



RESTMENGDER, FORBUDTE OG FORURENSENDE STOFFER I FISK
(Fremmedstoffprogrammet for fisk (96/23))

ÅRSRAPPORT 2007

Helge Torbjørn Hove, Kåre Julshamn, Bente Nilsen og
Bjørn Tore Lunestad

17 desember 2008

OVERVÅKNINGSPROGRAM FOR MEDISINRESTER OG ANDRE FREMMEDSTOFFER I NORSKE AKVAKULTURPRODUKTER, ÅRSRAPPORT 2007

OVERVÅKNINGSPROGRAM FOR MEDISINRESTER OG ANDRE FREMMEDSTOFFER I NORSKE AKVAKULTURPRODUKTER, ÅRSRAPPORT 2007

TABELLOVERSIKT.....	3
INNLEDNING	4
ANTALL PRØVER PLANLAGT OG ANALYSERT I 2007.....	6
TERMINOLOGI OG ENHETER	7
ANALYSEMETODER.....	9
<i>Gruppe A-forbindelsene</i>	9
Gruppe A1 og A3.....	10
A6 forbindelser og annex iv.....	10
<i>Gruppe B forbindelsene</i>	12
B1, Antibakterielle forbindelser (Antibiotika)	12
B2a, Anthelmintika	13
B3a, Organoklorforbindelser.....	15
B3b, Organofosforforbindelser	19
B3c, Metallanalyse.....	19
B3d, Mykotoksiner.....	20
B3e, Fargestoff.....	20
B3f, Andre forbindelser	21
RESULTATER OG KOMMENTARER.....	30
<i>Gruppe A</i>	30
Gruppe A1 stoffer	30
Gruppe A3 stoffer	30
Gruppe A6/ annex IV stoffer.....	30
<i>Gruppe B</i>	31
Gruppe B1, Antibakterielle stoffer.....	31
Gruppe B2a, Anthelmintika, B2c, karbamater og pyretrorider og B2f, andre substanser.....	32
Gruppe B3a, Organoklorforbindelser.....	33
Gruppe B3b, Organofosforforbindelser.....	38
Gruppe B3c, Metallanalyse.....	38
Gruppe B3d, Mykotoksiner.....	39
Gruppe B3e, Fargestoff.....	39
Gruppe B3f, Andre forbindelser.....	39
KONKLUSJON.....	43

Tabelloversikt

Tables

TABELL 1: STRUKTURER TIL VANLIGE PFOS FORBINDELSER:	22
TABLE 1: THE STRUCTURE OF COMMON PFOS COMPOUNDS:	22
TABELL 2, OPPSUMMERING AV ANALYSEMETODER.	24
TABLE 2, SUMMARY OF ANALYTICAL METHODS USED.	24
TABELL 3A, PRØVETAKINGSDATA FOR MEDISINRESTER OG FREMMEDSTOFF I OPPDRETTSFISK 2007	27
TABLE 3A, SAMPLING DATA FOR MEDICAL RESIDUALS AND POLLUTANTS DATA IN FARMED FISH 2007.	27
TABELL 3B, ANTALL PRØVER FORDELT PÅ ART.	28
TABLE 3B, NUMBER OF SAMPLES FOR EACH FISH SPECIES.	28
TABELL 4, ANTALL FISK FOR DEN ENKELTE PARAMETER FORDELT PÅ ART.	29
TABLE 4, THE NUMBER OF FISH PER SPECIES FOR EACH PARAMETER.	29
TABELL 5, INNHOLD AV GRUPPE A STOFFER I SAMLEPRØVER AV FILET, FORBUDTE STOFFER.	31
TABLE 5, CONCENTRATION OF THE ILLEGAL SUBSTANCES OF GROUP A IN COMPOUNDED SAMPLES OF FILLET.	31
TABELL 6A, INNHOLD AV ANTIBAKTERIELLE STOFFER I LEVERPRØVER. MIKROBIOLOGISK PÅVISNINGSMETODE. N=385.	32
TABLE 6A, THE PRESENCE OF ANTIBACTERIAL AGENTS IN LIVER SAMPLES ANALYSED BY MICROBIOLOGICAL ASSAY. N=385.	32
TABELL 6B, INNHOLD AV ANTIBAKTERIELLE STOFFER I FILET, BESTEMMELSE MED KJEMISK ANALYSEMETODER.	32
TABLE 6B, THE PRESENCE OF ANTIBACTERIAL AGENTS IN MUSCLE SAMPLES FROM CHEMICAL ANALYSIS. N= 18 TO 23.	32
TABELL 7A, INNHOLD AV ANDRE MEDISINRESTER I GRUPPE B (µG/KG). SAMLEPRØVER AV FILET.	33
FOR ANTALLET PRØVER SE TABELL 2A.	33
TABLE 7A, THE PRESENCE OF OTHER MEDICAL RESIDUALS IN GROUP B. COMPOUNDED SAMPLES OF FILLET FROM FIVE FISH. FOR N, THE NUMBER OF SAMPLES, SEE TABLE 2A.	33
TABELL 7B, MEDISINRESTANALYSE I PRØVER TATT PÅ MISTANKE. N=3.	33
TABLE 7B, MEDICAL RESIDUALS IN SAMPLES SUSPECTED TO BE NON-CONFORMING. N=3.	33
TABELL 8, INNHOLD AV DDT OG METABOLITTENE DDD OG DDE I FILET. (µG/KG V.V.), N=94 SAMLEPRØVER.	34
TABLE 8, CONCENTRATION (µG/KG WET WEIGHT) OF DDT, DDD AND DDE IN THE FILLET.	34
N=94 COMPOUND SAMPLES, EACH FROM FIVE FISH.	34
TABELL 9, INNHOLD AV PCB7 I FILET (µG/KG VÅTVEKT). N=116 SAMLEPRØVER.	35
TABLE 9, CONCENTRATION (µG/KG WET WEIGHT) OF THE PCB7 IN THE FILLET, (COMPOUND SAMPLES, EACH FROM FIVE FISH; N=116). ...	35
TABELL 10, INNHOLD AV NOEN ANDRE KLORERTE PESTICIDER I FILET (µG/KG VÅTVEKT). N=90 SAMLEPRØVER.	36
TABLE 10, CONCENTRATION (µG/KG /WET WEIGHT) OF SOME OTHER CHLORINATED PESTICIDES IN THE FILLET.	36
(NUMBER OF COMPOUNDED SAMPLES, EACH FROM 5 FISH; N=90).	36
TABELL 11, INNHOLD AV DIOKSINER (PCDD), FURANER (PCDF) OG DIOKSINLIKNENDE PCB SOM NG TE/KG. (VÅTVEKT). I FILET SAMLEPRØVER, N=116, HVER AV 5 FISK.	37
TABLE 11, THE CONCENTRATIONS (NG TEQ/KG WET WEIGHT) OF THE DIOXINS, FURANS (PCDD/DF) AND THE DIOXINS-LIKE PCBs IN THE FILLET. N=116 COMPOUNDED SAMPLES, EACH FROM 5 FISH.	37
TABELL 12, INNHOLD AV BROMERTE FLAMMEHEMMERE, PBDE, HBCD OG TBBPA I FILET SAMLEPRØVER AV 5 FISK (µG/KG V.V.). MIDDELVERDI OG SD ER "UPPER BOUND-LOQ" BEREGNINGER.	37
TABLE 12, THE CONCENTRATIONS (MEANS AND SD; µG/KG WET WEIGHT) OF BROMINATED FLAME RETARDANTS, PBDE, HBCD AND TBBP-A, IN THE FILLET. "UPPER BOUND-LOQ" IS USED.	37
TABELL 13, INNHOLD AV ARSEN, KADMIIUM, KVIKKSØLV OG BLY I FILET SAMLEPRØVER (MG/KG VÅTVEKT); N=184.	38
TABLE 13, CONCENTRATION (MG/KG WET WEIGHT) OF THE HEAVY METALS (AS, CD, HG AND PB) IN THE FILLET OF FISH; N=184.	38
TABELL 14, INNHOLD AV SYNTETISKE ANTIOKSIDANTER BHA, BHT OG ETHOKSYKVIN I FILET (MG/KG VÅTVEKT); N=63.	40
TABLE 14, MEASURED CONCENTRATIONS (MG/KG WET WEIGHT) OF SYNTETICAL ANTI-OXIDANTS IN THE FILLET; N=63.	40
TABELL 15, INNHOLD PFOS FORBINDELSER I FILET (µG/KG VÅTVEKT); N=84 SAMLEPRØVER.	41
TABLE 15, CONCENTRATIONS OF PFOS COMPOUNDS IN THE FILLET (µG/KG WET WEIGHT), N=84 COMPOUNDED SAMPLES, EACH FROM 5 FISH.	41
TABELL 15, KONSENTRASJONEN AV PAH FORBINDELSER I FILET SAMLEPRØVER (µG/KG VÅTVEKT); N=86.	42
TABLE 15, CONCENTRATIONS OF PAH COMPOUNDS IN THE FILLET (µG/KG WET WEIGHT); N=86 COMPOUNDED SAMPLES, EACH FROM 5 FISH.	42

Innledning

Overvåkingsprogrammet for fremmedstoffer i oppdrettsfisk er en del av et større EU initiert overvåkingsprogram for animalske matvarer. Det er Mattilsynet som etter opprettelsen i 2004, er ansvarlig for at dette direktivet blir gjennomført i Norge. For den delen av animalsk matproduksjon som skjer på marin side (akvakultur) har Nasjonalt institutt for ernærings- og sjømatforskning (NIFES), fått ansvar for det analytiske arbeidet. NIFES har også ansvaret for sammenfatning av rapporten for den marine delen av programmet. Veterinærinstituttet har tilsvarende ansvar på landbrukssiden. Aktiviteten som er beskrevet i denne rapporten er gjennomført i henhold til kravene gitt i direktiv 96/23/EF "On measures to monitor certain substances and residues thereof in live animals and animal products". Dette direktivet ble vedtatt i 1996.

Direktiv 96/23/EF deler ulike fremmedstoffer i gruppe A og gruppe B med undergrupper, og denne rapporten henviser til disse gruppene. Følgende grupper har vært analysert i 2007:

Gruppe A ulovlige legemidler:

A1: stilbener

A3: steroider

A6: stoffer oppført på vedlegg IV til forordning (EØF) nr. 2377/90

Gruppe B veterinære legemidler og forurensende stoffer:

B1: antibakterielle midler

B2a: anthelmintika

B2c: karbamater og pyretroider

B2f: andre farmakologisk aktive substanser

B3a: organoklorforbindelser

B3b: organofosfatforbindelser

B3c: metallanalyser

B3d: mykotoksiner

B3e: fargestoffer

B3f: andre forbindelser

Gruppe A-prøver skal brukes til analyse av virkestoff som er ulovlig å bruke til dyr i matproduksjon, og ble av den grunn tatt ut som filetprøver fra fisk fanget og slaktet på selve oppdrettsanlegget. Prøver kan tas som stikkprøver i alle fiskenes vekstfaser. Prøvene skal være representative for fisken som er i produksjon.

Gruppe B-prøvene analyseres for stoffer der grenseverdier er etablert eller tilbakeholdelsestid etter medisiner er fastsatt og for stoffer som av andre grunner er ønsket overvåket. Gruppe B-prøvene tas ut som stikkprøver av slaktet fisk på slakteri eller pakkeanleggene. Disse prøvene skal være representative for kommersielt omsatt fisk.

Denne årsrapporten sammenfatter analyseresultatene fra undersøkelser av muskel eller lever fra oppdrettsfisk i 2007. Det finnes også et eget program som tester fremmedstoffer i fôret.

I 2007 har NIFES benyttet underleverandører for noen analysemetoder. Underleverandører for 2007 var Hormonlaboratoriet ved Aker Universitetssykehus, Veterinærinstituttet, og Norsk matanalyse/ Eurofins. Prøvetaking og prøvetakingsplan var Mattilsynets ansvar.

Teknisk ansvarlige for ulike sider ved programmet ved NIFES har vært Annette Bjordal, Eva Torgilstveit og Elin Kronstad. Eva Torgilstveit var ansvarlig for prøvemottak, fordeling og prøveflyt. Elin Kronstad overtok denne oppgaven mot slutten av året. Manfred Torsvik og Vidar Fauskanger har stått for prøvepreparering. Lene K. Støten, Merat Bezaadzeh og Lina Beyer Vågenes var ansvarlig for kjemisk analyse av medisinrester og HBCD. Karstein Heggstad, Tadesse T. Negsash, Dagmar Nordgård, John Nielsen, Lene H. Johannessen, Edel Erdal, Pablo Cortez, Kari Breisten Sæle og Kjersti Pisani har vært ansvarlig for prøveopparbeidelse og bestemmelse av organiske miljøgifter. Jorun Haugsnes, Siri Bargård, Tonja Lill Eidsvik, Berit Solli og Laila Sedal har utført bestemmelser av metallanalysene. Vibecke Asphaug, Eva Torgilstveit, Annette Bjordal, Annbjørg Bøkevoll og Anne Karin Syversen har vært ansvarlig for løpende resultatrapportering til Mattilsynet. Tone Galluzzi og Magne Stusdal har vært ansvarlige for analyser av antibakterielle midler ved hjelp av mikrobiologisk metodikk. Analyse av de syntetiske antioksidantene BHT, BHA og ethoxyquin er utført av Kjersti Ask.

Bestemmelsene av hormonlignende stoffer (stilbener og steroider) har vært utført ved Hormonlaboratoriet ved Aker universitetssykehus og Veterinærinstituttet i Oslo var ansvarlig for bestemmelsene av mykotoksiner.

Antall prøver planlagt og analysert i 2007

Planleggingsgrunnlaget for programmets omfang er en prøve per 100 tonn produsert oppdrettsfisk. Som et nasjonalt tiltak har omfanget for andre arter enn laksefisk vært planlagt til en prøve per 25 tonn. Praktiske vansker i prøveinnsamlingen har medført at disse målene ikke helt har blitt nådd. Omfanget i programmet er likevel betydelig. En tredjedel av prøvene tilhører gruppe A og to tredjedeler av prøvene tilhører gruppe B. Hele landet og minst 10% av anleggene er representert i planen. Prøvetakingen skjedde gjennom hele året og for gruppe A stoffer ble den ikke forhåndsvarslet. Prøvene ble anonymisert ved prøvemottaket hos NIFES, og den som utførte analysene var dermed ikke i stand til å identifisere prøvetaker eller produsent. Rapporten gir en sammenstilling av funn på nasjonalt nivå. De fleste prøvene ble sendt inn til laboratoriet som frosne, ferdig oppskårne koteletter eller fileter. Til noen analyser som er særlig sårbare for kontaminering eller oksidering, ble det sendt inn hele ferske fisk, lagret på is. Dette gjelder først og fremst for prøvene som skal analyseres for antioksidanter. For 2007 utgjør dette 75 fisk.

Fiskeprøver ble sendt inn i pakker med fem fisk fra samme merd eller samme parti. Ved ankomst til laboratoriet ble prøver til kjemisk analyse slått sammen og homogenisert til en samleprøve. Bruken av samleprøver sikrer at et stort antall fisk kan inngå i overvåkingen (datagrunnlaget), uten at antallet analyser behøver å være like stort. Leverprøver ble også sendt inn i pakker på fem fisk. Fem ulike vevsbiter fra hver prøve avsettes på tre ulike vekstskåler. I motsetning til filetp prøvene ble altså leverprøver fra hver enkelt fisk testet individuelt.

Tabell 3a (side 27) gir en oversikt over antall fisk som danner datagrunnlaget for hver enkelt parameter. Summen av antall fisk i datagrunnlagene er 5543, innsendt som 1467 prøver, inklusive 75 prøver av enkeltfisk. Antall analytiske målinger er 13430.

Som en hovedregel ble hver prøve analysert bare for en parameter eller gruppe av parametre, så som PAH eller tungmetaller. Noen analysemetoder inkluderer flere parametre. Dioksin og dioksinliknende PCB måles samtidig i samme metode. Dette gjelder også for PCB-7 og DDT, og alle tungmetallene måles i en felles metode. Praktiske hensyn gjør også at noen prøver blir planlagt analysert ved mer enn en analysemetode. Der samme metode rapporterer flere parametre er dette synliggjort i tabell 3.

All prøvetaking, innsendelse og utvelgelse av fisk til den enkelte analysemetode følger en detaljert plan, satt opp av Mattilsynet. Planen skal sikre statistisk uavhengighet og representativitet i alle ledd. Siden samme prøve kan inngå i datagrunnlaget for mer enn en forbindelsesklasse blir totalsummen av antall prøver lavere enn summene av prøvene i de inngående forbindelsesklassene. For tolkingen av resultatenes representativitet er det imidlertid antallet prøver i datagrunnlaget til den enkelte forbindelsesklasse som har betydning, ikke totalsummen.

Terminologi og enheter

Overvåkingsprogrammet 2007 er utført på ”koteletter”, altså med kjøtt fra begge sider av fisken. Er prøven stor nok brukes bare kjøttet fra den ene siden, mens den andre fryses som reserve om noe skulle gå galt i analysearbeidet. Et slikt ubearbeidet fiskestykke er mer lagringsdyktig enn om alt ble opparbeidet og noe satt til side som reserve. I teksten refereres vevstypen som ”filet” eller som ”muskel”, til forskjell fra leverprøver. Til og med 2004 ble det sendt inn renskårne filestykker. Dette krevde mer arbeid i felt. Endringen forventes å ikke ha noen innvirkning på resultatene, og tallene kan derfor sammenlignes som fremskaffet på samme måte.

”Parameter”: I denne rapporten brukes ordet parameter om et kjemisk mål som beskriver en prøve. Altså kan konsentrasjonen av bly (Pb) og konsentrasjonen av malakittgrønt (MG) være to ulike parametre til beskrivelse av samme prøve.

For ”bestemmelsesgrense” eller ”kvantifiseringsgrense” brukes den internasjonale forkortelsen LOQ, ”Limit of quantification”. Dette til forskjell fra ”påvisningsgrense”, LOD, ”Limit of detection”. LOQ er normalt høyere enn LOD med en faktor på 3.0 til 3,3. For forbudte forbindelser er LOD mest relevant siden enhver sikker påvisning (det

vil si med over 95% sannsynlighet) ville være viktig informasjon. For miljøgifter er tilstedeværelsen oftest påvist tidligere. Spørsmålet er ikke lenger om forbindelsen finnes i prøven, men om den målte konsentrasjonen er et pålitelig tall. Da brukes LOQ som er nedre grense for sikker måling. Nivåer som er så lave at de ikke kan kvantifiseres med akseptabel sikkerhet blir rapportert som ”mindre enn LOQ”, for eksempel slik: $<2,0 \mu\text{g/kg}$.

Med ”kongener” vises det til de ulike forbindelsene innenfor klassene PCB, PBDE, dioksiner, furaner og toksafener. Betegnelsen kongener viser at det innad i hver klasse er nært slektskap i molekylstruktur mellom forbindelsene. Kongenerne har ikke egne navn, men ID-numre for identifikasjon, for eksempel PCB-147 og TOX-62. Forskjellene mellom kongenerne i samme klasse ligger i antall og posisjon av kloratomene (eller bromatomene) i molekylet. Strukturen til ulike kongener er ellers like.

”Upper bound” (UB), eller ”upper bound LOQ” er et prinsipp for beregning av summer og middelveier. I slike beregninger vil verdier som er lavere enn LOQ i beregningen erstattes med den relevante LOQ verdien. Denne måten å summere på sikrer at metodiske begrensninger ikke gir kunstig lave tall, slik som ville blitt resultatet om tallet null var brukt. UB beregning er i samsvar med krav fra EU til dioksindata. For uønskede forbindelser gir UB beregning en ”verste fall” verdi. Denne måten å beregne på er derfor et godt valg for risikovurdering knyttet til uønskede forbindelser i mat. Denne rapporten benytter UB beregninger for mange typer data. Dette er synliggjort i tabelloverskriftene.

Analysemetoder

Det benyttes anerkjente analysemetoder med moderne og avansert utrustning. Metodene er akkrediterte om ikke annet er spesifisert. Skulle ikke-akkrediterte metoder være brukt er også de kvalitetssikrede og pålitelige.

Kvalitetssikring: For alle metodene er det rutine at en kontrollprøve med kjent sammensetning kjøres som del av hver analyseserie (normalt det antall prøver som opparbeides en analysedag). Unntaket er dioksinmetoden som har svært god kvalitetssikring inkludert i prosedyren. Her analyseres derfor kontrollprøven noe sjeldnere. Måleresultatet for kontrollprøven skal ligge innenfor definerte grenseverdier før resultatene til de andre prøvene i serien blir godkjente. For mange av metodene kjøres også "blankanalyse" rutinemessig. Dette er en fiktiv prøve uten prøvemateriale. Eventuelle positive verdier for denne prøven vil avdekke forurensinger i reagenser eller utrustning som vil kunne påvirke resultatene. Alle metodene verifiseres ved jevnlig å delta i sammenlignende laboratorieprøver (SLP), og ved å analysere sertifisert referansemateriale av relevant prøvemateriale (SRM). Resultatene for disse verifiseringene skal ligge innenfor definerte grenser før metoden godkjennes for fortsatt bruk.

For filetprøvene er det samleprøver bestående av fem fisk som analyseres, med unntak av 75 enkeltfisk. Samleprøven tillages ved at nøyaktig like store stykker (vekt) av samme vevstype av hver fisk blandes og homogeniseres til en jevn farse. Analyse på en godt homogenisert samleprøve gir derfor samme resultat som middeltallet som ville fremkommet om hver fisk var analysert individuelt. Bruk av samleprøver sikrer et større datagrunnlag enn antallet analyser skulle tilsi. Tabellene lister både antall fisk som inngår og antall analyser. Det er antallet fisk som forteller om undersøkelsens representativitet. Hver samleprøve kommer fra samme anlegg og samme merd. Den gir et tall som er representativ for merden. Ulempen ved bruk av samleprøver er at vi mister muligheten for å tallfeste variasjonen mellom enkeltfisk.

I den mikrobiologiske antibiotika analysen undersøkes leverprøvene hver for seg, altså ikke som samleprøver. Analysemetoden er kvalitativ og analyseresultatet er derfor "påvist" eller "ikke påvist". En negativ test ("ikke påvist") for fem enkeltfisk gir et sikrere resultat enn en negativ test på en samleprøve siden individvariasjonen ville blitt utjevnet i en homogenisering, mens et enkeltindivid som ligger over LOD vil kunne fanges opp i individuell analyse.

Gruppe A-forbindelsene

Gruppe A-prøver ble analysert for hormonlignende stoffer i gruppene stilbener (A1) og steroider (A3) og for ulovlige legemidler (A6).

Gruppe A1 og A3

A1 stoffene som består av dietylstilbestrol, dienestrol og heksoestrol ble analysert ved Hormonlaboratoriet, Aker Universitetssykehus. A3 stoffene nortestosteron og α -/ β -trenbolone ble analysert samme sted. Analysemetoden består av en enzymatisk hydrolyse av prøvene, fulgt av ekstraksjon og avfetting. Hydrolyserte stoffer renses videre med væske/væske ekstraksjon og fast fase ekstraksjoner før derivatisering og endepunktsmåling med GC/MS. Eventuelle positive funn skal bekreftes. Prøvene renses da i tillegg på HPLC før derivatisering og kjøring på GC/MS. Denne analysen følger hovedprinsippene for Hormonlaboratoriets akkrediterte metode for påvisning av steroider og stilbener i muskelvev fra ulike dyrearter.

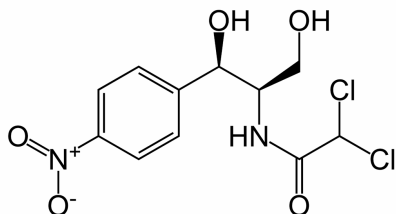
A6 forbindelser og annekstiv

Kloramfenikol, metronidazol og nitrofurane furazolidon, furaltadon, nitrofurantoin og nitrofurazon, ble analysert ved NIFES.

Kloramfenikol (NIFES metode 143)

Kloramfenikol er et antibiotikum som første gang ble isolert fra bakterier i slekten *Streptomyces*. Stoffet produseres nå syntetisk og er virksomt mot et bredt spekter av mikroorganismer. Kloramfenikol har vært i bruk i medisin og veterinærvirksomhet siden 1949, men er på grunn av alvorlige doseuavhengige bivirkninger (aplastisk anemi) ikke lenger lovlig i bruk til behandling matvareproduserende dyr.

Den homogeniserte prøven ekstraheres med etylacetat og ekstraktet dampes inn til tørrhet. Det tilsettes saltvann. Fettet og fettløselige komponenter skilles fra analytten ved å vaske løsningen med heksan. Etylacetat tilsettes, og i det resulterende tofasesystemet skilles analytten fra vannløselige komponenter. Etylacetatløsningen dampes inn og prøven løses til slutt i mobilfase. Prøven analyseres på LC/MS ved hjelp av elektropray ionisering (API-ES) med negativt ladete ionefragmenter (SIM).



Strukturen til kloramfenikol

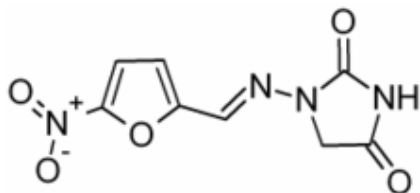
Nitrofurane (NIFES metode 144)

Dette er en gruppe syntetiske antibakterielle forbindelser avledet av furan.

Forbindelsene har tidligere vært mye brukt i veterinærmedisin.

NIFES bestemmer de fire nitrofurane furaltadon, furazolidon, nitrofurantoin og nitrofurazon. Forbindelsene metaboliseres raskt og det er derfor normalt bare

metabolittene som finnes i målbare mengder. Disse er ofte identifisert med kodene AMOZ, AOZ, AHD og SEM. Eventuelle moderforbindelser vil også bli målt om de skulle være tilstede.

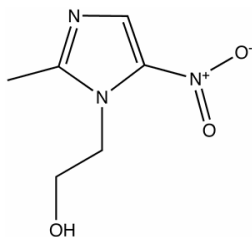


Strukturen til nitrofurantoin

Den homogeniserte prøven ekstraheres med acetonitril. Fettet fjernes fra ekstraktet med heksan. Acetonitrilløsningen inndampes til tørrhet og løses i mobilfase. Forbindelsene bestemmes på omvendt fase HPLC med polymerkolonne. Deteksjon skjer ved LC/MS/MS.

Metronidazol og metabolitt (NIFES metode 351)

Metronidazol er en syntetisk antibakteriell forbindelse som brukes mot infeksjoner med anaerobe bakterier og mot enkelte parasitter.



Strukturen til metronidazol

Den homogeniserte prøven tilsettes internstandard (dimetronidazol-D3), etylacetat og vandig K_2HPO_3 før homogenisering. Prøven sentrifugeres så og etylacetatfasen samles opp og dampes inn. Den inndampede resten løses så i heptan og renses deretter kromatografisk på en ASPECT™ XL4 (Gilson, Middleton WI, USA). Det rensede ekstraktet dampes på ny inn og løses i rensed vann. Prøven analyseres på LC/MS ved hjelp av elektropray ionisering (API-ES) med negativt ladete ionefragmenter (SIM). Det benyttes ekstern standard metode med trepunkts kalibrering.

Malakittgrønt og metabolitt (NIFES metode 264)

Metodebeskrivelsen står under gruppe B

Gruppe B forbindelsene

NIFES stod for analysene av de fleste stoffene i gruppe B. Underleverandører ble benyttet for følgende stoffklasser:

B1: Mikrobiologisk analyse for antibakterielle midler i lever: Noen av prøvene ble analysert ved Norsk matanalyse/Eurofins i Ålesund.

B3d: Mykotoksiner: Veterinærinstituttet i Oslo.

B3f: PAH: Norsk matanalyse/Eurofins

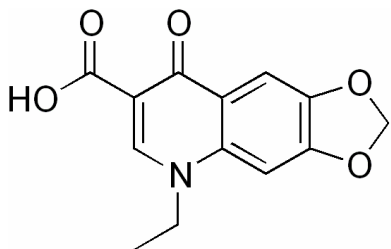
B1, Antibakterielle forbindelser (Antibiotika)

NIFES og Norsk matanalyse benytter samme metode. Innhold av antibakterielle midler ble undersøkt med en 3-skåls mikrobiologisk metode (*NIFES metoder 106, 107 og 108*). Hver vekstskål inneholder agar tilsatt en bakterietype som er spesielt følsom for stoffene en skal undersøke for. På hver skål avsettes leverprøver fra fem forskjellige fisk, før skålene settes til inkubering. Dersom prøvene inneholder rester av antibakterielle midler, vil veksten av bakterien bli hemmet i en sone rundt prøvematerialet. En gjennomsiktig ring uten bakterievekst omkring et leverstykke indikerer en positiv prøve. Sammenlignet med kjemisk metodikk, er denne metoden ikke særlig følsom. Dette oppveies delvis ved at lever brukes som prøvemateriale. Leveren har en sentral funksjon ved opptak og utskillelse av legemidler, og har derfor erfaringsmessig betydelig høyere konsentrasjoner av legemiddel sammenlignet med muskel. Videre er metoden i stand til å påvise et mye bredere spekter av bakteriehemmende stoffer enn kjemisk metodikk. Metoden er kvalitativ: påvisning eller ikke-påvisning. Det er derfor ingen LOQ knyttet til metoden, men LOD. Ved eventuelle positive funn vil metoden bli supplert med HPLC basert kjemisk analyse av filetprøve. HPLC metoden er kvantitativ.

Oksolinsyre og flumequine(NIFES metode 356)

Oksolinsyre og flumequin er begge stoffer i klassen kinolonene. Kinolonene er syntetiske komponenter med et bredt antibakterielt aktivitetsspekter.

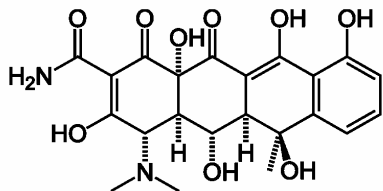
Prøvene ekstraheres i basisk miljø med acetonitril og saltet deretter ut i vannfase med natriumklorid. Etter surgjøring av vannfasen ekstraheres analytten over i kloroform og analyseres ved LC/MS ved hjelp av elektrospRAY ionisering (API-ES). Kvantifisering skjer ved bruk av internstandard.



Strukturen til oksolinsyre

Oksytetrasyklin (OTC) (NIFES metode 297)

Tetrasykliner er en gruppe av antibiotika som først ble isolert fra jordbakterier i slekten *Streptomyces*. De har et bredt aktivitetsspekter mot mange gram- positive og gram - negative bakterier.

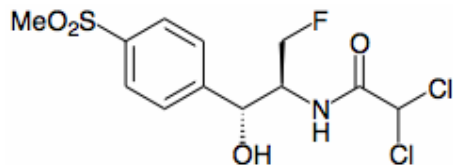


Strukturen til oksytetrasyklin

Prøven ekstraheres med 0,1 M natrium suksinatløsning ved pH 4. Fettet fjernes fra ekstraktet i et væske/væske fordelingstrinn med heptan. Videre renses prøven med OASIS HLB SPE kolonne. OTC og internstandard elueres med metanol. Det benyttes LC/MS med elektropray ionisering (API-ES) med positivt ladete ionefragmenter (SIM). Kvantifisering skjer ved internstandard.

Florfenikol (NIFES metode 290)

Florfenikol er ett stoff i klassen amfenikoler. Florfenikol ekstraheres med etylacetat. Fettet fjernes fra ekstraktet i et væske/væske fordelingstrinn mellom saltvann og heptan. Florfenikol skiller videre fra vannløselige komponenter med et væske/væske fordelingstrinn mellom saltvann og etylacetat. Det benyttes LC/MS med elektropray ionisering (API-ES) med negative SIM ioner. Kvantifisering skjer ved internstandard.



Strukturen til florfenikol

B2a, Anthelmintika

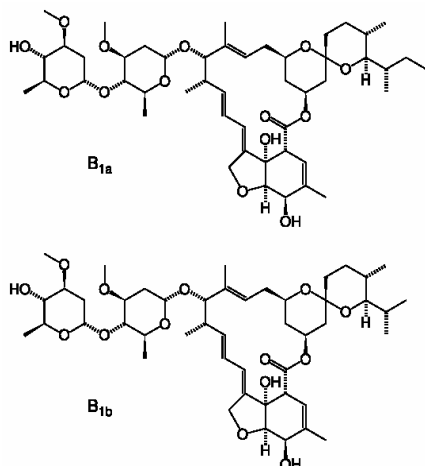
Diflubenzuron og teflulubenzuron (NIFES metoder 138 og 139)

Diflubenzuron og teflulubenzuron er kitinsynteseinhibitorer og kan derfor brukes i behandling mot lakselus hos marin fisk. Prøven tilsettes intern standard og ekstraheres med aceton. Ekstraktet vaskes med heptan, før det dampes inn. Det løses i heptan før rensing på silikakolonne med dietyleter/heptan mobilfase. Etter inndamping løses prøven i acetonitril/vann og analyseres i reversfase HPLC. Det benyttes LC/MS med elektropray ionisering (API-ES) med negativt ladete ionefragmenter (SIM).. Kvantifisering skjer ved internstandard.

Ivermektin og emamektin (NIFES metoder 130 og 131)

Ivermektin og emamektin er begge i klassen avermektiner og har vært brukt mot parasitter hos fisk.

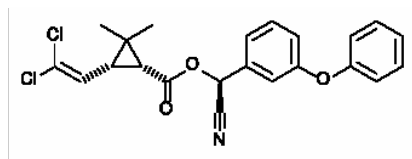
Prøven tilsettes intern standard og ekstraheres med acetonitril. Ekstraktet tilsettes vann og vaskes med heptan. Den polare fasen renses på polymer SPE kolonne og elueres med acetonitril/vann. Det benyttes revers fase LC/MS med elektropray ionisering (API-ES) med negativt ladete ionefragmenter (SIM). Kvantifisering skjer ved internstandard.



To strukturvarianter av ivermektin

Cypermترین (NIFES metode 133)

Cypermترین er et syntetisk pyretroid som brukes i badebehandling mot lakselus.



Strukturen til cypermترین

Homogenisert prøve ekstraheres med aceton. Vannløselige komponenter fjernes ved væske/væske separasjon mellom aceton/saltvann og sykloheksan. Fettet fjernes fra sykloheksanfasen ved rensing på en Gel Permeation Chromatography (GPC) kolonne. Siste finrensing skjer på fluresil SPE kolonne. Prøven analyseres og kvantifiseres på GC/MS med "electron impact" ionisering og SIM måling av positivt ladde fragmention. Kvantifiseringen skjer ved internstandard.

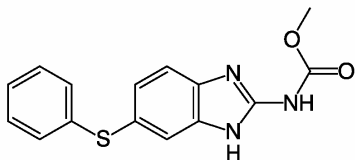
Deltametrin (NIFES metode 152)

Deltametrin er ett syntetisk pyretroid som brukes i badebehandling mot lakselus. Homogenisert prøve ekstraheres med aceton. Vannløselige komponenter fjernes fra ekstraktet ved væske/væske separasjon mellom aceton/saltvann og sykloheksan. Sykloheksanfasen inneholder fettfraksjonen inklusive deltametrin. Fettet fjernes fra denne ved rensing på en GPC kolonne. Siste finrensing skjer på fluresil SPE kolonne.

Prøven analyseres og kvantifiseres ved GC/MS med "electron impact" ionisering og SIM måling av positivt ladde ionefragmenter. Kvantifiseringen skjer ved internstandard.

Fenbendazol (NIFES metode 141)

Fenbendazol er en benzimidazolforbindelse som brukes mot innvollsorm hos fisk.

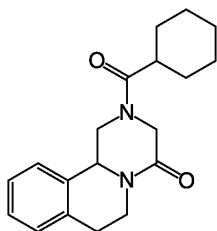


Strukturen til fenbendazol

Homogenisert prøve ekstraheres med metanol/vann. Ekstraktet vaskes med petroleumseter. Det polare ekstraktet tilsettes natriumdihydrogenfosfat og en blanding av dietyleter/etylacetat før risting og sentrifugering. Øvre sjikt samles opp og dampes inn. Prøven løses deretter i mobilfase før analyse på reversfase HPLC. Deteksjon skjer i MS ved positivt ion APCI modus. Kvantifisering skjer ved ekstern standard metode.

Praziquantel (NIFES metode 140)

Praziquantel brukes til behandling mot innvollsorm hos fisk. Homogenisert prøve ekstraheres med aceton/vann. Etter sentrifugering av ekstraktet ekstraheres analytten over i en blanding av dietyleter og heksan. Etter inndamping løses prøven i mobilfase og analyseres på omvendt fase HPLC med UV detektor ved 205 nm bølglengde. Kvantifisering skjer ved ekstern standard metode.



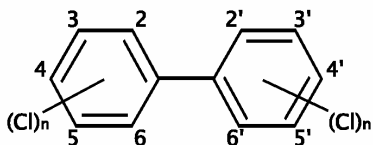
Strukturen til praziquantel

B3a, Organoklorforbindelser

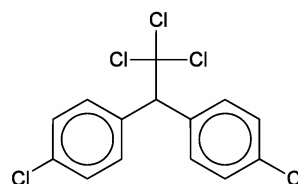
PCB-7, HCH og DDT med metabolitter.

Polyklorerte bifenyler, PCB, ble tidligere produsert i stor skala for en rekke industrielle anvendelser. DDT var den aktive ingrediensen i ulike insektmiddel og ble tidligere brukt i alle verdensdeler. PCB og DDT er nå ikke lenger tillatt brukt i vår del av verden. Begge utgjør hele grupper av forbindelser som inneholder nært beslektede forbindelser. PCB har hele 209 kongenere. The International Council for the Exploration of the Sea (ICES) har valgt ut sju PCB kongenere til overvåking av marine miljø. Denne listen er kjent som PCB-7, PCB₇, eller som ICES-7 og består av følgende kongenere: PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153 og -180. Noen andre PCB kongenere

blir bestemt som del av dioksinmetoden. NIFES utfører beregningen av PCB-7 etter "upper bound" beregningsprinsippet. For DDT måles orto og para variantene av DDT, DDD og DDE, til sammen 6 forbindelser. Heksaklorsyklohexane, HCH, er et organoklorinsekticid. Det er mest kjent under handelsnavnet lindane. For HCH måles både α , β og γ -HCH. HCH molekylene er sårbare ved elektron impact modus i GC/MS analyse. Dette gir seg utslag i en høyere LOQ for denne forbindelsen. NIFES arbeider med en forbedret pesticidmetode. GC/MS vil i den nye metoden utføres med negativ kjemisk ionisering.



Strukturen til PCB.

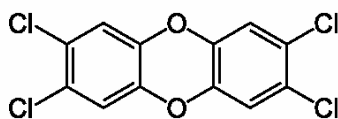


Strukturen til DDT.

Prosedyre (*NIFES metode 137*): Prøven veies, og en blanding av egnete PCB kongenere blandes inn som internstandarder før prøven frysetørkes. Porøsitetmiddel (hydromatrix) blandes i før ekstraksjon med heksan under hevet trykk og temperatur i en Accelerated Solvent Extractor (ASE® 300™, Dionex, Sunnyvale, CA, USA). Fettet fjernes oksidativt ved at svovelsur silika er lagt inn i ekstraksjonskolonnen som et lag under prøven. Løsemiddelet dampes av i en TurboVap® Concentration Workstation (Zymark, USA) og erstattes med isooktan. Prøven konsentreres og er klar for den endelige analysen på GC/MS med elektron impact ionisering. Kvantifisering skjer ved intern standard metode.

Dioksiner, furaner (PCDD og PCDF), non-orto PCB og mono-orto PCB.

Dioksinene har aldri vært produsert industrielt. De utgjør en hel klasse av forbindelser som oppstår som uønskede biprodukter i ulike kjemiske prosesser, og som dannes ved for eksempel søppelforbrenning. Som for PCB er forbindelsene så nær beslektet at de kalles kongenere og identifiseres ved numre. Kongenerne har svært varierende giftighet. Et mindre antall er svært giftige. Noen PCB forbindelser har en struktur som likner på de giftigste dioksinene. Disse kalles dioksinliknende PCB (DL-PCB). WHO har laget en liste over de giftigste forbindelsene i disse klassene. Denne listen ligger til grunn for de fleste staters overvåkingsprogram for slike forbindelser.



Strukturen til 2,3,7,8 TCDD, den giftigste av dioksinene.

NIFES metode 228 er en tilpasning til mer moderne utstyr av US-EPAs (Environmental Protection Agency) metoder nr. 1613 og 1668. Prøven homogeniseres

og fettinnholdet bestemmes. En mengde homogenisert prøve tilsvarende ca. 3 g fett veies inn, og en blanding av ^{13}C -merkede kongenere blandes i som internstandarder før prøven frysetørkes. Porøsitysmiddel (hydromatrix) tilsettes før ekstraksjon med heksan under hevet trykk og temperatur i en ASE 300. I opprensingen på en Power-Prep (FMS-USA) fjernes først fett ved nedbryting på svovelsur silika. Deretter skjer det en suksessiv kromatografisk opprensing ved inn- og utkopling av tre kolonner: "Multi layered silika", basisk alumina og aktivt kull. Mobilfasen skiftes suksessivt: Heksan, 2% diklormetan (DCM) i heksan, 50% DCM i heksan, etylacetat og til slutt backflush med toluen. PCDD/PCDF og non-orto PCB (NO-PCB) eluerer i toluenfraksjonen. Mono-orto PCB (MO-PCB) eluerer i en DCM/ heksan fraksjon. Etter inndamping av aktuell fraksjon til 10 μl i en TurboVap® Concentration Workstation (Zymark, USA) tilsettes to ^{13}C -merkede kongenere som "recovery standards" før analyse på høyoppløsende GC/MS (HRGC/HRMS). Metoden måler til sammen 17 kongenere av PCDD/PCDF. Dessuten fire PCB kongenere med non-orto substitusjonsmønster: PCB -77, 81, 126 og 169 og åtte kongenere med mono-orto substitusjonsmønster: PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 og 189. Til sammen utgjør alle disse forbindelsene WHO's liste.

Kvantifisering skjer ved intern standard metode med ^{13}C -merkede internstandarder, en unik internstandard for hver forbindelse ("isotope dilution" metoden). Resultatene er gitt som "upper bound" sum av toksiske ekvivalenter (TE). TE indikerer at alle konsentrasjoner er multiplisert med en toksisitetsfaktor før summering. Toksitetetsfaktorene er gitt av WHO, og vi oppgir konsentrasjonene som "sum WHO TE (ng/kg)". Utbytteprosenten bestemmes i hver prøve ved hjelp av to isotopmerkete gjenvinningsstandarder. Disse tilsettes like før den instrumentelle analysen. Det er individuelle LOQ verdier for hver kongener. LOQ verdiene for kongenerne ligger i området 0,006 – 0,2 ng/kg.

Organiske, halogenerte pesticider

Dette er en gruppe forbindelser som omfatter et stort utvalg i strukturer og biologisk aktivitet. De inneholder flere kloratom i strukturen. Mange av dem er lite nedbrytbare i naturen, og kan ha stort potensiale for akkumulering i næringskjedene.

Prosedyre (NIFES metode 263): Homogenisert prøve tilsettes en blanding av ^{13}C -merkede pesticider som internstandarder. Den ekstraheres med heksan i en ASE 300. Ekstraktet oppkonsentreres ved nitrogen og varme (Turbovap II™ Zymark, USA). Videre opprensing utføres på tre ulike SPE-kolonner; en Chem Elut™ kolonne, deretter en BondElut® C18-kolonne og tilslutt en BondElut® Florisil ved acetonitril, dietyleter i heksan og aceton i heksan som mobilfaser. Opprensingen er automatisert på ASPEC™ XL4 (Gilson, Middleton WI, USA). Så tilsettes "recovery-standard". For 2007-prøvene ble det lagt til et steg med oksidativ fjerning av fettrester ved svovelsyre. Etter denne endringen bestemmes følgende pesticider: HCB¹, HCH, heptaklor-A, aldrin, dieldrin, endrin, oxy-chlordan, trans-klordan, cis-klordan, endosulfan-A, endosulfan-B, endosulfansulfat, trans-nonaklor, cis-nonaklor og toksafen kongenerne TOX-26, 32, 50 og 62. Konsentrasjonene måles ved GC/MS i negativ kjemisk ionisering SIM modus. LOQ for de forskjellige pesticidene er gitt i tabell 8 og 10 (side 34 og 36). Kvantifiseringen skjer ved intern standard metode med

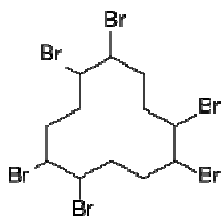
¹ Heksaklorbenzen, oftest forkortet HCB. Merk at noen forfattere bruker forkortelsen BHC.

isotopmerkede internstandarder. Utbytteprosenten bestemmes i hver prøve ved hjelp av recovery-standarden.

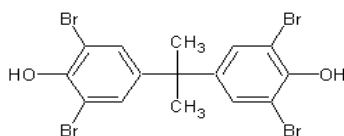
Polybromerte flammehemmere (BFH)

Det er fire hovedklasser BFH: polybromerte difenyletere (PBDE), tetrabromobisfenol-A (TBBPA), heksabromsyklododekan (HBCD) og polybromerte bifenyler (PBB). PBB har vært lite i bruk i Europa og er nå forbudt i USA. Det har de siste åra vært stort fokus på PBDE-forbindelser. Det er 209 forskjellige kjemiske former (kongener) av PBDE, gitt navn ut fra antallet og plasseringen i ringstrukturene av bromatomene. De vanligste kongenerne som fins i naturen og som nå også er funnet i menneskelig vev er PBDE-47, PBDE-99 og PBDE-100. NIFES måler dessuten PBDE kongenerne 28, 153, 154 og 183 og summerer alle som PBDE-7. Som for PCB-7 utfører NIFES dette som en "upper bound" beregning.

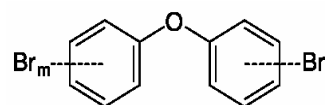
α -, β -, γ - heksabromsyklododekan (α -, β -, γ - HBCD) og tetrabromobisfenol-A (TBBPA) er av de mest brukte bromerte flammehemmere. Bruken av TBBPA er forholdsvis stor i Asia sammenlignet med Europa og Amerika. Med økende handel og transport er det viktig å få denne forbindelsen med på måleprogrammet. TBBPA skrives av noen forfattere som TBBP-A. PBDE-klassen er strukturelt svært lik PCB. Den kjemiske forskjellen er at det i PBDE er brom og ikke klor som er substituentene, og det er i syntesen satt inn et oksygen i strukturen for å redusere graden av giftighet. Substitusjonsmønsteret er ikke likt forbindelsene i PCB-7, men det er likevel naturlig å sammenligne disse summene. Begge listene, PCB-7 og PBDE-7, er laget ut fra forekomsten i marine prøver.



Strukturen av HBCD



Strukturen av TBBPA



Strukturen av PBDE

PBDE, polybromerte difenyletere. (NIFES metode 228)

Frysetørket fiskemuskel tilsettes intern standard (PBDE-139) og ekstraheres med heksan/diklormetan på ASE® (Accelerated Solvent Extractor). Ekstraktet renses for fett ved nedbryting med konsentrert svovelsyre på silika som er lagt som et lag under prøven i ekstraksjonscellen. Renset ekstrakt analyseres på GC/MS i "SIM-modus" ved negativ kjemisk ionisering. Kvantifisering skjer ved internstandard metode. Denne benytter fempunkts kalibreringskurve.

HBCD og TBBPA (NIFES metode350)

Prøvehomogenat tilsettes ¹³C-merkede internstandarder av α -, β -, γ - HBCD og γ - TBBPA. En blanding av aceton, sykloheksan og saltvann brukes til å ekstrahere analyttene fra prøven. Etter sentrifugering dampes den organiske fasen delvis inn og løses igjen i heksan. Fettet brytes ned med svovelsyre. α -, β -, γ - HBCD og TBBPA analyseres ved bruk av LC/MS/MS med elektrospray (ES) i negativ mode og med Multiple Reaction Monitoring (MRM). Kvantifisering skjer ved intern standard metode, som "isotope dilution" ved bruk av ¹³C-merkede internstandarder. Utbytteprosenten beregnes for hver enkelt prøve ut fra en "recovery standard" som tilsettes like før den instrumentelle analysen.

B3b, Organofosforforbindelser***Diclorvos (NIFES metode 136)***

Prøven ekstraheres med en blanding av sykloheksan og aceton. Ekstraktet renses med "gel permeation chromatography" (GPC). Det rensede ekstraktet dampes inn og løses i egnet løsemiddel før kvantifisering på GC/MS med "electron impact" ionisering og SIM måling av positivt ladde fragmentioner. I tillegg til kvalitetskontroll ved kontrollprøve i hver analyseserie, verifiseres elueringstiden på GPC, og det utføres gjenvinningsforsøk med én prøve.

Azametifos (NIFES metode 145)

Den homogeniserte prøven ekstraheres med etylacetat. Etter inndamping vaskes fettene vekk med heksan i et væske/væske fordelingstrinn mellom acetonitril, vann og heksan. Siste opprensing skjer på en C-18 SPE kolonne. Det rensede ekstraktet analyseres ved omvendt fase HPLC med fluorescensdetektor. Kvantifisering skjer ved ekstern standard metode.

B3c, Metallanalyse***Metallene (NIFES metode 197)***

Det veies inn to paralleller fra hver prøve. Prøvene blir så dekomponert i ekstra ren salpetersyre tilsatt hydrogenperoksid. Dette utføres ved oppvarming i en lukket beholder i mikrobølgeovn (Milestone-MLS-1200 mikrobølgeovn). Analyttene bestemmes kvantitativt ved ICP/MS på et Agilent 7500c induktivt koplet plasmamassespektrometer (ICP/MS). Følgende metaller ble målt: Arsen, kadmium, kvikksølv og bly. Rhodium ble anvendt som intern standard. Kontroll av riktighet og presisjon for spormetallbestemmelsene ble utført ved at to sertifiserte referanse materialer (SRM) fra National Research Council (Ottawa, Canada), Tort-2 (hepatopankreas av hummer) og Dorm-2 (muskel av pigghå) analyseres som del av hver analyseserie.

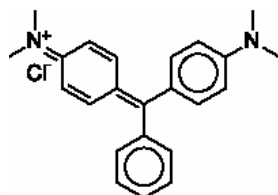
B3d, Mykotoksiner

Mykotoksiner er giftstoffer som produseres av enkelte muggsopp som såkalte sekundærmetabolitter, altså med ukjent nytte for soppen selv. Noen av disse forbindelsene har sterk giftvirkning på dyr og mennesker. Muggsopp kan under uheldige lagringsforhold vokse på eller i fiskefôr og dermed gi opphav til mykotoksiner som siden kan overføres til fisken. Som en del av tidligere overvåkningsprogrammer for fisk og fiskefôr, har Veterinærinstituttet (VI) utført analyser av mykotoksiner. Det ble ikke påvist mykotoksiner i noen av de undersøkte prøvene. Metoden som tidligere ble brukt var imidlertid ikke laget spesielt for prøver av marint opphav. NIFES henvendte seg derfor til VI ved årsskiftet 2007/2008 om en relevansvurdering av de målte mykotoksinforbindelsene. Etter dette iverksatte VI arbeid med en ny analysemetode for å måle et mer tilpasset sett av forbindelser. Arbeidet er krevende, og tekniske vansker har sinket prosessen. Resultatene for 2007 må av den grunn rapporteres i neste års rapport.

B3e, Fargestoff

Malakittgrønt (MG) (NIFES metode 264)

Malakittgrønt er en trifenylmetanforbindelse som tidligere hovedsaklig ble brukt for behandling av fisk og fiskeegg mot soppinfeksjoner i ferskvannsfasen. Stoffet har ingen risikovurdering i EU, og er derfor ikke tillatt brukt til matproduserende dyr i EØS-området. Av den grunn kan MG også klassifiseres i gruppe A annek IV. MG blir metabolisert i fiskevev, særlig lever, til den reduserte og fargeløse formen "leuco malakittgrønt" (LMG). Mens MG forsvinner raskt fra fiskevevet vil metabolitten LMG holde seg lengre i fisken, og det er normalt denne forbindelsen som kan påvises.

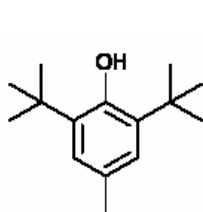


Strukturen til malakittgrønt

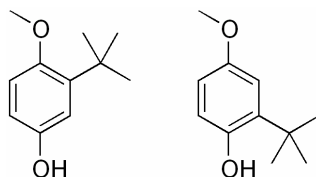
MG og LMG ekstraheres med 0,01 mM perklorsyre i acetonitril/diklormetan og renses ved hjelp av en "SCX-bond-elut kolonne". MG og LMG elueres fra kolonnen med 10% ammoniakk i acetonitril. LC/MS benyttes så til analyse. Kjemisk ionisering (AP-CI) med positive SIM ("selective ion monitoring") ioner brukes i MS. Total MG (MG + LMG) analyseres etter at all LMG i prøven er oksidert til MG med PbO₂. Kvantifisering skjer med intern standard metode.

B3f, Andre forbindelser

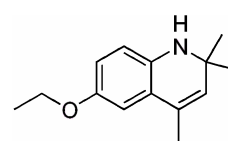
Etoksykvin, BHT og BHA er syntetiske antioksidanter som er godkjent for bruk i fôr. Antioksidanter er nødvendige i fôrstoffer for å hindre varmgang og brann under bulktransport og fordi oksidert fett har uønskede ernæringseffekter. Effekten som antioksidant oppnås ved at forbindelsene selv blir oksiderte. Oksidasjonsproduktene er primært ”dimere” varianter av moderforbindelsene (to molekyler som er heftet sammen). For etoksykvin blir det også i noen grad dannet de-etylert etoksykvin. De relative mengdene mellom disse molekylvariantene endrer seg fra det som finnes i fôret til det som gjenfinnes i fisken. Når opptaket i fisken (”carry over”) skal måles er det ønskelig at både oksiderte varianter og moderforbindelsene måles. Denne rapporten lister etoksykvinninnholdet og etoksykvin-dimer. For BHT og BHA måler NIFES foreløpig kun moderforbindelsene. Skal dataene sammenlignes med andre publiserte tall må derfor ”specieringen” tas hensyn til, altså de eksakte variantene av disse forbindelsene som er målt. Ikke alle forfattere informerer presist om dette.



Strukturen til BHT



De to strukturene til BHA



Strukturen til etoksykvin

Etoksykvin (NIFES metode229)

Etoksykvin er en svært ustabil forbindelse. En grundig skjerming mot lyseksponering og luftens oksygen er påkrevd for alle analysetrinn etter at forbindelsen er ekstrahert ut av fiskemuskel. Pyrogallol, askorbinsyre og EDTA tilsettes for å beskytte mot oksidasjon. Analyttene ekstraheres med acetonitril tilsatt litt askorbinsyre. Deretter blir fett i prøven hydrolysert (forsåpet) i en blanding av etanol, NaCl og NaOH ved 100°C. Den uforsåpbare del av prøven ekstraheres med heksan, ekstraktet dampes inn og løses deretter i acetonitril inneholdende 0,1% askorbinsyre. Etoksykvin og dimer kvantifiseres ved hjelp av reversfase HPLC og fluorescensdeteksjon. Metoden er akkreditert m.h.p etoksykvin og dimer. Metoden er så langt ikke akkreditert for de-etylert etoksykvin og dataene er ikke gitt i denne rapporten. Kvantifisering skjer ved eksternstandard metode.

BHT (NIFES metode 250)

Forbindelsen brytes ned av lys og oksideres av luft. En grundig skjerming mot lyseksponering og luftens oksygen er påkrevd for alle analysetrinn etter at forbindelsen er ekstrahert ut av fiskemuskel. Pyrogallol, askorbinsyre og EDTA tilsettes tidlig i prosedyren for å beskytte mot oksidasjon. Analytten ekstraheres med acetonitril tilsatt 0,1% askorbinsyre. Ekstraktet sentrifugeres og filtreres gjennom mikrofilter før kvantifisering ved hjelp av reversfase HPLC og fluorescensdeteksjon. Kvantifisering skjer ved ekstern standard metode. Metoden måler BHT moderforbindelse.

BHA (NIFES metode 294)

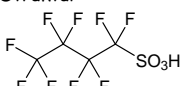


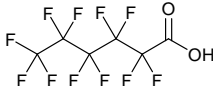

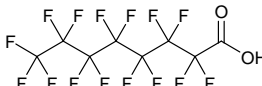

Forbindelsen brytes ned av lys og oksideres av luft. En grundig skjerming mot lyseksponering er påkrevd for alle analysetrinn etter at forbindelsen er ekstrahert ut av fiskemuskel. BHA ekstraheres direkte med acetonitril tilsatt 0,1% askorbinsyre (antioksidant). BHA konsentrasjonen i ekstraktet måles ved hjelp av omvendt fase HPLC. Acetonitril er mobilfase. Deteksjon skjer ved fluorescens. Kvantifisering utføres ved hjelp av ekstern standard metode. Metoden måler BHA moderforbindelse.

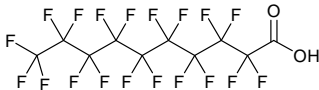

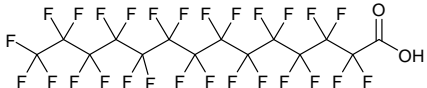
Polyfluorerte organiske forbindelser, PFOS (NIFES metode 349)

Polyfluorerte organiske forbindelser er en hel klasse av syntetiske forbindelser. Forbindelsene er lite reaktive og brukes til alt fra vanntett yttertøy, til smøremidler, impregneringsmidler og til belegg på stekepanner. Den store bruken leder til at forbindelsene finner veien ut i naturen. Geografisk samles forbindelsene i de nordiske og de sydligste økosystemene. Det er oppkonsentrering mot høyere nivå i økosystemene. Forbindelsene har lav toksisitet, men effekter av kontinuerlig eksponering er påvist. De kjemiske egenskapene til forbindelsene gir større analytiske utfordringer enn for de andre forbindelsene i rapporten. Et økende antall laboratorier har nå tatt opp utfordringen og det blir publisert analysedata med økende grad av pålitelighet. Det er en økende fokus på verdiene som påvises, både hos ville arter og nå også i menneskelig vev og morsmelk. Det er ikke fastsatt grenseverdier for nivåene i fisk.

Tabell 1: Strukturer til vanlige PFOS forbindelser:

Table 1: The structure of common PFOS compounds:

Forkortelse	Navn	Struktur
PFBS	Perfluorbutyl sulfonsyre	
PFOS	Perfluoroktyl sulfonsyre	
PFOSA	Perfluoroktyl sulfonamid	
PFHxA	Perfluorheksyl karboksylsyre	
PFHpA	Perfluorheptyl karboksylsyre	
PFOA	Perfluoroktyl karboksylsyre	
PFNA	Perfluornonyl karboksylsyre	

Forkortelse	Navn	Struktur
PFDCa	Perfluordekyl karboksylsyre	
PFUnA	Perfluorundekyl karboksylsyre	
PFTeA	Perfluortetradekyl karboksylsyre	

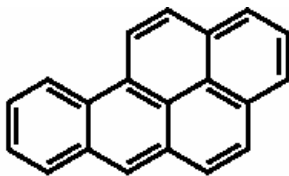
Innveid prøve tilsettes internstandard og metanol og ekstraheres i ultralydbad. Etter sentrifugering suges væskefasen opp i en sprøyte og filtreres gjennom 0,45 µm nylonfilter før vann tilsettes. Prøven renses så på ASPEC™ XL4 (Gilson, Middleton WI, USA) analyserobot ved hjelp av en OASIS® WAX kolonne. Ekstraktet fra ASPEC filtreres gjennom et 0,2 µm nylonfilter og renses videre gjennom et YM-3 filter. Prøvene analyseres til slutt på LC/MS/MS og kvantifiseres ved hjelp av intern standard metode.

PAH (underleverandør)

PAH er en hel klasse av forbindelser. Navnet polyaromatiske hydrokarboner (PAH) er en beskrivelse av molekylstrukturen; store molekyler av ”sammensmeltede” ”aromatiske” ringer. Forbindelsene finnes i mineralolje, fossilt brensel, i røyk og aske fra forbrenningsprosesser. I mat kan PAH oppstå under overdreven varmebehandling. Brunsvidd mat er rik på PAH. Klassen inneholder noen av de mest karsinogene (kreftfremkallende) forbindelsene som er kjent, som for eksempel benzo(a)pyren (BaP).

Villfisk kan eksponeres for PAH ved utslipp av oljeprodukter. Slike prøver kan kjennes fra andre PAH kilder ved at PAH molekylene da har sidegrener. Den største kilde til PAH i naturen er røyk og aske fra industri, biler og husholdninger. Oppdrettsfisk kan eksponeres ved kontaminert fôr.

På grunn av det store antallet forbindelser i klassen må det gjøres et utvalg for analyse. Det er flere lister av forbindelser, den mest kjente er US-EPA-16. Norsk standard har publisert to lister, en for industriell PAH og en for PAH fra forbrenningskilder. Også EPA-16 er laget med sikte på forbrenningskilder. Totalsum PAH er en meningsløs størrelse uten at forbindelseslisten er spesifisert. Hyppigst brukes enkeltforbindelsen benzo(a)pyren (BaP) som mål for PAH innholdet. EU har satte en grenseverdi for BaP på 2 µg /kg. En godt sammensatt liste av forbindelser som analyseres gir mulighet for å trekke slutninger om kilden til kontamineringen. Selv om verdiene som måles ikke er urovekkende viser erfaringer fra Norge og utlandet at kontaminering av fôr med oljeprodukter kan forekomme. Denne forbindelsesklassen bør derfor inngå i den videre overvåkingen.



Strukturen av benzo(a)pyrene

PAH forbindelsene ble for 2007 analysert hos Norsk Matanalyse/ Eurofins. Vi har i skrivende stund ikke fått svar på våre henvendelser om analyseprinsippet som ligger til grunn for metoden.

Tabell 2, Oppsummering av analysemetoder.

Table 2, Summary of analytical methods used.

Group of substances	Compounds	Matrix	Method principle	Screening method LOD (wet weight) (µg/kg)	Analytical method LOD (wet weight in muscle) (µg/kg)	Analytical method LOQ (wet weight) (µg/kg)	Level of action	Laboratory
A1 Stilbenes	Diethylstilboestrol	Muscle + skin	GC-MS	MRPL=2,0	MRPL=2,0	Use LOD	Presence	AUS ²
	Dienoestrol	Muscle	GC-MS	MRPL=1,0	MRPL=1,0	Use LOD	Presence	AUS
	Hexoestrol	Muscle	GC-MS	MRPL=2,0	MRPL=2,0	Use LOD	Presence	AUS
A3	Nandrolon alpha	Muscle	GC-MS	MRPL=1,0	MRPL=1,0	Use LOD	Presence	AUS
	Nandrolon beta	Muscle	GC-MS	MRPL=1,0	MRPL=1,0	Use LOD	Presence	AUS
	Trenbolon alpha	Muscle	GC-MS	MRPL=3,0	MRPL=3,0	Use LOD	Presence	AUS
	Trenbolon beta	Muscle	GC-MS	MRPL=3,0	MRPL=3,0	Use LOD	Presence	AUS
A6	Chloramphenicol	Muscle	LC/MS	n.a.	0,3 (MRPL)	(1,0) Use LOD	presence	NIFES
Annex IV substances	Metronidazole	Muscle	LC/MS	n.a.	1,0	(10) Use LOD	presence	NIFES
	Metronidazole-hydroxy	Muscle	LC/MS	n.a.	2,0	(10) Use LOD	presence	NIFES
	Furazolidone	Muscle	LC/MS/MS	n.a.	0,5 (MRPL ² =1,0)	(1,5) Use LOD	Presence	NIFES
	Furaltadone	Muscle	LC/MS/MS	n.a.	0,5 (MRPL=1,0)	(1,5) Use LOD	Presence	NIFES
	Nitrofurantoin	Muscle	LC/MS/MS	n.a.	0,5 (MRPL=1,0)	(1,5) Use LOD	Presence	NIFES
	Nitrofurazone	Muscle	LC/MS/MS	n.a.	0,5 (MRPL=1,0)	(1,5) Use LOD	Presence	NIFES
B1 Antibacterial substances	Oxolinic acid	Liver	3-plate Screening method and HPLC-MS	200	10	20	100 (MRL ³)	NIFES
	Flumequine	Liver		200	10	20	600 (MRL)	NIFES
	Tetracyclines	Liver		200	2,0	5,0	100 (MRL)	NIFES
	Florfenicol	Liver		200	0,2	0,5	1000 (MRL)	NIFES
	Sulfonamides	Liver		400	8	25	100 (MRL)	NIFES
B2a Anthelmintics	Praziquantel	Muscle	LC-UV (DAD)	n.a.	50	100	n.a.	NIFES
	Fenbendazole	Muscle	HPLC-MS	n.a.	2,5	5,0	10	NIFES
	Emamectin	Muscle	LC-MS	n.a.	2,5	5,0	100 (MRL)	NIFES
	Ivermectin	Muscle	LC-MS	n.a.	25	50	n.a.	NIFES
B2c	Cypermethrine	Muscle	GC-MS	n.a.	5,0	10,0	50 (MRL)	NIFES

² Aker Universitetssykehus, Hormonlaboratoriet; ² MRPL = "Minimum required performance level", angir minste pålagte analytiske ytelse for metoder brukt til påvisning av legemidler som er ulovlige i bruk; ³ MRL = "Maximum residue limit", høyeste tillatte nivå av reststoffer av godkjente legemidler i matvareproduserende dyr.

Group of substances	Compounds	Matrix	Method principle	Screening method LOD (wet weight) (µg/kg)	Analytical method LOD (wet weight in muscle) (µg/kg)	Analytical method LOQ (wet weight) (µg/kg)	Level of action	Laboratory	
Carbamates and pyrethroides	Deltamethrin	Muscle	GC/MS	n.a.	10	20	10 (MRL)	NIFES	
B2f Other active substances	Diflubenzuron	Muscle	LC-MS	n.a.	10	20	1000 (MRL)	NIFES	
	Teflubenzuron	Muscle	LC-MS	n.a.	5	15	500 (MRL)	NIFES	
B3a Organochlorine compounds	PCDD	Muscle	GC-HRMS	n.a.	<0,08 ng/kg	0,2 ng/kg	4 ng TE/ kg	NIFES	
	non- og monoorto PCB	Muscle	GC-HRMS	n.a.	<0,08 ng/kg	0,2 ng/kg	8 ng TE /kg (dioxin + dl dioxin)	NIFES	
	PCDF	Muscle	GC-HRMS	n.a.	<0,08 ng/kg	0,2	0,2 µg/kg	NIFES	
	PCB 28	Muscle	GC-MS	n.a.	0,02	0,06	n.a.	NIFES	
	PCB 52	Muscle	GC-MS	n.a.	0,03	0,09	n.a.	NIFES	
	PCB 101	Muscle	GC-MS	n.a.	0,03	0,09	n.a.	NIFES	
	PCB 118	Muscle	GC-MS	n.a.	0,03	0,09	n.a.	NIFES	
	PCB 138	Muscle	GC-MS	n.a.	0,04	0,12	n.a.	NIFES	
	PCB 153	Muscle	GC-MS	n.a.	0,03	0,09	n.a.	NIFES	
	PCB 180	Muscle	GC-MS	n.a.	0,05	0,15	n.a.	NIFES	
	HCH-alfa	Muscle	GC-MS	n.a.	0,2	0,6	n.a.	NIFES	
	HCH-gamma	Muscle	GC-MS	n.a.	2,0	2	n.a.	NIFES	
	HCB	Muscle	GC-MS	n.a.	0,02	0,07	n.a.	NIFES	
	Heptachlor	Muscle	GC-MS	n.a.	0,8	2,5	n.a.	NIFES	
	Heptachlor-a	Muscle	GC-MS	n.a.	0,17	0,5	n.a.	NIFES	
	Aldrin	Muscle	GC-MS	n.a.	0,2	0,6	n.a.	NIFES	
	oxy-chlordane	Muscle	GC-MS	n.a.	0,4	1,3	n.a.	NIFES	
	trans-chlordan	Muscle	GC-MS	n.a.	0,2	0,7	n.a.	NIFES	
	cis-chlordan	Muscle	GC-MS	n.a.	0,17	0,5	n.a.	NIFES	
	alfa-endosulfan	Muscle	GC-MS	n.a.	0,1	0,3	n.a.	NIFES	
	endosulfansulfate	Muscle	GC-MS	n.a.	0,17	0,5	n.a.	NIFES	
	beta-endosulfan	Muscle	GC-MS	n.a.	0,1	0,3	n.a.	NIFES	
	cis-nonachlor	Muscle	GC-MS	n.a.	0,2	0,7	n.a.	NIFES	
	trans-nonachlor	Muscle	GC-MS	n.a.	0,2	1,5	n.a.	NIFES	
	toxaphene 26	Muscle	GC-MS	n.a.	0,8	1	n.a.	NIFES	
	toxaphene 32	Muscle	GC-MS	n.a.	0,5	0,7	n.a.	NIFES	
	toxaphene 50	Muscle	GC-MS	n.a.	0,8	2,5	n.a.	NIFES	
	toxaphene 62	Muscle	GC-MS	n.a.	0,5	1,5	n.a.	NIFES	
		DDT-op DDT-pp DDD-op DDD-pp DDE-op DDE-pp	Muscle	GC-MS	n.a.	0,06 0,08 0,03 0,03 0,05 0,04	0,2 0,2 0,1 0,1 0,2 0,1	n.a.	NIFES
		PBDE, Polybrominated diphenylethers	Muscle	GC/MS	n.a.	0,01	0,03		NIFES
	HBCE, hexabromocyclododecane	Muscle	GC/MS	n.a.	0,2	0,5		NIFES	
	TBBPA tetrabrombisphenol	Muscle	GC/MS	n.a.				NIFES	
B3b Organophosphorous compounds	Azamethiphos	Muscle	GC-MS	n.a.	0,5	1,5	n.a	NIFES	
	Diklorvos	Muscle	GC-MS	n.a.	4	10	presence	NIFES	
B3c	Pb	Muscle	ICP-MS	n.a.	0,01 mg/kg dry w.	0,04 mg/kg dry w.	0,2 mg/kg	NIFES	

Group of substances	Compounds	Matrix	Method principle	Screening method LOD (wet weight) (µg/kg)	Analytical method LOD (wet weight in muscle) (µg/kg)	Analytical method LOQ (wet weight) (µg/kg)	Level of action	Laboratory
Chemical elements	Cd	Muscle	ICP-MS	n.a.	0,004 mg/kg dry w.	0,01 mg/kg dry w.	0,05 mg/kg.	NIFES
	As	Muscle	ICP-MS	n.a.	0,01 mg/kg dry w.	0,03 mg/kg dry w.	n.a.	NIFES
	Hg	Muscle	ICP-MS	n.a.	0,01 mg/kg dry w.	0,03 mg/kg dry w.	0,5 mg/kg	NIFES
B3d Mycotoxines				n.a.			n.a.	VI ¹
B3e, dyes	Malachite green	Muscle	LC-MS	n.a.	1,0 (MRPL=2,0)	2,0	presence	NIFES
	Malachite green-Leuco	Muscle	LC-MS	n.a.	1,0 (MRPL = 2,0)	2,0	presence	NIFES
B3f, other pharmacologically active substances	Ethoxyquin (EQ)	Muscle	HPLC-UV	n.a.	0,2	0,6	n.a.	NIFES
	Ethoxyquin-dimer	Muscle	HPLC-UV	n.a.	0,1	0,3	n.a.	NIFES
	BHT	Muscle	HPLC-UV	n.a.	14	45	n.a.	NIFES
	BHA	Muscle	HPLC-UV	n.a.	2,4	7,3	n.a.	NIFES
	PFOS, perfluorooctane sulfonate	Muscle	GC/MS	n.a.	1-3	3		NIFES
	PAH, benzo(a)pyrene	Muscle	GC/MS	n.a.	not available	not available	2,0 µg/kg	2007: sub contractor

1 National veterinary institute, Oslo

Tabell 3a, Prøvetakingsdata for medisinerester og fremmedstoff i oppdrettsfisk 2007

Table 3a, Sampling data for medical residuals and pollutants data in farmed fish 2007.

Stoffgruppe	Parameter	Antall Fisk	Antall prøver	Antall analytiske målinger ³		
Prøver tatt på oppdrettsanleggene	A1 Stillebener	Diethylstilboestrol	275	55	55	
		Dienoestrol			55	
		Hexoestrol			55	
	A3 Steroider	Nandrolon alfa	280	56	56	
		Nandrolon beta			56	
		Trenbolon alfa			56	
		Trenbolon beta			56	
	A6 Ulovlige legemidler (Anex iv)	Kloramfenikol	505	101	101	
		Metronidazole	510	102	102	
		Hydroxy metronidazol	485	97	102	
		Furazolidon			97	
		Furaltadon			97	
		Nitrofurantoin			97	
		Nitrofurazon			97	
	Malakittgrønt	21	21	21		
Leuco malakittgrønt			21			
Sum A⁴		2076	432	1126		
Prøver tatt fra slakteri	B1 Kjemisk metode på muskel	Flumekin	90	18	18	
		Florfenikol	115	23	23	
		Oksolinsyre	95	19	19	
		Oksytetracyklin	90	18	18	
	B2	Teflubenzuron	110	22	22	
		Diflubenzuron	115	23	23	
		Cypermethrin	250	50	50	
		Praziquantel	330	66	66	
		Fenbendazol	90	18	18	
		Emamectin	360	72	72	
		Ivermektin	45	9	9	
		Deltametrin	265	53	53	
		B3a Organiske klorforbindelser	HCB	450	90	90x18=1620
			α-HCH			
	β-HCH					
	Heptachlor					
	Heptachlor-a					
	Aldrin					
	Oxy-Chlordan					
	trans-Chlordan					
	Cis-Chlordan					
	α-Endosulfan					
	Endosulfansulfate					
	β-Endosulfan					
	Cis-Nonachlor					
	Trans-Nonachlor					
	Toxaphene 26					
	Toxaphene 32					
	Toxaphene 50					
	Toxaphene 62					
	DDT, DDE og DDD : orto-para og para-para kongenerne	470	94	94x6=564		
	Dioksiner og Dioksinlignende PCBer	580	116	116x29=3364		
	PCB-7 (+2)	580	116	116x7=812		
	PBDE (11)	430	86	86x11=946		
	HBCD, α, β og γ			86x3=258		
	TBBPA			86		
	B3c Metaller	Pb	920	184	184x4=736	
Cd						
Hg						
As						
B3d	Mykotoksiner	0	0	0		
B3e, Fargestoff	Malakittgrønt: MG+LMG	395	79	79x2=158		
B3f Andre forbindelser	BHT	315	63	63		
	BHA	315	63	63		
	Etoksykin+ dimer	315	63	63x2=126		
	PFOS (10)	420	84	84x10=840		
	PAH (13)	430	86	86*13=1118		
	Nitrosaminer	20	4	4		
Sum⁴ B filetp prøver, kjemisk analyse		3082	650	11149		
B (lever)	B1 Mikrobiologisk screening av lever	Kinoloner	385	n.a.	385*3=1155	
		Tetrasykliner og amfenikoler				
		Sulfonamider				
Totalsum lever, mikrobiologisk antibakteriell assay		385	n.a.	1155		
Totalsum B		3467	1035	12304		
Totalsum filet A+B		5158	1082	12275		
Totalt antall		5543	1467	13430		

³ Hver linje i tabellen kan representere flere analyser. Totalen er antall prøver multiplisert med antall målinger pr prøve.

⁴ Siden hver prøve kan måles for flere parametre blir summen av antall prøver og fisk mindre enn summen av delsummene.

Tabell 3b, Antall prøver fordelt på art.
Table 3b, Number of samples for each fish species.

	Hel fisk 1 fisk i hver prøve		Muskelprøve 5 fisk i hver prøve		Lever og muskel, 5 fisk i hver prøve Grp B	Totalt prøver
	Grp A	Grp B	Grp A	Grp B		
Laks	21	42	350	527	310	1097
Rb. Ørret			31	43	75	85
Røye			1	2		3
Sei				3		3
Torsk			24	27		51
Kveite			5	4		9
Valgfritt				2		2
Totalt	21 ⁵	42	411 ⁶	608	385	1467

⁵ Noen gruppe B analyser blir også utført på disse prøvene

⁶ Noen gruppe B analyser blir også utført på noen av disse prøvene

Tabell 4, Antall fisk for den enkelte parameter fordelt på art.
Table 4, The number of fish per species for each parameter.

Stoffgruppe	Parameter	Antall Fisk	Pigg var	Laks	Ørret	Kveite	Torsk	Røye	Sei		
Class of compounds		# fish	Turbot	Salmon	Trout	Halibut	Cod	Arctic char	Pollock		
Prøver tatt på oppdretts anlegg	A1 Stillebener	Diethylstilboestrol	275		255	20					
		Dienoestrol									
		Hexoestrol									
	A3 Steroider	Nandrolon alfa	280		265	5		10			
		Nandrolon beta									
		Trenbolon alfa									
		Trenbolon beta									
	A6 Ulovlige legemidler	Kloramfenikol	515		440	40	10	20	5		
		Annex iv	Metronidazole og metabolitt	510		365	80	5	11	5	0
			Furazolidon	485		350	45	5	55	5	
			Furaltadon								
			Nitrofurantoin								
		Nitrofurazon									
Malakittgrønt og metabolitt		21		21							
Prøver fra slakteri	B1 Kjemisk metode på muskel	Flumekvin	90				15	70		5	
		Florfenikol	115		25		15	70		5	
		Oxolinsyre	95				15	75		5	
		Oxytetracyklin	90				15	70		5	
	B1 Mikrobiologisk på lever	Kinoliner	385		310	75					
		Tetrasykliner og amfenikoler									
	B2	Sulfonamider									
		Teflubenzuron	110		110						
		Diffubenzuron	115		115						
		Cypermethrine	250		245	5					
		Praziquantel	330		330						
		Fenbendazole	90		70	20					
		Eprinomectin	360		340	15			5		
		Ivermectin	45		45						
		Deltamethrin	265		265						
		B3a Organiske klorforbindelser	HCB	450		440	5		5		
			HCH, α og β								
	Heptachlor										
	Heptachlor-a										
	Aldrin										
	Dieldrin										
	Endrin										
	oxy-Chlordan										
	trans-Chlordan										
	Cis-Chlordan										
	α -Endosulfan										
	Endosulfansulfate										
	β -Endosulfan										
	Cis-Nonachlor										
	Trans-Nonachlor										
	Toxaphene 26										
	Toxaphene 32										
	Toxaphene 50										
	Toxaphene 62										
	DDT, DDE og DDD orto-para og para-para		470								
	Dioksiner og Dioksinlignende PCBer	580		505	70	5					
	PCB-7	580		505	70	5					
	PBDE (10)	430		420	5		5				
	HBCD, α , β , γ og TBBPA										
	B3c Metaller	Pb	920	5	755	85	5	50	10	10	
Cd											
Hg											
As											
B3d	Mykotoxiner	0		0							
B3e, Fargestoff	Malakittgrønt: MG+LMG	395		380	15						
B3f Andre forbindelser	BHT	315		315							
	BHA										
	Ethosykvinn+ dimer										
	PFAS-9										
	PAH										

Resultater og kommentarer

Gruppe A

Det er samlet inn og analysert filetprøver av 2076 fisk, dels analysert som samleprøver a' 5 fisk fra samme oppdrettsanlegg, dels som enkeltfisk. Prøvene var tatt på anleggene uten forutgående varsel. Prøver er tatt av fisk i alle vekstfaser, ikke bare slakteklar fisk. Gruppe A analyseres for stoffer som ikke er tillatt i fiskeoppdrett. Det er utført totalt 1126 enkeltbestemmelser i gruppe A.

Gruppe A1 stoffer

Innholdet av gruppe A1 stoffene dietylstilboestrol, dienoestrol og heksoestrol ble alle undersøkt i samleprøver fra 275 fisk. Analysene ble utført av Hormonlaboratoriet, Aker sykehus. Resultatene er gitt i tabell 5. Ingen av stoffene ble påvist i noen av prøvene. Påvisningsgrensene (LOD) er gitt i tabellen.

Gruppe A3 stoffer

Innhold av gruppe A3 stoffene nortestosteron (nandrolon) og trenbolon ble analysert i samleprøver fra 280 fisk. Analysene ble utført av Hormonlaboratoriet, Aker sykehus. Resultatene er gitt i tabell 5. Ingen av stoffene ble påvist i noen av prøvene. Påvisningsgrensene (LOD) er gitt i tabellen.

Gruppe A6/ annekst IV stoffer

Resultatene er gitt i tabell 5. Metronidazol og metabolitten er i 2007 nye forbindelser i programmet. 21 gruppe A prøver av malakittgrønt og metabolitten ble også analysert. Det ble ikke påvist rester av A6/annekst IV stoffene i noen av prøvene. Påvisningsgrensene (LOD) er gitt i tabellen. Malaikittgrønt er også målt i gruppe B prøver.

Tabell 5. Innhold av gruppe A stoffer i samleprøver av filet, forbudte stoffer.
Table 5, Concentration of the illegal substances of group A in compounded samples of fillet.

Forbindelse	Grp	Antall N	Prøve type. Sample type	Analyse Verdi. Analytical value	LOD/MRL (µg/kg)	Antall påvisninger. Number of positives
Hexoestrol	A1	55	filet	<LOD	2,0 ⁷	0
Dienoestrol	A1		filet	<LOD	1,0 ⁷	0
Dietylstilboestrol	A1		filet	<LOD	2,0 ⁷	0
α-nondrolon	A3	56	filet	<LOD	1,0 ⁷	0
β-nondrolon	A3		filet	<LOD	1,0 ⁷	0
α-trenbolon	A3		filet	<LOD	2,0 ⁷	0
β-trenbolon	A3		filet	<LOD	3,0 ⁷	0
Kloramfenikol	A6	101	filet	<LOD	0,3	0
Metronidazole	Annex iv	102	filet	<LOD	1,0	0
" metabolit MNZ-OH	Annex iv		filet	<LOD	2,0	0
Furazolidon	Annex iv	97	filet	<LOD	0,5 1,0 ⁷	0
Furaltadon	Annex iv		filet	<LOD	0,5 1,0 ⁷	0
Nitrofurantoin	Annex iv		filet	<LOD	0,5 1,0 ⁷	0
Nitrofurazon	Annex iv		filet	<LOD	0,5 1,0 ⁷	0
Malakittgrønt	Annex iv B3e	21 (A) 58 (B)	filet	<LOD	1,0 2,0 ⁷	0
Leucomalakittgrønt	Annex iv B3e		filet	<LOD	1,0 2,0 ⁷	0

Malakittgrønt og Leuco malakittgrønt er analysert på enkeltfisk

Gruppe B

Det er totalt samlet inn og analysert 608 filetprøver av filet fra 5 fisk, og 42 enkeltfisk. I tillegg er det samlet inn leverprøver fra 385 fisk. Prøvene er alle tatt på slakteri av fisk som er klare for markedet. Det er i klasse B totalt utført 12304 analytiske enkeltbestemmelser.

Gruppe B1, Antibakterielle stoffer

I klasse B1 ble de antibakterielle forbindelsene i klassene kinoloner, amfenikoler, tetrasykliner og sulfonamider, målt i lever fra 385 fisk ved hjelp av tre mikrobiologiske metoder. Resultatene er gitt i tabell 5a. Forbindelsene ble ikke påvist i noen av prøvene. Deteksjonsgrensen, LOD, for påvisningsmetoden er estimert for alle antibakterielle substanser til å være 200 µg/kg. Det ble også analysert filetprøver (samleprøver) ved fire kjemiske metoder for de samme forbindelsene. Resultatene er gitt i tabell 5b. Som for de mikrobiologiske målingene var det ingen påvisning av noen av forbindelsene. LOD for den enkelte forbindelse er gitt i tabellen.

⁷ Tallet er ikke LOD, men det EU definerte MRPL. Verdien er noe høyere enn LOD.

Tabell 6a. Innhold av antibakterielle stoffer i leverprøver. Mikrobiologisk påvisningsmetode. N=385.
Table 6a. The presence of antibacterial agents in liver samples analysed by microbiological assay. N=385

Gruppe av forbindelser	Grp	Prøve type. Sample type	Analyse Verdi. Analytical value	LOD* (µg/kg)	Antall påvisninger. Number of positives
Kvinaloner	B1	lever	<LOD	200	0
Tetrasykliner	B1	lever	<LOD	200	0
Amfenikoler	B1	lever	<LOD	200	0
Sulfonamider	B1	lever	<LOD	400	0

* LOD, "Limit of detection", påvisningsgrensen per kg våtvekt prøve.

Tabell 6b. Innhold av antibakterielle stoffer i filet, bestemmelse med kjemisk analysemetoder.
Table 6b. The presence of antibacterial agents in muscle samples from chemical analysis. N= 18 to 23.

Forbindelse	Grp	Prøve type. Sample type	Analyse Verdi. Analytical value	LOD* (µg/kg)	Antall påvisninger. Number of positives
Oksolinsyre	B1	filet	<LOD	10	0
Flumekin	B1	filet	<LOD	10	0
Florfenikol	B1	filet	<LOD	0,2	0
Oksytetrasyklin	B1	filet	<LOD	2,0	0

* LOD, "Limit of detection", påvisningsgrensen per kg våtvekt prøve.

Gruppe B2a, Anthelmintika, B2c, karbamater og pyretroider og B2f, andre substanser

Innholdet av B2 stoffene teflubenzuron (B2f), diflubenzuron (B2f), cypermetrin (B2c), praziquantel, fenbendazol (B2a), emamektin (B2a), ivermektin (B2a) og deltametrin (B2c) ble analysert i samleprøver av filet. Azametifos og diklorvos (B3b) inngår ikke i prosjektet i 2007. Resultatene står i tabell 7a. Det ble ikke påvist rester av noen av disse komponentene i noen av prøvene. Deteksjonsgrensene (LOD) for stoffene er oppgitt i tabellen. Siden forbindelsene ikke ble påvist er det LOD som er den relevante analytiske grensen. I tillegg til den planlagte prøvetakingen ble det sendt inn tre prøver for analyse med hensyn på emamektin tatt av Mattilsynet ut fra mistanke. Verdiene er gitt i tabell 7b. Alle tre prøvene hadde kvantifiserbare nivåer. Men nivåene var ikke over MRL verdien på 100 µg/kg og prøvene er derfor klassifisert som lovlige.

Tabell 7a. Innhold av andre medisinerester i gruppe B ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Samleprøver av filet.

For antallet prøver se tabell 2a.

Table 7a. The presence of other medical residuals in group B. Compounded samples of fillet from five fish.

For N, the number of samples, see table 2a.

Forbindelse	Grp	Prøve type. Sample type	Analyse Verdi. Analytical value	LOD*	Antall påvisninger. Number of positives
Malakittgrønt	B3e	Filet	<LOD	1	0
Leuko malakittgrønt	B3e	Filet	<LOD	1	0
Cypermeterin	B2a	Filet	<LOD	10	0
Deltameterin	B2a	Filet	<LOD	5	0
Praziquantel	B2a	Filet	<LOD	50	0
Fenbendazol	B2a	filet	<LOD	2,5	0
Teflubenzuron	B2a	filet	<LOD	5	0
Diflubenzuron	B2a	filet	<LOD	10	0
Emamectin	B2a	filet	<LOD	2,5	0
Ivermectin	B2a	filet	<LOD	25	0

* LOD, "Limit of detection", påvisningsgrensen per kg våtvekt prøve. (Ikke LOQ.)

Tabell 7b. Medisinerestanalyse i prøver tatt på mistanke. N=3.

Table 7b. Medical residuals in samples suspected to be non-conforming. N=3.

Forbindelse	Grp	Prøve type Sample type	Analyse Verdi ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	MRL* ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Klassifisering Classification
Emamectin	B2a	filet	7,3	100	Legal
Emamectin	B2a	filet	25	100	Legal
Emamectin	B2a	filet	28	100	Legal

*MRL="Maximum residue limit", høyeste tillatte nivå av reststoff i matvareproduserende dyr, legal grenseverdi.

Gruppe B3a, Organoklorforbindelser

Innholdet av B3a, organoklorforbindelsene, ble bestemt for følgende parametre: PCB₇, DDT og dets metabolitter, HCH, HCB, dioksiner, furaner, dioksinliknende PCB og bromerte flammehemmere. Dessuten pesticidene heptaklor, aldrin, dieldrin, endrin, klordan, nonaklor og toksafen og noen varianter av disse forbindelsene. Totalt er det i denne klassen utført 7650 enkeltmålinger. Resultatene er gitt i tabellene 8 til 12.

Sum DDT og dets metabolitter

Verdiene som er funnet i filet er gitt i tabell 8. Tabellen viser at det for flere av parametrene er verdier mindre enn LOQ. "Upper bound-LOQ" (UB) beregning er benyttet i slike tilfeller. I tillegg gis minimums- og maksimumsverdiene.

UB-sum for DDT og dets metabolitter viser en variasjon fra 1,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ til 22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt og en middelværdi på 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. Minimumsverdiene er målt i en torsk. Torsk er en mager fisk. Dette forklarer at minimum i 2007 er lavere enn i 2006 selv om beregningene i 2007 er gjort som UB-sum. I 2006 var variasjonen fra 7,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ til 18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt, og middelværdien var 11,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$. I 2005, 2004 og 2003 var middelværdiene henholdsvis 12,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 10,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ og 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. Det er ingen

tydelig trend i denne perioden, men middelverdiene synker noe. Resultatene tilsvarer tall som er rapportert i NIFES sin database "Sjømatdata" for årene 2002 til 2005. Når det gjelder enkeltkongenerne så har de høyeste verdiene i perioden siden 2003 vært funnet for pp-DDE. Para-para forbindelsene har høyere konsentrasjon enn orto-para forbindelsene.

Tabell 8. Innhold av DDT og metabolittene DDD og DDE i filet. ($\mu\text{g}/\text{kg}$ v.v.), $N=94$ samleprøver.

Table 8. Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$ wet weight) of DDT, DDD and DDE in the fillet..

$N=94$ compound samples, each from five fish.

	Min. Verdi Min. value	Maks. Verdi Max value	UBLOQ- Middel Verdi UBLOQ-Mean value	Standard Avvik. UB-SD	LOQ	Antall <LOQ # samples <LOQ
op-DDT	<LOQ	0,8	0,4	0,1	0,2	13
pp-DDT	<LOQ	2,2	1,1	0,4	0,3	1
op-DDD	<LOQ	0,7	0,3	0,1	0,1	2
pp-DDD	0,3	6,2	2,5	1,2	0,1	0
op-DDE	<LOQ	0,52	0,2	0,08	0,2	23
pp-DDE	0,3	12	5,7	2	0,1	0
UB-sum DDT	1,3	22,0	10,0	3,9	--	--

LOQ, "Limit of quantification", kvantifiseringsgrensen per gram våtvekt prøve.

UB="upper bound", LOQ substituted for all values <LOQ in the calculation.

PCB₇

Verdiene i filet for sum PCB₇ og verdiene for de sju enkeltkongenerne er gitt i tabell 9. Summen, beregnet som "upper bound-LOQ" (UB) varierte fra 3,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ til 18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. Middelverdien var 8,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. I 2006 var variasjonen fra 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ til 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt, og middelverdien var 8,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. I 2005, 2004 og 2003 var middelverdiene henholdsvis 8,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 9,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ og 8,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. I hele denne perioden var det PCB-138 og PCB-153 som hadde de største bidragene til summen (feiltrykk i rapporten for 2004.) Tabell 9 lister også LOQ for hver enkelt kongener. Innholdet av UB-sum PCB₇ funnet i denne undersøkelsen er tilsvarende de resultatene som er rapportert i laksefilet i "Sjømatdata" i fra 2002 til 2005. Effekten av skiftet til UB beregning blir ubetydelig fordi det er så få tall <LOQ. Det er ingen tydelig utviklingstrend i perioden 2003-2007 for sum PCB. EU har foreløpig ikke satt noen øvre grenseverdi for ikke-dioksinlignende PCB (PCB₇) i fiskefilet. Derimot har Nederland satt en øvre grenseverdi for både de enkelte kongenerne og for sum PCB₇. Grensen for sum PCB₇ er satt til 620 $\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt i filet.

Tabell 9. Innhold av PCB7 i filet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt). $N=116$ samleprøver.

Table 9. Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$ wet weight) of the PCB7 in the fillet, (compound samples, each from five fish; $N=116$).

Forbindelse	Min. Verdi Min. value	Maks Verdi Max value	UBLOQ- Middel Verdi Mean Value	Standard Avvik UB-SD	LOQ	Antall <LOQ # samples <LOQ
PCB-28	0,07	0,6	0,3	0,1	0,06	0
PCB-52	0,3	1,7	0,7	0,3	0,09	0
PCB-101	0,4	2,8	1,4	0,5	0,09	0
PCB-118	0,4	3,1	1,1	0,5	0,09	0
PCB-138	0,8	5,9	2,2	1,1	0,12	0
PCB-153	0,8	5,4	2,3	1,0	0,09	0
PCB-180	<LOQ	1,6	0,5	0,3	0,15	1
UB Sum PCB-7	3,0	18,4	8,5	3,5	--	--

UB="upper bound", LOQ substituted for all values <LOQ in the calculation.

Heksaklorsykloheksan (HCH)

Dataene er gitt i tabell 10. I 2007 ble det analysert 90 samleprøver for HCH, som tilsvarer 450 fisk. Konsentrasjonene av HCH var lavere enn LOQ for alle prøvene som ble analysert.

Heksaklorbenzen (HCB)

Innholdet av HCB er vist i tabell 10. På våtvektbasis har verdiene en spredning fra mindre enn LOQ til $3 \mu\text{g}/\text{kg}$ og middelveiden er $1,2 \mu\text{g}/\text{kg}$. Det var kun et resultat mindre enn LOQ. Verdiene i 2006 varierte fra $0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ til $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt med $1,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt som middelveidi. I 2005 lå verdiene i området fra $0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ til $1,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt og med en middelveidi på $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. I 2004 var middelveiden $1,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt. Det er ingen tydelig trend i denne utviklingen. Det var 90 prøver i datagrunnlaget i 2007 mot 51 i 2006.

Andre pesticider

Resultatene for forbindelsene heptaklor, aldrin, klordan, nonaklor, endosulfan og toksafen og molekylære varianter av disse er gitt i tabell 10. For 2007 var alle konsentrasjonene lavere enn LOQ for følgende pesticider: heptaklor, heptaklor-A, aldrin, oxy-klordan og trans-klordan. Felles for resten av pesticidene var at de hadde et betydelig antall verdier lavere enn LOQ. Middelveidene beregnet som "upper bound-LOQ" var svært nær LOQ, unntatt for cis-klordan og trans-nonaklor. For cis-klordan og trans-nonaklor var det kun henholdsvis 19 og 12 prøver av i alt 90 som hadde verdier lavere enn LOQ.

Tabell 10. Innhold av noen andre klorerte pesticider i filet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt). $N=90$ samleprøver.
Table 10. Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$ /wet weight) of some other chlorinated pesticides in the fillet
(number of compounded samples, each from 5 fish; $N=90$).

Forbindelse	Min. Verdi Min. value	Maks Verdi Max value	UBLOQ- Middel Verdi* UBLOQ- mean	Standard Avvik (s)* SD	LOQ	Antall <LOQ
Alfa-HCH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	0,6	90
Gamma-HCH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	2,0	90
HCB	<LOQ	3,0	1,2	0,4	0,07	1
Heptaklor	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	2,5	90
heptaklor-A	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	0,5	90
Aldrin	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	0,6	90
oxy-klordan	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	1,3	90
trans-klordan	<LOQ	<LOQ	<LOQ	--	0,7	90
Cis-klordan	<LOQ	2,3	1,0	0,4	0,5	19
endosulfan-a	<LOQ	0,5	0,3	<0,1	0,3	86
Endosulfan-sulfat	<LOQ	2,4	0,5	0,2	0,5	88
endosulfan-b	<LOQ	0,8	0,3	0,1	0,3	85
trans-nonaklor	<LOQ	2,7	1,1	0,5	0,5	12
Cis-nonaklor	<LOQ	<LOQ	<LOQ		1,5	90
Toxaphene-26	<LOQ	2,5	1,2	0,3	1,0	57
toxaphene-32	<LOQ	<LOQ	<LOQ		0,7	90
toxaphene-50	<LOQ	4,7	2,6	0,4	2,5	72
toxaphene-62	<LOQ	3,1	1,6	0,3	1,5	77

*Middelverdi og SD av all tallene er beregnet etter "upper bound".

*The mean value and the SD are based on "upper bound" calculations.

Dioksiner, furaner og dioksinliknende PCBer

Det er totalt 29 forbindelser i denne klassen. Den vektete summen av disse 29, sum WHO-TE (ng/kg) våtvekt, er gitt i tabell 11. Alle tallene i tabellen er beregnet som "upper bound-LOQ" sum (UB-sum). For dioksiner og furaner (PCDD og PCDF) varierte verdiene fra 0,1 ng TE/kg til 0,6 ng TE/kg våtvekt. EUs øvre grenseverdi for summen er 4 ng TE/kg våtvekt. Middelverdien var 0,3 ng TE/kg våtvekt. I 2006 var variasjonen fra 0,2 ng TE/kg til 0,5 ng TE/kg våtvekt og middelverdien var 0,3 ng TE/kg våtvekt. Middelverdiene var i årene 2005 og 2004 henholdsvis 0,32 og 0,25 ng TE/kg våtvekt. Det var ingen tydelig trend i denne perioden. Alle resultatene ligger betydelig lavere enn EUs øvre grenseverdi på 4,0 ng TE/kg våtvekt.

De dioksinliknende PCB (DL-PCB) forbindelsene er PCB kongenere med non-, og mono-orto molekylstruktur. De utgjør til sammen 12 forbindelser. Tallene for DL-PCB gitt som UB-sum ng TE/kg våtvekt viser en variasjon fra 0,6 til 2,0 ng TE/kg våtvekt. Middelverdien var 0,9 ng TE/kg. I 2006 var variasjonen fra 0,6 til 1,5 ng TE/kg og middelverdien var 1,2 ng TE/kg våtvekt. I 2005 og 2004 var middelverdiene henholdsvis 1,0 og 0,8 ng TE/kg. Det er ingen egen grenseverdi for sum DL-PCB.

Totalsummen av PCDD/PCDF og DL-PCB viser en variasjon fra 0,7 til 2,6 ng TE/kg våtvekt. Middelerdien er 1,3 ng TE/kg våtvekt. I 2006 var variasjonen fra 0,8 til 2,0 ng/TE/kg våtvekt og middelerdien var 1,5 ng TE/kg våtvekt. Middelerdiene i 2005 og 2004 var henholdsvis 1,1 og 1,2 ng TE/kg våtvekt. Grenseverdien i EU for totalsummen er satt til 8,0 ng TE/kg våtvekt. Tallene viser ingen tydelig trend.

Resultatene bekrefter at nivået er høyere for sum DL-PCB enn for sum PCDD/PCDF kongenerne. De rapporterte verdiene for både PCDD/PCDF og DLPCBene er ikke vesentlig forskjellig fra verdiene for laks som ligger i databasen "Sjømatdata". Det er ingen tydelig trend i tallene. Tallene er klart under grenseverdiene.

Tabell 11. Innhold av dioksiner (PCDD), furaner (PCDF) og dioksinliknende PCB som ng TE/kg. (våtvekt). I filet samleprøver, N=116, hver av 5 fisk.

Table 11. The concentrations (ng TEQ/kg wet weight) of the dioxins, furans (PCDD/DF) and the dioxins-like PCBs in the fillet. N=116 compounded samples, each from 5 fish.

Forbindelses Klasse	Min verdi	Maks verdi	UBLOQ-Middelerverdi UBLOQ-Mean	UB-Standard Avvik UB-SD	EU grenseverdi EU limit
Dioksiner: Sum* PCDD+PCDF	0,1	0,6	0,3	0,1	4,0
Sum* Dioksinlikn.PCB	0,6	2	0,9	0,3	
Total sum TE	0,7	2,6	1,3	0,4	8,0

* UB: All sums are "upper bound" calculations. Alle summer er beregnet som "upper bound".

Tabell 12. Innhold av bromerte flammehemmere, PBDE, HBCD og TBBPA i filet samleprøver av 5 fisk (µg/kg v.v.). Middelerverdi og SD er "upper bound-LOQ" beregninger.

Table 12. The concentrations (means and SD; µg/kg wet weight) of brominated flame retardants, PBDE, HBCD and TBBP-A, in the fillet."Upper bound-LOQ" is used.

Forbindelse	Min. Verdi Min. value	Maks Verdi Max. value	UBLOQ-Middelerverdi Verdi UB mean	Standard Avvik UB-SD	LOQ	Antall <LOQ # <LOQ	Antall Prøver (N)
PBDE-28	<LOQ	0,20	0,06	0,03	0,03	1	74
PBDE-47	<LOQ	2,8	0,98	0,40	0,03	1	74
PBDE-99	<LOQ	0,27	0,15	0,04	0,03	0	74
PBDE-100	0,004	0,37	0,17	0,06	0,03	0	74
PBDE-153	<LOQ	0,06	0,03	0,01	0,01	2	86
PBDE-154	<LOQ	0,16	0,09	0,03	0,03	1	74
PBDE-183	<LOQ	<LOQ	--	--	0,03	85	86
Sum PBDE(7)	0,02	3,85	1,45	0,5	--	--	74-86
Sum HBCD	<LOQ	4,69	0,82	0,76	0,2-0,5*	55	86
HBCD Metode 2 Alfa-HBCD	<LOQ	<LOQ	--	--	1,0	85	86
HBCD Metode 2 Beta-HBCD	<LOQ	<LOQ	--	--	1,0	85	86
HBCD Metode 2 Gamma-HBCD	<LOQ	<LOQ	--	--	1,0	85	86
TBBPA	<LOQ	<LOQ	--	--	1,0	85	86

*Varierende LOQ med prøvens grad av renhet o.a. The LOQ differ from sample to sample due to e.g. impurities. N, the number of compounded samples, each from 5 fish.

Bromerte flammehemmere

Innholdet av bromerte flammehemmere er gitt i tabell 12. Verdiene av summene er beregnet som "upper bound-LOQ". De polybromerte difenyleterne (PBDE) og heksabromsyklododekan (HBCD) er bestemt i samme metode. HBCD og tetrabrombisfenol-A (TBBPA) er dessuten målt i separate metoder, der HBCD blir målt ved de tre molekylstrukturvariantene alfa, beta og gamma og ikke bare som summen slik som i den første metoden. Men den høyere bestemmelsesgrensen (LOQ) for disse metodene gjør at vi ikke får målbare tall. Sum HBCD fra metode 1 viser gjennomsnitt på 0,8 µg/kg og en høyeste verdi på 4,7 µg/kg våtvekt. TBBPA verdiene er under LOQ i alle prøvene. Verdiene for sum PBDE₇ viser en variasjon fra 0,02 til 3,9 µg/kg våtvekt, med en middelverdi lik 1,5 µg/kg våtvekt. Likheten i struktur gjør det naturlig å sammenligne PBDE₇ dataene med PCB₇. Sum PBDE₇ utgjør mindre enn 20% av verdien for sum PCB₇. Giftigheten er dessuten lavere.

Gruppe B3b, Organofosforforbindelser

Innholdet av B3b stoffene azametifos og diklorvos inngikk ikke i prosjektet for 2007.

Gruppe B3c, Metallanalyse

Innholdet av tungmetallene arsen, kadmium, kvikksølv og bly er gitt i tabell 13. De ble alle bestemt i et parti på 184 samleprøver laget av fileter fra 920 fisk.

Arsen (As)

Tabell 13 viser at arseninnholdet i fileten av oppdrettsfisk varierte fra 0,6 til 3,7 mg/kg våtvekt. Middelverdien var 1,6 mg/kg våtvekt. I 2006 var middelverdien 1,4 mg/kg våtvekt, i 2005 2,0 mg/kg våtvekt og i 2004 2,1 mg/kg våtvekt. Innholdet av arsen i filetene har i denne perioden altså vært relativt stabilt.

Tabell 13. Innhold av arsen, kadmium, kvikksølv og bly i filet samleprøver (mg/kg våtvekt); N=184
Table 13. Concentration (mg/kg wet weight) of the heavy metals (As, Cd, Hg and Pb) in the fillet of fish; N=184.

Forbindelse	Min. Verdi Min. value	Maks Verdi Max. value	Middel Verdi Mean value	Standard Avvik SD	LOQ	EU grenseverdi EU upper limit	Antall <LOQ # <LOQ
Arsen (As)	0,6	3,7	1,6	0,4	0,009	--	0
Kadmium (Cd)	<LOQ	0,01	<LOQ	--	0,003	0,03	158
Kvikksølv (Hg)	0,02	0,2	0,04	0,02	0,009	0,5	0
Bly (Pb)	<LOQ	0,10	0,02	0,01	0,01	0,2	162

Kadmium(Cd)

I 2005 hadde en av fôrleverandørene benyttet en fôringrediens fra Kina som viste seg å være kontaminert med kadmium. Samme år ble norsk oppdrettsfisk utestengt fra det russiske markedet ut fra påstått forhøyede verdier av Cd funnet i norsk laks. Men ingen av prøvene i 2005 eller 2006 viste konsentrasjoner for kadmium høyere enn kvantifiseringsgrensen (LOQ). I 2007 fant vi at 158 av i alt 184 verdier var lavere enn kvantifiseringsgrensen. Høyeste målte verdi var 0,01 mg/kg våtvekt. Til sammenligning er EUs øvre grenseverdi på 0,05 mg/kg våtvekt. Den tilsynelatende økningen relativt til tidligere år, ved at 26 av 184 prøver har verdier over LOQ, ligger innenfor metodens måleusikkerhet og er ikke signifikant.

Kvikksølv

Tabell 13 viser at konsentrasjonen av total kvikksølv varierte fra 0,02 til 0,2 mg/kg våtvekt i 2007 og middelveien var 0,04 mg/kg våtvekt. Dette tilsvarer det som ble funnet tidligere år. Til sammenligning er EUs øvre grenseverdi på 0,5 mg/kg våtvekt.

Bly

Tabell 13 viser 162 av i alt 184 verdier lavere enn LOQ. Alle målbare konsentrasjoner var mindre enn 0,10 mg/kg våtvekt. Middelveien var 0,02 mg/kg våtvekt. Dette tilsvarer verdiene som ble funnet tidligere år. Til sammenligning er EUs øvre grenseverdi på 0,2 mg/kg våtvekt.

EU har i den nye "miljøforordningen" 1881/2006 endret grenseverdiene for bly slik at man nå har en grenseverdi på 0,3 mg/kg, istedenfor 0,2 og 0,4 mg/kg våtvekt som man hadde før. 1881/2006 er ennå ikke implementert i norsk rett.

Gruppe B3d, Mykotoksiner

Grunnet underleverandørens overgang til ny metode for marine prøver er disse resultatene forsinket og vil bli rapportert sammen med 2008 resultatene i neste års rapport.

Gruppe B3e, Fargestoff

Dataene for malakittgrønt og leuco malakittgrønt er gitt i tabell 7a. Forbindelsene er for 2007 analysert på både gruppe A og gruppe B prøver. Dette var 58 prøver tatt på slakteriene (gruppe B) og 21 enkeltfisk tatt på anleggene (gruppe A), totalt 79 prøver. Det ble ikke påvist malakittgrønt eller metabolitten i noen av prøvene som ble analysert. Påvisningsgrensen (LOD) er 1 µg/kg våtvekt. MRPL er 2,0 µg/kg våtvekt.

Gruppe B3f, Andre forbindelser

Dette er en uensartet gruppe forbindelser som blir analysert innenfor rammen av nasjonale tiltak. I 2007 inngår de syntetiske antioksidantene BHA, BHT og etoksykvin, dessuten perfluorerte organiske forbindelser (PFOS) og polyaromatiske hydrokarboner (PAH).

BHA, BHT og etoksykvin (syntetiske antioksidanter)

Resultatene er vist i tabell 14. Alle tallene er på våtvektbasis. Konsentrasjonen av BHT lå mellom 0,4 mg/kg og 15,4 mg/kg og middelveidien var 4,8 mg/kg. I 2006 lå tallene mellom 0,8 mg/kg og 9,5 mg/kg og middelveidien var 3,8 mg/kg. I 2005 lå verdiene mellom 0,10 mg/kg og 3,8 mg/kg og middelveidien var 2,3 mg/kg. I disse årene har det vært en økning fra år til år. Variasjonsbredden (maks-min) og standardavviket forteller om en uventet stor variabilitet tatt i betraktning at dette er samleprøver. Japan har en grenseverdi på 10 mg/kg for BHT. Høyeste verdi funnet i prøvene fra 2007 var 15,4 mg/kg våtvekt. I 2007 var 2 av 63 prøver over grenseverdien. Dette utgjør 3% av prøvene. Høyeste verdi for 2006 var like under grenseverdien.

Verdiene for BHA var betydelig lavere. De målte verdiene lå mellom 0,007 mg/kg og 0,10 mg/kg våtvekt, og middelveidien var 0,02 mg/kg. Vi har ikke data fra tidligere år å sammenligne med. Japan har en grenseverdi for BHA på 0,5 mg/kg våtvekt. Altså var det ingen overskridelser.

Dataene for etoksykvin er listet i tabell 14. Alle tallene er på våtvektbasis. Enkelte delstater i Tyskland har innført en grense for etoksykvin på 10 ng/kg, med hjemmel i pesticidregelverket. Japan har en grenseverdi på 1 mg/kg. Begge grenseverdiene gjelder moderforbindelsen, altså ikke dimerforbindelsen eller summen av moderforbindelse og dimer. Når det gjelder mattrygghet er det summen som er den mest relevante størrelsen.

Vi ser i tabellen at summen av etoksykvin og dimer var mellom 0,11 mg/kg og 1,9 mg/kg og middelveidien var 0,6 mg/kg. I 2006 var varierte tallene fra 0,1 mg/kg til 1,8 mg/kg og middelveidien var 0,63 mg/kg. I 2005 var variasjonen fra 0,3 mg/kg til 0,5 mg/kg og middelveidien var lik 0,4 mg/kg.

Nivåene for etoksykvin er altså mye lavere enn for BHT og vi ser ikke den samme økningen i perioden. Konsentrasjonen av nedbrytingsproduktet dimer har hele denne tiden ligget høyere i verdi enn moderforbindelsen. Den tyske grenseverdien for moderforbindelsen er overskredet i mer enn 50% av prøvene i 2007. Den Japanske grenseverdien er derimot ikke overskredet.

Som forventet finner man relativt høye verdier av antioksidantene særlig av BHT, sammenlignet med alle de andre forbindelsene i dette programmet. Men her er det snakk om restverdier av forbindelser som etter en toksikologisk vurdering er godkjent brukt i fôr. Grenseverdi for sum antioksidanter i fôr er satt av EU til 150 mg/kg. Fortsatt er det behov for flere data for denne gruppen forbindelser.

Tabell 14. Innholdet av syntetiske antioksidanter BHA, BHT og etoksykvin i filet (mg/kg våtvekt); N=63.

Table 14. Measured concentrations (mg/kg wet weight) of syntetical anti-oxidants in the fillet; N=63.

Forbindelses Klasse	Min. verdi Min. value	Maks. verdi Max. value	Middelveidi Mean	Standard avvik SD
BHT	0,42	15,4	4,8	3,0
BHA	0,007	0,10	0,02	0,016
Ethoksykvin	0,005	0,17	0,03	0,03
Ethoksykvin dimer	0,10	1,8	0,5	0,4

Sum etoksykvin	0,11	1,9	0,6	--
----------------	------	-----	-----	----

Tabell 15. Innhold PFOS forbindelser i filet (µg/kg våtvekt); N=84 samleprøver.

Table 15. Concentrations of PFOS compounds in the fillet (µg/kg wet weight), N=84 compounded samples, each from 5 fish.

Forbindelse	Maks Verdi Max value	LOQ	Antall <LOQ # <LOQ
PFBS	<LOQ	4,5-9*	84
PFOS	<LOQ	1-3*	84
PFOSA	<LOQ	1,5-3*	84
PFHxA	<LOQ	6-9*	84
PFHpA	<LOQ	3-9*	84
PFOA	<LOQ	1-2*	84
PFNA	<LOQ	1-2*	84
PFDCa	<LOQ	1-2*	84
PFUnA	<LOQ	1-2*	84
PFTeA	<LOQ	1-3*	84

* LOQ for PFOS forbindelsene er individuelt bestemt i hver analyse. The LOQ is unique to each sample.

PFOS forbindelsene

Alle verdiene i de undersøkte 84 samleprøvene hadde verdier mindre enn LOQ. LOQ ligger i intervallet fra 1-9 µg/kg. Selv om konsentrasjonsnivåene ikke lot seg kvantifisere, er disse resultatene en dokumentasjon av status pr. 2007.

PAH forbindelsene

Tabell 16 lister analysedataene for PAH. Summeringer er gjort som "upper bound-LOQ". Benzo[a] pyrene er den mest fokuserte enkeltforbindelsen, og EU har fastsatt en øvre grenseverdi i fiskefilet på 2 µg/kg våtvekt. Som det fremgår av tabellen er UBLOQ-middelverdien mindre enn LOQ. Vi ser også at 83 av 84 prøver har verdier lavere enn LOQ. Datasettet inneholder en ekstremverdi. Den høyeste målingen av BaP er 3,9 µg/kg våtvekt, altså over grenseverdien. Tallet er 4,5 ganger høyere enn nest høyeste verdi. Verdien ligger utenom den naturlige variasjonen og det er grunn til å tro at noe har skjedd med fisken. Som det fremgår av tabellen så er flertallet av målingene under LOQ. Unntakene er flurene og fenantrene. Disse har lavere karsinogen effekt enn benzo[a]pyrene.

Table 15, Konsentrasjonen av PAH forbindelser i filet samleprøver ($\mu\text{g}/\text{kg}$ våtvekt); $N=86$.

Table 15. Concentrations of PAH compounds in the fillet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ wet weight); $N=86$ compounded samples, each from 5 fish.

Forbindelse	Min. Verdi Min.	Maks Verdi Max.	UBLOQ -Middel Verdi UBLOQ -mean	Standard Avvik UB-SD	LOQ	Antall <LOQ # <LOQ
Flurene	<LOQ	46	3,1	6,5	0,5	28
Phenantrene	<LOQ	49	3,0	6,4	0,5	8
Anthracene	<LOQ	6,9	0,7	0,9	0,5	70
Fluranthene	<LOQ	20	1,1	2,2	0,5	42
Pyrene	<LOQ	4,6	0,7	0,5	0,5	64
Benzo[a]anthracene	<LOQ	3,9	<LOQ	--	0,5	80
Chrysene/ trifenylene	<LOQ	6,3	0,6	0,7	0,5	77
Benzo[b]fluoranthene	<LOQ	6,0	<LOQ	-	0,5	83
Benzo[k]fluoranthene	<LOQ	3,5	<LOQ	-	0,5	83
Benzo[a]pyrene	<LOQ	3,9	<LOQ	-	0,5	80
Indeno[123-cd]pyrene	<LOQ	1,7	<LOQ	-	0,5	83
Dibenzo[ah]anthracene	<LOQ	-	<LOQ	-	0,5	84
Benzo[ghi]perylene	<LOQ	1,7	<LOQ	-	0,5	83
Sum av PAH	0,8	153	8,6	18	--	--

Konklusjon

Med økende volum av produsert oppdrettsfisk er den marine delen av overvåkingsprogrammet for animalsk mat i henhold til EU direktiv 96/23/EC i 2007 blitt meget omfattende. Det inngår totalt et datagrunnlag på 5543 fisk i denne rapporten. Nytt av året er at beregningene er basert på "upper bound-LOQ" prinsippet (UBLOQ). I beregningen av alle summer og middelerverdier er da også verdier mindre enn kvantifiseringsgrensen (LOQ) inkludert, og de er satt lik LOQ i beregningen. Som enkeltverdier er de fortsatt rapportert som <LOQ, mindre enn LOQ. UB beregninger gir et "verste fall" tall som er et godt utgangspunkt for risikovurderinger. Bruken av UBLOQ beregning medfører at summer og middelerverdier i denne rapporten vil være høyere enn i tidligere rapporter når inngående størrelser har lave verdier. Denne forskjellen vil i disse tilfellene ikke reflektere høyere analytiske nivå.

Gruppe A-prøver skal brukes til analyse av virkestoff som er ulovlig å bruke til dyr i matproduksjon, og ble av den grunn tatt ut som filetprøver fra fisk fanget og slaktet på selve oppdrettsanlegget. Prøvene er tatt i alle fiskenes vekstfaser og de skal være representative for fisk i produksjon. Gruppe B-prøvene analyseres for forbindelser der grenseverdier er etablert eller tilbakeholdelsestid etter medisinerer er fastsatt og for forbindelser som av andre grunner er ønsket overvåket. Gruppe B-prøvene taes ut som stikkprøver av slaktet fisk på slakteri eller pakkeanleggene. Disse prøvene skal være representative for kommersielt omsatt fisk.

Resultatene viser at det ikke var påvisbare rester av forbudte eller lovlig brukte legemidler eller fargestoffer i noen av de undersøkte prøvene. Videre viste analyseresultatene for hormonlignende stoffer og vekstfremmere at heller ikke disse kunne påvises i noen av de analyserte prøvene.

Datagrunnlaget for organiske forurensingskomponenter i prosjektet er betydelig økt i 2007. Også antallet forbindelsesklasser er økt. Innholdet av dioksiner og PCB₇ var av tilsvarende størrelse som resultatene fra dette programmet for 2003 til 2006 og også tilsvarende de verdiene som er rapportert for laksefilet på "Sjømatdata" (www.nifes.no). Verdiene for organiske pesticider tilsvarer hva som ble rapportert for 2003 til 2006.

Bromerte flammehemmere, som PBDE, HBCD og TBBPA inngår i prosjektet for første gang. PBDE er strukturelt svært lik PCB. Men sum PBDE₇ utgjør mindre enn 20% av nivåene for sum PCB₇. Giftigheten er dessuten lavere. Alle prøvene som ble analysert for TBBPA hadde nivåer mindre enn 1,0 µg/kg våtvekt. Sum HBCD viser gjennomsnitt på 0,8 og en høyeste verdi på 4,7 µg/kg våtvekt.

Blant tungmetallene var innholdet av arsen (As) i perioden 2003 til 2007 stabil i området mindre enn 7 mg/kg våtvekt. Konsentrasjonene av kadmium (Cd) og bly (Pb) var i alle prøvene i perioden lavere eller lik 0,01 mg/kg for Cd og 0,1 mg/kg for Pb. For kvikksølv var alle verdiene lavere eller lik 0,2 mg/kg. Konsentrasjonene var lavere enn EUs øvre grenseverdier for disse stoffene. Det er for tiden ikke grenseverdi for As.

De syntetiske antioksidantene er lovlig tilsetninger til fiskefôr. Vi kan slutte ut fra resultatene at det er en betydelig overføring av syntetiske antioksidanter fra fôret til fileten. For BHT viser resultatene dessuten at det har vært en stabil økning av nivåene i filetprøvene i de siste tre årene. Foreslåtte grenseverdier i Japan blir nå overskredet av fisk i datasettet. For BHT var ca 3% av filetprøvene over den foreslåtte grenseverdien. For etoksykvin overskred ca 8% av filetprøvene grenseverdien. En lokal grenseverdi for etoksykvin i noen tyske delstater er også overskredet. Disse forbindelsene bør derfor fortsatt gis høy prioritet i overvåkingen.

I 2007 inngikk 10 PFOS forbindelser i prosjektet. Denne klassen er kjennetegnet med lav akutt giftighet og meget stor grad av persistens i naturen. Alle verdiene i de undersøkte 84 samleprøvene hadde verdier mindre enn LOQ. Dette bekrefter at nivåene er lave i oppdrettsfisk.

I 2007 inngikk 13 PAH forbindelser i prosjektet. Klassen er kjennetegnet av at noen av forbindelsene er kreftfremkallende (carcinogene). En av de mest potente carcinogene er benzo[a] pyrene (BaP). Denne har konsentrasjon under LOQ i 80 av 84 prøver. En enkelt ekstremverdi for BaP tyder på at en kontaminering kan ha skjedd i det anlegget denne prøven kommer fra. I flertallet av prøvene er kun flurene og fenantrene av PAH forbindelsene funnet i målbare konsentrasjoner.