE-99 tio dagar efter födsel, uppvisar permanenta förändringar i spontant motoriskt beteende som förvärras med åldern. Liknande exponering till BDE-99 orsakade även effekter på inlärning och minne när djuren blev vuxna. PBDE-metaboliter binder till det blodprotein (transtyretin) som transporterar sköldkörtelhormoner till målorgan i kroppen (Meerts et al. 1998b; Marsh et al. 1998).

Mycket lite är känt om TBBPA utöver att den kan binda till plasmabärande proteinet för tyroideahormon *in vitro*, men tycks inte binda *in vivo*. Nästan inget alls är känt om HBCDs effekter.

Låg bromerade kongener av PBB har stora likheter med vissa PCB-föreningar när det gäller kemisk struktur, förekomst i naturen och biologiska effekter.

Tidigare har DeBDE hittats i luftprover i närheten av produktionsanläggningar (Zweidinger et al., 1979; Watanabe et al., 1992; 1995) men DeBDE, samt No- och OcBDE har detekterats i luftprover från engelska landsbygden (Stoke Ferry och Hazelrigg). DeBDE har hittats i sediment från ett flertal flodmynningar i Storbritannien (Allchin et al. 1999), från Sverige och även från andra länder i Europa (van Zeil 1997) samt i Japan. Spår av DeBDE har hittats i fisk från Viskan (Sellström et al. 1998b). DeBDE har sig sig vara till en viss del biotillgänglig via mag-tarmkanalen i fisk (Kierkegaard et al. 1999a). Hos människor har högre halter av 2,2',4,4'-tetraBDE, hexaBDE, heptaBDE och DeBDE kvantifierats i personer som nedmonterar dataskrot jämfört med människor som arbetar framför datorer eller som arbetade som lokalvårdare. Men även lokalvårdare hade mätbara halter av dessa kongener (Sjödin et al. 1999). Även Oc- och NoBDE fanns i proverna men gick inte att kvantifiera. Tidigare studier har visat förekomst av Hx-DeBDE i människors fettvävnad (Cramer et al., 1990; Stanley et al., 1991). I en nyligen publicerad studie redovisar man halter av TeBDE (BDE-47), HxBDE (BDE-153), HpBDE (BDE-183) och DeBDE i serum från blodgivare i USA (Patterson et al., 2000). Halterna motsvarade det man fann hos svenska lokalvårdare.

De högsta halterna av DeBDE har man funnit i sediment i närheten av de platser där DeBDE produceras eller används i tillverkningen. DeBDE hittades i rötslam från Stockholm i relativt höga halter (Sellström et al. 1999) vilket kan

tyda på luftnedfall, industriutsläpp och/eller utsöndring från människor som möjliga källor. Mycket lite är känt om biologiska effekter av DeBDE. Långtidsexponering leder till bl.a. sköldkörtelhyperplasi, adenom och karcinom hos möss och struma hos människor som arbetar med produktion (Great Lakes Chem. Corp. Undated b; Bahn et al. 1980). Reproduktionstoxikologiska effekter på kanin har påvisats för oktaBDE och dekaBDE samt hexaBB (Kemikalieinspektionen 1999).

Ökande halter

Halter av BDE-47, -99 och -100 har ökat i den svenska miljön från 1960-talet och fram till slutet av 1980-talet i sediment, gädda, sillgrissleägg och modersmjölk (Sellström et al. 1993; Kierkegaard et al. 1999b; Nylund et al. 1992; Sellström 1996; Sellström, 1999; Norén och Meironyté 2000). Halterna i sillgrisslorna har gått ner under 90-talet medan halterna i gädda har hållit sig på jämn nivå. Hos människor har dessa ökat exponentiellt med en fördubbling varje 5 år. Detta kan indikera att exponeringssituationen är olika i Östersjön, sötvattens ekosystem och i människor. Detta tyder på att människor är exponerade inte bara via maten utan även från den miljö man lever i, i hemmet och på arbetsplatsen.

Nya resultat från andra länder bekräftar att de uppåtgående trenderna är globala. Ökande halter av BDE-47, -99, -100, -153 och -154 från 1960-talet fram till 1999 har setts i en sedimentkärna från Drammenfjorden i Norge (Zegers et al., 2000). Ökande halter av BDE-47 och -99 har setts i öring (lake trout) från de Stora Sjöarna i Canada under perioden 1978 till 1998 (Luross et al., 2000) och av BDE-47, -99, -100, -154 i vitval från Baffin Island, Canada mellan åren 1982-1997 (Stern och Ikonomou, 2000).

Tidstrendsdata saknas för DeBDE, men eftersom produktionen och användningen ökar kan man förmoda att även halterna i miljön ökar.

De högsta halterna av PBDE i Sverige har påvisats i sediment (ng/g torrsvikt) och fisk (µg/g fettvikt) längs Viskan, där ett flertal textilindustrier finns. Även DeBDE and HBCD har påvisats i sediment och HBCD i fisk från denna flod. Höga halter av TeBDE, PeBDE, OcBDE och DeBDE har hittats i sediment från flera brittiska floder där utsläpp från industrier som tillverkar eller använder PBDE pågår (Allchin et al. 1999). Fisk i de påverkade flodmynningarna visar också höga halter av TeBDE, PeBDE och OcBDE.

Förslag om avveckling

Den svenska regeringen tog 1990 ställning för att de mest skadliga bromerade flamskyddsmedlen skulle avvecklas. Kemikalieinspektionen har i en rapport från 1999 tagit fram förslag hur användningen av PBDE och PBB skall avvecklas. Dekabrombifenylprodukten slutade produceras under år 2000 samtidigt som tekniska produkter innehållande hexabrombifenyl redan förbjudits i USA och Europa. EU har föreslagit att den pentaBDE tekniska

produkten skall bort från EU-marknaden från den 1 juli 2003 för att förhindra skada på miljön.

Pilgrimsfalken som analysobjekt

De flesta analyserna av PBDE i den svenska faunan har gjorts på arter som tillhör den marina/akvatiska näringskedjan. Bland rovfåglar har bl.a. muskelprover från fiskgjuse (*Pandion haliaetus*) analyserats (Sellström et al. 1993) men inga undersökningar har gjorts på rovfåglar som tillhör den terrestra näringskedjan. Ägg från svenska pilgrimsfalkar har använts för den nationella miljöövervakningen sedan början av 1970-talet för att analysera både tidstrender och geografiska skillnader i halter av klorerade kolväten och kvicksilver (Lindberg et al. 1983) och prover av falkägg från 1972 och framåt finns lagrade i den svenska miljöprovbanken på Riksmuseet i Stockholm samt på Göteborgs Universitet, Zoologiska Institutionen.

Pilgrimsfalken lever nästan uteslutande av fåglar som fångas i luften. Jakten bygger mycket på överraskning av bytet där falken ofta slår från hög höjd mot den flygande fågel. Misslyckas falken i det första slaget vidtar en form av förföljelsejakt med upprepade attacker mot det undflyende bytet. Jaktframgången ligger på ca 30%. Falkens placering i toppen av en näringskedja samt den typ av förföljelsejakt som den bedriver gör att arten har blivit speciellt utsatt för höga miljögifter. Under t.ex kvicksilverepoken blev främst kvicksilver-skadade fåglar (nervskador, försämrad koordinationsförmåga) ett lätt offer för falkarna som därmed snabbt ackumulerade så höga kvicksilverhalter att de själva drabbades av akut förgiftning och mortalitet. Pilgrimsfalken är en rovfågelart hos vilken man kan förvänta sig att finna de högsta halterna av bioackumulerbara gifter och arten har därför utnyttjats i många miljöövervakningsprogram i Nordamerika, Europa och Arktis (Cade et al 1968, 1971, Jensen et al 1972, Peakall et al 1979, Furness & Greenwood 1993, Johnstone, R.M. et al 1996) för att spåra och mäta halter av skilda miljögifter.

Pilgrimsfalkarna i södra och norra Sverige har skilda födoval under häckningssäsongen där de förra främst lever av fåglar som tillhör en terrester näringskedja som starar, duvor och trastar medan falkarna i norr främst lever av vadare och änder tillhörande den akvatiska näringskedjan (Lindberg 1983). I en tidigare studie av kvicksilver hos nordeuropeiska falkar och deras bytesdjur fann man att falkar häckande i norra Sverige och Finska Lappland hade signifikant högre halter av kvicksilver än falkar som häckade i södra Sverige och i Skottland. De vanligaste bytesdjuren för falkarna i norr var mer belastade med kvicksilver än bytesdjuren i söder (Lindberg & Odsjö 1993, Lindberg et al 1985). De skandinaviska falkarna övervintrar i västra och sydvästra Europa med ett flertal återfynd av ringmärkta falkar från England, Holland, Belgien, Frankrike, Portugal och Spanien. Många falkar upptar sina vinterrevir efter kusterna, flodmynningarna och utmed floddalar i inlandet. Det finns en tendens till att de nordliga falkarna flyttar längre söderut än falkarna från södra Sverige. Beroende både på övervintringslokal och födoval kan falkarna utsättas för skilda halter av miljögifter.

Vi var därför intresserade av att undersöka om och i vilken grad de svenska pilgrimsfalkarna var belastade med bromerade flamskyddsmedel. Är det någon skillnad i förekomst av PBDE i de två olika delpopulationerna - norra och södra Sverige med tanke på skillnaden i födoval och övervintringsområde?

Som kontrollpopulation utnyttjade vi även ägg från en avelspopulation uppfödd på ett kontrollerat foder i form i kycklingar. Vi var också intresserade av att jämföra halter och eventuella tidstrender för skilda kongener mellan falk och sillgrissla från Östersjön. Någon liknande analys har inte genomförts tidigare.

Material och metoder

Ägg från boplatser för pilgrimsfalk har insamlats i samband med Svenska Naturskyddsföreningens inventeringsprogram och består antingen av obefruktade ägg insamlade under ruvningstid eller ägg som av skilda anledningar inte kunnat kläckas (s.k. rötägg) och som har legat kvar i boet efter ruvningstiden. Pilgrimsfalken värper mellan 2-4 ägg och medelkullen består av ca 3,6 ägg. Äggen har insamlats med tillstånd av Statens Naturvårdsverk och övriga myndigheter. I samband med faunavårdsinsatser i sydvästra Sverige har också ett antal falkpar utnyttjats för s.k. framtvängad omläggning (double-clutching). Metoden innebär att den första äggkullen insamlas för maskinell ruvning medan falkarna lägger en andra äggkull, som de antingen själva får ruva ut eller som utbyts mot de framkläckta ungarna i första-kullen. Den här metoden är effektiv eftersom man kan öka kullstorleken och antalet framkläckta ungar och denna metod nyttjades framförallt under 1970- och 1980-talen då pilgrimsfalken var akut hotad i södra Sverige. Äggen var då så skalförtunnade att de inte tålde en normal ruvningsprocess utan enda sättet att rädda äggen var att lägga dem i maskin, där de inte utsattes för tryck från den ruvande honan och där temperatur och fuktighet kunde regleras för att optimera embryoutvecklingen. Metoden har också varit lämplig för att avgifta falkhonor med höga halter av klorerade kolväten. Den andra äggkullen har i regel haft lägre gifthalter och därmed bättre kläckbarhet. Ett antal okläckta maskinägg har också kunnat utnyttjas för analys.

Innehållet i de okläckta äggen (både vita och gula, ibland med små embryon) har blåsts ut i mörka glasburkar och förvarats djupfrysta i enlighet med standard för miljöprovstagning av ägg.

De flesta äggen som analyserats från södra Sverige (se karta) och från den burhållna stammen är i huvudsak färska obefruktade ägg, medan äggen från norra Sverige har insamlats som rötägg efter avslutad ruvning. Dessa ägg skulle kunna utgöra en felkälla om det var så att de innehöll högre halter av miljögifter än de kläckta äggen. I en tidigare studie där man jämförde halter av klorerade kolväten både inom äggkullen och mellan äggkullar (skilda honor) fann man låg inom-kullsvariation (Lindberg 1983). Vi bedömer därför att de halter vi finner i ett ägg från en kull inte är biased utan representerar honan det aktuella häckningsåret.

I ett fall analyserade vi ett ägg respektive från en första och andra kull värpta samma år (hona A, prov nr iom026, iom029). Som tidigare nämnts innehåller ägg från andrakullarna i regel lägre halter av klorerade kolväten (Lindberg et al. 1983). När vi har analyserat två eller tre ägg från samma hona men insamlade under olika år (maximum 4-års intervall) så har vid beräkningarna ett medelvärde använts.

Från sydvästra Sverige (Malmöhus län, Halland och Västra Götalands län) har totalt 24 ägg (insamlade mellan 1992-1999) från 17 olika honor analyserats. De flesta av dessa honor är färgringmärkta och ålder och ursprung är kända.

Från norra Sverige (Norrbottens län) har 18 ägg från 18 skilda honor insamlade mellan 1991-1999 analyserats. Ett ägg har insamlats från respektive 1996 och 1999 från samma revir och boplats men dessa ägg representerar två skilda honor, eftersom det skedde ett utbyte av honor i reviret under dessa år. De flesta häckande honorna i norra Sverige var inte ringmärkta och vi har därför ingen kunskap om deras ålder.

Figur 2. Lokaler för analyserade ägg av pilgrimsfalk 1991-1999.



Från en burhållen populationen på Fågelcentralen utanför Göteborg analyserades 10 ägg från åren 1987-1999 representerande 8 honor. Alla dessa honor, utom en (nr 377) har kläckts i fångenskap eller var insamlade som boungar från vilda bon och därefter uppfödda i fångenskap på en kontrollerad diet bestående av främst 3-veckors och daggamla kycklingar.

Honan nr 377 hittades vingskadad som en adult fågel i norra Sverige försommaren 1994 och överfördes till avelsprogrammet samma år. Ett av hennes ägg från respektive 1998 och 1999 analyserades.

Halterna anges i ng/g på fettvikts- och färskviktsbasis.

Kemikalier

Lösningsmedlen som användes var aceton (SupraSolv, Merck), n-hexan (LiChrosolv, Merck), 2,2,4-trimetylpentan (HPLC kvalitet, Lab-Scan Ltd.) och dietyl eter (HPLC kvalitet, Lab-Scan Ltd.). Kemikalier som användes var

svavelsyra (98%, BDH), natrium klorid (Analytical grade, Merck) och fosforsyra (Analytical grade, Merck). Millipore-vatten användes utan att behöva rena den mer. BDE-47, -99, -100, -153, -154, -183 kvantifierades mot enskilda kongeners av respektive ämne. Dekabromdifenyleter (DOW FR-300BA, Dow Chemicals, Midland, MI, USA), en teknisk DeBDE blandning som innehåller främst BDE 209 användes som standard för kvantitering av BDE209. En teknisk blandning av HBCD (Michigan Chemical, St. Louis, MI, USA) användes för kvantitering av HBCD. Dechlorane (Hooker Chemical Corp.) användes som internstandard.

Extraktion och upprening

Äggproven homogeniserades och extraherades i en blandning av aceton/hexan och sedan en blandning av hexan och dietyler enligt Jansson et al. (1991). Organiska faser tvättades med en natriumklorid/fosforsyrabuffer. Lösningssmedlen dunstades av och fettet vägdes. Fettet löstes sedan i trimetylpentan och blandades med svavelsyra för att förstöra fett.

Analys

Proverna analyserades sedan med en gaskromatograf kopplad till en masspektrometer. För analys av Te-HpBDE användes en 40 meter DB5MS (metyl+5% fenyl) kapillärkolonn. För analys av BDE-209 och HBCD användes en 12,5 meter DB5MS (metyl+5% fenyl) kapillärkolonn.

Gaskromatografen var kopplad till en VG Trio-1000 masspektrometer som kördes i kemiskjoniseringsmoden, som mäter de negativa joner som formas (MS-ECNI). Jonkällans temperatur hölls vid 200 C (220 C för BDE-209) och elektronenergin var 70 eV. Ammoniak användes som reaktionsgas. Massfragment som övervakades för kvantitativ analys var m/z -79 och -81 för PBDE och HBCD och -237 och -239 för dekloran.

Återvinning och kvalitetssäkring

Tidigare studier där fiskprover har spikats med kända mängder av BDE-47, -99, -100 och -209, extraherats och analyserats har visat bra återvinning av dessa (Sellström et al. 1998). Blankprover körs rutinmässigt tillsammans med proverna som kvalitetskontroll.

Laboratoriet har nyligen deltagit i den första utvärderingen och jämförande studien mellan laboratorier för analys av BDE-47, -99, -100 och -209 i biologiska prover och sediment med gott resultat.

Statistiska metoder

Halter för enskilda ägg jämfördes med insamlingsår och för södra Sverige även med ålder på honan. Materialet testades med Rank Spearman Correlation Test. Vid jämförelser mellan populationer användes en icke-parametrisk test (Mann-Whitney U-test) (Siegel & Castellan 1988).

Resultat

Avelspopulationen

I *tabell 3* anges koncentrationerna i ägg från de enskilda burhållna falkhonorna insamlade under perioden 1987-1999 av följande PBDE-kongener: BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 samt BB-153. Materialet är för begränsat för att det skall kunna gå att utläsa någon tidstrend i ökning eller minskning av PBDE. Fyra slumpvist uttagna ägg har analyserats på förekomst av den högbromerade kongenen BDE-209 samt HBCD och i samtliga ägg återfanns dessa ämnen.

En av honorna, nr 377, avviker markant från de övriga burhållna honorna genom att ha betydligt högre värden av framförallt BDE-153 men även högre halter av BDE-99, BDE-154, BDE-183. En möjlig förklaring till detta är att honan ursprungligen var vild men inkom som skadad fågel till avelsprojektet sommaren 1994. Hon kan då ha varit högbelastad i likhet med övriga vilda honor (se *tabell 4* och *5*). Hennes halter kan successivt ha minskat men ännu efter fyra år i fångenskap med kontrollerat foder hade hon högre halter än de övriga burfalkarna. Detta tyder på en långsam utsöndring av dessa ämnen. Ett ägg analyserades från respektive 1998 och 1999, varav den senast värpta ägget hade lägre halter av samtliga PBDE-kongener jämfört med året innan. Vid de fortsatta beräkningarna har ett medelvärde för de två äggen använts vid framräkandet av de aritmetiska och geometriska medelvärdena för samtliga avelshonor. På liknande sätt har vi behandlat två äggprover insamlade från olika år från samma hona.

Det aritmetiska medelvärdet för burfalkarna visas i *tabell 6* och var på fettviktsbasis 2,7 ng/g för BDE-99, 2,8 ng/g för BDE-100, 36 ng/g för BDE-153, 4,6 ng/g för BDE-154, 12 ng/g för BDE-183 och BB-153, 4 ng/g. Medelvärdet för BDE-209 var <8 ng/g och för HBCD <6,5 ng/g.

Sydliga populationen

Resultatet från den sydliga pilgrimsfalkpopulationen visas i *tabell 4*. Flera falkhonor har provtagits under flera år. Det finns ingen signifikant tidstrend i hela materialet och undersöker man de enskilda honorna finner man en något motsägelsefull bild.

Från fem boplatser har ägg från samma hona analyserats från skilda år. Ägg analyserade från samma hona (A, iom059, iom026, iom029) från respektive 1995 och 1999 visar på ökande halter för sex kongener och minskande för en (BDE-47).

Samma trend finner man för honan B (iom057, iom064, iom066), där ett ägg har analyserats från 1992, 1993 och 1995. Fyra kongener har ökat medan tre är oförändrade. För honan E ökar koncentrationerna mellan 1993 till 1996 för 5 kongener medan de minskar för två. Ägg från honan C (1992-94) och honan D

(1993-95) uppvisar minskande halter för samtliga kongener. Materialet är begränsat och det är därför svårt bedöma om det sker en ackumulering med ålder. Ackumuleringen är också beroende av intag som kan variera med födoalet och exkretionshastigheten som bl.a. kan påverkas av antal värpta ägg. Inget statistiskt samband har kunnat ses mellan honornas ålder (mellan 2-12 år) och koncentrationerna. Ett medelvärde för de enskilda honornas alla ägg har då använts i de övriga beräkningarna.

Från honan A (iom026, iom029) har vi analyserat ett ägg från en första och andrakull värpt 1999 och samtliga kongener uppvisar lägre koncentrationer i den andra äggkullen. (*tabell 4*), något som tidigare även påvisats när det gäller klorerade kolväten.

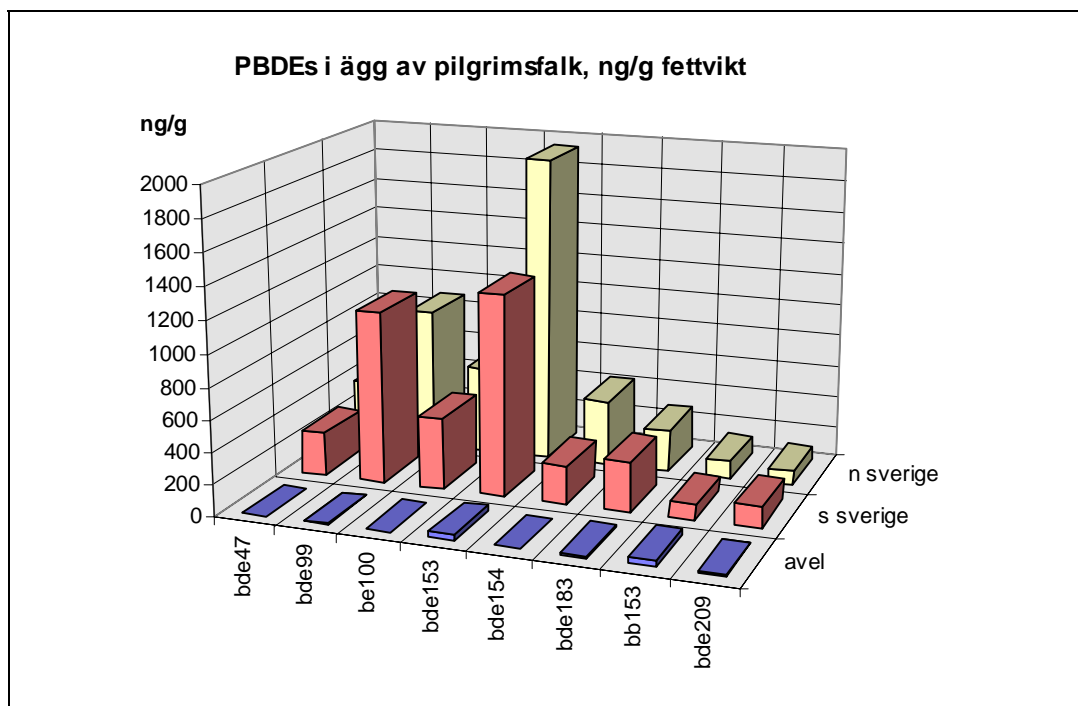
Koncentrationen av BDE-47 varierar från 15 ng/g till 1600 ng/ och aritmetiska medelvärdet på 269 ng/g är ca 375 gånger högre (ratio 1:374) än koncentrationen i buräggen (*tabell 6*). För BDE-99 är variationen mellan 140 till 8000 ng/g och medelvärdet 1088 ng/g är ca 400 ggr högre (ratio 1:403) än i avelsåggen. De övriga kongenerna har följande medelvärden och förhållande till avelsåggen : BDE-100 = 448 ng/g (ratio 1:160), BDE-153 = 1259 ng/g (ratio 1:35), BDE -154 = 243 ng/g (ratio 1:53), BDE-183 = 310 ng/g (ratio 1:26), BB-153 = 99 ng/g (ratio 1:3). BB-153 är 2,2,,4,4,,5,5,-hexabrombifenyl.

Nio ägg analyserades på BDE-209 med en koncentration varierande mellan 28-430 ng/g.

Några av falkhonorna har under en följd av år haft ett dåligt häckningsresultat (äggen kläcks ej eller krossas under ruvningen) men vi finner inga samband mellan höga koncentrationer och häckningsframgång. Materialet är dock begränsat och vi vet inte hur bromerade flamskyddsmedel påverkar embryoutvecklingen. Äggen har inte heller analyserats på sitt innehåll av klorerade kolväten och PCB.

Ägg insamlade från vilda falkar i sydvästra Sverige under perioden 1992-1999 uppvisar signifikant ($p > 0,001$, Mann-Whitney U-test) högre koncentrationer av samtliga ämnen än i ägg från avelsfalkarna.

Figur 3. Medelvärden (n/g fettvikt) av PBDE-kongener i ägg från tre skilda falkpopulationer.



Norra populationen

Resultat från den norra populationen visas i *tabell 4*. Medelvärdet för BDE-47 är 362 ng/g med en variation mellan 22 till 3800 ng/g, för BDE-99 är medelvärdet 864 (variation 110-9200) ng/g, för BDE-100 536 ng/g (77-5200), för BDE-153 1904 ng/g (500-16000), BDE-154 405 ng/g (50-4400), BDE-183 267 ng/g (56-700), BB-153 114 ng/g (27-370) .

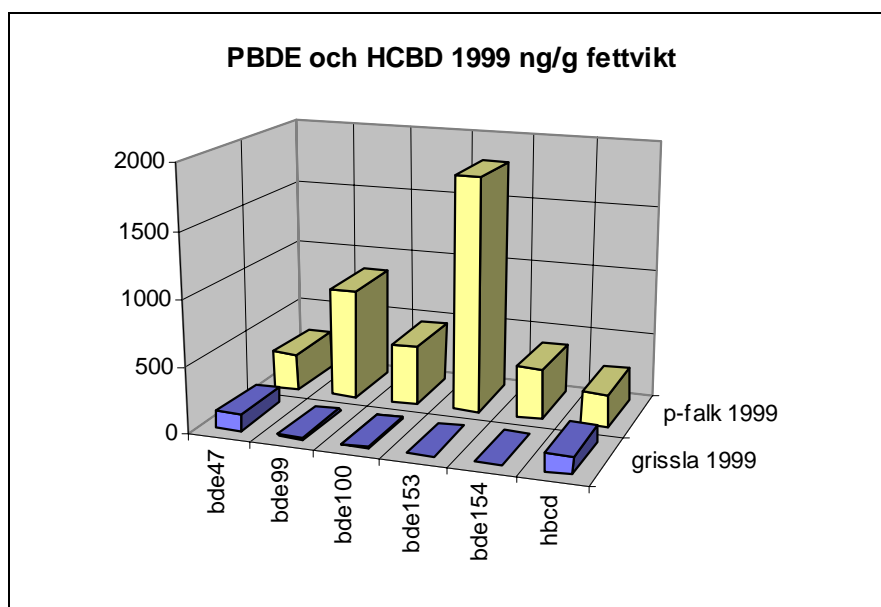
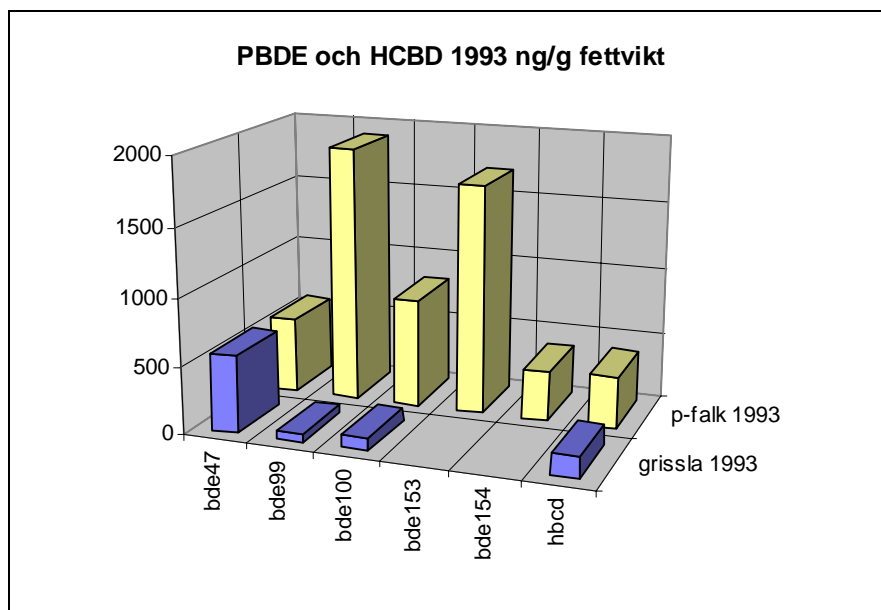
Variationen mellan äggen är som synes stor och de högsta halterna återfinns i prov iom051 från 1994 och från iom039 från 1999. I det senare ägget återfanns t.ex en koncentration av BDE-153 på 16 000 ng/g, den högsta uppmätta halten bland samtliga analyserade ägg. Innehåller ett ägg höga halter av en kongen uppvisar de övriga kongenerna också höga koncentrationer. Något samband återfinns inte heller här mellan höga halter och dåligt häckningsresultat. Någon tidstrend finns inte heller i detta material. Vi har inte kunnat göra en korrelation mellan halter och ålder då vi saknar data om honornas ålder.

Sju ägg har analyserats på förekomst av BDE-209 och HBCD och uppvisade en medelkoncentration av 92 ng/g respektive 168 ng/g.

Halterna skiljer sig inte statistiskt mellan de nordliga respektive sydliga falkarna ($p < 0,001$) utom för BDE-99 där något högre halter ($p = 0,02$) uppmätts i äggen från sydvästra Sverige. Koncentrationerna i ägg insamlade perioden 1991-99 från norra Sverige innehåller liksom äggen från sydvästra Sverige signifikant högre halter än de burhållna äggen.

I *tabell 7* och *figur 4* jämförs koncentrationerna av PBDE och HBCD i vilda falkägg med ägg av sillgrissla insamlade från Stora Karlsö på Gotland under 1993 och 1999. Koncentrationen av BDE-47 är ungefär lika medan halterna av BDE-99, -100, -153 och -154 är mycket högre i falkäggen. Vid jämförelsen har ett antal ägg från både den nordliga och sydliga falkpopulationen använts.

Figur 4. Halter av PBDE och HBCD (ng/g fettvikt) i ägg av sillgrissla från Stora Karlsö, Gotland och i ägg från vilda pilgrimsfalkar 1993 och 1999. BDE-153 och BDE-154 ej analyserade för grissla 1993.



Mönstret skiljer sig från sillgrisseläggen (Sellström et al. 1999) på så sätt att falkarna innehåller betydligt högre grad av högbromerade kongener jämfört

med grisslorna. Generellt sett är även halterna av lågbromerade kongener betydligt högre i falkäggen än i sillgrisslorna.

Diskussion

Samtliga analyserade falkägg innehöll rester efter bromerade flamskyddsmedel men mönstret av de olika PBDE-kongenerna skiljde sig från tidigare analyser av biologiska prover på så sätt att det fanns högre koncentrationer av högre bromerade PBDE. Vanligtvis är BDE-47 den dominerande kongeneren i den akvatiska miljön.

I 18 av 21 analyserade ägg har den högbromerade kongeneren BDE-209 återfunnits. Samtliga ägg har även analyserats för BDE-183. Detta är första gången dessa påvisas högt upp i näringsväven i den yttre miljön. Man har funnit decabromdifenyleter tidigare i människa och i en del försöksdjur (råtta och fisk) som matats med BDE-209 (Kierkegaard et al. 1999a) och i blåmusslor i Japan. Användningen av högbromerade flamskyddsmedel har ökat kraftigt under senare decennier efter upptäckten att de lågbromerade flamskyddsmedel är biotillgängliga. Ett argument som förts fram av tillverkarna av flamskyddsmedel är att molekylerna av decabromdifenyleter (BDE-209) är så stor att den inte är biotillgänglig och därmed inte kan ackumuleras i levande organismer. Som tidigare nämnts kan högbromerade ämnen dehalogeneras, d.v.s de mister efter en tid en eller flera av sina bromatomer och kan därför lättare ackumuleras i näringskedjan.

Ägg från den burhållna populationen, som föds upp på ett kontrollerat foder främst i form av tre-veckors kycklingar, innehöll signifikant lägre halter av samtliga bromerade flamskyddsmedel. En ursprungligen vild hona hade efter fyra år i bur fortfarande högre halter av PBDE än i fångenskap födda falkar, vilket tyder på en långsam utsöndring av dessa ämnen.

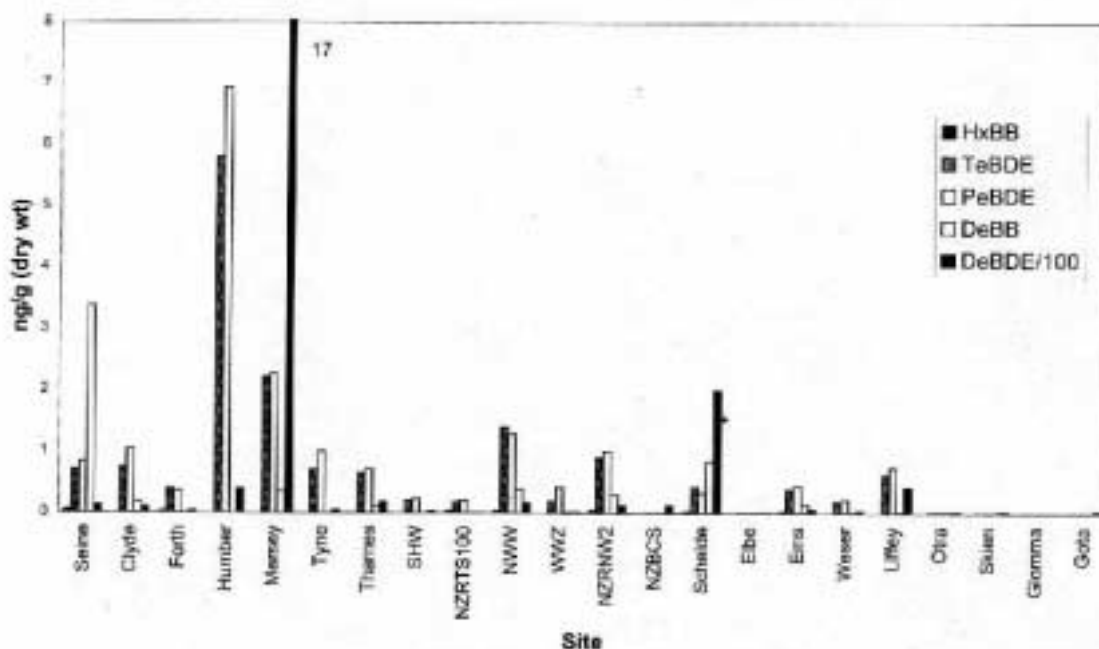
De vilda falkarna lever av ett brett spektrum av skilda fågelarter men den nordliga populationen skiljer sig under häckningstid från den södra genom att den främst lever av fåglar som tillhör den akvatiska näringskedjan (södra = terrester näringskedja). De tio vanligaste bytesdjuren under en studie på 1970-talet utgjordes antalsmässigt av brushane, enkelbeckasin, dvärgbeckasin, ljungpipare, skrattnås, gluttsnäppa, kricka, gök, småspov och tofsvipa (Lindberg 1983). Ur biomassesynpunkt var brushane, skrattnås, kricka och småspov de viktigaste. Falkarna i södra Sverige levde främst på duvor, skrattnås, stare, tofsvipa och kaja. Både pilgrimsfalken och de flesta av dess bytesdjur flyttar, rastar och övervintrar inom skilda områden både i Europa och Afrika. Vadare och ändrar söker till stor del sin föda utmed kustområden, flodmynningar, sankmarker och sjöar under flyttning och övervintring.

En analys av sediment från flodmynningar i Europa (se figur 5,6) har visat på förekomst av flera bromerade flamskyddsmedel (Kierkegaard et al., 1996; van Zeijl, 1997; Sellström et al.,1999). Höga halter av BDE -47 och -99 hittades i de två engelska floderna Humber och Mersey och i två floder i Holland. De högsta halterna av 2,2',4,4',5,5'- HxBB hittades i Seine (Frankrike) , i tre floder i Holland, Schelde i Belgien, Forth (England) och Ems (Tyskland). Koncentrationerna av DeBB var högst i sediment i Seine medan DeBDE (BDE-209) var högst i Mersey (England) följt av Schelde (Belgien) och Liffey (Irland).

Figur 5. Provtagningsområden för PBDE i flodmynningar i Europa.



Figur 6. Medelvärden (ng/g torrvt) av HxBB, DeBB, BDE-47, sum av BDE-99 och -100, och BDE-209 i sediment från flera av Europas flodmynningar (Kierkegaard et al. 1996; Sellström et al., 1999). SHW = Southampton, NZRTS100 = Nordsjön (referensområde), NWW = Rhen, WWZ = Waddens Sea, NZRNW2 = Nordwijk, Holland och NZBCS = Nordsjön, Belgien



Allchin et al. (1999) har nyligen undersökt koncentrationerna av flamskyddsmedel i sediment och fisk från flera brittiska floder och flodmynningar. Sediment insamlades både uppströms och nedströms misstänkta utsläppskällor som industrier som tillverkar PeBDE och OcBDE, flera industrier som använder PeBDE och soptippar där man misstänkte läckage av flamskyddsmedel. De högsta koncentrationerna av BDE-47, -99, PeBDE (DE-71) och OcBDE (DE-79) hittades i sediment i närheten av en tillverkningsindustri i Newton Aycliffe vid floden Skerne. De högsta koncentrationerna av DeBDE (DE-83) hittades nedströms en avloppsreningsanläggning vid floden Calder. Den generella slutsatsen av denna studie var att den huvudsakliga källan till de höga halterna av PBDE i floden Skerne och dess mynningsområde i havet var tillverkningsindustrin vid Newton Aycliffe, belägen 40 km uppströms havet. Änder, vadare och måsar som söker sin föda i estuarier kan ackumulera bromerade flamskyddsmedel via musslor, snäckor, småfisk, havsbortsmaskar m.m. Dessa fåglar kan i sin tur transferera flamskyddsmedel till häckningsområden i Fennoskandien och Arktis. Pilgrimfalkarna kan via bytesdjuren få i sig PBDE både på övervintringsplatserna liksom inom häckningsområdena.

Analyserna av sediment från Europeiska flodmynningar visade att det fanns en gradient med de högsta halterna i södra Europa och lägre halter i Skandinavien och Östersjön (Kierkegaard et al. 1996; Sellström et al., 1999). Spetsbergsgriissor från Svalbard hade lägre halter av PBDE än sillgriissor från Östersjön (Jansson et al. 1987). På samma sätt fann man att gråsälur från norra Nordsjön innehöll lägre halter av PBDE än gråsälur från Östersjön men de högsta halterna noterades bland gråsälur utmed holländska kusten. Lever från skarv insamlade i floden Rhens mynning innehöll mycket höga halter av flamskyddsmedel. Det är ganska entydigt att det finns en nord-sydlig gradient i föroreningsituationen med de lägsta halterna av PBDE i arktiska områden, på samma sätt som iakttagits för halter av PCB och DDT.

Vid en studie av kvicksilverbelastning för falkar fann man de högsta halterna hos den nordliga populationen, vilket kunde korreleras med höga halter bland bytesdjuren. Den akvatiska näringskedjan var mer belastad med kvicksilver än den terrestra (Lindberg & Odsjö 1983)
Tidigare undersökning av DDT- och PCB-halter i ägg från nordliga respektive sydliga falkar har inte visat på någon signifikant skillnad (Lindberg et al. 1985)

Koncentrationerna av PBDE i ägg från den nordliga respektive sydliga populationen skiljde sig ej signifikant åt utom i ett fall rörande BDE-99 där något högre halter uppmättes i ägg från södra Sverige. Situationen liknar den som tidigare hittats vad gäller DDT och PCB.

Det här tyder på att falkarna i både norra och södra Sverige främst exponeras för PBDE på övervintringsområden i väst och sydeuropa. Som tidigare nämnts övervintrar många av falkarna utmed kustområden och estuarier där det finns gott om rastande fågel. Falkarna från den nordliga och sydliga populationen kan under vintern delvis ha samma födoval och därmed till lika grad exponeras för PBDE.

Det finns en klar skillnad i sammansättningen av PBDE i pilgrimsfalk och sillgrissla från Östersjön. Sillgrisslorna hade högre halter av BDE-47, -99 och -100. Ett liknande mönster återfanns i fiskgjuse (Sellström et al. 1993) vilket är en reflektion av att lägre bromerade flamskyddsmedel är vanliga i fisk, vilket visar att dessa kongener har hög biotillgänglighet och bioackumulerbarhet. BDE-209 är mera svårslutligt i vatten men har som ovan beskrivits hittats i sediment. Denna kongen är sannolikt inte lika tillgänglig för upptag av fisk i den akvatiska miljön. Den har dock hittats i blåmussla och kan via musslor och snäckor bli tillgänglig för vadare och änder. BDE-209 kan spridas med luft vilket kan vara en möjlig källa till en kontaminering av den terrestra näringsväven och därmed rovfåglarna.

Vår studie av pilgrimsfalk har för första gången påvisat att BDE-209 är biotillgänglig och bioackumulerbar i vilda djur. Det betyder att högbromerade BDE finns spritt både i den terrestra och akvatiska näringskedjan. Ägg från vilda falkar innehöll signifikant högre halter av BDE-209 än ägg från den burhållna kontrollpopulationen, uppfödda på kycklingar. Det här är ytterligare en indikation på att ämnet är bioackumulerande. Bland fiskätande griissor har endast lägre bromerade kongener återfunnits vilket tyder på att levande

organismer i den terrestra miljön är mera exponerade för de högre bromerade BDE.

Långtidsundersökningar visar att halterna av PBDE ökar i naturen. Om inte denna trend bryts kommer den att leda till att belastningen i vilda djur och i människor når sådana nivåer som orsakar biologiska effekter. Vår kunskap om dessa substanser, deras källor, toxicitet och beteende i miljön är än så länge mycket begränsad, vilket gör riskbedömningen osäker. PBDE är ett miljöproblem på grund av deras persistens, lipofilitet och bioackumulerbarhet. Detta gör att vi kan stå inför ett nytt miljöhot i likhet med vad som tidigare skedde med PCB (de Wit 2000).

Slutord

Den här studien har genomförts inom Svenska Naturskyddsföreningens Projekt Pilgrimsfalk och Bra Miljöval tillsammans med TCO-Utveckling AB. Undersökningen har lagts upp i samråd med Eva Eiderström, Johan Kling, SNF, samt Jan Rudling och Helena Ahlberg på TCO-Utveckling AB.

Referenser

Allchin, C.R., Law, R.J. and Morris, S. (1999) Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environ. Poll.* 105: 197-207.

Anderson, D.W. & Hickey, J.J. 1970. Oological data on egg and breeding characteristics of Brown Pelicans. *Wilson Bulletin*, 82,14-28.

Arias, P. (1992) Brominated diphenyloxides as flame retardants: Bromine based chemicals. Consultant report to the OECD, Paris. Cited in: Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers. KEMI Report 9/94 (Swedish National Chemicals Inspectorate), 1994.

Bahn, A., Bialik, O., Oler, J., Houten, L. and Landau, E. (1980) Health assessment of occupational exposure to polybrominated biphenyl (PB) and polybrominated biphenyloxide (PBBO). Washington, D.C., Office of Pesticides and Toxic Substances. US EPA. Report ISS EPA 560/6-80-001; NTIS no. PB81-159675.

Bergman, Å. 1989. Brominated flame retardents in a global environmental perspective. Proceedings, Workshop on brominated aromatic flame retardants. Swedish National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden, 24-26 October, 1989, 13-23.

Bernes, C. 1998. Organiska miljögifter, ett svenskt perspektiv på ett internationellt problem. Monitor 16, Naturvårdsverket

- Blus, L.J., Belisle, A. & Prouty, R.M. 1974. Relations of the Brown Pelican to certain environmental pollutants. *Pesticides Monitoring Journal*, 7,181-194.
- Blus, L.J., Neely, B.S. Jr., Lamont, T.G. & Mulhern, B. 1977. Residues of organochlorines and heavy metals in tissues and eggs of Brown Pelicans,, 1969-73. *Pesticides Monitoring Journal*, 11,40-53.
- Burreau, S., Axelman, J., Broman, D. and Jakobsson, E. 1997. Dietary uptake in pike (*Esox lucius*) of some polychlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers administered in natural diet. *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 2508-2513.
- Cade, T.J., White, C.M., & Haugh, J.R. 1968. Peregrine and pesticides in Alaska. *Condor* 70,170-178.
- Cade, T.J., Lincer, J.L., White, C.M., Roseneau, D.G. & Swartz, L.G. 1971. DDE residues and eggshell changes in Alaskan falcons and hawks. *Science*, N.Y., 172,955-957.
- Cade, T.J. 1988. The Breeding of Peregrines and Other Falcons in Captivity: An Historical Summary. In *Peregrine Falcon Populations: their management and recovery*. 599-610. Cade, T.J. Enderson, J.H., Thelander, C.G., White, C.M. (Eds.) Idaho:Boise.
- Cade, T.J. 2000. Progress in translocation of Diurnal Raptors. 343-372. In *Raptors at Risk*, eds, Chancellor, R.D. & B.-U. Meyburg, WWGBP/Hancock House
- Cooke, A.S. 1975. Pesticides and eggshell formation. *Symposia of the Zoological Society of London*, 35:339-361.
- Cramer, P.H., Ayling, R.E., Thornburg, K.R., Stanley, J.S., Remmers, J.C., Breen, J.J. and Schwemberger, J. (1990) Evaluation of an analytical method for the determination of polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/PBDF) in human adipose tissue. *Chemosphere* 20: 821-827.
- Darnerud, P.O. and Sinjari, T. (1996) Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) on thyroxine and TSH blood levels in rats and mice. *Organohalogen Compounds* 29: 316-319.
- Darnerud, P.O. and Thuvander, A. (1998) Studies on immunological effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and polychlorinated biphenyls (PCB) exposure in rats and mice. *Organohalogen Compounds* 35: 415-418.
- de Boer, J. (1995) Analysis and biomonitoring of complex mixtures of persistent halogenated micro-contaminants. Ph.D. dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, the Netherlands.
- De Poortere, M. (2000) Brominated Flame Retardants. Presentation, Swedish Society of Toxicology Workshop, Stockholm, 17 February 2000.

de Wit, C. 1999 Brominated flame retardants in the environment - an overview. *Organohalogen Compounds* 40. pp 329-332.

de Wit, C. 2000. Brominated Flame Retardants. Report 5065, Swedish Environmental Protection Agency. pp 1-94.

E.D. OECD, Selected brominated flame retardants, Risk reduction monograph 3, pp. Paris, France (1994).

Enderson, J.H., Craig, G.R., Burnham, W.A., & Berger, D.D. 1982. Eggshell Thinning and organochlorine Residues in Rocky Mountain Peregrines *Falco peregrinus* and Their Prey. *Can.Field.Nat.* 96,255-264

Eriksson, P., Jakobsson, E. and Fredriksson, A. (1998) Developmental neurotoxicity of brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers and tetrabromo-bis-phenol A. *Organohalogen Compounds* 35: 375-377.

Furness, R. & Greenwood, J.J.D. 1993. Birds as Monitors of Environmental Change. Chapman & Hall, London.

Great Lakes Chemical Corp. (undated b) Toxicity data of decabromodiphenyloxyde. Unpublished report of Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette, Indiana.

Hagenmaier, H., She, J., Benz, T., Dawidowsky, N., Dusterhöft, L. and Lindig, C. (1992) Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers. *Chemosphere* 25: 1457-1462.

Hallgren, S. and Darnerud, P.O. (1998) Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorinated paraffins (CPs) on thyroid hormone levels and enzyme activities in rats. *Organohalogen Compounds* 35: 391-394.

Hanberg, A., Ståhlberg, M., Georgellis, A., de Wit, C., Ahlborg, U.G. (1991) Swedish Dioxin Survey: Evaluation of the H-4-II E bioassay for screening environmental samples for dioxin-like activity. *Pharmacol. Toxicol.* 69: 442-449.

Hedelmalm, P., Carlsson, P. and Palm, V. (1995) A survey of the contents of material and hazardous substances in electric and electronic products. *TemaNord* 1995: 554, Nordic Council of Ministers, Copenhagen.

Hickey, J.J. 1969. Peregrine Falcon populations, Their Biology and decline. Univ. Wisconsin.Press. Madison and London.

Jansson, B., Andersson, R., Asplund, L., Bergman, Å., Litzén, K., Nylund, K., Reutergårdh, L., Sellström, U., Uvemo, U-B., Wahlberg, C. and Wideqvist, U. (1991) Multiresidue method for the gas-chromatographic analysis of some

polychlorinated and polybrominated pollutants in biological samples. *Fresenius J. Anal. Chem* 340: 439-445.

Jansson, B. Andersson R., Asplund L., Litze'n K., Nylund K., Sellström U., Uvemo U.B., Wahlberg C., Wideqvist U., Odsjö T., Olsson M. (1993) Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment. *Environmental Toxicol. Chem.* 12: 1163-1174.

Johnels, A.G. & Westermark, T. 1969. Mercury contamination of the environment in Sweden. In *Chemical Fallout. Current research on persistent pesticides*, ed. by M.W. Miller & G.G. Berg, 221-41- Springfield, Charles C.Thomas.

Johnstone, R.M. Court, G.S., Fesser. C.F., Bradley, D.M., Oloiphant, L.W. & MacNeil, J.D. 1996. Long-term trends and sources of organochlorine contamination in Canadian Tundra Peregrine Falcons, *Falco peregrinus tundrius*. *Environmental Pollution*, 93,2,109-120.

Kemikalieinspektionen, Flamskyddsmedelsprojektet, Slutrapport (in Swedish), National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden, Rapport 16, 1995

KEMI 1994a. The flame retardant project - A survey of brominated alternatives to brominated diphenylethers. PM 3/94. National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden.

KEMI (1995) Flamskyddsmedelsprojektet, Slutrapport (in Swedish), Report 16/95, National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden.

KEMI (1999) National Chemicals Inspectorate, The Products Register, Solna, Sweden (1999)

Kierkegaard, A., Sellström, U. Wideqvist, U., Bergander, L., Winberg, A. and Alsberg, T. 1996. Analytical results regarding chlorinated paraffins (CPs) and brominated flame retardants (BFRs) within the DIFFCHEM project, reference number RIKZ/IT-95.151X. Final report.

Kierkegaard, A., Balk, L. Tjärnlund, U. de Wit, C.A. and Jansson, B. 1999a. Dietary uptake and effects of decabromodiphenyl ether in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Sci. Technol.* 33:1613-1617.

Kierkegaard, A., Sellström, U., Bignert, A., Olsson, M., Asplund, L., Jansson, B. and de Wit, C. (1999b) Temporal trends of a polybrominated diphenyl ether (PBDE), a methoxylated PBDE and hexabromocyclododecane (HBCD) in Swedish biota. *Organohalogen Compounds*, Extended abstract, Dioxin 99', Sept. 12-17, 1999, Venice.

Lindberg, P. 1983. Captive breeding and a programme for reintroduction of the Peregrine Falcon *Falco peregrinus* in Fennoscandia. *Proc. Third Nordic Congr. Ornithol 1981*. pp 65-78. Köpenhamn.

Lindberg, P. 1983. Relations between the diet of Fennoscandian Peregrines *Falco peregrinus* and organochlorines and mercury in their eggs and feathers, with a comparison to the Gyrfalcons *Falco rusticolus*. Doct. diss. dept of Zoology, Univ of Göteborg.

Lindberg, P. 1983. Food choice, hunting success and energy expenditure of Peregrines *Falco peregrinus* during the breeding season in Sweden, with comparative data on food choice of Gyrfalcons *Falco rusticolus* In: Doct.diss,cf. above

Lindberg, P., Odsjö, T. & Reutergårdh, L. 1983. Residue levels of organochlorines and mercury in eggs of Peregrine falcons *Falco peregrinus* Tunst. in Fennoscandia in relation to breeding success. In: Doct diss , cf. above.

Lindberg, P & Odsjö, T. 1983. Merury Levels in feathers of Peregrine Falcon *Falco peregrinus* Compared with Total Mercury Content in Some of its prey Species in Sweden. *Environmental Pollution*, Series B, 5. 297-318

Lindberg, P. 1985a. Population status, pesticide impact and conservation efforts for the Peregrine *Falco peregrinus* in Sweden, with some comparative data from Norway and Finland. In World Conference on Birds of Prey. Report of Proceedings, Thessaloniki 1982. *ICBP Techn. Publ.* 5:343-351

Lindberg, P. 1985b. Colour-ringing of Fennoscandian Peregrines. In: World Conference on Birds of Prey. report of Proceedings, Thessaloniki 1982. *ICBP Techn Publ.* 5:395-399

Lindberg, P, Odsjö,T. & Reutergårdh, L. 1985. Residue Levels of Polychlorobiphenyls, DDT, and Mercury in Bird species Commonly Preyed Upon by the Peregrine Falcon (*Falco peregrinus* Tunst) in Sweden. *Arch. Environ.Contam. Toxicol.* 14:203-212

Lindberg, P. 1988. Reintroducing the Peregrine Falcon in Sweden. In Peregrine Falcon Populations: their management and recovery. 619-628. Cade, T.J. Enderson, J.H., Thelander, C.G., White, C.M. (Eds.) Idaho:Boise.

Lindberg, P, Schei, P.J., Wikman, M. 1988. The Peregrine Falcon in Fennoscandia. In Peregrine Falcon Populations: their management and recovery. 159-172. Cade, T.J. Enderson, J.H., Thelander, C.G., White, C.M. (Eds.) Idaho:Boise.

Luross, J.M., Alae, M., Sergeant, D.B., Whittle, D.M. och Solomon, K.R., 2000, *Organohalogen Comp.* 47, 73-76.

Marsh, G., Bergman, Å., Bladh, L-G., Gillner, M. and Jakobsson, E. (1998) Synthesis of *p*-hydroxybromodiphenyl ethers and binding to the thyroid receptor. *Organohalogen Compounds* 37: 305-308.

Meerts, I.A.T.M., Luijks, Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, Å. and Brouwer, A. (1998a) Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) as Ah-receptor agonist and antagonists. *Organohalogen Compounds* 37: 147-150.

Meerts, I.A.T.M., Marsh, G., van Leeuwen-Bol, I., Luijks, E.A.C., Jakobsson, E., Bergman, X. and Brouwer, A. (1998b) Interaction of polybrominated diphenyl ether metabolites (PBDE-OH) with human transthyretin *in vitro*. *Organohalogen Compounds* 37: 309-312.

Newton, I. 1979. Population Ecology of Raptors. T.&A.D.Poyser. Berkhamsted.

Newton, I. 1988. Changes in the Status of the Peregrine Falcon in Europe: an overview pp. 227-234 in Peregrine Falcon Populations. Their management and recovery, Ed. T.J.Cade, J.H. Enderson, C.G. Thelander & C.M. White. The Peregrine Fund, Inc. Boise, Idaho.

Noreń, K. and Meironyte, D. (2000) Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years. *Chemosphere* 40: 1111-1123.

Norrgrén, L., Andersson, T. and Björk, M. (1993) Liver morphology and cytochrome P450 activity in fry of rainbow trout after microinjection of lipid-soluble xenobiotics in the yolk-sac embryos. *Aquatic Tox.* 26: 307-316.

Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzeń, K. and Sellström, U. (1992) Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 24: 1721-1730.

Odsjö, T. & Lindberg, P. 1977. Reduction of eggshell thickness of Peregrine in Sweden. - In : Lindberg, P. (Ed). Pilgrimsfalk. Report from a Peregrine Conference held at Grimsö Wildlife Research Station, Sweden, 1-2 April 1977. *Swedish Society for the Conservation of Nature*. Stockholm. pp 59-60.

Patterson et al., 2000, *Organohalogen Comp.* 47, 45

Peakall, D.B. 1970. p,p'-DDT:Effect on calcium metabolism and concentration of estradiol in the blood. *Science*, N.Y.,168:592-594.

Peakall, D.B. & Kiff, L.F. 1979. Eggshell Thinning and DDE residue levels among Peregrine Falcons *Falco peregrinus*: A Global Perspective. *Ibis*, 121:200-204.

Porter, R.D. & Wiemeyer, S.N. 1969. Dieldrin and DDT:Effects on Sparrow Hawk, eggshells and reproduction. *Science*, N.Y., 165, 199-200

Ratcliffe, D.A. 1967. Decrease in eggshell weight in certain birds of prey. *Nature* 215: 208-210, London

Ratcliffe, D. 1993. The Peregrine Falcon. The second edition. T&AD Poyser, London.

Saar, C. 1988. Reintroduction of the Peregrine Falcon in Germany. In Peregrine Falcon Populations: their management and recovery. 629-635. Cade, T.J. Enderson, J.H., Thelander, C.G., White, C.M. (Eds.) Idaho:Boise

Sellström, U., Söderström, G., de Wit, C., & Tysklind, M. 1998. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE). *Organohalogen Compounds* 35,447-450.

Sellström, U., Kierkegaard, A. de Wit C., & Jansson, B. 1999. Temporal Trend Studies on Polybrominated Diphenyl Ethers in Guillemot Eggs From the Baltic Sea. in Ph.D dissertation Sellström, U. 1999. Determination of Some Polybrominated Flame Retardants in Biota, Sediment and Sewage Sludge. Department of Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm, Sweden

Sellström, U. 1999. Determination of Some Polybrominated Flame Retardants in Biota, Sediment and Sewage Sludge. Ph.D. dissertation, Department of Environmental Chemistry, Stockholm University, Stockholm, Sweden

Sellström, U. Jansson, B, Kierkegaard, A. de Wit, C. Odsjö, T. and M. Olsson 1993. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish Environment, *Chemosphere* 26, 1703-1718

Sellström, U., Kierkegaard, A., Alsberg, T., Jonsson, P., Wahlberg, C. and de Wit, C. 1999. Brominated flame retardants in sediments from European estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge. *Organohalogen Compounds* 40:383-386.

Sellström, U., Kierkegaard, A., de Wit, C. and Jansson, B. (1998b) Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river. *Environ. Toxicol. Chem.* 17: 1065-1072.

Siegel, S & Castellan, N.J. 1988. Nonparametric Statistics for the Behavioural Sciences, McGraw-Hill, New York.

Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E. and Bergman, Å. (1999a) Flame retardant exposure - Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in blood from Swedish workers. *Environ. Health Persp.* 107: 643-648.

Stanley, J.S., Cramer, P.H., Thornburg, K.R., Remmers, J.C., Breen, J.J. and Schwemberger, J. (1991) Mass spectral confirmation of chlorinated and brominated diphenylethers in human adipose tissues. *Chemosphere* 23: 1185-1195.

Stern, G.A. och Ikonomou, M.G., 2000, *Organohalogen Comp.* 47, 81-84.

- Stickel, L.F. 1973. Pesticide residues in birds and mammals. - In : Edwards, C.A. (Ed.), Environmental pollution by pesticides. Plenum Press, London. pp 254-312
- Tjärnlund, U., Ericson, G., Örn, U., de Wit, C., Balk, L. (1998) Effects of various diphenyl ethers on rainbow trout exposed via food. *Mar. Env. Res.* 46: 107-112.
- van Zeil, H. (1997) Report of the results of the one-off survey DIFFCHEM. Oslo and Paris Commissions, report SIME 97/6/1-E.
- von Meyerinck, L., Hufnagel, B., Schmoltdt, A. and Benthe, H.F. (1990) Induction of rat liver microsomal cytochrome P-450 by pentabromo diphenyl ether Bromkal 70 and half-lives of its components in adipose tissue. *Toxicology* 61: 259-274.
- Watanabe, I. & Tatsukawa, R. 1987. Formation of brominated dibenzofurans from photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sunlight. *Bull. Environ Contam. Toxicol.* 39,953-959.
- Watanabe, I., Kawano, M., Wang, Y., Chen, Y. and Tatsukawa, R. (1992) Polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and -dibenzofurans (PBDFs) in atmospheric air in Taiwan and Japan. *Organohalogen Compounds* 9: 309-312.
- Watanabe, I., Kawano, M. and Tatsukawa, R. (1995) Polybrominated and mixed polybromo/chlorinated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in the Japanese environment. *Organohalogen Compounds* 24: 337-340.
- Westermarck, T., Odsjö, T. & Johnels, A.G. 1975. Mercury content of bird feathers before and after Swedish ban of alkyl mercury in agriculture. *Ambio*, 4:87-92.
- WHO/IPCS, 1994. Environmental Health Criteria 152, Polybrominated Biphenyls. World Health Organization, Geneva.
- WHO/IPCS, 1994. Environmental Health Criteria 162, Brominated Diphenyl Ethers (1 Edn). World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland, ISBN 92 4 157162 4 (1994)
- Wiemeyer, S.N. & Porter, R.D. 1970. DDE thins eggshells of captive American Kestrels. *Nature*, London, 227,737-738.
- Zegers, B.N., Lewis, W.E., Boon, J.P. 2000, Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in dated sediment cores. *Organohalogen Comp.* 47, 229-232.
- Zweidinger, R.A., Cooper, S.D., Erickson, M.D., Michael, L.C., Pellizzari, E.D. (1979) Sampling and analysis for semivolatile brominated organics in ambient air. *ACS Symp. Ser.* 94: 217-231.