

# Faglig slutt-rapport

## Sporing av laks gjennom «fingerprint» av sjeldne jordelementer i skjell

Prosjekt nr. 901070



Magny S. Thomassen

Professor

**Rare Earth Elements**

<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	Pm	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Lanthanides

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	<b>Y</b>	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	<b>Lu</b>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Lr														

## Sammendrag

I et tidligere FHF-prosjekt studerte vi merking av lakseskjell ved tilsetning av sjeldne jordelementer til fôr (prosj.nr.900709) Dette er nå publisert (Feasibility of using rare earth elements (REEs) to mark and identify escaped farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). Aquaculture Research, 2014, 1-14),

Det som rapporteres her er resultater fra et lite tilleggsprosjekt. Her har vi studert det naturlige innholdet av sjeldne jordelementer i skjell fra laks. Vi har vist at mengden av disse elementene i skjell hos smolt i ferskvann varierer, både innen og mellom anlegg, og at dette ser ut til å avhenge av innholdet av disse elementene i ferskvannet.

Forholdet mellom de enkelte elementene («fingerprint») ser imidlertid ut til å være ganske stabilt innen anlegg, men betydelig forskjellig mellom anlegg, noe som gjør det mulig å skille mellom smolt fra forskjellige anlegg!

Vi har vist at det finnes lite av de sjeldne jordelementene i sjøvann, så innholdet av disse elementene synker etter utsett i sjø siden skjellene vokser, men forholdene mellom de enkelte elementene forblir de samme. Dette medfører at det kan være mulig å spore laksen tilbake til smoltanlegget den kommer fra, lenge etter utsett i sjø.

Min konklusjon etter dette begrensede, men interessante prosjektet, er at hvert enkelt smoltanlegg burde få beskrevet sitt eget «fingerprint» (med mer enn 100 forskjellige ratioer) gjennom analyse av litt skjell fra noen få smolt. Enkelt og ikke veldig kostbart!

## Summary

In a previous FHF-project we studied labelling of salmon scales with rare earth elements when added in the feed (proj. nمبر. 900709). The results have now been published (Feasibility of using rare earth elements (REEs) to mark and identify escaped farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). Aquaculture Research, 2014, 1-14),

This is a report on a small additional study. In this study we have looked at the natural contents of rare earth elements in salmon scales. We have shown that the concentration of these elements in scales from freshwater smolt varies both within and between production units, and that this variation is due to variations in the freshwater contents of the elements.

The ratios among the elements ("Fingerprint") seem, however, to be relatively constant within a production site, but highly different among production sites, making it possible to distinguish smolt from different sites.

In seawater, the contents of rare earth elements are very low, so that the concentrations in the salmon scales are decreasing after sea transfer as the scales grow. The ratios among the

elements do, however, seem to be constant. This means that we should be able to trace the salmon back to its smolt producer long time after sea transfer.

My conclusion based on this small, but interesting project, is that each smolt producer should have their own «fingerprint» (with more than 100 different ratios) described through analyzing scales from only a few smolt. Simple and not very expensive!

## Innledning

Dette prosjektet er en oppfølging av observasjoner som ble gjort i mitt tidligere prosjekt, «Identifisering og sporing av rømt oppdrettslaks med sjeldne grunnstoffer – prosj.nr.900709».

Sjeldne jordelementer finnes i beinstrukturer hos mange fiskeslag i svært lave konsentrasjoner (ng/g-området) ((Arslan, Z. and Paulson, A.J. 2003). De fleste er ikke-radioaktive, lette å håndtere og har lang tilbakeholdelsestid i beinvev.

I det tidligere prosjektet fant vi at vi enkelt kan merke lakse-skjell ved å gi forskjellige kombinasjoner av sjeldne jordelementer i fôret de første ukene etter utsett i sjø. Dette er nå publisert (Feasibility of using rare earth elements (REEs) to mark and identify escaped farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Acuaculture Research*, 2014, 1-14), og presentert i flere sammenhenger:

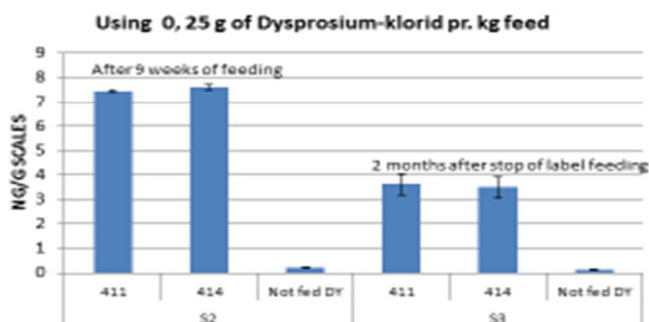
### “Tracking salmon by using rare earth elements”

Magny S. Thomassen



The main object of this project is to develop a method that, both **simply** and **cheep**, can distinguish farmed from wild salmon, and at the same time track the salmon back to the farm.

### And the scales were definitely “Labelled”!!



This is all you need.



Simple?



I tillegg fant vi imidlertid at bakgrunnsverdiene i smolt innsamlet fra seks anlegg langs kysten varierte slik at vi ved å se på en «fingerprint» av sjeldne jordelementer i skjell kunne skille fisk fra de forskjellige anleggene. Laksen ble altså naturlig «merket», høyst sannsynlig fra vannet i de forskjellige smoltanleggene. I sjøen etter utsett ble det ikke bygget inn noe mer, så i fisk som vi fikk fatt i et år etter at vi hadde målt på den nyutsatte smolten fant vi den samme «fingerprinten» (Ikke publisert).

Dette mønsteret gjaldt de fleste av de elementene vi målte (totalt 19), men det var noen få elementer som det tydeligvis var mye av i sjøvann, og som det derfor ble et «merke» av i denne fasen i vårt forsøk.

For å undersøke videre denne muligheten til å skille smolt fra forskjellige anlegg søkte vi om et tilleggs-prosjekt fra FHF.

**I dette tilleggsprosjektet** har vi nå analysert innhold av de sjeldne jordelementene BÅDE i vann og i skjell fra smolt fra en del anlegg før utsett i sjø, og i tillegg har vi fulgt smolten fra disse anleggene for å se om det er en sammenheng også mellom innhold av de elementene som nå bygges inn i skjell og innholdet i sjøen, og om dette også er forskjellig på forskjellige sjøanlegg.

Dette tilleggsprosjektet har kun hatt en totalbevilgning på 348,000.-, så det er selvfølgelig en **sterk** begrensning på hvor mange anlegg vi har kunnet benytte, men vi har forsøkt å lage et opplegg som på best mulig måte kan gi oss den informasjonen vi har vært ute etter.

Prosjektet har vært knyttet opp til VI-prosjektet «Sporing av laks med geo-elementer», og vi har derfor valgt å henvende oss til anlegg anbefalt fra dem. Et tillegg av våre analyser til det store materialet på **andre** elementer som de analyserer, vil forhåpentligvis komme til nytte.

Prosjektet har vært ledet av Magny S. Thomassen, Professor ved IHA, NMBU. Seniorforsker Kjell-Arne Rørvik, Nofima, har vært ansvarlig for de statistiske beregningene, mens Yngvar Thomassen, seniorforsker ved Statens Arbeidsmiljø-institutt og professor II ved IMV, NMBU og Elin Gjengedal, førsteamanuensis ved IMV, NMBU har hatt ansvaret for ICP-MS analysene av elementer i skjell og vann.

Referansegruppe for prosjektet: Øyvind Oaland, Marine Harvest, Aina Valland, SjøMatNorge, Arne Ruud, VESO, Roar Paulsen, Lerøy og Alf Jostein Skjærvik, Salmar.

Det rettes en stor takk til de smolt- og sjø-anlegg som velvillig deltok i prosjektet. Av hensyn til ønsker om konfidensialitet fremmet av enkelte, nevnes anlegg kun med kode. De enkelte anlegg vil selvfølgelig bli direkte informert om sine egne identifikasjoner.

## Forsøksoppsett og analyser

Det ble totalt hentet inn laks fra tre smoltanlegg og fra fire sjøanlegg. Fra anlegg A ble det hentet ut smolt til to forskjellige tider for å se på stabiliteten av «fingerprinten» over tid. Tilsvarende ble det hentet ut 1-årig og 0-årig produsert smolt fra anlegg C. Dette for både å se på om disse to typene smolt hadde en lik «fingerprint», og samtidig eventuelt å få et inntrykk også her av stabiliteten av «fingerprinten» innen et anlegg.

April- og mai-smolten fra anlegg A gikk til to forskjellige sjøanlegg, mens smolten fra anlegg C gikk til samme sjøanlegg, men til forskjellig tid på året.

Der hvor fisken gikk i forskjellige kar/merder ba vi om 5 fisk fra hver enhet. Der hvor det kun var en enkelt enhet ba vi om ti fisk. Samtidig ba vi om 2x50 ml vann fra hver enhet.

Fisk og vann ble frosset og sendt til IHA, NMBU. Her ble fisken veid og målt, og skjell (0,2-0,3 g) ble så skrapet av på venstre side rett over sidelinjen og overført til analyseglass.

Skjellprøver og vann ble så oversendt til Institutt for miljøvitenskap (IMV) ved NMBU, hvor innhold av sjeldne jordelementer (samt As, Sr, Sn, Ba og U) ble analysert v.h.a. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

Skjell-prøvene ble frysetørket over natt og dekomponert i ultra-ren salpetersyre i varmeskap ved 90 °C i 2 timer. Sjøvann og ferskvann ble konserveret med ultra-ren salpetersyre før analyse. Konsentrasjoner av As, Sr, Y, Sn, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu og U i sjøvann, ferskvann og skjell ble bestemt ved bruk av ICP-MS (Agilent 8800 QQQ). Systematiske og tilfeldige feil i metoden ble kontrollert ved samtidig analyse av standard referansemateriale CASS-5 Nearshore Seawater Reference Material for Trace Metals (National Research Council of Canada 2009), samt hus-standard 1643h med sporbarhet til standard referansemateriale 1643e, Trace Elements in Water (National Institute of Standards and Technology 2004).

Statistisk behandling av analyseresultatene ble gjennomført ved variansanalyse (ANOVA) ved bruk av GLM i SAS (Statistical Analyses Software, SAS Institute Inc. Cary, NC, USA). For test av forskjeller innen lokalitet ble merd/kar benyttet som forsøksenhet, mens individanalyser ble benyttet ved test av forskjeller mellom lokaliteter. I den statistisk analysene ble de ulike jordelementene benyttet som avhengige variable, mens lokalitet eller vannmiljø ble benyttet som klassevariable. Signifikante forskjeller mellom snittverdier ble rangert ved bruk av Duncans multiple rangeringstest. For statistisk sikre forskjeller ble det benyttet et signifikansnivå på 5%.

## Resultater

### Fisk benyttet i prosjektet

Vekt av smolt fra de enkelte ferskvanns- og sjø-anlegg er presentert i Tabell 1. Der hvor det var samlet fisk fra flere enheter var det ingen statistiske forskjeller i vekt mellom fiskegruppene, derfor er kun gjennomsnittsverdier for de enkelte uttakene presentert.

**Tabell 1. Vekt på laks (gram) samlet fra forskjellige anlegg.**

Anlegg	Ferskvann	Sjøvann
A april	117 ± 12,8 (n=15)	273 ± 63,7 (n=20)
A mai	88 ± 14,2 (n=15)	294 ± 111,9 (n=15)
B	115 ± 16,5 (n=20)	276 ± 50,7 (n=10)
C 1-åring	35 ± 3,5 (n=10)	53 ± 7,8 (n=10)
C null-åring	81 ± 7,7 (n=10)	170 ± 18,6 (n=10)

### Analyser av elementer i ferskvann

Dette var spesielt spennende siden vi i tidligere forsøk ikke hatt noen informasjon om innholdet av sjeldne jordelementer i det vannet fisken har oppholdt seg i. Var det mulig å detektere disse elementene i ferskvann fra de enkelte anleggene? Og kunne vi finne noen forskjeller mellom vannet i de de enkelte anleggene? Resultatene er vist i tabell 2.

**Tabell 2. Analyser av elementer i ferskvann**

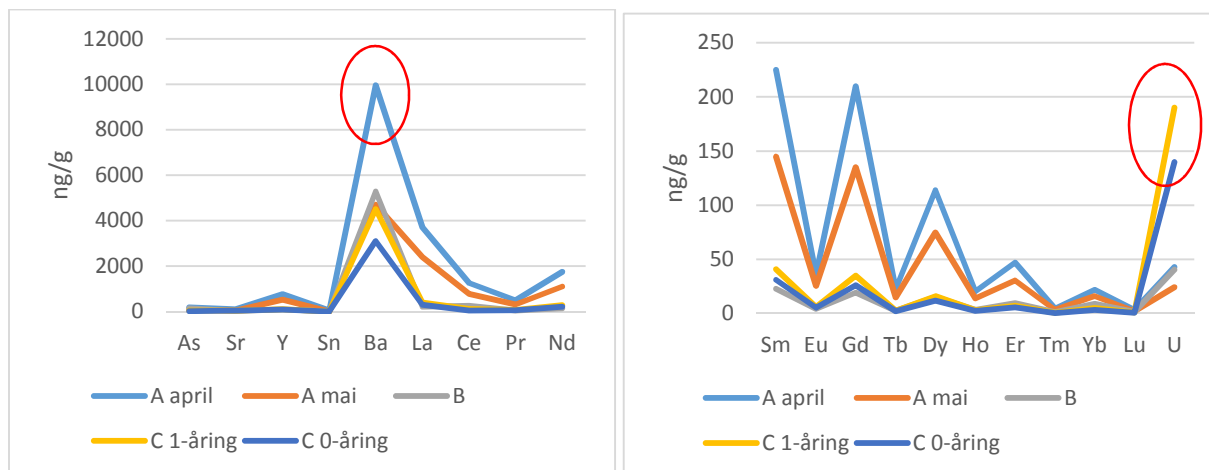
Element	Mengde	A april	A mai	B	C 1-åring	C 0-åring
As	ng/L	185,0 <sup>a</sup>	76,0 <sup>ab</sup>	142,5 <sup>ab</sup>	46,0 <sup>b</sup>	18,0 <sup>b</sup>
Sr	µg/L	103,0 <sup>a</sup>	40,5 <sup>b</sup>	10,1 <sup>c</sup>	51,0 <sup>b</sup>	44,0 <sup>b</sup>
Y	ng/L	765,0 <sup>a</sup>	520,0 <sup>b</sup>	101,5 <sup>c</sup>	100,0 <sup>c</sup>	84,0 <sup>c</sup>
Sn	ng/L	42,0	4,9	8,4	4,3	n.d.
Ba	ng/L	9950 <sup>a</sup>	4700 <sup>b</sup>	5275 <sup>b</sup>	4500 <sup>b</sup>	3100 <sup>b</sup>
La	ng/L	3700 <sup>a</sup>	2400 <sup>b</sup>	210,0 <sup>c</sup>	400,0 <sup>c</sup>	300,0 <sup>c</sup>
Ce	ng/L	1250 <sup>a</sup>	780,0 <sup>b</sup>	257,5 <sup>c</sup>	110,0 <sup>c</sup>	38,0 <sup>c</sup>
Pr	ng/L	495,0 <sup>a</sup>	315,0 <sup>b</sup>	41,0 <sup>c</sup>	74,0 <sup>c</sup>	53,0 <sup>c</sup>
Nd	ng/L	1750 <sup>a</sup>	1100 <sup>b</sup>	147,5 <sup>c</sup>	290,0 <sup>c</sup>	210,0 <sup>c</sup>
Sm	ng/L	225,0 <sup>a</sup>	145,0 <sup>b</sup>	23,0 <sup>c</sup>	41,0 <sup>c</sup>	31,0 <sup>c</sup>
Eu	ng/L	36,0 <sup>a</sup>	25,5 <sup>b</sup>	4,4 <sup>c</sup>	6,1 <sup>c</sup>	5,4 <sup>c</sup>
Gd	ng/L	210,0 <sup>a</sup>	135,0 <sup>b</sup>	19,3 <sup>c</sup>	35,0 <sup>c</sup>	26,0 <sup>c</sup>
Tb	ng/L	22,5 <sup>a</sup>	15,0 <sup>b</sup>	2,5 <sup>c</sup>	2,9 <sup>c</sup>	2,3 <sup>c</sup>
Dy	ng/L	114,0 <sup>a</sup>	75,0 <sup>b</sup>	15,3 <sup>c</sup>	16,0 <sup>c</sup>	12,0 <sup>c</sup>
Ho	ng/L	20,5 <sup>a</sup>	14,0 <sup>b</sup>	3,3 <sup>c</sup>	3,2 <sup>c</sup>	2,4 <sup>c</sup>
Er	ng/L	47,0 <sup>a</sup>	30,5 <sup>b</sup>	9,5 <sup>c</sup>	7,3 <sup>c</sup>	5,8 <sup>c</sup>
Tm	ng/L	4,5 <sup>a</sup>	3,3 <sup>a</sup>	1,4 <sup>b</sup>	0,7 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>
Yb	ng/L	22,0 <sup>a</sup>	16,0 <sup>b</sup>	9,0 <sup>c</sup>	5,2 <sup>d</sup>	3,4 <sup>d</sup>
Lu	ng/L	3,4 <sup>a</sup>	2,2 <sup>b</sup>	1,5 <sup>bc</sup>	0,9 <sup>c</sup>	0,7 <sup>c</sup>
U	ng/L	43,0 <sup>b</sup>	24,5 <sup>b</sup>	40,5 <sup>b</sup>	190,0 <sup>a</sup>	140,0 <sup>a</sup>

n.d.: ikke detektert.

Uthevet: Sjeldne jordelementer

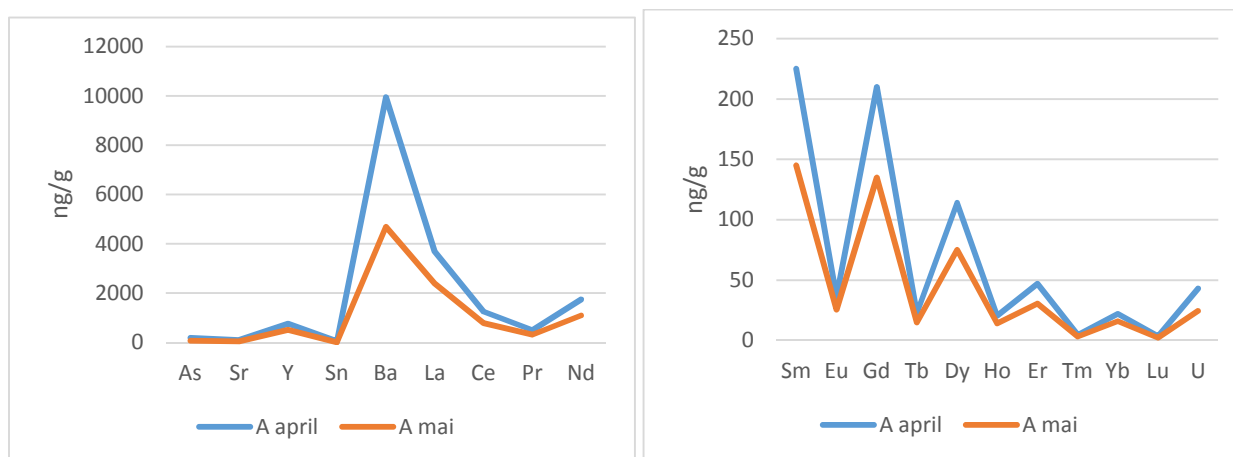
Som vist fant vi at ferskvannet fra de forskjellige anleggene inneholdt sjeldne jordelementer, men det er tydelig at det er svært varierende mengder, fra over tusen ng/L for Cerium (Ce) til mindre enn ett ng/L for Lutetium (Lu). Vi ser også at mengden varierer mellom de forskjellige lokalitetene, med generelt høyest konsentrasjon i lokalitet A. Et spesielt unntak er det høyere nivået av uran (U) i lokalitet C.

Hvis vi presenterer dette som figur (figur 1), kommer dette klart fram. Vi ser tydelig de relativt høyere nivåene for lokalitet A, og det høye Uran-nivået på lokalitet C er avmerket med rødt. I tillegg ser vi også at Barium- og Lantan-nivåene utmerker seg spesielt i lokalitet A i forhold til de andre.



**Figur 1. Innhold av elementer i ferskvann fra de forskjellige anleggene**

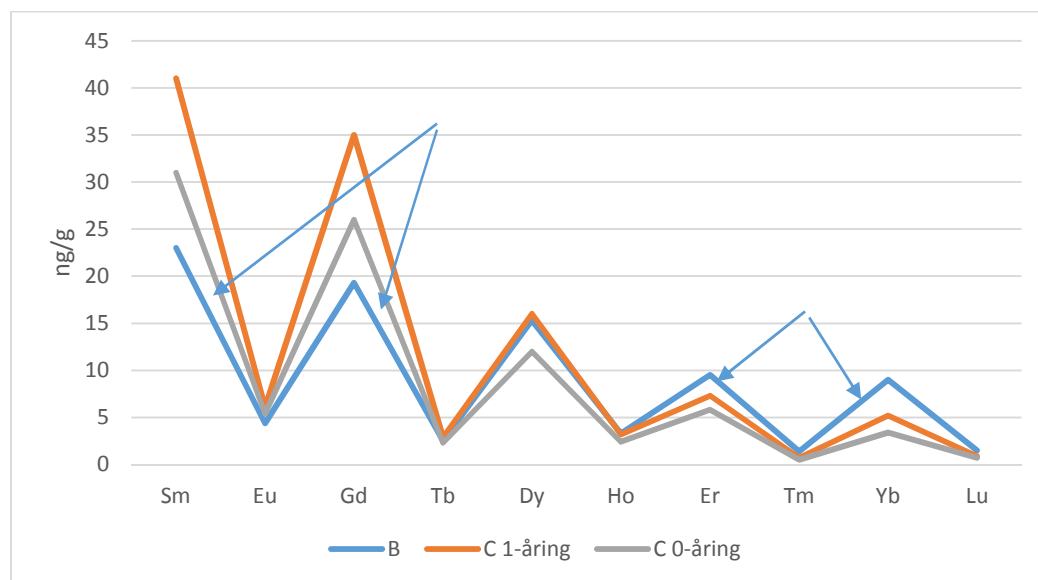
Ved å sammenligne kun de to seriene, april og mai, fra lokalitet A, så er imidlertid **spekteret** på disse svært like, det ser ut som om det bare er konsentrasjonen av elementene som er høyere i april enn i mai.



**Figur 2. Sammenligning av innhold av elementer i vann fra anlegg A i april og mai**



Dette gjelder også for de to seriene fra lokalitet C, se en del av elementene i neste figur (figur 3). Det som også er viktig å legge merke til i denne figuren, er at spekteret for lokalitet B, som er inkludert med **blå strek**, er forskjellig. For samarium (Sm) og gadoleium (Gd) ligger nivået under de andre, mens for erbium (Er) og yttrium (Yt) ligger nivået tydelig over.



**Figur 3. Sammenligning i innhold av elementer mellom anlegg B og C**

Disse resultatene viser derfor at konsentrasjonen av elementene kan variere både innen anlegg og mellom anlegg, men at spekteret **innen samme anlegg** ser ut til å være likt. Spekteret **mellom anlegg** er derimot forskjellig, noe som sannsynligvis avspeiler forskjeller i berggrunnen.

### Innhold av elementer i skjell fra smolt fra ferskvann

Det neste spørsmålet var hvordan innholdet av elementene var i skjell fra smolten i de samme anleggene.

I tabell 3 vises resultatene. Gjennom det utvalget vi har gjort sammenligner vi her smolt fra samme anlegg, men hentet ut til forskjellig tid (A), forskjellige typer smolt (C), og smolt fra tre forskjellige anlegg (A, B og C).

**Tabell 3. Innhold av elementer i skjell fra laks i ferskvann**

Element	Mengde*	A april	A mai	B	C 1-åring	C 0-åring
As	µg/g	2,17 <sup>a</sup>	2,20 <sup>a</sup>	1,40 <sup>c</sup>	1,91 <sup>ab</sup>	1,70 <sup>bc</sup>
Sr	mg/g	0,25 <sup>c</sup>	0,32 <sup>ab</sup>	0,35 <sup>a</sup>	0,13 <sup>e</sup>	0,19 <sup>d</sup>
Y	ng/g	15,88 <sup>b</sup>	28,07 <sup>a</sup>	5,78 <sup>c</sup>	9,07 <sup>bc</sup>	6,81 <sup>c</sup>
Sn	ng/g	5,01	3,39	4,81	4,13	n.d.
Ba	µg/g	19,67 <sup>b</sup>	26,59 <sup>a</sup>	26,15 <sup>a</sup>	1,82 <sup>c</sup>	1,43 <sup>c</sup>
La	ng/g	20,00 <sup>c</sup>	54,71 <sup>a</sup>	8,78 <sup>d</sup>	47,40 <sup>a</sup>	28,10 <sup>b</sup>
Ce	ng/g	18,47 <sup>b</sup>	39,81 <sup>a</sup>	13,56 <sup>bc</sup>	5,86 <sup>cd</sup>	3,01 <sup>d</sup>
Pr	ng/g	2,67 <sup>b</sup>	6,74 <sup>a</sup>	1,16 <sup>c</sup>	7,08 <sup>a</sup>	3,15 <sup>b</sup>
Nd	ng/g	9,96 <sup>c</sup>	23,18 <sup>a</sup>	4,06 <sup>d</sup>	18,90 <sup>b</sup>	11,59 <sup>c</sup>
Sm	ng/g	1,37 <sup>b</sup>	2,95 <sup>a</sup>	0,67 <sup>c</sup>	2,55 <sup>a</sup>	1,51 <sup>b</sup>
Eu	ng/g	n.d.	0,85	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	ng/g	1,22 <sup>cd</sup>	3,07 <sup>a</sup>	0,74 <sup>d</sup>	2,09 <sup>b</sup>	1,30 <sup>c</sup>
Tb	ng/g	0,18 <sup>bc</sup>	0,34 <sup>a</sup>	0,15 <sup>c</sup>	0,24 <sup>b</sup>	0,19 <sup>bc</sup>
Dy	ng/g	0,74 <sup>bc</sup>	1,53 <sup>a</sup>	0,50 <sup>c</sup>	1,00 <sup>b</sup>	0,57 <sup>c</sup>
Ho	ng/g	0,14 <sup>b</sup>	0,28 <sup>a</sup>	0,09 <sup>c</sup>	0,17 <sup>b</sup>	0,09 <sup>c</sup>
Er	ng/g	0,29 <sup>bc</sup>	0,55 <sup>a</sup>	0,24 <sup>c</sup>	0,36 <sup>b</sup>	0,22 <sup>c</sup>
Yb	ng/g	3,07 <sup>a</sup>	0,21 <sup>c</sup>	n.d.	2,80 <sup>b</sup>	n.d.
Lu	ng/g	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.
U	ng/g	43,53	47,49	40,10	39,30	38,70

n.d.: ikke detektert.

Uthevet: Sjeldne jordelementer

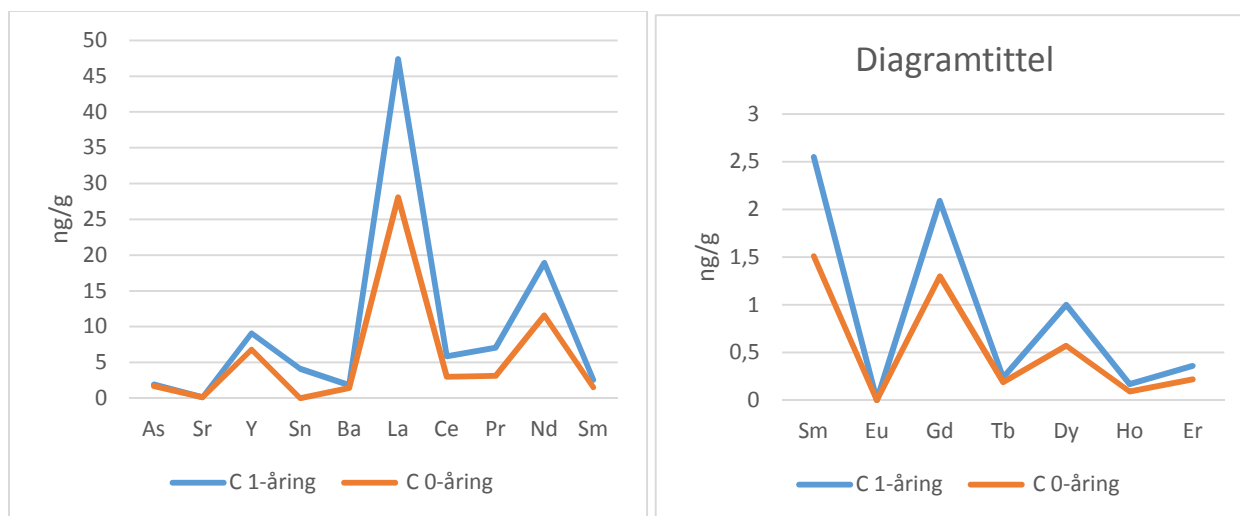
\* : Mengde pr g tørrstoff

Som forventet er innholdet av sjeldne jordelementer lave, alle i området nanogram ( $10^{-9}$ ) pr gram tørrvekt av skjell.

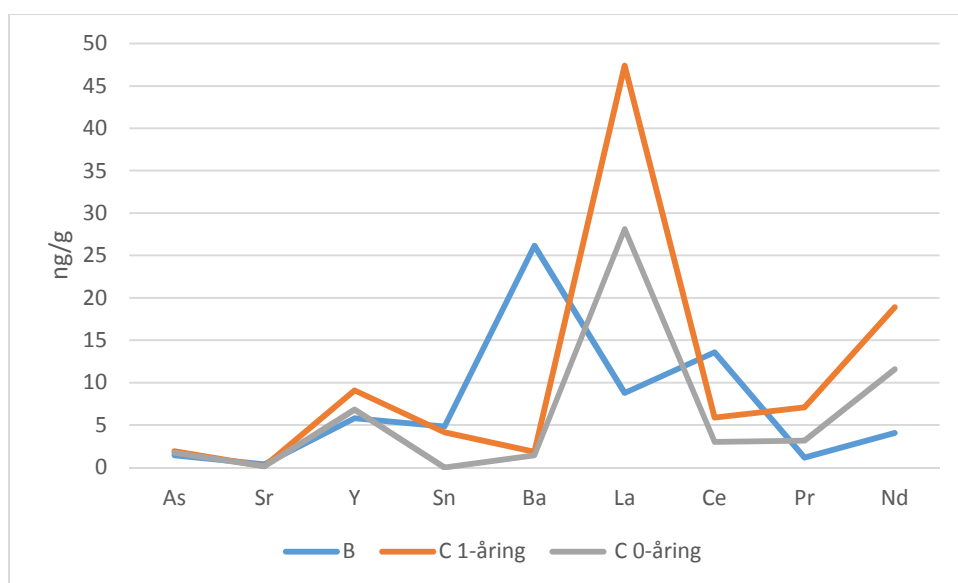
Av de sjeldne jordelementene (uthevet i tabellen) ble Pm og Tm ikke detektert, og Eu og Lu kun detektert i smolt fra anlegg A i mai.

Resultatene viser at innholdet av de analyserte elementene var forskjellig for de forskjellige gruppene av smolt. Det er tydelig store forskjeller mellom smolt fra de tre anleggene, men også forskjellige grupper av smolt innen anlegg er forskjellige. Dette gjelder for **mengden** av elementene i skjellene.

Men ved sammenligning av spekteret av de sjeldne jordelementene får vi derimot et litt annerledes bilde, se figur 4 og 5.



**Figur 4. Sammenligning av innhold av elementer i 1-årig og 0-årig smolt fra anlegg C**

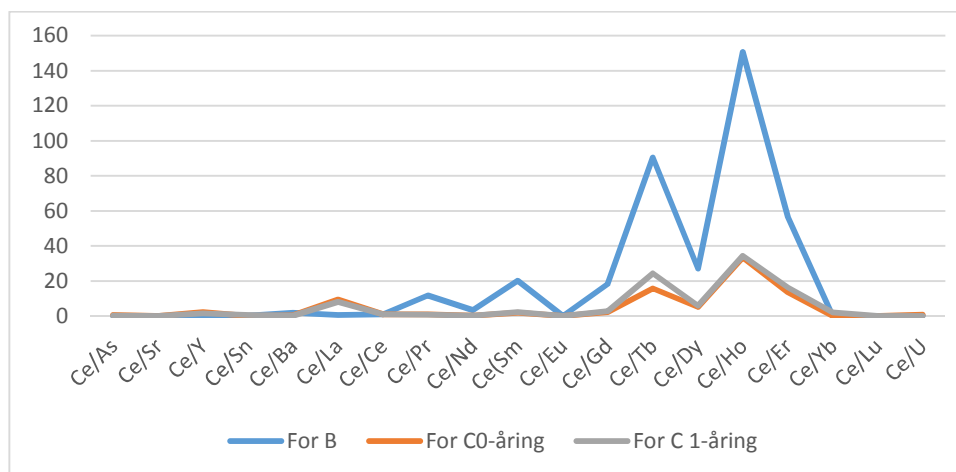


**Figur 5. Sammenligning av innhold av elementer fra to forskjellige anlegg**

Vi ser da at forskjellene **innen et anlegg** sannsynligvis kun er en endring i mengde og ikke i spekter. Mens når vi sammenligner det vi finner i skjell fra forskjellige lokaliteter, som illustrert i figur 5, ser vi i tydelig et annerledes spekter.

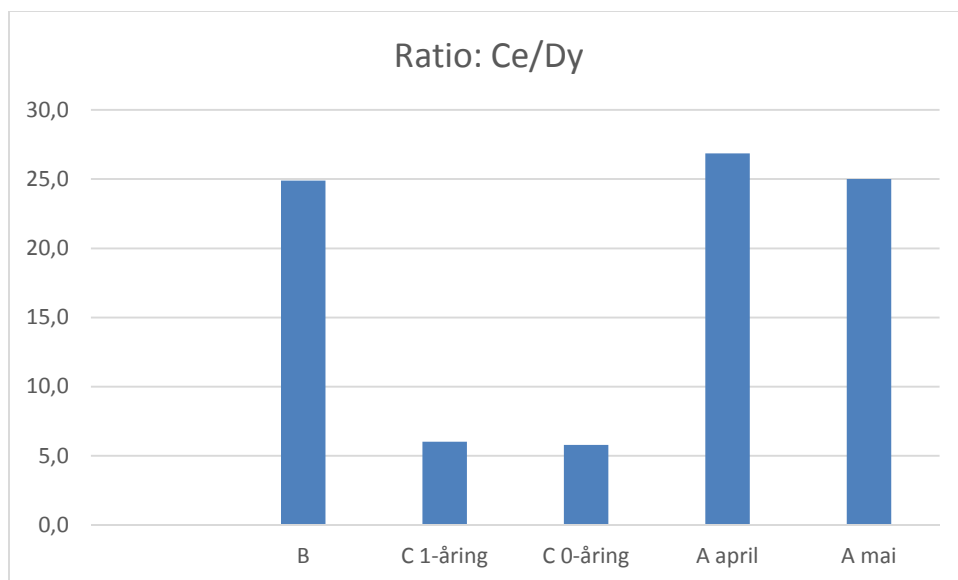
Derfor, i stedet for å vurdere forskjeller i konsentrasjon av elementene, fokuserer vi på «**fingerprinten**» gjennom å se på forholdet (også kalt **ratio**) mellom elementer. Et eksempel på slike utregninger er vist i tabell 3 på side 15.

Vi kan f.eks se på forholdet mellom Ce og de andre elementene i det samme spekteret. I figur 6 viser vi dette for smolt fra anlegg A og 1-åring og 0-åring fra anlegg C.



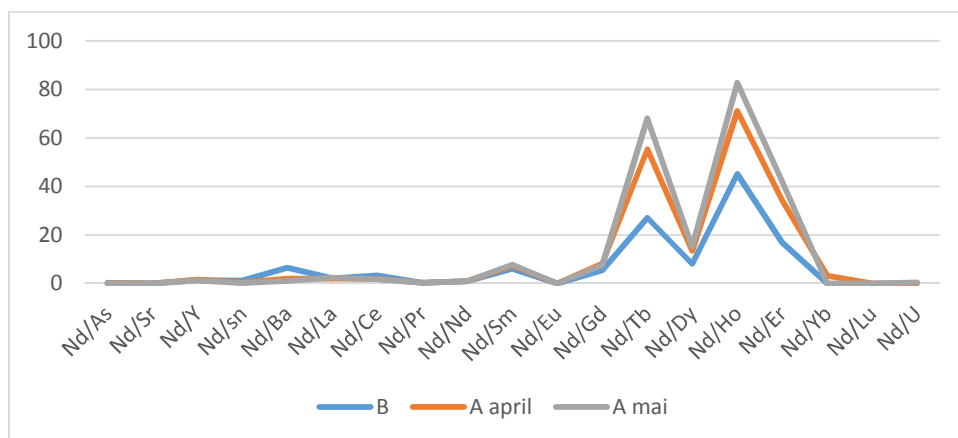
**Figur 6. Sammenligning av forholdet (ratio) mellom Ce og de andre elementene**

Som klart vist i figur 6 avviker skjell fra anlegg B (blå kurve) fra anlegg C (grå og orange), mens en sammenligning mellom B og A april og A mai ikke gav noen store forskjeller for Ce-ratioer. Dette er også illustrert i stolpediagram for forholdet Ce/Dy:



**Figur 7: Forskjellen i ratio Ce/Dy mellom anlegg**

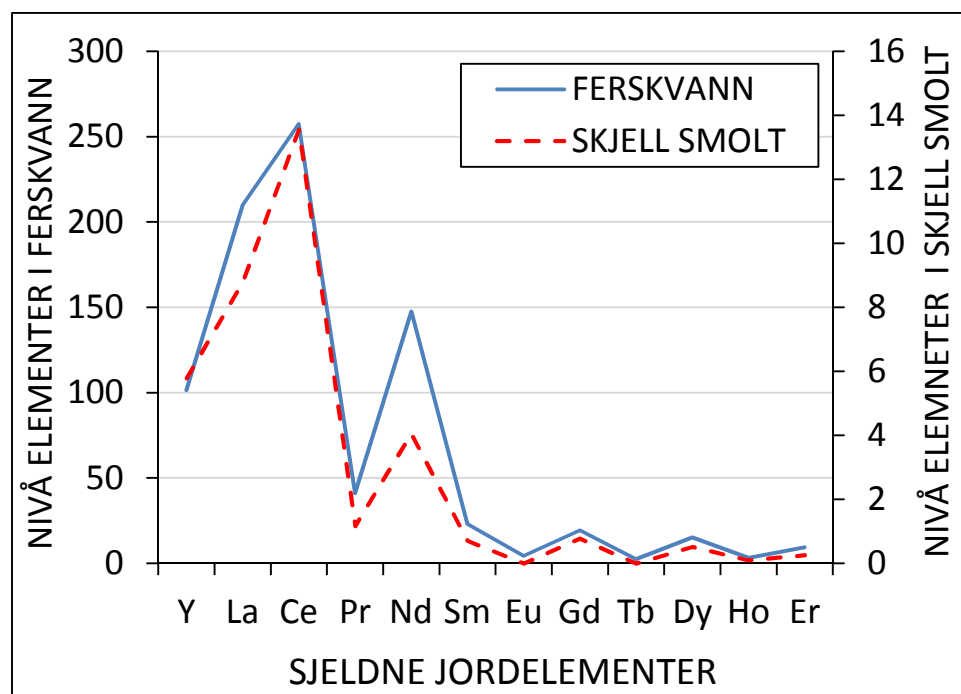
Men som vist i fig. 8 fant vi derimot flere forskjeller mellom B og A når vi f.eks. så på forholdene mellom Nd og de andre elementene. Så ved kun å se på de to ratioene Nd/Tb og Ce/Dy (av totalt over 100 forskjellige mulige ratioer) kan vi skille mellom smolt fra de forskjellige anleggene



**Figur 8. Sammenligning av forholdet mellom Nd og de andre elementene**

### Sammenligning av innhold av sjeldne jordelementer i vann og skjell.

Et spennende spørsmål blir så om de forskjeller vi har funnet i vann gjenspeiles i laksens skjell? Når det gjelder de sjeldne jordelementene kan dette se slik ut. Et eksempel er vist i figur 9 for spekteret i ferskvannet og i skjell hos anlegg B.



**Figur 9 Sammenligning av spekter av sjeldne jordelementer, vann/skjell.**

For de andre elementene (*ikke* sjeldne jordelementer) vi har analysert kan det imidlertid se ut til at det også er andre faktorer enn kun innholdet i vannet som bestemmer hva vi finner i skjellene.

Tabell 4. Eksempel på beregning av ratioer

Element	CC-åring																		
	As	Sr	Y	Sn	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	U
As	1,7	0,13	6,81	0	1,43	28,1	3,01	3,15	11,59	1,51	0	1,3	0,19	0,57	0,09	0,22	0	0	38,7
Sr	1,00	13,08	1,000																
Y	0,25	0,019	1,00																
Sn	0	0,00	0,000	0,00															
Ba	1,43	1,19	0,091	4,76	0,00														
La	28,1	0,06	0,005	0,24	0,00	1,00													
Ce	3,01	0,56	0,043	2,26	0,00	0,48	1,00												
Pr	3,15	0,54	0,041	2,16	0,00	0,45	0,96	1,00											
Nd	11,59	0,15	0,011	0,59	0,00	0,12	0,26	0,27	1,00										
Sm	1,51	1,13	0,086	4,51	0,00	0,95	1,99	2,09	7,68	1,00									
Eu	0	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000								
Gd	1,3	1,31	0,100	5,24	0,00	1,10	2,32	2,42	8,92	1,16	0,000	1,00							
Tb	0,19	8,95	0,684	35,84	0,00	7,53	15,84	16,58	61,00	7,95	0,000	6,84	1,000						
Dy	0,57	2,98	0,228	11,95	0,00	2,51	5,28	5,53	20,33	2,65	0,000	2,28	0,333	1,00					
Ho	0,09	18,89	1,444	75,67	0,00	15,89	33,44	35,00	128,78	16,78	0,000	14,44	2,111	6,33	1,000				
Er	0,22	7,73	0,591	30,95	0,00	6,50	13,68	14,32	52,68	6,86	0,000	5,91	0,864	2,59	0,409	1,000			
Yb	0	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,000	0,000		
Lu	0	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
U	38,7	0,04	0,003	0,18	0,00	0,04	0,08	0,081	0,299	0,039	0,000	0,0336	0,0049	0,0147	0,0023	0,0057	0,0000	0,0000	1,00

## Analyser av sjøvann

Hva så med sjøvann fra de forskjellige sjøanleggene?

**Tabell 5 Analyser av elementer i sjøvann**

Element	Mengde	A april	A mai	B	C 1-åring	C 0-åring
As	ng/L	1249	1183	1275	1400	1300
Sr	µg/L	5313	5500	5850	6100	5500
Ba	ng/L	3788 <sup>b</sup>	3717 <sup>b</sup>	5400 <sup>a</sup>	5500 <sup>a</sup>	4900 <sup>a</sup>
La	ng/L	40,8 <sup>a</sup>	44,8 <sup>a</sup>	38,3	29,0 <sup>b</sup>	28,0 <sup>b</sup>
Ce	ng/L	45,9 <sup>a</sup>	48,0 <sup>a</sup>	40,0 <sup>a</sup>	29,0 <sup>b</sup>	27,0 <sup>b</sup>
U	ng/L	2325	2433	2400	2600	2200

n.d.: ikke detektert.

Uthevet: Sjeldne jordelementer

Her var de fleste sjeldne jordelementene under deteksjonsgrensen, kun La og Ce ble det funnet noe av. Det var også små forskjeller i de elementene vi her fant mellom vann fra de enkelte anleggene. Innholdet av barium (Ba) var noe lavere i de to lokalitetene som smolt fra anlegg A ble sendt til («A april» og «A mai»), mens nivået av lantan (La) og cerium (Ce) var noe lavere i de sjøvann smolt fra anlegg C ble overført til. Vi ser også tydelig det mye høyere innhold av Sr og U i sjøvann enn i ferskvann, og som gav tydelig merking av skjellene etter 8 uker i sjø.

### *Innhold av elementer i smolten etter 8 uker i sjøvann*

Smolt fra alle anleggene ble satt i sjøvann, og skjell fra disse ble analysert etter 8 uker. Resultatene er vist i tabell 4.

**Tabell 6. Innhold av elementer i skjell fra laks fra sjøvann**

Element	Mengde*	A april	A mai	B	C 1-åring	C 0-åring
As	µg/g	1,27 <sup>bc</sup>	1,31 <sup>b</sup>	1,07 <sup>c</sup>	2,14 <sup>a</sup>	1,11 <sup>bc</sup>
Sr	mg/g	0,36 <sup>b</sup>	0,45 <sup>a</sup>	0,45 <sup>a</sup>	0,33 <sup>bc</sup>	0,31 <sup>c</sup>
Y	ng/g	4,92 <sup>ab</sup>	6,68 <sup>a</sup>	3,41 <sup>b</sup>	6,91 <sup>a</sup>	3,16 <sup>b</sup>
Sn	ng/g	2,71 <sup>b</sup>	5,19 <sup>b</sup>	19,39 <sup>a</sup>	3,20 <sup>b</sup>	2,86 <sup>b</sup>
Ba	µg/g	9,35 <sup>b</sup>	13,04 <sup>a</sup>	15,40 <sup>a</sup>	1,01 <sup>c</sup>	0,76 <sup>c</sup>
La	ng/g	11,08 <sup>c</sup>	18,05 <sup>b</sup>	3,76 <sup>d</sup>	26,50 <sup>a</sup>	12,98 <sup>bc</sup>
Ce	ng/g	8,33 <sup>b</sup>	13,38 <sup>a</sup>	3,53 <sup>bc</sup>	3,77 <sup>bc</sup>	1,20 <sup>c</sup>
Pr	ng/g	1,47 <sup>c</sup>	2,31 <sup>b</sup>	0,54 <sup>d</sup>	3,00 <sup>a</sup>	1,49 <sup>c</sup>
Nd	ng/g	5,39 <sup>c</sup>	8,48 <sup>b</sup>	2,11 <sup>d</sup>	11,11 <sup>a</sup>	5,55 <sup>c</sup>



Sm	ng/g	0,85 <sup>bc</sup>	1,15 <sup>b</sup>	0,56 <sup>c</sup>	1,67 <sup>a</sup>	0,79 <sup>bc</sup>
Eu	ng/g	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd	ng/g	0,99 <sup>bc</sup>	1,22 <sup>ab</sup>	0,68 <sup>c</sup>	1,49 <sup>a</sup>	0,85 <sup>bc</sup>
Tb	ng/g	0,17 <sup>b</sup>	0,17 <sup>b</sup>	n.d.	0,22 <sup>a</sup>	0,15 <sup>b</sup>
Dy	ng/g	0,45 <sup>bc</sup>	0,60 <sup>ab</sup>	0,38 <sup>c</sup>	0,66 <sup>a</sup>	0,35 <sup>c</sup>
Ho	ng/g	0,09 <sup>abc</sup>	0,10 <sup>ab</sup>	0,08 <sup>bc</sup>	0,11 <sup>a</sup>	0,07 <sup>c</sup>
Er	ng/g	0,19 <sup>b</sup>	0,23 <sup>b</sup>	0,20 <sup>b</sup>	0,30 <sup>a</sup>	0,19 <sup>b</sup>
Yb	ng/g	n.d.	1,75	n.d.	n.d.	n.d.
Lu	ng/g	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	ng/g	89,0 <sup>ab</sup>	106,6 <sup>a</sup>	108,7 <sup>a</sup>	74,8 <sup>b</sup>	48,5 <sup>c</sup>

n.d.: ikke detektert.

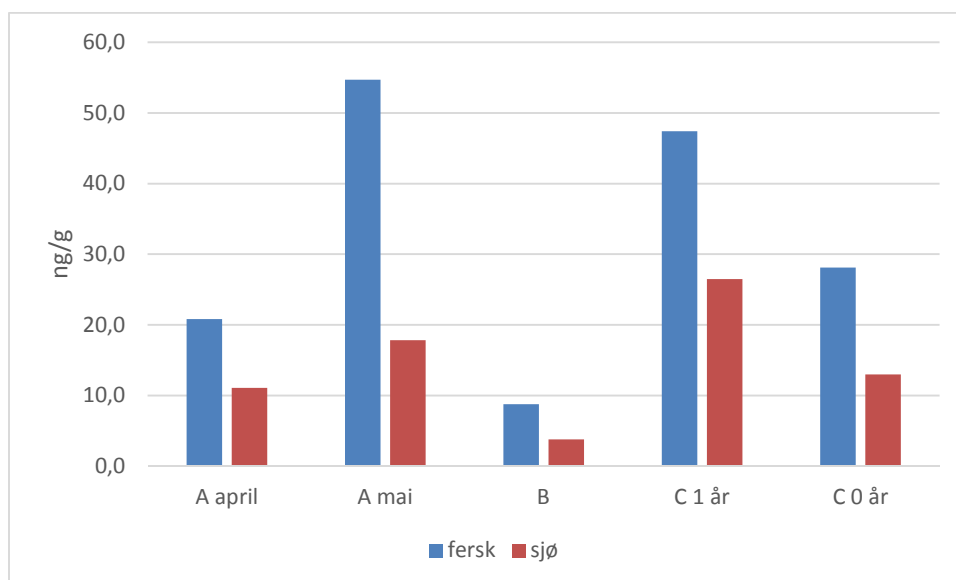
Uthevet: Sjeldne jordelementer

\* : Mengde pr g tørrstoff

Igjen ser vi at det er forskjeller i innhold av sjeldne jordelementer mellom smoltgruppene etter 8 uker i sjøen, også gruppene som opprinnelig kom fra samme anlegg, men som har gått i forskjellige sjøanlegg (A april og A mai) er forskjellige.

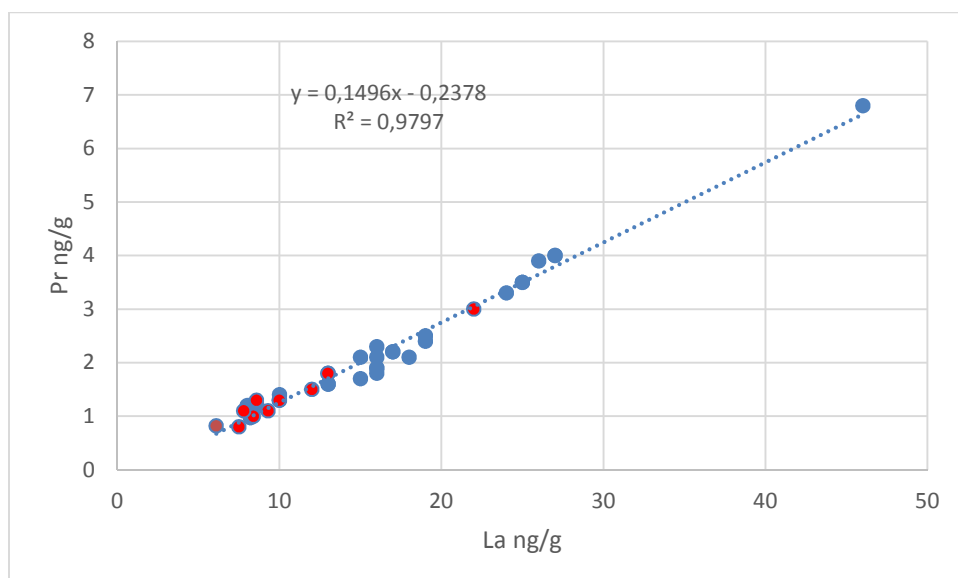
Det er tydelig at for de fleste elementene har innholdet sunket sammenlignet med det vi så på smolten før den ble satt ut i sjø. Dette hadde vi forventet, da vi tidligere har sett dette på et sett av smolt, men de er likevel viktig å verifisere at dette gjelder generelt. **Dette viser at de sjeldne jord-elementene bygges inn i skjellene i ferskvannsperioden, og at innholdet så fortynnes når skjellene fortsetter å vokse i sjøen.**

Dette er illustrert for Lantan (La) i figur 10.



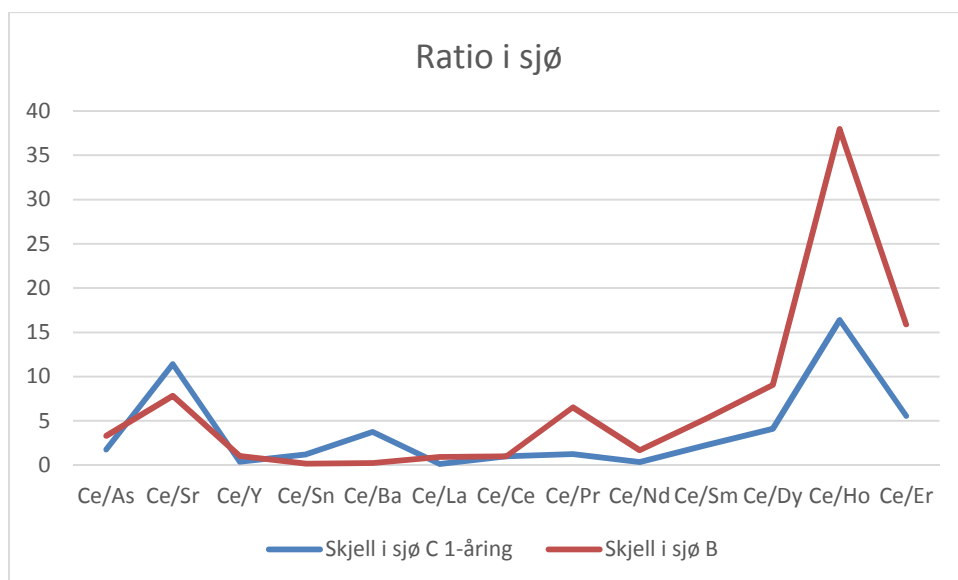
Figur 10. Illustrasjon av nedgang i Lantan i skjell etter 8 uker i sjø

At forholdene mellom elementene likevel holder seg er illustrert i figur 11. Denne viser forholdet mellom Pr og La for enkeltindivider i ferskvann (Blå) og etter 8 uker i sjø (Røde)



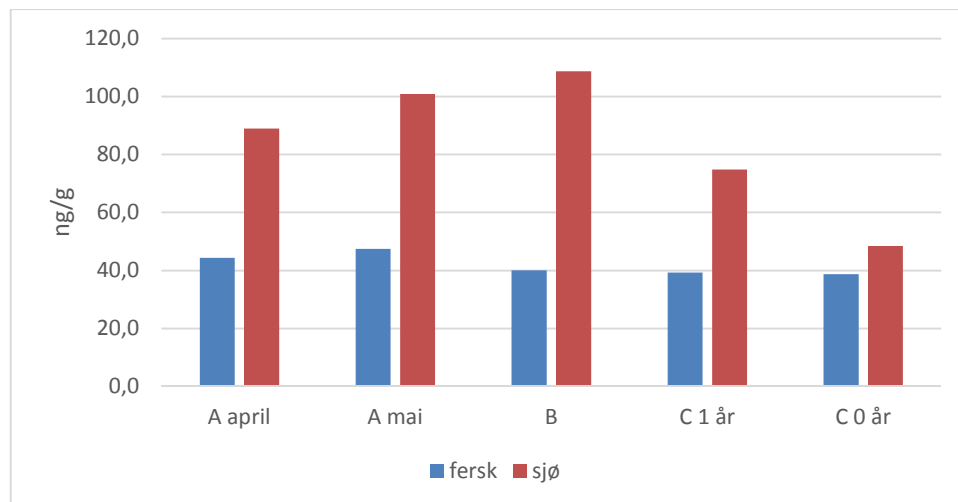
**Figur 11. Forhold mellom Pr og La i skjell både i sjø (røde) og ferskvann (blå)**

**Så fremdeles kan vi sammenligne ratioer, selv etter fortykning pga at skjellene vokser!** Dette er demonstrert i figur 12 for ratioene mellom Ce og de andre elementene for skjell fra anlegg C (Blå) og anlegg B (Rød).



**Figur 12. Sammenligning av forholdet (ratio) mellom Ce og de andre elementene i skjell fra smolt etter 8 uker i sjø.**

Mes det var en fortynning av de sjeldne jordelementene etter utsett i sjø var det to av de elementene som ble inkludert i analysen (ikke sjeldne jordelementer) som økte i innhold i sjøen, Sr og U (fig. 12).



**Figur 12. Illustrasjon av økning i Uran etter 8 uker i sjø**

Dette skyldes det høyere innhold av disse to elementene i sjøvann, som vist i tabell 6. Men her var innholdet av uran i sjøvannet likt mellom de forskjellige anleggene, slik at det er usikkert om denne merkingen vil karakterisere de forskjellige sjøanleggene.

## Diskusjon

Mange studier har sett på forekomst av sjeldne jordelementer i berggrunnen, og man ser at forekomsten av disse elementene følger Oddo-Harkins regel som sier at elementer med et like antall atomnummer forekommer i høyere mengde enn deres naboer med odde atomnummer (Dubinin, A.V., 2004). Dette er også tydelig å se i våre vann- og skjellanalyser, med et karakteristisk sikk-sakk-spekter over det relative innholdet av de forskjellige elementene. Dette må kunne tas som en sterk indikasjon på at innhold i skjell avhenger av innhold i vann, som igjen avhenger av innholdet i berggrunnen.

Det finnes noen publikasjoner om forsøk på merking av fisk i likhet med det vi tidligere har publisert (Nanclares et al, 2014), mens data om det naturlige innholdet av sjeldne jordelementer i fisk, og spesielt i laks er ikke lett å finne. I en nylig publisert artikkel (Mayfield, D.B. and Fairbrother, A., 2015) er det for noen fiskearter (ferskvann) beskrevet totalt innhold i helkropp og filet og rest etter filetering, men ikke skjell. De finner lave nivåer i filet og høyest i rest, noe som passer med at sjeldne jordelementer har kjemiske egenskaper som ligner på kalsium (Ca), og derfor regnes som beinsøkende, og vil forkomme særlig i bein og skjell. De finner som oss høyest innhold av Y, La, Ce og Nd, og har ikke kunnet detektere Tm og Lu.

Som vist gjennom våre resultater varierer innholdet av de enkelte elementer i skjell signifikant både hos smolt innen anlegg, og mellom anlegg. Resultatene viser imidlertid at **spektrene** innen anlegg er svært like, mens de er forskjellig for smolt fra andre anlegg. Dette fremkommer tydelig gjennom beregning av ratioene («**fingerprinten**») mellom de forskjellige elementene. Dette er den viktigste informasjonen vi har kunnet hente ut fra dette tilleggs-studiet, da de viser at vi gjennom dette kan skille smolt som kommer fra forskjellige oppdrettsanlegg, også etter lengre tid i sjøvann.

I tillegg har vi vist en nær sammenheng mellom spekter av sjeldne jordelementer i skjell og ferskvann innen de enkelte anlegg, noe som indikerer at de spesifikke merkingen av smolten i de enkelte anlegg avspeiler berggrunnen i området.

I sjøvann fant vi, for sjeldne jordelementer, kun detekterbare nivåer for La og Ce. Dette forklarer den fortynningen av innholdet som vi ser i laksen etter overgang til sjøvann, men sikrer også derfor at det karakteristiske spekteret fra smoltanlegget forblir det samme også i fisken etter sjø-utsett.

En karakteristisk merking av laksen i sjø gjennom innbygging av de elementer vi analyserte i dette prosjektet synes imidlertid mindre sannsynlig, da sjøvannet ikke viste store forskjeller av As, Sr, Ba og U mellom anlegg. Men når vi ser på graden av inkorporering av f.eks. Sn, så er den 4-5 ganger høyere i anlegg B enn i de andre sjøanleggene, og inkorporeringen av uran (U) så også ut til å være forskjellig. Videre studier av laks fra forskjellige sjøanlegg kan derfor muligens avsløre interessante forskjeller i innhold av elementer også relatert til spesielle forhold i de enkelte sjøanlegg.

Min konklusjon etter dette begrensede, men interessante prosjektet, er at hvert enkelt smoltanlegg burde få beskrevet sitt eget «fingerprint» (med mer enn 100 forskjellige ratioer) gjennom analyse av litt skjell fra noen få smolt. Enkelt og ikke veldig kostbart, og en mulig stor nytteverdi for de sjøanlegg smolten går til, med tanke på diskusjoner rundt rømt oppdrettslaks!

### Referanser

Arslan, Z. and Paulson, A.J. (2003). "Solid phase extraction for analysis of biogenic carbonates by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS): an investigation of rare earth element signatures in otolith microchemistry" *Anal. Chim. Acta* 476, 1, 1-13.

Dubinin, A.V. (2004) "Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean" *Lithology and Mineral Resources*, 39, 289-307.

Nanclares, M.P., Dessen, J.-E., Rørvik, K.-A., Thomassen, Y. and Thomassen, M.S. (2014) "Feasibility of using rare earth elements (REEs) to mark and identify escaped farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Aquaculture Research*, 1-14.