

Arsen í fiskimjöli

- hættulaust, en ógnar verðmæti og sölu fiskimjöls

Undanfarin tvö ár hefur verið starfrækt verkefnið „Verðmæti og öryggi íslensks fiskimjöls – greining eitraðra og hættulausra efnaforma arsens í fiskimjöli“, sem styrkt var af AVS rannsóknarsjóði í sjávarútvegi. Markmið verkefnisins var að þróa efnagreiningaraðferðir sem geta greint bæði eitruð og hættulaus efnaform arsens í fiskimjöli. Þær aðferðir sem eru notaðar í dag snúa flestar að greiningu á heildarmagni arsens en það gefur ranga mynd af þeirri hættu sem stafar af arseni í fiskimjöli.

Arsen er frumefni sem finnst bæði í ólífrænum og lífrænum efnasamböndum og getur verið eitruð mönnum og dýrum. Sjávarfang inniheldur oft háan styrk arsens og því er mikilvægt fyrir mjöflframleiðendur að fylgjast með arseninnihaldi mjölsins, en strangar reglur eru um hámark leyfilegs magns arsens í fódurhráefnum. Verkefnið hefur hins vegar leitt í ljós að þau efnaform arsens sem eru til staðar í fiskimjöli eru að stórum hluta talin vera skaðlaus.

Arsen má finna í skorpu jarðar og er í tuttugasta sæti yfir algengustu efni jarðskorpunnar, en styrkurinn fer eftir jarðlagsgerð. Einnig má finna arsen í vatni, seti, lofti og í lífríkinu. Arsen berst í lífríkið bæði með náttúrulegum leiðum, eins og veðrun bergs, en einnig vegna ýmissar starfsemi manna, svo sem námuvinnslu og iðnaðar. Einnig hefur arsen verið notað til að fúaaverja við og sem skordýraeitur. Menn komast helst í tæri við arsen í gegnum mat og vatn. Arsen í sjó og vatni er mest svokallað ólífrænt arsen sem er eitruð mönnum og dýrum og banvænt í nægilega stórum skömmtum. Þegar lítið magn af ólífrænu ar-



Síld, ein af þeim fisktegundum sem eru uppistaða í fiskimjöli.

seni kemst inn í sjávarlífverur, fer í gang öflugt varnarkefni til að afeitra arsenið og líkami lífverunnar bindur lífræna hópa á arsenið sem veldur því að það verður óeitruð. Þess konar arsen kallast lífrænt arsen, og eru margar mismunandi gerðir (form, e. species) til af lífrænu arseni. Í dag eru þekkt fleiri en 50 náttúruleg efnaform af arseni. Stærsti hluti arsens í sjávarfangi er bundinn í lífræna forminu arsenobetanið, sem er talið hættulaust. Ólífrænt arsen (eitruð) er þó til staðar, en að jafnaði í lágum styrk.

Eitt af markmiðum verkefnisins var að rannsaka hvort árstíðamunur væri á styrk heildarsens (lífrænt og ólífrænt) í fiskimjöli. Heildarsens var greint með massagreini (ICP-MS) að loknu niðurbroti með sýru og vetnisperoxíði með aðstoð ör-

bylgju. Þrjár gerðir af fiskimjöli voru skoðaðar; síldarmjöl, loðnumjöl og kolmunamjöl. Niðurstöður sýndu að kolmunamjöl inniheldur oft háan styrk heildarsens, á bilinu 8-17 mg/kg, en síldarmjöl og loðnumjöl innihalda iðulega lægri styrk heildarsens, á bilinu 2-6 mg/kg. Sýnin voru fengin úr hefðbundnum vinnslum, en þeim var safnað af miðum í kringum Ísland á mismunandi árstímum.

Annað meginmarkmið verkefnisins var að þróa aðferð til mælinga á mismunandi efnaformum arsens. Nýlega birt aðferð til að greina ólífrænt arsen var aðlöguð og þróuð áfram en hún byggist á útdrætti með basískri alkóhóllausn. Ólífrænt arsen var síðan greint með hágæða vökvaskilju tengdri við sérhæfðan massagreini fyrir greiningar á frumefnum

(HPLC-ICP-MS, High performance liquid chromatography – Inductively coupled plasma mass spectrometer). Enn er þörf á að bæta aðferðina við útdrætti á ólífrænu arseni úr mjölinu en mælingar á fiskimjöli með þessari aðferð gefa grófa mynd af magni ólífræns arsens (As(III) og As(V)). Helstu niðurstöður greininga á ólífrænu arseni sýndu að ólífrænt arsen er að jafnaði minna en 3% af heildarsensstyrk fiskimjölsins. Nokkur lífræn form af arseni fundust í mjölinu, en það form sem reyndist í hæstum styrk, í öllum gerðum fiskimjöls, var arsenobetanið (AB) sem talið er hættulaust. Önnur lífræn form sem fundust voru m.a. Trimethylarsine oxide (TMAO) sem fannst í litlu magni í loðnumjöli ásamt því að mjög lítið magn af trimethylarsonio propionate (TMAP), arsenocholine (AC)

Tegund	Fjöldi sýna	Ólífrænt arsen (mg/kg)	Heildarsens (mg/kg)
Síldarmjöl	4	0,046 ± 0,024	3,9 ± 1,2
Loðnumjöl	4	0,083 ± 0,077	4,2 ± 0,9
Kolmunamjöl	4	0,054 ± 0,013	12,7 ± 3,3

Tafla 1. Magn ólífræns arsens og heildarsens í þremur gerðum af íslensku fiskimjöli.



Hrönn Ólína Jörundsdóttir Ásta Heiðrún E. Pétursdóttir Helga Gunnlaugsdóttir

Höfundar eru Hrönn Ólína Jörundsdóttir, Ásta Heiðrún E. Pétursdóttir og Helga Gunnlaugsdóttir, starfsmenn Matís.



og tetramethylarsonium ion (TETRA) fannst í kolmunnamjöli. Einnig fundust óþekkt arsenefni sem þarf að greina betur svo hægt sé að bera kennsl á þau.

Tafla 1 sýnir magn heildar arsens og ólífræns arsens í þremur íslenskum tegundum fiskimjöls, en hafa skal í huga að þörf er á að þróa aðferðina frekar. Því er aðeins hægt að meta gróft magn ólífræns arsens. Niðurstöðurnar sýna að þó svo að kolmunnamjöl innihaldi hæstan styrk heildararsens, þá er styrkur ólífræns arsens lítið frábrugðinn hinum tveimur mjótegundunum. Þessar niðurstöður sýna að mikilvægt er að halda áfram þróun aðferða til að greina ólífrænt arsen. Sú vitneskja er nauðsynleg svo hægt sé að meta eitrunaráhrif arsens og setja raunhæf hámarksgildi fyrir eitruð form arsens í fódri og fódurhráefnum svo öryggi neytenda sé tryggt. Þessi vitneskja er sömuleiðis mikilvæg fyrir sjávarútvegsgeirann þar sem miklir fjármunir eru í húfi. Kaupendur setja oft strangari kröfur en ESB reglugerðir segja til um. Núverandi hámarksgildi Evrópusambandsins (ESB) fyrir arsen í tilbúnu fódri er 10 mg/kg. Ef fódurhráefni inniheldur mikið meira magn en það er erfitt fyrir fódurframleiðendur að halda styrk heildararsens undir hámarksgildi ESB. Því getur reynst erfitt að selja fiskimjöl með háan styrk heildararsens.

Heildararsen var greint í ríflega 100 fiskimjölssýnum til að reyna að fá sem mesta dreifingu sýna yfir árið og milli fiskimiða. Engin fylgni var milli arsenstyrks og fiskimiða en ákveðin fylgni var í

arsenstyrk í kolmunnamjöli og árstíð. Hæstur styrkur reyndist í mjólinu rétt eftir hrygningu í júní þegar fiskurinn er magrastur. Öfugt línulegt samband fannst milli fituinnihalds í kolmunnamjöli og arsenstyrks. Veik árstíðasveifla fannst einnig í síldarmjöli en með tveimur hámarksörkum; annars vegar í apríl og hins vegar í október. Þetta gæti stafað af því að um tvo síldarstofna sé að ræða sem hrygna á mismunandi tímum. Ekki fannst eins sterk fylgni milli fituinnihalds og arsenstyrks í síldarmjölinu og í kolmunnamjölinu. Sökum tak-

markaðrar veiði á loðnu á ákveðnum tímum árs fengust ekki nægilega dreifð sýni til að meta árstíðasveiflu í loðnumjöli.

Fæðuöryggisstofnun Evrópusambandsins (European Food Safety Authority, EFSA) skilaði álitni seint á síðasta ári og voru niðurstöður hennar áþekkar þeim sem fengust í þessu verkefni, þ.e.a.s. að magn ólífræns arsens var iðulega aðeins brot af styrk heildararsens í sjávarafurðum. Fljótlega var reglugerð ESB breytt og hámarksgildi arsens í fódurhráefnum hækkuðu úr 15 mg/kg í 25 mg/kg. Hámarksmagn arsens í tilbúnu fódri var hækkað úr 6 mg/kg í 10 mg/kg. Þetta er þó aðeins tímabundin lausn þar sem ekki er línulegt samband milli heildararsens og ólífræns arsens. Nauðsynlegt er því í framtíðinni að staðla mæliaðferðir til að greina ólífrænt arsen í fódri og matvællum og setja hámarksgildi sem

eiga eingöngu við um ólífrænt arsen. Þótt niðurstöður þessa verkefnis séu mikilvægt skref í aðferðaþróun til greininga á ólífrænu arseni (eitruð arsen) í fiskimjöli þá er enn talsvert verk fyrir höndum við að beturbæta og staðla þessar mæliaðferðir. Einnig er nauðsynlegt að meta nánar eitrunarvirgni þekktra og óþekktra arsenforma til að geta aðlagð löggjöfina raunverulegri áhættu sem metin er út frá vísindalegum gögnum.

Verkefnið var styrkt af AVS rannsóknarsjóði í sjávarútvegi og var samstarfsverkefni Matís, Síldarvinnslunnar í Neskaupstað, Vinnslustöðvarinnar í Vestmannaeyjum, Háskóla Íslands og Háskólans í Aberdeen í Skotlandi. Verkefnið var grunnur að meistaraverkefni Ástu Heiðrúnar E. Pétursdóttur í efnafræði við Háskóla Íslands.

Framleiðum pressuhjól



ABAS; KARM; PETREL; TRIPLEX

og listar í millitransara, gúmmíklæðum á flestar gerðir kraftblakka og niðurleggjara. Stuttur afgreiðslutími, áratuga reynsla. Viðskiptavinirnir eru útgerðir flesta, loðnu- og síldarþáta.

Framleiðum pressuhjól í flestar gerðir... netaspila, sjóvéla, hafspil og rapp. Gúmmíklæðum einnig álkefli fyrir netaspil og grásleppublakkir. Viðgerðajónusta á netaniðurleggjurum.



**GÚMMÍSTEYPA
Þ. LÁRUSSON EHF.**

Gylfahlöf 3 · 112 Reykjavík · Sími 567 4467 · Fax 567 4766
gummisteypa@gummisteypa.is · www.gummisteypa.is