

Vedlegg til:

383/10-5

NIFES

# Rapport

for prosjektet

## Undersøkelser av metaller i taskekrabbe (*Cancer pagurus*) fra Frænafjorden i 2010

Kåre Julshamn og Sylvia Frantzen

N I F E S

NASJONALT INSTITUTT  
FOR ERNÆRINGS- OG  
SJØMATFORSKNING

**Nasjonalt institutt for ernærings- og sjømatforskning**

**Adresse:** Postboks 2029 Nordnes, 5817 Bergen, Norge

**Telefon:** +47 55 90 51 00 **Faks:** +47 55 90 52 99

**E-post:** [postmottak@nifes.no](mailto:postmottak@nifes.no)

## Forord

Dette prosjektet, "Undersøkelser av metaller i taskekrabbe (*Cancer pagurus*) fra Frænafjorden" er gjennomført på vegne av Hustadmarmor A/S som driver kalsiumkarbonatproduksjon i området. Rapporten gir en oversikt over resultatene av analyser for metallene arsen, kadmium, kvikksølv og bly i krabbe samlet inn utenfor munningen av avløpsrøret som fører overskuddsmassene ut i Frænafjorden. Rapporten viser at det ikke var noen overskridelser av eksisterende grenseverdier for de undersøkte metallene i krabbeprovne. De etablerte grenseverdiene er 0,5 mg/kg våtvekt for kadmium, 0,5 mg/kg våtvekt for kvikksølv og 0,5 mg/kg våtvekt for bly.

Prøvetakingen ble gjennomført av dykkere fra dykkerfirmaet G. Øye AS, leid inn av Hustadmarmor A/S.

Vi takker prøvemottak ved Elin Kronstad og laboratoriet for fremmedstoffanalyser ved Annette Bjordal for opparbeiding og analyse av det innkomne prøvematerialet. Ved prøvemottak takkes følgende personell for disseksjon og opparbeiding av prøvene: Vidar Fauskanger, Elilta Eyob Hagos, Anne Margrethe Aase og Manfred Torsvik. Ved laboratoriet for fremmedstoffanalyser takkes Berit Solli og Tonja Lill Eidsvik for vel utførte metallanalyser.

Vi takker Hustadmarmor A/S for oppdraget.

Bergen, februar 2011

## Innhold

Forord.....	2
Bakgrunn og formål.....	<u>45</u>
Materiale og metoder.....	<u>56</u>
Prøvetaking.....	<u>56</u>
Opparbeiding og analyse.....	<u>56</u>
Bestemmelse av metaller med ICPMS (NIFES metode nr. 197).....	<u>67</u>
Resultater og kommentarer.....	<u>78</u>
Taskekrabbens lengde og vekt.....	<u>78</u>
Metaller i taskekrabbe.....	<u>78</u>
Krabbe nr.....	<u>89</u>
Prøvetype.....	<u>89</u>
Oppsummering og konklusjon.....	<u>910</u>
Oppsummering.....	<u>910</u>
Konklusjon.....	<u>1011</u>
Referanser.....	<u>1011</u>

## Bakgrunn og formål

Hustadmarmor A/S er en bedrift som er lokalisert i Elnesvågen i Fræna kommune i Møre og Romsdal. Fabrikken i Elnesvågen fremstiller flytende kalsiumkarbonat av kalsiumkarbonat-holdige bergarter. Flytende kalsiumkarbonat eksporteres til en rekke land og har en rekke anvendelsesområder. Kalsiumkarbonat skilles fra de øvrige bergartene ved en teknisk/kjemisk prosess som kalles flotasjon. Overskuddsmassen som blir produsert blir ført i rør ut i Frænafjorden. Det slippes ut ca. 55 tonn overskuddsmasse pr. time til deponiet i fjorden, noe som utgjør et årlig utslipp på 450-500000 tonn. Kalkholdige bergarter kan inneholde små mengder av toksiske metaller. I tillegg til de uorganiske massene som slippes ut er det også en ukjent mengde kjemiske forbindelser som inngår i den tekniske prosessen og som også slippes ut i fjorden.

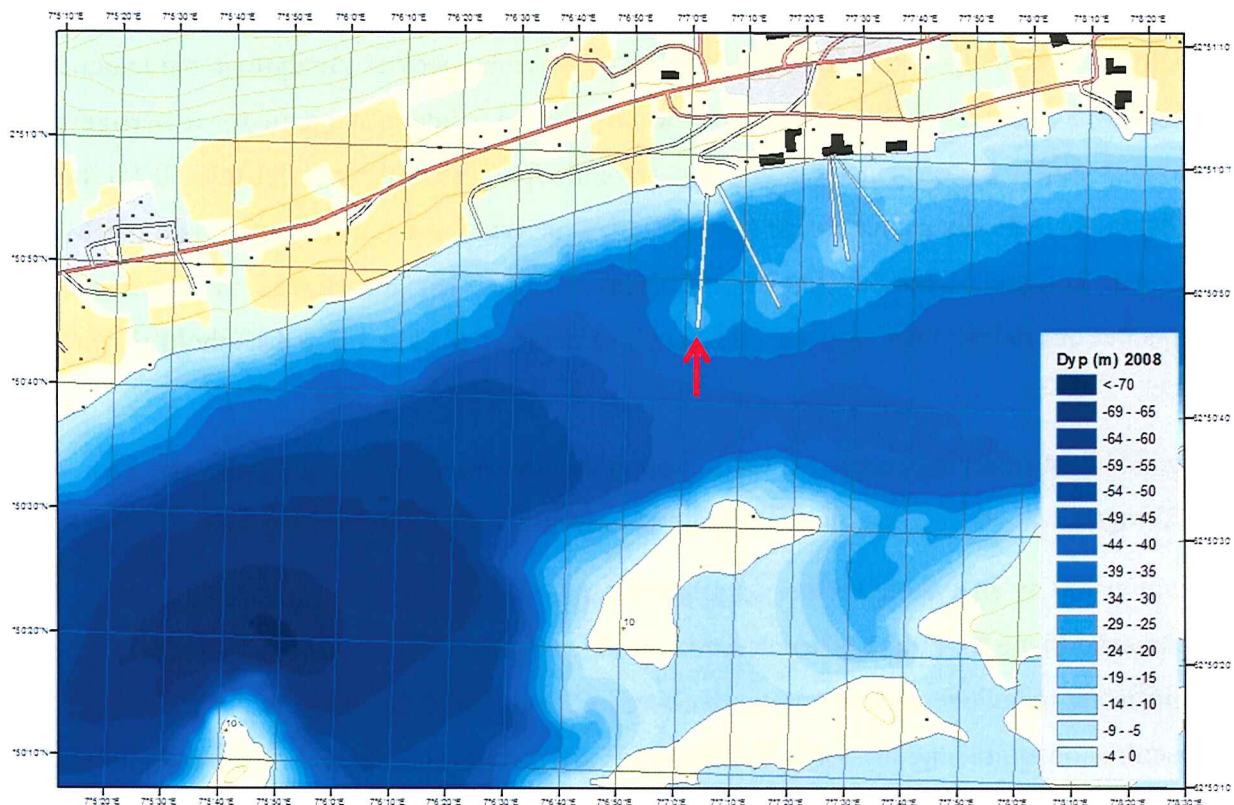
Frænafjorden brukes til rekreasjon og matauke av folk som bor rundt fjorden, der fisk og skalldyr fanges til eget forbruk. Norske myndigheter og konsumenter er opptatt av at den maten som fiskes og konsumeres ikke er forurenset og er trygg å spise.

Hustadmarmor A/S ønsket å se nærmere på om overskuddsmassene som blir ført ut i Frænafjorden påvirket sjømattryggheten med hensyn til organismer som lever i denne resipienten. Taskekrabbe er en forholdsvis stasjonær art som tar opp og akkumulerer metaller gjennom den maten den spiser og kan således være egnet til å si noe om metallbelastningen i miljøet. Målsettingen med undersøkelsen var å undersøke om krabbe fra stedet der overskuddsmassene føres ut i fjorden hadde konsentrasjoner av metaller som var høyere enn de grenseverdiene som er satt for å beskytte befolkningen mot for høyt inntak av giftige metaller, og det har blitt gjort ved å bestemme innholdet av arsen, kadmium, kvikksølv og bly i klokjøtt og brunmat av taskekrabbe fanget i dette området.

## Materiale og metoder

### Prøvetaking

Prøvetakingen av krabbe ble utført av dykkerfirmaet G. Øye AS i slutten av oktober 2010. Prøvene ble samlet inn som vist på figur 1 ved utløpet av avløpsrøret lengst vest. Etter at prøvene var samlet inn ble hel krabbe lagt i individuelle plastposer, frosset ned umiddelbart etter prøvetaking og sendt til NIFES i isoporkasse med fryseelementer. Prøvene ble sendt som pakke ”ekspres over natt”.



Figur 1: Oversikt over den delen av Frænafjorden som ligger nær Hustadmarmor A/S. Kartet viser hvor avløpsrørene fra fabrikkens har sine utløp. Den røde pilen markerer hvor prøvetakingen av krabbe ble gjort i oktober 2010 (kart: Hustadmarmor/Omya).

### Opparbeiding og analyse

Ved NIFES' prøvemottak ble prøvene registrert, deretter ble hver krabbe veid og bredden på ryggskjoldet målt. Krabbene ble kokt i 15 minutter. Der hvor flere krabber ble kokt sammen, ble ryggskjoldene og gripeklørne merket med krabbenummeret for å holde orden på hvilke klør og ryggskjold som hørte til samme krabbe (klørne kunne falle av ved koking). Innmaten i ryggskjoldet ("brunmaten", dvs. spiselig del) fra hver krabbe ble tatt ut, og kjøttet fra de to

klørne ble tatt ut som egen prøve. Prøvene ble homogenisert, frysetørket og malt til et fint pulver, og det tørre pulveret ble oppbevart i tett emballasje til analysene ble utført.

### Bestemmelse av metaller med ICPMS (NIFES metode nr. 197)

Bestemmelse av arsen, kadmium, kvikksølv og bly ble utført med induktiv koplet plasma-massespektrometri (ICPMS) etter at prøvene var våtoppluttet i mikrobølgeovn.

*Prosedyre:* Det ble veid inn to paralleller av homogenisert og frysetørket prøve. Prøvene ble dekomponert i ekstra ren salpetersyre tilsatt hydrogenperoksid ved oppvarming i en lukket beholder i mikrobølgeovn (Milestone-MLS-1200 mikrobølgeovn). Analyttene ble kvantifisert ved ICPMS (Agilent 7500c). Rhodium ble anvendt som intern standard for å korrigere for eventuell drift i instrumentet og gull ble anvendt for å stabilisere kvikksølv. Riktighet og presisjon for metallbestemmelsene ble utført ved at sertifisert referansemateriale (SRM) fra National Research Council (Ottawa, Canada), Tort-2 (hepatopankreas av hummer), ble analysert som del av hver analyseserie. Analysemetoden er akkreditert i henhold til ISO-EN 17025.

Følgende kvantifiseringsgrenser (LOQ) er oppnådd for arsen; 0,006 mg/kg våtvekt; kadmium; 0,002 mg/kg våtvekt; kvikksølv; 0,005 mg/kg våtvekt og bly; 0,005 mg/kg våtvekt.

Gjennomsnitt av analyserte verdier og relativt standardavvik, samt de sertifiserte referanseverdiene for hummer hepatopankreas (Tort-2, n=5) er vist i tabell 1. Alle de kvantifiserte metallene viste resultater der verdiene lå innenfor de akseptable konsentrasjonsområdene for SRM. Riktighet for arsen, kadmium, kvikksølv og bly er også dokumentert ved deltagelse i ringtester arrangert av Quasimeme i 2010 (tabell 2). Resultatene gitt som z-score er alle innenfor  $\pm 2$  som regnes som godkjente resultater.

**Tabell 1. Konsentrasjonen av arsen, kadmium, kvikksølv og bly (gjennomsnitt  $\pm$  standardavvik) i sertifisert referansemateriale (Tort-2, National Research Council of Canada) utført i 2010. RSD og sertifisert verdi er også oppgitt.**

Analytt	Antall (N)	Gjennomsnitt (mg/kg)	SD (mg/kg)	RSD (%)	Sertifisert verdi <sup>a)</sup> (mg/kg)
Arsen	12	22,4	2,2	10	21,6 $\pm$ 1,8
Kadmium	12	27,1	2,7	10	26,7 $\pm$ 0,6
Kvikksølv	12	0,28	0,03	11	0,27 $\pm$ 0,06
Bly	12	0,33	0,04	12	0,35 $\pm$ 0,13

<sup>a)</sup> Gjennomsnitt og 95 % usikkerhet

Tabell 2. Ringtestresultater for arsen, kvikksølv, kadmium og bly (funnet verdi, gjennomsnittsverdi for ringtesten og z-score), gjennomført i regi av Quasimeme i 2010.

Analytt	Prøvetype	Funnet (mg/kg)	Ringtest (mg/kg)	Z-score
Arsen	Sverdfisk	1,38	1,08	+1,3
Kvikksølv	Sverdfisk	0,70	0,77	-0,65
Kadmium	Fiskelever	0,030	0,027	+0,99
Bly	Fiskelever	0,018	0,020	+0,29

For disse fire metallene synes både systematiske og tilfeldige feil å være under kontroll.

## Resultater og kommentarer

### Taskekrabbens lengde og vekt.

Vekt og skjold bredde av krabbene er vist i tabell 3. Vekten av de ti krabbene varierte fra 220 til 395 g og bredde fra 12 til 14 cm. Krabbene som inngår i denne undersøkelsen er voksne krabber. Ryggskjoldet til hanner kan være bredere enn 20 cm.

Tabell 3: Vekt og lengde av krabbeprøver fra Fræna fjorden, november 2010. Gjennomsnittslengde og -vekt er vist.

Fysiske parametre	Krabbe nr.										Snitt
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Vekt (g)	253	395	267	220	233	319	270	259	354	236	280,6
Lengde (cm)	13	14	13	12	13	13	12	12	13	12	12,7

### Metaller i taskekrabbe

Konsentrasjoner av metaller målt i prøver av klokjøtt og brunmat av taskekrabbe fra Fræna fjorden prøvetatt i november 2010 er vist tabell 4. Konsentrasjonene av kadmium i brunmat varierte fra 0,72 til 13 mg/kg våtvekt, med et gjennomsnitt på 4,0 mg/kg våtvekt. EU har satt en øvre grenseverdi for kadmium i krepsdyr på 0,5 mg/kg våtvekt, men denne grenseverdien gjelder ikke for brunmat av krabbe fordi brunmat av krabbe generelt inneholder konsentrasjoner av kadmium over denne grenseverdien. Kadmiumkonsentrasjonene målt i prøve nr. 4 viste 13 mg/kg våtvekt som var den høyeste konsentrasjonen som ble funnet i denne undersøkelsen. Krabbe nr. 4 hadde den laveste vekten (tabell 3). En gjennomsnittskonsentrasjon av kadmium på 4,0 mg/kg våtvekt er også relativt høyt sammenlignet med resultater fra Bergensområdet (4), men er ikke spesielt høyt sammenlignet med krabber fra Salten analysert for Mattilsynet i 2010. Når det gjelder klokjøtt varierte

kadmiumkonsentrasjonene i prøvene fra 0,03 til 0,35 mg/kg våtvekt med et gjennomsnitt på 0,15 mg/kg våtvekt, som er godt under EUs og Norges øvre grenseverdi på 0,5 mg/kg våtvekt, men gjennomsnittsverdien er høyere enn det som ble funnet i Bergensområdet i 2009 og lavere enn det som ble funnet i Salten i 2010. Konsentrasjonen av kadmium i klokjøtt fra krabbe nr. 4 viste ikke tilsvarende høy verdi som det som ble funnet i brunmat.

Tabell 4. Innhold (mg/kg våtvekt) av metaller i spiselige deler av villfanget taskekrabbe (*Cancer pagurus*) prøvetatt i Frænafjorden i november 2010. Enkeltverdier samt gjennomsnitt og minimums- og maksimums verdier er gitt for henholdsvis klokjøtt og brunmat.

Krabbe nr.	Prøvetype	Arsen (mg/kg våtvekt)	Kadmium (mg/kg våtvekt)	Kvikksølv (mg/kg våtvekt)	Bly (mg/kg våtvekt)
EUs og Norges øvre grenseverdier*			0,5	0,5	0,5
1	Klo	13	0,24	0,11	0,01
	Brunmat	13	3,7	0,14	0,07
2	Klo	27	0,11	0,06	0,01
	Brunmat	21	0,72	0,03	0,01
3	Klo	40	0,35	0,09	0,01
	Brunmat	21	4,8	0,04	0,01
4	Klo	20	0,22	0,11	0,01
	Brunmat	15	13	0,13	0,04
5	Klo	6,3	0,08	0,17	0,01
	Brunmat	8,3	5,6	0,18	0,04
6	Klo	14	0,05	0,10	0,01
	Brunmat	9,7	1,1	0,07	0,07
7	Klo	10	0,18	0,09	0,01
	Brunmat	13	6,7	0,11	0,02
8	Klo	8,8	0,10	0,15	0,01
	Brunmat	3,8	1,5	0,06	0,05
9	Klo	11	0,14	0,11	0,01
	Brunmat	8,6	1,4	0,10	0,03
10	Klo	17	0,03	0,06	0,01
	Brunmat	15	1,9	0,04	0,04
Gjennomsnitt (min-maks)	Klo	16,7 (6,3-40)	0,15 (0,03-0,35)	0,11 (0,06-0,17)	0,01 (0,01)
Gjennomsnitt (min-maks)	Brunmat	12,8 (3,8-21)	4,0 (0,72-13)	0,09 (0,03-0,18)	0,04 (0,01-0,07)

\* Grenseverdiene omfatter ikke brunmat av krabbe

Konsentrasjonen av kvikksølv i klokjøtt av krabbe, med et gjennomsnitt på 0,11 mg/kg våtvekt (tabell 4) var ca. 1/5 av det som er EUs øvre grenseverdi og var i samme konsentrasjonsområde som det som er funnet i andre undersøkelser (3). Derimot var kvikksølvinnholdet i brunmat med et gjennomsnitt på 0,09 mg/kg våtvekt noe høyere enn det



som ble funnet i Mattilsynets tilsynsprogram for skjell (3) og i undersøkelsen fra Byfjorden i Bergen (4).

Konsentrasjonene av bly i prøvene av klokjøtt var lave, alle prøvene med 0,01 mg/kg våtvekt (tabell 4), og ca. 1/50 av det som EU og Norge har satt som øvre grenseverdi. I brunmat varierte blykonsentrasjonene fra 0,01 til 0,07 mg/kg våtvekt. Nivåene som ble funnet for bly både i klokjøtt og brunmat var i overensstemmelse med eller lavere enn de verdiene som er rapportert i andre undersøkelser (3,4).

Gjennomsnittskonsentrasjonene (min-maks) av total arsen i klokjøtt og brunmat av krabbe var på henholdsvis 16,7 (6-40) og 12,8 (4-21) mg/kg våtvekt (tabell 4). Dette er imidlertid ikke spesielt høyt sammenlignet med det som har blitt funnet i andre undersøkelser av krabbe (3). EU har ikke satt øvre grenseverdier for total arsen verken i klokjøtt eller andre sjømatprodukter. Grunnen til dette er at arsen i sjømat består av en rekke forskjellige kjemiske former med ulik giftighet, og de mest giftige formene er de uorganiske. Hovedformen i sjømat er arsenobetain som ikke er giftig. Dersom det skal settes øvre grenseverdier for arsen bør det settes for de uorganiske arsenformene, men det er foreløpig ikke gjort. I tilsynsprogrammet for skjell er det analysert for uorganisk arsen i krabbe og vist at omtrent alt arsenet i krabbe er de organiske, ikke-giftige formene (3).

## Oppsummering og konklusjon

### Oppsummering

Det ble analysert klokjøtt og brunmat av ti taskekrabber prøvetatt ved utløpet av avløpsrøret som fører overskuddsmassene fra kalsiumkarbonatproduksjonen ut i Frænafjorden. Prøvene ble tatt ved hjelp av dykkere i slutten av oktober 2010. Prøvene ble frosset ned individuelt og sendt til NIFES i Bergen der de ble analysert. Prøvene besto av voksne krabber med vekt fra 220 til 394 g. Det var forholdsvis lave verdier i klokjøtt av både kvikksølv, kadmium og bly i samtlige prøver som ble analysert. Samtlige verdier var under eksisterende øvre grenseverdier gitt av EU og godkjent av Norge for innhold av disse metallene i klokjøtt av krabbe. Det er foreløpig ikke satt øvre grenseverdier for metaller i brunmat. Kvikksølvinnholdet i brunmat var noe høyere enn det som er funnet i andre tilsvarende undersøkelser, men verdiene er lavere enn det som ble funnet i klokjøtt. Nivået av kadmium i brunmat var relativt høyt, og et

måltid på 100 g brunmat vil bidra med 400 mikrogram kadmium, sammenlignet med et tolerabelt ukentlig inntak på 150 mikrogram kadmium for en person på 60 kg.

### Konklusjon

Innholdet av metallene kadmium, kvikksølv og bly i klokjøtt av taskekrabbe fra Fræna fjorden var betydelig lavere enn de øvre grenseverdiene som gjelder for lovlig omsetning av krepsdyr i EU og Norge. EU har foreløpig ikke satt øvre grenseverdier for disse metallene i brunmat av taskekrabbe. Metallinnholdet i brunmat i taskekrabbe fra Fræna fjorden var sammenlignbar med resultatene fra tilsvarende undersøkelser av krabbe fra andre steder i Norge, og viser at med hensyn til kadmium bør inntaket av brunmat begrenses.

### Referanser

1. *Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs*. Official Journal of the European Union, 2006. L 364.
2. Helse- og omsorgsdepartementet - Mattilsynet, *Forskrift 27 september 2002 nr.1028 om visse forurensende stoffer*-. Forskrift, 2002. 12.
3. Sylvia Frantzen, Bjørn Tore Lunestad, Arne Duinker, Kåre Julshamn (2010). Årsrapport 2009. Mattilsynets tilsynsprogrammet for skjell 2009. Fremmedstoffer (tungmetaller og organiske miljøgifter i skjell og tungmetaller i snegler og krabbe) samt mikroorganismer. 46 sider.
4. Sylvia Frantzen og Amund Måge, 2009. Utvidet kostholdsrådsundersøkelse Bergen Byfjord 2009. NIFES-rapport, 44 s.