

Verkefnaskýrsla Rf  
13 - 04



# Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins

Desember 2004

**PAH EFNI Í REYKTUM SJÁVARAFURÐUM  
MÆLT MEÐ HPLC - UVF**

Helga Halldórsdóttir  
Guðjón Atli Auðunsson



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |       |                                                    |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------|-------------|
| Titill / Title                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |       | PAH efni í reyktum sjávarafurðum mæld með HPLC-UVF |             |
| Höfundar / Authors                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |       | Helga Halldórsdóttir, Guðjón Atli Auðunsson        |             |
| Skýrsla Rf /IFL report                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 13-04 | Útgáfudagur / Date:                                | 30.12. 2004 |
| Verknr. / project no.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1582  |                                                    |             |
| Styrktaraðilar / funding: Sjávarútvegsráðuneyti, AVS sjóður Sjávarútvegsráðuneytis, Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |       |                                                    |             |
| Ágrip á íslensku:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |       |                                                    |             |
| <p>Meginmarkmið verkefnisins var að kanna styrk PAH efna (polyaromatic hydrocarbons) í reyktum sjávarafurðum, en einnig voru efnið mæld í nokkrum kjötvörum. Ætlunin var að skoða styrk PAH efna í ljósi mismunandi reykaðferða og ólíkra sýnategunda og meta líklega inntöku Íslendinga á benzo[a]pyrene. Sett var upp og sannreynd aðferð til að mæla PAH efni, aðferðin byggist á alkalískri sápun, hreinsun á kísilsúlu og mælingu með HPLC með flúrskinsnema. Mæld voru 21 sýni sjávarfangs og 9 sýni af kjötmeti og var um að ræða vörur framleiddar fyrir markað, innlendan og/eða erlendan. Benzo[a]pyrene mældist einungis í tveimur sýnum og var þá á bilinu 1-2 µg/kg, sem er undir væntanlegu hámarksgildi ES, 5,0 µg/kg. Heildarstyrkur PAH efna var mjög breytilegur á milli sýna eða á bilinu 3 µg/kg - 1565 µg/kg. Léttasta efnið, naphthalene, var oftast í langhæstum styrk en styrkur annarra efna lækkaði mjög hratt eftir því sem að efnið urðu þyngri/stærri.</p>                                        |       |                                                    |             |
| Lykilorð á íslensku: PAH, fjölrhinga kolvatnsefni, HPLC-UVF, reyktar sjávarafurðir, reykt kjöt, benzo[a]pyrene, BaP                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |       |                                                    |             |
| Summary in English:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |       |                                                    |             |
| <p>The main goal of this project was to measure PAHs (polyaromatic hydrocarbons) concentration in Icelandic smoked seafood but few meat samples were also analysed. The purpose of this study was to screen various samples of smoked foods, hence, different smoking methods and various sample types were involved. In light of expected EU regulations concerning levels of benzo[a]pyrene in smoked foods this compound was of special interest. Samples were prepared using alkaline digestion and purification with silica and analysed using HPLC-UVF. The food samples were intended for marked, domestic and/or export, and included 21 seafoods and 9 meat products. Benzo[a]pyrene was detected in two samples at the range of 1-2µg/kg, which is below the expected EU maximum limit of 5,0µg/kg. Total PAHs concentration varied from 3µg/kg to 1565 µg/kg. Naphthalene had by far the highest concentration in all samples but concentrations of other compounds decreased with increasing molecular weight.</p> |       |                                                    |             |
| English keywords: PAHs, polyaromatic hydrocarbons, HPLC-UVF, smoked seafood, smoked meat, benzo[a]pyrene, BaP                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |       |                                                    |             |

# PAH efni í reyktum sjávarafurðum mæld með HPLC-UVF

Helga Halldórsdóttir  
Guðjón Atli Auðunsson

Rf skýrsla 13-04



Sjávarútvegsráðuneytið

AVS



HAFRANNSÓKNASTOFNUNIN

Desember 2004



## Efnisyfirlit

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Útdráttur .....                                                                                                  | 5  |
| 1. Inngangur.....                                                                                                | 7  |
| 2. Efni og aðferðir.....                                                                                         | 7  |
| 2.1 Efni og tækjabúnaður .....                                                                                   | 7  |
| 2.2 Sýni .....                                                                                                   | 9  |
| 2.2.1 Undirbúningur sýna .....                                                                                   | 9  |
| 2.3 Mælingar .....                                                                                               | 9  |
| 2.4 Gæðaeftirlit .....                                                                                           | 11 |
| 3. Niðurstöður.....                                                                                              | 11 |
| 3.1 Gæðaeftirlit.....                                                                                            | 11 |
| 3.2 Niðurstöður mælinga.....                                                                                     | 13 |
| 3.2.1 Sjávarafurðir .....                                                                                        | 13 |
| 3.2.2 Kjöt .....                                                                                                 | 13 |
| 4. Samantekt og umræða .....                                                                                     | 15 |
| 5. Þakkir.....                                                                                                   | 16 |
| 6. Heimildaskrá.....                                                                                             | 16 |
| 7. Viðaukar .....                                                                                                | 18 |
| Viðauki I. Nýjustu tillögur Evrópusambandsins varðandi hámarksgildi<br>benzo [ a ] pyrene (BaP) í matvælum. .... | 18 |
| Viðauki II. Supelco staðall.....                                                                                 | 20 |
| Viðauki III. Mæliniðurstöður fyrir Quasimeme sýni (2003/2004).....                                               | 21 |
| Viðauki IV. Styrkur einstakra PAH efna sem hlutfall af heildarstyrk .....                                        | 22 |
| Viðauki V. Styrkur PAH efna í reyktum sjávarafurðum.....                                                         | 23 |

## Myndaskrá

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| Mynd 1. Reykt ýsa og silungur .....                                    | 9  |
| Mynd 2. Kísilsúla notuð við hreinsun sýna eftir sápun og útdrátt ..... | 9  |
| Mynd 3. Krómatógram af staðalblöndu (Supelco) .....                    | 10 |
| Mynd 4. Skiltrehtar notaðar við útdrátt .....                          | 10 |
| Mynd 5. Krómatógröm af heitreyktum silungi C .....                     | 12 |
| Mynd 6. Styrkur PAH efna í reykum laxi, silungi og bleikju.....        | 13 |
| Mynd 7. Styrkur PAH efna í reykum kjötafurðum.....                     | 13 |
| Mynd 8. Fjórar fisktegundir reyktaðar með sömu hefðbundnu aðferð.....  | 15 |

## Töfluskrá

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tafla 1. Bygging 16 PAH efni (EPA).....                                           | 8  |
| Tafla 2. Sýni og upplýsingar um reykaðferðir, fitu- og vatnsinnihald.....         | 10 |
| Tafla 3. Bylgjulengdarprógramm fyrir Jasco 820-FP flúrskinsnemann. ....           | 12 |
| Tafla 4. Greiningarmörk .....                                                     | 12 |
| Tafla 5. Heimtur á viðbættum Supelco staðli (%) .....                             | 12 |
| Tafla 6. Heimtur fyrir Quasimeme sýni QPHO33BT.....                               | 13 |
| Tafla 7. Styrkur PAH efna í reykta fiskmeti og kjöti ( $\mu$ g/kg, votvigt) ..... | 14 |

## Útdráttur

Meginmarkmið verkefnisins var að kanna styrk PAH efna (*polyaromatic hydrocarbons*) í reyktum sjávarafurðum, en einnig voru efnin mæld í nokkrum kjötvörum. Ætlunin var að skoða styrk PAH-efna í ljósi mismunandi reykaðferða og ólíkra sýnategunda og meta líklega inntöku Íslendinga á benzo[a]pyrene. Sett var upp og sannreynd aðferð til að mæla PAH-efni. Aðferðin byggist á alkalískri sápun, hreinsun á kísilsúlu og mælingu með HPLC með flúrskinsnema. Mælt var 21 sýni sjávarfangs og 9 sýni af kjötmeti og var um að ræða vörur framleiddar fyrir innlendan og/eða erlendan markað. Benzo[a]pyrene mældist einungis í tveimur sýnum og var þá á bilinu 1-2 µg/kg, sem er undir væntanlegu hámarksgildi ES, 5,0 µg/kg. Heildarstyrkur PAH efna var mjög breytilegur á milli sýna eða á bilinu 3 µg/kg - 1565 µg/kg. Léttasta efnið, *naphthalene*, var oftast í langhæstum styrk en styrkur annarra efna lækkaði mjög hratt eftir því sem að efnin urðu þyngri/stærri.

Í þessari skýrslu er lögð áhersla á helstu niðurstöður en mun ítarlegri umfjöllun um aðra þætti eins og fræðilegar upplýsingar, aðferðaþróun, tæki og efni, undirbúning sýna ofl. er að finna í MS-ritgerð Helgu Halldórsdóttur sem hægt er að nálgast á Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins (Halldórsdóttir 2004).

**Verkefnið var styrkt af Sjávarútvegsráðuneyti, AVS sjóði Sjávarútvegsráðuneytis og Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins**





## 1. Inngangur

PAH (*polyaromatic hydrocarbons*) eða fjölhringa kolvatnsefni er mjög stór hópur lífrænna efna sem gerð eru úr tveimur eða fleiri aromátískum hringjum. Þau verða til við ófullkominn bruna á lífrænu efni (hitun þar sem súrefni er takmarkað). Við lægri hitastig verður myndunin hægari eins og t.d. við myndun jarðeldsneytis en við þess konar ferli myndast mun meira af PAH efnum með alifatískar keðjur. Því er hægt að segja til um uppruna PAH efnanna í ljósi samsetningar blöndunar.

Efnin geta einnig myndast við önnur náttúruleg ferli eins og skógarelda og sinubruna en aðaluppsprettur þeirra tengjast mannlegum athöfnum. Sem dæmi um slíkt má nefna ýmis konar iðnað, sorpbrennslu, útblástur bifreiða og ofanvatn mengað vegna hjólbarða, útblásturs og bundins slitlags. Þannig finnast PAH efni mjög víða í umhverfinu. Meira en 100 PAH efni hafa fundist í náttúrunni, ekki sem stök efni, heldur alltaf í blöndum. Þetta er í raun stærsti hópur þekktra krabbameinsvaldandi efna (Mottier, Parisod et al. 2000).

Rannsóknir hafa einkum beinst að efnum með 4-7 hringi vegna krabbameinsvirkni þeirra. En það eru ekki móðurefnin sjálf heldur umbrotsefni þeirra (*dihydrol epoxide*) sem eru hinir eiginlegu krabbameinsvaldar (Simko 2002). PAH efni geta einnig valdið skammtíma-eitrun en mun hærri styrk þarf til þess en þarf til myndunar krabbameins. Þetta á því aðallega við um léttari efnin þar sem þau eru í mun hærri styrk í náttúrunni en þyngri efnin. Í töflu 1 eru sýnd efnin sem skoðuð voru í þessu verkefni. Þessi 16 efni hafa verið valin af Umhverfisstofnun Bandaríkjanna (EPA) sem þau PAH efni sem ástæða sé til að fylgjast með. Þau voru valin vegna þess hve algeng þau eru í umhverfinu og vegna krabbameinsvirkni sumra þeirra. Þau sem eru merkt eru með bláum stjörnum eru grunuð um að vera meðvirk í krabbameinsmyndun en efnin merkt með rauðum stjörnum eru skilgreind sem þekktir krabbameinsvaldar af IARC (International Agency for Research on Cancer) (IARC 1987).

PAH efni hafa einnig sýnt díoxín-líka hegðun og sum eru einnig talin geta haft áhrif á hormónastarfsemi (Santodonato 1997; Eljarrat E 2003).

PAH efni geta myndast við ákveðna meðhöndlun matvæla t.d. reykingu, steikingu og

grillun. Evrópusambandið hefur sett hámarksgildi fyrir benzo[a]pyrene (BaP) í drykkjarvatni, olífu olíum og reykliki en það hefur verið í bígerð nokkuð lengi að setja hámarksgildi fyrir fleiri fæðuflokka. Þegar þetta verkefni hófst var umræða í gangi um hámarksgildi vegna reyktra matvæla og var þá uppi tillaga um að miða við 1 µg/kg. Sú tillaga sem nú liggur fyrir er hins vegar 5µg/kg hámarksstyrkur BaP fyrir reykta fisk og kjöt. Í viðauka I er tafla sem sýnir nýjustu tillögur ESB varðandi hámarksgildi BaP í ýmsum fæðutegundum, þ.m.t. reyktum fiski og kjöti.

## 2. Efni og aðferðir

### 2.1 Efni og tækjabúnaður

Við heimtuathuganir á einstökum efnum var notast við flúrljómunarmæli (Perkin Elmer Luminescence Spectrophotometer LS 50 B) en endanlegar mælingar voru gerðar með Kontron Instrument HPLC með Supelcosil LC-PAH, 5µm súlu. Flúrljómun efnanna var mæld með Jasco 820-FP flúrskinsnema þar sem hægt var að notast við mismunandi bylgjulengdarpör. KROMA 2000 hugbúnaður var notaður við gagnavinnslu.

Supelco staðal-blanda (16 efni) var notuð til þess að meta styrk efnanna. Þessi staðalblanda inniheldur hin svökölluðu EPA 16 efni valin af Umhverfisstofnun Bandaríkjanna (Environmental Protection Agency). Í töflu 1 eru þessi efni listuð og bygging þeirra sýnd. Einnig voru notaðir aðrir PAH staðlar (stök efni), viðmiðunarefni (Quasimeme), ýmis hvarfefni og lífrænir leysar. Öll þessi efni eru listuð hér að neðan:

QUASIMEME Ex 619 BT-4 PAH í kræklingi (FRS Marine Laboratory, Aberdeen).

Supelco staðal blanda:

SS EPA 610 Polynuclear Aromatic

Hydrocarbon Mix 4S-8743 inniheldur:

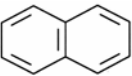
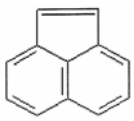
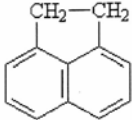
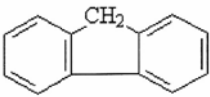
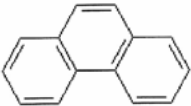
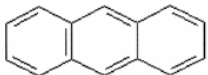
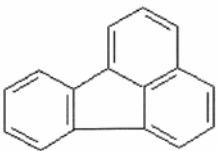
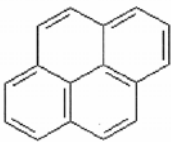
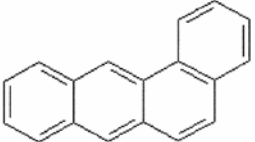
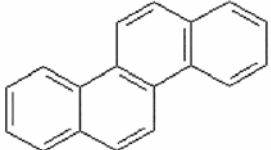
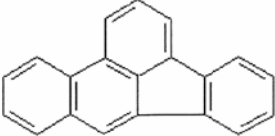
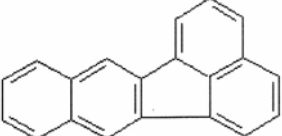
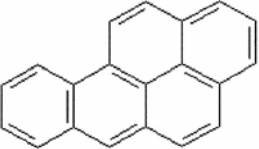
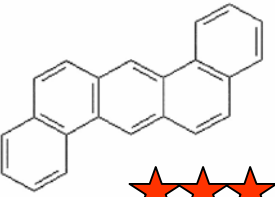
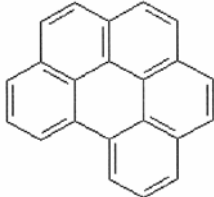
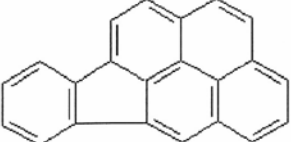
Acenaphthene, acenaphthylene, anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[g,h,i]perylene, benzo[k]fluoranthene, chrysene, dibenzo[a,h]anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, naphthalene, phenanthrene, pyrene. Styrkur efna í blöndunni er sýndur í viðauka II.

Naphthalene, purified (Mallinckrodt)

Phenanthrene, 95% (BDH laboratory reagents)

Pyrene, p.a. (Fluka)

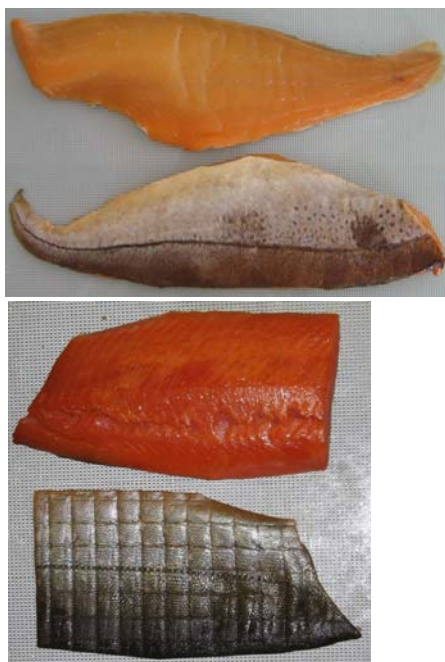
Tafla 1. Bygging 16 PAH efni (EPA)

|                                                                                     |                                                                                                                 |                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    |                                |    |
| Naphthalene                                                                         | Acenaphthylene                                                                                                  | Acenaphthene                                                                          |
|    |                                |    |
| Fluorene                                                                            | Phenanthrene                                                                                                    | Anthracene                                                                            |
|    |                                |    |
| Fluoranthene ★                                                                      | Pyrene ★                                                                                                        | Benzo[a]anthracene ★★                                                                 |
|  |                              |  |
| Chrysene ★                                                                          | Benzo[b]fluoranthene ★★                                                                                         | Benzo[k]fluoranthene ★                                                                |
|  |                              |  |
| Benzo[a]pyrene ★★★                                                                  | Dibenz[a,h]anthracene ★★★★★                                                                                     | Benzo[g,h,i]perylene ★                                                                |
|  | <p>Efni skilgreind af IARC sem</p> <p>★ meðvirkir krabbameinsvaldar</p> <p>★★ krabbameinsvaldar (IARC 1987)</p> |                                                                                       |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene ★★                                                           |                                                                                                                 |                                                                                       |

Benzo[a]anthracene, 99% (Aldrich)  
 Benzo[a]pyrene (Fluka)  
 Dibenzo[a,h]anthracene 97% (Aldrich)  
 Hexane, 95% HPLC grade (Rathburn)  
 Cyclohexane, 99,9% HPLC grade (Aldrich)  
 Methylene chloride, 99,5% (Merck)  
 Pentane, for HPLC (Rathburn)  
 Acetonitrile, HPLC grade S (Rathburn)  
 Acetone, extra pure (Rathburn)  
 Sodium sulfate (anh.) (BUFA, Ph.Eur and Merck, p.a)  
 Ascorbic acid, Ph.Eur.(BUFA)  
 Ethanol, p.a. (Merck)  
 Potassium hydroxide, p.a. (Merck)  
 Sodium Chloride, p.a. (Merck)  
 Silicagel 60, 0,063-0,200mm (70-230 mesh ASTM) extra pure for column chromatography (Merck)

## 2.2 Sýni

Níu framleiðendur sendu inn 21 sýni af fiskmeti (mynd 1). Þar var laxinn algengastur en alls voru 7 tegundir af reyktu sjávarfangi skoðaðar. Fyrir fiskmetið var reyk tíminn frá þremur tímum og upp í tvo og hálfan sólarhring. Tveir framleiðendur sendu inn 9 sýni af kjötvörum. Reyktími fyrir kjötmeti var frá 20 mín og upp í tvo sólarhringa. Aðallega var notast við tvær gerðir af brenni, þ.e. birki og beyki, en eitt silungssýni og flest hangikjötsýnin voru



Mynd 1. Reykt ýsa og silungur

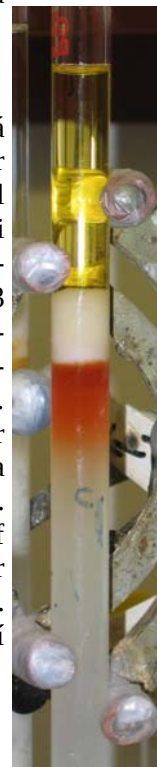
taðreykt. Sýnin voru ýmist reykt í vélstýrðum ofnum eða á hefðbundinn hátt. Við hefðbundna reykingu er kveikt undir inni í reykhusinu en framkvæmd hefðbundinnar reykingar getur verið nokkuð mismunandi á milli framleiðenda. Í hverju sýni voru 10 einingar af hverri vörutegund. Framleiðendur fengu sendar niðurstöður fyrir sínar vörur en þær eru ekki birtar undir vörumerki eða nafni framleiðenda. Í töflu 2 eru sýndar þær vörur sem mælt var í og upplýsingar um reykaðferðir, fitu- og vatnsinnihald.

### 2.2.1 Undirbúningur sýna

Hvert sýni, sem samanstóð af 10 einingum, var gert einsleitt í matvinnsluvél. Öll flök voru roðflett og reynt að hafa alla fitu með í sýninu. Mjög var vandað til þrifa á allri glervöru og áhöldum sem komu í snertingu við sýnin til að lágmarka utanaðkomandi mengun. Eftir einsleitingu voru vigtuð 5 og 10 g af hverju sýni og sett í alkalíska sápun. Eftir sápunina var lífræna fasanum safnað með 20% cyclohexane í hexane. Rúmmál lífræna fasans var síðan minnkað í 10 ml með eimingu en af því fóru 5 ml í hreinsun á virka kísilsúlu (mynd 2). Sýni var safnað af súlunni með blöndu af pentane og díklórómetane. Eftir hreinsunina var skipt um leysi (í acetonitrile) og rúmmálið minnkað niður í 1-3ml og var þá sýnið tilbúið til mælingar á HPLC tækinu.

### 2.3 Mælingar

Mælingar voru gerðar á Kontron Instrument HPLC þar sem notaður var línulegur stigull úr 50 í 100% acetonitrile í vatni en flæðihraði var 1ml/mín. Rúmmál í mælingu var 50µL. Tafla 3 sýnir hvernig mismunandi bylgjulengdarpör voru stillt fyrir ákveðin tímabil á flúrskinsnemanum. Supelco PAH staðalblanda var notuð til að meta styrk PAH efna og var alltaf notast við topphæð. Mynd 3 sýnir krómatógram af Supelco staðlinum og eru rástímar sýndir fyrir ofan hvern topp. Vatnsinnihald og fita voru mæld í öllum sýnum fyrir utan eitt.



Mynd 2. Kísilsúla notuð við hreinsun sýna eftir sápun og útdrátt

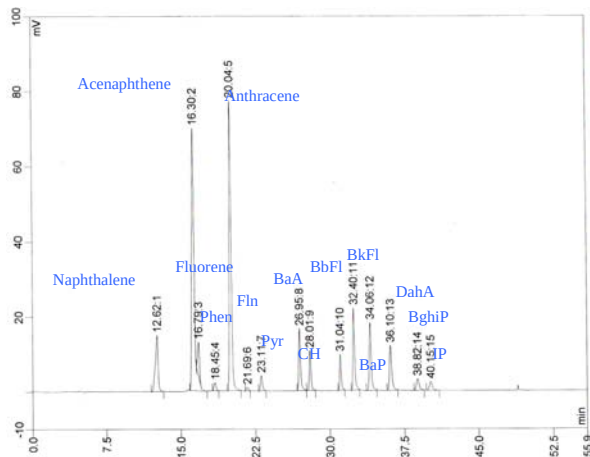
Tafla 2. Sýni og upplýsingar um reykaðferðir, fitu- og vatnsinnihald.

| Tegund                    | Brenni          | Aðferð <sup>a)</sup> | Reyktími<br>(klst) | Hitastig <sup>b)</sup> | Fita<br>(%)   | Vatn<br>(%)   |
|---------------------------|-----------------|----------------------|--------------------|------------------------|---------------|---------------|
| Lax A                     | birki           | VO                   | 3                  | K                      | 10,80         | 64,99         |
| Lax B                     | birki           | VO                   | 3                  | K                      | 13,40         | 64,49         |
| Lax C                     | birki           | HR                   | 48-60              | K                      | 14,22         | 59,69         |
| Lax D                     | beyki           | VO                   | 10 til 12          | K                      | 13,65         | 59,77         |
| Lax E1                    | beyki           | VO                   | ca. 15             | K                      | 10,05         | 58,10         |
| Lax E2                    | beyki           | VO                   | ca. 15             | K                      | 10,52         | 58,69         |
| Lax F                     | beyki           | VO                   | 12                 | K                      | 14,31         | 62,16         |
| Lax G                     | beyki           | VO                   | 12                 | K                      | 14,51         | 61,78         |
| Silungur A                | tað             | HR                   | 48                 | K                      | 19,13         | 50,82         |
| Silungur B                | beyki           | VO                   | 36                 | K                      | 21,47         | 51,96         |
| Silungur C                | beyki           | VO                   | 5                  | H                      | 16,16         | 58,43         |
| Silungur D                | birki (og lauf) | HR                   | 48-60              | K                      | 17,82         | 53,12         |
| Bleikja A <sup>c)</sup>   | birki og beyki  | HR                   | 48-60              | K                      | <sup>d)</sup> | <sup>d)</sup> |
| Bleikja B                 | beyki           | VO                   | 7                  | K                      | 11,95         | 63,40         |
| Ýsa A                     | beyki           | VO                   |                    | K                      | 0,18          | 79,51         |
| Ýsa B                     | beyki           | VO                   |                    | K                      | 0,07          | 79,68         |
| Ýsa C                     | birki og beyki  | HR                   | 48-60              | K                      | 0,12          | 77,60         |
| Karfi                     | birki og beyki  | HR                   | 48-60              | K                      | 3,24          | 73,68         |
| Sild                      | birki og beyki  | HR                   | 48-60              | K                      | 11,54         | 67,24         |
| Þorskur                   | birki og beyki  | HR                   | 48-60              | K                      | 0,15          | 79,20         |
| Þorskhrogn A              | beyki           | VO                   | 5                  | M                      | 0,96          | 64,91         |
| Þorskhrogn B              | beyki           | VO                   | 5                  | M                      | 0,67          | 69,67         |
| Pylsur A                  | beyki           | VO                   | 0,3                | H                      | 21,48         | 55,83         |
| Pylsur B                  | beyki           | VO                   | 0,23               | H                      | 23,68         | 52,84         |
| Hangiframpartur (soðinn)  | tað             | HR                   | 15-20              | K                      | 26,30         | 49,61         |
| Hangiframpartur (ósoðinn) | tað             | HR                   | 15-20              | K                      | 20,70         | 57,32         |
| Hangiálegg A              | tað             | HR                   | 15-21              | K                      | 10,71         | 64,43         |
| Hangiálegg B              | birki           | VO                   | 48-55              | K                      | 7,25          | 65,72         |
| Hangiálegg C              | tað             | HR                   | 48-56              | K                      | 21,93         | 54,98         |
| Skinka B                  | beyki           | VO                   | 0,5                | H                      | 3,43          | 72,53         |
| Skinka A                  | birki           | VO                   | 0,25               | H                      | 8,60          | 69,99         |

<sup>a)</sup> VO = vélstýrður ofn, HR = hefðbundin reykning

<sup>b)</sup> K = kaldreyking (20-30°C), H = heitreyking (55-65°C), M = millireykning (30-50°C)

<sup>c)</sup> Aðeins tvö flök <sup>d)</sup> Ekki mælt



Mynd 3. Krómatógram af staðalblöndu (Supelco)

Mynd 4. Skiltrehtar notaðar við útdrátt



Tafla 3. Bylgjulengdarprógramm fyrir Jasco 820-FP flúrskinsnemann.

| tími<br>(min) | $\lambda$ excitation<br>(nm) | $\lambda$ emission<br>(nm) | PAH<br>efni                                         |
|---------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|
| 0 - 17,5      | 280                          | 340                        | Naphthalene, Acenaphthene, Fluorene                 |
| 17,5-21,0     | 254                          | 400                        | Phenanthrene, Anthracene                            |
| 21,0-39,5     | 270                          | 400                        | Fluoranthene, Pyrene, Benzo(a)anthracene, Chrysene, |
|               |                              |                            | Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene,         |
|               |                              |                            | Benzo(a)pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene,             |
|               |                              |                            | Benzo(g,h,i)perylene, Indeno(1,2,3-cd)perylene      |
| 39,5-45,0     | 300                          | 500                        | Indeno(1,2,3-cd)perylene                            |
| 45,0-55,0     | 280                          | 340                        |                                                     |

## 2.4 Gæðaeftirlit

Fyrir hvert sýni fór mæling fram á tveimur hlutasýnum, 5 og 10g, styrkur þeirra vs. magn sýnis ásamt núll blanki gefur línu þar sem hallatalan sýnir styrk efni í sýninu ( $\mu\text{g/kg}$ ). Efnablankar voru mældir til að meta utanaðkomandi mengun. Greiningarmörk aðferðarinnar voru metin á þrenna vegu: Út frá staðalkúrfunni, STLOD; út frá noise hjá efnablanki, þ.e. á krómatógraminu, ILOD; og út frá sýnunum sjálfum, SALOD.

Í byrjun voru þeir hlutar aðferðarinnar sem lutu að sápun og hreinsun sýna prófaðir með því að taka einstaka staðla í gegnum ferlið og einnig með því að bæta þeim við í sýni. Mest var notast við rokkgjarnasta efnið *naphthalene* en einnig *phenanthrene* og *pyrene*. Heimtur fyrir þessi efni voru skoðaðar með Perkin Elmer flúrljómunarmæli en þetta er fljótleg aðferð til að meta heimtur einstakra efna en hentar síður fyrir blöndur PAH efna.

Þegar kom að mælingu sýna á HPLC tækinu var staðli bætt út í nokkur sýni og tekið í gegnum allt ferlið á sama hátt og sýnin. Viðbætur voru settar í fjórar gerðir af sýnum, heitreyktan silung, reyktan lax, reykt ársu og hangiframpart.

Auk viðbættis staðals voru notuð viðmiðunarefni til að meta árangur aðferðarinnar. Notuð voru tvö kræklingssýni frá QUASIMEME sem sér um gæðaeftirlit fyrir mælingar á mengunarefnum í vistkerfi sjávar og er stýrt frá

Fisheries Research Laboratories í Aberdeen, Skotlandi. Quasimeme sýnin eru í raun samanburðarsýni fyrir margar rannsóknastofur.

## 3. Niðurstöður

### 3.1 Gæðaeftirlit

Tafla 4 sýnir greiningarmörkin sem voru reiknuð á þrjá vegu. Hæstu gildin fyrir hvert efni voru notuð sem greiningarmörk aðferðarinnar. Þó var SALOD notað fyrir fluoranthene í stað ILOD. Greiningarmörk notuð fyrir benzo[a]pyrene,  $0,63 \mu\text{g/kg}$ , eru u.þ.b. tífalt lægri en væntanlegt hámarksgildi ES,  $5 \mu\text{g/kg}$ . Ekki reyndist unnt að mæla acenaphthylene í sýnunum sökum þess hve lítið flúrljómandi þetta efni er og greiningarmörkin há ( $400 \text{ ppb}$ ). Meðalheimtur fyrir viðbættan Supelco staðal í fjórar sýnategundir voru  $85 \pm 5\%$  og eru þær sýndar í töflu 5. Meðalheimtur voru lægstur fyrir heitreykta silunginn,  $75 \pm 4\%$  en hæstar fyrir hangiframpart,  $95 \pm 5\%$ . Aðrir hafa birt heimtur á bilinu 60-100% fyrir viðbætur í reykt sýni mælt með HPLC (Karl and Leinemann 1996; Chiu, Lin et al. 1997; Moret, Conte et al. 1999; Pagliuca, Gazzotti et al. 2003; Storelli, Stuffer et al. 2003). Mynd 5 sýnir krómatógram af heitreyktum silungi með og án viðbóta. Toppur fyrir acenaphthene hvarf oft undir mjög stóran óþekktan topp, sem kom fram á undan, og reyndist ekki unnt að meta styrk acenaphthene fyrir 7 sýni af þessu sökum. Ágætis árangur náðist fyrir Quasimeme sýnin og

Tafla 4. Greiningarmörk

| (ng/g)                   | STLOD <sup>a)</sup> | ILOD <sup>b)</sup> | SALOD <sup>c)</sup>    |
|--------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|
| Naphthalene              | 1,69                | 3,9                | 7,83(20) <sup>d)</sup> |
| Acenaphthene             | 0,62                | 0,86               | 1,97 (16)              |
| Fluorene                 | 1,84                | 1,37               | 2,51 (24)              |
| Phenanthrene             | 1,84                | 3,51               | 3,82 (25)              |
| Anthracene               | 0,37                | 0,16               | 1,09 (30)              |
| Fluoranthene             | 2,14                | 9,91               | 2,38 (26)              |
| Pyrene                   | 1,62                | 1,29               | 1,04 (21)              |
| Benzo(a)anthracene       | 0,64                | 0,48               | 0,44 (5)               |
| Chrysene                 | 0,23                | 0,77               | 0,36 (15)              |
| Benzo(b)fluoranthene     | 1,11                | 1,59               | 0,30 (8)               |
| Benzo(k)fluoranthene     | 0,51                | 0,34               | e)                     |
| Benzo(a)pyrene           | 0,63                | 0,48               | e)                     |
| Dibenzo(a,h)anthracene   | 0,66                | 1,33               | e)                     |
| Benzo(g,h,i)perylene     | 2,93                | 5,59               | 3,73 (6)               |
| Indeno(1,2,3-cd)perylene | 0,63                | 1,28               | e)                     |

Greiningarmörk reiknuð út frá <sup>a)</sup>staðalkúrfu,

<sup>b)</sup>noise í efnablanki og <sup>c)</sup>sýnum

<sup>d)</sup>Innan sviga, fjöldi sýna

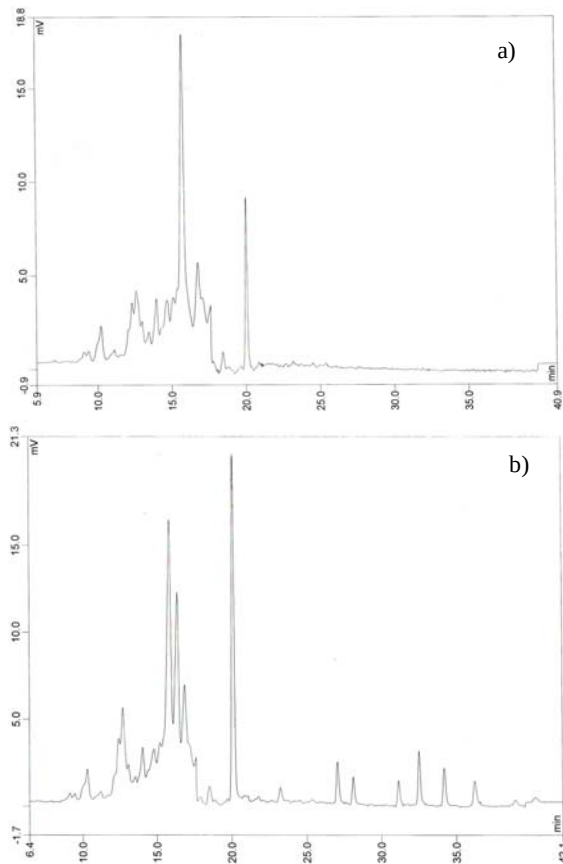
<sup>e)</sup>Ekki unnt að ákvarða

eru niðurstöður fyrir bæði sýnin sýndar í viðauka III þar sem árangur er metin út frá “Z-score”. En Z-score, sem notað er af Quasimeme, er reiknað út á eftirfarandi hátt: Z-score: (mælt gildi - sannreynt gildi)/(sannreynt gildi x 0,125). Árangur telst viðunandi ef  $|Z| < 2$ . Tafla 6 sýnir hins vegar % heimtur fyrir annað Quasimeme sýnið sem reyndust á bilinu 70-130%. Vottaður styrkur þriggja PAH efna í þessu sýni reyndist

Tafla 5. Heimtur á viðbættum Supelco staðli (%)

| Efni                   | Heitreyktur silungur C | Reyktur lax C | Reykt ýsa B | Hangiframpartur (ósodinn) |
|------------------------|------------------------|---------------|-------------|---------------------------|
| Naphthalene            | 67 ± 13                |               | 77 ± 8      | 107 ± 6                   |
| Acenaphthene           | 82 ± 2                 | 69 ± 3        | 78 ± 7      | 92 ± 5                    |
| Fluorene               |                        | 73 ± 14       | 98 ± 7      | 120 ± 3                   |
| Phenanthrene           |                        | 87 ± 19       | 107 ± 1     | 106 ± 19                  |
| Anthracene             | 87 ± 9                 | 70 ± 2        | 83 ± 9      | 107 ± 6                   |
| Fluoranthene           | 74 ± 11                | 66 ± 4        | 85 ± 9      | 92 ± 8                    |
| Pyrene                 | 97 ± 3                 | 81 ± 4        | 85 ± 7      | 95 ± 3                    |
| Benz(a)anthracene      | 88 ± 2                 | 73 ± 1        | 88 ± 6      | 88 ± 1                    |
| Chrysene               | 90 ± 1                 | 77 ± 1        | 90 ± 5      | 92 ± 2                    |
| Benzo(b)fluoranthene   | 96 ± 3                 | 123 ± 4       | 88 ± 6      | 92 ± 3                    |
| Benzo(k)fluoranthene   | 78 ± 1                 | 65 ± 3        | 85 ± 5      | 87 ± 1                    |
| Benzo(a)pyrene         | 71 ± 2                 | 69 ± 1        | 78 ± 5      | 87 ± 2                    |
| Dibenzo(a,h)anthracene | 73 ± 4                 |               | 78 ± 6      | 89 ± 3                    |
| Benzo(g,h,i)perylene   |                        | 62 ± 1        | 77 ± 8      | 86 ± 3                    |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 60 ± 3                 | 65 ± 1        | 76 ± 5      | 85 ± 4                    |

vera undir greiningarmörkum aðferðarinnar, sem og kom í ljós.



Mynd 5. Krómatógröm af heitreyktum silungi C  
a) Án viðbóta b) Með viðbætttri staðalblöndu (Supelco).

### 3.2 Niðurstöður mælinga

Niðurstöður allra mælinga eru sýndar í töflu 7. Fimmtán PAH efni voru mæld í 30 sýnum, 21 sýni af sjávarafurðum og 9 sýnum af kjötmeti. Eins og áður sagði reyndist ekki unnt að mæla acenaphthylene sökum þess hversu lítið flúrljómandi það er. Í þessari töflu kemur fram heildarstyrkur þessara 15 PAH efna og heildarstyrkur krabbameinsvaldandi PAH efna í hverju sýni. Í því síðastnefnda er einnig styrkur PAH efna sem eru grunuð um að vera krabbameinsvaldandi.

#### 3.2.1 Sjávarafurðir

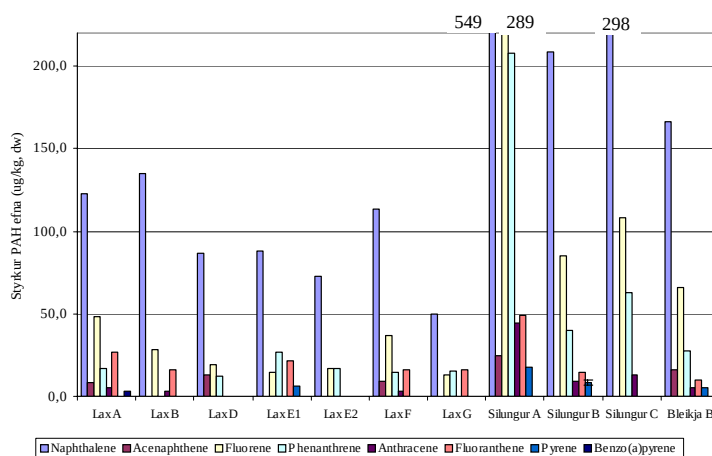
Fyrir fiskmetið var heildarstyrkur 15 PAH efna nokkuð breytilegur á milli sýna eða frá 30 µg/kg fyrir reykt þorskrogn upp í 1565 µg/kg fyrir silung (D) sem reyktur var á hefðbundinn hátt. Heildarstyrkurinn í þessu silungssýni var reyndar áberandi hæstur og um 1000 µg/kg hærri en í því sýni sem var næsthæst í styrk. Benzo[a]pyrene greindist í tveim sýnum,  $1,82 \pm 0,18$  µg/kg í silungssýninu fyrrnefnda og  $1,39 \pm 0,08$  µg/kg í einu laxasýni (E), en bæði gildin eru undir væntanlegu hámarksgildi ESB. Léttasta efnið naphthalene, var í hlutfallslega hæstum styrk í öllum sýnunum. Í heildina lækkar styrkur efna hratt eftir því sem að þau verða þyngri. Mynd 6 sýnir styrk PAH efna í nokkrum sýnum af reyktum laxi, silungi og bleikju. Í viðauka V eru tvær myndir til viðbótar sem sýna styrk PAH efna í öðrum sýnum.

#### 3.2.2 Kjöt

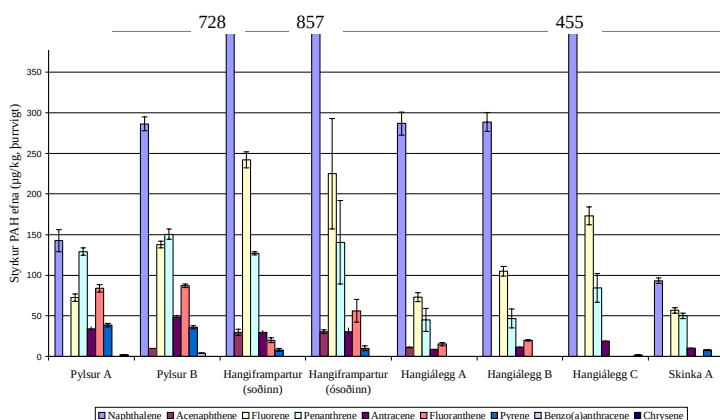
Fyrir kjötið var heildarstyrkur 15 PAH efna á bilinu 3 µg/kg í brauðskinku uppí 597 µg/kg í hangiframparti. Benzo[a]pyrene greindist ekki yfir greiningarmörkum aðferðarinnar í þeim kjötvörum sem voru til rannsóknar. Hangiframparti var skipt í tvennt og annar helmingurinn soðinn. Mælióvissa var nokkuð mikil og

Tafla 6. Heimtur fyrir Quasimeme sýni QPHO33BT

| Efni                   | Sannreynt gildi (ug/kg) | QPHO33BT               |              |
|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------|
|                        |                         | Mælt gildi (ug/kg)     | %            |
| Naphthalene            | 2,866                   | $2,96 \pm 0,43$        | $103 \pm 15$ |
| Acenaphthene           | 1,035                   | $0,74 \pm 0,18$        | $71 \pm 18$  |
| Fluorene               | 2,834                   | $3,82 \pm 0,14$        | $135 \pm 5$  |
| Phenanthrene           | 20,311                  | $26,9 \pm 0,64$        | $132 \pm 3$  |
| Anthracene             | 0,818                   | $0,63 \pm 0,04$        | $77 \pm 5$   |
| Fluoranthene           | 21,303                  | $342 \pm 124$          | $>200$       |
| Pyrene                 | 13,661                  | $15,4 \pm 0,5$         | $112 \pm 4$  |
| Benzo(a)anthracene     | 3,009                   | $2,85 \pm 0,25$        | $95 \pm 8$   |
| Chrysene               | 5,449                   | $5,46 \pm 0,34$        | $100 \pm 6$  |
| Benzo(b)fluoranthene   | 3,755                   | $3,42 \pm 0,08$        | $91 \pm 2$   |
| Benzo(k)fluoranthene   | 1,581                   | $1,30 \pm 0,03$        | $82 \pm 2$   |
| Benzo(a)pyrene         | 0,882                   | $0,92 \pm 0,10$        | $105 \pm 11$ |
| Dibenz(a,h)anthracene  | 0,276                   | $<LOD (0,28 \pm 0,04)$ | $104 \pm 16$ |
| Benzo(g,h,i)perylene   | 1,277                   | $<LOD (2,06 \pm 0,06)$ | $161 \pm 5$  |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 0,695                   | $<LOD (0,74 \pm 0,11)$ | $106 \pm 16$ |



Mynd 6. Styrkur PAH efna í reyktum laxi, silungi og bleikju.



Mynd 7. Styrkur PAH efna í reyktum kjötafurðum

munur á heildarstyrk PAH efna í soðna og ósoðna hlutanum ekki marktækur. Líkt og í fiskmetinu er léttasta efnið, *naphthalene*, í hlutfallslega hæstum styrk en önnur efni lækka hratt eftir því sem þau verða þyngri. Mynd 7 sýnir styrk PAH efna sem mældust í reyktum kjötvörum miðað við þurrvigt.



Tafla 7. Styrkur PAH efna í reyktu fiskmeti og kjöti (µ g/kg, votvigt)

|                           | Naphthalene              | Acenaphthene             | Fluorene                 | Phenanthrene             | Anthracene               | Fluoranthene             | Pyrene                   | Benzo(a)anthracene       | Chrysene                 | Benzo(b)fluoranthene     | Benzo(k)fluoranthene | Benzo(a)pyrene           | Dibenzo(a,h)anthracene | Benzo(g,h,i)perylene     | Indeno(1,2,3-cd)pyrene | Heildarstyrkur PAH | Krabbameinsv. PAH |    |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|----|
|                           | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg                | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg                  | ug/kg unc. <sup>a)</sup> | ug/kg                  | ug/kg              | ug/kg             |    |
| Lax A                     | 43                       | 3                        | 2.9                      | 17                       | 1                        | 6                        | 0.6                      | 1.9                      | 0.1                      | 9.3                      | 1.0                  | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 80                 | 9                 |    |
| Lax B                     | 48                       | 1                        | <LOD                     | 10                       | 1                        | <LOD                     |                          | 1.2                      | 0.1                      | 5.8                      | 2.7                  | <LOD                     | <LOD                   | <LOD <sup>e)</sup>       | <LOD                   | 65                 | 6                 |    |
| Lax C                     | 258                      | 65                       | 57                       | 63                       | 10                       | 19.0                     | 4                        | 5.4                      | 1.7                      | 7.5                      | 1.8                  | 4.2                      | 1.0                    | 0.91                     | 0.01                   | <LOD               | 13                |    |
| Lax D                     | 35                       | 7                        | 5.4                      | 7.6                      | 1.7                      | 5                        | 2.7                      | <LOD                     |                          | <LOD                     |                      | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 53                 |                   |    |
| Lax E1                    | 37                       | 10                       | <LOD                     | 6                        | 2.3                      | 11.1                     | 9                        | <LOD                     |                          | 9.1                      | 2.3                  | 2.7                      | 1.0                    | <LOD                     | 1.39                   | 0.08               | 13                |    |
| Lax E2                    | 30                       | 1                        | <LOD                     | 6.9                      | 0.1                      | 7                        | 1.7                      | <LOD                     |                          | <LOD                     | 0.0                  | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 44                 |                   |    |
| Lax F                     | 43                       | 1                        | 3.6                      | 1.4                      | 14                       | 1                        | <LOD                     | 1.1                      | 0.1                      | 6.2                      | 1.0                  | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 68                 | 6                 |    |
| Lax G                     | 19                       | 8                        | <LOD                     | 4.9                      | 1.7                      | 5.9                      | 2.1                      | <LOD                     |                          | 6.1                      | 1.7                  | 1.68                     | 0.1                    | <LOD                     | <LOD                   | 38                 | 8                 |    |
| Silungur A                | 270                      | 13                       | 12                       | 142                      | 8                        | 102                      | 7                        | 22                       | 1                        | 24                       | 11                   | 8.5                      | 0.1                    | <LOD                     | <LOD                   | 581                | 33                |    |
| Silungur B                | 100                      | 1                        | b)                       | 41                       | 1                        | 19                       | 4                        | 4.6                      | 0.3                      | 6.9                      | 1.6                  | 4.1                      | 0.6                    | <LOD                     | <LOD                   | 176                | 11                |    |
| Silungur C                | 124                      | 3                        | b)                       | 45                       | 7                        | 26                       | 4                        | 5.4                      | 1.8                      | <LOD                     |                      | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 200                |                   |    |
| Silungur D                | 889                      | 78                       | 30                       | 344                      | 40                       | 158                      | 1                        | 35                       | 1                        | 74                       | 8                    | 17                       | 1                      | 1.47                     | 0.57                   | 1565               | 109               |    |
| Bleikja A <sup>a)</sup>   | 214                      | 42                       | 15                       | 35                       | 3                        | 5.35                     | 0.71                     | 2.5                      | 0.3                      | 18                       | 3                    | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 291                | 19                |    |
| Bleikja B                 | 61                       | 16                       | 6.0                      | 3.0                      | 24                       | 4                        | 10                       | 1                        | 2.0                      | 0.4                      | 3.7                  | 0.1                      | 2.1                    | 1.0                      | <LOD                   | 109                | 6                 |    |
| Ýsa A                     | 23                       | 1                        | b)                       | 7.2                      | 0.4                      | <LOD                     |                          | <LOD                     |                          | 2.8                      | 0.8                  | 2.5                      | 0.4                    | <LOD                     | <LOD                   | 36                 | 5                 |    |
| Ýsa B                     | 28                       | 1                        | <LOD                     | 7.8                      | 0.4                      | <LOD                     |                          | 1.3                      | 0.1                      | 10                       | 3                    | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 47                 | 10                |    |
| Ýsa C                     | 36                       | 3                        | 2.5                      | 0.6                      | 8.0                      | 0.6                      | 6.9                      | 0.3                      | <LOD                     | 6.2                      | 0.9                  | 1.88                     | 0.49                   | <LOD                     | <LOD                   | 62                 | 8                 |    |
| Karfi                     | 85                       | 24                       | 3.6                      | 1.70                     | 16                       | 6                        | 8.1                      | 4.7                      | <LOD                     | 6.5                      | 1.6                  | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 119                | 7                 |    |
| Sild                      | 332                      | 35                       | b)                       | 48                       | 6                        | 23                       | 4.2                      | 3.1                      | 0.6                      | 8.2                      | 0.1                  | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 414                | 8                 |    |
| Borskur                   | 49                       | 1                        | <LOD                     | 11                       | 1                        | 7.1                      | 4.1                      | <LOD                     | 0.0                      | 3.23                     | 0.4                  | 1.77                     | 0.06                   | <LOD                     | <LOD                   | 72                 | 5                 |    |
| Borskhogn A               | 17                       | 8                        | <LOD                     | 6.4                      | 1.3                      | 5.1                      | 0.3                      | 1.4                      | 0.1                      | <LOD                     |                      | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 30                 |                   |    |
| Borskhogn B               | 30                       | 3                        | 2.76                     | 0.54                     | 13                       | 1                        | 15                       | 4                        | 3.4                      | 0.4                      | 3.8                  | 1.0                      | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 68                 | 4                 |    |
| Pylsur A                  | 63                       | 8                        | <LOD                     | 32                       | 3                        | 57                       | 3                        | 15                       | 1                        | 37                       | 3                    | 17                       | 1                      | <LOD                     | 0.91                   | 0.03               | 222               | 55 |
| Pylsur B                  | 135                      | 6                        | 4.6                      | 65                       | 3                        | 71                       | 4                        | 23                       | 1                        | 41                       | 1                    | 17                       | 1                      | 1.89                     | 0.27                   | 358                | 60                |    |
| Hangiframpartur (söðinn)  | 367                      | 7                        | 15                       | 3                        | 122                      | 7                        | 64                       | 1                        | 15                       | 1                        | 10                   | 2                        | 4.1                    | 1.3                      | <LOD                   | 597                | 14                |    |
| Hangiframpartur (ósöðinn) | 366                      | 175                      | 13                       | 1                        | 96                       | 41                       | 60                       | 31                       | 13                       | 3                        | 24                   | 8                        | 4.3                    | 1.8                      | <LOD                   | 576                | 28                |    |
| Hangiálegg A              | 102                      | 7                        | 4.0                      | 0.1                      | 26                       | 3                        | 16                       | 7                        | 3.0                      | 0.3                      | 5.4                  | 1.0                      | <LOD                   |                          | <LOD                   | 156                | 5                 |    |
| Hangiálegg B              | 99                       | 6                        | b)                       | 36                       | 3                        | 16                       | 6                        | 4                        | 0.1                      | 6.8                      | 0.4                  | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 162                | 7                 |    |
| Hangiálegg C              | 205                      | 20                       | b)                       | 78                       | 7                        | 38                       | 11                       | 8.5                      | 0.7                      | <LOD                     |                      | <LOD                     | 0.77                   | 0.11                     | <LOD                   | 330                | 1                 |    |
| Skinka B                  | <LOD                     | 0                        | <LOD                     | <LOD                     |                          | <LOD                     |                          | <LOD                     |                          | 2.96                     | 0.03                 | <LOD                     | <LOD                   | <LOD <sup>e)</sup>       | <LOD                   | 3                  | 3                 |    |
| Skinka A                  | 28                       | 1                        | b)                       | 17                       | 1                        | 15                       |                          | 3.1                      | 0.1                      | <LOD                     |                      | <LOD                     | <LOD                   | <LOD                     | <LOD                   | 65                 | 2                 |    |
| LOD <sup>b)</sup>         | 7.8                      |                          | 1.97                     | 2.51                     |                          | 3.82                     |                          | 1.09                     |                          | 2.38                     |                      | 1.62                     |                        | 0.64                     | 0.77                   | 1.28               |                   |    |

a) S\*/2

b) eitt blutasýni

c) tvö flök

d) greiningarmörk, sjá töflu 4

e) ekki mælt



#### 4. Samantekt og umræða

Þrátt fyrir nokkurn breytileika í styrk PAH efna á milli sýna kemur sama munstur fram hjá þeim öllum. Mest mældist af léttari PAH efnunum og var algengast að *naphthalene* væri á bilinu 50-70% af heildarstyrk þeirra 15 PAH efna sem mæld voru. Í viðauka IV eru myndir sem sýna styrk PAH efna sem hlutfall af heildarstyrk í hverju sýni og má þar sjá hvernig *naphthalene* er nánast alltaf í langhæstum styrk. Fleiri léttari efni greinast einnig en í mun lægri styrk en *naphthalene* en mjög lítið greinist af þyngri efnunum. Heildarstyrkur PAH efna samanstendur því að mestu af léttari efnunum sem ekki eru talin krabbameinsvaldandi. Almennt samanstendur heildarstyrkur krabbameinsvaldandi efna meira af efnunum sem eru grunuð um að vera krabbameinsvaldandi eins og t.d. fluoranthene og pyrene. Efni, sem eru sannanlega krabbameinsvaldandi, fundust í fáum sýnum, *benzo[a]anthracene* í þremur, *benzo[b]fluoranthene* í einu og *benzo[a]pyrene* (BaP) í tveim (tafla 7). Vegna væntanlegrar reglugerðar frá ESB um leyfilegt hámark BaP, var mikill áhugi á að sjá hvort þetta efni væri að finna í reyktum íslenskum afurðum. BaP greindist í tveimur sýnum eins og fyrr segir. Silungur (D), sem var reyktur á hefðbundinn hátt nokkuð lengi eða 48-60 klst, mældist með  $1,82 \pm 0,18 \mu\text{g/kg}$ . Meira mældist af öðrum PAH efnunum í þessu sýni og var styrkur þeirra hærri en í öðrum sýnum.

Einnig mældist BaP í laxi en í því tilfelli hafði stóru sýni, sem samanstóð af 19 styrtlum, verið skipt í tvo hluta. Var sýninu skipt þannig að bitar sem voru verr útlítandi eða með dökkum flekkjum og örðum, voru settir í eitt sýni (E1) en betur útlítandi bitar í annað sýni (E2) og voru þessi tvö sýni síðan mæld í sitt hvoru lagi. Mælingarnar sýndu meira af PAH efnunum í ver útlítandi hópnum og þar mældist einnig BaP en minna mældist af PAH efnunum hjá betur útlítandi hópnum og ekkert BaP.

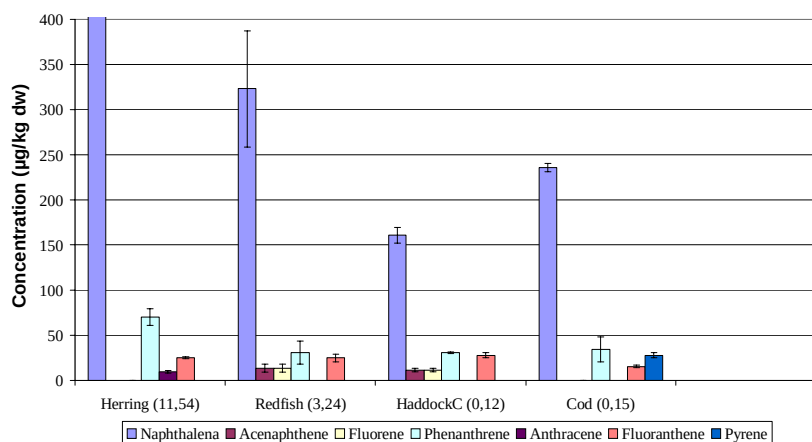
Þessar niðurstöður benda til þess að reykaðferðin sjálf hafi ekki valdið þessum mismun heldur hefur laxinn getað mengast á einhvern

annan hátt, t.d. við meðhöndlun. Til samanburðar má nefna að E.J. Bailey og Níels Dungall mældu svipaðan styrk og þessi rannsókn eða á bilinu 1-2 ppb BaP í heimareyktum silungi og hangikjöti árið 1958 (Bailey 1958).

Vinnuhópur á vegum Evrópusambandsins hefur metið að mesta daglega inntaka á BaP per mann í Evrópu sé um 420 ng BaP en við þetta mat er tekið mið af ýmsum fæðuflokkum, t.d. reyktum mat, kornmat, brauði og jurtaolíum. Þetta jafngildir um 6 ng/kg líkamsþyngd/dag fyrir mann sem vegur 70 kg. Þessi áætlaða inntaka er um 5-6 sinnum lægri en þeir daglegu skammtar sem valdið hafa krabbameini hjá tilraunadýrum (EU 2002). Til þess að meta BaP inntöku Íslendinga þyrftu að liggja fyrir upplýsingar um aðrar fæðutegundir og nákvæmt yfirlit yfir fæðuvenjur Íslendinga. Ef miðað er við silung D sem einu uppsprettu BaP þá þarf að neyta um 230 g af honum á dag til þess að ná hæstu daglegri inntöku af BaP eins og hún hefur verið metin af ESB.

Almennt má hins vegar segja að fyrir þau reyktu matvæli sem voru skoðuð í þessu verkefni, sé hættan lítil á því að mikið af BaP berist í neytendur. Silungur D var reyktur á hefðbundinn hátt en í öðrum sýnum, sem reykt voru á hefðbundinn hátt greindist BaP ekki.

Erfitt er að gera samanburð á milli tegunda og reykaðferða vegna þess að um margar breytur er að ræða, svo sem mismun í sýnategundum, fitumagni, tímalengd í reykingu, brenni o.fl. Eins og áður sagði geta hefðbundnar reykaðferðir verið mjög mismunandi og er erfitt að bera þær saman en þó virðist vera tilhneiging til



Mynd 8. Fjórar fisktegundir reyktar með sömu hefðbundnu aðferð (kaldreyking, birki og beyki, reyktími 48-60 klst.). % fita innan sviga.

hærri heildarstyrks PAH-efna í sýnum, sem reykt voru á hefðbundinn hátt. Þetta á þó ekki við um öll sýni. Fitumagn í sýni virðist hafa mikið að segja enda eru PAH efnin fitusækin. Mynd 8 sýnir mismunandi sýnategundir frá sama aðila og er áberandi hversu styrkur naphthalene er hærri eftir því sem fitumagnið er meira í sýninu. Ýsa, sem er magur fiskur og reykt var á hefðbundinn hátt í tvo sólarhringa, er ekki með háan heildarstyrk miðað við feitari sýni sem reykt voru mun skemur í vélstýrðum ofnum. Reyktar útfluttar sjávarafurðir, sem eru yfirleitt reyktar í stuttan tíma (nokkrar klukkustundir) í vélstýrðum ofnum, eru með lægri heildarstyrk PAH en sumt fiskmeti á innanlandsmarkaði sem reykt er í mun lengri tíma (mest 2,5 sólarhringa) og oft á hefðbundinn hátt.

Heildarstyrkur PAH efna í öllum sýnum fyrir utan eitt var á bilinu 3µg/kg-597µg/kg Samanburður á reykta kjöti og fiski í þessu verkefni reyndist örðugur vegna þess að um fá sýni var að ræða og vegna ólíkra reykaðferða og mismunandi fituinnihalds. Ósoðinn hangiframpartur, taðreyktur á hefðbundinn hátt í 15-20 klst. mældist með um 580 µg/kg heildar PAH en til samanburðar mældist 581 µg/kg í silungi sem taðreyktur var á hefðbundinn hátt í 48 klst. og 415 µg/kg í laxi sem var birkireyktur í 48-60 klst. Fitin í þessum sýnum var í sömu röð 20,70%, 19,13% og 14,22% og gæti skýrt að hluta þessar niðurstöður. En til að hægt sé að gera tölfræðilegan samanburð þyrftu breytur eins og fita, reykttími ofl. að vera sambærilegar. Almennt má segja að út frá niðurstöðum þessa verkefnis virðist það skipta minna máli hvort um fisk eða kjöt sé að ræða en fituinnihald, reykttími og reykaðferð virðast hafa meira að segja.

Þetta verkefni var fyrst og fremst hugsað sem skimun á íslenskum reykum matvælum til þess að mæla styrk PAH efna og kanna hvort væntanleg hámarksgildi fyrir BaP myndi hafa áhrif á íslenska framleiðendur. Niðurstöðurnar benda til þess að þátttakendur þessa verkefnis þurfi ekki að breyta um aðferðir til þess að uppfylla þessi skilyrði. Hins vegar hlýtur að teljast ráðlegt að fylgjast reglulega með styrk PAH efna, einkum ef notast er við hefðbundnar reykaðferðir.

## 5. Þakkir

Verkefnið var styrkt af Sjávarútvegsráðuneyti, AVS sjóði Sjávarútvegsráðuneytis og Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins og fá þessir aðilar bestu þakkir fyrir.

Bestu þakkir fá 11 framleiðendur reyktra matvæla sem sendu inn sýni af vörum sínum og létu í té upplýsingar varðandi reykaðferðir.

Jón Ólafsson hjá Hafrannsóknastofnun fær þakkir fyrir afnot af HPLC tæki og góð ráð. Eyrún Þorsteinsdóttir og Gréta Garðarsdóttir, starfsmenn Rf, fá þakkir fyrir vatns- og fitumælingar.

## 6. Heimildaskrá

- Bailey, E. J., Dungal, N. (1958). Polycyclic hydrocarbons in Icelandic smoked food. *British Journal of Cancer* **12**: 348-350.
- Chiu, C. P., Y. S. Lin, et al. (1997). Comparison of GC-MS and HPLC for overcoming matrix interferences in the analysis of PAHs in smoked food. *Chromatographia* **44**: 497-504.
- Eljarrat E, B. D. (2003). Priority list for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry* **22**: 655-665.
- EU (2002). *Opinion of the Scientific Committee on Food on the risk to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in food*. S. C. o. Food. Brussels, European Commission.
- Helga Halldórsdóttir (2004). *Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in Icelandic smoked foods, analysed with HPLC-UVF*. (Fjölrhringa kolvatnsefni (PAH) í reykum íslenskum mat, mæld með HPLC-UVF)(á ensku). Efnafræðiskor, raunvísindadeild. Reykjavík, Háskóli Íslands. 73 bls.
- IARC (1987). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. Suppl. 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1987. 440 bls.
- Karl, H. and M. Leinemann (1996). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fishery products from different smoking kilns. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung* **202**: 458-464.
- Moret, S., L. Conte, et al. (1999). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon content of smoked fish by means of a fast HPLC/HPLC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**: 1367-1371.
- Mottier, P., V. Parisod, et al. (2000). Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**: 1160-1166.

- 
- Pagliuca, G., T. Gazzotti, et al. (2003). Determination of high molecular mass polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical Italian smoked cheese by HPLC-L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51**: 5111-5115.
- Santodonato, J. (1997). Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: Relationship to carcinogenicity. *Chemosphere* **34**: 835-848.
- Simko, P. (2002). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **770**: 3-18.
- Storelli, M. M., R. G. Stuffer, et al. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, chlorinated pesticides (DDTs), hexachlorocyclohexane, and hexachlorobenzene residues in smoked seafood. *Journal of Food Protection* **66**: 1095-1099.
-

## 7. Viðaukar

**Viðauki I.** Nýjstu tillögur Evrópusambandsins varðandi hámarksgildi benzo [ a ] pyrene (BaP) í matvælum.

Til viðbótar við: Annex I regulation(EC) No 466/2001

### “Section 7: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

| Product                                                                                                    | Maximum level<br>(µg/ kg wet weight) | Performance criteria for sampling | Performance criteria for methods of analysis |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|
| <b>7.1. Benzo(a)pyrene <sup>(1)</sup></b>                                                                  |                                      |                                   |                                              |
| 7.1.1. Oils and fats intended for direct human consumption or use as an ingredient in foods <sup>(2)</sup> | 2.0                                  | Directive 2004/.../EC             | Directive 2004/.../EC                        |
| 7.1.2. Foods for infants and young children                                                                | 1.0                                  | Directive 2004/.../EC             | Directive 2004/.../EC                        |
| 7.1.2.1. Baby foods and processed cereal-based foods for infants and young children <sup>(3)</sup>         |                                      |                                   |                                              |
| 7.1.2.2. Infant formulae and follow-on formulae, including infant milk and follow-on milk <sup>(4)</sup>   |                                      |                                   |                                              |
| 7.1.2.3. Dietary foods for special medical purposes <sup>(5)</sup> intended specifically for infants       |                                      |                                   |                                              |
| 7.1.3. Smoked meats and smoked meat products                                                               | 5.0                                  | Directive 2004/.../EC             | Directive 2004/.../EC                        |
| 7.1.4. Muscle meat of smoked fish and smoked fishery products <sup>(6)</sup>                               | 5.0                                  | Directive 2004/.../EC             | Directive 2004/.../EC                        |
| 7.1.5. Muscle meat of fish <sup>(7)</sup> , other than smoked fish                                         | 2.0                                  | Directive 2004/.../EC             | Directive 2004/.../EC                        |
| 7.1.6. Bivalve molluscs, crustaceans, cephalopods, other than smoked                                       | 5.0                                  | Directive 2004/.../EC             | Directive 2004/.../EC                        |

- 
- (1) The Commission shall review the maximum levels for benzo(a)pyrene in the listed food categories foods by 1 April 2007, taking into account the progress in scientific and technological knowledge on the occurrence of benzo(a)pyrene and other carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in food.
- (2) Cocoa butter is excluded from this category whilst investigations into the presence of benzo(a)pyrene in cocoa butter are made. This derogation will be reviewed by 1 April 2007.
- (3) Baby foods and processed cereal-based foods for infants and young children as defined in Article 1 of Commission Directive 96/5/BC on processed cereal-based foods and baby foods for infants and young children, as last amended by Commission Directive 1999/39/EC. The maximum level refers to the product as sold.
- (4) Infant formulae and follow-on formulae as defined in Article 1 of Commission Directive 91/321/EEC on infant formulae and follow-on formulae, as last amended by Commission Directive 1999/50/EC. The maximum level refers to the product as sold.
- (5) Dietary foods for special medical purposes as defined in Article 1(2) of Commission Directive 1999/211EC of 25 March 1999 on dietary foods for special medical purposes (OJ L 91, 7.4.1999, p. 29). The maximum level refers to the product as sold.
- (6) Fish and fishery products as defined in the category (b), (c), and (f) of the list of Article 1 of Council Regulation (EC) N° 104/2000 (O.J. L 17, 21.1.2000, p. 22).
- (7) Fish as defined in the category (a) of the list of Article 1 of Council Regulation (EC) N° 104/2000 (O.J. L 17, 21.1.2000, p. 22).
-

**Viðauki II . Supelco staðall**

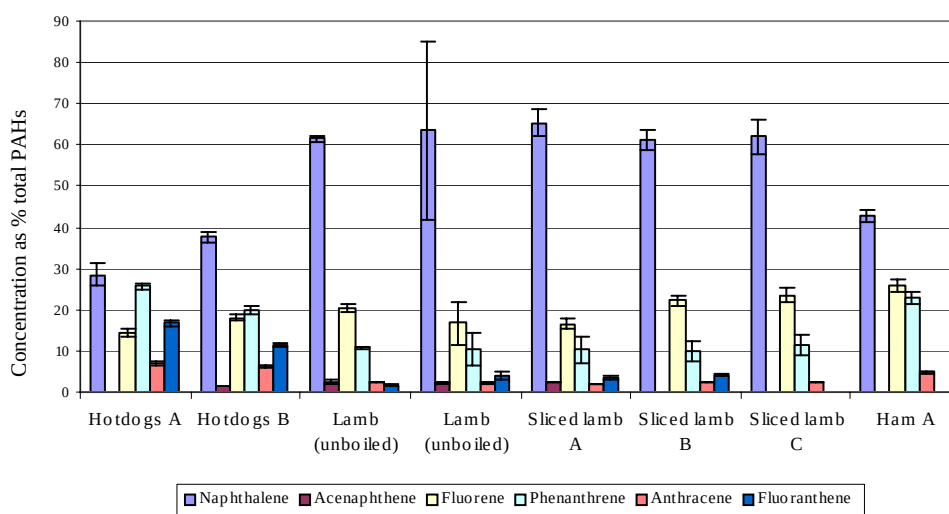
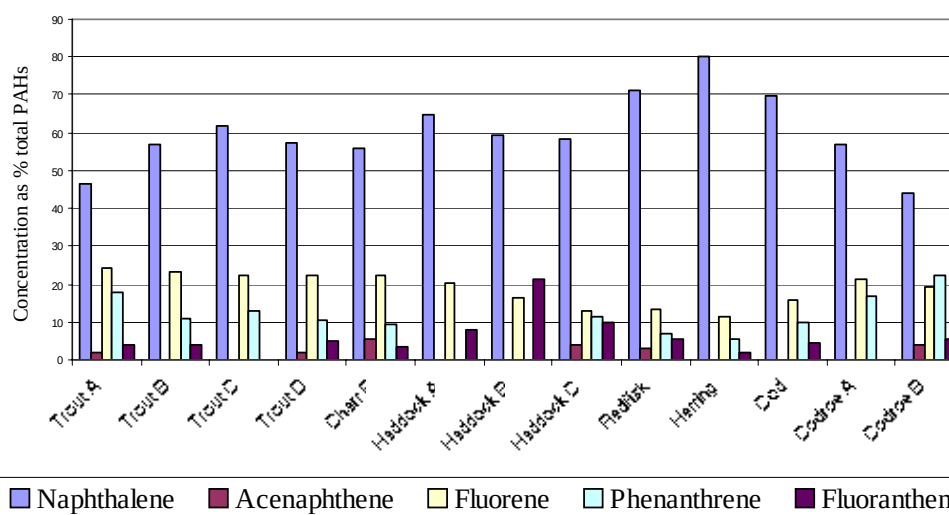
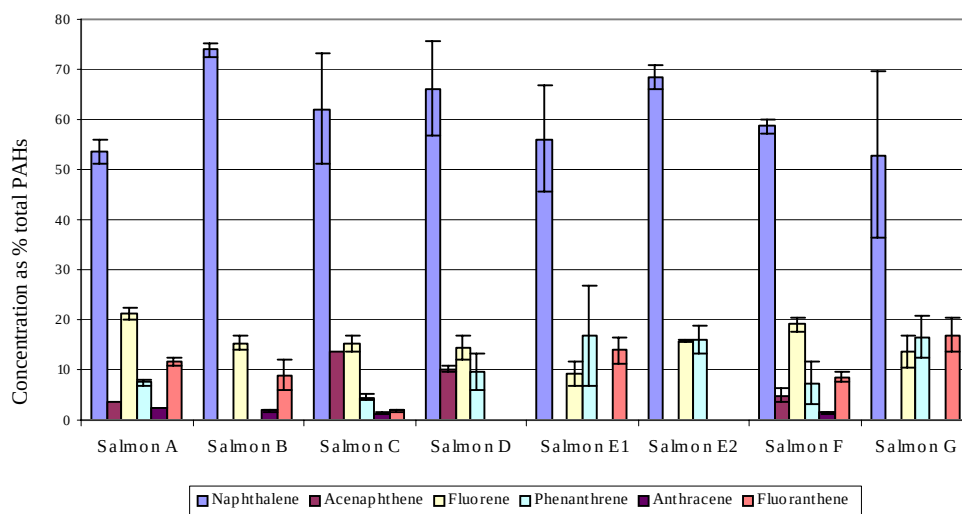
|                        | <b>Supelco<br/>4S-8743<br/>lot LB11673</b> |
|------------------------|--------------------------------------------|
|                        | ppm                                        |
| Acenaphthene           | 1000                                       |
| Acenaphthylene         | 2000                                       |
| anthracene             | 100,1                                      |
| Benzo(a)anthracene     | 100,2                                      |
| Benzo(a)pyrene         | 99,9                                       |
| Benzo(b)fluoranthene   | 200,1                                      |
| Benzo(g,h,i)perylene   | 199,9                                      |
| Benzo(k)fluoranthene   | 100,1                                      |
| Chrysene               | 99,9                                       |
| Dibenzo(a,h)anthracene | 200                                        |
| Fluoranthene           | 200,2                                      |
| Fluorene               | 199,8                                      |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 100,1                                      |
| Naphthalene            | 1000                                       |
| Phenanthrene           | 99,9                                       |
| Pyrene                 | 100,1                                      |

**Viðauki III. Mæliniðurstöður fyrir Quasimeme sýni (2003/2004)**

| QPHO33BT               |                        |                        |                       |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Determinand            | Assigned value (ug/kg) | Measured value (ug/kg) | Z-score <sup>a)</sup> |
| Naphthalene            | 2.866                  | 2,960 ± 0,425          | 0,26                  |
| Acenaphthene           | 1.035                  | 0,738 ± 0,184          | -2,29                 |
| Fluorene               | 2.834                  |                        |                       |
| Phenanthrene           | 20.311                 | 26,865 ± 0,636         | 2,58                  |
| Anthracene             | 0.818                  | 0,629 ± 0,039          | -1,85                 |
| Fluoranthene           | 21.303                 |                        |                       |
| Pyrene                 | 13.661                 | 15,413 ± 0,526         | 1,03                  |
| Benzo(a)anthracene     | 3.009                  | 2,858 ± 0,253          | -0,40                 |
| Chrysene               | 5.449                  | 5,462 ± 0,337          | 0,02                  |
| Benzo(b)fluoranthene   | 3.755                  | 3,416 ± 0,082          | -0,72                 |
| Benzo(k)fluoranthene   | 1.581                  | 1,300 ± 0,032          | -1,42                 |
| Benzo(a)pyrene         | 0.882                  | 0,922 ± 0,101          | 0,37                  |
| Dibenz(a,h)anthracene  | 0.276                  | <MLOD                  |                       |
| Benzo(g,h,i)perylene   | 1.277                  | <MLOD                  |                       |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 0.695                  | <MLOD                  |                       |
| QPHO34BT               |                        |                        |                       |
| Determinand            | Assigned value (ug/kg) | Measured value (ug/kg) | Z-score <sup>a)</sup> |
| Naphthalene            | 4.347                  |                        |                       |
| Acenaphthene           | 0.489                  | (0,465 ± 0,040)<MLOD   | -0,39                 |
| Fluorene               | 2.169                  |                        |                       |
| Phenanthrene           | 7.536                  |                        |                       |
| Anthracene             | 0.667                  | 0,489 ± 0,018          | -2,13                 |
| Fluoranthene           | 2.711                  |                        |                       |
| Pyrene                 | 2.291                  |                        |                       |
| Benzo(a)anthracene     | 5.153                  | 5,826 ± 0,505          | 1,05                  |
| Chrysene               | 4.887                  | 4,855 ± 0,066          | -0,05                 |
| Benzo(b)fluoranthene   | 1.870                  | 1,772 ± 0,118          | -0,42                 |
| Benzo(k)fluoranthene   | 1.007                  | 0,885 ± 0,035          | -0,97                 |
| Benzo(a)pyrene         | 0.933                  | 1,056 ± 0,031          | 1,06                  |
| Dibenz(a,h)anthracene  | 0.422                  | <LOD                   |                       |
| Benzo(g,h,i)perylene   | 1.257                  | <LOD                   |                       |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 0.573                  | <LOD                   |                       |

<sup>a)</sup> Z-score: (measured value-assigned value)/(assigned value/0,125)

### Viðauki IV. Styrkur einstakra PAH efna sem hlutfall af heildarstyrk





### Viðauki V. Styrkur PAH efna í reyktum sjávarafurðum

