



Itämeren silakan ympäristömyrkkujen vähentyminen vuosina 1978-2009 ja mahdolliset terveydelliset ja taloudelliset hyödyt



Riikka Airaksinen

Itämeren silakan ympäristömyrkkyjen vähentyminen vuosina 1978-2009 ja mahdolliset terveydelliset ja taloudelliset hyödyt

Riikka Airaksinen (vastaava kirjoittaja),
Terveyden ja hyvinvoinnin laitos

ISSN 2341-9415

Kirjoittajat

R Airaksinen, Terveyden ja hyvinvoinnin laitos, Ympäristöterveyden osasto

A Hallikainen, Elintarviketurvallisuusvirasto

P Rantakokko, Terveyden ja hyvinvoinnin laitos, Ympäristöterveyden osasto

P Ruokojärvi, Terveyden ja hyvinvoinnin laitos, Ympäristöterveyden osasto

PJ Vuorinen , Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos

R Parmanne, Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos

M Verta, Suomen ympäristökeskus

J Mannio, Suomen ympäristökeskus

H Kiviranta, Terveyden ja hyvinvoinnin laitos, Ympäristöterveyden osasto

Johdanto

Itämeren rasvainen kala on suomalaisille ja monille muille pohjoisen Itämeren maille merkittävin ympäristömyrkköjen saantilähde, jopa yli 80 % kokonaissaannista [1, 2]. Itämeren kalassa huolta ovat aiheuttaneet esimerkiksi teollisuuden sivutuotteina ja epäpuhtaan palamisen seurauksena muodostuvat polyklooratut dibentso-p-dioksiinit ja -furaanit (PCDD/F), aiemmin muuntajien ja kondensaattoreiden lämmönsiirtonesteenä ja sähköeristeenä käytetyt polyklooratut bifenyylit (PCB) sekä palonestoaineena elektroniikassa ja muissa kuluttajatuotteissa käytetyt polybromatut difenyylieetterit (PBDE) [3]. Itämeri on altis ympäristömyrkköjen kertymiselle, koska veden vaihto Tanskan salmien läpi on vähäistä ja valuma-alueelta tuleva kuormitus on runsasta.

Päästöjen, ihmisen altistumisen ja mahdollisten terveyshaittojen vähentämiseksi on tehty EU-alueella ja muissa Itämeren rantavaltioissa paljon töitä, ja päästöjen hallintatoimenpiteisiin sekä lainsäädäntötyöhön on käytetty runsaasti aikaa ja resursseja. Dioksiinien syntymisen ehkäiseminen ja PCB-yhdisteiden maailmanlaajuinen käytöstä poistaminen aloitettiin jo 1970–1980-luvuilla, kun niiden haitalliset terveysvaikutukset havaittiin. Päästöjen vähentämistoimenpiteiden [4] ansiosta teollisuuden dioksiini- ja PCB-päästöt ovat vuodesta 1990 vähentyneet yli 80 % [5]. PBDE-yhdisteiden terveyshaittoihin havahduttiin vasta myöhemmin, 2000-luvun taitteessa. Tällä hetkellä dioksiinien sekä PCB- ja PBDE-yhdisteiden päästöjä ja käyttöä on rajoitettu sekä EU-lainsäädännön että kansainvälisten sopimusten, kuten Tukholman POP-yhdisteitä koskevan yleis-sopimuksen ja YK:n Euroopan talouskomission ilman epäpuhtauksien kaukokulkeutumissopimuksen (CLRTAP), avulla. EU:n ympäristölainsäädännössä näitä yhdisteitä koskevat mm. Dioksiinistrategia (2001), pysyviä orgaanisia yhdisteitä rajoittava POP-asetus (2004/850/EY) ja penta- ja oktabromattujen difenyylieettereiden täyskielto 2004 (2003/11/EY) sekä lukuisat muut.

Ihmisen altistumisen vähentämiseksi dioksiinien ja PCB-yhdisteiden pitoisuuksille kalassa ja muissa elintarvikkeissa on myös asetettu enimmäismääriä (1881/2006/EY, 1259/2011/EU), jotka Itämeren rasvaisissa kaloissa, kuten lohessa ja isossa silakassa (> 17cm), ylittyvät säännöllisesti. Suomella ja Ruotsilla on kalansyönnin terveyshyötyihin pohjautuva ja kalastuselinkeinon turvaamiseksi myönnetty poikkeuslupa myydä kyseisiä kalalajeja alueillaan, edellyttäen että ympäristömyrkköjen pitoisuuksia kalassa seurataan, niistä kerrotaan kuluttajalle ja väestön altistumista rajoitetaan kalan syöntisuositusten avulla. Kaloja ja kalatuotteita, joiden pitoisuudet ylittävät sallitut enimmäismäärät, ei komission asetuksen 1881/2006 mukaan saa pitää kaupan muissa jäsenvaltioissa. Liiallista dioksiinien ja PCB-yhdisteiden saantia pyritään Suomessa rajoittamaan kalan yleisiin syöntisuosituksiin annetuilla poikkeuksilla, joiden mukaan lasten, nuorten ja hedelmällisessä iässä olevien tulee välttää ison silakan (> 17cm) tai vaihtoehtoisesti Itämeren lohien tai taimenen syöntiä useammin kuin 1–2 kertaa kuussa 100 g:n kerta-annoksena.

Sedimenttitutkimusten perusteella ympäristömyrkköjen pitoisuudet Euroopassa ja Itämeren ekosysteemissä ovat pienentyneet käyttökieltojen ja päästöjen rajoittamis-

toimenpiteiden myötä [6, 7]. Seurantatutkimuksia kotimaisen kalan kautta tulevasta ympäristömyrkkyyaltistumisesta ja varsinaisten pitoisuuksien muutoksista Itämeren kalassa on kuitenkin verraten vähän. Ympäristömyrkkypitoisuuksien tiedetään vaihtelevan paljon eri kalalajien sekä avomeri- ja satama-alueiden välillä [8, 9]. Ruotsalaistutkimusten mukaan dioksiinien ja PCB-yhdisteiden pitoisuudet Itämeren silakassa (*Clupea harengus*) eivät ole enää viime vuosina merkittävästi pienentyneet [10], mutta sen sijaan PBDE-pitoisuudet eteläkiislanmunissa (*Uria aalge*) ovat pienentyneet [11]. Suomen rannikolta vastaavaa tietoa ei ole.

Kalaa koskevat pitoisuusrajoitukset ja syöntisuositukset ovat asettaneet huomattavia taloudellisia haasteita kalastuselinkeinolle. Kaikesta huolimatta kalan vienti ulkomaille on lisääntynyt huomattavasti viime vuosikymmeninä. Suomesta viedään kalaa ja kala-tuotteita lähinnä muihin Itämeren alueen maihin, kuten Ruotsiin, Viroon, Venäjälle ja Tanskaan [12]. Viennistä valtaosa, noin 90 %, menee ihmisravinnoksi. Rehuksi tarkoitettu kala kattaa noin 9 % viennistä. Tärkeimpiä vientituotteita ovat silakka, kilohaili, lohi ja kirjolohi, joko tuoreena, pakastettuna, säilykkeenä tai muuna valmisteena. Ympäristömyrkkujen pitoisuuksiin perustuvista vientirajoituksista huolimatta ihmisravinnoksi tarkoitettua lohta/taimenta vietiin vuoden 2012 tilastojen mukaan Viroon 650 tonnia ja pientä silakkaa/silliä 7874 tonnia; Tanskaan silakkaa/silliä vietiin peräti 14 222 tuhatta kiloa [12]. Eviran mukaan Tanskaan vietävä silakka käy läpi prosessin, jossa kaloista puhdistetaan ympäristömyrkyt [13], minkä jälkeen siitä valmistetaan kalaöljyä ja -jauhoa esimerkiksi rehuteollisuuden käyttöön.

Kala on terveyden kannalta erittäin tärkeä välttämättömien ravintoaineiden saanti-lähde. Syöntirajoitusten tarkoitus on vähentää altistumista haitallisille yhdisteille, mutta käänköpuolena on esimerkiksi n-3-rasvahappojen ja D-vitamiinin saannin vähentyminen ja niiden puutteesta johtuvien terveystaittojen lisääntyminen väestössä [14]. Tiedot silakan ja lohen sisältämistä ympäristömyrkyistä ovat huonontaneet kalan yleistä mainetta terveellisenä ravintona erityisryhmien, kuten raskaana olevien keskuudessa, mikä on huolestuttavaa. Samaan aikaan kun kotimaisen kalan kulutus on vähentynyt, niin tuontikalan kulutus on lisääntynyt ja THL:n Finravinto-tutkimuksen mukaan kalan kokonaiskulutus väestötasolla on hieman lisääntynyt.

Ympäristömyrkkujen pitoisuuksien seuranta suomalaisten ravinnokseen käyttämässä Itämeren kalassa ja kalan käyttöön liittyvä terveystutkimus on edelleen tärkeää, jotta tulevaisuudessa voitaisiin arvioida, ovatko dioksiinien sekä PCB-yhdisteiden ja PBDE-yhdisteiden pitoisuusrajoitukset mahdollisiin terveystaittoihin nähden kohdallaan, ovatko suomalaiset kalan syöntisuositukset pitoisuuksien pienentyessä enää ajan-kohtaiset sekä voitaisiinko Itämeren kalan vienti ulkomaille kokonaan vapauttaa. Rajoituksia lieventämällä saatettaisiin mahdollisesti saavuttaa terveydellisiä lisä-hyötyjä ja parantaa kalastuselinkeinon kannattavuutta. Itämeren kalan ympäristömyrkkypitoisuuksien seuranta palvelee myös Itämeren tilan ja puhdistumisen seurantaa.

Suomen rannikon silakoiden ympäristömyrkkypitoisuuksia on tutkittu useaan otteeseen vuodesta 1978 lähtien yhteistyössä Terveiden ja hyvinvoinnin laitoksen, Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen, Suomen ympäristökeskuksen ja Elintarviketurvallisuus-

viraston kesken. Eri tutkimusprojektien yhteydessä kerättyjä näytteitä on säilytetty näihin päiviin saakka. Tämän tutkimuksen tavoitteena oli kerätä yhteen näiden tutkimusprojektien tulokset ja selvittää Itämeren silakan dioksiinien sekä PCB- ja PBDE-yhdisteiden pitoisuuksien ajallisia muutoksia vuosina 1978–2009.

2. AINEISTO JA MENETELMÄT

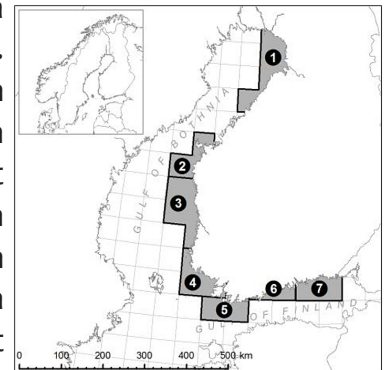
2.1. Näytteenotto

Tässä tutkimuksessa yhdistettiin tulokset useasta tutkimusprojektista, joissa on tutkittu Itämeren silakan dioksiini-, PCB- ja PBDE-pitoisuuksia Suomen rannikon tärkeimmillä pyyntialueilla (Taulukko 1). Silakka soveltuu erinomaisesti ympäristömyrkköjen seuranta-tutkimukseen, sillä sen levinneisyysalue kattaa koko Itämeren alueen ja rasvaisena kalana silakka kerää tutkittuja yhdisteitä tehokkaasti.

Taulukko 1. Näytteiden lukumäärä näytteenottovuosittain ja -alueittain sekä silakan iän mukaan

Tutkimus- projekti	Näytteenotto- kk/vuosi	Analysointi- vuosi	Analyysi- menetelmä	Pohjanlahti		Suomenlahti		Yhteensä
				< 5 v	> 5 v	< 5 v	> 5 v	
Historiasilakat	11-12/1978	2003	[2]	5	4	6	2	17
Historiasilakat	10-12/1983	2003	[2]	8	4	0	0	12
Silakat 1993	5-6/1993	1994	[15]	0	9	44	39	92
Silakat 1999	5-8/1999	1999	[16]	4	6	1	5	16
EU-kalat	2-6/2002	2003	[2]	38	67	3	7	115
EU-kalat II	4-6/2009	2010	[2]	27	55	5	5	92
Yhteensä				82	145	59	58	344

Itämeren rannikolta kerättiin yhteensä 344 silakkanäytettä satunnaisotannalla vuosien 1978–2009 välisenä aikana. Näytteenottoalueet sijoittuivat Oulun, Vaasan, Porin ja Turun edustalle Pohjanlahdella sekä Hangon, Helsingin ja Kotkan edustalle Suomenlahdella (Kuva 1, Taulukko 1). Näytteet keräsi Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos. Silakoiden pituus, paino ja sukupuoli määritettiin näytteenkeräyksen yhteydessä. Iänmääritykset tehtiin mikroskooppilla otoliiteista lukuun ottamatta Silakat 1999 -tutkimusta, jossa iät arvioitiin silakan painon ja ICES:n vertailudatan perusteella [17]. Silakan rasvapitoisuus vaihtelee vuodenaikojen mukaan, minkä vuoksi rasvaliukoisten ympäristömyrkköjen pitoisuudet ovat yleensä suurempia talvella ja keväällä kuin syksyllä [2]. Useimmat näytteet kerättiin helmi-kesäkuussa, mutta vuosien 1978 ja 1983 näytteet kerättiin loka-joulukuussa. Tämän ei kuitenkaan pitäisi vaikuttaa suuresti tutkimuksen tuloksiin, jotka on esitetty tuorepainoa kohti laskettuina. Ennen analysointia näytteet säilytettiin pakastettuina -18 °C:ssa Terveystieteiden ja hyvinvoinnin laitoksen Kemiallisen altistumisen yksikössä, lukuun ottamatta Historiasilakat-tutkimuksen näytteitä, jotka säilytettiin Suomen ympäristökeskuksen Ympäristönäyte-



Kuva 1. Kartta näytteenottoalueista. Numeroidut alueet kuvaavat alueita (1) Oulun, (2) Vaasan, (3) Porin ja (4) Turun edustalla Pohjanlahdella sekä (5) Hangon, (6) Helsingin ja (7) Kotkan edustalla Suomenlahdella.

pankissa -25 °C:ssa. Kaloista poistettiin pää ja sisälmykset ja muuten kalat analysoitiin kokonaisina nahkoineen. Osa näytteistä analysoitiin yksittäin ja osa kokoomanäytteenä. Kokoomanäytteet muodostettiin kalan pituuden perusteella, ja ne koostuivat 5–20 yksilöstä.

2.2. Kemiallinen analyysi ja laadunvalvonta

Ympäristömyrkkyanalyysit tehtiin Terveyden ja hyvinvoinnin laitoksen Kemiallisen altistumisen yksikössä. Näytteistä analysoitiin 17 PCDD/F-, 37 PCB- ja 14 PBDE-kongeneeria, lukuun ottamatta Silakat 1993 -tutkimusta, jossa analyysimenetelmä PBDE-yhdisteille ja kaikille PCB-kongeneereille ei ollut vielä saatavilla.

Tutkittavat yhdisteet olivat 2378-TCDD, 12378-PeCDD, 123478-HxCDD, 123678-HxCDD, 123789-HxCDD, 1234678-HpCDD, OCDD, 2378-TCDF, 12378-PeCDF, 23478-PeCDF, 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 123789-HxCDF, 234678-HxCDF, 1234678-HpCDF, 1234789-HpCDF ja OCDF, non-ortho-substituoidut PCB:t 77, 81, 126 ja 169, mono-ortho-substituoidut PCB:t 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 ja 189, muut PCB:t 18, 28/31, 33, 47, 49, 51, 52, 60, 66, 74, 99, 101, 110, 122, 128, 138, 141, 153, 170, 180, 183, 187, 194, 206 ja 209 sekä PBDE:t 28, 47, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 119, 138, 153, 154, 183 ja 190.

Näytteiden uutto, puhdistus ja kvantitointi on kuvattu tarkemmin aiemmissa julkaisuissa (Taulukko 1). Lyhyesti kuvattuna näytteet homogenisoitiin ja kylmäkuivattiin. Näytteet uutettiin tolueenilla käyttäen Soxhlet-laitteistoa, lukuun ottamatta EU-kalat II -tutkimusta, jossa näytteet uutettiin ASE-uuttolaitteistolla tolueeni-etanolilla. Uuton jälkeen näytteiden rasvaprosentti määritettiin gravimetrisesti. Rasva poistettiin näytteistä silikapylvässä, joka sisälsi happamoitua silikaa. Näytteiden puhdistus ja fraktiointi suoritettiin alumiinioksidi- ja hiilipylväissä. Jokaisen näytesarjan mukana analysoitiin nolla- ja kontrollinäytteet, jotka käsiteltiin täsmälleen samalla tavoin kuin varsinaiset näytteetkin. Kvantitoinnissa käytettiin ¹³C-leimattuja sisäisiä standardeja. Tutkittavat yhdisteet analysoitiin kaasukromatografi-massaspektrometrillä (Hewlett-Packard 6890 ja VG 70-250SE tai Waters Autospec Ultima, resoluutio 10000, selektiivinen ionien monitorointi). Käytetty kolonni dioksiineille ja PCB-yhdisteille oli DB-Dioxin (J&W Scientific, 60m, ID 0,25 mm, 0,15 µm) ja PBDE-yhdisteille DB-5 (J&W Scientific, 60m, ID 0,25 mm, 0,25 µm). Kemiallisen altistumisen yksikkö on akkreditoitu tutkittujen ympäristömyrkkyjen määrittämiseksi kalasta (FINAS T077, SFS-EN ISO/IEC 17025:2005). Yksikkö osallistuu säännöllisesti laboratorioden välisiin vertailukokeisiin.

Pitkän säilytyksen aikana joistakin näytteistä oli haihtunut huomattavan paljon kosteutta. Tämä korjattiin kuivaamalla kyseiset näytteet kokonaan ja arvioimalla niiden alkuperäinen tuorepaino käyttäen muiden näytteiden keskimääräistä kosteusprosenttia.

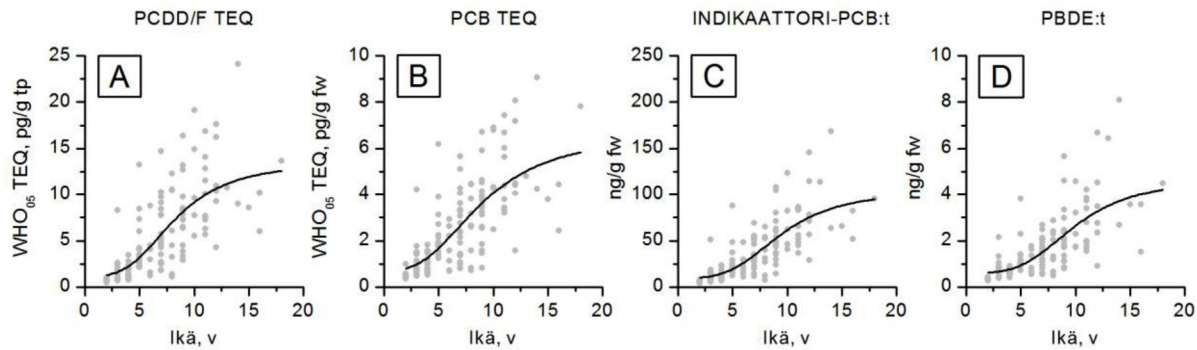
2.3. Tulosten esittäminen

Dioksiinien ja PCB-yhdisteiden toksiset ekvivalenttisuomat (TEQ:t) laskettiin käyttäen WHO:n vuonna 2005 antamia TEF-kertoimia [18]. Indikaattori-PCB-yhdisteiden summa perustui kongeneerien 28, 52, 101, 138, 153 ja 180 pitoisuuksiin. PBDE-yhdisteiden

summaan sisältyivät kongeneerien 28, 47, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 119, 138, 153, 154 ja 183 pitoisuudet. Kaikki tilastolliset testit tehtiin log-muunnettuja muuttujia käyttäen.

3. TULOKSET

3.1. Silakan iän vaikutus ympäristömyrkkypitoisuuksiin



Kuva 2. Dioksiini-TEQ (A), PCB-TEQ (B), indikaattori-PCB:t (C) ja PBDE-yhdisteet (D) silakassa iän mukaan Porissa (näytteenottoalue 3) vuosina 2002–2009.

län vaikutusta silakan ympäristömyrkkypitoisuuksiin tutkittiin Porin edustalta (näytteenottoalue 3) vuosina 2002 ja 2009 kerätyillä yksilönäytteillä, joiden lukumäärä oli riittävä kyseiseen analyysiin. Näiden tutkimusvuosien välillä ei ollut suurta eroa varsinaisissa pitoisuuksissa, joten niitä ei eroteltu ikä-pitoisuus-analyysissä. Dioksiinien, PCB-yhdisteiden ja PBDE-yhdisteiden pitoisuudet riippuivat voimakkaasti silakan iästä (Kuva 2), mikä on tyypillistä näille kertyville ympäristömyrkyille [15, 19, 20]. Viisivuotiaaksi asti näiden ympäristömyrkkujen kertyminen oli suhteellisen pientä, mutta tätä vanhemmissa silakoissa pitoisuudet kasvoivat nopeasti iän mukaan. Pitoisuuksien äkillinen kasvu noin viisivuotiaana kuvastaa todennäköisesti muutosta, joka silakan ravintokäyttäytymisessä tapahtuu tuossa iässä. Nuoret silakat käyttävät ravinnokseen eläinplanktonia, jonka ympäristömyrkkypitoisuudet ovat Itämeressä pieniä [21]. Silakoiden kasvaessa noin 14–15 cm:n pituisiksi ne alkavat saalistaa pohjaeläimiä, kuten Mysis-sukuun kuuluvia äyriäisiä ja myös pieniä kaloja, jolloin ravinnon kautta tuleva ympäristömyrkkukuormitus kasvaa. Mysis-äyriäiset ovat Selkämeren syvissä vesissä silakan tärkeintä ravintoa [19]. Varsinaisella Itämerellä, Ruotsin sekä Latvian ja Liettuan välisellä merialueella, silakat syövät pääasiassa eläinplanktonia [22]. Alle viisivuotiailla silakoilla ympäristömyrkkypitoisuuksien hajonta oli pientä, kuvastaen todennäköisesti yksipuolista planktonravintoa. Vanhemmissa silakoissa pitoisuuksien vaihtelu kasvoi huomattavasti, mikä johtunee yksilöllisistä eroista siinä, mitä saalislajeja suositaan.

3.2. Näytteenottoalueen vaikutus ympäristömyrkkypitoisuuksiin

Taulukko 2. Erot keskimääräisissä ympäristömyrkkypitoisuuksissa Pohjanlahden (alueet 1–4) ja Suomenlahden (alueet 5–7) silakoissa vuosina 2002–2009.

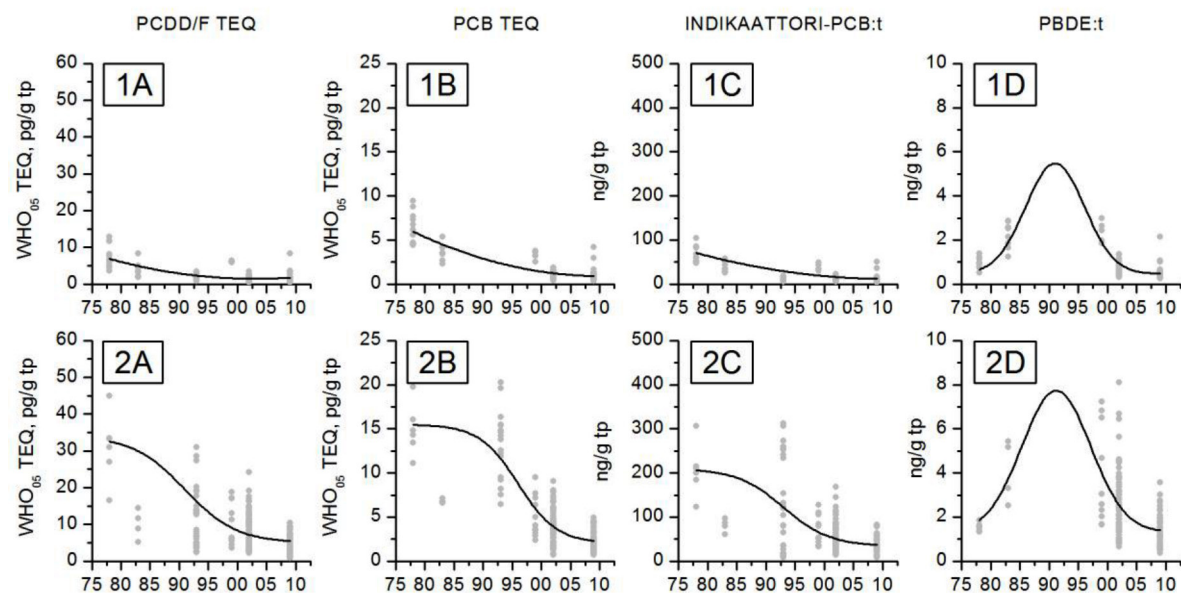
	nuoret (< 5 v)			vanhat (≥ 5 v)		
	Pohjanlahti	Suomenlahti	p	Pohjanlahti	Suomenlahti	p
n ^b	13	8		21	12	
Ikä, v	3,2	3,4	0,80	8,9	7,1	0,04
Rasvaa, %	5,0	4,3	0,23	5,7	4,3	0,05
PCDD/F TEQ, pg/g tp	1,8	1,6	0,46	7,4	3,0	<0,01
PCB TEQ, pg/g tp	1,1	1,3	0,59	3,4	2,1	<0,01
Indikaattori-PCB:t, ng/g tp	11	15	0,30	46	30	<0,01
PBDE-yhdisteet, ng/g tp	0,72	0,61	0,30	2,2	1,3	<0,01

^a Kahden riippumattoman otoksen t-testi käyttäen log-muunnettuja muuttujia.

^b Näytteenottoalueiden vertailukelpoisuuden vuoksi vain kokoomanäytteet sisältyivät analyysiin.

Ympäristömyrkkypitoisuuksissa havaittiin eroja Pohjanlahden (alueet 1–4) ja Suomenlahden (alueet 5–7) silakoiden välillä (Taulukko 2). Vanhoissa silakoissa PCDD/F TEQ, PCB TEQ sekä indikaattori-PCB- ja PBDE-yhdisteiden pitoisuudet olivat lähes kaksinkertaiset Pohjanlahdella Suomenlahden silakoihin verrattuna. Tämä on linjassa aiempien silakkatutkimusten kanssa [10, 15, 16, 20] huolimatta siitä, että laskeumamallit ennustavat suurempaa ilmasta peräisin olevaa kuormitusta Etelä-Itämerelle. Erot silakan ympäristömyrkkypitoisuuksissa selittyvät todennäköisesti kasvunopeuden eroilla pohjoisen ja eteläisen Itämeren välillä. Suomen rannikon silakalla on geneettisesti ja maantieteellisesti kaksi osittain sekoittuvaa populaatiota: pohjoinen kanta, joka lisääntyy Pohjanlahdella, sekä eteläinen kanta, joka lisääntyy Suomenlahdella ja ruokailee ja talvehtii etelämpänä varsinaisella Itämerellä [23, 24]. Pohjanlahdessa silakat kasvavat hitaammin, koska vedet ovat kylmempiä ja vähäravinteisempia kuin Etelä-Itämeressä [25, 26]. Pohjoisen kannan on siis syötävä enemmän ravintoa kuin eteläisen kannan saavuttaakseen saman koon, ja samalla niihin ehtii kertyä myös enemmän ympäristömyrkkyyä. Tässä tutkimuksessa kasvunopeuden eroja kuvasti se, että vanhoissa silakoissa ympäristömyrkkypitoisuuksien lisäksi myös ikä ja rasvaprosentti olivat keskimäärin suuremmat Pohjanlahdella kuin Suomenlahdella, vaikka erot eivät merkitseviä olleetkaan (Taulukko 2).

3.3. Ajalliset muutokset pitoisuuksissa



Kuva 3. Dioksiini-TEQ, PCB-TEQ, indikaattori-PCB:t ja PBDE-yhdisteet nuorissaa (< 5 v, 1A-1D) ja vanhoissa (≥ 5 v, 2A-2D) silakoissa Suomen rannikolla (näytteenottoalueet 1–7) vuosina 1978–2009.

Ikäriippuvuuden vuoksi nuoret (< 5 v) ja vanhat (≥ 5 v) silakat tarkasteltiin erikseen. Koska näytteiden lukumäärä tietyillä näytteenottoalueilla ja -vuosina oli rajallinen, ja koska vuosittaiset erot näytteenottoalueiden välillä olivat suhteellisen pieniä, näytteenottoalueita ei eroteltu pitoisuuksien ajallisia muutoksia tutkittaessa. Vuoden 1983 silakoiden dioksiini- ja PCB-pitoisuudet olivat poikkeuksellisen pienet, mikä johtunee siitä, että tuona vuonna näytteitä kerättiin vain Turun edustalta (näytteenottoalue 4), missä pitoisuudet olivat myös vuonna 1978 pienempiä kuin muilla näytteenottoalueilla. Tätä vuotta on painotettu vähemmän dioksiinien ja PCB-yhdisteiden trendiviivoja piirrettäessä.

3.3.1. Dioksiinit ja PCB-yhdisteet

Dioksiinien ja PCB-yhdisteiden pitoisuudet Itämeren silakassa pienenevät huomattavasti 31 vuoden seuranta-ajalla (Kuva 3). Vuosina 1978–2009 PCDD/F TEQ, PCB TEQ sekä indikaattori-PCB-pitoisuudet pienenevät 85–89 % ($p < 0,01$). Tämä vastaa vuositasolla noin 2,8 %-yksikön vähenemistä olettaen, että pitoisuudet ovat pienentyneet lineaarisesti. PCDD/F TEQ väheni noin 50 pg/g:sta tuorepainoa kohti laskettuna (tp) alle 10 pg/g:aan ja PCB TEQ noin 15 pg/g:sta 2 pg/g:aan. Pitoisuuksien ajallisissa muutoksissa ei havaittu erityistä pitoisuushuippua, vaan pitoisuudet pienenevät koko seuranta-ajan ja suurimmat pitoisuudet määritettiin vuoden 1978 silakoista. Aiempien tutkimusten perusteella silakan ja Itämeren ympäristön dioksiini- ja PCB-pitoisuudet ovat olleet huipussaan 1970–1980-lukujen taitteessa [10, 26–29], joten tämän tutkimuksen vuonna 1978 kerätyt näytteet saattavat kuvata Suomen rannikon silakan saastumista pahimmillaan.

Pitoisuuksien suhteellinen kokonaisvähenemä oli samaa suuruusluokkaa nuorissa ja vanhoissa silakoissa huolimatta siitä, että vanhoissa silakoissa absoluuttiset ympäristömyrkkypitoisuudet olivat suurempia. Nuorissa silakoissa suurin osa pitoisuuksien vähenemisestä tapahtui ennen 1990-lukua ja vuosina 1993–2009 vain PCB-pitoisuudet pienenevät hieman. Vastaavan ikäisissä silakoissa Ruotsin rannikolla [10, 26] sekä Viron rannikolla ja varsinaisella Itämerellä [30, 31] dioksiinien ja PCB-yhdisteiden pitoisuuksien vähentymisen on myös havaittu hidastuneen 1990-luvun jälkeen. Sen sijaan vanhoissa silakoissa sekä dioksiinien että PCB-yhdisteiden pitoisuudet jatkoivat selvästi pienentymistään 2000-luvulla. Tämä poikkeaa aiemmista silakkatutkimuksista Etelä-Itämerellä, missä näiden yhdisteiden pitoisuuksissa ei ole viime vuosina havaittu merkittäviä muutoksia [32, 33].

Syy, miksi dioksiinien ja PCB-yhdisteiden pitoisuudet Suomen rannikon vanhoissa silakoissa jatkavat pienentymistään, saattaa olla se, että näiden yhdisteiden suorat päästöt veteen ovat vähentyneet huomattavasti teollisuusprosessien kehittymisen myötä. Numeerisia arvioita suorien päästöjen vähentymisestä ei tosin ole saatavilla. Ennusteiden mukaan Itämeren veden ja sedimentin dioksiinipitoisuudet tulevat pienenevän, vaikka ilmassa pitoisuudet pysyisivätkin samansuuruisina kuin vuonna 2007 [34]. Tämän seurauksena myös pieneliöiden ja kalojen ympäristömyrkkypitoisuudet tulevat luultavasti pienenevän, vaikkakin hitaasti, olettaen, että ravintoketjujen rakenteet ja muut ekosysteemin muuttujat pysyvät samanlaisina. Kalojen kasvunopeus ja ruokailutottumukset saattavat muuttuessaan vaikuttaa myös ympäristö-

myrkkysten kertymisnopeuteen [35], mutta tämän tutkimuksen tulokset viittaavat siihen, että dioksiinien ja PCB-yhdisteiden pitoisuudet tulevat vähenemään hitaasti myös tulevaisuudessa.

3.3.2. PBDE-yhdisteet

PBDE-yhdisteiden pitoisuuksien ajalliset muutokset Suomen rannikon silakassa poikkesivat huomattavasti dioksiinien ja PCB-yhdisteiden vastaavista (Kuva 3). Seuranta-ajan alussa PBDE-pitoisuudet silakassa olivat noin 2 ng/g tp, minkä jälkeen ne kasvoivat moninkertaiseksi 1980–1990-lukujen taitteeseen mennessä, samanaikaisesti kun ilmakehän kautta tuleva laskeuma suureni [esim. 36, 37]. Trendianalyysin perusteella maksimipitoisuus lienee tuolloin ollut 4–10 ng/g tp, vaikka varsinaisia tuloksia tuolta aikaväliltä ei valitettavasti ollutkaan saatavilla. Siitäkin huolimatta, että ilmasta tuleva PBDE-laskeuma näyttää edelleen kasvavan [esim. 36, 37], silakan PBDE-pitoisuudet pienenevät vuoteen 2009 mennessä samansuuruisiksi kuin vuonna 1978. Syy silakan PBDE-pitoisuuksien pienemiseen voi olla yhdyskuntajätevesien ja hajalähteiden kautta tulevien suorien vesistö päästöjen vähentyminen sen jälkeen, kun kaupalliset penta- ja okta-BDE-seokset kiellettiin EU:ssa vuonna 2004 [38], ja se, että suorat päästöt ovat vaikuttaneet silakan PBDE-pitoisuuksiin enemmän kuin ilman kautta tuleva laskeuma. Silakan PBDE-pitoisuuksien pieneminen on havaittu myös Ruotsin rannikolla, missä PBDE-47:n pitoisuus silakassa vähentyi vuosien 1999–2008 aikana 5,9–17% vuosittain [10], mutta pitoisuuksien pieneminen on sittemmin hidastunut [10, 39].

Penta- ja okta-BDE-seosten kiellon jälkeen ne on korvattu deka-BDE:llä, joka koostuu lähinnä kokonaan bromatusta kongeneerista PBDE-209. PBDE-209:n tiedetään hajoavan auringonvalon vaikutuksesta biologisesti [40], ja se myös muuttuu kalojen aineenvaihdunnan seurauksena vähemmän bromatuiksi kongeneereiksi, jopa PBDE-47:ksi asti [41]. PBDE-yhdisteiden väheneminen silakassa ja Itämeren ympäristössä saattaa tulevaisuudessa hidastua, koska deka-BDE:n päästöt jatkuvat.

3.4. Pitoisuudet suhteessa nykyisiin EU:n maksimipitoisuuksiin

EU:n asettamat enimmäismäärät luonnosta pyydetyille kalalle ovat tällä hetkellä 3,5 pg/g tp PCDD/F TEQ:lle, 6,5 pg/g tp PCDD/F- ja PCB-TEQ:n summalle ja 75 ng/g tp indikaattori-PCB:lle. Vuonna 2009 kerätyistä silakkanäytteistä 55 % alitti nämä kaikki enimmäispitoisuusrajat. Suurin osa rajat ylittäneistä silakoista oli vanhoja, yli 5-vuotiaita ja yli 17 cm pitkiä silakoita. Pohjanlahdella yli 5-vuotiaiden silakoiden pitoisuudet olivat korkeammat kuin Suomenlahdella. Yli 17 cm pitkiä silakoita suositellaan Suomessa syömään ainoastaan 1–2 kertaa kuukaudessa. Nuorista silakoista valtaosa, 94 %, alitti kaikki enimmäispitoisuusrajat. Aikatrendien analyysin mukaan tässä tutkimuksessa tutkittujen ympäristömyrkkysten pitoisuudet ovat olleet pitkään vähenemässä ja todennäköisesti tulevat edelleen pienentymään, vaikkakin hitaasti.

4. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän tutkimuksen mukaan dioksiinien sekä PCB- ja PBDE-yhdisteiden pitoisuudet

Suomen rannikon silakassa ovat pienentyneet huomattavasti viimeisen 30 vuoden aikana. Aiemmista tutkimuksista poiketen näyttää siltä, että pitoisuuksien pieneneminen voi jatkua myös tulevaisuudessa. Silakan ympäristömyrkkypitoisuuksissa havaittiin joitakin alueellisia eroja. Koska silakka on tärkeä saaliskala esimerkiksi lohelle ja taimenelle, pitoisuudet tulevat todennäköisesti pienentymään myös näissä lajeissa. Tämä tarkoittaa, että tulevaisuudessa suomalaisten altistuminen näille ympäristömyrkyille tulee vähenemään.

Altistumisen vähentyessä tietyt dioksiinien sekä PCB- ja PBDE-yhdisteiden aiheuttamat terveyshaitat tulevat varmasti vähenemään. Vielä 1990-luvulla syöpää ja hampaiden kiilleaurioita pidettiin kyseisten yhdisteiden merkittävimpinä riskeinä. Kiilleaurioita ei myöhemmin ole enää havaittu ja syöpäriski on osoittautunut luultua pienemmäksi. Onkin mahdollista, että kalan syöntirajoitusten aiheuttamat epäsuorat ravitsemukselliset riskit ovat suuremmat kuin pahimpienkaan altistumisskenaarioiden syöpäriskit [42, 43]. Viime vuosina huolta ovat alkaneet herättää samojen yhdisteiden mahdolliset hormonitoimintaahäiritsevät vaikutukset sekä mahdolliset yhteydet esimerkiksi lihavuuteen, diabetekseen ja heikentyneeseen lisääntymiskykyyn, jotka saattavat ilmetä hyvinkin pienen altistumisen yhteydessä. Perusteellinen kalan hyötyjen ja haittojen arviointi olisi tulevaisuudessa tärkeää, ja tämä tutkimus tarjoaa arvioinnille hyvät lähtökohdat.

Tänä päivänä välttämätön tutkimustarve on myös EU:n edellyttämässä jatkuvassa ja suunnitelmallisessa merenhoidon järjestämisessä ja seurannassa. Tässä Itämeren kalat voivat toimia sekä elintarvikenäytteinä että ympäristöindikaattoreina. Kalojen ympäristömyrkkypitoisuudet antavat kuvan merenhoidon toimenpiteiden vaikutuksista Itämeren tilaan.

Riittävän tutkimustiedon avulla voidaan tulevaisuudessa arvioida nykyisten syöntirajoitusten sekä myynti- ja vientirajoitusten ajankohtaisuus. Rajoituksia lieventämällä voidaan saavuttaa terveydellistä lisähyötyä ja mahdollisesti parantaa kalastuselinkeinojen kannattavuutta sekä kuluttajien mielikuvaa kalasta terveellisenä ravintona. Kalastuselinkeinojen turvaamiseksi olisi tärkeää vaikuttaa Unionin lainsäädäntöön siten, että Suomella ja Ruotsilla oleva markkinoille asettamisen poikkeuslupa voitaisiin ulottaa kaikkiin Itämeren alueen jäsenvaltioihin.

5. KIITOKSET

Tutkimus toteutettiin yhteistyössä Terveiden ja hyvinvoinnin laitoksen, Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen, Suomen ympäristökeskuksen ja Elintarviketurvallisuusviraston kesken. Tutkimusta on rahoittanut lisäksi maa- ja metsätalousministeriö.

Lähteet

1. Kiviranta, H., M.-L. Ovaskainen, and T. Vartiainen
Market basket study on dietary intake of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Finland. *Environ Int*, 2004. 30(7): p. 923-932.
2. Isosaari, P., et al.
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers in the edible fish caught from the Baltic Sea and lakes in Finland. *Environ Pollut*, 2006. 141(2): p. 213-25.
3. HELCOM
Hazardous substances in the Baltic Sea - An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings No. 120B*. Available at <http://www.helcom.fi/stc/files/Publications/Proceedings/bsep120B.pdf>. 2010.
4. Quaß, U., M. Fermann, and G. Bröker
The European dioxin air emission inventory project--final results. *Chemosphere*, 2004. 54(9): p. 1319-27.
5. EC
Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the European Economic and Social Committee. On the implementation of the Community Strategy for dioxins, furans, and polychlorinated biphenyls (COM(2001)593) – Third progress report. (COM(2010) 562 final). 2010.
6. Verta, M., et al.
Dioxin concentrations in sediments of the Baltic Sea--a survey of existing data. *Chemosphere*, 2007. 67(9): p. 1762-75.
7. Zennegg, M., et al.
The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere*, 2007. 67(9): p. 1754-1761.
8. Hallikainen, A., et al.
Itämeren kalan ja muun kotimaisen kalan ympäristömyrkyt: PCDD/F-, PCB-, PBDE-, PFC- ja OT-yhdisteet. *Eviran tutkimuksia 2/2011*, 2011.
9. Hallikainen, A., et al.
Kotimaisen järvi- ja merikalan dioksiinien, furaanien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja polybromattujen difenyylieettereiden pitoisuudet. *EU-KALAT. Elintarvikeviraston julkaisu 1/2004*. 2004.

10. Bignert, A., et al.
Comments Concerning the National Swedish Contaminant Monitoring Programme in Marine Biota, 2010. Report to the Swedish Environmental Protection Agency. Report nr 1:2010, 154 pp., 2010.
11. Sellström, U., et al.
Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot egg from the Baltic Sea. *Environ Sci Technol*, 2003. 37(24): p. 5496-5501.
12. Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos
Kalan ulkomaankauppa 2012. Riista- ja kalatalous - Tilastoja 2/2013. 2013.
13. Suominen, K., et al.
Occurrence of PCDD/F, PCB, PBDE, PFAS, and Organotin Compounds in Fish Meal, Fish Oil and Fish Feed. *Chemosphere*, 2011. 85: p. 300-306.
14. Hallikainen, A.
Onko kalan syömisestä hyötyä vai haittaa – vai molempia. *Suomen Lääkärilehti*, 2006. 23: p. 2526-2528.
15. Kiviranta, H., et al.
PCDD/Fs and PCBs in Baltic herring during the 1990s. *Chemosphere*, 2003. 50(9): p. 1201-16.
16. Koistinen, J., et al.
Organohalogen pollutants in herring, from the northern Baltic Sea: Concentrations, congener profiles, and explanatory factors. *Environ Pollut*, 2008. 154(2): p. 172-183.
17. ICES
Report of the Baltic Herring Age Reading Study Group, Riga, Latvia, 23–27 February 1998. ICES CM 1998/H: 2, 86 pp. 1998.
18. Van den Berg, M., et al.
The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci*, 2006. 93(2): p. 223-41.
19. Parmanne, R., et al.
The dependence of organohalogen compound concentrations on herring age and size in the Bothnian Sea, northern Baltic. *Mar Pollut Bull*, 2006. 52(2): p. 149-61.
20. Vuorinen, P.J., et al.
Biomagnification of organohalogens in Atlantic salmon (*Salmo salar*) from its main prey species in three areas of the Baltic Sea. *Sci Total Environ*, 2012. 421-422: p. 129-43.

21. Burreau, S., et al.
Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic Ocean. *Sci Total Environ*, 2006. 366(2-3): p. 659-72.
22. Arrhenius, F. and S. Hansson
Food consumption of larval, young and adult herring and sprat in the Baltic Sea. *Mar Ecol Prog Ser*, 1993. 96: p. 125-137.
23. Bergström, L., et al.
Essential fish habitats and fish migration patterns in the Northern Baltic Sea. BALANCE Interim Report No. 29. Available at <http://balance-eu.org/xpdf/balance-interim-report-no-29.pdf>. 2007.
24. ICES
Report of the Baltic Fisheries Assessment Working Group 2012 (WGBFAS), 12-19 April 2012, ICES Headquarters, Copenhagen. ICES Document CM 2012/ACOM:10, 869 pp. 2012.
25. Suikkanen, S., et al.
Climate Change and Eutrophication Induced Shifts in Northern Summer Plankton Communities. *PLoS ONE*, 2013. 8(6): p. e66475.
26. Wiberg, K., et al.
Managing the dioxin problem in the Baltic region with focus on sources to air and fish. Swedish Environmental Protection Agency Report 6566. 2013.
27. Huschenbeth, E., Zur Kontamination der Fische der Nord- und Ostsee mit Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen. *Inf Fischwirtsch*, 1985. 32(4): p. 175-176.
28. Bignert, A., et al.
Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environ Pollut*, 1998. 99(2): p. 177-98.
29. Isosaari, P., et al.,
Spatial distribution and temporal accumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in the Gulf of Finland. *Environ Sci Technol*, 2002. 36(12): p. 2560-5.
30. Pandelova, M., et al.
Levels of PCDD/F and dioxin-like PCB in Baltic fish of different age and gender. *Chemosphere*, 2008. 71(2): p. 369-78.

31. Piskorska-Pliszczynska, J., et al.
Survey of persistent organochlorine contaminants (PCDD, PCDF, and PCB) in fish collected from the Polish Baltic fishing areas. *ScientificWorldJournal*, 2012. 2012: p. 973292.
32. Karl, H., et al.
Temporal trends of PCDD, PCDF and PCB levels in muscle meat of herring From different fishing grounds of the Baltic Sea and actual data of different fish species from the Western Baltic Sea. *Chemosphere*, 2010. 78(2): p. 106-12.
33. Szlinder-Richert, J., et al.
Investigation of PCDD/Fs and dl-PCBs in fish from the southern Baltic Sea during the 2002-2006 period. *Chemosphere*, 2009. 74(11): p. 1509-15.
34. Armitage, J.M., et al.
A model assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran sources and fate in the Baltic Sea. *Sci Total Environ*, 2009. 407(12): p. 3784-92.
35. Peltonen, H., et al.
Predicting effects of exploitation rate on weight-at-age, population dynamics, and bioaccumulation of PCDD/Fs and PCBs in herring (*Clupea harengus* L.) in the Northern Baltic Sea. *Environ Sci Technol*, 2007. 41(6): p. 1849-55.
36. Hermanson, M.H., et al.
Deposition history of brominated flame retardant compounds in an ice core from Høltedahlfonna, Svalbard, Norway. *Environ Sci Technol*, 2010. 44(19): p. 7405-10.
37. Vane, C.H., et al.
Increasing polybrominated diphenyl ether (PBDE) contamination in sediment cores from the inner Clyde Estuary, UK. *Environ Geochem Health*, 2010. 32(1): p. 13-21.
38. EC
Council Directive (EC) 2003/11/EC of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether). 2003.
39. Roots, O., et al.
Concentrations and profiles of brominated diphenyl ethers (BDEs) in Baltic and Atlantic herring. *Oceanologia*, 2009. 51(4): p. 515-523.
40. He, J., K.R. Robrock, and L. Alvarez-Cohen
Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Environ Sci Technol*, 2006. 40(14): p. 4429-34.

41. Kierkegaard, A., et al.
Dietary uptake and biological effects of decabromodiphenyl ether in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Sci Technol*, 1999. 33(10): p. 1612-1617.
42. Tuomisto, J. and J.T. Tuomisto
Is the fear of dioxin cancer more harmful than dioxin? *Toxicol Lett*, 2012. 210(3): p. 338-44.
43. Boffetta, P., et al.
TCDD and cancer: a critical review of epidemiologic studies. *Crit Rev Toxicol*, 2011. 41(7): p. 622-36. Projected climate change impact on Baltic Sea cyanobacteria. *Climatic Change* 119(2), 391-406



www.centrumbalticum.org

