



Samningur milli nemenda Háskólans á Akureyri og bókasafns háskólans um meðferð lokaverkefna

Ég undirrituð/aður,.....nemandi við Háskólann á Akureyri afhendi hér með bókasafni háskólans þrjú eintök af lokaverkefni mínu, eitt prentað og innbundið, annað prentað og óinnbundið og það þriðja á geisladiski.

Prentuð eintök:

Lokaverkefnið er lokað til _____

Ef lokaverkefnið er opið er bókasafninu heimilt að:

- | já | nei | |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | lána það út til nemenda eða kennara HA |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | lána það út til utanaðkomandi aðila |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | lána það til lestrar á staðnum |
-

Ef lokaverkefnið er opið er heimilt:

- | já | nei | |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | að vitna til þess í ræðu og riti |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | að vitna til þess í ræðu og riti að fengnu samþykki mínu í hverju tilviki |
-

Ef lokaverkefnið er opið er heimilt:

- | já | nei | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | að ljósrita takmarkaða hluta þess til eigin nota |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | að ljósrita tiltekna hluta þess að fengnu samþykki mínu í hverju tilviki |
-

- | já | nei | |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Bókasafninu er heimilt að ljósrita lokaverkefnið til viðhalds á snjádum eintökum sínum, þó aldrei svo að það eigi fleiri en tvö eintök í senn |

Stafrænt eintak:

Lokaverkefnið er lokað til _____

Þó að lokaverkefnið sé lokað er bókasafninu heimilt að leyfa aðgang á vefnum að:

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|---------------|
| já | nei | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | efnisyfirliti |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | útdrætti |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | heimildaskrá |

Lokaverkefnið er opið og bókasafninu heimilt að:

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| já | nei | |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | bjóða opinn aðgang að því á vefnum í heild sinni til allra |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | bjóða aðeins aðgang að því af staðarneti háskólans |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | leyfa fjarnemum og starfsmönnum háskólans aðgang utan staðarnets háskólans með aðgangs- og lykilorðum |

Akureyri / 20

nemandi

bókavörður



Viðskipta- og raunvísindadeild 2007

Þróun aðferðar til að mæla PCB-efni í fiski

Lára Guðmundsdóttir

Lokaverkefni til 90 eininga B.Sc.- prófs í umhverfisfræðum

Leiðbeinandi: Ásta Margrét Ásmundsdóttir

Samstarfsaðili: Mátis á Akureyri

Upplag: 5

Blaðsíðufjöldi: 49

Viðaukar: 5

Þróun aðferðar til að mæla PCB efni í fiski

Lára Guðmundsdóttir

6 eininga lokaverkefni fyrir umhverfisbraut Viðskipta- og
raunvísindadeildar
Háskólans á Akureyri

Yfirlýsingar:

Ég lýsi því yfir að ég er ein höfundur þessa verkefnis og að það er
afrakstur eigin rannsókna.

Lára Guðmundsdóttir

Það staðfestist að verkefni þetta fullnægir að mínum dómi kröfum til
prófs í námskeiðinu *LOK1126*

Ásta Margrét Ásmundsdóttir

Abstract

Keywords: Persistent organic pollutants, PCBs, GC-EDC, fish, analysis

The thesis is about analysis on marker PCBs in seafood. The objective of this thesis was to develop a method for measurement of marker PCBs in fish. At Matis ohf, (an institute for food research, innovation and safety) in Akureyri a method for measuring marker PCBs in fish oil had been developed and with this thesis one step has been added to the analysis process by developing the method of extracting the oil from the fish.

Two methods for extraction were tested, the Bligh and Dyer method and Soxhlet method using different solvents. The marker PCBs were measured in the fishoil extracted from these methods. Certified reference material was then used to evaluate the method.

The results revealed that Soxhlet method is better suitable for analysis of marker PCBs in fish than Bligh and Dyer method. The results also show that it is possible to set up a method to analyze marker PCBs in fish with the equipment in the laboratories at Matis in Akureyri. Still it is important to continue to develop this method.

Þakkarorð

Fyrst vil ég þakka Ástu Margréti Ásmundsdóttir fyrir að veita mér tækifæri til að vinna þetta verkefni og alla þá aðstoð sem hún hefur veitt mér við framkvæmd þess. Því næst vil ég þakka Guðnýju Jóhannsdóttir og Hildi Vésteinsdóttir fyrir góð ráð og allar þær samverustundir okkar á rannsóknarstofunni. Að lokum vil ég þakka Einari Má Einarssyni fyrir alla hans þolinmæði og hjálpssemi á meðan vinnslu verkefnisins stóð.

Útdráttur

Lykilorð: Þrávirk lífræn efni, bendi PCB, GC-ECD, fiskur, efnagreining.

Verkefnið fjallar um mælingar á bendi PCB efnum í sjávarfangi. Markmið verkefnisins var að þróa aðferð til að hægt væri að mæla styrk bendi PCB efna í fiski. Hjá Rannsóknarstofu fiskiðnaðarins á Akureyri, nú Matís ohf hafði verið þróuð aðferð til mælingar á styrk bendi PCB efna í fiskolíu og má því segja að með þessu verkefni hafi einu skrefi verið bætt framan við efnagreiningarferlið með því að þróa aðferð til að draga olíuna úr fisknum.

Prófaðar voru tvær aðferðir til fituútdráttar annars vegar aðferð Bligh og Dyer og hins vegar aðferð Soxhlet með mismunandi leysum. Bendi PCB efni voru mæld í fitunni sem fékkst með þessum aðferðum með gasgreini eftir frekari hreinsun. Að lokum var svo fengið viðmiðunarsýni af síld sem mælt hafði verið af 11 gæðavottuðum rannsóknarstofum en var það gert til þess ganga úr skugga um að aðferðin væri að gefa réttar niðurstöður.

Niðurstöður verkefnisins leiddu í ljós að Soxhlet aðferð hentar mun betur við mælingar á bendi PCB efni í fiski en aðferð Bligh og Dyer. Niðurstöður verkefnisins sýna fram á að hægt sé að setja upp aðferð til þess að mæla bendi PCB efni í fiski hjá Matís á Akureyri. Nauðsynlegt er þó að halda áfram að þróa aðferðina.

Efnisyfirlit

1	Inngangur	1
2	Fræði	2
2.1	Þrávirk lífræn efni	2
2.1.1	<i>Hreinsunaraðferðir þrávirkra lífrænna efna úr matvælum og jarðvegi</i>	4
2.2	PCB	6
2.2.1	<i>Notkun og skaðsemi PCB</i>	7
2.3	Díoxín og furan	8
2.4	Díoxín lík PCB efni	10
2.5	Varnarefni	11
3	Heilnæmni íslenskra sjávarafurða	12
3.1	Eiturjafngildisstuðull.....	13
3.2	Hámarksgildi bendi PCB efna í matvælum	14
4	Efni og aðferðir	15
4.1	Fituútdráttur	15
4.1.1	<i>Bligh og Dyer - aðferð</i>	16
4.1.2	<i>Soxhlet - aðferð</i>	17
4.2	Hreinsun fitu	18
4.3	Gasgreinir.....	20
4.3.1	<i>Greiningarmörk gasgreinis</i>	22
4.4	Línuleg svörun og næmnistuðull bendi PCB efna	22
4.4.1	<i>Útreikningar á styrk bendi PCB efna</i>	23
4.5	Heimtur	24
4.6	Mengun	24
5	Niðurstöður	26
5.1	Aðskilnaður bendi PCB efna með mismunandi súlum	26
5.2	Þekkt sýni - þorskolía.....	27
5.2.1	<i>Aðskilnaður bendi PCB efna í þorskolíu</i>	28
5.2.2	<i>Heimtur í þorskolíu</i>	29
5.3	Fituútdráttur	29
5.3.1	<i>Bligh og Dyer aðferð vs Soxhlet aðferð</i>	29
5.3.2	<i>Soxhlet aðferð</i>	31
5.3.3	<i>Fituprósentu</i>	32
5.3.4	<i>Styrkur bendi PCB efna laxaolíu og laxi</i>	33
5.3.5	<i>Aðskilnaður bendi PCB efna í laxi</i>	35
5.3.5.1	<i>Niðurstaða</i>	35
5.4	Þekkt fisksýni.....	37
5.4.1	<i>Aðskilnaður bendi PCB efna í síldarolíu</i>	39
5.4.2	<i>Heimtur úr síldarsýni</i>	40
5.5	Greiningarmörk gasgreinis.....	41
5.6	Línuleg svörun	42
6	Umræður	43
7	Heimildaskrá	46

Myndaskrá

Mynd 1. Grunnbygging PCB efna	6
Mynd 2. Grunnbygging furan og díoxíns	9
Mynd 3. PCB-118	10
Mynd 4. Skref fyrir mælingu á bendi PCB efnum í fiski	15
Mynd 5. Soxhlet búnaður	17
Mynd 6. Gasgreinir	20
Mynd 7. Aðskilnaður PCB-31 og PCB-28 á DB-1701 og DB-5 súlu	26
Mynd 8. Styrkur bendi PCB efna í þorskolíu	27
Mynd 9. Aðskilnaður bendi PCB efna í þorskoliunni	28
Mynd 10. Styrkur bendi PCB efna í laxi með mismunandi aðferðum	33
Mynd 11. Lægra gildið fyrir bendi PCB efna í laxi með mismunandi aðferðum ..	34
Mynd 12. Aðskilnaður bendi PCB efna í laxi	35
Mynd 13. Styrkur bendi PCB í þekktu sýni	37
Mynd 14. Samanburður fyrir mælt og þekkt gildi í síld	38
Mynd 15. Aðskilnaður bendi PCB efna og TCN í síldarolíu með DB-5 súlu	39
Mynd 16. Aðskilnaður bendi PCB efna og TCN í síldarolíu með DB-1701 súlu ..	40
Mynd 17. Línuleg svörun bendi PCB efna	42

Töfluskrá

Tafla 1. Árangur af hreinsun á þorskalýsi hjá Lýsi hf	4
Tafla 2. Hámarksgildi fyrir bendi PCB-efna í matvælum	14
Tafla 3. Blöndun á staðallausnum	22
Tafla 4. Heimtur í þorskolíu	29
Tafla 5. Samanburður fituþrósentu	30
Tafla 6. Styrkur bendi PCB efna í laxaolíu ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) með mismunandi fituútdrátt aðferðum	30
Tafla 7. Fituþrósentu í laxi með mismunandi leysum	32
Tafla 8. Staðalfrávik mismunandi aðferða	36
Tafla 9. Heimtur fyrir bendi PCB efni í síldarolíu	40
Tafla 10. LOD í fiski	41

1 Inngangur

PCB efni (polychlorinated biphenyl) flokkast sem þrávirk lífræn efni en það eru mengunarefni sem brotna hægt niður í náttúrunni og eru fituleysanleg. Slík efni safnast fyrir efst í fæðukeðjunni og eru til að mynda í miklu magni í feitum langlífum rándýrum eins og ísbjörnum. Þau safnast einnig mikið fyrir í sjávarfangi og því er mjög mikilvægt fyrir fiskveiðipjóð eins og Íslendinga að geta sýnt fram á heilnæmni íslenskra fiskafurða með því að fylgjast með magni þessara efna. Þrávirk lífræn efni eins og PCB geta haft ýmiskonar eiturvirkni ásamt því að hafa áhrif á efnaskipti í líkamanum.

Hjá Matís ohf, áður Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins á Akureyri, hefur verið unnið að mælingum á bendi PCB efnum úr fiskolíum. Þetta verkefni er áframhald af þeim rannsóknum sem gerðar hafa verið hjá Rf. Í þessu verkefni verður einu skrefi bætt við, þ.e. gerðar verða prófanir á aðferðum til að draga fitu úr fiskisýnum.

Rannsóknarspurning: Er hægt að þróa aðferð til mælingar á PCB efnum úr fiski með þeim tækjabúnaði sem til staðar er hjá Matís á Akureyri?

2 Fræði

2.1 Þrávirk lífræn efni

Þrávirk lífræn efni sem á ensku kallast; Persistent organic pollutants (POPs), eru efni sem eyðast mjög hægt í náttúrunni, eru fituleysanleg og safnast fyrir í lífverum í gegnum fæðukeðjuna. Þrávirk lífræn efni eru lífræn efnasambönd og innihalda flest öll klór og er því oft talað um þrávirk lífræn klórsambönd. Uppsöfnun þessara efna í náttúrunni er talin vera eitt af stærstu umhverfisvandamálum sem heimurinn stendur frammi fyrir í dag. Fjölmörg skordýraeitur og varnarefni flokkast sem þrávirk lífræn efni, t.d. DDT (díklór-dífenýl-tríklóretan), HCH (hexaklórsýklóhexan), HCB (hexaklórbensen) jafnframt falla hér undir efni sem hafa önnur not eins og PCB (polýklórbipfenýl). Þessi efni hafa ekki bráða eiturvirkni heldur safnast þau fyrir í fituvefjum lífvera og valda þar langtímaáhrifum en áhrifin eru mismunandi eftir efnum. Sem dæmi hefur DDT áhrif á frjósemi fugla en algengast er að þrávirk lífræn efni hafi áhrif á ónæmiskerfið og hormónabúskap lífvera. Ennfremur geta sum þrávirk lífræn efni valdið krabbameini eða örvað vöxt þess.¹ Umhverfinu og heilsu manna stafar því mikil ógn af þrávirkum lífrænum efnum.

Í maí árið 2001 var í Stokkhólmi undirritaður alþjóðasamningur þar sem markmiðið var að vernda heilsu manna og umhverfið gegn þrávirkum lífrænum efnum. Samningurinn var undirritaður af 90 fulltrúum ríkja heims en Ísland var fyrst Norðurlanda til þess að fullgilda samninginn í maí 2002.² Þessi alþjóðasamningur nær til 12 klórlífrænna efna sem annaðhvort verða bönnuð eða verulegar takmarkanir verða settar á notkun þeirra. Þessi 12 efni, oft kölluð the dirty dozen eru:

Aldrin, chlorodane, dieldrin, dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), endrin, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex,

¹ Kristín Ólafsdóttir, 1998

² Umhverfissráðuneytið, 2004

toxaphene, polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins og –dibenzofurans.³

Þó svo að 90 þjóðir hafi skrifað undir samninginn þá er enn verið að nota þessi efni í gríðarlegu mæli, til að mynda er ekkert af “the dirty dozen” efnunum bannað í Kína og aðeins eitt þeirra endrin, er bannað á Indlandi.⁴

Þrávirk lífræn efni geta borist langar leiðir frá uppsprettum með loft- og sjávarstraumum og með dýrum. Plöntu- og dýrasvif taka upp efnin úr jarðvegi eða vatni og þaðan berast þau upp fæðukeðjuna þar sem þau safnast fyrir í fituvefjum lífvera. Því eykst styrkur þrávirkra lífrænna efna eftir því sem ofar dregur í fæðukeðjunni.

Árið 1992 var gerð rannsókn á lífmögnun skordýraeitursins DDT í Zimbabwe í Kariba vatni þar sem styrkur DDT í vatni og síðan í krókódílum var mældur. Niðurstöður þessarar rannsóknar leiddu í ljós að lífmögnunin var 1,7 milljón föld frá vatni upp í krókóðilana og 90 föld miðað frá botnseti og upp í krókóðil.⁵

Lífríki á norðurhveli jarðar er sérstaklega viðkvæmt fyrir þrávirkum lífrænum efnum. Allt niðurbrot er hægara vegna þess að þar gætir minni birtu og loftslag er kaldara. Á norðurhveli eru jafnframt færri tegundir lífvera en víða annars staðar og lifa þær einnig lengi. Þar af leiðandi er fæðuframboð fyrir rándýr eins og ísbirni sem tróna efst í fæðukeðjunni takmarkað við örfáar tegundir, en helsta fæða ísbjarna er selur og feitur fiskur. Annað sem einkennir dýrategundir á norðlægum slóðum er að þær safna sér upp fituforða fyrir veturinn sem eykur einnig uppsöfnun á þrávirkum lífrænum efnum.⁶ Uppsöfnun þrávirkra lífrænna efna er meiri í sjávarlífverum en landdýrum en það orsakast fyrst og fremst af kaldara umhverfi og þar af leiðandi hægara niðurbrot. Lengd fæðukeðjunnar hefur einnig mikið með uppsöfnun þrávirkra lífrænna efna að gera. Lengri fæðukeðja orsakar meiri uppsöfnun á þrávirkum lífrænum efnum en af þeirri ástæðu er sjávarlífverum hættara við uppsöfnun þessara efna.

³ Muir, D. og Morita, M., 2003. Bls 6

⁴ Baird, C. og Cann, M. 2005. Bls 311

⁵ Sigþór Pétursson, 2001. Bls 7

⁶ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 12

2.1.1 Hreinsunaraðferðir þrávirkra lífrænna efna úr matvælum og jarðvegi

Eitt helsta vandamálið við þrávirku lífrænu efnin er hversu langan tíma það tekur þau að eyðast úr umhverfinu. Með þessu móti berast efnin í okkur mennina með fæðu og mjög ólíklegt er að fólk komist alveg hjá því að fá þessi efni í sig að einhverju leyti. En við viljum að sjálfsögðu takmarka það magn sem við innbyrðum.

Til eru ýmsar leiðir til þess að eyða þrávirkum lífrænum efnum við framleiðslu á fituefnum úr sjávardýrum eins og lýsi en þar sem þrávirk lífræn efni eru fituleysanleg eru þau að sjálfsögðu í mjög háum styrk í fitu. Hjá Lýsi hf. er reynt eftir fremsta megni að losna við þrávirku lífrænu efnin úr lýsinu. Framleiðsluferlið hjá þeim skiptist niður í 5 stig, lifrabræðslu, afsýringu, bleikingu, kaldhreinsun og aflyktun. Bleiking og aflyktun eru þau skref í framleiðsluferlinu þar sem þrávirk lífræn efni eru fjarlægð úr lýsinu. Við bleikingu eru notuð aðsogsefni en Lýsi hf. notar virk kolefni sem blandað er saman við lýsið við ákveðnar aðstæður. Virk kolefni hafa mikið yfirborð og geta sogað í sig aðskotaefni eins og PCB efni, síðan eru þau síuð úr lýsinu. Aflyktun er síðasta skrefið í hreinsun á lýsinu, e.k. eiming. Lýsið er hitað í 160-200°C undir lágum þrýstingi eða 0,01mbar og gufu síðan blásið í gegnum það. Gufan fjarlægir rokgjörn efni sem valda vondri lykt og bragði, efni eins og aldehyd og keton ásamt þeim fjarlægir gufan þrávirk lífræn efni eins og PCB, díoxín og sum varnarefni eins og DDT.⁷ Á töflu 1 má sjá árangur af hreinsun þorskalýsis hjá Lýsi hf.

Tafla 1. Árangur af hreinsun á þorskalýsi hjá Lýsi hf⁸

	Óunnið	Bleikt	Aflyktað
Þorskalýsi	40 TEQ*	5 TEQ	<2 TEQ

Hreinsun á menguðum jarðvegi hefur lengi verið vandamál og helsta lausnin hingað til hefur verið að brenna jarðveginn við mjög

⁷ Eiríkur Kristinsson (munnleg heimild, 2. mars 2007)

⁸ Eiríkur Kristinsson (munnleg heimild, 2. mars 2007)

háan hita en það getur reynst erfitt í framkvæmd. Þær hreinsunaraðferðir sem notast hefur verið við hafa jafnframt verið frekar kostnaðarsamar. Nýjasta lausnin í hreinsun á jarðvegi menguðum af þrávirkum lífrænum efnum er not á hátíðnibylgjum.

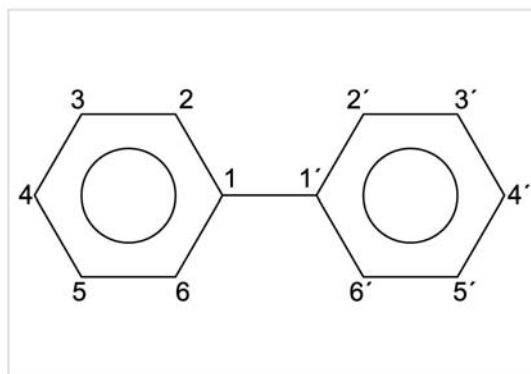
Ástralskur vísindamaður að nafni Andrea Sosa Pintos hefur sýnt fram á notkun hátíðnibylgna til eyðingar á þrávirkum lífrænum efnum eins og t.d. DDT og PCB, úr jarðvegi. Niðurstöður rannsókna hennar sýna fram á að með þessari aðferð sé hægt að hreinsa 90% af þrávirkum lífrænum efnum úr jarðvegi. Jarðveg er blandað saman við vatn og bylgjur hátíðnihljóða sendar í gegnum jarðveginn. Við það myndast örsmáar lofttæmdar bólur þegar þær svo springa hækkar þrýstingurinn upp í 1000 loftþyngdir (1000 atm) og hitastigið upp í 5000°C í skamma stund. Aðstæður sem þessar eyða þrávirkum lífrænum efnum. Þessi aðferð er mjög fljótleg og meðfærileg, búnaðinn er hægt að taka með sér úti mörkina og þarf því ekki að flytja jarðveginn til þess að láta hreinsa hann. Frumgerðin af tækinu getur hreinsað hálf tonn af jarðvegi á dag, með réttum aðilum væri hins vegar hægt að framleiða mun stærra og skilvirkara tæki.⁹

⁹ Fresh science, 2006.

2.2 PCB

PCB er skammstöfun fyrir polychlorinated biphenyl eða fjölhringja biphenyl mólekúl og flokkast þau sem þrávirk lífræn efni.

PCB efni samanstanda af tveimur bensen hringjum sem tengdir eru saman með einu tengi. Tengið er myndað milli tveggja kolefna sem hvert um sig hefur misst eitt vetnis atóm. Biphenyl mólekúlin hvarfast við Cl_2 , skipta út vetnisatómum fyrir klór atóm og afurðin er polychlorinated biphenyl (PCB) en til eru 209 afleiður (ísómerar) af PCB efnum. Eiturvirkni PCB efna tengist beint byggingu þeirra þ.e. fjölda klórátoma á bensen hringnum og staðsetningu þeirra.¹⁰



Mynd 1. Grunnbygging PCB efna

Þegar verið er að meta magn PCB efna í tilteknu sýni er algengt að mæla magn eftirfarandi sjö PCB efna: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-138, PCB-180 og PCB-118 en það síðast nefnda er svo kallað díoxínlíkt PCB efni. Þessi sjö PCB efni eru kölluð bendi PCB efni eða marker PCBs á ensku. Ástæðan fyrir því að bendi PCB efni eru mæld frekar en önnur er ekki sú að eiturvirkni þeirra sé meiri en annarra PCB efna heldur eru þau valin til að reyna eftir bestu getur að meta heildarmagn bendi PCB efna í sýninu.¹¹

PCB leysast illa upp í vatni en eru fituleysanleg og safnast því fyrir í fituvefjum lífvera og þau brotna mjög hægt niður í náttúrunni. Þrávirk lífræn efni eins og PCB safnast einnig fyrir í kolefnisríkum jarðvegi og sjávarseti. Niðurbrot efnanna í náttúrunni fer fram fyrir

¹⁰ Baird, C. og Cann, M. 2005. Bls 367

¹¹ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 11

áhrif ljóss og með hjálp örvera. Annars vegar er um að ræða loftháð og hins vegar loftfirrt niðurbrot. Það síðar nefnda á sér stað í seti og við það brotna niður eitraðri PCB efni.¹²

PCB efni hafa langan helmingunartíma og teljast meðal annars vegna þess sem þrávirkt lífrænt efni en helmingunartíminn fer eftir fjölda klóratóma tengd bensenhringnum. PCB efni með aðeins eitt klóratóm hefur stuttan helmingunartíma eða 3,2 dag í náttúrunni en PCB efni með fimm klóratóm hefur helmingunartímann 9-10 ár. Helmingunartíminn eykst svo enn frekar eftir því sem klóratómunum fjölgar.¹³ Því má segja að þrávirkni PCB efna í náttúrunni aukist með fjölda klóratóma.

2.2.1 Notkun og skaðsemi PCB

PCB er ekki náttúrulegt efni en þau geta myndast sem óæskileg aukaafurð (by product) við ýmsa ferla og efnaframleiðslu. PCB efni hafa verið notuð í ýmsum tilgangi vegna margra góðra eiginleika sem efnið hefur. PCB er ekki vatnsleysanlegt en leysist auðveldlega uppí fitu og lífrænum leysum. PCB efnin voru fyrst framleidd um 1930 en þar til þau voru bönnuð á áttunda áratugnum var gríðarlegt magn af þeim framleitt. Talið er að allt að 550 þúsund tonn hafi verið framleidd í Bandaríkjunum einum en bann var sett við sölu, framleiðslu og dreifingu á efnunum árið 1976 í Bandaríkjunum.¹⁴ Heildarframleiðslan í heiminum á efninu var um 1,3 milljón tonn en aðeins 3% af því var framleidd á suðúrhveli. PCB olía var mikið notuð í rafspenna vegna þess að efnið er mjög góður rafeinangrari en erfitt er að kveikja í PCB olíu, jafnframt því sem tiltölulega ódýrt var að framleiða PCB efni.¹⁵

„Sem dæmi um notkun má nefna að PCB-efni voru notuð ein og sér eða blönduð öðrum olíum sem varma-, eld- og rafeinangrun í spennum, þéttum og varmaskiptum, en einnig notuð í

¹² Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 11-12

¹³ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 11-12

¹⁴ Borja, J o.fl., 2005. Bls 2000

¹⁵ Ericson, M.D. 1997. Bls 18-19

vökvastýriolíur, og olíur í lofttæmi pumpum, sem rykbindiefni, sem hjálpar- og mýkingarefni í smurolíum, gúmmí og plastefnum (áklæði, pökkunarefni í matvælaíðnaði o.s.frv.), lími, prentbleki, málningu, kalkipappír og jafnvel varalit”.¹⁶

Þessi breiða notkun á efnunum gerði það að verkum að efnin dreifðust út um allan heim. Dreifingarleiðir þrávirkra lífrænna efna eins og PCB eru með loft- og sjávarstraumum og berast þau því til afskekktustu staðar jarðar eins og pólanna.

Eiturvirkni PCB efna var ekki ljós fyrr en árið 1968 þegar 1000 manns í Japan veiktust alvarlega eftir að hafa neytt hrísgrjónaolíu sem menguð var af PCB efnum. Olía sem innihélt PCB hafi verið notuð á varmaskipti en á hann kom gat og þar með slapp PCB olía í hrísgrjónaolíuna. Svipað atvik átti sér einnig stað í Taívan árið 1979.¹⁷ Meðal þeirra eituráhrifa sem PCB efni eru talin hafa eru slæm áhrif á tauga- og ónæmiskerfið og æxlunarfæri og jafnframt eru þau talin vera krabbameinsvaldandi, aðallega lifrarkrabbamein.¹⁸

2.3 Díoxín og furan

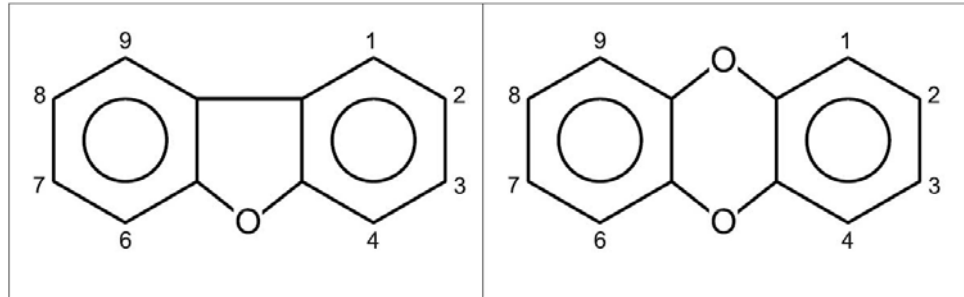
Oftast er talað um díoxín sem samheiti yfir polychlorinated dibenzo-p-dioxin (PCDD) og polychlorinated dibenzofuran (PCDF) eða furan. Þessi efni samstanda af tveimur bensenhringjum tengdum saman með súrefnisatómum. Díoxín er tengt saman með tveimur súrefnisatómum en furan aðeins með einu. Vetrnisatómum á bensenhringjunum er svo skipt út fyrir klóratóm og með því móti er hægt að fá 210 mismunandi afleiður af þessum efnum, eða 75 afleiður af PCDD og 135 afleiður af PCDF. Aðeins þær afleiður sem taldar eru eitradar hafa annað hvort 4 eða fleiri klóratóm og eru það alls 17 efni

¹⁶ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 11-12

¹⁷ United Nations Environment Programme e.d.

¹⁸ U.S. Environmental Protection Agency, 2006

en 2, 3, 7, 8 TCDD (tetrachlorodibenzo-p-dioxin) er eitraðasta afleiða díoxíns og er talið vera eitt eitraðasta efni sem til er.¹⁹



Mynd 2. Grunnbygging furan og díoxíns

Ólíkt PCB efnum þá eru díoxín efnin ekki eingöngu manngerð efni en flokkast sem þrávirk lífræn efni því þau eru fituleysanleg og safnast fyrir í fituvefjum lífvera. Helmingunartími díoxíns í lífverum er mjög mismunandi, allt frá 10 upp í 100 ár allt eftir stöðugleika þeirra.²⁰ Niðurbrot díoxína í náttúrunni fer aðallega fram við ljósrof vegna útfjólublárra geisla.²¹

Díoxín getur myndast sem aukaafurð í náttúrunni t.d. við skógarelda, sinubruna og eldgos þ.e. þegar hraun rennur yfir lífrænan jarðveg. Kjöraðstæður fyrir myndun díoxína er mjög hár hiti, bruni á lífrænum efnum og þar sem klór er til staðar í basísku umhverfi. Náttúruleg losun díoxíns út í umhverfið er þó mjög lítil miðað við losun díoxíns af mannavöldum. Díoxín geta myndast mjög auðveldlega í sorpbrennslum. Sé ekki rétt staðið að sorpbrennslu geta reyndar fleiri klórlífræn efnasambönd myndast en díoxín. Sem dæmi geta PCB efni myndast á ný í eftirbrennsluhólfum sorpbrennslu. Díoxín myndast einnig við klórbleikingu pappírs og við endurvinnslu áls, kopars, járn, o.fl. Talið er að endurvinnsla á málmum sé í dag stærsta uppspretta díoxíns í umhverfinu. Upp úr 1970 áttuðu menn sig á hversu eitrað díoxín er og síðan þá hefur losun í Evrópu minnkað um 67%.²²

Eituráhrif díoxína og furana eru margvísleg og sem dæmi má nefna að þau valda skemmdum á ónæmiskerfi en börn eru sérstaklega

¹⁹ Helgi Jensson, 1997

²⁰ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 6

²¹ Bergur Sigurðsson, e.d.

²² Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 6

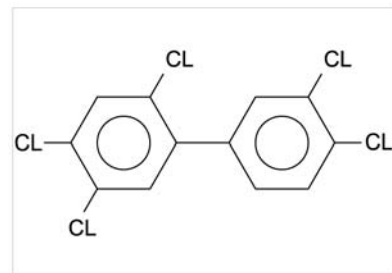
viðkvæm fyrir því. Önnur áhrif eru krabbamein, skemmdir á ónæmis- og miðtaugakerfi, húðsjúkdómar og skemmdir á lifur.²³

Agent-orange er þekktur illgresiseyðir sem notaður var að Bandaríska hernum í Víetnam og er talið að allt að 20 milljón gallon af agent-orange hafi verið notað á tímum Víetnamstríðsins frá árinu 1961-1971. Við framleiðslu á illgresiseyðinum mynduðust díoxín og voru því til staðar í eitrinu. Afleiðingar af notkun Bandaríska hersins í Víetnam voru ógnvekjandi, meðal annars húðsjúkdómar, krabbamein og erfðagallar en enn í dag fæðast börn í Víetnam með skelfilega fæðingargalla.²⁴

Ólíkt PCB efnunum þá hefur Evrópusambandið sett hámarksgildi fyrir magn díoxína og díoxínlíkra PCB efna í sjávarfangi til manneðis og gilda sömu mörk á Íslandi. Hámarksgildi fyrir sjávarfang er 4,0 pg WHO-TEQ votvigt. Svokölluð aðgerðarmörk eru 3,0pg WHO-TEQ votvigt en þau eru ekki lagalega bindandi.²⁵

2.4 Díoxín lík PCB efni

Til díoxín líkra PCB efna teljast 12 efni og eitt þeirra er PCB-118. Þessi 12 PCB efni hafa sömu eiturvirkni og díoxín efni aðeins minni. Þrátt fyrir að díoxín hafi meiri eiturvirkni þá er minna af þeim í náttúrunni en díoxín líkum PCB efnunum. Því geta díoxín lík PCB efni valdið sömu eituráhrifum eða jafnvel meiri en díoxín. Eins og áður hefur komið fram voru PCB efnin framleidd af ásettu ráði og mynduðust díoxín oft sem aukaafurð við framleiðslu á PCB efnunum.²⁶



Mynd 3. PCB-118

²³ Helgi Jensson, 1997

²⁴ Environmental Agent Service, e.d. 2003

²⁵ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 8

²⁶ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. bls 8-9

2.5 Varnarefni

Varnarefni (pesticides) geta verið skordýraeitur, illgresiseyðar og sveppaeitur sem notuð eru við framleiðslu matvæla. Notkun á varnarefnum hefur minnkað m.a. vegna mikilla takmarkana sem settar hafa verið á sölu á efnunum en einnig vegna síaukinna vinsælda lífrænt ræktaðra matvæla. Sem eru ræktuð án þess að notuð séu hvers kyns varnarefni.

Í kjölfar útkomu bókarinnar „Raddir vorsins þagna” (Silent spring) eftir Rachel Carson sem kom út árið 1962 má segja að vakning hafi orðið í umhverfismálum. Á þeim tíma var DDT mikið notað í baráttunni við moskítóflugur en efnið er mjög hjálplegt í baráttunni við malaríu sem moskítóflugur bera með sér. Carson benti hins vegar á slæm áhrif DDT á aðrar lífverur t.d. fugla. Bókin var mjög umdeild en rannsóknir leiddu í ljós að áhyggjur Carson reyndust á rökum reistar og í kjölfarið var öll notkun DDT bönnuð árið 1973. Samkvæmt alþjóða heilbrigðisstofnunni (WHO) hefur DDT sennilega bjargað um 5 milljón manns frá malaríusýkingum. Eitt af vandamálunum við DDT var að skordýr byggðu upp ónæmi fyrir því sem varð til þess að DDT var notað í enn stærri skömmtum. Þrátt fyrir að búið sé að banna notkun DDT á Vesturlöndunum er enn verið að nota DDT í þróunarlöndum í baráttunni við malaríu.²⁷ Er það gert vegna þess að ávinningur þess að nota DDT í baráttunni við malaríu er talin meiri en afleiðingar á notkun efnisins.

Toxafen var það efni sem tók við af DDT sem skordýraeitur og var mikið notað á bómullarökum. Á árunum 1972-1984 var notkun Toxafen í hámarki og talið er að framleidd hafi verið um 1,3 milljónir tonna í öllum heiminum. Efnablandan er samsett úr aragrúa af efnunum sem síðan umbreytast mjög hratt þegar þau koma í náttúruna. Við mælingar á Toxafen er aðallega leitað að þremur efnunum, þegar 26, 50 og 62.²⁸ Toxafen hefur nú víðast hvar verið bannað enda er það eitt af “the dirty dozen”.

²⁷ Baird, C. og Cann, M. 2005. Bls 313-315

²⁸ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 20

3 Heilnæmni íslenskra sjávarafurða

Fyrir smáþjóð eins og Ísland sem byggir afkomu sína að stórum hluta á fiskveiðum er mikilvægt að geta sýnt fram á gæði og hreinleika íslenskra sjávarafurða. Fregnir um háan styrk þrávirkra lífrænna efna í sjávarafurðum getur haft slæm áhrif á erlenda markaði fyrir íslensk sjávarútvegsfyrirtæki og því er mikilvægt að geta brugðist við slíkum fregnum með fyrirliggjandi gögnum.

Í skýrslu vísindanefndar Evrópusambandsins sem kom út í nóvember árið 2000 var staðhæft að fiskimjöl og fiskiolía væru mest mengaðasta fóðrið með tilliti til díoxíns en gefið var í skyn að evrópskar þjóðir ættu að hafa mestar áhyggjur af sínum afurðum. Í kjölfar útkomu þessarar skýrslu sóttu nokkrir íslenskir og færeyskir fiskiolíu framleiðendur um styrk frá NORA eða Norrænu Atlantshafsnefndinni til rannsóknar á styrk díoxíns og PCB efnum í afurðum þeirra. Alls voru 96 sýni af loðnu, kolmuna, íslenskri sumargotssíld og norsk-íslenskri vorgotssíld mæld með tilliti til hentugleika til framleiðslu á fiskimjöli- og olíu. Niðurstöður þessarar rannsóknar leiddu í ljós að styrkur díoxína sem og PCB efna voru vel fyrir neðan mörk sem Evrópusambandið hafði sett. Út frá þessum niðurstöðum var síðan áætlað að 85% af framleiðslu á fiskolíum á Íslandi og í Færeyjum síðastliðin þrjú árin hafi verið innan hámarksgilda Evrópusambandsins fyrir díoxín.²⁹

Frá árinu 2003 hafa óæskileg efni í sjávarafurðum til mannelis, mjöls og lýsis til fóðurs verið vöktuð. Þessi vöktun er liður í átaki á vegum ESB en tilgangurinn með þessari vöktun er að sjá hvort og hvernig íslenskar sjávarafurðir standast þau mörk sem ESB hefur sett fyrir magn díoxína og díoxínlíkra PCB efna í þessum afurðum. Markmið ESB er að lækka leyfileg mörk þessara efna enn frekar en nú hefur verið gert. ESB mæltist til þess að öll aðildarríki tækju þátt í þessari vöktun ásamt Noregi og Íslandi. Því mun þessi vöktun veita okkur gríðarlega mikilvægar upplýsingar um stöðu íslenskra sjávarafurða á alþjóðamarkaði en gögnum sem þessum hefur aldrei

²⁹ Anon, 2003. Bls 2-3

áður verið safnað á kerfisbundinn hátt hér á landi.³⁰

Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins hefur séð um þessar rannsóknir en niðurstöður ársins 2005 eru í samræmi við þær niðurstöður sem fengust árið 2003 og 2004. Í meginráttum eru niðurstöðurnar góðar fregnir fyrir íslenskan sjávarútveg en styrkur þrávirkra lífrænna efna í ætilegum hluta þess sjávarfangs sem mældur var lítill sem enginn. Styrkur bendi PCB efna var mjög lágur samanborið við gildandi mörk í þeim löndum sem hafa sett lög um styrk bendi PCB efna í sjávarafurðum. Styrkur bendi PCB efna og díoxíns var einnig mældur í fiskolíu sem ætluð er til manneldis og voru öll greind sýni vel fyrir neðan sett hámarksgildi. Árið 2005 var hins vegar mikil áhersla lögð á varnarefnaþæmningar en niðurstöður fyrir styrk þeirra í íslenskum sjávarafurðum eru mjög góðar, þar sem styrkurinn er í mörgum tilfellum fyrir neðan greiningarmörk.³¹

3.1 Eiturjafngildisstuðull

Til að bera saman eiturvirkni PCB efna, díoxíns og furan er notaður alþjóðlegur eiturjafngildisstuðull, (Toxic Equivalent factor, TEQ). Er það gert vegna þess að eiturverkanir þeirra eru þær sömu nema hvað eiturvirknin er mismikil og er þá notað hugtakið eiturjafngildi. Hugtakið eiturjafngildi hefur verið viðurkennt af alþjóða heilbrigðisstofnuninni (WHO) og er því oft kallað WHO-TEQ. Eitraðasta díoxíninu 2,3,7,8 TCDD er gefið stuðullinn 1 og þannig fá öll díoxín og díoxín lík PCB efni eiturjafngildisstuðul sem er minni en 1.³² Eiturjafngildi er reiknað þannig að magn þess efnis sem um ræðir er margfaldað með eiturjafngildisstuðul sínum. Því samsvara 50pg af 1,2,3,7,8 PCDF sem hefur TEQ stuðulinn 0,05 aðeins 0,025g af 2,3,7,8 TCDD í eiturjafngildi.³³

³⁰ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 2

³¹ Ásta Margrét Ásmundsdóttir og Helga Gunnlaugsdóttir, 2006. Bls 2-3

³² Sigþór Pétursson, 2001. Bls 3

³³ Baird, C. og Cann, M., 2005. Bls 387-389

3.2 Hámarksgildi bendi PCB efna í matvælum

Evrópusambandið hefur enn ekki sett nein hámarksmörk fyrir bendi PCB efni í matvælum en sum lönd hafa gert það uppá sitt einsdæmi. Ísland setti hámarksgildi fyrir PCB efni í matvælum árið 2004. Þjóðir eins og Þýskaland, Svíþjóð, Holland og Bandaríkin eru dæmi um lönd sem hafa einnig upp á sitt einsdæmi sett mörk fyrir aðskotaefni eins og bendi PCB efni í matvælum. Í töflu 2 hér fyrir neðan má sjá íslensku mörkin fyrir bendi PCB-efni og aðra ísómera í matvælum. Þessi mörk eru töluvert lægri heldur en þau mörk sem áður nefndar þjóðir hafa sett. Þar eru hámarksgildin á bilinu 0,04mg/kg – 0,12mg/kg.³⁴

Tafla 2. Hámarksgildi fyrir bendi PCB-efna í matvælum³⁵

PCB-efni		mg/kg
PCB-28	2,4,4'-triklóbifenyl	0,06 mg/kg
PCB-52	2,2',5,5'-tetraklóbifenyl	0,01 mg/kg
PCB-101	2, 2', 4, 5, 5' -pentaklóbifenyl	0,02 mg/kg
PCB-118	2, 3', 4, 4', 5 -pentaklóbifenyl	0,02 mg/kg
PCB-138	2, 2', 3, 4, 4', 5' -hexaklóbifenyl	0,02 mg/kg
PCB-153	2, 2', 4, 4', 5, 5' -hexaklóbifenyl	0,02 mg/kg
PCB-180	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' -heptaklóbifenyl	0,02 mg/kg
Aðrir PCB- ísómerar		0,06 mg/kg

Íslensku mörkin miða við fituvigt, þ.e. mörkin eru óháð því hve feitur fiskurinn er. Þetta getur komið sér illa fyrir fisktegundir sem innihalda litla fitu eins og t.d. þorsk og ýsu vegna þess að mælingar á fitu geta farið fram á mjög mismunandi hátt. Í íslensku aðskotareglugerðinni er ekkert sagt til um aðferðir við greiningu fitu en þær geta gefið mismunandi niðurstöður.³⁶

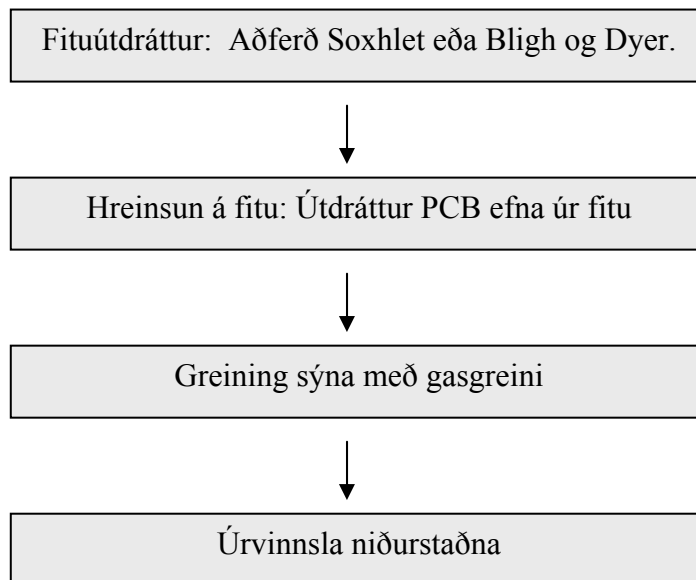
³⁴ Ásta Ásmundsdóttir og Helga Gunnlaugsdóttir, 2006

³⁵ Reglugerð um breytingu á reglugerð nr. 411/2004 um ýmis aðskotaefni í matvælum

³⁶ Guðjón Atli Auðunsson, 2004. Bls 12-13

4 Efni og aðferðir

Til þess að mæla bendi PCB efni úr fiski þarf að fara í gegnum eftirfarandi skref sem nánar verður lýst í þessum kafla:



Mynd 4. Skref fyrir mælingu á bendi PCB efnum í fiski

4.1 Fituútdráttur

Fyrsta skrefið í hreinsun sýnis felst í að einangra fituefnin þar sem PCB efnin sitja. Fituefni eða lípíð eru skilgreind sem vatnsóleysanleg lífræn efni sem finnast í lífverum og eru mikilvæg vegna þess að fita er eitt af byggingarefnum líkamans. Aðalbyggingarefni frumuhimnu er einmitt fita. Til eru mörg margbreytileg fituefni, dæmi um lípíð eru þríasylglyseról, fosfólípíð, ólívusýra og ómega – 3 fitusýrur. Fitusýrur fituefna eru mismunandi að gerð og hafa því mismunandi hlutverkum að gegna. Til dæmis eru fitusýrur þríasylglyseróla í raun fituforði lífvera. Fosólípíð er fita í frumuveggjum lífvera. Í fiskiolíum er um 20 – 50 % ómega – 3 fitusýrur. Aðrar fitusýrur í fiskiolíum eru mettaðar,

einómettaðar og aðrar fjölómettaðar fitusýrur og er hlutfallsleg samsetning fitusýranna mjög margbreytileg eftir fisktegundum.³⁷

Hlutfall vatns og fitu í fisk getur verið mjög mismunandi eftir tegundum en hlutfall vatns getur verið mjög hátt eða 60-80%. Því er ekki sama hvaða aðferð er notuð við fituútdrátt því við einangrun á lípíðum þarf að losna við vatnið. Við fituútdrátt voru prófaðar tvær aðferðir sem vitað var að gæfust vel við fituútdrátt í fiski. Annars vegar aðferð Bligh og Dyer með 80/20 klóroform/metanól blöndu þar sem vatnið blandast metanólinu og skilst að frá klóroforminu sem leysir til sín fituna úr sýninu. Seinni aðferðin sem var prófuð kallast Soxhlet aðferð þar sem notast er við þurrkefni til þess að þurrka upp allar vatnsleifar í fiskinum. Að lokum er leysir síðan notaður til þess að draga fitu úr sýninu en mismunandi leysar voru notaðir í mismunandi hlutföllum.

4.1.1 Bligh og Dyer - aðferð

Aðferð Bligh og Dyer var fundin upp í Kanada árið 1959 og hefur aðallega verið notuð við fituútdrátt í fiskum eða öðrum matvælum sem innihalda lítið hlutfall fitu og stórt hlutfall vatns. Í þessari aðferð er notuð chloroform/metanól blanda en vatnið í fiskinum blandast metanólinu fullkomlega en fitan verður eftir í chloroforminu.³⁸

Í viðauka 1 má sjá lista yfir þau efni og tæki sem notuð voru.

Framkvæmd:

1. Vegið laxaflak tekið og hakkað í einsleita blöndu.
2. 10 g af sýni sett í bikarglas og 10 mL af 80/20 af klóroform/metanól blöndu. Þeytt í eina mínútu og þá bætt við 25 mL til viðbótar af leysinum og þeytt í eina mínútu.
3. Sýnin sett í skilvindu við 15°C við 4000 rpm í 5 mínútur.
4. Leysirinn með fituefnunum er veiddur upp með pasteur pípettu og sett í vegna kúlufloösku.

³⁷ Sigþór Pétursson, 2004. Bls 24-25

³⁸ Bligh, E. G. og Dyer, W. J. 1959

5. Leysirinn er síðan fjarlægður á hverfisvala og flaskan vegin að því loknu.³⁹

4.1.2 Soxhlet - aðferð

Soxhlet útdráttur var fundinn upp árið 1879 af þýskum efnafræðingi að nafni Franz von Soxhlet. Soxhlet búnaðurinn var upphaflega hannaður til að ná fitu úr föstum efnum en hægt er að nota búnaðinn í fjölbreyttari tilgangi.⁴⁰ Til þess að hægt sé að framkvæma þessa tilraun er mikilvægt að þurrka allar vatnsleifar úr sýninu með þurrkefni eins og Na_2SO_4 en hægt er að nota önnur þurrkefni eins og t.d. magnesíumsúlfat. Sé sýnið ekki nægilega þurrt mun Soxhlet búnaðurinn ekki virka sem skildi.



Mynd 5. Soxhlet búnaður

Framkvæmd:

1. Vegið laxaflak tekið og hakkað í einsleita blöndu.
2. Í hverja hulsu þarf að veða nákvæmlega 10g af fiski og a.m.k. helmingi meira af þurrkefni Na_2SO_4 . Fiskur og þurrkefni þeytt vel saman í mixer, gott er að bíða í ca. 20-30 mín eða þar til blandan verður að dufti.
3. 20g af blöndunni eru vegin nákvæmlega og sett yfir í hulsu sem síðan er komið fyrir í Soxhlet búnaði. Leysi er komið fyrir í veginni kúluflösku. Látið sjóða í a.m.k. 6 tíma.
4. Leysir sem eftir er í kúluflösku er eimaður af á hverfisvala í vatnsbaði við 40°C .⁴¹

³⁹ Bligh, E. G. og Dyer, W. J. 1959

⁴⁰ Wikipedia, e.d. b)

⁴¹ Ericson, M.D. 1997. Bls 172-173

4.2 Hreinsun fitu

Til eru fjölda margar aðferðir til þess að hreinsa sýni og fer það eftir hvernig sýnin eru hvaða aðferð er notuð. Hreinsunin felst í því að skilja mengunarefnin frá fitunni. Það er t.d. hægt að gera með sýruhvötuðu vatnsrofi fitunnar en þá sitja mengunarefnin eftir í leysinum. Mikilvægt er að hreinsa alla fitu í burtu því ef fita kemst inná GC-súluna situr hún þar eftir og veldur skemmdum á súlunni.⁴² Hjá Mátis hefur eftirfarandi aðferð til hreinsunar á fitu verið þróuð með góðum árangri.

Framkvæmd:

Við hreinsun mismunandi sýna var ávalt notuð sama aðferð:

1. Í tilraunaglas nr. 1 fer
 - 0,2g af olíu, nákvæmlega vegið
 - 40 µl af TCN (innri staðall) af styrkleika 2ng/µL
 - 2 mL af hexani
 - 4 mL af brennisteinssýru
2. Eftir að brennisteinssýrunni er bætt út í er glasið látið bíða í 30 mín og hrist öðru hverju.
3. Að því loknu eru glösin sett í skilvindu við 15°C í 30-60 mín við 4700 rpm til þess að skilja fasana að.
4. Hexafasinn úr glasi nr. 1 dreginn upp með pasteur pípettu og settur í tilraunaglas nr. 2, en hexafasinn er hér ávalt efri fasinn.
5. 2 mL af hexani bætt úti tilraunaglas nr. 1, glasið hrist og látið bíða í 10 mín.
6. Tilraunaglas nr. 1 sett í skilvindu í 15°C í 30-60 mín við 4700 rpm til þess að fasarnir skiljist vel að. Séu fasarnir ekki vel aðskildir þá þarf að lengja tímann í skilvindu.
7. Hexafasinn úr tilraunaglas nr. 1 dreginn upp með pasteur pípettu og sameinaður hexafasanum í tilraunaglas nr. 2.
8. 2 mL af rammri brennisteinssýru bætt úti tilraunaglas nr. 2 og hrist vel saman.

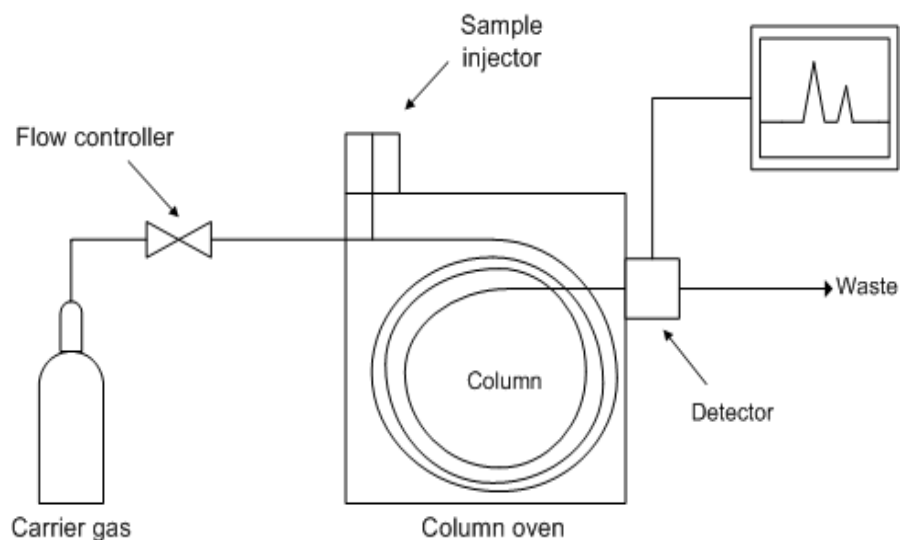
⁴² Ericson, M.D. 1997. Bls 111

9. Tilraunaglas nr. 2 sett í skilvindu við 15°C við 4700 rpm í 10 mín til þess að skilja fasana vel að.
10. Hexafasinn úr tilraunaglas nr. 2 færður yfir í tilraunaglas nr. 3 og þveginn með 1 mL af 0,2M NaOH til þess að hlutleysa, hrist vel saman.
11. Hexafasinn úr tilraunaglas nr. 3 færður yfir í tilraunaglas nr. 4 og þveginn með 1 mL af eimuðu vatni, fasarnir hristir vel saman.
12. Hexafasinn úr tilraunaglas nr. 4 færður yfir í tilraunaglas nr. 5 og þveginn aftur með 1 mL af eimuðu vatni, fasarnir hristir vel saman.
13. Hexafasinn úr tilraunaglas nr. 5 er nú færður yfir í tilraunaglas nr. 6 og út í það er bætt Na_2SO_4 á hnífsoddi til þess að þurrka það vatn sem kann að vera eftir í sýninu, beðið í smá stund áður en farið er yfir á næsta skref.
14. Hexafasinn settur í Turbo Vap glas og sýnið inngufað undir N_2 þar til rúmmálið er orðið u.þ.b. 0,5 mL. Þá er 1 mL af isooktani bætt úti og sýnið inngufað aftur þar til rúmmálið er orðið 0,5 mL.
15. Að öllu þessu loknu er sýnið sett í sýna-skammtaglas og síðan greint í gasgreini.⁴³

⁴³ Kristín Ólafsdóttir, 1998 og Vordís Baldursdóttir, 2006

4.3 Gasgreinir

Gasgreinir (gas-liquid chromatography) skammstafað sem GC hefur verið notaður á rannsóknarstofum síðan 1970 við mælingar rokjörnum lífrænum efnum.⁴⁴ Einingar gasgreinis eru gas flæði (Carrier gas), ofn (Column oven), súla (column), innsprauta (Sample injector), nemi (Detector) og skrásetjari.



Mynd 6. Gasgreinir⁴⁵

Tækið virkar þannig að mjög lítið magn af sýninu t.d. 0,1µL er tekið upp með nál og því sprautað inní tækið þar sem það er snögg hitað og fer yfir á gufuform. Gasflæði eða helíumgas ber gufuna með sér inná súluna þar sem efnin aðgreinast. Efnin hafa síðan mismunandi rástíma og koma því ekki fram á nemanum á sama tíma.⁴⁶

Þegar verið er að mæla PCB efni með ECD (electron capture detector) nema er mikilvægt að notast við alla vega tvær gerðir af súlum til þess að aðskilnaður á PCB efnunum verði sem bestur. Súlurnar sem notaðar voru í þessu verkefni kallast DB-1701 og DB-5 og eru þær hvor um sig 60m langar og 0,25mm í innra þvermál. Súlurnar eru frábrugðnar að því leyti að DB-1701 er meira skautuð en DB-5 súlan en þær eru fódraðar með mismunandi efnum. DB-1701 er

⁴⁴ The Chemistry Hypermedia Project, 2000

⁴⁵ Wikipedia, e.d. a)

⁴⁶ Erickson, M. D. 1997. Bls 281-282

fóðruð með 14% cyanopropyl phenyl og methylpolysiloxane⁴⁷ en DB-5 súlan með 5% phenyl – methylpolysiloxane.⁴⁸

Með því að nota DB-5 súluna næst betri aðskilnaður á milli PCB-28 og PCB-31 þar sem toppur PCB-31 kemur á undan PCB-28. Á DB-5 súlunni geta PCB-84, 89 og 90 verið að mælast í sama toppi og PCB-101 og því getur styrkur PCB-101 á DB-5 súlunni orðið óeðlilega stór.⁴⁹

Með DB-1701 súlunni næst betri aðskilnaður á PCB-138 en á DB-5 súlunni fáum við oft PCB-160 og PCB-163 í sama toppi og PCB-138. Það gerir það að verkum að toppur PCB-138 er oft að mælast mun hærrí en hann í rauninni er með DB-5 súlunni. Með því að nota DB-1701 súluna fáum við einnig betri aðskilnað á milli PCB-118 og PCB-149 þar sem toppur PCB-149 kemur á undan.⁵⁰ Með því að greina sömu sýni á báðum súlunum fáum við því áreiðanlegri niðurstöður á bendi PCB efnunum því súlurnar bæta hvor aðra upp. Til þess að fá marktækar niðurstöður notum við því þá DB-5 súluna til þess að mæla PCB-28 en DB-1701 súluna til þess að mæla PCB-118 og PCB-138.

Hægt er að nota mismunandi nema í gasgreininum algengir namar eru ECD (Electron Capture Detection) nemi og MS (Mass Spectrometry) nemi en þeir henta vel til greiningar á bendi PCB efnunum. ECD neminn greinir halógen efnasambönd sem geta tekið til sín rafeindir. Hann er mjög næmur fyrir efnasamböndum sem innihalda halógen og hefur því mikið verið notaður til greiningar á PCB efnunum. Gallinn við ECD nemann er að hann greinir mörg önnur efni eins og mörg skordýraeitur og varnarefni. MS neminn greinir efnin eftir mólmassa þeirra. Hægt er að stilla nemann á ákveðinn mólmassa á ákveðnum tíma og greinir hann því aðeins þau efni sem beðið er um.⁵¹ MS neminn er því mun sértækari heldur en ECD neminn þar sem ákveðin efni birtast einungis á ákveðnum rástíma á meðan ECD neminn er að greina mun fleiri efni og þá hugsanlega samtímis.

⁴⁷ Chrom tech , e.d. a)

⁴⁸ Chrom tech, e.d. b)

⁴⁹ Muir, D. og Morita, M., 2003. Bls 17-18

⁵⁰ Ericson, M.D. 1997. Bls 251

⁵¹ Ericson, M.D. 1997. Bls 281-282

4.3.1 Greiningarmörk gasgreinis

Limit Of Detection (LOD) eða greiningarmörk gasgreinisins eru fundin með því að þynna staðallausn þar til að engir toppar séu mælanlegir. LOD er því skilgreint sem sá styrkur efnis þegar sá toppur sem það gefur er minni en þrisvar sinnum titringur grunnlínu.

4.4 Línuleg svörun og næmnistuðull bendi PCB efna

Til þess að geta ákvarðað línulega svörun og næmnistuðul (response factor) þá þarf að gera staðalkúrfu fyrir hvert og eitt PCB efnanna. Útbúnar eru staðallausnir þar sem notaður er vinnustaðall sem inniheldur þekkt magn bendi PCB efna. TCN (tetrachloronaphthalene) er notað sem innri staðall til að leiðrétta þá skekkju sem getur myndast við hreinsun á sýninu en sú hætta er fyrir hendi að eitthvað af sýninu geti tapast. Með því að nota alltaf ákveðið magn af innri staðli (TCN) þá vitum við hve mikið af honum tapast við hreinsunina og getum því leitt líkur að því að sama magn af bendi PCB efnum tapist einnig. Þannig er hægt að nota hlutfallið milli innri staðals og bendi PCB efna til þess að leiðrétta þá skekkju sem getur myndast við hreinsun á sýninu. Til þess að útbúa vinnustaðal var notaður staðall sem inniheldur 14 PCB efni, auk bendi PCB efnanna eru það PCB-18, PCB-31, PCB-44, PCB-149, PCB-170, PCB-194 og PCB-209. Styrkur efnanna í staðlinum er 10 ng/μL og var hann þynntur tífalt. Styrkur TCN var einnig 10 ng/μL og var þynntur fimmfalt, sjá viðauka 1.

Í töflu 3 má sjá hvernig staðlarnir voru útbúnir en það var gert með því að þynna vinnustaðal og innri staðal (TCN) í isooctani.

Tafla 3. Blöndun á staðallausnum.

1	0,02 mL af vinnustaðli	0,08 mL TCN	0,9 ml isooctan	= 1mL
2	0,04 mL af vinnustaðli	0,08 mL TCN	0,88 mL isocctan	= 1mL
3	0,1 mL af vinnustaðli	0,08 mL TCN	0,82 mL isooctan	= 1mL
4	0,2 mL af vinnustaðli	0,08 mL TCN	0,72 mL isooctan	= 1mL
5	0,3 mL af vinnustaðli	0,08 mL TCN	0,62 mL isooctan	= 1mL

Línuleg svörun er síðan fengin með því að deila flatarmáli staðals fyrir hvert og eitt PCB efni í flatarmál innri staðals (TCN). Með þessu móti fæst gott línulegt samband oftast á bilinu 0,9967 – 1, sjá nánar í viðauka 2.

Næmnistuðull (RF) er síðan reiknaður út frá meðaltali staðlanna. Það sem næmnistuðullinn segir okkur er svörun hvers PCB efnis á móti svörun innri staðals en hann má reikna skv eftirfarandi jöfnu:

Næmnistuðull (response factore)

$$RF = (C_s / A_s) / (C_{is} / A_{is})^{52}$$

Þar sem:

C_s = flatarmál PCB – efnis í staðli ($\mu V \cdot s$)

A_s = Flatarmál innri staðals ($\mu V \cdot s$)

C_{is} = Styrkur PCB – efnis í staðli (ng/ μL)

A_{is} = Styrkur innri staðals (ng/ μL)

4.4.1 Útreikningar á styrk bendi PCB efna

Flatarmál PCB efnanna og innri staðals fæst með því að setja sýnin í gasgreini. Til að hægt sé að reikna út styrk fyrir bendi PCB efni þarf einnig næmnistuðulinn en hann fæst með stöðlum.

Styrkur PCB efna í sýnunum var reiknaður skv. eftirfarandi formúlu:

$$\text{Styrkur PCB } (\mu\text{g/kg}) = \frac{\text{Fl PCB } (\mu\text{V/s}) / \text{Fl IS } (\mu\text{V/s}) * \text{IS í S (ng)}}{\text{RF} \cdot \text{Magn Sýnis (mg)}}^{53}$$

Þar sem:

Fl PCB = Flatarmál PCB efnis í sýni ($\mu V \cdot s$)

Fl IS = Flatarmál innri staðals í sýni ($\mu V \cdot s$)

IS í S = innri staðall í sýni (ng)

RF = Næmnistuðull (Responce factor)

⁵² Swackhamer, D.L. and Trowbridge, A.G., 1996. Bls 374

⁵³ Swackhamer, D.L. and Trowbridge, A.G., 1996. Bls 376

4.5 Heimtur

Við hreinsun á sýninu er alltaf hætt á að eitthvað af sýninu sjálfu glatist. Til eru tvær aðferðir til að reikna heimtur, annars vegar er til aðferð sem einungis er hægt að beita þegar styrkur bendi PCB efna er þekktur í sýninu. Báðar aðferðirnar segja til um hve hátt hlutfall efnisins skilar sér í gegnum hreinsunarferlið en æskilegt er það þetta hlutfall sé á bilinu 70-110%.

Formúla sem byggir á þekktu gildi:

$$\text{Heimtur \%} = (\text{mælt gildi} / \text{staðfest gildi}) * 100 \quad ^{54}$$

Hin aðferðin byggist á því að úti sýnið er bætt 5-10% af áætluðum styrk hvers efnis fyrir sig og er það gert með staðalviðbót. Sýnið er síðan greint með gasgreini eins og venjulega og eru heimtur fundnar út frá formúlu hér á eftir.

$$\text{Heimtur \%} = \frac{h_3 (\mu\text{g/kg}) - h_2 (\mu\text{g/kg})}{h_1 (\mu\text{g/kg})} * 100 \quad ^{55}$$

h_1 = staðalviðbót

h_2 = Sýni án staðalviðbótar

h_3 = sýni með staðalviðbót

4.6 Mengun

Fenginn var glerbúnaður frá Matís í Reykjavík sem einungis átti að hafa verið notaður í sambærilegar tilraunir eins og í þessu verkefni. Séu allar lífrænar leifar ekki nægilega vel hreinsaðar úr glervöru fyrir notkun gefur það rangar niðurstöður. Því er mikilvægt að skola alla þá glervöru sem nota á með hexani fyrir notkun einnig er hægt að baka glervöru sem erfitt er að hreinsa við 450°C í minnst 4 tíma. Þessar

⁵⁴ Burns, D.T., Danzer, K. og Townshend, A., 2002. Bls 2202

⁵⁵ Swackhamer, D.L. and Trowbridge, A.G. 1996. Bls 375

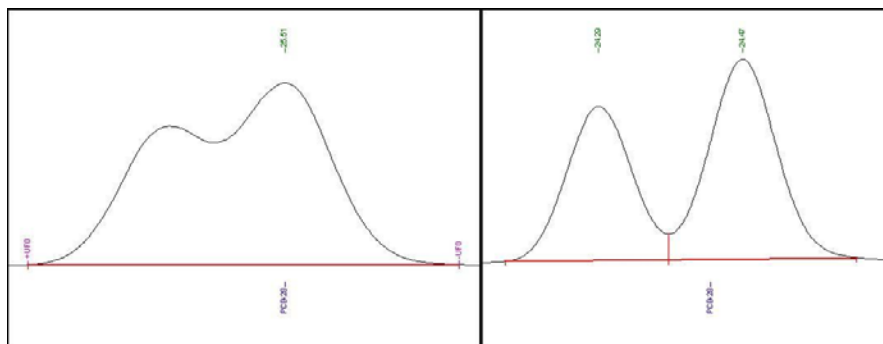
aðferðir tryggja að allar lífrænar leifar hreinsast burt úr glervöru. Einnig er mikilvægt að sú glervara sem notuð er í snefilefnamælingum sem þessum sé aðeins notað í þess kyns mælingar annars er hætta á frekari mengun. Sé mengun í sýnunum gefur það rangar niðurstöður því er mikilvægt að samhliða öllum tilraunum séu einnig 0 sýni, þ.e. sýni þar sem öll framkvæmd er eins nema fisksýni og fiskolíu er sleppt. Allar þær niðurstöður sem greindust með mengun í 0 sýnum voru útilokaðar við úrvinnslu á verkefnum.

5 Niðurstöður

Byrjað var á því að mæla viðmiðunarsýni, þorskolíu með þekktum styrk PCB efna til þess að athuga hvort hreinsiaðferð og gasgreinir virkuðu sem skildi. Því næst voru mismunandi aðferðir til fituútdráttar prófaðar á laxi. Að lokum var fengið viðmiðunarsýni, síld með þekktum styrk bendi PCB efna og gerður fituútdráttur á því með þeirri aðferð sem gefið hafði bestu niðurstöður fyrir laxinn. Var það gert til að leggja mat á aðferðina sem hafði verið þróuð.

5.1 Aðskilnaður bendi PCB efna með mismunandi súlum

Mikilvægi þess að nota tvær súlur sést mjög vel á mynd 7 en hún sýnir stækkaða mynd af toppi PCB-28 í staðli annars vegar greint með DB-1701 súlu og hins vegar greint með DB-5 súlu. Með því að nota DB-5 súluna næst mun betri aðgreining á PCB-28 og PCB-31 en PCB-31 er fyrri toppurinn. Með því að nota DB-1701 súluna koma PCB-31 og PCB-28 nánast fyrir í sama toppi. Því er mjög mikilvægt að nota a.m.k. tvær mismunandi gerðir af súlum til þess að fá sem réttastar niðurstöður fyrir öll bendi PCB efnin.

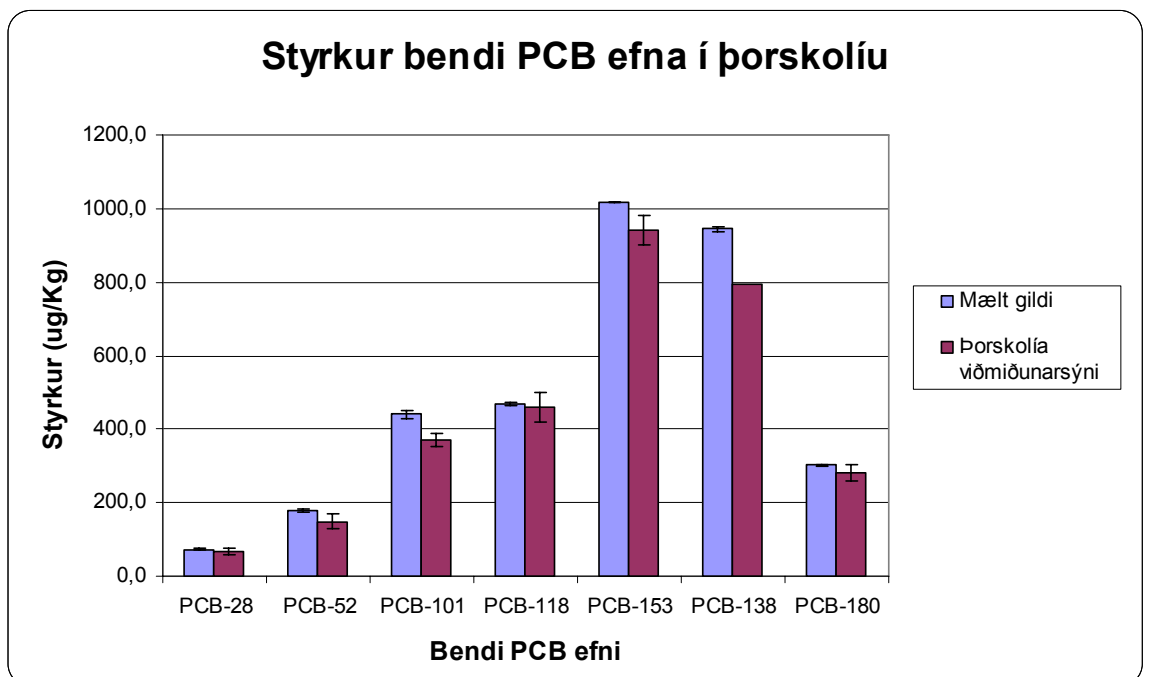


Mynd 7. Aðskilnaður PCB-31 og PCB-28 á DB-1701 og DB-5 súlu

5.2 Þekkt sýni - þorskolía

Fengið var viðmiðunarsýni af þorskolíu (*Gadus morhua*) frá Evrópusambandinu (BCR-718 cod liver oil) sem mæld hafði verið af 13 gæðavottuðum rannsóknarstofum. Styrkur bendi PCB efnanna í olíunni var því þekktur. Byrjað var á því að mæla styrk bendi PCB efnanna í stöðluðu þorskaolíunni en það var gert til þess að fullvissa sig um að aðferðin og gasgreinirinn sem nota átti í verkefninu væri að virka sem skildi.

Mynd 8 sýnir niðurstöður fyrir meðaltal þriggja mælinga á bendi PCB efna sem mæld voru á rannsóknarstofu Matis á Akureyri (bláa súlan). Þær niðurstöður eru svo bornar saman við þær niðurstöður sem fylgdu sýninu, (rauða). Taka ber fram að þorskolían var einungis greind með DB-5 súlu.



Mynd 8. Styrkur bendi PCB efna í þorskolíu

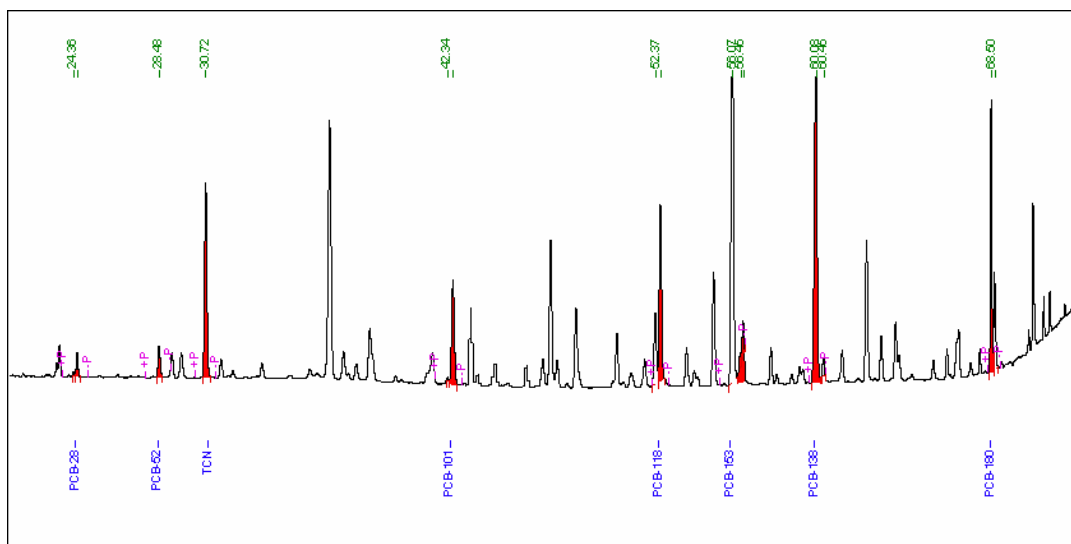
Eins og sjá má á myndinni þá er meðaltal bendi PCB efni ávallt örlítið hærri en hjá gæðavottuðu rannsóknarstofunum. Niðurstöður fyrir PCB-28, 118 og 180 eru innan þeirra óvissu marka sem gefin voru upp fyrir sýnið og PCB 52 mjög nálægt þeim. Engin óvissa er gefin fyrir PCB 138 vegna þess að sumar aðferðir mæla sameiginlegan styrk

PCB 138 og 163 og er styrkurinn sem gefinn er upp í viðmiðunarsýninu óstaðfestur. Það er því ekki óeðlilegt að styrkur PCB-138 hafi mælst hærri en uppgefnir styrkurinn. Styrkur PCB-101 er síðan aðeins hærri en uppgefnir styrkur.

Niðurstöður mælinga á bendi PCB efnum í þorskolíunni eru mjög góðar þrátt fyrir að þær hafi einungis verið greindar með DB-5 súlu og má því búast við því að þær hefðu orðið ennþá betri hefði sýnið einnig verið greint með DB-1701 súlunni.

5.2.1 Aðskilnaður bendi PCB efna í þorskolíu

Á mynd 9 má sjá aðskilnað bendi PCB efna í þorskolíu. Fram koma margir toppar en bendi PCB efnin ásamt innri staðli (TCN) hafa verið auðkenndir með rauðum lit. Ekki virðist vera mikið um truflun að ræða og sést það einnig á því hversu nálægt styrkur bendi PCB efnanna er að mælast þekkta styrknum.



Mynd 9. Aðskilnaður bendi PCB efna í þorskolíunni

5.2.2 Heimtur í þorskolíu

Reiknaðar voru heimtur í þorskolíu og má sjá þær niðurstöður á töflu 4, þar sem meðaltal mældra gilda hjá Matís er deilt með uppgefnu gildi.

Tafla 4. Heimtur í þorskolíu

PCB efni	Meðaltal	Uppgefið gildi	Heimtur %
PCB-28	73,04	68	107,41
PCB-52	178,73	149	119,96
PCB-101	445,58	372	119,78
PCB-118	471,04	460	102,40
PCB-153	1017,08	940	108,20
PCB-138	947,91	794	119,38
PCB-180	301,14	282	106,79

Niðurstöður fyrir heimtur í þorskolíu er góðar en mælt er til að heimtur séu á milli 70-120%. Þar sem allar niðurstöður í þekktu þorskolíunni voru góðar og gáfu þær því góðan grunn fyrir áframhaldi á þróun aðferðar til þess að mæla styrk bendi PCB efna í fiski.

5.3 Fituútdráttur

Tvær aðferðir voru prófaðar til fituútdráttar í laxi (*Salmo salar*) og leitað var að þeirri aðferð sem gæfi hvað bestar niðurstöður fyrir bendi PCB efni. Prófað var að gera fituútdrátt á eldislaxi en eldislax er frekar feitur og því ætti að vera auðvelt að gera fituútdrátt á honum. Þess má geta að sami lax var notaður í allar þær tilraunir sem gerðar voru á laxi í þessu verkefni.

5.3.1 Bligh og Dyer aðferð vs Soxhlet aðferð

Fyrst var prófað að gera fituútdrátt með aðferð Bligh og Dyer með klóroform / metanól blöndu (80:20). Síðan var prófað að gera fituútdrátt með Soxhlet aðferð það sem 100% hexane var notaður sem leysir.

Á töflu 5 má sjá niðurstöður fyrir fituprósentu í laxi með þessum aðferðum. Fituprósentu með aðferð Bligh og Dyer er ávalt töluvert hærrí eða að meðaltali 12,20% heldur en með aðferð Soxhlet þar sem fiskurinn var 8,08% feitur. Þrátt fyrir þennan mikla mun á fituprósentu milli aðferða er gott samræmi á milli endurtekinnna mælinga innan beggja aðferða.

Tafla 5. Samanburður fituprósentu með mismunandi aðferðum

Fituprósentu		
	B&D	Soxhlet
1	12,14	8,08
2	12,25	8,07
Meðaltal	12,20	8,08

Á töflu 6 má sjá niðurstöður fyrir styrk bendi PCB efna í laxaolíu annars vegar með Soxhlet aðferð þar sem 100% hexane var notaður sem leysir og hins vegar með Bligh og Dyer aðferð.

Þar má sjá að enginn styrkur mældist fyrir PCB-28 og PCB-52 með aðferð Bligh og Dyer. Ennfremur þegar niðurstöður á styrk bendi PCB efna með Bligh og Dyer aðferð voru borin saman við niðurstöður með Soxhlet aðferð kom í ljós að styrkur PCB-101, PCB-118, PCB-153, PCB-138 og PCB-180 voru ávalt að meðaltali lægri með Bligh og Dyer aðferð en með Soxhlet aðferð.

Tafla 6. Styrkur bendi PCB efna í laxaolíu ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) með mismunandi fituútdrátt aðferðum

Styrkur bendi PCB-efna í laxaolíu ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)				
PCB-efni	Soxhlet A	Soxhlet B	B&D A	B&D B
PCB-28	8,33	15,89	0	0
PCB-52	27,53	14,74	0	0
PCB-101	41,08	41,53	35,94	31,11
PCB-118	16,11	16,14	13,80	0,00
PCB-153	24,19	23,31	22,19	20,59
PCB-138	22,10	21,96	18,52	17,47
PCB-180	6,21	5,78	6,06	5,62

Virðist því vera að þrátt fyrir að Bligh og Dyer aðferð sé að skila meiri fitu sé minna að mælast af bendi PCB efnun í fitunni.

Niðurstöður samræmast vel því sem þekkt er en komið hefur í ljós að Bligh og Dyer aðferð er ávalt að skila hærri fituprósentu en lægri styrk fyrir bendi PCB efni. Soxhlet aðferðin er hins vegar að skila minni fituprósentu en hærri styrk fyrir bendi PCB efni.⁵⁶

Út frá ofangreindum niðurstöðum og öðrum fyrirbyggjandi gögnum var því ákveðið að leggja aðferð Bligh og Dyer alfarið til hliðar og einbeita sér að þróun á fituútdrætti með Soxhlet aðferð, þ.e. fleiri leysum.

5.3.2 Soxhlet aðferð

Fituútdráttur með Soxhlet aðferð var gerður með 4 mismunandi aðferðum. Aðferðin var þó eins að öllu leyti nema að mismunandi leysar voru notaðir við fituútdráttinn. Notaðir voru þrjár leysar í eftirfarandi hlutföllum:

Aðferð 1: n-hexane (C_6H_{14}) (100%)

Aðferð 2: n-hexane: diethyl ether ($C_4H_{10}O$), (50:50)

Aðferð 3: n-hexane: diethyl ether: acetone (CH_3COCH_3) (70: 20: 10)

Aðferð 4: n-hexane: acetone (50:50)

Leysarnir sem notaðir voru hafa mismunandi eiginleika og ekki er víst að þeir henti allir jafn vel til fituútdráttar í fiski. Hexane er til að mynda óskautaður leysir á meðan diethyl ether er aðeins skautaðri. Líklegt er að óskautaður leysir eins og hexane dragi einungis út þríasylglyseról á meðan skautaðri leysar dragi líka út fosfólípíðin. Þó þarf ekki að vera að það hafi áhrif vegna þess að líklega er stærsti hluti bendi PCB efanna geymdur í forðafitunni (þríasylglyseról) en ekki fosfólípíðunum. Acetone er einnig skautaður leysir og hefur þann eiginleika að blandast vatni fullkomlega, sé raki í andrúmsloftinu geta acetone gufur tekið með sér rakann úr andrúmsloftinu. Af

⁵⁶ Ewald, G., Bremle, G. og Karlsson, A, 1998. Bls 222

óviðráðanlegum orsökum var óvænt mikill raki í andrúmsloftinu sem gæti hafa orðið til þess að vatn komst í sýnin í aðferð 4. Komist vatn í sýnin veldur það augljóslega miklum erfiðleikum en í upphafi er fisk sýnið þurrkað með natríum sulfati til að binda allt vatn.

5.3.3 Fituprósentu

Á töflu 7 má sjá niðurstöður fyrir fituprósentu með þeim fjórum mismunandi aðferðum sem prófaðar voru.

Tafla 7. Fituprósentu í laxi með mismunandi leysum

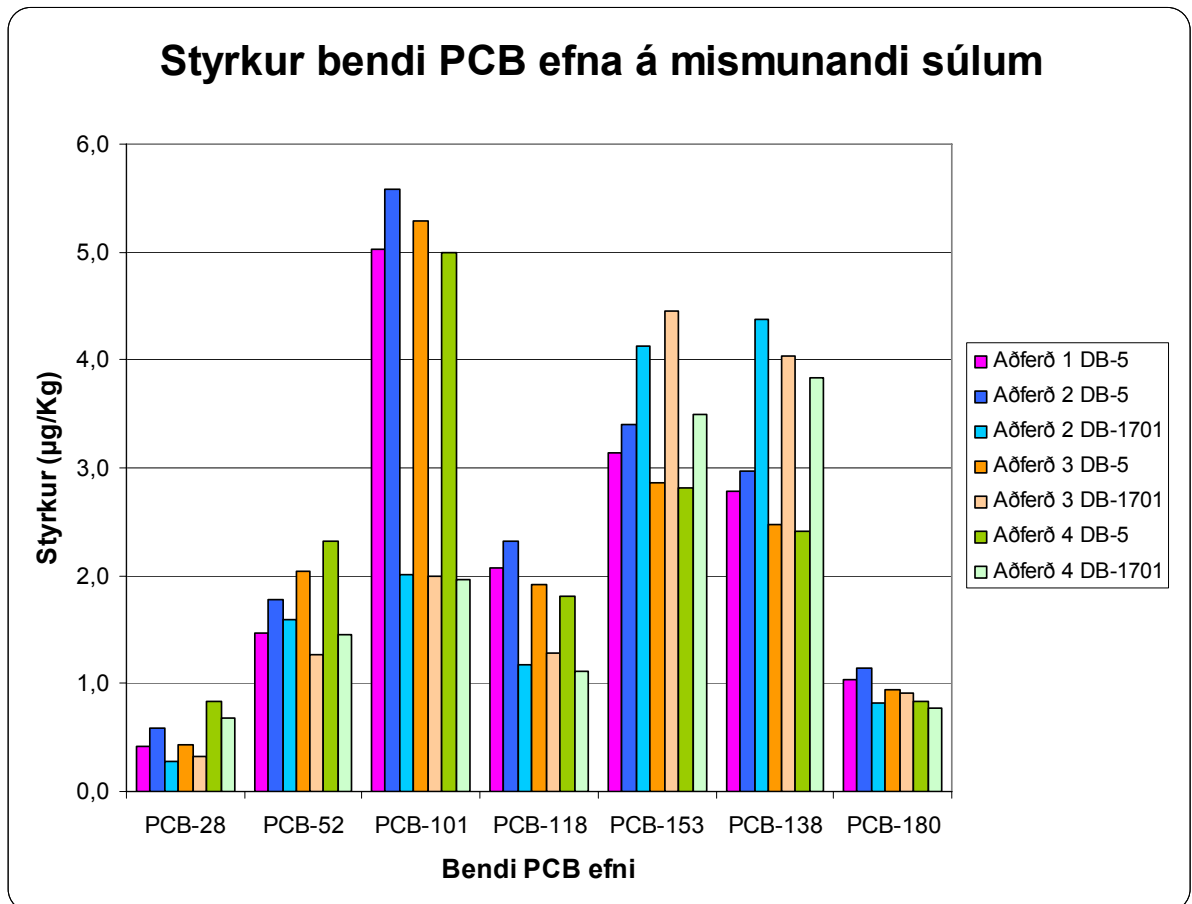
Samantekt niðurstaðna fyrir fituprósentu						
	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Meðaltal	Staðalfrávik
Aðferð 1	8,08	8,01	8,07	X	8,05	0,04
Aðferð 2	7,86	8,18	8,61	8,80	8,36	0,42
Aðferð 3	8,42	9,18	8,48	9,18	8,82	0,37
Aðferð 4	X	9,52	8,87	X	9,19	0,46

Sjá má að aðferð 1 gefur besta samræmið í fituprósentu en sú aðferð er jafnframt að gefa lægstu fituprósentuna. Ástæðan getur legið í því að hexane er óskautaður leysir. Þar sem skautaðri blöndur af leysum voru notaðar fengust ávalt að meðaltali hærri fituprósentu. Aðferð 2 og 3 eru einnig að gefa ágætis niðurstöður og báðar með staðalfrávik minna en 0,5 sem verður að teljast ágætis samræmi.

Af óviðráðanlegum orsökum komst vatn í sýnin í aðferð 4. Reynt var að bjarga sýnunum með því að þurrka allar vatnsleifar í þeim. Var það gert með því að bæta þurrkefni Na_2SO_4 úti sýnið og síðan var það síað frá. Hins vegar varð örlítið af þurrkefninu eftir í fitunni og getur það því verið ein af útskýringunum fyrir háu fituprósentunni sem fæst með aðferð 4. Við þetta eyðilagðist helmingur sýnanna og því eru einungis tvær mælingar fyrir aðferð 4. Því miður vannst ekki tími til þess að endurtaka fituútdrátt með aðferð 4 og var því notast við þessar niðurstöðu.

5.3.4 Styrkur bendi PCB efna laxaolíu og laxi

Mynd 10 sýnir samanburð Soxhlet aðferða á styrk bendi PCB efna í laxi, greind með DB-5 súlunni annars vegar og DB-1701 hins vegar. Það skal tekið fram að aðferð 1 var einungis greind á DB-5 súlu.

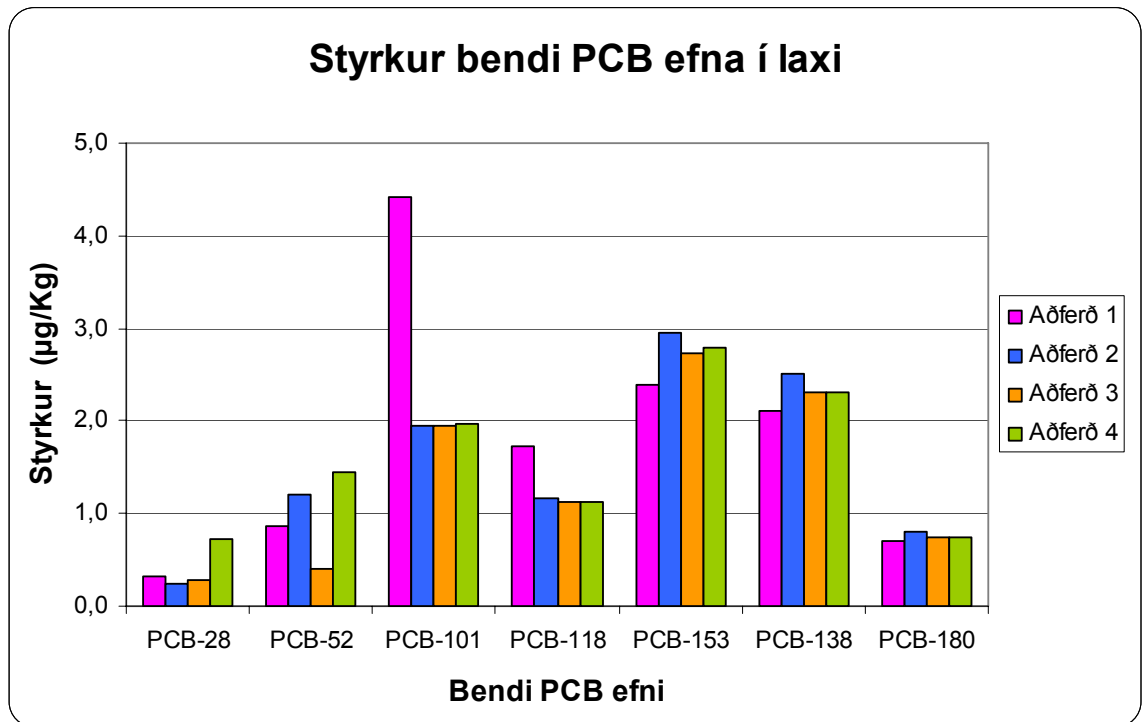


Mynd 10. Styrkur bendi PCB efna í laxi með mismunandi aðferðum

Sjá má að DB-5 súlan greinir mun hærri styrk í tilfalli PCB-101 og aðeins hærri styrk hjá PCB-52 og PCB-118. DB-1701 greinir hins vegar mun hærri styrk en DB-5 súlan fyrir PCB-138 og PCB-153. Styrkur PCB-180 er mjög sambærilegur með báðum súlunum og það sama má í raun segja um PCB-28.

Þessar niðurstöður samræmast ágætlega þeim mun sem súlurnar geta verið að gefa og því er tekið lægra gildi niðurstaðna og það er þá talinn réttasti styrkurinn.

Mynd 11 sýnir lægra gildi sem mældist fyrir bendi PCB efni í laxi með öllum fjórum aðferðum sem prófaðar voru með aðferð Soxhlet.

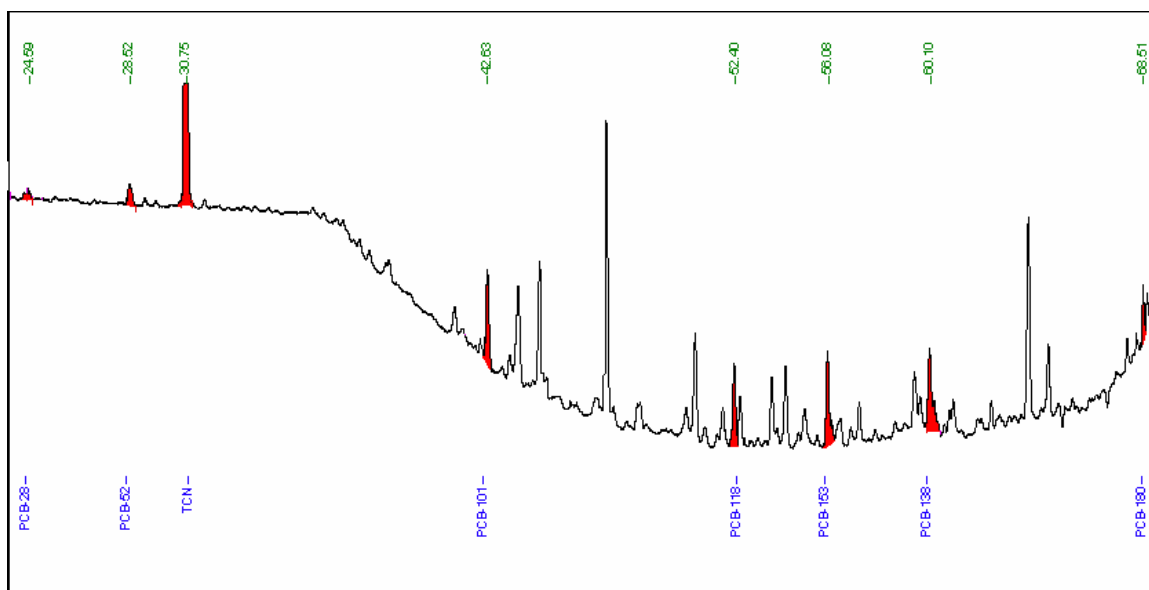


Mynd 11. Lægra gildið fyrir bendi PCB efna í laxi með mismunandi aðferðum

Sjá má að þegar niðurstöður aðferðanna eru bornar saman að þær eru allar mjög sambærilegar. Þó sker aðferð 1 sig svolítið úr með stærri topp en hinar þrjár aðferðirnar fyrir PCB-101 og PCB-118. Aðferð 3 er síðan með mun lægri topp en hinar aðferðirnar fyrir PCB-52 en það útskýrist af því að eitt sýnið greindist með mun lægri styrk en hinar sjá nánar í viðauka 3. Að þessu frátöldu má vart sjá mun á aðferðunum.

5.3.5 Aðskilnaður bendi PCB efna í laxi

Á mynd 12 má sjá aðskilnað bendi PCB efna í laxi. Eins og sjá má það eru toppar PCB-28 og PCB-52 mjög smáir en þó yfir greiningarmörkum. Ennfremur má sjá að tækið nemur marga toppa aftar á grafínu.



Mynd 12. Aðskilnaður bendi PCB efna í laxi

5.3.5.1 Niðurstaða

Af þessum fjórum aðferðum sem prófaðar voru þurfti að reyna að velja eina aðferð en þá aðferð átti að prófa á þekktu sýni til að sannreyna aðferðina.

Aðferð 1 þar sem hexane var notað eitt og sér sem leysir var útilokuð vegna þess að lágsta gildi hennar var í tveimur tilfellum að skera sig frá hinum aðferðunum, þ.e. sýna mun hærri styrk en hinar þrjár aðferðirnar. Önnur ástæða fyrir því að ekki var ákveðið að nota hana á þekktu sýnið var að hexane er óskautaður leysir og gaf að meðaltali lágstu fituþrósuntuna. Því þótti betra að blanda hexane með skautaðri leysi til að ná fram betri fituútdrætti. Aðferð 4 var síðan útilokuð meðal annars vegna þess að tilraunin misheppnaðist þegar vatn komst í sýnið og því hugsanlega ekki hægt að treysta þeim

niðurstöðum sem fengust. Því miður vannst ekki tími til að endurtaka aðferð 4. Þá voru eftir aðferð 2 og 3 en þær eru mjög sambærilegar nema hvað að aðferð 3 mælist með mun lægri styrk á PCB-52 en hinar aðferðirnar. Til þess að reyna velja þá betri voru borin saman staðalfrávik aðferðanna og útfrá þeim niðurstöðum var ákveðið að prófa að nota aðferð 3 til fituútdráttar á samanburðarsýni af síld með þekktu magni bendi PCB efna. Staðalfrávik allra aðferðanna má sjá á töflu 8, hér fyrir neðan og niðurstöður allra aðferðanna í heild má sjá í viðauka 3.

Tafla 8. Staðalfrávik mismunandi aðferða

Staðalfrávik mismunandi aðferða				
PCB-efni	Aðferð 1	Aðferð 2	Aðferð 3	Aðferð 4
PCB-28	0,06	0,28	0,08	0,10
PCB-52	0,52	0,31	0,88	0,52
PCB-101	0,51	1,92	1,76	1,76
PCB-118	0,48	0,65	0,38	0,40
PCB-153	0,90	0,64	1,13	0,40
PCB-138	0,78	1,02	0,94	0,83
PCB-180	0,50	0,36	0,20	0,04

Niðurstöður sem fengust voru bornar saman við áður birtar niðurstöður í íslenskum eldislaxi. Í ljós kom að niðurstöður voru í góðu samræmi við styrk bendi PCB efna í eldislaxi sem áður hafði verið mældur.⁵⁷ Bendir það því til þess að aðferðin sem verið er að þróa með þessu verkefni sé að gefa raunhæfar niðurstöður.

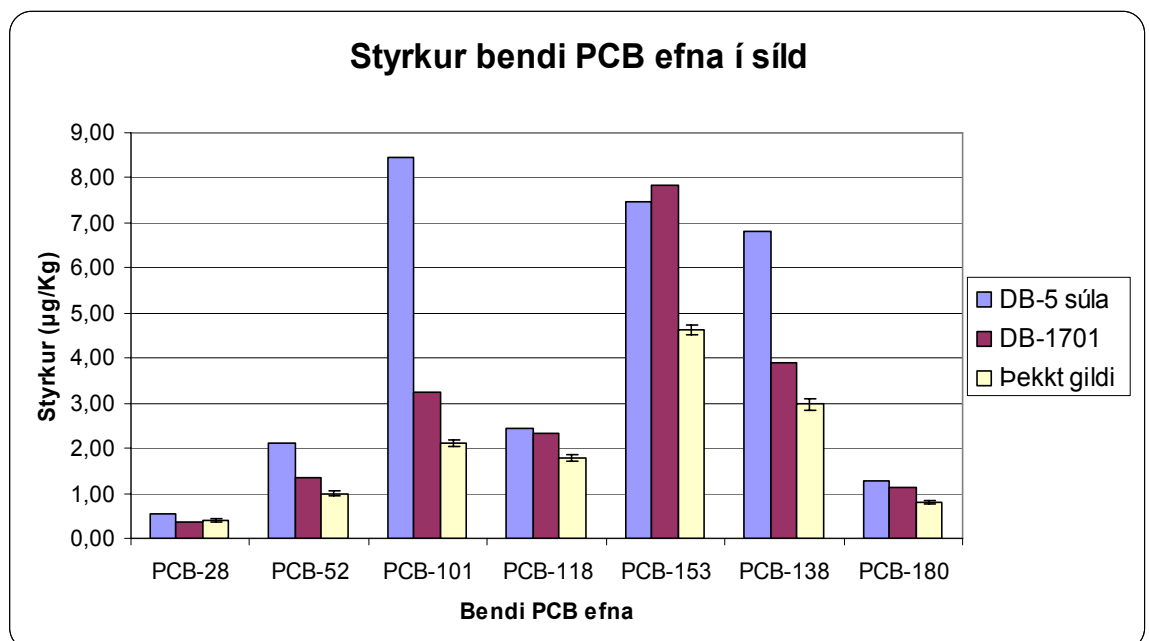
⁵⁷ Ásta Margrét Ásmundsdóttir, 2005

5.4 Þekkt fiskisýni

Fengin var niðursoðin síld (*Clupea harengus*) frá Evrópusambandinu (BCR-349 cod liver oil) en styrkur bendi PCB efna í henni hafði verið mældur af 11 gæðavottuðum rannsóknarstofum. Slík sýni eru notuð af rannsóknarstofum til þess að athuga nákvæmni aðferða sem verið er að þróa á rannsóknarstofum. Því er mjög mikilvægt fyrir rannsóknarstofur að geta sýnt fram á gott samræmi milli þeirra niðurstaðna og meðaltals niðurstaðna fengnum frá gæðavottuðum rannsóknarstofum.

Fituútdráttur var gerður á síldarsýninu með þeirri aðferð sem gefið hafði bestu niðurstöðurnar við mælingar á eldislaxinum eða aðferð 3 og olían síðan hreinsuð á sama hátt og verið hafði. Engar upplýsingar var að finna með sýninu um fituprósentu og því var ekki hægt að bera þær niðurstöður sem fengust saman við staðfest gildi. Í ljós kom hins vegar að síldin var mun feitari en laxinn sem var ca. 8% feitur en síldin var ca. 15% feit, sjá nánar viðauka 3.

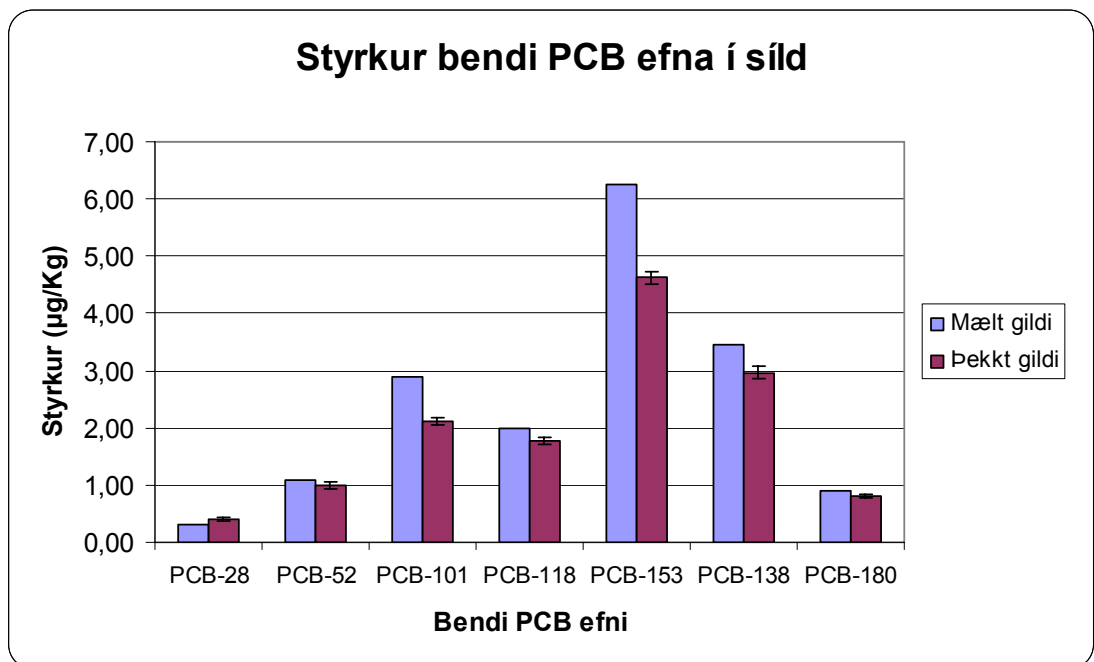
Mynd 13 sýnir meðaltal styrks bendi PCB efnanna greint með DB-5 og DB-1701 súlunni borið saman við viðurkenndan styrk.



Mynd 13. Styrkur bendi PCB í þekktu sýni

Á myndinni má sjá að DB-1701 súlan er yfirleitt að gefa lægri niðurstöður sem eru mun nær þekkta gildinu en DB-5 súlan. Fyrir PCB-28, PCB-118 og PCB-180 er DB-5 súlan að gefa góðar niðurstöður og má það sama má segja um DB-1701 súluna. DB-1701 er einnig að gefa góðar niðurstöður fyrir PCB-52. PCB-101 sker sig svolítið úr á DB-5 súlunni en það var við því að búast að DB-5 súlan greindi hærri styrk á PCB-101 en DB-1701 súlan. PCB-153 er í hærra lagi með báðum súlunum og PCB-138 í hærra lagi með DB-5 súlunni.

Mynd 14 sýnir lokaniðurstöðu aðferðirnar þ.e. lægra gildi bendi PCB efna er notað og borið saman við viðurkennt eða þekkta gildið, rauða súlan með uppgefninni óvissu.



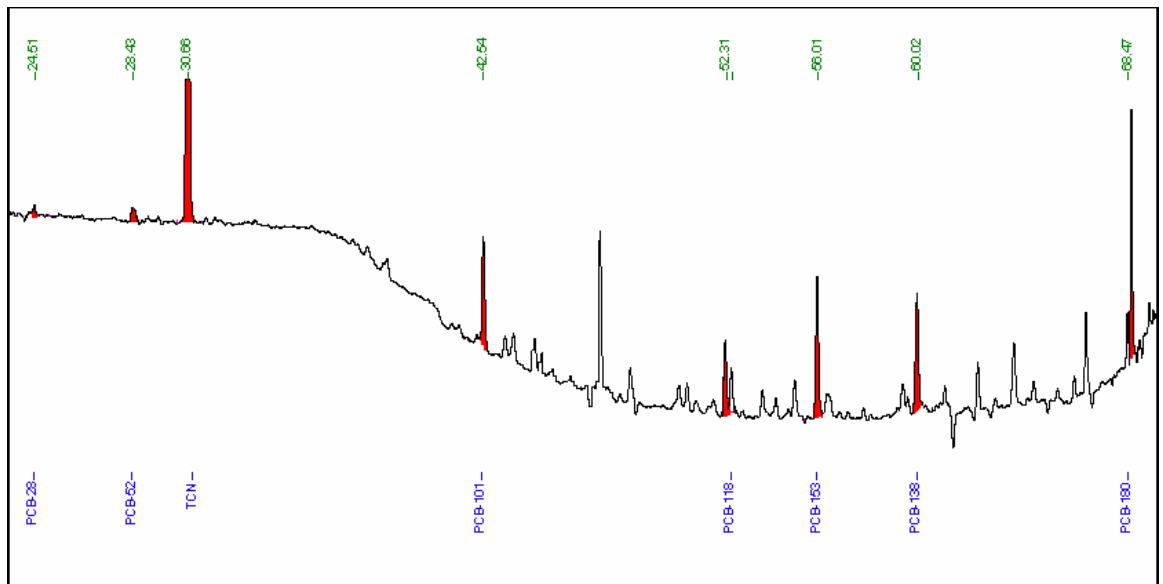
Mynd 14. Samanburður fyrir mælt og þekkt gildi í síld

Sjá má að nokkuð gott samræmi niðurstaðna nema hvað að PCB-153 er að mælast frekar hátt en það átti einnig við í þekktu þorskoliunni. PCB-101 er einnig frekar hátt en oft reyndist erfitt að fá góða mælingu á því, en það má einnig sjá í öðrum niðurstöðum verkefnisins. Niðurstöður fyrir styrk bendi PCB efna í síld má sjá í heild sinni í viðauka 4.

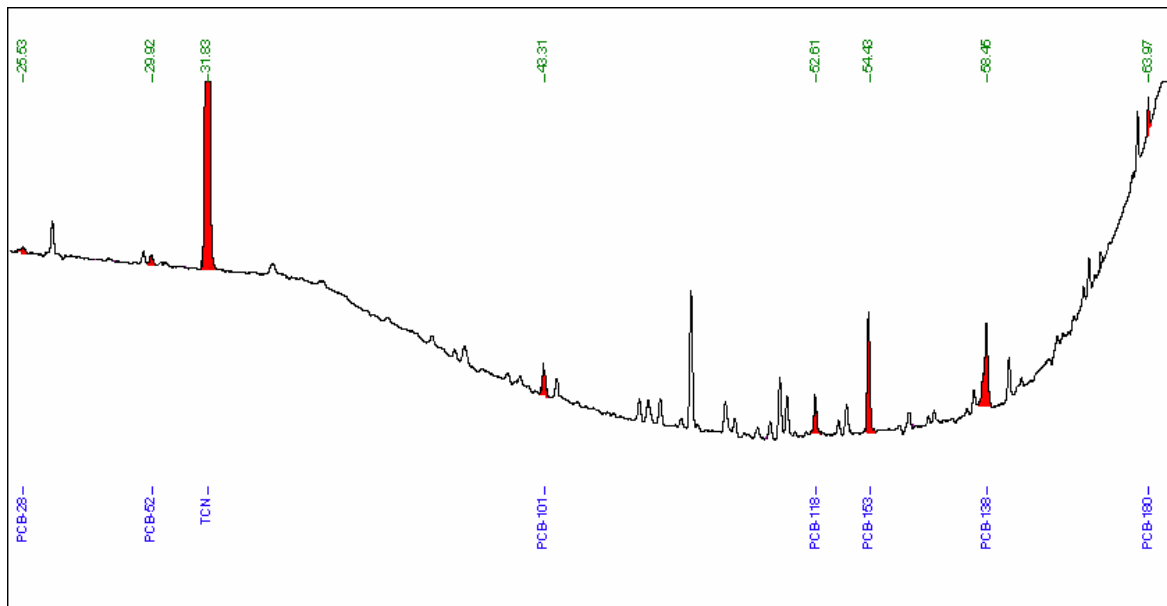
Þrátt fyrir ágætis niðurstöður þá er líklega nauðsynlegt að hreinsa sýnið betur. Umhverfissýni sem þetta getur innihaldið marga aðra halógena en PCB efnin sem gasgreinirinn getur verið að nema á sama tíma og bendi PCB efnin.

5.4.1 Aðskilnaður bendi PCB efna í síldarolíu

Myndir 15 og 16 sýna aðskilnað bendi PCB efna og TCN í síldarolíunni annars vegar greint á DB-5 súlunni og hins vegar greint á DB-1701 súlunni. Eins og sjá má þá er rástími þeirra ekki sá hinn sami, en rástímar bendi PCB efnanna eru fundnir með stöðlum.



Mynd 15. Aðskilnaður bendi PCB efna og TCN í síldarolíu með DB-5 súlu



Mynd 16. Aðskilnaður bendi PCB efna og TCN í síldarolíu með DB-1701 súlu

5.4.2 Heimtur úr síldarsýni

Ef niðurstöður fyrir heimtur eru skoðaðar má sjá að DB-1701 súlan er að gefa mun betri niðurstöður en DB-5 súlan en það sést einnig mjög vel á mynd 13. Greinilegt er út frá heimtu niðurstöðunum í töflu 9 að

um einhverskonar truflun hafi verið um að ræða á DB-5 súlunni sem virðist ekki koma eins fram á DB-1701 súlunni.

Heimtur %		
PCB efni	DB-5	DB-1701
PCB-28	129,6	86,0
PCB-52	212,6	134,2
PCB-101	398,7	152,3
PCB-118	137,8	130,9
PCB-153	161,3	169,9
PCB-138	230,0	131,4
PCB-180	160,7	140,6

Tafla 9. Heimtur fyrir bendi PCB efni í síldarolíu

5.5 Greiningarmörk gasgreinis

Greiningarmörk gasgreinis (LOD) höfðu áður verið reiknuð í stöðlum en þær niðurstöður má reikna yfir í greiningarmörk bendi PCB efna í fiski.

Tafla 10. LOD í fiski

Styrkur ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	
PCB efni	LOD í fiski
PCB-28	0,1665
PCB-52	0,1665
PCB-101	0,1665
PCB-118	0,1665
PCB-153	0,1665
PCB-138	0,1665
PCB-180	0,1665

Á töflu 10 sjást niðurstöður fyrir greiningarmörk bendi PCB efna í fiski. Áður fengnar niðurstöður voru notaðar til þess að reikna LOD í fiski. Fundið hafði verið út að greiningarmörk bendi PCB efna í stöðlum væri $0,00333 \text{ ng}/\mu\text{L}$.⁵⁸

Niðurstaða útreikninga sýndu að LOD í fiski er $0,1665 \mu\text{g}/\text{Kg}$ fyrir öll bendi PCB efni nema PCB-28 og PCB-52. Það orsakast af því að greiningarmörk þeirra voru hærri en styrkur þeirra í staðli og því styrkur PCB-28 og PCB-52 aðeins hærri en $0,1665 \mu\text{g}/\text{Kg}$.

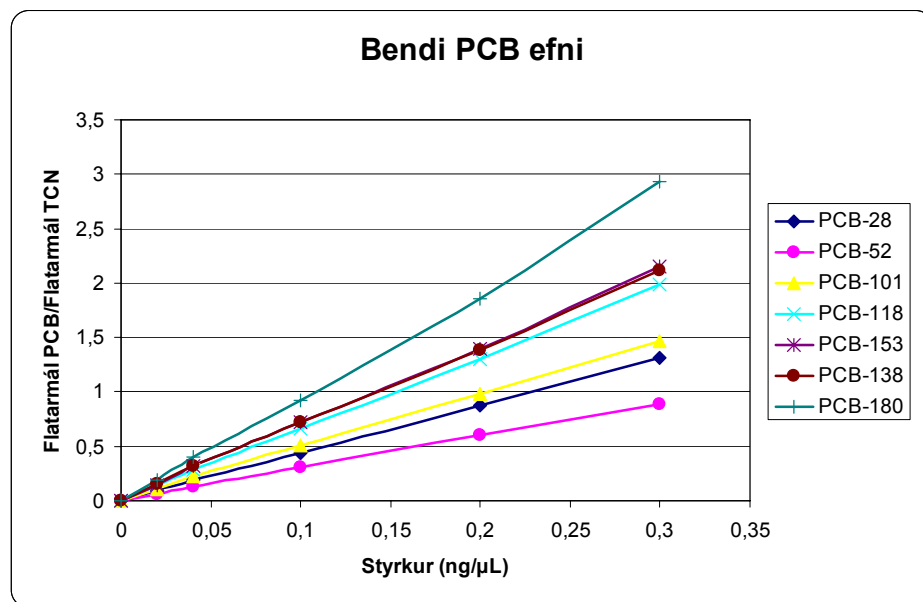
Útreikninga fyrir greiningarmörk gasgreinis má sjá í viðauka 5.

Það ber þó að nefna að $0,1665 \mu\text{g}/\text{Kg}$ getur aðeins talist sem viðmið þar sem að matrixa hvers og eins sýnis er að sjálfsögðu ekki sú sama og í staðlinum, þ.e.a.s. hvert og eitt sýni hefur mismunandi truflun og í raun þyrfti að meta LOD fyrir hvert sýni.

⁵⁸ Vordís Baldursdóttir, 2006. Bls 19

5.6 Línuleg svörun

Á mynd 17 má sjá línulega svörun bendi PCB efna á milli styrks og flatarmáls bendi PCB efna deilt með flatarmáli innri staðals (TCN), sjá nánar í viðauka 1. Með því að nota innri staðal á línulegri svörun fæst mjög góður fylgnistuðull en hann mældist alltaf á bilinu 0,9967 – 1. Sé fylgnistuðullinn (R^2) góður eða mjög nálægt því að vera einn er vísbending um að gott línulegt samband sé á milli flatarmáls og styrks.



Mynd 17. Línuleg svörun bendi PCB efna.

6 Umræður

Í stuttu verkefni sem þessu er að sjálfsögðu ekki hægt að fullklára aðferðaþróunina en samt sem áður er þetta verkefni mjög mikilvægt skref í aðferðaþróuninni hjá Matís á Akureyri. Markmiðið var að þróa aðferð til að draga fitu úr fisksýnum en síðan voru PCB efnin einangruð úr fitunni með áður þróaðri aðferð og mæld á GC-ECD tæki.

Fyrsta skrefið í verkefninu var að athuga hvort tækjabúnaður og fituhreinsunaraðferðin (einangrun PCB efnanna) virkaði sem skildi. Til þess var notuð þorskolía með staðfestum styrk á bendi PCB efna. Niðurstöður mælinga á þorskoliunni sýndu að þær voru í ágætu samræmi við viðurkennd gildi og gott samræmi var milli endurtekinnna mælinga. Heimtuniðurstöður voru einnig góðar en þær voru allar á bilinu 100-120%. Almennt voru því niðurstöður sem fengust úr þorskoliunni góðar, þrátt fyrir að sýnið hefði einungis verið greint með DB-5 súlu. Niðurstöður mælinga á þorskoliunni staðfestu að sú aðferð sem notuð var til að einangra PCB efni úr fiskolíu var í góðu lagi og að tækjabúnaður var að virka sem skildi. Þessar niðurstöður gáfu því góðan grundvöll fyrir áframhald á verkefninu.

Prófaðar voru tvær aðferðir til fituútdráttar annars vegar Soxhlet aðferð og hins vegar Bligh og Dyer aðferð. Staðfest var með tilraunum að aðferð Soxhlet hentar betur þegar mæla á styrk bendi PCB efna heldur en aðferð Bligh og Dyer.

Aðferð Soxhlet gefur svigrúm til þess að vinna með mismunandi lífræna leysa og ýmsar blöndur af þeim. Þær blöndur af lífrænum leysum sem prófaðar voru gáfu mjög sambærilegar niðurstöður, en aðferð 1 þar sem 100% hexane var notað var ekki talið henta vegna þess hve óskautaður leysirinn er. Hexane var talið henta betur í blöndu með skautaðri leysum. Aðferð 2 og 3 komu mjög vel út og voru taldar mjög sambærilegar en varla mátti sjá mun á þeim. Vatn komst í fituna þegar aðferð 4 var prófuð en ekki vannst tími til þess að endurtaka þá prófun. Líklega er þó aðferð 4 mjög sambærileg aðferð 2 og 3 og því væri sniðugt að prófa hana aftur í áframhaldi af þessu

verkefni. Mynd 9 sýnir mjög vel þann mun sem er á súlunum og hvernig þær gefa mismunandi niðurstöður fyrir styrk sumra PCB efnanna. Niðurstöður voru í ágætu samræmi við það sem búast mátti við miðað við aðskilnaðarhæfni súlnanna en auk þess koma áhrif matrixu þar inn. Með því að keyra sýnið á báðum súlunum og taka lægra gildið fyrir hvert og eitt efnanna er verið að minnka líkur á því að verið sé að nema fleiri efni á sama tíma. Tvö efni sem koma fram á sama tíma á annarri súlu eru ólíkleg til þess að koma einnig fram á sama tíma á hinn súlunni þar sem eiginleikar súlnanna og þar með aðgreiningarhæfni er ólík.

Til þess að leggja mat á aðferðina sem varð fyrir valinu, var sýni af niðursoðinni síld frá Evrópusambandinu með staðfestum styrk bendi PCB efna mælt. Fituútdráttur með Soxhlet aðferð 3 var valin. Niðurstöður fyrir síldarsýnið voru í ágætu samræmi við þekkt gildi. Þó svo að PCB-153 og PCB-101 hafi verið að mælast aðeins hærri en þekkta gildið. DB-1701 súlan var alltaf að mæla lægri styrk en DB-5 súlan nema fyrir PCB-153. Þar af leiðandi voru heimtu niðurstöður fyrir DB-5 súluna ekki góðar en betri á DB-1701 súlunni.

Það er mjög mikilvægt að nota sýni sem mælt hefur verið af gæðavottuðum rannsóknarstofum til þess einmitt að geta gert sér grein fyrir því hvort aðferðin sé að gefa viðunandi niðurstöður.

Niðurstöður verkefnisins eru almennt mjög góðar og gefa góðan grundvöll fyrir áframhaldi á þróun á aðferðar til að mæla PCB efni í fiski Þrátt fyrir að niðurstöður verkefnisins séu almennt góðar er nauðsynlegt að gera frekari prófanir á aðferðinni. Meðal þeirra atriða sem mikilvægt er að setja inn í aðferðina er innsetning innri staðals í hrásýnið í upphafi en innri staðli var ávalt bætt úti fituna í fyrsta skrefi hreinsunar á henni. Einnig á eftir að fínpússa aðferðina betur og að koma á föstu vinnulagi.

Mögulegt er að þörf sé á að hreinsa sýnin frekar, þ.e. hreinsa þarf sýnið af öðrum eignum sem geta verið að trufla mælingu bendi PCB efnanna á gasgreininum. Vegna ósérhæfni nemans getur hann í sumum tilfellum verið að greina aðra halógena í sama toppi og bendi PCB efnin. Því getur ósérhæfni nemans útskýrt þann mun sem er á

mældum styrk efnanna og þekktum styrk bendi PCB efnanna. Til eru nokkrar aðferðir til frekari hreinsunar á sýninu en t.d. má bæta aðsogsefnum úti sýnið eða nota súluhreinsun.

Greiningarmörk gasgreinis voru ekki mæld sérstaklega í fiskssýnunum heldur einungis í staðli en mikilvægt er í áframhaldandi aðferðaþróun að mæla þau sérstaklega. Það er mikilvægt vegna þess að matrixa hvers sýnis er ekki sú sama og matrixa staðals. Hvert og eitt sýni getur innihaldið efni sem trufla greiningu efnanna vegna þess að nemi gasgreinisins er aðeins sérhæfur fyrir efni sem innihalda halógena.

7 Heimildaskrá

- Anon (2003). *Dioxins and PCBs in four commercially important pelagic fish stocks in the North East Atlantic*. NORA project report 1-57. Sótt 3. apríl 2007 af <http://www.sf.is/fif/finalreport.pdf>
- Ásta Margrét Ásmundsdóttir (2005). *Greinargerð með niðurstöðum úr vöktun á díoxínnum, DL-PCB og bendi PCB efnum í landbúnaðarafurðum 2004*. Akureyri: Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins.
- Ásta Margrét Ásmundsdóttir og Helga Gunnlaugsdóttir (2006). *Undesirable substances in seafood products – results from the monitoring activities in 2005*. (Verkefnaskýrsla Rf 22 – 06). Reykjavík: Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins.
- Baird, C. og Cann M. (2005). *Environmental Chemistry, third edition*. New York: W. H. Freeman and Company.
- Bergur Sigurðsson (e.d.). Þrávirku eiturefnin díoxín og fúran. Sótt 12. febrúar 2007 af <http://www.hes.is/Umhverfi/dioxin%20index.htm>
- Bligh, E. G. og Dyer, W. J. (1959). A rapid Method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology* **37**, 911-917.
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J. og Gallardo, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* **40**, 1999-2013.

Burns, D. T., Danzer, K. og Townshend, A. (2002). Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures. *Pure and Applied Chemistry* **74**, 2201-2205.

Environmental Agent Service (e.d.). *Agent orange, information for Veterans Who Served in Vietnam*. Sótt 6. apríl 2007 af <http://www1.va.gov/agentorange/>

Ericson, M. D. (1997). *Analytical Chemistry of PCBs, second edition*. Florida: Lewis publishers.

Eiríkur Kristinsson matvælafræðingur hjá Lýsi hf. Samskipti með tölvupósti 2 apríl 2007.

Ewald, G., Bremle, G. og Karlsson, A. (1998). Differences between Bligh and Dyer and Soxhlet Extraction of PCBs and Lipids from Fat and Lean Fish Muscle: Implications for Data Evaluation. Bretland: *Marine Pollution Bulletin* **36**, 222-230.

Fresh science (2006). *Sound solution for soil pollution, The cleaning power of sound waves on the back of a truck*. Sótt 2. apríl 2007 af <http://www.scienceinpublic.com/sciencenow/2006/andrea.htm>

Guðjón Atli Auðunsson (2004). *Vöktun á óæskilegum efnum í sjávarafurðum 2003*. (Verkefnaskýrsla Rf 06 – 04). Reykjavík: Rannsóknarstofa fiskiðnaðarins.

Heimasíða Chrom tech. Sótt 15. febrúar 2007 af

- a) <http://www.chromtech.com/fusedsilica/db5.htm#DB-5>
- b) <http://www.chromtech.com/fusedsilica/db1701.htm#DB-1701>

Helgi Jensson (1997). *Þrávirk efni í umhverfinu: Díoxín og Furan*. Sótt 12 febrúar 2007 af

<http://www.ust.is/Frodleikur/ErindiOgGreinar/nr/955>

Kristín Ólafsdóttir (1998). *Þrávirk lífræn efni (POPs)*. Sótt 25 feb 2007 af <http://www.ust.is/Frodleikur/ErindiOgGreinar/nr/65>

Muir, D. og Morita, M. (2003). *Use of analytical methods in environmental monitoring and surveillance: a critical appraisal*. Burlington: National Waret Reasearch institute.

Ólafsdóttir, K., Petersen, Æ., Þórðardóttir, S og Jóhannesson, T. (1995). Organochlorine Residues in Gyrfalcons (*Falco rusticolus*) in Iceland. *Environmental Contamination and Toxicology* **55**, 382-389.

Reglugerð um breytingu á reglugerð nr. 411/2004 um ýmis aðskotaefni í matvælum

Sigþór Pétursson (2004). *Efnasamsetning matvæla*. Akureyri: Háskólinn á Akureyri.

Sigþór Pétursson (2003). *Lífefnafræði, 2. útgáfa*. Akureyri: Háskólinn á Akureyri.

Sigþór Pétursson (2001). *Helstu mengandi efni í umhverfinu*. Akureyri: Háskólinn á Akureyri.

Swackhamer, D. L. and Trowbridge, A.G. (1996). *Standard Operating Procedure for Analysis of PCB Congeners by GC/ECD and Trans-Nonachlor by GC/MS/ECNI*. Minneapolis: University of Minnesota.

The Chemistry Hypermedia Project (2000). Gas Chromatography sótt

21. mars 2007 af <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/sep/gc/gc.html>

Umhverfissráðuneytið (2004). *Alþjóðlegur samningur um þrávirk lífræn efni tekur gildi*. Sótt 26. janúar 2007 af

<http://umhverfissraduneyti.is/frettir/nr/464>

United Nations Environment Programme (e.d.). *Substance profiles for the persistent organic pollutants*. Sótt 18 mars 2007 af

<http://www.chem.unep.ch/pops/indxhtmls/asses6.html#POLYBI>

U.S. Environmental Protection Agency (2006). Health Effects of PCBs.

Sótt 18 apríl 2007 af <http://www.epa.gov/pcb/pubs/effects.html>

Vordís Baldursdóttir (2006). *Þróun aðferðar til að mæla PCB efni í sjávarfangi*. Rannsóknarstofa fiskiðnaðarins: Akureyri.

Wikipedia (e.d.). Sótt 21 janúar 2007 af

a) http://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography

b) <http://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet>

Viðauki 1

Efni:

Hexane
Isooctan 2,2,4 Trimethylpentan
Diethyl ether
Acetone
36936 TCN (tetrachloronaphthalene)
AE-00061 PCB Congener Calibration Mix
Na₂SO₄
Brennisteinssýra
0,2 M NaOH
Klóroform
Metanól
Eimað vatn

Framleiðandi:

Sigma – Aldrich
Sigma – Aldrich
Fluka
Riedel-deHaën
Riedel-deHaën
AccuStandard, Inc
Fluka
Fluka
Riedel-deHaën
Sigma – Aldrich
Sigma – Aldrich

Tæki og annar búnaður:

Clarus 500 Gas Chromatograph
ECD nemi
DB-5 súla
DB-1701
Turbo Vap tæki
Turbo Vap glös
Bühni Mixer B-400
Ultra-Turrax T-25 (mixer)
Soxhlet
Tilraunaglös
Pasteur pípettur
Kúlufaska
Bikarglas
Hverfisvali
Skilvinda Sorvall legend MACH 1,6 R

Framleiðandi

Perkin Elmer
Perkin Elmer
Supelco
Supelco
Capiler Science
Capiler Science

Töflur sem sýna hvernig vinnustaðall og TCN staðallausn voru útbúnar

Vinnustaðall
0,15 mL Staðall 10ng/μL
1,35 mL Isooctan
1,5 mL Vinnustaðall 1 ng/μL

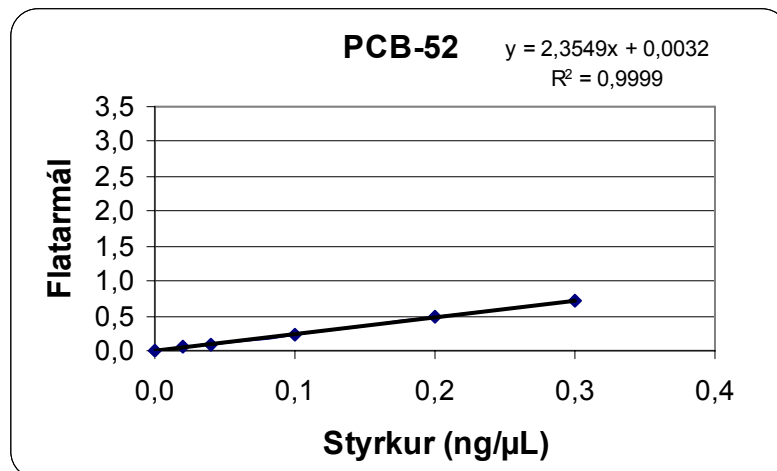
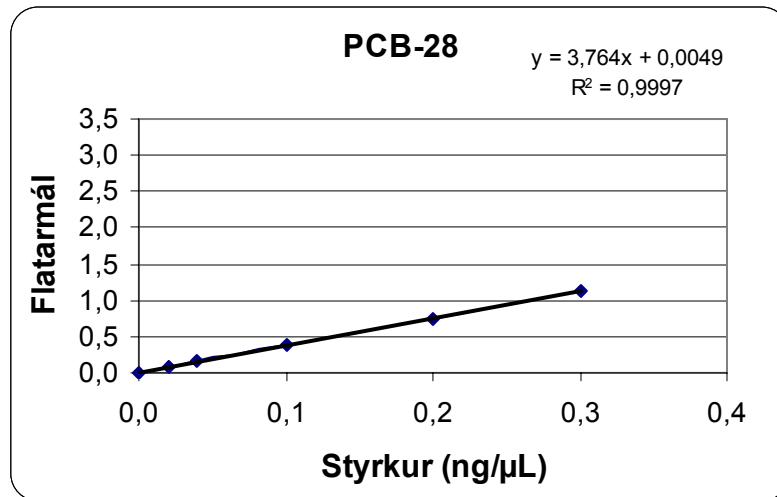
TCN staðallausn
0,1 mL TCN 10ng/μL
0,4 ml Isooctan
0,5 mL TCN Staðallausn 2 ng/μL

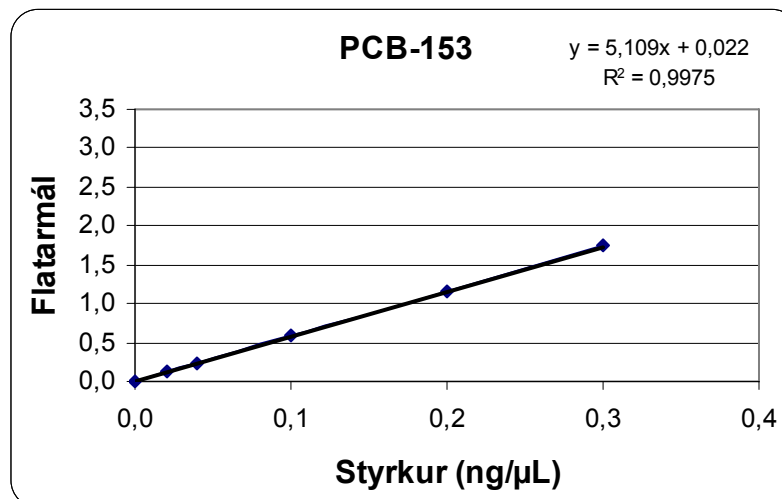
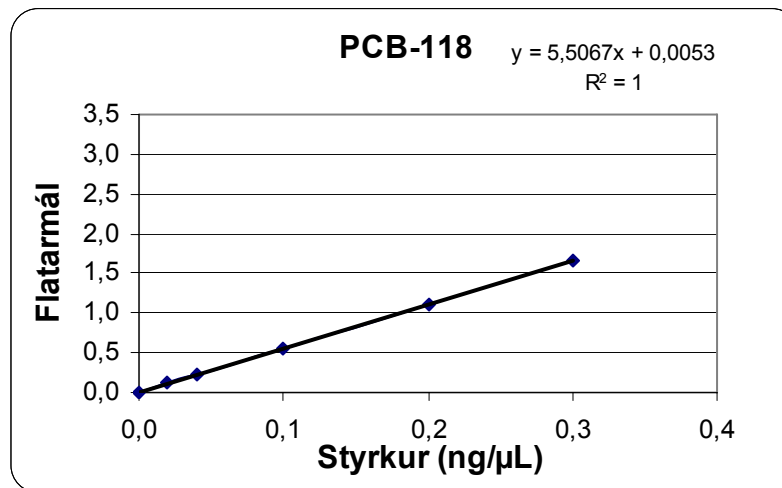
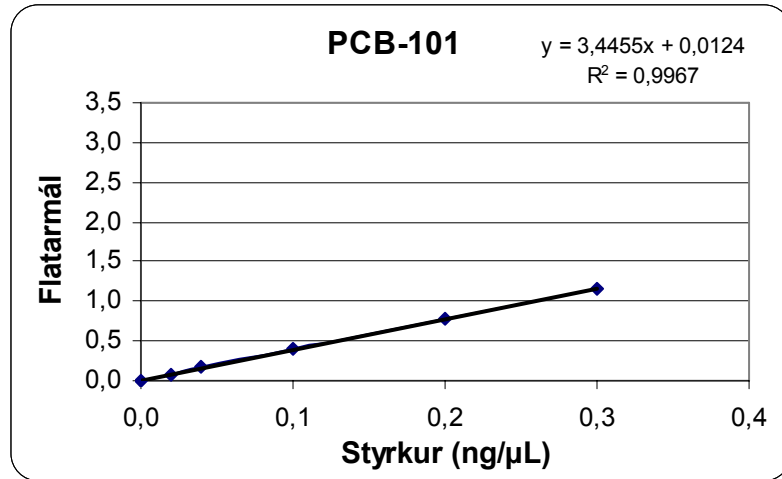
Viðauki 2

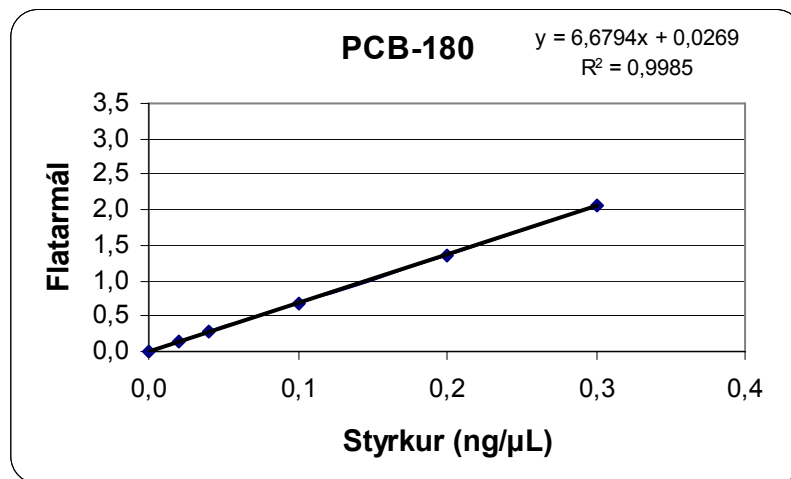
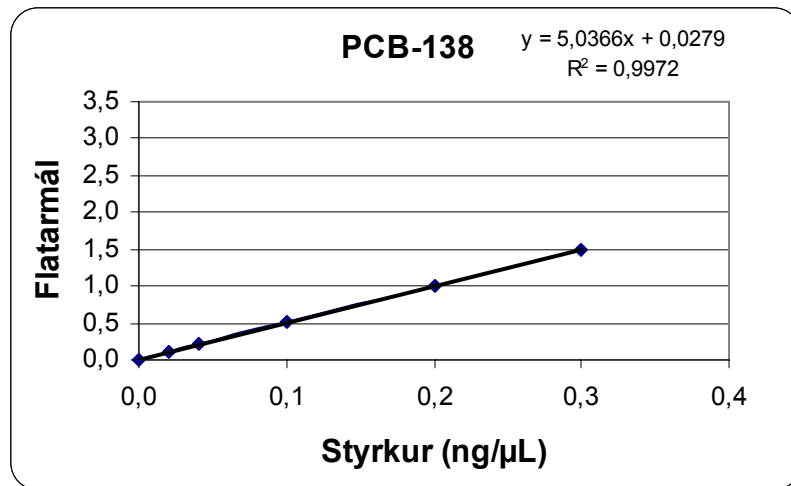
Línuleg svörun bendi PCB efna með innri staðal.

Flatarmál bendi PCB efnis = Flatarmál staðals

flatarmál innri staðals.







Viðauki 3

Styrkur bendi PCB efna í laxaolfu og laxi með mismunandi aðferðum. Aðferð 1 er einungis greind með DB-5 súlu en aðferð 2-4 eru greindar með DB-5 og DB-1701 súlu.

Aðferð 1

Styrkur PCB-efna í fitu (µg/Kg)										
	DB-5									
PCB-efni	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Meðaltal	Staðalfrávik	Lægra gildi	
PCB-28	5,30	5,24	5,11	6,20	5,13	3,93	5,15	0,73	3,93	
PCB-52	10,78	11,38	20,08	16,46	26,20	24,24	18,19	6,46	10,78	
PCB-101	66,60	62,75	54,88	71,63	56,88	61,37	62,35	6,18	54,88	
PCB-118	32,04	21,69	21,83	34,21	21,43	22,95	25,69	5,82	21,43	
PCB-153	52,16	33,90	29,65	54,09	31,15	32,90	38,98	11,07	29,65	
PCB-138	46,32	30,40	26,22	47,05	27,31	29,81	34,52	9,55	26,22	
PCB-180	20,40	9,00	8,78	21,36	8,87	9,04	12,91	6,18	8,78	

Styrkur PCB efna í laxi (µg/Kg)										
	DB-5									
PCB-efni	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Meðaltal	Staðalfrávik	Lægra gildi	
PCB-28	0,43	0,42	0,41	0,50	0,41	0,32	0,41	0,06	0,32	
PCB-52	0,87	0,91	1,62	1,33	2,10	1,96	1,46	0,52	0,87	
PCB-101	5,38	5,03	4,43	5,79	4,56	4,95	5,02	0,51	4,43	
PCB-118	2,59	1,74	1,76	2,76	1,72	1,85	2,07	0,48	1,72	
PCB-153	4,22	2,72	2,39	4,37	2,50	2,65	3,14	0,90	2,39	
PCB-138	3,74	2,44	2,12	3,80	2,19	2,40	2,78	0,78	2,12	
PCB-180	1,65	0,72	0,71	1,73	0,71	0,73	1,04	0,50	0,71	

Aðferð 2

Styrkur PCB-efna í fitu (µg/Kg)											
PCB-efni	DB-5				DB-1701			Meðaltal DB-5	Meðaltal DB-1701	Staðalfrávik	Lægra gildi
	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4				
PCB-28	12,78	6,29	6,49	2,82	3,20	3,37	3,12	7,10	3,23	3,59	2,82
PCB-52	15,26	23,32	21,82	24,24	20,53	17,72	17,92	21,16	18,72	3,28	15,26
PCB-101	68,85	66,68	62,72	68,59	23,90	22,77	24,16	66,71	23,61	23,13	22,77
PCB-118	35,71	26,56	24,59	24,92	14,60	13,47	13,55	27,95	13,88	8,40	13,47
PCB-153	56,52	37,38	34,33	35,99	50,04	45,44	49,86	41,05	48,45	8,48	34,33
PCB-138	50,95	31,84	29,23	31,32	65,20	43,42	45,96	35,84	51,53	13,00	29,23
PCB-180	22,89	11,28	10,37	11,00	9,83	9,35	9,43	13,89	9,53	4,85	9,35

Styrkur PCB-efna í laxi (µg/Kg)											
PCB-efni	DB-5				DB-1701			Meðaltal DB-5	Meðaltal DB-1701	Staðalfrávik	Lægra gildi
	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4				
PCB-28	1,00	0,51	0,56	0,25	0,26	0,29	0,27	0,58	0,28	0,28	0,25
PCB-52	1,20	1,91	1,88	2,13	1,68	1,53	1,58	1,78	1,59	0,31	1,20
PCB-101	5,41	5,45	5,40	6,04	1,95	1,96	2,13	5,58	2,01	1,92	1,95
PCB-118	2,81	2,17	2,12	2,19	1,19	1,16	1,19	2,32	1,18	0,65	1,16
PCB-153	4,44	3,06	2,96	3,17	4,09	3,91	4,39	3,41	4,13	0,64	2,96
PCB-138	4,00	2,60	2,52	2,76	5,33	3,74	4,04	2,97	4,37	1,02	2,52
PCB-180	1,80	0,92	0,89	0,97	0,80	0,80	0,83	1,15	0,81	0,36	0,80

Aðferð 3

Styrkur PCB-efna í fitu ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)												
PCB-efni	DB-5				DB-1701				Meðaltal DB-5	Meðaltal DB-1701	Staðalfrávik	Lægra gildi
	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4				
PCB-28	6,42	4,57	4,22	4,21	3,23	3,36	3,98	3,83	4,85	3,60	0,99	3,23
PCB-52	4,88	32,16	31,75	22,74	9,92	14,18	16,81	16,60	22,88	14,38	9,74	4,88
PCB-101	61,08	58,05	61,83	59,20	24,39	21,26	22,90	22,27	60,04	22,70	20,01	21,26
PCB-118	21,30	20,98	23,20	21,75	19,32	12,14	13,84	12,98	21,81	14,57	4,46	12,14
PCB-153	32,37	29,89	34,55	33,25	72,55	39,49	47,44	44,10	32,52	50,90	13,86	29,89
PCB-138	27,46	26,90	29,66	28,60	58,77	37,66	47,18	40,55	28,15	46,04	11,39	26,90
PCB-180	12,81	9,41	10,43	10,02	16,13	8,03	8,88	8,95	10,67	10,50	2,66	8,03

Styrkur PCB-efna í laxi ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)												
PCB-efni	DB-5				DB-1701				Meðaltal DB-5	Meðaltal DB-1701	Staðalfrávik	Lægra gildi
	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4				
PCB-28	0,54	0,42	0,36	0,39	0,27	0,31	0,34	0,35	0,43	0,32	0,08	0,27
PCB-52	0,41	2,95	2,69	2,09	0,84	1,30	1,43	1,52	2,04	1,27	0,88	0,41
PCB-101	5,14	5,33	5,24	5,44	2,05	1,95	1,94	2,05	5,29	2,00	1,76	1,94
PCB-118	1,79	1,93	1,97	2,00	1,63	1,12	1,17	1,19	1,92	1,28	0,38	1,12
PCB-153	2,73	2,75	2,93	3,05	6,11	3,63	4,02	4,05	2,86	4,45	1,13	2,73
PCB-138	2,31	2,47	2,52	2,63	4,95	3,46	4,00	3,72	2,48	4,03	0,94	2,31
PCB-180	1,08	0,86	0,88	0,92	1,36	0,74	0,75	0,82	0,94	0,92	0,20	0,74

Aðferð 4

Styrkur PCB-efna í fitu (µg/Kg)								
PCB-efni	DB-5		DB-1701		Meðaltal DB-5	Meðaltal DB-1701	Staðalfrávik	Lægra gildi
	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 2	Sýni 3				
PCB-28	9,35	8,77	7,51	7,42	9,06	7,47	0,95	7,42
PCB-52	22,57	27,98	15,12	16,56	25,27	15,84	5,91	15,12
PCB-101	54,84	53,88	20,65	22,11	54,36	21,38	19,05	20,65
PCB-118	19,02	20,33	11,77	12,63	19,68	12,20	4,36	11,77
PCB-153	29,34	31,93	36,55	39,67	30,63	38,11	4,63	29,34
PCB-138	26,44	26,04	41,33	42,11	26,24	41,72	8,94	26,04
PCB-180	8,77	9,44	7,79	9,02	9,10	8,41	0,70	7,79

Styrkur PCB-efna í laxi (µg/Kg)								
PCB-efni	DB-5		DB-1701		Meðaltal	Meðaltal DB-1701	Staðalfrávik	Lægra gildi
	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 2	Sýni 3				
PCB-28	0,89	0,78	0,72	0,66	0,83	0,69	0,10	0,72
PCB-52	2,15	2,48	1,44	1,47	2,31	1,45	0,52	1,44
PCB-101	5,22	4,78	1,97	1,96	5,00	1,96	1,76	1,97
PCB-118	1,81	1,80	1,12	1,12	1,81	1,12	0,40	1,12
PCB-153	2,79	2,83	3,48	3,52	2,81	3,50	0,40	2,79
PCB-138	2,52	2,31	3,93	3,74	2,41	3,83	0,83	2,31
PCB-180	0,83	0,84	0,74	0,80	0,84	0,77	0,04	0,74

Viðauki 4

Styrkur bendi PCB efna í síldarolíu og síld annars vegar með DB-5 súlu og hins vegar með DB-1701 súlu.

Styrkur bendi PCB efna í síldarolíu (µg/Kg)										
PCB-efni	DB-5					DB-1701				
	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 8	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 8
PCB-28	4,75	3,26	4,27	3,25	2,39	2,21	3,03	2,19	2,09	2,41
PCB-52	12,36	14,91	16,61	15,04	13,19	7,03	9,95	9,38	8,86	10,31
PCB-101	61,57	57,24	60,60	54,46	51,98	22,20	21,74	24,64	20,10	20,60
PCB-118	23,32	14,99	15,73	14,01	14,53	20,26	14,67	15,50	13,82	14,32
PCB-153	70,51	43,90	48,46	43,49	44,55	71,03	46,96	52,23	46,85	47,36
PCB-138	65,31	39,56	44,82	40,26	39,95	31,35	25,85	26,20	24,72	23,63
PCB-180	15,17	6,42	7,72	6,83	6,93	11,31	6,73	7,23	6,22	6,32

Styrkur bendi PCB efna í síld (µg/Kg)										
PCB efni	DB-5					DB-1701				
	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 8	Sýni 1	Sýni 2	Sýni 3	Sýni 4	Sýni 8
PCB-28	0,74	0,48	0,62	0,47	0,35	0,34	0,44	0,32	0,30	0,35
PCB-52	1,92	2,19	2,42	2,16	1,94	1,09	1,46	1,37	1,27	1,51
PCB-101	9,58	8,40	8,82	7,83	7,63	3,45	3,19	3,59	2,89	3,02
PCB-118	3,63	2,20	2,29	2,02	2,13	3,15	2,15	2,26	1,99	2,10
PCB-153	10,97	6,44	7,06	6,26	6,54	11,05	6,89	7,60	6,74	6,95
PCB-138	10,16	5,81	6,53	5,79	5,86	4,88	3,79	3,82	3,56	3,47
PCB-180	2,36	0,94	1,12	0,98	1,02	1,76	0,99	1,05	0,89	0,93

Styrkur bendi PCB efna í síld							
PCB efni	Meðaltal		Staðalfrávik		Lægra gildið	Meðaltal þekkt gildi	Óvissa þekkt gildis
	DB-5	DB-1701	DB-5	DB-1701			
PCB-28	0,53	0,35	0,15	0,06	0,30	0,41	0,04
PCB-52	2,13	1,34	0,20	0,17	1,09	1,00	0,06
PCB-101	8,45	3,23	0,79	0,29	2,89	2,12	0,07
PCB-118	2,45	2,33	0,67	0,47	1,99	1,78	0,07
PCB-153	7,45	7,85	1,99	1,82	6,26	4,62	0,11
PCB-138	6,83	3,90	1,89	0,57	3,47	2,97	0,11
PCB-180	1,29	1,12	0,61	0,36	0,89	0,80	0,03

	1	2	3	4	Meðaltal	Staðalfrávik
Fituprósentu	15,56	14,68	14,56	14,38	14,80	0,45

Viðauki 5

Útreikningar á greiningarmörkum gasgreinis (LOD) í fiski.

LOD í staðli = 0,00333 ng/μL

Lokarúmmál ca. 0,5 mL

$0,00333 * 500 = 1,665$ ng, í 10g af fitu

Í 1 Kg fisk er þá 166,5 ng

Þar af leiðandi er LOD þá 0,1665 μg/kg fisk