

Elintarvikeviraston julkaisuja 3/2004

**Kotimaisen järvi- ja merikalan
raskasmetallipitoisuudet**

EU-KALAT



E-R. Venäläinen



A. Hallikainen



R. Parmanne
P. J. Vuorinen

Helsinki 2004

Kuvailulehti

Julkaisija	Elintarvikevirasto	Julkaisu-aika	Helmikuu /2004
Tekijä(t)	E-R. Venäläinen, A. Hallikainen, R. Parmanne, P.J. Vuorinen		
Julkaisun nimi	Kotimaisen järvi- ja merikalan raskasmetallipitoisuudet		
Tiivistelmä	<p>EU-kalat projekti toteutettiin, koska haluttiin saada tietoa kotimaisen kalan sisältämistä ympäristömyrkkypitoisuuksista. Tietoa päätettiin hankkia sekä Itämeren kalan että sisävesikalojen tärkeimmistä ympäristömyrkyistä: raskasmetalleista, joiden sääntelyä EU:ssa oli tarve tarkistaa sekä dioksiineista, joille oli asetettu EU:ssa enimmäispitoisuusraja, PCB-yhdisteistä joiden sääntelyä EU:ssa osattiin odottaa, bromatuista difenyyliettereistä, joiden tiedettiin kertyvän kalaan (muut kuin raskasmetallit julkaistaan erillisenä julkaisuna).</p> <p>Suomen oli täytettävä myös ne edellytykset, jotka EU oli asettanut antaessaan Suomelle ja Ruotsille erityiskohtelun dioksiineja koskevassa lainsäädännössä. Tällöin päätettiin tutkia myös raskasmetallit kaloista, joiden näytteenotto hoitui yhtä aikaa dioksiinitutkimusnäytteiden kanssa. Samalla saatiin kokonaiskuva kotimaisen kalan sisältämistä epäpuhtauksista ja niiden mahdollisista seurauksista kalastajille ja kalanjalostusteollisuudelle.</p> <p>Tutkimuksesta ilmeni, että raskasmetallipitoisuudet kaikissa tutkituissa kaloissa ovat vähäisiä ja selvästi EU:n asettamien raja-arvoja pienempiä.</p> <p>Silakkaan näyttäisi kerääntyvän kadmiumia, elohopeaa ja arseenia, mutta pitoisuudet ovat kuitenkin pieniä. Silakan elohopea- ja arseenipitoisuudet korreloivat iän ja koon suhteen.</p> <p>Hauen elohopeapitoisuudet olivat muita kaloja suuremmat, mutta myös ne jäivät alle 0,5mg/kg. Ainoastaan yksi haukinäyte ylitti EU:n enimmäispitoisuusrajan 1mg/kg.</p> <p>Lyijypitoisuudet olivat lähellä määrittämissä rajoja (0,01mg/kg) kaikkien kalalajien kohdalla.</p> <p>Tutkimuksen perustella järvikalajien arseenipitoisuudet ovat erittäin pieniä verrattuna merialueen kaloihin. Kansainvälisessä vertailussa korkeimmat merikalajien arseenipitoisuudet, eli noin 1mg/kg, ovat myös alhaisia.</p>		
Asiasanat	Järvikala, merikala, elohopea Hg, arseeni As, lyijy Pb, kadmium Cd		
Julkaisusarjan nimi ja numero	Elintarvikeviraston julkaisuja 3/2004		
Julkaisun teema			
	ISSN (nid.)	1458-168X	ISBN (nid.) 951-732-208-9
	ISSN (pdf)	1459-0212	ISBN (pdf) 951-732-209-7
	Sivuja	25 + liitt.	Kieli Suomi
	Luottamuksellisuus	Julkinen	
Julkaisun myynti / jakaja	Elintarvikevirasto, puh. (09) 3931 530, 3931 526, fax (09) 3931 592 info@elintarvikevirasto.fi, www.elintarvikevirasto.fi		
Julkaisun kustantaja	Elintarvikevirasto		
Painopaikka ja -aika	Edita Express, Pasila, Helsinki 2004		
Muut tiedot			

Presentationsblad

Utgivare	Livsmedelsverket	Utgivningsdatum	Februari/2004	
Författare	E-R. Venäläinen, A. Hallikainen, R. Parmanne, P.J. Vuorinen			
Publikationens titel	Halterna av tungmetaller i inhemsk insjö- och havsfisk			
Sammandrag	<p>Projektet EU-fisk genomfördes på grund av att man ville få information om halterna av miljögifter i inhemsk fisk. Man beslöt skaffa information om de viktigaste miljögifterna i såväl Östersjöfisk som insjöfisk: om tungmetaller, som EU hade behov av att revidera regleringen om, om dioxiner, för vilka EU uppställt en gräns för den tillåtna maximala halten, om PCB-föreningar, om vilka man visste att EU kommer att införa regleringar, om bromerade difenyletrar, om vilka man visste att de ackumuleras i fisk (alla andra än tungmetallerna publiceras i en separat publikation).</p> <p>Finland måste också uppfylla de förutsättningar som EU uppställt då man gav Finland och Sverige särbehandling i fråga om lagstiftningen om dioxiner. Man beslöt då också analysera halterna tungmetaller i fisken, eftersom tungmetallproverna kunde tas på samma gång som dioxinanalysproverna. Samtidigt fick man en helhetsbild av föroreningarna som fisk innehåller och av de konsekvenser som föroreningar i inhemsk fisk eventuellt medför fiskare och fiskförädlingsindustrin.</p> <p>Av undersökningen framgick att halterna tungmetaller i all analyserad fisk är små och klart mindre än de gränsvärden som EU fastställt.</p> <p>Det verkar som om kadmium, kvicksilver och arsen ackumuleras i strömming, men halterna är dock små. Kvicksilver- och arsenhalterna i strömming korrelerar med åldern och storleken.</p> <p>I gädda var kvicksilverhalterna större än i annan fisk, men också de halterna var mindre än 0,5 mg/kg. Ett enda gäddprov översteg den av EU fastställda tillåtna maximala halten 1 mg/kg.</p> <p>Blyhalterna låg nära bestämningsgränsen (0,01 mg/kg) för alla fiskarters del.</p> <p>Undersökningen visar att arsenhalterna i insjöfisk är mycket små i jämförelse med halterna i fisk från havsområden. I internationell jämförelse är de högsta arsenhalterna, dvs. cirka 1 mg/kg, låga även i havsfisk.</p>			
Nyckelord	insjöfisk, havsfisk, kvicksilver Hg, arsen As, bly Pb, kadmium Cd			
Publikationsseriens namn och nummer:	Livsmedelsverkets publikationer 3/2004			
Publikationens tema				
	ISSN (nid.)	1458-168X	ISBN (nid.)	951-732-208-9
	ISSN (pdf)	1459-0212	ISBN (pdf)	951-732-209-7
	Antal sidor	25 + bil.	Språk	finska
	Offentlighet	Offentlig handling		
Beställningar	Livsmedelsverket, tel. (09) 3931 530, 3931 526, fax (09) 3931 592 info@elintarvikevirasto.fi, www.elintarvikevirasto.fi			
Förläggare	Livsmedelsverket			
Tryckeri	Edita Express, Böle, Helsingfors 2004			
Övriga uppgifter				

Description

Publisher	National Food Agency of Finland	Publication date	February/2004
Authors	E-R. Venäläinen, A. Hallikainen, R. Parmanne, P.J. Vuorinen		
Title	Heavy metal contents in Finnish sea and fresh water fish		
Abstract	<p>The EU-Fish project was carried out to obtain information about the contents of environmental contaminants in Finnish fish. It was decided to focus the studies on the most important environmental toxins found in both Baltic fish and fresh water fish: on heavy metals for which there was a need to adjust EU regulations, as well as on dioxins for which EU had set a maximum level, on PCB compounds for which EU is expected to enforce regulation, and on bromated diphenyl ethers which are known to accumulate in fish (data for toxins other than heavy metals will be published separately).</p> <p>In addition, Finland was obliged to meet the requirements set by EU when granting Finland and Sweden special authorisation in the legislation on dioxins. It was decided to expand the studies to cover also heavy metals in fish, as the sampling procedure could be done at the same time with the sampling for dioxins. This would give a whole picture the contaminants in domestic fish and of their potential consequences for fishermen and the fish processing industry.</p> <p>The study showed low levels of heavy metals in all the fish included in the investigation, fell clearly under the maximum limits set by EU.</p> <p>Baltic herring appears to accumulate cadmium, mercury and arsenic, but only in low levels. The contents of mercury and arsenic in Baltic herring correlate with the age and size of the fish.</p> <p>Pike shows higher levels of mercury than other species, but not was not found to exceed 0.5 mg/kg. Only one pike sample exceeded the 1 mg/kg limit set by EU.</p> <p>Lead levels were close to the limit of quantification (0.01 mg/kg) in all fish species.</p> <p>According to the study, arsenic levels in fresh water fish are extremely low in comparison with fish caught in sea areas. In international comparison the highest arsenic contents of also sea water fish are low, approximately 1 mg/kg.</p>		
Key words	fresh water fish, sea water fish, mercury Hg, arsenic As, lead Pb, cadmium Cd		
Name and number of publication	National Food Agency publications 3/2004		
Theme			
	ISSN (nid.)	1458-168X	ISBN (nid.) 951-732-208-9
	ISSN (pdf)	1459-0212	ISBN (pdf) 951-732-209-7
	Pages	25 + app.	Language Finnish
	Confidentiality	Public	
Distributor	National Food Agency, Tel. (09) 3931 530, 3931 526, Fax (09) 3931 592 info@nfa.fi, www.nfa.fi		
Publisher	National Food Agency		
Printed in	Edita Express, Pasila, Helsinki 2004		
Other information			

SISÄLLYSLUETTELO

JOHDANTO	9
TAUSTATIETOA RASKASMETALLEISTA	9
ENIMMÄISPITOISUUSRAJAT	10
NÄYTTEET	10
MENETELMÄT	12
Kalojen länmääritys	12
Esikäsittely.....	12
Pitoisuusmääritykset.....	12
Analyysituloksen laadunvarmistus	12
TULOSTEN KÄSITTELY	13
Lyijy ja kadmium	14
Elohopea	15
Arseeni	16
Alueellinen tarkastelu.....	18
JOHTOPÄÄTÖKSET	24
KIITOKSET	24
KIRJALLISUUS	25

JOHDANTO

Maa- ja metsätalousministeriön kala- ja riistaosaston ja EU:n rahoituksen avulla sekä osana Eläinlääkintä- ja elintarviketutkimuslaitoksen EELAn vuosittaista vierasaineohjelmaa EELA on osallistunut kotimaisen kalan ympäristömyrkkypitoisuuksien tutkimushankkeeseen. Hanketta koordinoi Elintarvikevirasto EVI ja mukana olivat EELAn lisäksi Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos RKTL (näytteiden keräys ja iänmääritys) ja Kansanterveyslaitos KTL (dioksiinimääritykset). EELAn kemian tutkimusyksikössä tutkittiin syksyn 2001 ja alkuvuoden 2003 välisenä aikana arseeni- elohopea-, kadmium- ja lyijypitoisuuksia yhteensä 138:sta sisävesi- ja merialueen kalanäytteestä.

Tutkimuksessa kartoitettiin kalastuksen ja kulutuksen kannalta tärkeimpien talouskalojen raskasmetallipitoisuuksia. Suomessa on suhteellisen vähän tietoa kalojen raskasmetallipitoisuuksista ja raskasmetallien kulkeutumisesta kaloihin lukuun ottamatta elohopeaa. Etenkin petokaloilla ravinto on raskasmetallien tärkein kulkeutumisreitti, muihin kaloihin raskasmetalleja kulkeutuu kalojen elinympäristöstä esim. sedimentistä.

TAUSTATIETOA RASKASMETALLEISTA

Raskasmetalleja pääsee ilmakehään ja vesistöön luonnossa tapahtuvista prosesseista sekä ihmisen toiminnan seurauksena mm. fossiilisten polttoaineiden poltosta, metallien tuotannosta sekä jätteiden poltosta. Päästöt ovat kuitenkin vähentyneet merkittävästi 1990-luvulla. Päästöjen väheneminen johtuu tehokkaampien erotinlaitteiden ja polttotekniikoiden käytöstä sekä parantuneesta prosessien hallinnasta (1).

Kadmium on myrkyllinen alkuaine, jota kerääntyy iän myötä munuaisiin, mutta myös maksaan. Kadmiumia pääsee ympäristöön metallien tuotanto- ja jalostusprosesseista. Pitoisuuksia nostavat myös liikenne ja kaukokulkeuma. Kadmiumia on epäpuhtautena lannoitteissa ja lietalannassa, josta se siirtyy maaperään ja edelleen vesistöihin.

Lyijy on kadmiumin tapaan elimistöön kerääntyvä haitallinen alkuaine. Lyijyä joutuu ravintoketjuun mm. metallisulatoista, akkuteollisuudesta sekä saastuneilta maa-alueilta.

Suurin elohopean lähde on maankuoressa tapahtuva luonnollinen emissio. Elohopeaa vapautuu rapautumis- ja huuhtoutumisprosesseissa päätyen lopulta vesistöihin. Elohopeaa pääsee ympäristöön ja ravintoketjuun myös teollisuudesta, jätteiden poltosta, fossiilisten polttoaineiden poltosta ja öljytuotteiden jalostuksesta (2).

Elohopealla on luonnossa useita esiintymismuotoja (metallinen elohopea, elohopeahöyry, epäorgaaniset yhdisteet ja orgaaniset yhdisteet), jotka poikkeavat toisistaan mm. myrkyllisyytensä suhteen. Orgaaninen elohopea on epäorgaanista elohopeaa myrkyllisempää. Elohopean kierrossa luonnossa on metyloitumisella, eli epäorgaanisen elohopean muuttumisella orgaaniseksi metyylielohopeaksi, suuri merkitys. Metyloitumista tapahtuu kaikkialla ympäristössä (maassa, ilmassa, vedessä), missä elohopeaa esiintyy yhdessä mikrobien kanssa. Orgaaninen elohopea kulkeutuu ja imeytyy kalaan huomattavasti tehokkaammin kuin epäorgaaninen, sillä ruoansulatuskanavassa metyylielohopean imeytyminen on lähes täydellistä. Orgaanisista yhdisteistä myrkyllisyytensä, biologisen aktiivisuutensa ja pysyvyytensä takia tärkeimpänä pidetään monometyylielohopeaa.

Kaloissa elohopea esiintyy lähes yksinomaan metyylielohopeana lihaskudoksessa, jossa se on sitoutuneena proteiinien rikkiyhdisteisiin (3).

Arseenia ja sen yhdisteitä esiintyy luonnossa yleisesti ja niitä joutuu ihmisen toiminnan tuloksena maaperään, ilmaan ja veteen. Arseenia joutuu ympäristöön metallisulattojen ja kivihiilivoimalaitosten sekä lasi- ja kemiallisen teollisuuden päästöistä.

Arvioitaessa arseenialtistumista on otettava huomioon erot arseeniyhdisteiden toksisuudessa ja metaboliassa. Epäorgaaniset yhdisteet ovat orgaanisia toksisempia ja arseniitit arsenaatteja toksisempia. Epäorgaaninen arseeni imeytyy nopeasti sekä hengityselimistä että mahasuolikanavasta ja metyloituu elimistössä osittain vähemmän myrkyllisiksi metyyliarseeniyhdisteiksi, jotka erittyvät yhdessä epäorgaanisen arseenin kanssa virtsaan.

Orgaaniset arseeniyhdisteet imeytyvät nopeasti ja poistuvat elimistöstä muuttumattomina. Merestä peräisin olevassa ravinnossa on yleensä runsaasti arseenia orgaanisina yhdisteinä. Eri tutkimusten mukaan 90 % kalan arseenista on orgaanisena arseenina.

Epäorgaaniset yhdisteet voivat metyloitua meren eliöissä ja ihmisen maksassa orgaanisiksi arseeniyhdisteiksi (4,5).

ENIMMÄISPITOISUUSRAJAT

EU:ssa on annettu enimmäispitoisuusrajat kalan elohopealle, lyijylle ja kadmiumille. Kaikille näille metalleille on EU:ssa kaksi raja-arvoa, toinen yleinen raja ja toinen suurempi raja-arvo tietyille pe- tokaloille tai muille kaloille, joille ei ole olemassa olevien tutkimusten perusteella ollut käytännössä mahdollisuutta asettaa pienempää raja-arvoa: Hg 0,5 ja 1 mg/kg, Pb 0,2 ja 0,4 mg/kg ja Cd 0,05 ja 0,1 mg/kg. Lyijyn ja kadmiumin pitoisuuksia on tarkistettu ja tarkistetaan parhaillaan. Nyt on tarve tarkistaa myös elohopean enimmäispitoisuudet, koska WHO/FAO:n alainen asiantuntijaelin JECFA on antanut uuden enimmäissaantisuosituksen, PTWI:n 1,6 mikrogrammaa/ruumiinpaino-kg/viikko, joka on puolet pienempi kuin aikaisemmin. Tieteellisen yhteistyön (SCOOP) puitteissa on Italian ja Ruotsin koordinoimana kerätty jäsenmaista kaikista edellä mainituista metalleista elintarvikkeiden pitoisuustietoja ja arvioitu saantia lainsäädännön pohjaksi.

Arseenille ei ole olemassa enimmäispitoisuusrajoja, mutta EU:n tieteellisessä yhteistyössä kerättiin tietoa myös arseenipitoisuuksista elintarvikkeissa määräystarpeen kartoittamiseksi (6).

NÄYTTEET

Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos RKTL vastasi näytteenotosta sekä kalojen pituus- ja iänmää- rityksistä. Kaloja kerättiin analysoitavaksi ammattikalastajien saaliista eri vuodenaikoina sekä sisä- vesi- että merialueilta. Sisävesikalanäytteet olivat Päijänteestä, Puruvedestä ja Oulujärvestä ja merialueen kalat olivat Etelä-Itämereltä, Suomenlahdelta, Saaristomereltä, Selkämereltä ja Perä- mereltä. Tutkittuja sisävesikalaloja olivat muikku, siika, made, kuha, ahven, hauki ja lahna. Merialu- eelta tutkittiin silakka, kuha, ahven, hauki, kampela, kilohaili, lohi, siika ja made.

Silakka on Suomen tärkein kalastuksen kohde ja siksi silakoita oli eniten ko. tutkimuksessa (tau- lukko1).

Raskasmetallit määritettiin yhdistetyistä eli puulatuista kalojen lihasnäytteistä. Kalat tutkittiin ilman nahkaa EELAn aikaisemman käytännön mukaisesti. Lisäksi tutkittiin seitsemän kalanäytettä (kaksi silakka-, yksi muikku- ja neljä haukinäytettä) nahan kanssa. Silakat, muikut ja kilohailit yhdistettiin EELAn kemian tutkimusyksikössä koon perusteella homogeeniseksi massaksi siten, että kymme- nen yksittäistä kalaa muodosti yhden näytteen. Muut kalalajit (lohi, siika, made, kuha, ahven, hau- ki, kampela ja lahna) yhdistettiin iän perusteella kolmen yksittäisen kalan puoleiksi tutkimussuun- nitelmassa sovitun ikäluokituksen mukaan.

Esimerkiksi silakat jaettiin viiteen pituusluokkaan (>21; 18,5-20,9; 17-18,4; 15-16,9 ja 12-14,9 cm); pienimmät silakat olivat noin 13 cm ja suurimmat lähes 30 cm. Kaikki tutkitut mateet olivat puolestaan kooltaan 40-50 cm. Nuorimmat kalat olivat 0-vuotiaita Puruveden muikkuja ja vanhin oli 21-vuotias lahna samoin Puruvedeltä.

Taulukko 1. Näytemäärät (puulien lukumäärä)

Kalalaji	Näytemäärä	Merialueet
Silakka	55	Etelä-Itämeri (3), Suomenlahti (18), Saaristomeri (10), Selkämeri (15), Perämeri (9)
Kuha	4	Suomenlahti (2), Saaristomeri (2)
Ahven	9	Suomenlahti (2), Saaristomeri (2), Selkämeri (2), Perämeri (3)
Hauki	6	Suomenlahti (2), Selkämeri (2), Perämeri (3)
Kampela	2	Suomenlahti
Kilohaili	6	Suomenlahti
Lohi	8	Etelä-Itämeri (2), Suomenlahti (2), Selkämeri (2), Perämeri (2)
Siika	3	Suomenlahti (2), Perämeri (1)
Made	3	Suomenlahti (1), Perämeri (1)
		Sisävedet
Muikku	7	Päijänne (1), Puruvesi (2), Oulujärvi (4)
Siika	5	Päijänne (1), Puruvesi (2), Oulujärvi (2)
Made	4	Päijänne (1), Puruvesi (1), Oulujärvi (2)
Kuha	6	Päijänne (2), Puruvesi (Enovesi) (2), Oulujärvi (2)
Ahven	8	Päijänne (2), Puruvesi (4), Oulujärvi (2)
Hauki	6	Päijänne (2), Puruvesi (Enonkoski) (2), Oulujärvi (2)
Lahna	6	Päijänne (2), Puruvesi (2), Oulujärvi (2)

MENETELMÄT

Kalojen länmääritys

Kalojen iänmääritys voidaan lajista riippuen tehdä esimerkiksi suomuista, sisäkorvan tasapainokivistä eli otoliiteista tai luista. Vaihtolämpöisenä eläimenä kalan kasvunopeus riippuu lämpötilasta. Loppukesällä lämpimässä vedessä kalat kasvavat nopeasti, kun taas useimpien lajien kasvu pysähtyy talvella. Vuotuinen kasvunopeuden vaihtelu aiheuttaa kalan luutumiin samankeskisiä kehiiä. Niiden lukumäärä voidaan laskea mikroskoopin avulla vastaavalla tavalla kuin puun ikä määritetään kannon vuosirenkaista. Kalojen iänmääritys edellyttää kokemusta kyseisestä lajista (7).

Esikäsittely

Arseenin, kadmiumin ja lyijyn määrittämistä varten orgaaninen aines poltettiin homogeenisestä lihasnäytteestä kuivapoltolla ohjelmoitavissa muhveliuuneissa (Nabertherm) 450 °C:n lämpötilassa. Arseenin poltossa käytettiin apuaineena magnesiumnitraattia polton nopeuttamiseksi sekä ainehävien estämiseksi. Polton jälkeen muodostunut tuhka liuotettiin lyijyttömään typpihappoon (kadmium ja lyijy) ja suolahappoon (arseeni).

Elohopean määrittämistä varten orgaaninen aines hajotettiin märkäpoltolla kuumentamalla vesihauhteella näytettä typpi-, rikki- ja suolahapon seoksessa, josta määritettiin kokonaiselohopeapitoisuus.

Pitoisuusmääritykset

Raskasmetallimääritykset suoritettiin atomiabsorptiospektrometrisesti (AAS). Kadmium ja lyijy mitattiin grafiittiuuniteknikalla käyttäen pyrolyyttisiä THGA-grafiittiputkia ja Zeeman-taustankorjausta (Perkin Elmer AAnalyst 800). Lyijyn mittauksessa käytettiin magnesiumnitraatti-ammoniumdivetyfosfaattia matriisinmodifioijana.

Arseeni mitattiin hydriteknikalla ja elohopea kylmähöyrytekniikalla (Perkin Elmer 4100 +FIAS 200). Näytteistä määritettiin kokonaisarseeni- ja kokonaiselohopeapitoisuus.

Kadmiumin määrittämissä raja-arvot olivat 0,001 mg/kg ja lyijyn 0,01 mg/kg, arseenin ja elohopean 0,005 mg/kg tuorepainoa kohti (8, 9).

Analyysituloksen laadunvarmistus

Raskasmetallimittauksiin käytetyt menetelmät ovat kaikki akkreditoituja menetelmiä ja täyttävät standardin ISO /IEC 17025 vaatimukset.

Tulosten oikeellisuus varmistettiin sisäisin ja ulkoisin laadunvarmistusmenetelmin.

Näytteiden rinnalla analysoitiin laadunvarmistusnäytteitä, jotka kävivät läpi saman prosessin kuin varsinaisetkin näytteet.

Jokaisessa näytesarjassa oli mukana nollanäyte sekä varmennettu vertailunäyte. Varmennettuina vertailunäytteinä käytettiin BCR 184 bovine muscle ja BCR 422 Cod muscle. Yleisesti ottaen vertailumateriaalien mittaustulokset vastasivat hyvin sertifioituja pitoisuuksia.

Lisäksi tehtiin takaisinsaantokokeita, joiden tulokset olivat välillä 80 -110 %.

Projektin aikana syksyllä 2002 osallistuttiin FAPAS:in järjestämään vertailututkimukseen, jossa määritettiin kalan lihaksen arseeni-, elohopea-, kadmium- ja lyijypitoisuus. Tutkimuksessa oli mukana 162 laboratoriota. Testissä menestymistä kuvaava z-arvo oli jokaisen tutkitun metallin kohdalla EELAn osalta hyväksyttävä eli $|z| \leq 2$ (10).

TULOSTEN KÄSITTELY

Tulokset on koottu taulukoihin 2 ja 3.

Taulukko 2. Nahattomien kalojen raskasmetallipitoisuudet mg/kg tuorepainoa kohti

	Merialue					Järvialue			
	vaihteluväli	ka	sd	n		vaihteluväli	ka	sd	n
Arseeni					Arseeni				
Silakka	0,16-1,08	0,39	0,18	55					
Kilohaili	0,47-0,67	0,56	0,07	6					
Kampela	0,42-0,43	0,43	0,003	2	Muikku	0,04-0,10	0,06	0,02	7
Lohi	0,36-0,96	0,72	0,24	8	Lahna	0,02-0,05	0,04	0,01	6
Siika	0,07-0,25	0,14	0,09	3	Siika	0,01-0,04	0,03	0,02	5
Made	0,05-0,15	0,09	0,05	3	Made	0,03-0,15	0,06	0,06	4
Kuha	0,09-0,22	0,16	0,08	4	Kuha	0,01-0,03	0,02	0,01	6
Ahven	0,02-0,29	0,13	0,09	9	Ahven	0,01-0,04	0,02	0,01	8
Hauki	0,05-0,17	0,12	0,04	6	Hauki	0,02-0,07	0,05	0,02	6
Elohopea					Elohopea				
Silakka	<0,005-0,11	0,03	0,02	55					
Kilohaili	0,02-0,03	0,02	0,01	6					
Kampela	0,04-0,05	0,05	0,01	2	Muikku	0,02-0,14	0,08	0,04	7
Lohi	0,05-0,10	0,07	0,02	8	Lahna	0,04-0,09	0,06	0,02	6
Siika	0,02-0,03	0,03	0,01	3	Siika	0,06-0,10	0,08	0,01	5
Made	0,20-0,35	0,26	0,08	3	Made	0,12-0,37	0,22	0,10	4
Kuha	0,06-0,18	0,11	0,06	4	Kuha	0,22-0,37	0,30	0,07	6
Ahven	0,08-1,35	0,34	0,39	9	Ahven	0,06-0,31	0,14	0,08	8
Hauki	0,15-0,85	0,40	0,24	6	Hauki	0,27-0,58	0,38	0,12	6
Kadmium					Kadmium				
Silakka	0,002-0,019	0,009	0,004	55					
Kilohaili	0,006-0,038	0,015	0,012	6					
Kampela	0,001	0,001	0	2	Muikku	0,003-0,024	0,008	0,007	7
Lohi	0,001	0,011	0	8	Lahna	0,001-0,006	0,003	0,002	6
Siika	<0,001-0,003	0,002	0,001	3	Siika	0,001-0,005	0,004	0,002	5
Made	<0,001			3	Made	<0,001-0,001	0,001	0	4
Kuha	0,001	0,001	0	4	Kuha	<0,001-0,002	0,001	0,0004	6
Ahven	<0,001-0,003	0,002	0,001	9	Ahven	0,001-0,007	0,003	0,002	8
Hauki	0,001-0,002	0,001	0,0004	6	Hauki	0,001-0,002	0,001	0,0005	6
Lyijy					Lyijy				
Silakka	<0,01-0,03	0,01	0,006	55					
Kilohaili	<0,01			6					
Kampela	<0,01			2	Muikku	0,01-0,03	0,01	0,01	7
Lohi	<0,01-0,01	0,01	0	8	Lahna	<0,01-0,01	0,01	0	6
Siika	<0,01-0,01	0,01	0	3	Siika	<0,01-0,01	0,01	0	5
Made	<0,01			3	Made	<0,01			4
Kuha	<0,01			4	Kuha	<0,01-0,01	0,01	0	6
Ahven	<0,01-0,02	0,02	0,01	9	Ahven	<0,01-0,01	0,01	0	8
Hauki	<0,01-0,02	0,02	0,01	6	Hauki	<0,01			6

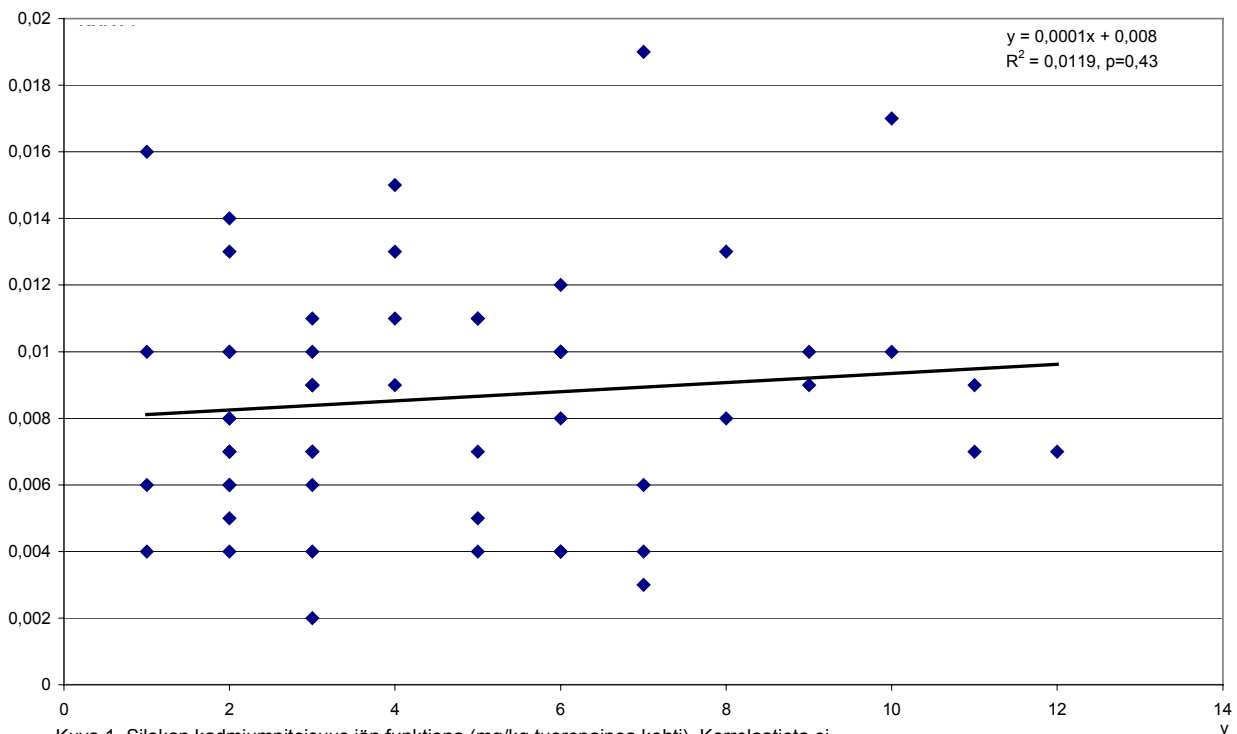
Taulukko 3. Nahallisten kalojen raskasmetallipitoisuuksia mg/kg tuorepainoa kohti

	n	Arseeni	Elohopea	Kadmium	Lyijy
Silakka	1	0,57	0,03	0,034	<0,01
		0,72	0,03	0,012	<0,01
Muikku	1	0,11	0,01	0,036	0,01
Hauki	1	0,02	0,13	0,001	<0,01
Hauki	1	0,04	0,14	0,001	
Hauki	1	0,04	0,30	0,002	0,01
Hauki	1	0,04	0,32	0,002	0,01

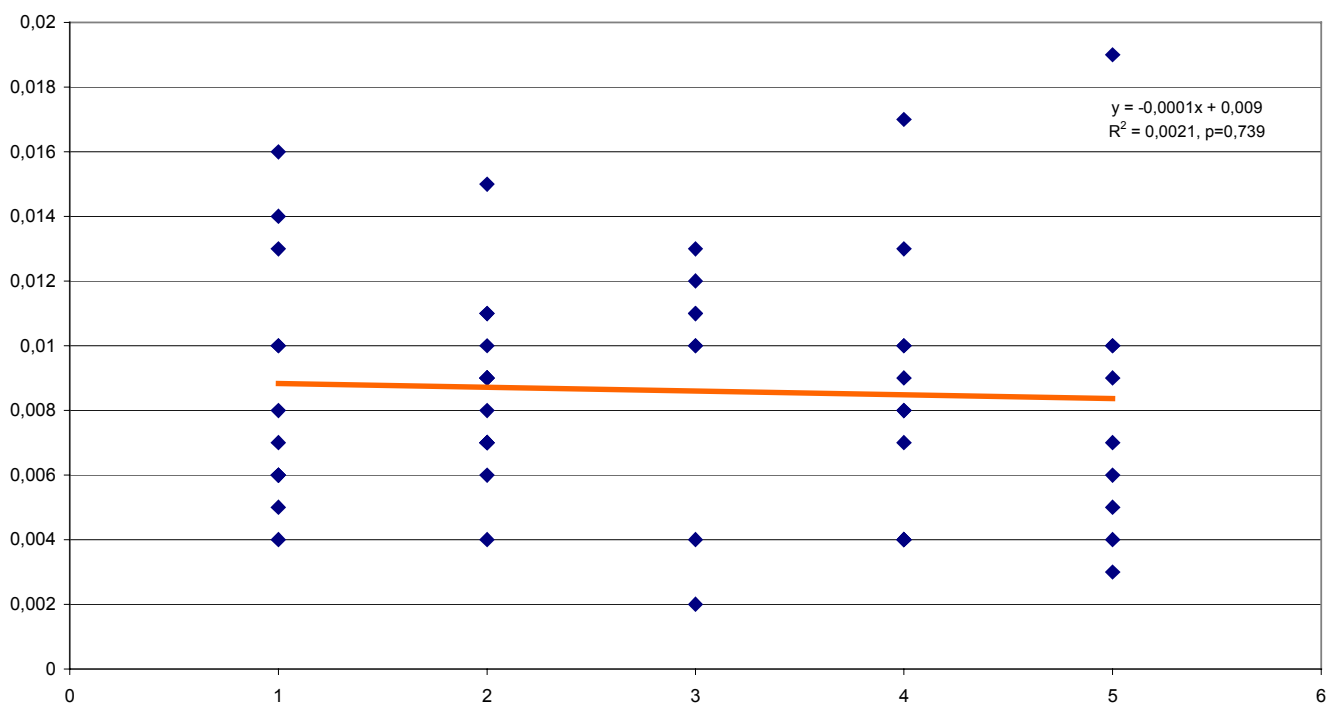
Lyijy ja kadmium

Kaikkien tutkittujen kalalajien sekä kadmium- että lyijypitoisuudet jäivät selvästi enimmäispitoisuusrajojen alapuolelle. Kadmiumpitoisuus on matala myös niissä kaloissa (silakka, kilohaili, muikku), joissa analysoitiin vähän korkeampia pitoisuuksia. Nahallisen muikun ja silakan kadmiumpitoisuus oli hiukan suurempi kuin nahattomien, mutta myös nämä pitoisuudet jäivät alle enimmäispitoisuusrajan.

län ja pitoisuuden sekä koon ja pitoisuuden välistä riippuvuutta testattiin silakkanäytteistä, joita oli riittävän paljon tilastolliseen tarkasteluun. Testi tehtiin lineaarisen regression avulla käyttäen Statistix-tilasto-ohjelmaa. Kadmiumin suhteen ei iän/koon ja pitoisuuden välillä ollut riippuvuutta (kuvat 1 ja 2).



Kuva 1. Silakan kadmiumpitoisuus iän funktiona (mg/kg tuorepainoa kohti). Korrelaatiota ei havaita.

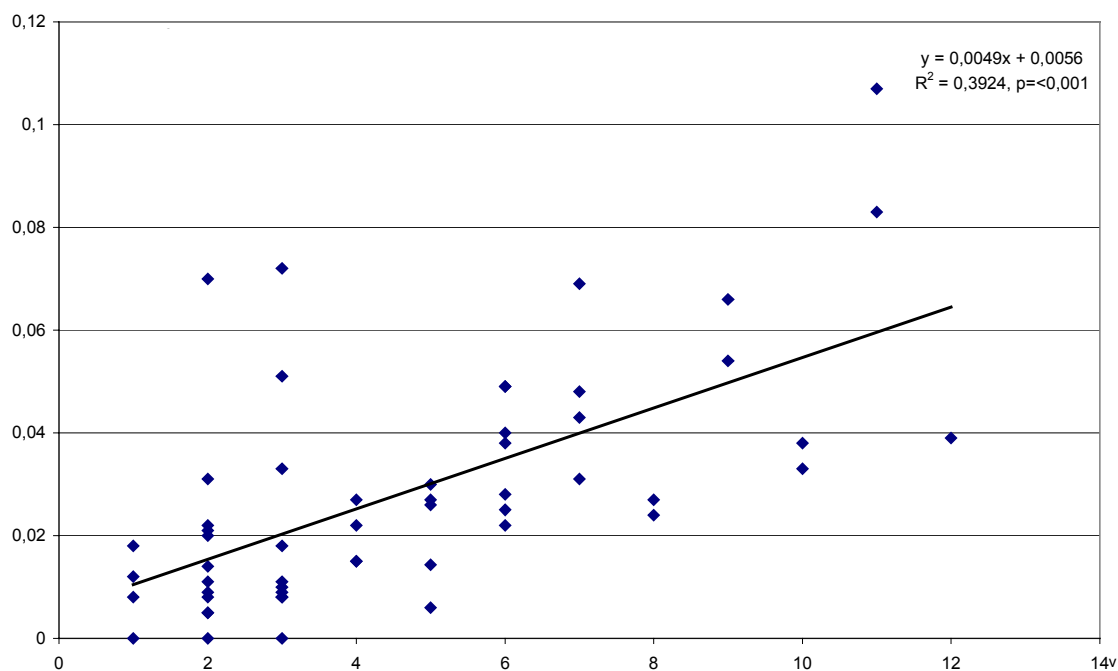


Kuva 2. Silakan kadmiumpitoisuus (mg/kg tuorepainoa kohti) koon funktiona. Korrelaatiota ei havaita. Kokoluokat 1=12-14,9cm; 2=15-16,9cm; 3=17-18,4cm; 4= 18,5-20,9cm ja 5=>21cm.

Elohopea

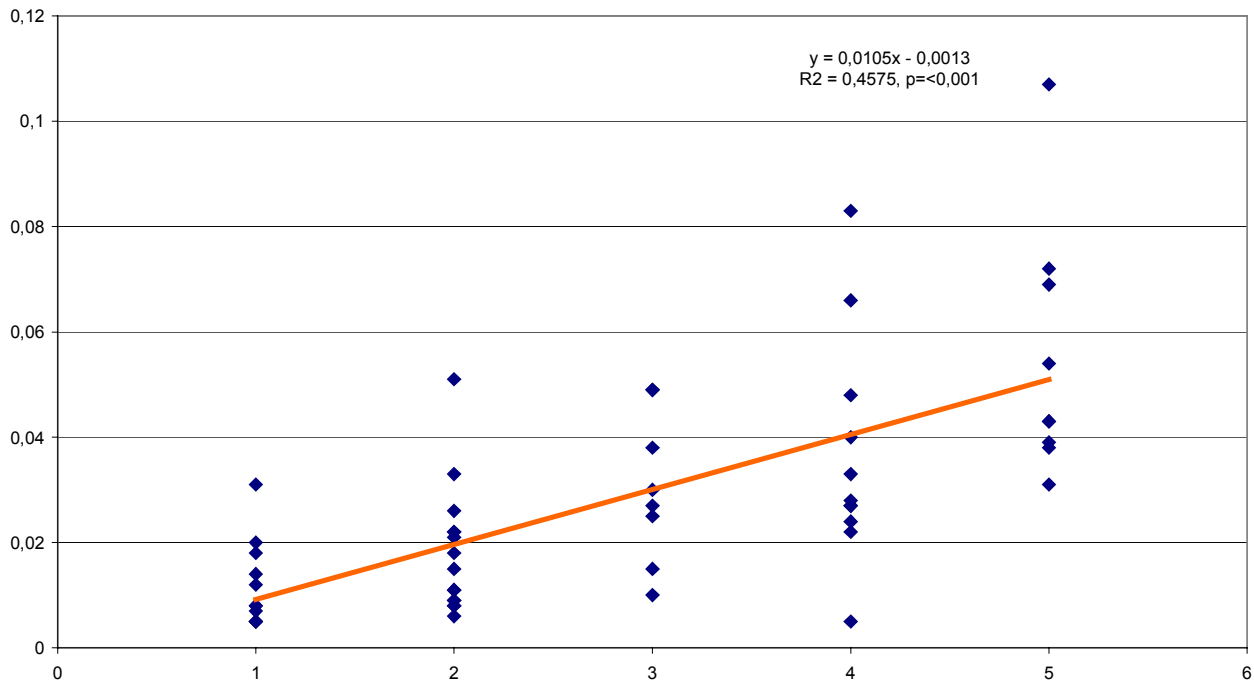
Tutkituista näytteistä ainoastaan yksi (ahven, keski-ikä 14v) ylitti elohopean enimmäispitoisuusrajan, 1mg/kg tuorepainoa kohti.

Planktonia ravinnokseen käytävillä kaloilla (silakka, kilohaili ja muikku), pohjaeläimiä syöville (lahna ja kampela) ja lohikaloilla (siika ja lohi) elohopeapitoisuus on huomattavasti pienempi kuin petokaloilla (hauki, ahven, made tai kuha). Siian ja kuhan elohopeapitoisuus oli järvikaloissa suurempi kuin merialueella, mutta selkeää eroa järvi- ja merialueen kalojen elohopeapitoisuuden välillä ei havaittu.



Kuva 3. Silakan elohopeapitoisuus iän funktiona (mg/kg tuorepainoa kohti).

Kuvassa 3 on esitetty silakan iän ja pitoisuuden välinen riippuvuus. Pitoisuuden riippuvuus iästä on tilastollisesti erittäin merkitsevä samoin koon ja elohopeapitoisuuden välinen riippuvuus, p-arvo 0,000 (kuva 4)



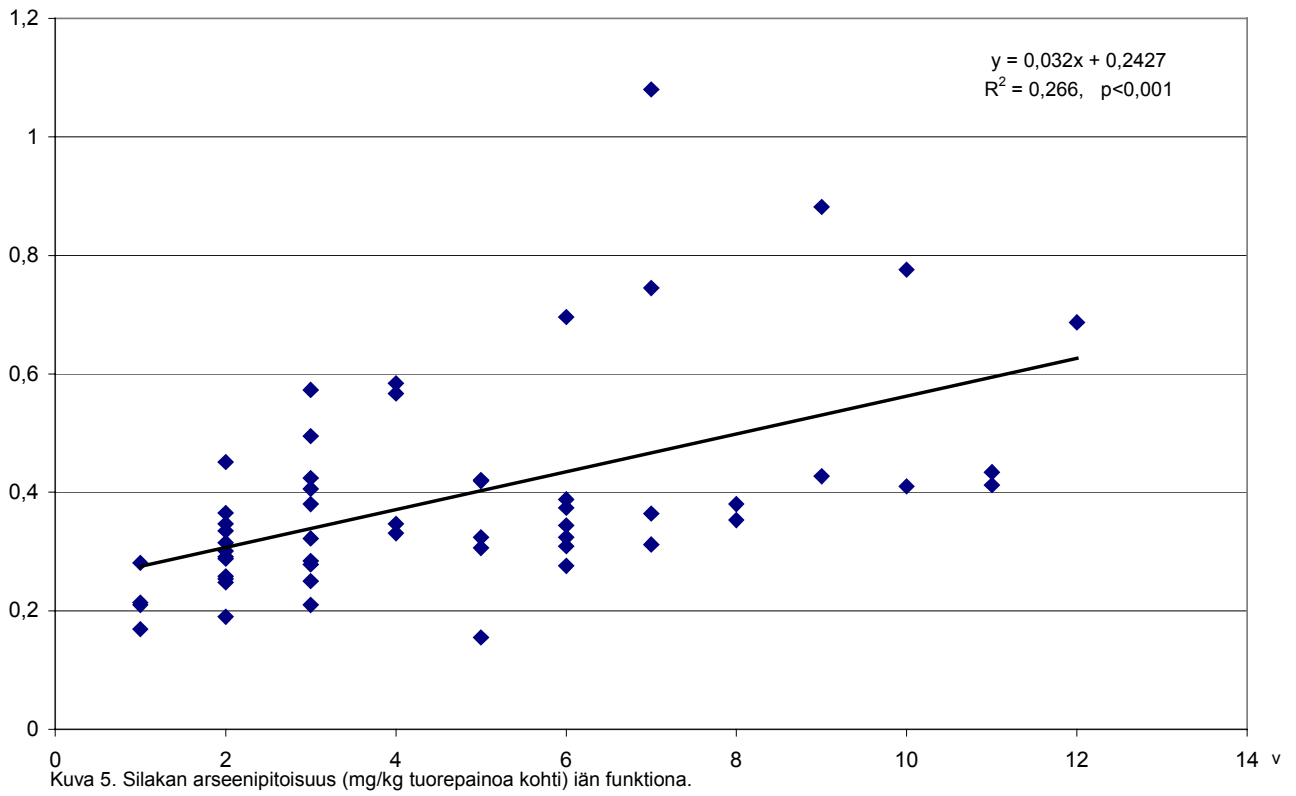
Kuva 4. Silakan elohopeapitoisuus (mg/kg tuorepainoa kohti) koon funktiona. Kokoluokat 1=12-14,9cm; 2=15-16,9cm; 3=17-18,4cm; 4= 18,5-20,9cm ja 5=>21cm.

Arseeni

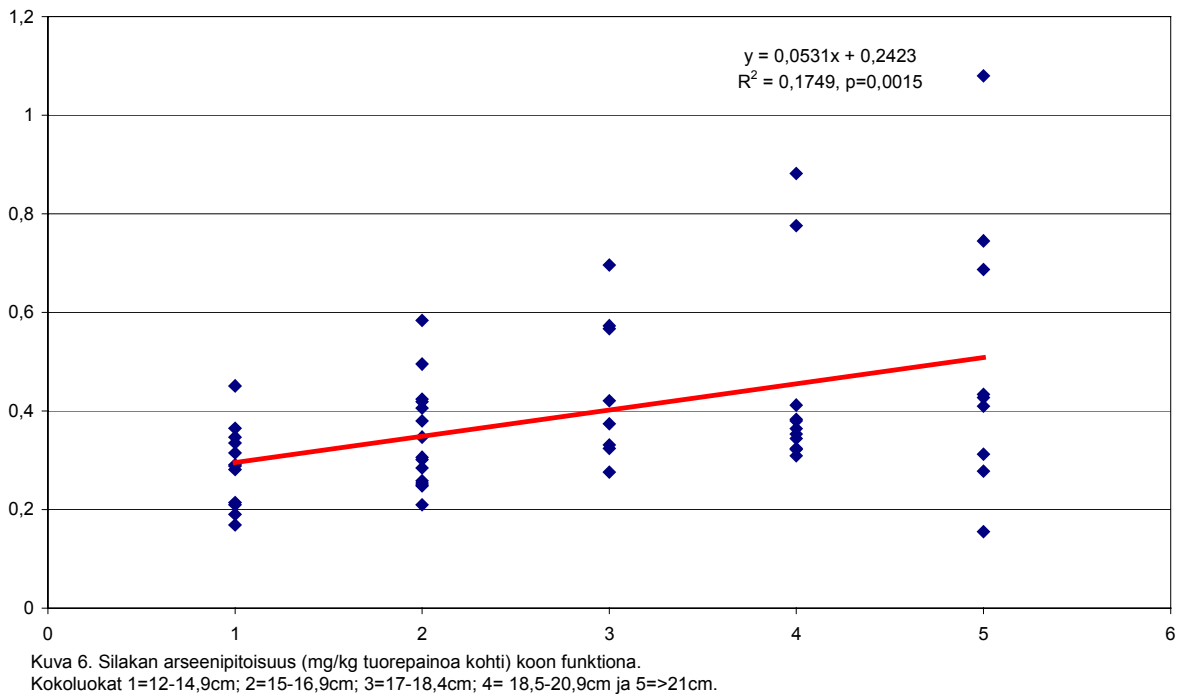
Saatujen tulosten perusteella järvikalojen arseenipitoisuudet ovat erittäin pieniä verrattuna merialueen kaloihin.

Lohi, kilohaili, kampela ja silakka näyttäisivät keräävän arseenia enemmän kuin muut kalalajit. Näiden neljän kalalajin arseenipitoisuus oli välillä 0,16 - 1,10 mg/kg. Muiden merialueen kalojen arseenipitoisuus oli välillä 0,02 - 0,29 mg/kg ja järvikalojen arseenipitoisuus oli välillä 0,01 - 0,10 mg/kg tuorepainoa kohti.

Kuvassa 5 on esitetty silakan arseenipitoisuuden ja iän välinen riippuvuus. Pitoisuuden riippuvuus iästä on tilastollisesti erittäin merkitsevä, p-arvo 0,001.

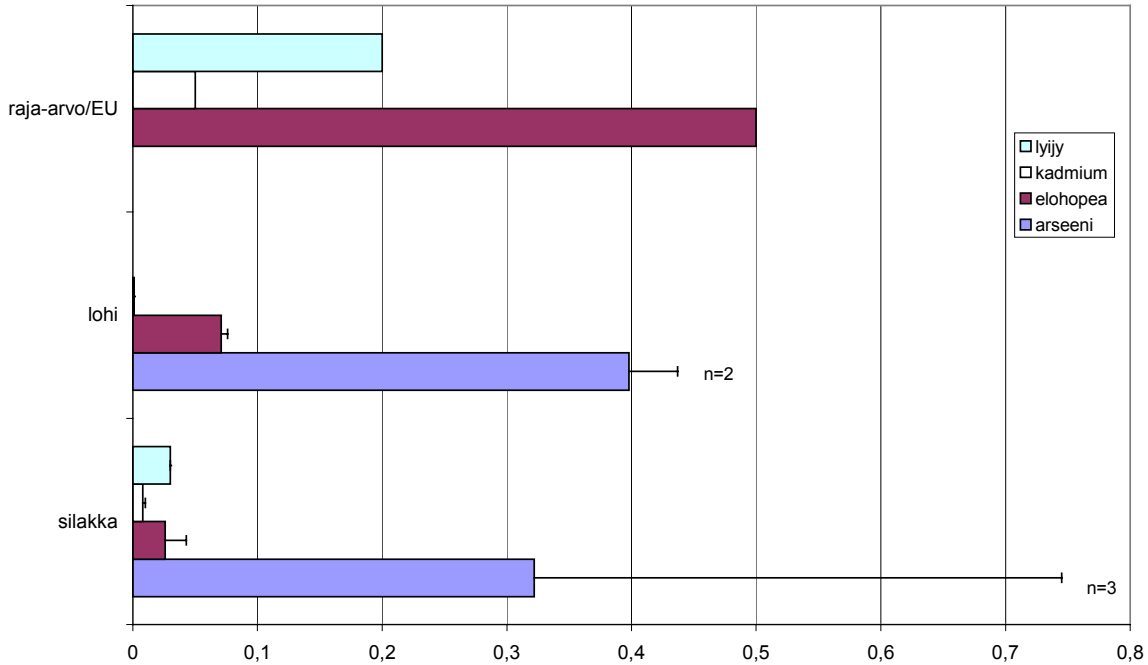


Myös silakan koon ja arseenipitoisuuden välillä on positiivinen korrelaatio, (kuva 6).

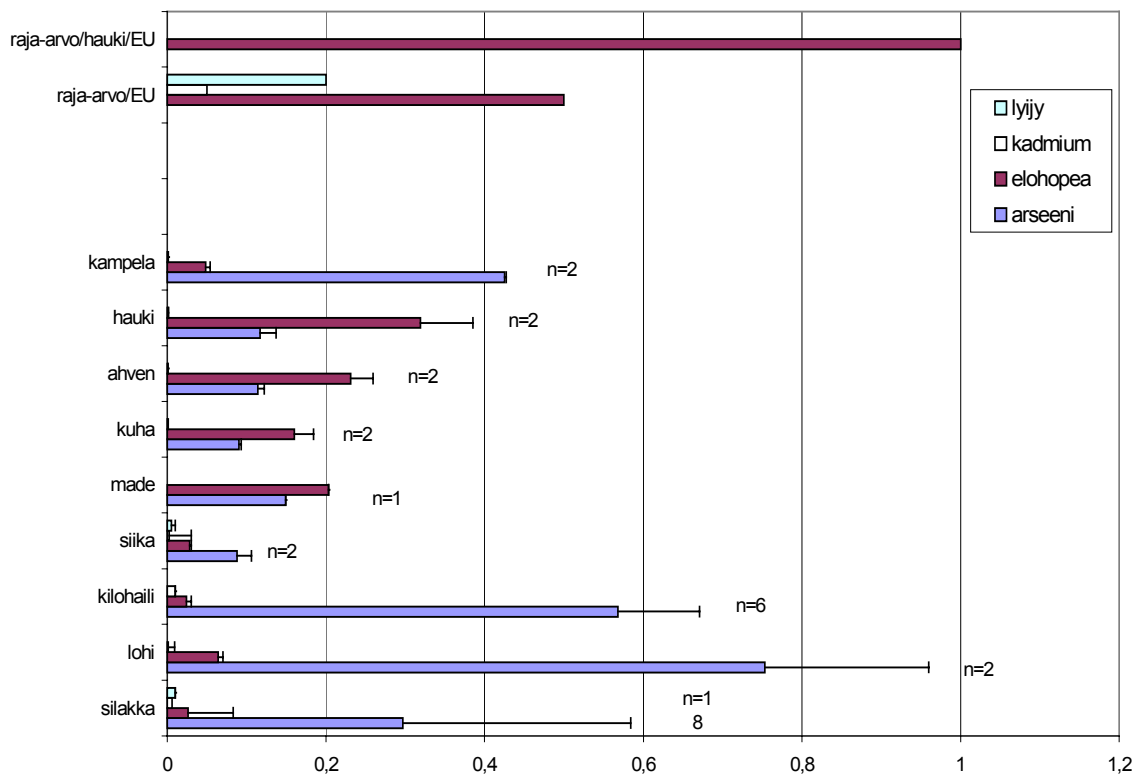


Alueellinen tarkastelu

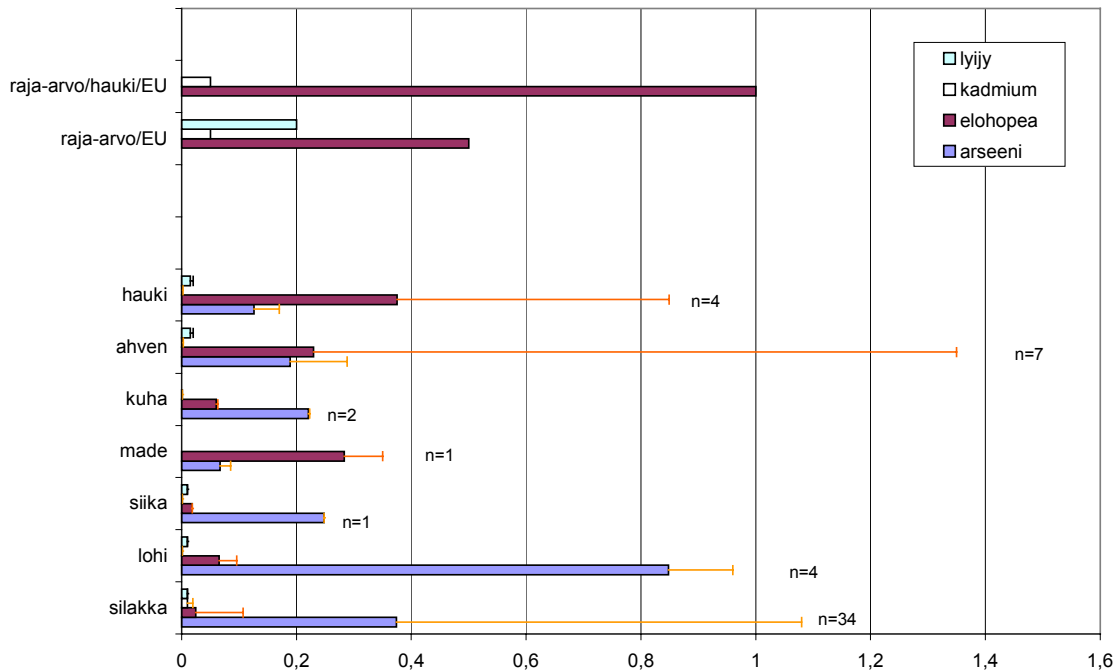
Kuvissa 7-9 on esitetty kaikkien kalalajien raskasmetallipitoisuudet (mediaani ja maksimi) eri meri-alueilla.



Kuva 7. Etelä-Itämeri, lohi ja silakka, mediaani ja maksimi (mg/kg tuorepainoa kohti), n= puulien lukumäärä.



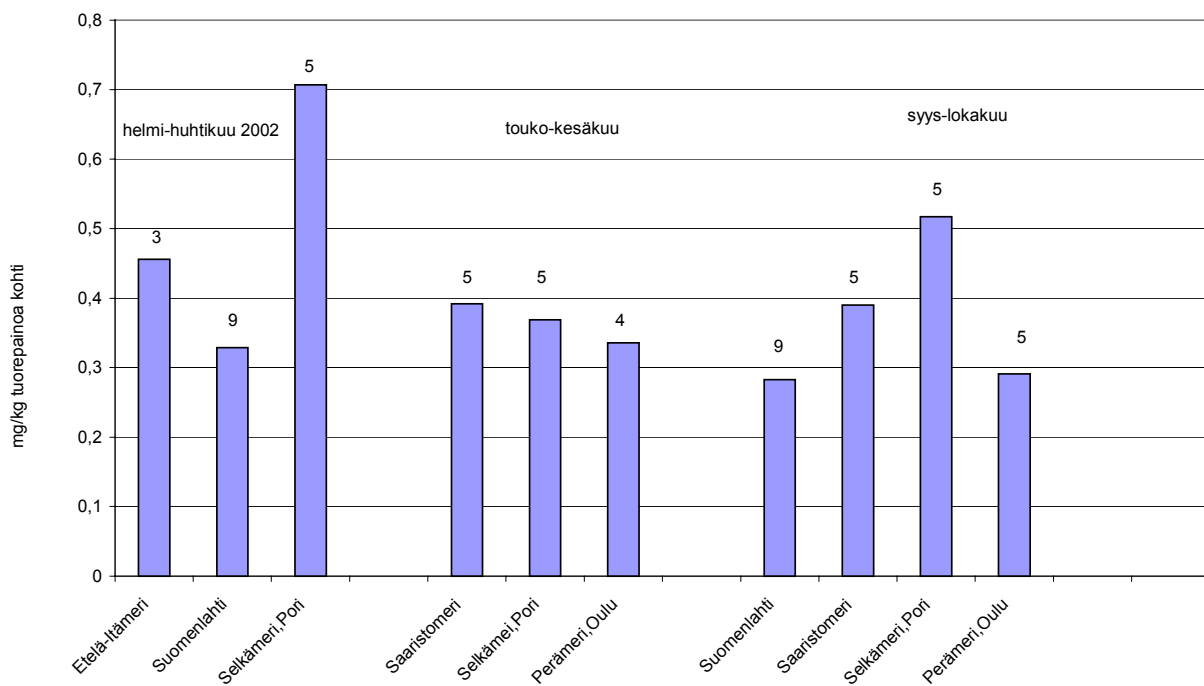
Kuva 8. Suomenlahti, kaikki tutkitut merikalat, mediaani ja maksimi (mg/kg tuorepainoa kohti), n= puulien lukumäärä.



Kuva 9. Pohjanlahti, kaikki tutkitut kalalajit, mediaani ja maksimi (mg/kg tuorepainoa kohti), n= puulien lukumäärä.

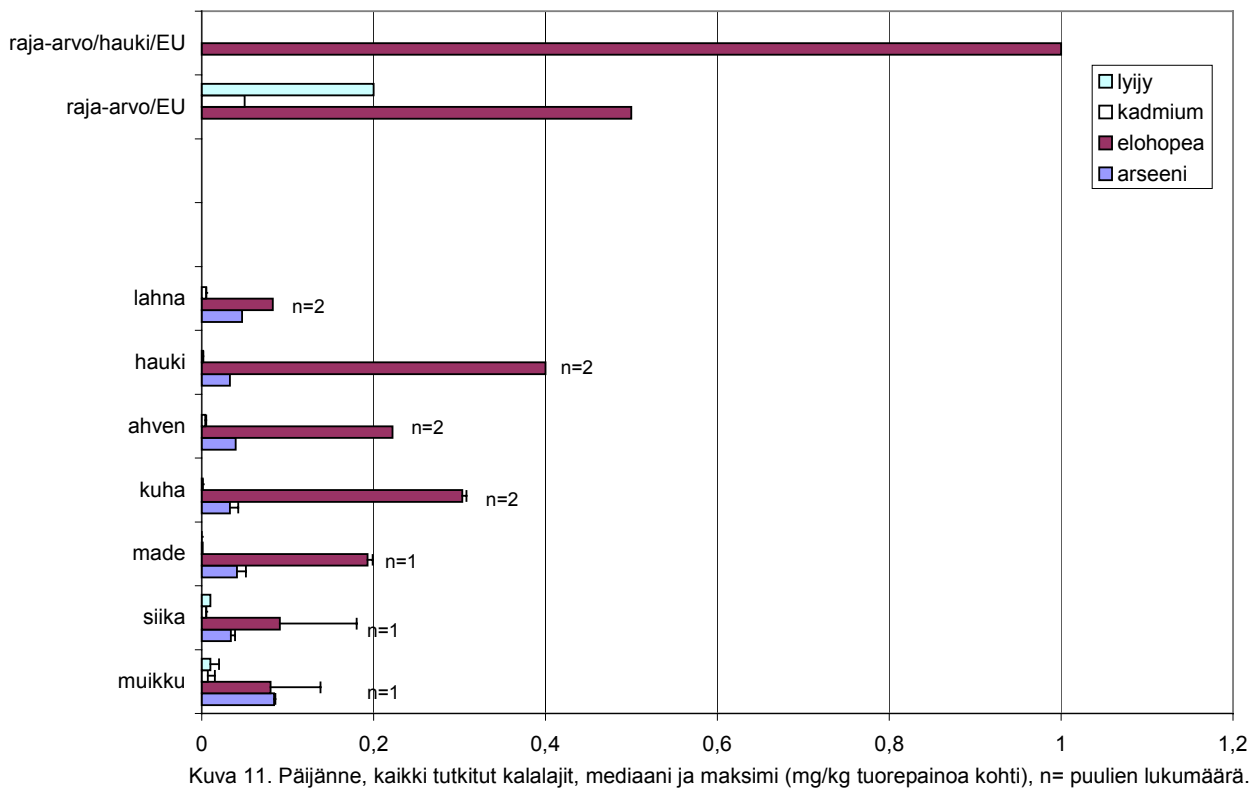
Merialueet yhdistettiin kolmeksi tarkastelualueeksi: Etelä-Itämeri, Suomenlahti ja Pohjanlahti (Selkämeri ja Perämeri, käsittäen myös Saaristomeren).

Kalojen raskasmetallipitoisuuksissa ei ollut huomattavia eroja eri merialueiden välillä. Selvin ero merialueiden kesken oli lohien arseenipitoisuudessa. Pienimmät lohien arseenipitoisuudet mitattiin Etelä-Itämeren lohistä 0,40 mg/kg (mediaani ja keskiarvo, n=2). Pohjanlahden lohien arseenipitoisuudet olivat vastaavasti 0,85 mg/kg (keskiarvo ja mediaani, n=2) ja Suomenlahden 0,75 mg/kg (keskiarvo ja mediaani, n=2).



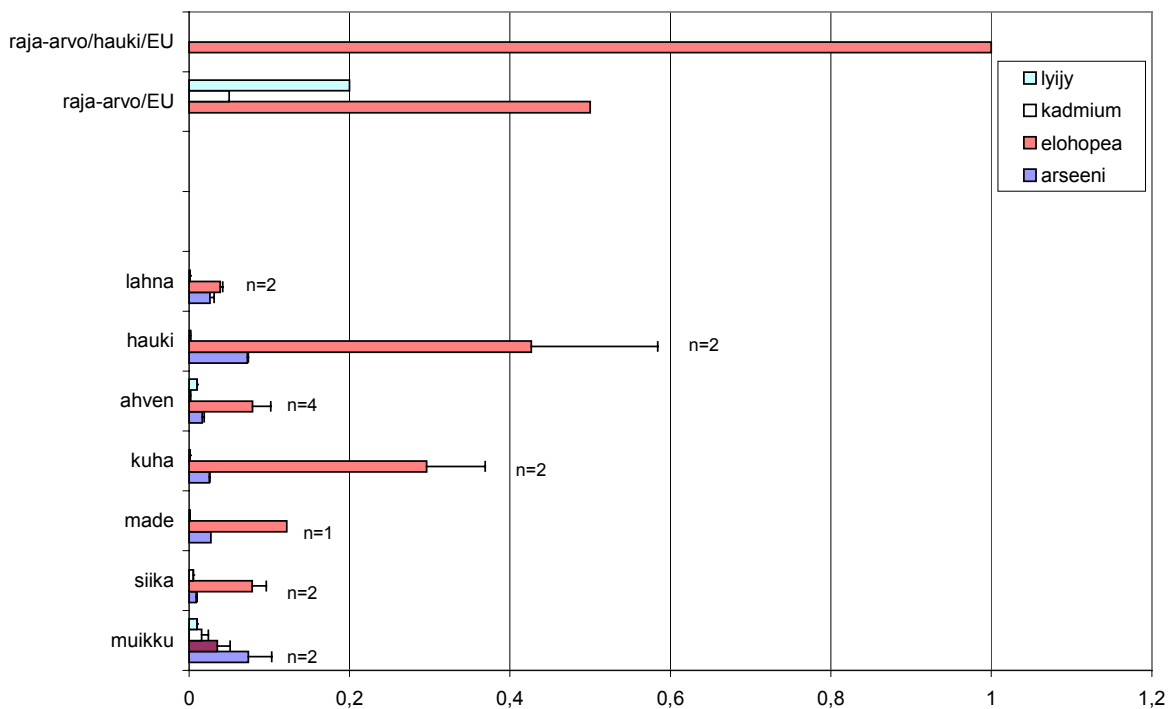
Kuva 10. Silakan arseenipitoisuus (mg/kg tuorepainoa kohti) eri pyyntialueilla eri pyyntikausina. Pylvään päällä näytteiden (= puulien lukumäärä) lukumäärä.

Silakan arseenipitoisuudet olivat suurimmat Porin edustalla, josta on mitattu myös suuria sedimentin As-pitoisuuksia (kuva 10) (11).

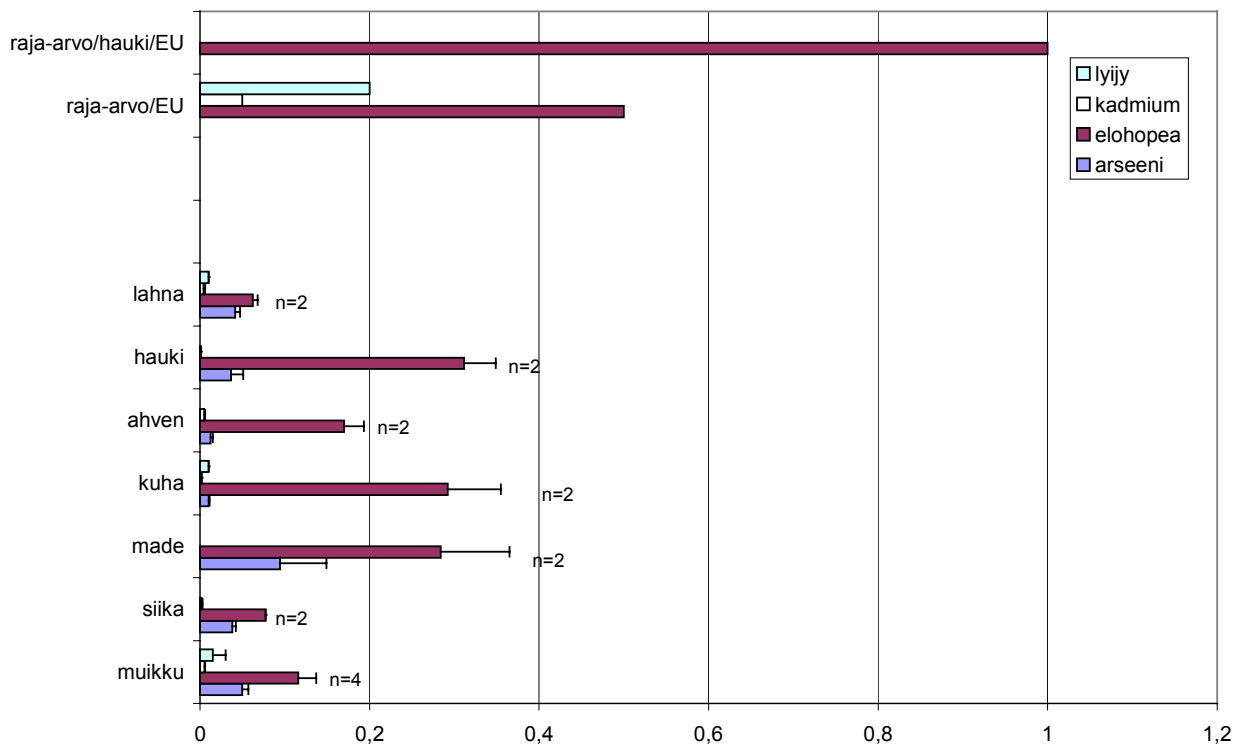


Kuva 11. Päijänne, kaikki tutkitut kalalajit, mediaani ja maksimi (mg/kg tuorepainoa kohti), n= puulien lukumäärä.

Kuvissa 11 - 13 on esitetty järvikalojen raskasmetallipitoisuudet (mediaani ja maksimi).



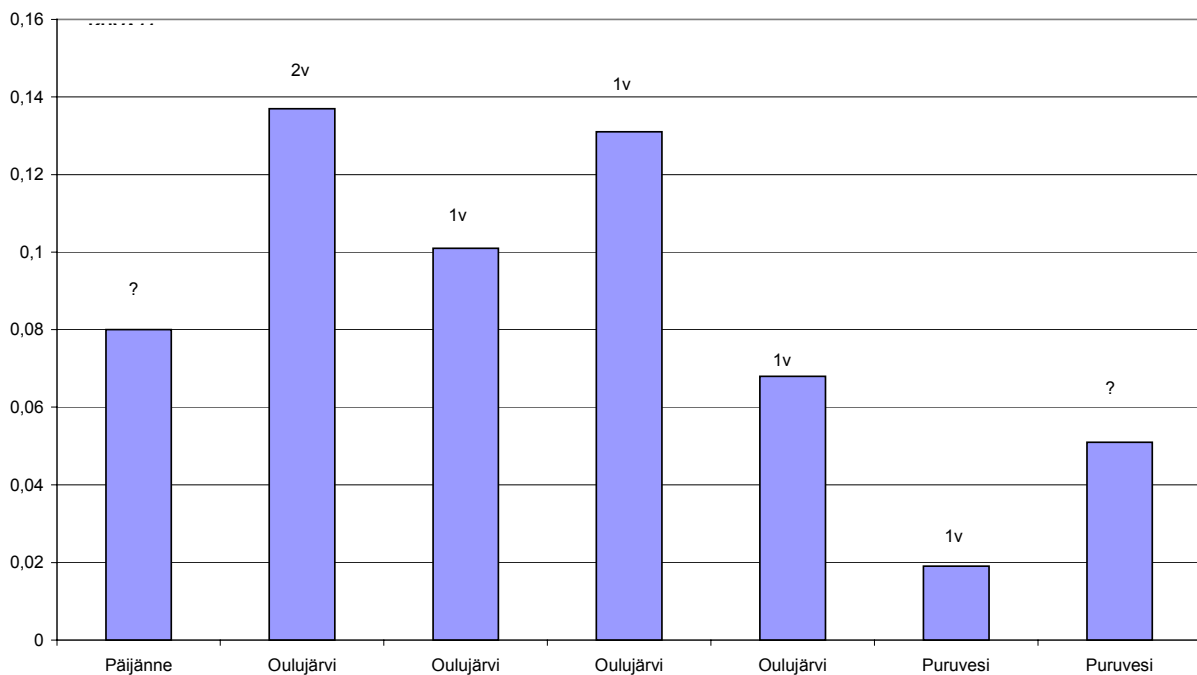
Kuva 12. Puruvesi kaikki tutkitu kalalajit, mediaani ja maksimi (mg/kg tuorepainoa kohti), n= puulien lukumäärä.



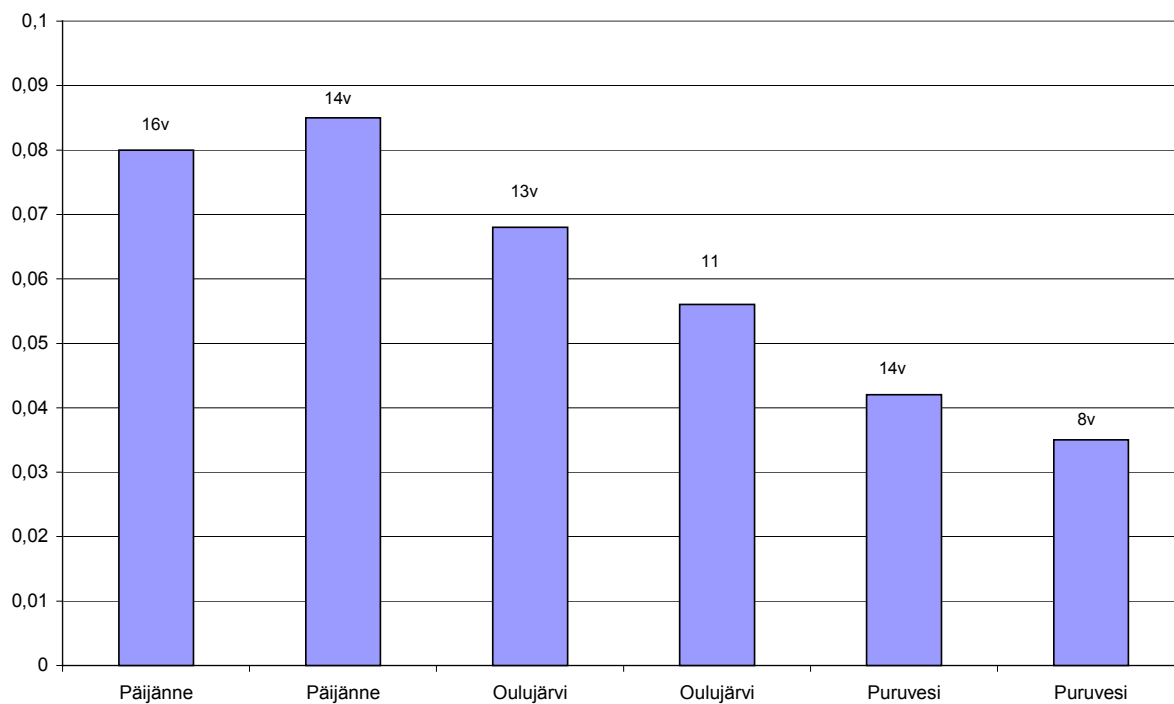
Kuva 13. Oulujärvi, kaikki tutkitut kalalajit, mediaani ja maksimi (mg/kg tuorepainoa kohti), n= puulien lukumäärä.

Eri järviäalueiden kalojen raskasmetallipitoisuuksissa ei myöskään ollut havaittavissa suuria eroja.

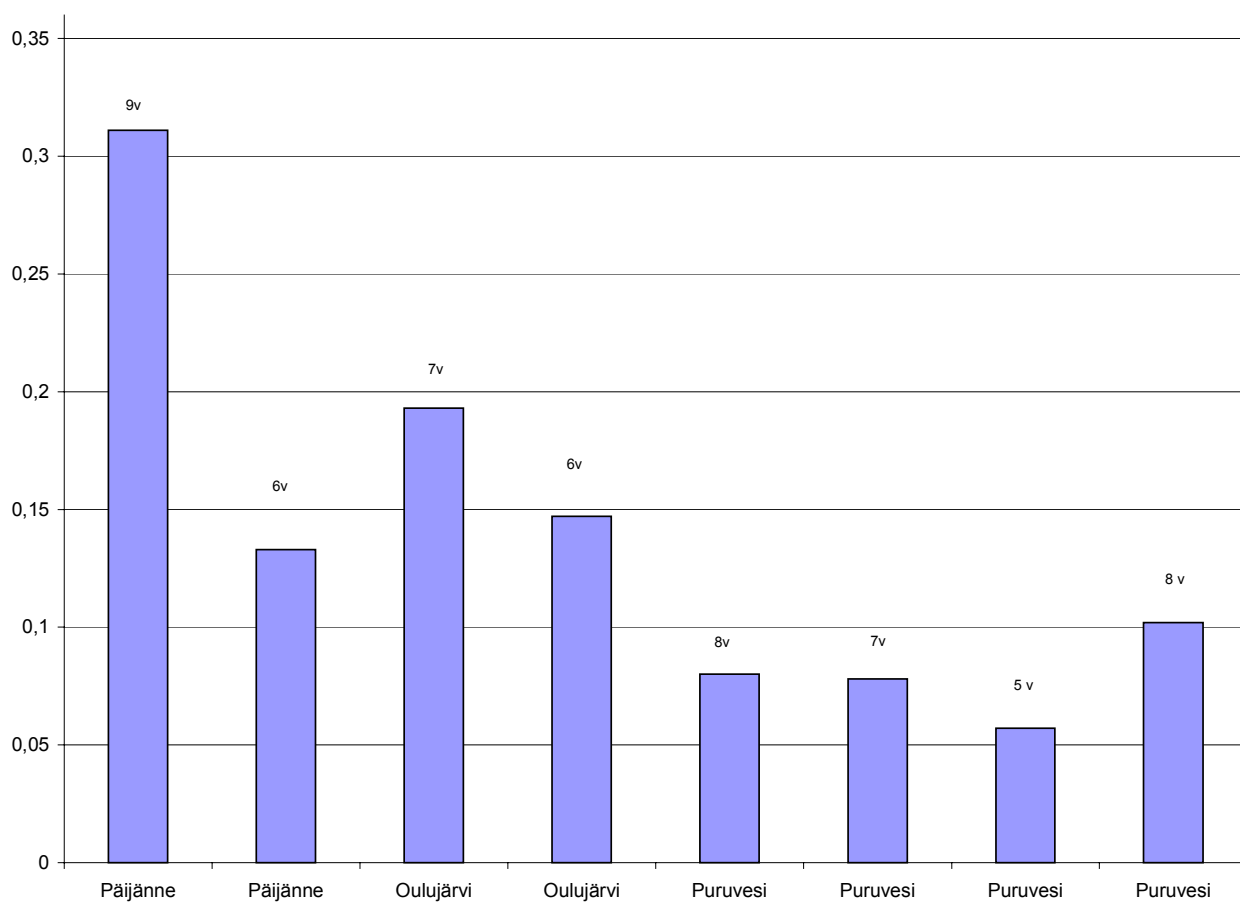
Muikun, lahnan ja ahvenen elohopeapitoisuus oli pienin Puruvedestä pyydystetyissä kaloissa (kuvat 14 - 16) ja Oulujärven hauen elohopeapitoisuus oli pienempi kuin Päijänteen tai Puruveden hauen (kuva 17). Muiden kalalajien elohopeapitoisuudet olivat suurin piirtein samaa suuruusluokkaa eri järvissä.



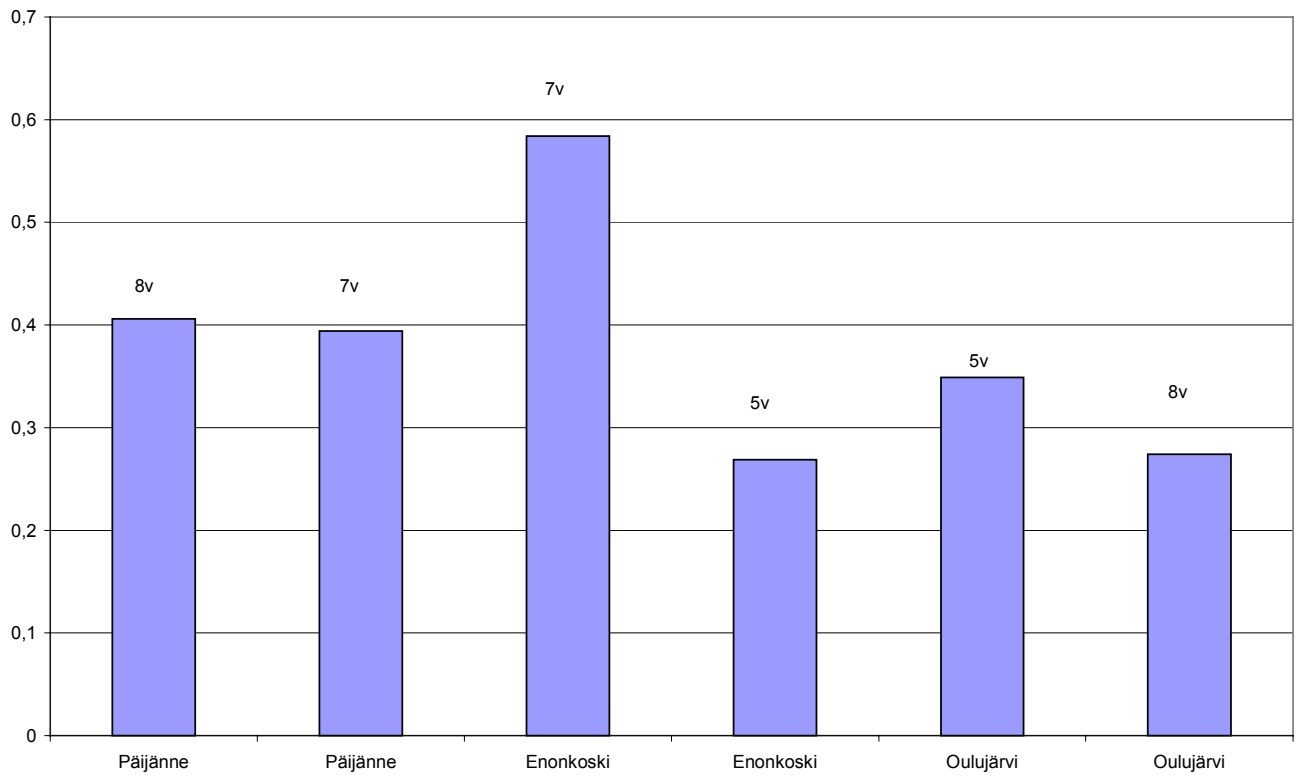
Kuva 14. Muikun elohopeapitoisuus (mg/kg tuorepainoa kohti) järvissä. Pylvään päällä kalan ikä.



Kuva 15. Lahnan elohopeapitoisuus järvissä (mg/kg tuorepainoa kohti). Pylvään päällä kalan ikä.



Kuva 16. Ahvenen elohopeapitoisuus (mg/kg tuorepainoa kohti) sisävesijärvissä. Pylvään päällä kalan ikä.



Kuva 17. Hauen elohopeapitoisuus järvissä (mg/kg tuorepainoa kohti). Pylvään päällä kalan ikä.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Nyt saadut tulokset antavat uutta tietoa kalojen raskasmetallipitoisuuksista. Etenkin silakan tutkimusaineisto oli riittävän suuri. Silakkaan näyttäisi kerääntyvän kadmiumia, elohopeaa ja arseenia, mutta pitoisuudet ovat kuitenkin pieniä.

Tämän tutkimuksen perusteella ei voida vetää kovin pitkälle meneviä johtopäätöksiä kalojen raskasmetallipitoisuuksista ja paikallisista eroista silakkaa lukuun ottamatta, koska tutkittuja näytteitä ei ollut tilastollista laskentaa varten riittävästi ja lisäksi pitoisuudet olivat elohopeaa ja arseenia lukuun ottamatta lähellä menetelmän määritysrajaa.

Saadut tutkimustulokset kuitenkin osoittavat, että kalojen raskasmetallipitoisuudet ovat vähäisiä ja selvästi EU:n asettamia raja-arvoja pienempiä.

Kadmiumia kerääntyy eniten silakkaan, kilohailiin ja muikkuun. Muiden kalalajien kadmiumipitoisuus oli lähellä menetelmän määritysrajaa, joka on 0,001 mg/kg. Lyijypitoisuudet olivat kaikilla kaloilla menetelmän määritysrajan, 0,01 mg/kg, tuntumassa.

Aiemmin on oletettu, että kaikilla sisävesien petokaloilla, varsinkin hauella, ahvenella, kuhalla ja mateella, on suuret elohopeapitoisuudet erityisesti vanhoilla suurilla yksilöillä. Tämä tutkimus osoitti kuitenkin, että petokalojen elohopeapitoisuudet olivat alle 0,5 mg/kg paria hauki- ja ahvennäytettä lukuun ottamatta, jotka olivat molemmat vanhoja kaloja (hauki 8 vuotta, ahven 14 vuotta). Hauen elohopeapitoisuudet olivat muita kaloja suuremmat, mutta sisäveden hauella ei ollut keskimäärin suurempia pitoisuuksia kuin meressä elävälläkään. Tieteellisen yhteistyön (SCCOP) mukaan suomalaiset saavat kalasta peräisin olevasta elohopea-altistuksesta lähes puolet hauesta, mitä tämäkin tutkimus tukee. Muiden petokalojen osuus elohopea-altistuksesta on vähäisempi.

Järvihauden keskimääräinen elohopeapitoisuus oli 0,38 mg/kg ja yhtä paljon ruoaksi kulutetun ahvenen 0,14 mg/kg.

Silakka kerää vain pieniä määriä elohopeaa, mutta pienetkin pitoisuudet korreloivat iän ja koon suhteen.

Lohi ja silakka keräävät arseenia enemmän ympäristöstään kuin muut kalat. Silakalla näyttää olevan myös selkeä ikäkorrelaatio arseenin kerääntymiseen. Kilohaililla ja kampelallakin näytti arseenin pitoisuus kohonneen muita järvi- ja merialueen kaloja suuremmaksi. Arseenin pitoisuudet jäivät kuitenkin verrattain pieniksi verrattuna muualla maailmassa mitattuihin arseenin pitoisuuksiin kalassa. Eri tutkimusten mukaan 90 % kalan arseenista on orgaanisena arseenina, joka on vähemmän haitallista kuin arseenin epäorgaaniset yhdisteet. On myös mahdollista, että epäorgaanisen ja orgaanisen arseenin määrät vaihtelevat eri kalalajeilla.

Joitakin paikallisia eroja oli havaittavissa silakan ja lohen arseenipitoisuuksissa. Silakasta analysoitiin suurimmat arseenipitoisuudet Porin edustalta. Tulokset ovat yhtäpitäviä Merentutkimuslaitoksen tällä alueella havaitsemien suurehkojen arseenipitoisuuksien kanssa. Pohjanlahden lohista mitattiin suuremmat arseenipitoisuudet kuin Etelä-Itämeren tai Suomenlahden lohista. Elohopeapitoisuudet voivat vaihdella eri järvissä ja myös järvien eri kohdissa. Tässä tutkimuksessa Oulujärven hauen elohopeapitoisuus oli pienempi kuin muiden tutkimuksessa olleiden järvien, Päijänteen ja Puruveden, haukien.

Lyijyn ja kadmiumin pitoisuudet ovat pieniä sekä Itämeren kalassa että sisävesien kaloissa. Niin pienissä pitoisuuksissa ei paikallisia erojakaan voi havaita.

KIITOKSET

Kalanäytteiden keräämiseen, käsittelyyn ja analysointiin on osallistunut suuri joukko Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen sekä EELAn kemian tutkimusyksikön henkilökuntaa. Raportin kirjoittajat haluavat kiittää heitä kaikkia tärkeästä työstä.

KIRJALLISUUS

1. Melanen M, Ekqvist M, Munkherjee A.B, Aunela-Tapola L, Verta M, Salmikangas T. Raskasmetallipäästöt ilmaan Suomessa 1990-luvulla. Suomen ympäristö 1999; 329.
2. Elintarvikevirasto. Riskiraportti, Elintarvikkeiden ja talousveden kemialliset vaarat. Valvontapassari 2/2002: 5-11.
3. Mustaniemi A, Hallikainen A, Witick A. Elohopean saanti kalasta ja muusta ravinnosta. Elintarvikevirasto, tutkimuksia 13/1994.
4. Liukkonen-Lilja Helena. Arseeni elintarvikkeissa. Elintarvikevirasto, tutkimuksia 12/1993.
5. Liukkonen-Lilja Helena. Arseeni elintarvikkeissa, jatkotutkimus. Elintarvikevirasto, tutkimuksia 2/1996.
6. EU. Tiettyjen elintarvikkeissa olevien vieraiden aineiden enimmäismäärien vahvistamisesta annetun asetuksen (EY) N:o 466/2001 muuttamisesta. Komission asetus (EY) N:o 221/2002.
7. Parmanne R, Vuorinen P. Kotimaisten kalojen ympäristömyrkyt tutkitaan kattavasti. Kaari; 4/2002: 15 -17.
8. Venäläinen E-R. EELAn kemian tutkimusyksikkö tutkii kalojen raskasmetallit. Kaari 2/2003; 15.
9. Eläinlääkintä- ja elintarviketutkimuslaitos: Metallien määrittäminen eläinperäisistä näytteistä atomiabsorptiometrisesti grafiittiuuniteknikalla- ja liekkiteknikalla. EELA 8104flex. 2002.
10. FAPAS: Report No.0740. Metallic Contaminants. FAPAS Series 7 Round 40. January 2002.
11. Poutanen E.-L, Leivuori M, Andrulewicz E. Contaminants on sediments. Environment of the Baltic Sea area 1994-1998;122-126. Baltic Sea Environment Proceedings (82B). Helsinki. Helsinki Commission (HELCOM). 2002.