

Eviran tutkimuksia 6/2008

Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa



Eviran tutkimuksia 6/2008

**Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet
Itämeren kalassa ja
kotimaisessa järvikalassa**

Anja Hallikainen, Evira
Riikka Airaksinen, Panu Rantakokko, Terttu Vartiainen, THL
Pekka J. Vuorinen, Antti Lappalainen, Aune Vihervuori, RKTL
Jaakko Mannio, SYKE

Kuvailulehti

Julkaisija	Elintarviketurvallisuusvirasto Evira
Julkaisun nimi	Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet Itämeren kalassa ja kotimaisessa järvikalassa
Tekijät	Anja Hallikainen, Riikka Airaksinen, Panu Rantakokko, Pekka J. Vuorinen, Jaakko Mannio, Antti Lappalainen, Aune Vihervuori ja Terttu Vartiainen
Tiivistelmä	<p>Orgaanisten tinayhdisteiden (OT) pitoisuuksia kotimaisessa meri- ja järvikalassa alettiin tutkia kattavasti, kun Helsingin uuden suursataman rakentamisen yhteydessä vuonna 2005 mitattiin kalasta ja sedimentistä suuria OT-pitoisuuksia. Tutkimuksessa keskityttiin niihin sisävesi- ja merikaloihin, joita suomalaiset pääsääntöisesti käyttävät ravinnokseen. Näytteitä kerättiin sekä kuormitetuilta satama- ja teollisuusalueilta että alueilta, joilla ei ole paikallista kuormitusta.</p> <p>Sisävesillä kalojen OT-pitoisuudet jäivät yleensä alle 10 µg/kg tuorepaino (tp), mutta neljällä paikkakunnalla (Varkaus, Lohja, Jyväskylä ja Tampere) pitoisuudet olivat 19–28 µg/kg. Varkauden Huruslahden sedimentistä mitattiin hankkeen yhteydessä 2–6 cm:n syvyydeltä jopa 35000 µg/kg kuivapaino (kp) pitoisuus.</p> <p>Merialueiden kaloissa OT-pitoisuudet olivat noin 10 kertaa suurempia kuin sisävesillä. Merialueilla, joilla ei ole paikallista kuormitusta, OT-pitoisuudet kaloissa olivat alle 20 µg/kg tp. Kuormitetuilla alueilla pitoisuudet ylittivät 40 µg/kg. Pahasti saastuneilta alueilta löydettiin 150–500 µg/kg pitoisuuksia. Suurimmat OT-pitoisuudet todettiin Helsingin Vanhankaupunginlahden ahvenista (28–528 µg/kg), joilla sekä pituus että paino korreloivat OT-pitoisuuden kanssa. Suuria pitoisuuksia todettiin myös Naantalın satamassa, jossa pitoisuudet kuitenkin pienenevät nopeasti avomerelle siirryttäessä.</p> <p>OT-pitoisuudet vaihtelivat samoilta pyyntialueilta kerättyjen kalalajien välillä. Ahvenesta, lahnasta ja kuhasta, jotka viihtyvät saaristossa ja sisälahdissa, mitattiin keskimäärin suurempia pitoisuuksia kuin silakasta, lohesta ja kilohailista, jotka viihtyvät lähinnä avomerellä.</p>
Julkaisu-aika	Marraskuu 2008
Asiasanat	orgaaniset tinayhdisteet, laivanpohjamaalit, kala, sedimentti, vesi, saastu-neet ja tausta-alueet, Itämeri
Julkaisusarjan nimi ja numero	Eviran tutkimuksia 6/2008
Sivuja	69
Kieli	Suomi
Luottamuksellisuus	Julkinen
Julkaisija hinta	Elintarviketurvallisuusvirasto Evira 15,00 €
Julkaisun kustantaja	Elintarviketurvallisuusvirasto Evira
Painopaikka ja -aika	Multiprint Oy, Helsinki 2008
	ISSN 1796-4660, ISBN 978-952-225-019-3 ISSN 1797-2981, ISBN 978-952-225-020-9 (pdf)

Beskrivning

Utgivare	Livsmedelssäkerhetsverket Evira
Publikationens titel	Halterna organiska tennföreningar i inhemsk insjö- och Östersjöfisk
Författare	Anja Hallikainen, Riikka Airaksinen, Panu Rantakokko, Pekka J. Vuorinen, Jaakko Mannio, Antti Lappalainen, Aune Vihervuori och Terttu Vartiainen
Resumé	<p>Man beslöt undersöka halterna organiska tennföreningar (OT) i inhemsk havs- och insjöfisk på bred front då stora OT-halter i fisk och sediment uppmättes år 2005 i samband med byggandet av den nya storhamnen i Helsingfors. I undersökningen koncentrerade man sig på sådan insjö- och havsfisk, som finländare i regel använder som föda. Prover samlades in såväl i belastade hamn- och industriområden som i områden utan lokal belastning.</p> <p>I insjövatten stannade OT-halterna i fisk i allmänhet under 10 µg/kg färsk vikt (fv), men på fyra orter (Varkaus, Lojo, Jyväskylä och Tammerfors) var halterna 19–28 µg/kg. I sedimentet i Huruslahti i Varkaus uppmättes i samband med projektet på 2–6 cm djup halter på hela 35000 µg/kg (torrvikt).</p> <p>I fisk i havsområden var OT-halterna cirka 10 gånger högre än i insjöfisk. I havsområden utan lokal belastning var OT-halterna i fisk under 20 µg/kg fv. I belastade områden översteg halterna 40 µg/kg. I svårt förorenade områden påträffades halter på 150–500 µg/kg. De högsta OT-halterna påträffades i abborrar i Gammelstadsviken i Helsingfors (28–528 µg/kg), hos vilka såväl längden som vikten korrelerade med OT-halten. Höga halter påträffades också i hamnen i Nådendal, där de ändå snabbt sjönk allt efter som man förflyttade sig längre ut mot öppet hav.</p> <p>OT-halterna varierade mellan fiskar insamlade i samma fångstområden. Hos abborre, braxen och gös som trivs i skärgården och innervikar uppmättes i genomsnitt högre halter än hos strömming, lax och vassbuk som främst trivs i öppet hav.</p>
Utgivningsdatum	November 2008
Referensord	Organiska tennföreningar, fartygsbottenfärger, fisk, sediment, vatten, förorenade områden och bakgrundsområden, Östersjön
Publikationsseriens namn och nummer	Eviras forskningsrapporter 6/2008
Antal sidor	69
Språk	Finska
Konfidentialitet	Offentlig handling
Utgivare pris	Livsmedelssäkerhetsverket Evira 15,00 €
Förläggare	Livsmedelssäkerhetsverket Evira
Tryckningsort	Multiprint Oy, Helsingfors 2008
	ISSN 1796-4660, ISBN 978-952-225-019-3 ISSN 1797-2981, ISBN 978-952-225-020-9 (pdf)

Description

Publisher	Finnish Food Safety Authority Evira
Title	Levels of organic tin compounds in Baltic sea and Finnish fresh water fish
Authors	Anja Hallikainen, Riikka Airaksinen, Panu Rantakokko, Pekka J. Vuorinen, Jaakko Mannio, Antti Lappalainen, Aune Vihervuori and Terttu Vartiainen
Abstract	<p>The decision to launch an extensive study on the levels of organic tin compounds (OTC) in Finnish fresh water and sea fish was made when high levels of OTC were found in fish and in the sediment in connection with the construction project of the new harbour in Helsinki in 2005. The study focused on the fresh water and sea fish species that Finns mainly use as food. Samples were collected both in harbour and industrial areas with OTC contamination and in areas with no local contamination.</p> <p>OTC content in fresh water fish usually remained under 10 µg/kg fresh weight (fw), but contents measured in four municipalities (Varkaus, Lohja, Jyväskylä and Tampere) were 19–28 µg/kg. OTC content of as high as 35,000 µg/kg (dry weight) was measured in the sediment in Huruslahti Bay, Varkaus, at the depth of 2–6 cm.</p> <p>Sea fish showed OTC levels about ten times higher than fresh water areas. OTC content in fish was under 20 µg/kg fw in sea areas with no local contamination. Contents in contaminated areas exceeded 40 µg/kg. Contents of 150–500 µg/kg were found in severely contaminated areas. The highest OTC contents (28–528 µg/kg) were found in perch caught in Vanhankaupunginlahti Bay in Helsinki. In this case, both the length and weight of fish correlated with the OTC content. High OTC levels were also found in the Naantali Harbour where the level decreased rapidly when moving towards the open sea.</p> <p>The OTC levels in fish caught in the same area varied between different species. Levels found in perch, bream and pike-perch, the preferred habitats of which are in the archipelago and inland bays, were on average higher than levels found in herring, salmon and sprat, which live in the open sea.</p>
Publication date	November 2008
Keywords	Organic tin compounds, antifouling paints, fish, sediment, water, contaminated and background areas, Baltic sea
Name and number of publication	Evira Research Reports 6/2008
Pages	69
Language	Finnish
Confidentiality	Public
Publisher price	Finnish Food Safety Authority Evira 15,00 €
Publisher	Finnish Food Safety Authority Evira
Printed in	Multiprint Oy, Helsinki 2008
	ISSN 1796-4660, ISBN 978-952-225-019-3 ISSN 1797-2981, ISBN 978-952-225-020-9 (pdf)

Sisällys

1. JOHDANTO	11
2. TAUSTAA	12
2.1. Orgaanisten tinayhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet.....	12
2.2. Käyttökohteet, esiintyminen ympäristössä ja käytön rajoitukset.....	13
2.3. Orgaanisten tinayhdisteiden haittavaikutukset	15
2.4. Orgaanisten tinayhdisteiden saanti elintarvikkeista.....	16
2.5. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet suomalaisessa kalassa	16
3. TUTKIMUKSEN TAVOITTEET	18
4. AINEISTO JA MENETELMÄT.....	20
4.1. Näytealueet ja -lajit.....	20
4.2. Näytteenotto.....	22
4.2.1. Kalanäytteet	22
4.2.2. Sedimenttinäytteet	23
4.2.3. Vesinäytteet.....	23
4.3. Näytteiden analysointi	23
4.3.1. Näytteiden esikäsittely	23
4.3.2. Kemialliset analyysit	25
4.3.3. Laadunvarmistus	26
5. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU.....	28
5.1. Alueelliset erot orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksissa – ahven indikaattorina.....	29
5.1.1. Merialueet	31
5.1.2. Sisävesialueet.....	33
5.2. Eri kalalajien orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien vertailu.....	35
5.2.1. Suomen rannikkoalueet.....	35
5.2.2. Päijänne, Oulujärvi ja Enonvesi	37
5.3. Gradienttitutkimukset – ahven indikaattorina.....	38
5.3.1. Suomenlahden alueet.....	38
5.3.2. Saaristomeren gradienttitutkimus.....	39
5.4. Kasvatetut kalat	41
5.5. Vanhankaupunginlahti, Helsinki.....	42
5.6. Suomen ympäristökeskuksen sedimentti- ja vesinäytteet	44
5.7. Sedimenttien ja kalojen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien suhde	46

6. JOHTOPÄÄTÖKSET	47
6.1. Kalat.....	47
6.1.1. Meri- ja järvialueiden erot.....	47
6.1.2. Saastuneet ja puhtaat meri- ja järvialueet.....	47
6.1.3. Kalalajien väliset erot.....	48
6.1.4. Koon ja iän vaikutus.....	48
6.1.5. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet ahvenessa satamasta avomerelle	49
6.1.6. Orgaanisten tinayhdisteiden suhteelliset pitoisuudet kalassa	49
6.2. Sedimentit ja vedet	49
6.3. Tutkimuksen hyödynnettävyys	50
 KIRJALLISUUS	 51
LIITTEET	53

Luettelo kuvista, taulukoista ja liitteistä

Kuvat

Kuva 1. Orgaanisten tinayhdisteiden rakennekaavoja	12
Kuva 2. Orgaanisten tinayhdisteiden hajoaminen.....	13
Kuva 3. Näytteenottoaikat	21
Kuva 4. OT-pitoisuuden ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) alueellinen vaihtelu – ahven indikaattorina (n=141).....	30
Kuva 5. TBT:n ja TPhT:n frekvenssit ja tunnuslukuja meri- ja sisävesialueiden ahvenissa ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp).....	31
Kuva 6. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) ahvenessa merialueilla.....	32
Kuva 7. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) ahvenessa sisävesialueilla.....	34
Kuva 8. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) Suomen rannikkoalueilla. 1) Perämeri, Oulun edusta, 2) Selkämeri, Porin edusta, 3) Saaristomeri, 4) Suomenlahti, Hangon edusta, 5) Suomenlahti, Loviisan-Kotkan edusta. *) Kalajoki.....	36
Kuva 9. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) sisävesialueiden järvissä. 1) Päijänne/Tehinselkä, 2) Oulujärvi, 3) Enonvesi	37
Kuva 10. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) ahvenessa Suomenlahden viidellä alueella	38
Kuva 11. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) ahvenessa Naantalın satamassa ja Saaristomeren gradienttitutkimuksen näytepisteillä 1-5	40
Kuva 12. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) kasvatetussa kalassa.....	41
Kuva 13. Ahvenen, kuhan ja särjen OT-pitoisuuden ($\mu\text{g}/\text{kg}$ tp) korrelaatio piteuden (a), painon (b) ja iän (c) suhteen Helsingin Vanhan-kaupunginlahdella	43
Kuva 14. a) Loviisan edustan, b) Rauman edustan ja c) Lohjanjärven Aurlahden sedimenttiprofiilit. Sekä Loviisan että Rauman edustalla vuosi 1986 on noin 16–18 cm syvyydessä Cs-isotooppien mukaan arvioituna[23]. Lohjanjärvestä vastaavaa arviota ei ole käytettävissä.....	45
Kuva 15. Samoilta paikoilta kerättyjen sedimentin ja kalan a) butyyliytinayhdisteiden summa (MBT+DBT+TBT), b) fenyyliytinayhdisteiden summa (MPHT+DPHT+TPHT)	46

Taulukot

Taulukko 1. Tutkimukseen kerätyt lajit ja näytteistä tehtyjen pitoisuusmääritysten lukumäärä.....	22
Taulukko 2. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuusmääritysten yksityiskohdat.....	25
Taulukko 3. Orgaanisten tinayhdisteiden GC-MS analyysissä käytetyt massaluvut	26
Taulukko 4. Menetelmän määritysrajat (Limit of Quantification, LOQ) kudosnäytteille tuorepainoa kohti, sedimenttinäytteille kuivapainoa kohti ja vesinäytteille tilavuutta kohti.....	26
Taulukko 5. Orgaanisten tinayhdisteiden mittausepävarmuudet eri matriiseissa..	26
Taulukko 6. Kontrollinäytteiden tulokset – saantoprosentit oletuspitoisuudesta ja suhteelliset keskihajonnat	27
Taulukko 7. Quasimeme kierrosten R47 ja R49 tulokset ja vertailuarvot kudosnäytteille	27
Taulukko 8. Quasimeme kierroksen R49 ja vertailukokeen SYKE 9/2007 tulokset ja vertailuarvot sedimenttinäytteille	27
Taulukko 9. Yhteenveto mitattujen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksista kalanäytteissä (µg/kg tp)	29
Taulukko 10. Orgaanisten tinayhdisteiden tunnuslukuja (µg/kg tp) ja persentiilit (EFSA-summa) merialueilta ja sisävesialueilta, kun n > 10 (mukana myös satama-alueiden näytteet) sekä kasvatetuista kaloista.....	29

Liitteet

Liite 1. Alueelliset erot OT-pitoisuuksissa – ahven indikaattorina. Yksittäiset tulokset tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp)	53
Liite 2. Suomen rannikon viisi aluetta, kaikki kalat ja nahkiainen. Yksittäiset tulokset ja/tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp)	56
Liite 3. Päijänne, Oulujärvi ja Enonvesi, kaikki kalat ja täpläräpu. Yksittäiset tulokset ja/tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp)	59
Liite 4. Suomenlahden alueet – ahven indikaattorina. Yksittäiset tulokset ja/tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp)	61
Liite 5. Saaristomeren gradienttitutkimus – ahven indikaattorina. Yksittäiset tulokset ja keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp).....	62
Liite 6. Kasvatetut kalat. Yksittäiset tulokset (µg/kg tp)	63
Liite 7. Helsinki, Vanhankaupunginlahti – ahven, kuha ja särki. Yksittäiset tulokset ja keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp).....	64
Liite 8. SYKE:n sedimenttikartoitukset.....	66
Liite 9. SYKE:n vesikartoitukset	69

1 Johdanto

Orgaanisten tinayhdisteiden (OT) pitoisuuksia kotimaisessa meri- ja järvikalassa päätettiin tutkia kattavasti, kun Helsingin uuden suursataman rakentamisen ja Turun alueen ruoppauksen yhteydessä vuonna 2005 mitattiin suuria orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia kaloista ja sedimentistä [1]. Nämä löydökset johtivat Suomen hallitukselle osoitettuun kirjalliseen kysymykseen (8.4.2005), jossa mm. tiedusteltiin, kuinka ongelman laajuus selvitetään. Silloiselta Elintarvikevirastolta pyydettiin lausuntoa satama-alueen kalojen sopivuudesta ravinnoksi. Hyvänä tutkimusmallina tälle hankkeelle (OT-kalat-hanke) oli vuosina 2001–2004 tehty dioksiinihanke, EU-kalat-projekti, joka toteutettiin yhteistyössä Terveyden ja hyvinvoinnin laitoksen ja Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen kanssa [2].

Orgaanisten tinayhdisteiden on aikaisemmin oletettu hajoavan luonnossa suhteellisen nopeasti, eikä niistä siksi olla oltu kovin huolissaan. Tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että orgaanisten tinayhdisteiden puoliintumisaika on paljon pitempi kuin on ajateltu [3], ei joitakin vuosia vaan joissain olosuhteissa jopa vuosikymmeniä. Siksi tällä tutkimuksella on merkitystä myös ympäristön suojelun kannalta, esimerkiksi päätettäessä satamien ruoppauksista ja läjittämisistä.

Suomessa orgaanisia tinayhdisteitä alettiin analysoida sedimentistä ja kaloista vasta Helsingin Vuosaaren satamahank-

keen yhteydessä. Vuonna 2003 EU:n uudistunut lainsäädäntö lisäsi tutkimusaktiivisuutta, ja aihe on edelleen ajankohtainen. Vuoden 2003 alusta lähtien laivojen pohjia ei ole saanut käsitellä orgaanisia tinayhdisteitä sisältävillä biosideillä. Vuoden 2008 alussa astui voimaan orgaanisia tinayhdisteitä sisältävien maalien täyskielto, mikä tarkoittaa, että maalit tulee joko poistaa tai maalata yli kaikista EU:n lipun alla purjehtivista laivoista. Tämä ei kuitenkaan välittömästi tule poistamaan orgaanisten tinayhdisteiden aiheuttamaa ongelmaa vesistöissä, sillä käyttöaikanaan pohjasedimenttiin kertyneet yhdisteet voivat lähteä liikkeelle eri syistä. Orgaanisilla tinayhdisteillä on laivanpohjamaalien lisäksi myös muita käyttökohteita, joista niitä edelleen pääsee vesistöihin.

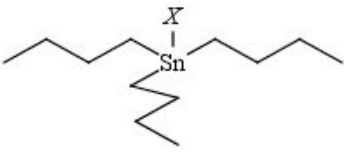
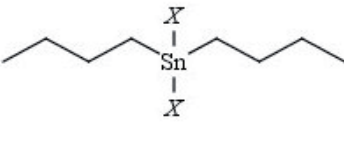
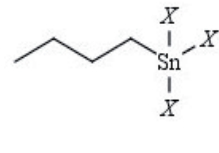
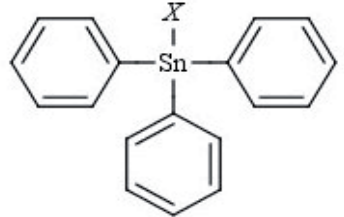
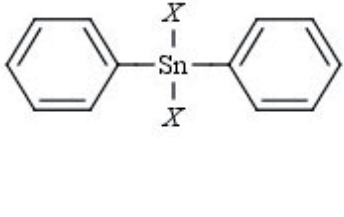
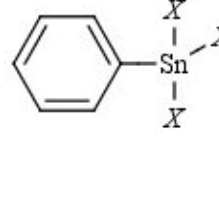
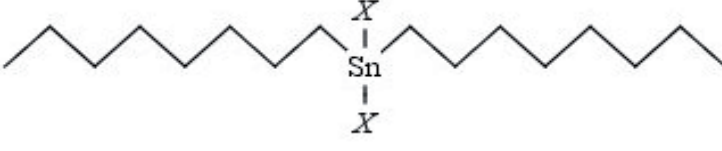
Tähän tutkimushankkeeseen osallistivat Elintarviketurvallisuusvirasto (Evira), Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos (RKTL), Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL) ja Suomen ympäristökeskus (SYKE). Evira koordinoi hanketta, RKTL vastasi näytteenkeruusta ja THL teki kemialliset analyysit ja vastasi raportin teknisestä toimitustyöstä. OT-kalat-hankkeen kalanäytteiden lisäksi SYKE:n koordinoimassa ja ympäristöministeriön rahoittamassa erillisessä hankkeessa kerättiin ja analysoitiin sedimentti- ja vesinäytteitä, joiden avulla haettiin yhteistyössä lisätietoa tämän projektin näytteenottoalueilta.

2 Taustaa

2.1 Orgaanisten tinayhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet

Orgaanisissa tinayhdisteissä neljänarvoiseen tinakationiin on liittynyt yhdestä neljään orgaanista substituenttia (R), esimerkiksi butyyli-, oktyyli- tai fenyyliryhmää, sekä yhdestä kolmeen haloge-

nidia (X), esimerkiksi kloridi- tai fluoridionia. Monosubstituoidut tinayhdisteet ovat muotoa $R\text{SnX}_3$, disubstituoidut muotoa $R_2\text{SnX}_2$, trisubstituoidut muotoa $R_3\text{SnX}$ ja tetrasubstituoidut muotoa $R_4\text{Sn}$. Vedessä orgaaniset tinayhdisteet esiintyvät kationisina yhdisteinä, jolloin vastaionina on yleensä hydroksidi, mutta joskus myös kloridi, sulfaatti tai kar-

		
Tributyylitina (TBT)	Dibutyylitina (DBT)	Monobutyylitina (MBT)
		
Trifenyylitina (TPHT)	Difenyylitina (DPHT)	Monofenyylitina (MPHT)
		
Dioktyylitina (DOT)		

Kuva 1. Orgaanisten tinayhdisteiden rakennekaavoja.

bonaatti (Kuva 1) [4]. Orgaaniset tinayhdisteet ovat hydrofobisia ja siten veteen niukkaliukoisia. Tinakationiin kiinnittyneiden orgaanisten substituenttien ja halogenidien määrä ja laatu vaikuttavat sekä yhdisteiden liukoisuuteen ja haihtuvuuteen että niiden myrkyllisyyteen eliöille. Vesiympäristössä yhdisteiden käyttäytymiseen vaikuttavat myös veden suolapitoisuus, pH, liunneen orgaanisen aineksen määrä ja lämpötila.

Merivedessä TBT on ainakin kolmessa eri muodossa, hydroksidina, kloridina ja karbonaattina, jotka liukenevat veteen eri tavalla. Niukkaliukoisuutensa vuoksi varsinkin kolmenarvoiset tinayhdisteet adsorboituvat vesiympäristössä nopeasti kiintoainekseen ja kiinnittyvät voimakkaasti pohjasedimentin pienpartikkeleihin, joten niiden pitoisuus vedessä on vähäinen [4].



Kuva 2. Orgaanisten tinayhdisteiden hajoaminen.

Orgaaniset tinayhdisteet hajoavat ympäristössä biologisesti, kemiallisesti ja auringonvalon vaikutuksesta lopulta epäorgaaniseksi tinaksi (Kuva 2) [5]. Pääasialliset poistumisreitit vedestä ovat biologinen hajoaminen, kertyminen vesieliöihin ja sedimentoituminen. Hajoamista tapahtuu sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa. Ympäristökijöistä lämpötila ja happitilanne ovat merkittävimmät orgaanisten tinayhdisteiden hajoamista rajoittavat tekijät, sillä biologisen hajoamisen osuus vähenee kylmissä ja hapettomissa sedimenteissä. Hajoamisnopeuteen vaikuttavat myös tinayhdisteen orgaanisten substituenttien ja halogenidien määrä sekä laatu.

Veteen liennut TBT voi hajota erittäin nopeasti. Hyvissä olosuhteissa eli lämpimissä ja valoisissa vesissä TBT:n puoliintumisaika on lyhyt, muutamista päivistä muutamiin viikkoihin [6]. Kanadan olosuhteissa puoliintumisajaksi saatiin useita kuukausia [7]. Sedimentoituneen

TBT:n puoliintumisaika on huomattavasti pidempi, vähintään kertaluokkaa suurempi, kuin veteen liunneen TBT:n. Lämpimien, valoisten ja happirikkaiden vesistöjen sedimenteissä puoliintumisaikana pidetään yleisesti noin 1–5 vuotta [8]. Esimerkiksi Englannin itämeren olosuhteita jäljittelevissä laboratorioolosuhteissa tehdyissä kokeissa TBT:n puoliintumisajaksi sedimentissä mitattiin 1–2 vuotta [9]. Hapettomissa, pimeissä ja kylmissä sedimenteissä puoliintumisaika on huomattavasti pidempi. Kanadassa tehdyssä tutkimuksessa laskettiin TBT:n puoliintumisajaksi sedimentin kylmässä ja hapettomassa kerroksessa 87 ± 17 vuotta [3].

2.2 Käyttökohteet, esiintyminen ympäristössä ja käytön rajoitukset

Vesiympäristön näkökulmasta tärkein orgaanisten tinayhdisteiden käyttökohte on ollut TBT:n maailmanlaajuinen käyttö laivojen pohjien antifouling- eli

eliöidentorjuntamaaleissa, joista niitä huuhtoutuu veteen ja sedimentoituu [10]. Pieneliöiden kasvua estävien vaikutusten vuoksi TBT:aa ja TPhT:aa on käytetty myös puunsuoja-aineina, teollisuuden limoittumisenestoaineissa, nilviäisten torjunnassa ja maatalouden torjunta-aineissa.

Mono- ja disubstituoituja tinayhdisteitä käytetään edelleen laajalti parantamaan PVC-muovien lämmön- ja valonkestävyyttä sekä teollisuuskatalyyttinä polyuretaanien ja silikonimasojen valmistuksessa [10, 11]. Tästä syystä orgaanisia tinayhdisteitä voi löytää esimerkiksi muovisista vesiputkista, tiivistemateriaaleista ja pakkausmateriaaleista sekä polyuretaanivaahdoista ja monista muista muovituotteista. Mono-substituoituja tinayhdisteitä voi löytää myös PVC-muovista, jolla pinnoitetaan lasiastioita.

TBT:n käyttö on Suomessa vähentynyt vuoden 1991 jälkeen, jolloin orgaanisia tinayhdisteitä sisältävien antifouling-maalien käyttö alle 25 metrin aluksissa sekä teollisuuden jäähdytys-, prosessi- ja jätevesijärjestelmissä kiellettiin. Kansainvälisen merenkulkujärjestön (IMO) kokouksessa lokakuussa 2001 hyväksyttiin sopimus, jonka perusteella TBT-maalien käyttö tulisi jäsenmaissa kieltää kaikissa aluksissa vuoden 2003 alusta lähtien. Sopimus tulee voimaan, kun 25 jäsenmaata (25 % tonnistosta) on ratifioinut sen.

EU:n määräysten mukainen TBT-maalien täyskielto on tullut voimaan EU-alueella vuoden 2008 alusta, jolloin TBT-pitoiset maalit tulee joko poistaa alusten rungoista tai maalata yli. TBT-maalien täyskielto ei kuitenkaan välittömästi tule poistamaan orgaanisten tinayhdis-

teiden aiheuttamaa ongelmaa satama- ja telakka-alueilla. Käyttöaikanaan pohjasedimenttiin kertyneet yhdisteet ovat pitkän ajan kuluessa voineet kulkeutua kauaskin veden liikkeiden vaikutuksesta. Ruoppaus- ja läjitystoiminnan seurauksena ne voivat liueta uudelleen veteen ja kertyä eliöstöön.

Antifouling-maalien lisäksi yhdyskuntien jätevedet ovat toinen merkittävä orgaanisten tinayhdisteiden lähde. Jätevesiin yhdisteet kulkeutuvat muoviteollisuudesta sekä liukenevat kotitalouksien muovituotteista ja PVC-vesiputkista. Esimerkiksi Sveitsissä on käsittelemättömästä jätevedestä mitattu MBT:aa 140–560 ng/l, DBT:aa 130–1030 ng/l ja TBT:aa 60–220 ng/l [12]. Puhdistusprosessi siirtää suurimman osan veden sisältämistä orgaanisista tinayhdisteistä lietteeseen: sveitsiläistutkimuksessa puhdistetussa jätevedessä pitoisuudet olivat pudonneet < 1–17 ng/l, mutta liete kuitenkin sisälsi 0,3–1,0 mg/kg kiviainetta kohti olevia pitoisuuksia.

Suomessa käsittelemätöntä puhdistamolietettä ei saa luovuttaa maatalouden käyttöön (VNp 282/1994). Lietteen käsittelyyn käytettävät menetelmät, mädätys ja kalkkistabilointi, eivät pienennä orgaanisten tinayhdisteiden määrää. Lietteen käyttöä on rajoitettu viljelymaalla, jolla kasvatetaan ihmisravinnoksi käytettäviä kasveja. Siten lietteen sisältämät orgaaniset tinayhdisteet eivät aiheuta suoraa riskiä kuluttajalle. Vesistöjä jäteveden sisältämät orgaaniset tinayhdisteet sen sijaan voivat kuormittaa, joko suoraan jätevedenpuhdistamolalta purkautuvan veden kautta tai epäsuorasti lietteen ja valunnan kautta. Orgaanisia tinayhdisteitä tuotettiin maailmanlaajuisesti vuosittain noin 50 000 tonnia 1990-luvun lopussa [5]. En-

nen antifouling-maalien käyttörajoituksia orgaanisten tinayhdisteiden teollisesta tuotannosta noin 70 % käytettiin muoviteollisuudessa sekä polyuretaanin ja silikonin valmistuksessa, kun antifouling-maaleissa käytettyjen biosidien osuus oli noin 20 %.

2.3 Orgaanisten tinayhdisteiden haittavaikutukset

Orgaaniset tinayhdisteet ovat erittäin haitallisia merieliöille. Herkimpiä TBT:lle ovat meressä elävät kotilot (Gastropoda), simpukat (Bivalvia), jotkut hyönteistoukat (Insecta) ja katkat (Amphipoda), sillä ne altistuvat ravintonsa kautta suurille pitoisuuksille, ja niiden metaboloitokyky on huono. TBT:n on todettu aiheuttavan monilla merieliöillä kasvu- ja kehityshäiriötä. Useilla kotilolajeilla on jopa alle 2 ng/l pitoisuuksilla vedessä havaittu ns. imposex-ilmiötä eli koiraan sukuelinten kehittymistä naaraille. Pahimmissa tapauksissa siemenjohdin tukkii munanjohtimen aukon johtaen naaraan steriiliyteen. Kaloilla TBT:n on havaittu aiheuttavan maskulinisointia, lisääntymishäiriötä sekä kasvun ja käyttäytymisen häiriötä. Maskulinisointia on todettu kaloilla jopa 1–100 ng/l pitoisuuksissa vedessä [13].

TBT:n poistuminen kalojen elimistöstä metaboloitumalla ja erittymällä on kohtalaisen tehokasta. Jatkuvan altistuksen seurauksena TBT:aa voi kuitenkin kertyä myös muihin kuin rasvakudokseen nopeammin kuin sitä poistuu. Vaikka TPhT ei akuutisti ole aivan yhtä myrkyllistä vesieliöille kuin TBT, se näyttää kertyvän kaloihin herkemmin suuremman rasvaliukoisuutensa ja heikomman metaboloitumisensa vuoksi. TPhT saattaa myös

jossain määrin rikastua ravintoketjussa. Kroonisessa altistuksessa TPhT:n vaikutukset, esimerkiksi imposex-ilmiö nilviäisillä, ovat pääosin samankaltaisia TBT:n kanssa [4].

TBT:n akuutteihin myrkytysoireisiin ihmisellä kuuluu ihon ja hengitysteiden ärsytys. TPhT:lla on lisäksi neurotoksisia vaikutuksia. Muista haittavaikutuksista ihmisellä on vähän tietoa, ja varsinkaan pitkäaikaisesta altistuksesta pienille pitoisuuksille ei tiedetä juuri mitään. Ihmistä koskeva riskinarviointi perustuu ennen kaikkea immunologisiin tutkimuksiin koe-eläimillä. Euroopan elintarviketurvallisuusviranomainen (European Food Safety Authority, EFSA) arvioi vuonna 2004 orgaanisten tinayhdisteiden toksisuutta [14]. Arviointi keskittyi haitallisimpana pidettyihin yhdisteisiin – TBT:aan, TPhT:aan ja DBT:aan sekä toksikologisesti samalla tavoin käyttäytyvään DOT:aan, jota ei ole käytetty laivanpohjamaaleissa. Arviossa kriittiseksi vaikutuskohdaksi valittiin immunotoksisuus rotilla.

Siedettävä päivittäinen saanti (TDI) saatiin kertomalla kroonisista altistuskokeista saatu NOAEL-pitoisuus (no observed adverse effect level) lajien- ja yksilönvälisen vaihtelun huomioonottamiseksi turvakertoimella 100. Arvion mukaan ihminen voi ilman terveysriskiä altistua näiden yhdisteiden summapitoisuudelle 0,25 mikrogrammalla ruumiin painokiloa kohti päivässä koko elinikänsä ajan. Kuusikymmentä kiloa painavalle henkilölle tämä tarkoittaa 15 µg/päivä. Pitoisuus 15 µg/päivä täyttyy tavanomaisen kokoisessa (100 g) annoksessa kalaa, jossa organotinayhdisteiden pitoisuus on 150 µg/kg tuorepainoa kohti.

2.4 Orgaanisten tinayhdisteiden saanti elintarvikkeista

Ihminen altistuu orgaanisille tinayhdisteille lähinnä syömällä saastunutta kalaa ja saastuneita simpukoita. Tehokkaimmin orgaanisia yhdisteitä keräävät osterit ja simpukat. Kansanterveyslaitoksella tehdyn ruokakoritutkimuksen [15] mukaan kala ja äyriäiset vastasivat noin 81 % DBT:n, TBT:n, TPhT:n ja DOT:n saannista. Japanissa vastaavanlaisessa tutkimuksessa kalan ja simpukan osuus orgaanisten tinayhdisteiden kokonaisuudesta oli yli 95 % [16]. Kalan merkitys saannin kannalta on havaittu myös tutkimuksessa, jossa suomalaisten kalastajien verestä mitattiin orgaanisia tinayhdisteitä [17]. Tässä tutkimuksessa verinäytteistä löydettiin vain trifenyylitinaa, jonka pitoisuus korreloi iän ja kalankulutuksen kanssa.

EFSA:n arvion mukaan eurooppalaisten keskimääräinen TBT:n, DBT:n ja TPhT:n saanti kalasta ja kalatuotteista on 0,083 µg ruumiin painokiloa kohti päivässä, mikä on 33 % TDI-arvosta [14]. Kalan ja kalatuotteiden suurkuluttajilla saannin arvioitiin olevan 0,17 µg ruumiin painokiloa kohti päivässä, mikä on 70 % TDI-arvosta. EFSA:n mukaan orgaanisilla tinayhdisteillä kontaminoitujen satama-alueiden tai vilkkaasti liikennöityjen laivaväylien läheisyydestä pyydetyn kalan syönti saattaa aiheuttaa TDI-arvon ylityksiä.

Kalan lisäksi ihmiset voivat altistua muovien stabilointiaineina ja valmistuksessa katalyytteinä käytetyille orgaanisille tinayhdisteille, sillä niiden on havaittu ainakin jossain määrin siirtyvän muovituotteista elintarvikkeisiin [18].

2.5 Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet suomalaisessa kalassa

Vuosaaren satamahankkeen yhteydessä on tutkittu orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia kalassa Helsingin vesialueilla [1]. Vuosaaren sataman velvoitetarkkailuohjelman mukaisesti ahven-, kuha-, kampela- ja haukinäytteitä kerättiin Kalkkisaaren selältä, Gesterbystä ja Hindsbyn vesialueelta. Tämän lisäksi ympäristölakiasiantoinnisto Niemelä & Sario Oy:n toimesta pyydettiin ahven-, kuha- ja haukinäytteitä Kalkkisaarenselän itäosasta ja Krokholmenin ympäristöstä sekä Helsingin kaupungin liikuntaviraston toimesta ahvenia Lauttasaaresta, Seurasaarenselältä, Vanhankaupungin-lahdelta, Kruunuvuorenselältä, Kallahdensenelältä ja Vuosaaresta. Näytekalloissa TPhT muodosti suurimman osan orgaanisten tinayhdisteiden summapitoisuudesta (DBT, TBT, TPhT ja DOT) erityisesti ahvenessa ja hauessa ja erityisesti suurilla summapitoisuuksilla. Summapitoisuus ahvenessa oli 40–50 µg/kg tp, lukuun ottamatta Vanhankaupunginlahtea, jossa pitoisuus oli noin 135 µg/kg tp. Hauesta suurin pitoisuus, 156,7 µg/kg tp, mitattiin Sipoosta, Hindsbyn vesialueelta. Kuhassa ja kampelassa pitoisuudet olivat selvästi pienempiä kuin ahvenessa ja hauessa.

Vesipuitedirektiivin haitallisten aineiden kartoituksen (VESKA-kartoituksen) ja eräiden seurantojen yhteydessä Suomen ympäristökeskus ja alueelliset ympäristökeskukset ovat selvittäneet orgaanisten tinayhdisteiden esiintymistä kotimaisessa kalassa [4]. Hauki-, ahven-, kuha-, kampela-, made-, silakka- ja rautunäytteitä kerättiin osittain eri alueilta

Suomen rannikolta ja sisävesiltä. Kartoituksessa määritettiin mono-, di- ja tri-substituoitujen butyyli- ja fenyyli-tyyppien summa. Summapitoisuudesta noin 15 % koostui mono- ja disubstituoituista yhdisteistä. Fenyyli-tyyppien osuus summapitoisuudesta vaihteli kalalajista ja paikasta riippuen 20–70 % välillä. Yli 50 µg/kg tp pitoisuuksia mitattiin Saaristomereltä Airistolta ja Ruissalosta, Vuosaaresta Hindsbyn, Kalkkisaaren ja Gesterbyn vesialueilta, Helsingin Vanhankaupunginlahdelta, Kotkasta, Loviisasta, Tvärminnestä ja Virolahdelta. Näillä alueilla pitoisuudet hauessa, ahvenessa, kuhassa ja mateessa vaihtelivat 50–180 µg/kg tp välillä. Sisävesillä teollisuusalueiden alapuolisilta vesialueilta pyydetyissä hauissa pitoisuudet olivat 0–40 µg/kg tp, kansainvälisiltä vertailualueilta Evolla ja Pallaksella ei

ahvenissa ja rauduissa löydetty orgaanisia tinayhdisteitä.

Ympäristöministeriön rahoittamassa ja Lounais-Suomen ympäristökeskuksen koordinoimassa projektissa selvitettiin orgaanisten tinayhdisteiden (TBT, TPHT) kulkeutumista ja biologisia vaikutuksia Suomen lounaisella rannikkoalueella [19]. Projektin yhteydessä tutkittiin kujan ja hauen TBT- ja TPHT-pitoisuuksia Saaristomerellä. Suurimmat pitoisuudet löytyivät Pohjois-Airistolta, missä keskimääräinen pitoisuus hauessa oli 84 µg/kg tp ja kuhassa 44 µg/kg tp. Suurimmat yksittäiset pitoisuudet olivat hauessa 202 ja kuhassa 133 µg/kg tp. Muualla Saaristomerellä mitatut pitoisuudet olivat pienempiä, kuhassa 20–30 ja hauessa 17 µg/kg tp.

3 Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimuksen päätavoitteena oli saada lisää tietoa orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksista niissä sisävesi- ja merikalossa, joita suomalaiset kuluttajat pääsääntöisesti käyttävät ravinnokseen. Tähän asti tehdyt tutkimukset ovat keskittyneet seurantatutkimuksiin kuormitetuilla alueilla. Tämän tutkimuksen tavoitteena oli tutkia, miten orgaaniset tinayhdisteet kertyvät eri kalalajeihin ja kuinka paljon pitoisuudet vaihtelevat yksilöiden välillä.

Näytekalat kerättiin ammattikalastajien saaliista tärkeimmiltä, oletettavasti puhtailta meri- ja sisävesialueilta, kunkin kalalajin sesongin mukaan sekä lisäksi lähinnä ahvenia kuormitetuiksi oletetuilta meri- ja sisävesialueilta.

Tavoitteena oli myös tutkia eri orgaanisten tinayhdisteiden kertyvyyden eroja kalalajin sekä kalan iän ja koon suhteen.

Gradienttitutkimuksissa määritettiin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien muutosta siirryttäessä pois kuormitetulta alueelta. Tutkimuksen avulla toivottiin saatavan muodostettua kattava kokonaiskuva orgaanisten tinayhdisteiden esiintymisestä ja pitoisuuksista suomalaisissa ruokakaloissa.

Tutkimuksen tulosten avulla on tarkoitus arvioida suomalaisen kuluttajan orgaanisten tinayhdisteiden saantia verrattuna nykyiseen yleiseen syöntisuositukseen, jonka mukaan kalaa tulee syödä kaksi kertaa viikossa eri kalalajeja vaihdellen.

Tutkimus antaa uutta tietoa samalla myös laivanpohjamaalien vuosikymmeniä kestäneen käytön vaikutuksesta ympäristöön ja antaa mahdollisuuden seurata tulevaisuudessa orgaanisten tinayhdisteiden vaikutuksia, muutoksia ja häviämistä ympäristöstä.

Ensisijaisesti tarkoitus oli tutkia, miten

1. kotimaiset meri- ja järvikalat keräävät orgaanisia tinayhdisteitä
2. orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet eroavat eri järvi- ja merialueilla
3. alueiden, joilla ei ole paikallista kuormitusta, kalojen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet eroavat saastuneilta alueilta pyydetyistä kaloista
4. eri-ikäiset ja -kokoiset kalat sekä eri kalalajit keräävät orgaanisia tinayhdisteitä
5. miten kauas satama- tai teollisuusalue vaikuttaa kalojen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuteen

Lisäksi SYKE päätti tehdä erillisessä tutkimuksessa tätä OT-hanketta täydentäviä kala-, sedimentti- ja vesinäytetutkimuksia niiltä alueilta, joilta löydettiin kohonneita pitoisuuksia kalasta. Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymisestä

sedimentissä suomalaisissa olosuhteissa tiedetään melko vähän. Valtaosa tiedosta liittyy ruoppausmassojen käsittelyyn. Lisänäytteiden tarkoituksena oli arvioida,

6. voidaanko sedimentin ja/tai veden orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuden perusteella ennustaa niiden pitoisuutta kaloissa
7. miten sedimenttien orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet syvyysprofiilissa ovat muuttuneet saastuneilla alueilla.

Tutkimuksen tärkeänä sivutuotteena oli kerätä tutkittavista kaloista näytepankki, joka arkistoidaan -20 °C:een. Näytepankki tarjoaa mahdollisuuden seurata eri haitta-aineiden pitoisuuksien muutoksia kerättäessä tulevaisuudessa näytteitä eri kalalajeista Suomen vesistöalueilta.

4 Aineisto ja menetelmät

4.1 Näytealueet ja -lajit

Näytteenottopaikat jaettiin oletettavasti puhtaisiin alueisiin ja oletettavasti saastuneisiin alueisiin. Puhtaiksi alueiksi valittiin kalastukselle tärkeitä avomerialueita ja sisävesiltä suurien järvien selkävesiä. Saastuneiksi alueiksi valittiin satama-, telakka- tai puunjalostusteollisuusalueita ja alueita laivaliikenneväylien läheisyydestä.

Jotta alueellisia eroja orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksissa pystyttäisiin vertailemaan, haluttiin kerätä alueellisesti edustavat näytteet koko Suomen meri- ja järviolueilta (Kuva 3).

Indikaattorilajina päätettiin käyttää ahventa. Ahvennäytteitä otettiin yhteensä 141, joista 114 merialueilta ja 27 sisävesialueilta (Taulukko 1). Ahvennäytteitä otettiin sekä puhtaiksi että saastuneiksi oletetuilta alueilta ja näytteenottopaikat edustivat hyvin koko Suomea, pohjoisinta osaa lukuun ottamatta (Kuva 4). Ahvennäytteitä kerättiin myös gradienttitutkimuksiin, joista toinen sijoittui Saaristomerelle Naantalın ja Utön väliselle alueelle ja toinen Suomenlahdelle Itä-Länsi suunnassa.

Suomen rannikon viideltä merialueelta kerättiin ammattikalastuksen saaliista näytteitä kaikista kaupallisesti tärkeistä kalalajeista sekä nahkiaisesta. Tutkitut kalat olivat lohi, silakka, kilohaili, ahven, hauki, kuha, made, kampela, lahna, siika ja muikku (Taulukko 1). Näytekaloja kerättiin 1) Perämereltä Oulun edustalta, 2) Selkämereltä Porin edustalta, 3) Saaristomereren eteläosasta, 4) Suomenlahdelta Hangon edustalta sekä 5) Suomenlahdelta Kotkan-Loviisan edustalta.

Sisävesialueilta kerättiin ammatti- ja vapaa-ajan kalastuksen kannalta tärkeiltä alueilta näytteitä mahdollisuuksien mukaan samoista kalalajeista kuin merialueilta sekä täpläravusta. Tutkitut kalalajit olivat ahven, hauki, kuha, made, lahna, siika ja muikku (Taulukko 1). Sisävesialueiden järviksi valittiin Päijänne/Tehinselkä ja Oulujärvi, jotka alueellisesti edustavat Suomea Etelä-Pohjois-suunnassa. Muikkunäytteitä kerättiin myös Enonvedeltä.

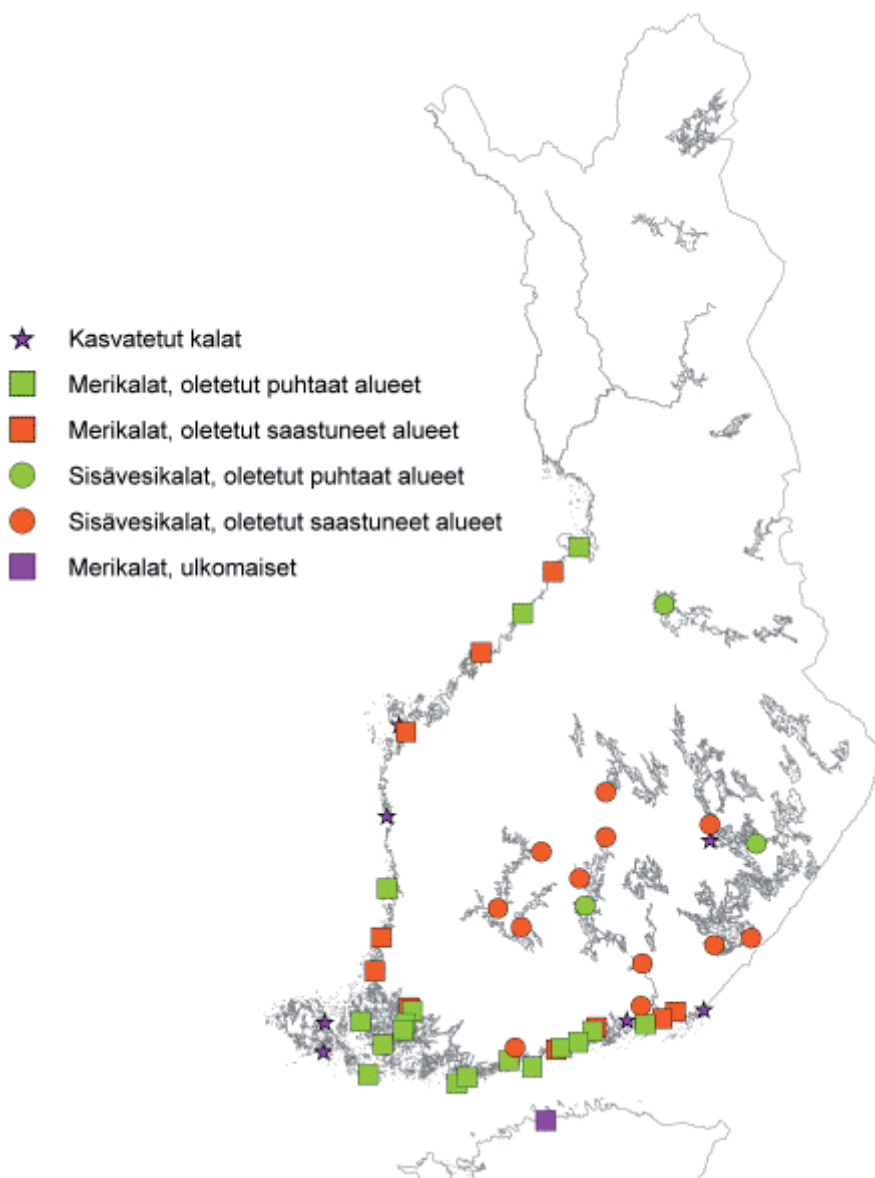
Kasvatetuista kaloista otettiin näytteitä sisävesien kalanviljelylaitokselta Jorjoista sekä merialueen kalanviljelylaitoksilta Virolahdelta, Kristiinankaupungista, Loviisasta ja Raippaluodolta sekä

Maarianhaminasta Vårdöstä ja Föglöstä. Tutkittavat lajit olivat merialueilta kirjo-
lohi ja siika ja sisävesialueelta nieriä.

Helsingin Vanhankaupunginlahdeltä pyydettiin eri kokoisia ahvenia 29 ja kuhia 35 yksilöä organotinapitoisuuksien sekä kalan koon ja iän välisen riippuvuuden tutkimiseksi. Lajien välisten erojen tutkimiseksi samalta alueelta pyydettiin myös 6 särkinäytettä.

OT-hankkeen edetessä ilmeni tarvetta lisäselvityksiin. SYKE koordinoi han-

ketta täydentävien sedimentti- ja vesinäytteiden keräämisestä. Sedimentti- ja vesinäytteiden paikkojen valinta perustui tietoon orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudesta kalassa, joko tässä tutkimuksessa tai aiemmissa selvityksissä [4]. Kohteiksi valittiin kalassa todettujen suurten orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien perusteella Naantali, Helsinki, Porvoo, Hamina ja Kotka sekä tunnetun ja tasaisen sedimentaation perusteella Rauman ja Loviisan edusta. Vastaavalla perusteella sisävesiltä valittiin Varkaus ja Lohja.



Kuva 3. Näytteenottoaikat.

Taulukko 1. Tutkimukseen kerätyt lajit ja näytteistä tehtyjen pitoisuusmääritysten lukumäärä.

Laji	Merialueet	Sisävesialueet
täpläräpu (<i>Pacifastacus leniusculus</i>)	-	1
nahkiainen (<i>Lampetra fluviatilis</i>)	1	-
made (<i>Lota lota</i>)	3	2
silakka (<i>Clupea harengus membras</i>)	20	-
kilohaili (<i>Sprattus sprattus</i>)	3	-
kuha (<i>Sander lucioperca</i>)	41	4
ahven (<i>Perca fluviatilis</i>)	114	27
lohi (<i>Salmo salar</i>)	6	-
siika (<i>Coregonus lavaretus</i>)	5	2
siika, kasvatettu	2	-
muikku (<i>Coregonus albula</i>)	1	3
kirjolohi (<i>Salmo gairdneri</i>), kasvatettu	4	-
nieriä (<i>Salvelinus alpinus</i>), kasvatettu	-	1
hauki (<i>Esox lucius</i>)	6	4
kampela (<i>Platichthys flesus</i>)	2	-
särki (<i>Rutilus rutilus</i>)	6	-
lahna (<i>Abramis brama</i>)	2	4
Yhteensä	216	48

4.2 Näytteenotto

4.2.1 Kalanäytteet

Kaloja otettiin näytteeksi yhteensä 865 yksilöä toukokuun 2005 ja huhtikuun 2007 välisenä aikana. Osa pitoisuusmäärittämisestä tehtiin kokoomanäytteestä, joten analysoitavien näytteiden lukumääräksi tuli 264 kpl. Näytteitä otettiin 14 eri kalalajista sekä nahkiaisesta ja täpläravusta (Taulukko 1) siten, että kaikista muista kalalajeista otettiin näytteet 2–4 kokoluokan kaloista, paitsi siiasta, ja muikusta sekä nahkiaisesta vain yhdestä kokoluokasta. Näytteet otettiin vahingoittumattomista yksilöistä, joiden iho oli ehjä. Ne eivät myöskään saaneet olla kosketuksissa metallin, värillisen muovin eivätkä maalipintojen kanssa kontaminaation välttämiseksi.

Käsitlemättömästä kalasta kirjattiin tarkoitusta varten laaditulle lomakkeelle paino, pituus ja sukupuoli (jos se kyettiin määrittämään). Kalasta otettiin lajin mukaan otoliitti, kiduskannen luu (operculum) tai suomuja iänmäärittämistä varten. Iänmäärittäminen tekevät Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen iänmäärittäjät. Kalojen koko- ja ikätiedot on esitetty tulostaulukoissa. Kaloja ei suomustettu. Pienet kalat, kuten muikku, silakka ja kilohaili käsiteltiin niin, että pää ja sisälmykset poistettiin. Isoista kaloista poistettiin sisälmykset, ja kalasta otettiin keskikohdalta eli selkävän kohdalta näytteeksi 100–300 g:n medaljonki.

Näytteitä otettaessa työskentelyalusta peitettiin voipaperilla, joka vaihdettiin yksittäisten kalojen välillä. Kalan

leikkelyyn käytettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettua veistä ja laboratorikäyttöön tarkoitettuja saksia. Kontaminaation välttämiseksi välineet pestiin tai vaihdettiin jokaisen ison näyttekalan välillä. Pienten kalojen välillä välineet pyyhittiin talouspaperilla.

Kun kalan tiedot oli otettu ja kala muuten käsitelty, kukin kala (tai isommista medaljonki) kiedottiin erikseen alumiinifolioon, merkittiin ja kääro suljettiin Minigrip-pussiin. Näytteet pakastettiin ja toimitettiin kylmäkuljetuksena laboratorioon.

4.2.2 Sedimenttinäytteet

Sedimentit otettiin polykarbonaatista valmistetulla putkinoutimella (halkaisija 9 cm) 2–4 pisteestä (10–30 m etäisyys) kultakin näytealueelta. Näytteet viipaloitiin 2 cm viipaleiksi metallilastalla suoraan happopestyihin 250 ml lasipurkkeihin, jotka säilytettiin kylmälaukussa matkalla ja laboratoriossa. Osasta näytteitä muodostettiin kokoomanäyte yhdistämällä 2–3 saman syvyyden viipaletta eri profiileista. Näytteet lähetettiin KTL:n Kuopion laboratorioon 1–4 viikon sisällä näytteenotosta.

4.2.3 Vesinäytteet

Vesinäytteet otettiin 1 metri pohjan sedimenttipinnan yläpuolelta Limnos-tyyppisellä vesinoutimella, josta ne valutettiin lasipulloon. Näytteet säilytettiin kylmälaukussa ja kestävästi laboratorioon (1 ml HCl / 1 litra näytettä) 1–3 h näytteenoton jälkeen.

4.3 Näytteiden analysointi

Tässä tutkimuksessa määritetyt orgaaniset tinayhdisteet olivat mono- (MBT),

di- (DBT) ja tributyylitina (TBT), mono- (MPHT), di- (DPHT), ja trifenyylitina (TPHT) sekä dioktyylitina (DOT). Vesinäytteistä ei mitattu DOT:aa. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuusmääritykset tehtiin Kansanterveyslaitoksen Ympäristöterveyden osaston Kemian laboratoriossa kesäkuun 2006 ja huhtikuun 2008 välisenä aikana. Menetelmä on akkreditoitu kudokselle ja sedimentille (EN ISO/IEC 17025), mutta ei vedelle. Menetelmät perustuivat Ikonomoun ym. vuonna 2002 julkaisemaan menetelmään [20], johon oli kudoksenäytteiden osalta tehty pieniä muutoksia [15]. Näytteiden käsittelyn yksityiskohdat eri matriiseille on kuvattu kappaleessa 4.3.2.

Analyysin aikana tapahtuvan orgaanisten tinayhdisteiden kontaminaation välttämiseksi kaikki käytettävät astiat muovivastioita lukuun ottamatta puhdistettiin 1 M typpihapolla. Näytteiden ei myöskään annettu olla kosketuksissa värillisen muovin, maalipintojen eikä tarpeettomasti metallin kanssa kontaminaation välttämiseksi. Orgaaniset tinayhdisteet voivat hajota valon vaikutuksesta, joten näytteet säilytettiin mahdollisuuksien mukaan valolta suojattuna. Käsittelyssä tarvittavien leikkuuveitsen, pinsettien, saksien, alumiinifolion ja sauvasekoittimen takia näytteet ovat voineet kontaminoitua alumiinilla, kromilla ja nikkelillä. Näitä metalleja näytteistä ei voi enää määrittää. Lisäksi kustannussyistä arkistointi jouduttiin tekemään polypropeeni/polyeteeniastioihin, mikä voi myös sulkea pois joitakin orgaanisten yhdisteiden analyysijä.

4.3.1 Näytteiden esikäsittely

Kalanäytteet saapuivat pakastettuina Kemian laboratorioon, missä kaloista

erotettiin analyysiin syötävä osa. Kalat preparoitiin ruostumattomasta teräksestä tehdyllä veitsellä alumiinifolion päällä.

Pienet kalat – muikku, silakka ja kilohaili – saapuivat yksittäispakattuina näytteinä, joista oli poistettu pää ja sisälmykset. Pieniä kaloja otettiin kokoomanäytteeseen 8–10 kpl. Kokoomanäytteeseen muikku otettiin sellaisenaan. Silakasta ja kilohailista poistettiin ensin selkäruo- to. Suurista kaloista, eli kuhasta, lohes- ta, siiasta, kirjolohesta, nieriästä, hau- esta, kampelasta ja lahnasta näytteet saapuivat yksittäispakattuina medaljon- keina. Täplärapu ja nahkiainen saapui- vat kokonaisena ja made, ahven ja särki ilman päätä. Näytteitä otettiin kokoo- manäytteisiin yleensä 3 kpl, mutta jois- sakin tapauksissa näytemäärä vaihteli 2–6 kpl. Lisäksi osa ahven- ja kuhanäyt- teistä analysoitiin yksittäisinä kaloina. Kokoomanäytteitä varten kaloista otet- tiin talteen syötävä osa niin, että nah- ka, keskiruoto ja muut suurimmat ruo- dot poistettiin, nahan alainen rasva ja punainen liha otettiin mukaan, ja näyt- teiden yksittäiset tuorepainot punnittiin. Kokoomanäytteeseen otettiin kaikista

kaloista yhtä paljon kuin oli pienimmän peratun kalan massa, kuitenkin yhteen- sä korkeintaan 200 g. Täpläruvuista saa- tiin talteen niin vähän, että niiden koko syötävä osa otettiin kokoomanäytteeseen.

Pienet näytemäärät homogenisoitiin kalamassaksi saksilla leikkaamalla, ja suuret näytemäärät metallisella sau- vasekoittimella. Homogenisoitujen ka- lanäytteiden tuorepaino mitattiin ja näytteet kuivattiin kylmäkuivurilla. Näytteiden kuivapaino mitattiin ja kui- va-aineprosentti määritettiin. Kuiva- tut näytteet jauhettiin huumareessa tai sauvasekoittimella. Näytteistä otettiin n. 1 g erilliseen happopestyyn koeputkeen orgaanisten tinayhdisteiden määritys- tä varten ja loppu kalanäyte arkistoi- tiin polypropeeni/polyeteeniputkeen. Näyt- teet pakastettiin -20 °C:een.

Sedimenttinäytteet kylmäkuivattiin, minkä jälkeen ne homogenisoitiin jau- hamalla huumareella. Vesinäytteet ei- vät vaatineet kestävöinnin lisäksi muuta esikäsitteilyä, ja ne säilytettiin jääkaa- pissa analyysiin asti.

4.3.2 Kemialliset analyysit

Taulukko 2. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuusmäärittämisen yksityiskohdat.

	Kalanäytteet	Sedimenttinäytteet	Vesinäytteet
Esikäsittely	<ul style="list-style-type: none"> • kylmäkuivaus 	<ul style="list-style-type: none"> • kylmäkuivaus 	<ul style="list-style-type: none"> • kestäväointi 1 ml HCl / 1 l näytettä
Näytemäärä	<ul style="list-style-type: none"> • 0,25 g kuivaa kalaa (pl. hyvin rasvaiset kalat, kuten lohi ja siika, joiden kohdalla näytemäärä tapauskohtainen) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0,1–0,5 g kuivaa sedimenttiä 	<ul style="list-style-type: none"> • 20–200 ml kestäväoivettä vettä
Uutto	<ul style="list-style-type: none"> • 1 g natriumkloridia sisäisen standardin lisäys • 1 ml 25 % tetrametyyli-ammoniumhydroksidia • ultraäänihaude 1 h • 2 ml etikkahappoa 2 * [2,5 ml 0,02 % (w/v) tropoloni-eetteri:heksaania (8:2), ravistelu 30 min, orgaanisen faasin erotus] 	<ul style="list-style-type: none"> • 2 ml metanolia sisäisen standardin lisäys • 3,5 ml 30 % w/v natriumkloridiliuosta • 1,5 ml etikkahappoa • 2 * [3 ml 0,02 % (w/v) tropoloni-eetteri:heksaania (8:2), ravistelu 30 min, orgaanisen faasin erotus] 	<ul style="list-style-type: none"> • 5,8 g natriumkloridia • sisäisen standardin lisäys • 2 ml 2,5 M natrium-asetaatti/etikkahappo-puskuria • pH:n säätö 4,5:ksi
Derivatisointi	<ul style="list-style-type: none"> • 1 ml + 0,5 ml 1–2 % (w/v) natriumtetraetyyli-boraattia (NaBEt₄) metanolissa 		<ul style="list-style-type: none"> • 1 ml 1–2 % (w/v) NaBEt₄ metanolissa, lyhyt sekoitus • 20 ml heksaania • 1 ml 1–2 % (w/v) NaBEt₄ metanolissa • ravistelu 60 min, haihdutus, siirto ajopulloon ja saantostandardin lisäys
Näytteiden pesu	<ul style="list-style-type: none"> • 2 ml 2 M KOH, ravistelu, orgaanisen faasin erotus • 2 ml heksaania, ravistelu, orgaanisen faasin erotus ja yhdistäminen edelliseen • haihdutus • kuivaus natriumsulfaattilla 		
Pylväspuhdistus	<ul style="list-style-type: none"> • pylväät: Pasteur-pipetissä á 3 cm aktivoitua emäksistä alumiinioksidia + 1 cm aktivoitua natriumsulfaattia • pylväiden huuhtelu: 5 ml 4 % eetteri-heksaania • eluointi: 10–15 ml 4 % (v/v) eetteri-heksaania • haihdutus, siirto ajopulloon ja saantostandardin lisäys 		
GC-MS analyysi	<ul style="list-style-type: none"> • kaasukromatografi (Hewlett Packard 6890), liitettynä korkean erotuskyvyn massaspektrometriin (Autospec Ultima) • kolonni: HP-1 kapillaarikolonni (Hewlett Packard: 12 m, i.d. 0.20 mm, 0.33 µm) • massaspektrometrillä seurattiin kunkin etyloidun tinayhdisteen kahta intensiivisintä fragmenttia (Taulukko 3) 		

Taulukko 3. Orgaanisten tinayhdisteiden GC-MS analyysissä käytetyt massaluvut.

Yhdiste	Primääri-ioni	Sekundääri-ioni	Yhdiste	Primääri-ioni	Sekundääri-ioni
MBT	233,0504	235,0510	MBT-d9	242,1069	244,1075
DBT	233,0504	235,0510	DBT-d18	242,1069	244,1075
TBT	289,1131	291,1137	TBT-d27	316,2826	318,2831
MPT	253,0192	255,0197	MPT-d5	258,0505	260,0511
DPT	301,0193	303,0198	DPT-d10	311,0820	313,0826
TPhT	349,0193	351,0199	TPhT-d15	364,1135	366,1140
DOT	373,2072	375,2077	TeBT	289,1131	291,1137

4.3.3 Laadunvarmistus

Näytteiden rinnalla analysoitiin joka sarjassa 1–2 laboratorion taustapitoisuutta mittaavaa nollanäytettä. Menetelmien määrittämisrajat (Limit of Quantification, LOQ) perustuvat pitkällä aikavälillä määritettyjen nollanäytteiden hajontaan (Taulukko 4). Menetelmän mittausepävarmuus eri näytematriiseille on esitetty alla (Taulukko 5). Jokaisen näytesarjan mukana analysoitiin 1–2 kontrollinäytettä, joiden orgaanisten ti-

nayhdisteiden pitoisuuksien tuli pysyä asetetuissa rajoissa (Taulukko 6). Tutkimushankkeen kudosnäytteiden mittauksen aikana Kemian laboratorio osallistui laboratorioden välisiä vertailukokeita järjestävän organisaation, Quasimemen, vertailukoeierroksiin R47 ja R49. Lisäksi osallistuttiin sedimenttinäytteiden mittausten aikana Quasimemen kierrokselle R49 ja SYKE:n järjestämään vertailukokeeseen 9/2007. Tulokset vertailukokeista on esitetty seuraavalla sivulla taulukossa 7 ja 8.

Taulukko 4. Menetelmän määrittämisrajat (Limit of Quantification, LOQ) kudosnäytteille tuorepainoa kohti, sedimenttinäytteille kuivapainoa kohti ja vesinäytteille tilavuutta kohti.

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	DOT
LOQ kudos (ng/g tp)	0,5	0,3	0,2	0,4	0,2	0,1	1,1 ^a
LOQ sedimentti (ng/g kp)	2,0	2,0	2,5	2,0	0,4	0,2	3,0 ^a
LOQ vesi (ng/L) ^b	1,7	0,55	1,0	0,49	0,05	0,03	- ^c

^a DOT:n määrittäminen on semikvantitatiivinen

^b Taulukoitu LOQ:t 200 ml vesinäytteelle

^c Vesinäytteistä ei mitattu DOT:a

Taulukko 5. Orgaanisten tinayhdisteiden mittausepävarmuudet eri matriiseissa.

Yhdiste	Kudos		Sedimentti		Vesi
	< 50 ng kat/g tp	> 50 ng kat/g tp	< 100 ng kat/g kp	> 100 ng kat/g kp	
MBT	50 %	35 %	50 %	35 %	Semikvantitatiivinen
DBT	30 %	20 %	50 %	30 %	30 %
TBT	35 %	30 %	40 %	25 %	40 %
MPhT	70 %	70 %	60 %	60 %	Semikvantitatiivinen
DPhT	70 %	70 %	50 %	50 %	50 %
TPhT	30 %	20 %	40 %	30 %	30 %
DOT	Semikvantitatiivinen		Semikvantitatiivinen		Ei analysoitu vedestä

Taulukko 6. Kontrollinäytteiden tulokset – saantoprosentit oletuspitoisuudesta ja suhteelliset keskihajonnat.

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT
Kontrollikudos: sertifioitu referenssi- materiaali CRM 477 ^a , sarjojen lkm = 15	117 ± 13	95 ± 7	89 ± 7	128 ± 12	126 ± 26	92 ± 6
Kontrollisedimentti: sertifioitu referenssi- materiaali BCR-646, sarjojen lkm = 6	145 ^b ± 14	120 ± 8	105 ± 7	121 ± 10	86 ± 10	167 ^c ± 12
Kontrollivesi, talon sisäinen materiaali, sarjojen lkm = 4	105 ± 21	108 ± 19	84 ± 17	97 ± 20	109 ± 12	93 ± 11

^a Butyyli- ja fenyyli- tinapitoisuudet ovat sertifioituja, fenyylitinoille indikaattivisia

^b Kontrollinäytteen tulos systemaattisesti liian suuri, käytettiin korjauskerrointa tulosten korjaamiseen

^c Sertifioitu pitoisuus on todennäköisesti liian matala, vertailukokeen SYKE 9/2007 tulokset tukevat tätä oletusta

Taulukko 7. Quasimeme kierrosten R47 ja R49 tulokset ja vertailuarvot kudosnäytteille.

Näyte - kierros	MBT (ng Sn/g)		DBT (ng Sn/g)		TBT (ng Sn/g)	
	Vertailu- arvo	Oma tulos	Vertailu- arvo	Oma tulos	Vertailu- arvo	Oma tulos
QSP017BT – R47	4,09	4,70 ^b	3,89	4,50 ^a	6,60	7,20 ^a
QSP018BT – R47	0,46	0,61 ^a	1,20	1,30 ^a	0,74	0,71 ^a
QSP019BT – R47	0,76	0,76 ^a	4,81	5,60 ^a	2,93	4,00 ^b
QSP020BT – R49	0,43	0,43 ^b	1,14	1,12 ^a	0,65	0,61 ^a
QSP021BT – R49	0,49	0,42 ^a	0,49	0,47 ^b	0,49	0,57 ^a

^a Tulos arvioitiin hyväksyttäväksi (Satisfactory)

^b Vertailuarvo on indikaattivinen, ei arvioitu kvantitatiivisesti

Taulukko 8. Quasimeme kierroksen R49 ja vertailukokeen SYKE 9/2007 tulokset ja vertailuarvot sedimenttinäytteille.

Näyte	MBT (ng Sn/g)		DBT (ng Sn/g)		TBT (ng Sn/g)		TPhT (ng Sn/g)	
	Vertai- lu-arvo	Oma tulos	Vertai- lu-arvo	Oma tulos	Vertai- lu-arvo	Oma tulos	Vertai- lu-arvo	Oma tulos
QSP019MS – R49	115	145 ^b	119	138 ^a	82	90 ^a	^d	^d
QSP020MS – R49	11,4	11,0 ^a	9,88	11,0 ^a	6,91	11,0 ^c	^d	^d
S1 – SYKE 9/2007	^e		^e		335	381 ^a	160	177 ^a

^a Tulos arvioitiin hyväksyttäväksi (Satisfactory)

^b Tulos arvioitiin kyseenalaiseksi (Questionable)

^c Tulos arvioitiin ei-tydyttäväksi (Unsatisfactory)

^d Järjestäjä ei antanut numeerista tulosta matalan tason vuoksi, tilanne sama myös MPhT:lle ja DPhT:lle

^e Vertailukokeessa mitattiin vain TBT ja TPhT

5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

DBT:aa, TBT:aa ja TPhT:aa löydettiin lähes jokaisesta näytteestä (Taulukko 9 ja Taulukko 10). DBT:n pitoisuus vaihteli <LOQ–9,9, TBT:n pitoisuus <LOQ–158 ja TPhT:n pitoisuus <LOQ–443 µg/kg tp (tuorepaino). MBT:aa, MPhT:aa ja DPhT:aa löydettiin satunnaisesti joistakin näytteistä. Disubstituoitujen tinayhdisteiden pitoisuus oli yleisesti noin kymmenesosa trisubstituoidun vastaavan yhdisteen pitoisuudesta ja monosubstituoidun yhdisteen pitoisuus sadasosa trisubstituoituun verrattuna. DOT:aa löydettiin ainoastaan yhdestä näytteestä. Koska MBT:aa, MPhT:aa ja DPhT:aa todettiin vain pieniä pitoisuuksia, päätettiin tämän tutkimuksen tuloksia esitettäessä käyttää Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen (EFSA) käyttämää summapitoisuutta DBT:lle, TBT:lle, TPhT:lle ja DOT:lle. EFSA on julkaissut näistä yhdisteistä riskinarviointiraportin vuonna 2004. Kun tuloksia käsiteltäessä puhutaan OT-pitoisuuksista, tarkoitetaan aina EFSA-summapitoisuutta, ellei toisin mainita.

Merialueiden kalanäytteistä todettiin pääsääntöisesti suurempia pitoisuuksia kuin sisävesialueilta. Kaikilta merialueilta pyydetyistä kaloista 75 %:lla OT-pitoisuus oli alle 63 µg/kg tp (Taulukko 10). Merialueiden ah-

venista mitattiin myös suuria pitoisuuksia, enimmillään 528 µg/kg tp, kun esimerkiksi kuhasta mitattu suurin pitoisuus oli 103 µg/kg tp. Lajien välisistä eroista OT-yhdisteiden kertymisessä ei voida kuitenkaan tämän perusteella vetää johtopäätöksiä, sillä saastuneimilta alueilta pyydettiin ainoastaan ahvenia.

Sisävesialueiden kaloista 75 %:lla OT-pitoisuus oli alle 10 µg/kg tp. Sisävesikalojen OT-pitoisuudet olivat kymmenesosa merialueiden kalojen OT-pitoisuuksista. Kasvatetut kalat osoittautuivat erittäin puhtaiksi: suurin kasvatetuista kaloista mitattu pitoisuus oli 4,3 µg/kg tp. Virolaisesta, maahantuodusta kuhasta ei löydetty lainkaan OT-yhdisteitä (Liite 2).

Tässä hankkeessa suurimmat pitoisuudet kalassa mitattiin samoilta alueilta kuin aikaisemmissa tutkimuksissa, Helsingin lähistöltä [1, 4] sekä Naantalinsaataman läheisyydestä [19]. Helsingin Vanhankaupunginlahdelta ja Sipoon edustalta mitatut pitoisuudet ahvenessa, 181 ja 229 µg/kg tp, olivat suurempia kuin aiemmin Vuosaaren seuranta-tutkimuksessa mitatut pitoisuudet [1]. Vuosaaren seuranta-tutkimuksessa mitattiin kuitenkin Sipoon vesialueilta pyydetyistä hauesta 157 µg/kg tp pitoisuus.

Naantalin sataman läheisyydestä on aiemmin mitattu hausta keskimäärin 84 ja kuhasta 44 µg/kg tp pitoisuuksia (TBT+TPHT) [19], kun tässä tutkimuksessa ahvenessa keskimääräinen OT-pitoisuus Naantalin satamassa oli 175 ja Viheriäistenaukolla 34 µg/kg tp.

Tässä tutkimuksessa TPHT:n osuus kaikista yhdisteistä oli keskimäärin 60 %,

mutta osuus vaihteli kalalajista ja paikasta riippuen erittäin paljon. Vastavannalainen laji- ja paikkariippuvuus havaittiin myös VESKA-kartoituksessa, jossa fenyyliitinojen osuus kalassa vaihteli 20–70 % välillä [4]. Vuosaaren seuranta tutkimuksen kalanäytteissä TPHT muodosti kaikissa näytteissä suurimman osan summapitoisuudesta, erityisesti suurilla pitoisuuksilla [1].

Taulukko 9. Yhteenveto mitattujen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksista kalanäytteissä (µg/kg tp).

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPHT	DOT
keskiarvo	0,05	0,85	17	0,03	2,7	30	
keskihajonta	0,24	1,2	24	0,16	5,3	57	
mediaani	0	0,58	8,2	0	0,99	13	
min	0	0	0	0	0	0	0
max	1,5	9,9	158	1,9	49	443	1,2

Taulukko 10. Orgaanisten tinayhdisteiden tunnuslukuja (µg/kg tp) ja persentiilit (EFSA–summa) merialueilta ja sisävesialueilta, kun n > 10 (mukana myös satama-alueiden näytteet) sekä kasvatetuista kaloista.

	N	Keskiarvo	Mediaani	Vaihteluväli	Persentiilit				
					75	90	95	97,5	99
Koko aineisto	264	48	25	0–528	55	93	202	315	388
Merialueet	210	58	36	0–528	63	104	228	324	436
<i>Silakka</i>	20	15	12	5,6–32	17	24	32	32	32
<i>Ahven</i>	114	76	38	6,9–528	73	225	320	371	510
<i>Kuha</i>	41	57	56	0–103	69	80	94	99	101
Sisävesialueet	47	7,4	4,8	0–30	10	21	26	28	29
<i>Ahven</i>	27	10	6,5	0,44–30	17	26	28	29	30
Kasvatetut kalat	7	2,2	1,7	0,88–4,3	2,6	3,7	4,0	4,1	4,2

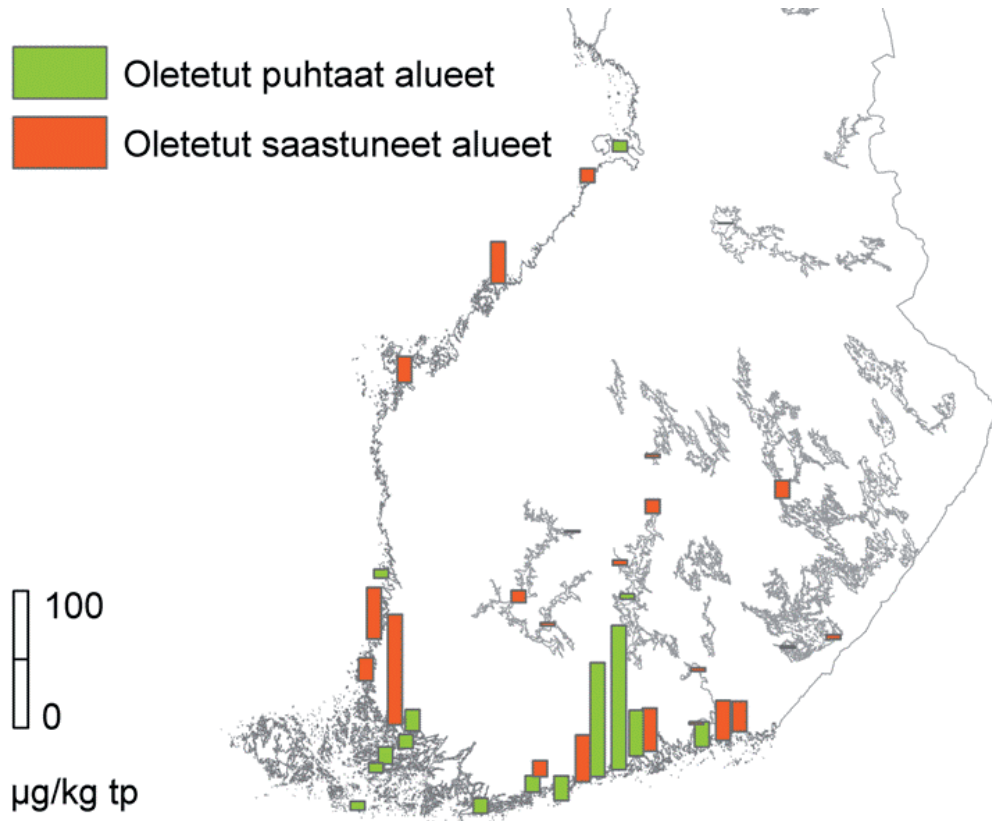
5.1 Alueelliset erot orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksissa – ahven indikaattorina

Yhteenveto kaikista ahventulosten keskiarvoista (Kuva 4, Liite 1) kertoo suurista vaihteluista orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksissa. Järviolueiden ahvennäytteet olivat verraten puhtaita ja merialueilla OT-pitoisuudet ahvenessa olivat keskimäärin kymmenen kertaa suurempia. Suomenlahden rannikon avomerialueiden ahvenet olivat

saastuneempia kuin odotettiin. Tulosten suureen alueelliseen vaihteluun voidaan nähdä selkeitä ymmärrettäviä syitä. Suurimmat butyyliitinojen (MBT, DBT ja TBT yhteensä) pitoisuudet ahvenessa löydettiin rannikon vilkkaasti liikennöidyillä satama-alueilla, mikä viittaa laivojen pohjamaaleihin ensisijaisena päästölähteenä. Sisävesien kuormituilla alueilla pienehköt butyyliitinojen pitoisuudet ahvenessa saattavat johtua OT-yhdisteiden aikaisemmasta käytöstä

teollisuusprosesseissa limoittumisen estoaineena. Fenyylitinojen (käytännössä TPhT) suurehko pitoisuudet ahvenessa liittyivät useimmiten kaupunkiympäristöön, vaikka pienempiä pitoisuuksia löytyi kaikilta alueilta. Yhtenä osoituksena kaupunkiympäristön vaikutuksesta olivat Helsingin Vanhankaupungin-

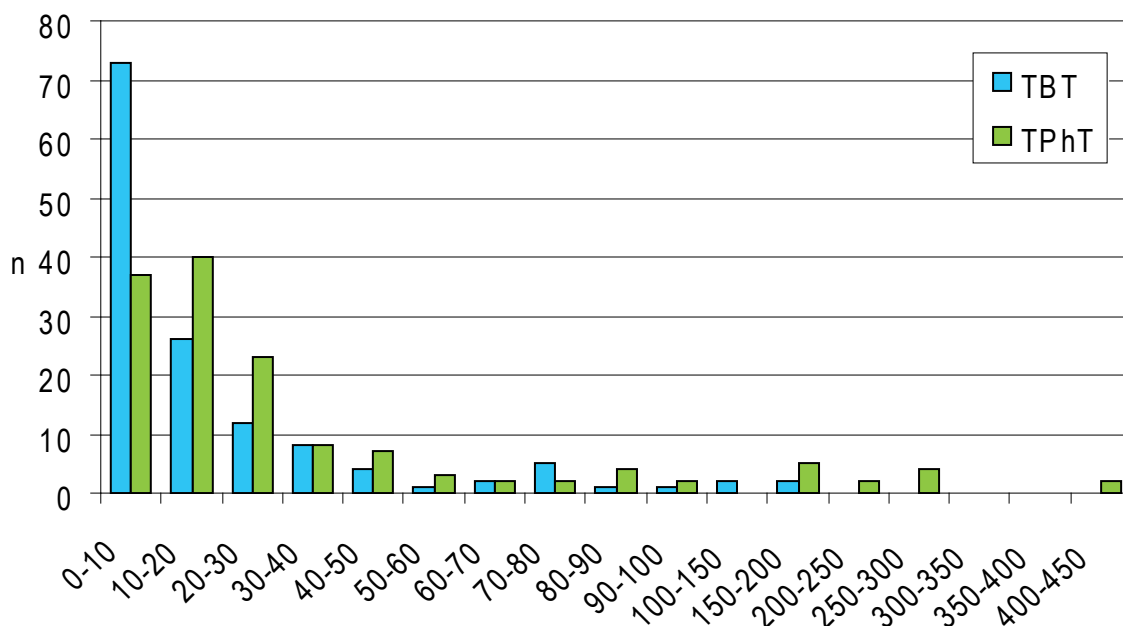
lahden ahvenista mitatut erittäin suuret TPhT-pitoisuudet sekä Tampereelta ja Jyväskylästä sisävesialueiden ahvenista mitatut suuret TPhT-pitoisuudet. Jää kuitenkin epäselväksi, mitkä ovat kaupunkiympäristön pääasialliset TPhT:n lähteet vesistöihin.



Kuva 4. OT-pitoisuuden (µg/kg tp) alueellinen vaihtelu – ahven indikaattorina (n=141).

Ahvenen TBT- ja TPhT-pitoisuuksia kuvaavasta frekvenssijakaumasta (Kuva 5) nähdään, että kummankin yhdisteen vaihteluväli oli suuri. TBT:n pitoisuus vaihteli 1–150 µg/kg tp ja TPhT:n pitoisuus 1–400 µg/kg tp. Suurimmissa osassa ahvennäytteitä pitoisuudet olivat kuitenkin 1–30 µg/kg tp. Pienimmillä pitoisuuksilla (1–10 µg/kg tp) TBT:n pitoisuus oli noin kaksinkertainen TPhT:aan verrattuna, mutta TPhT:n suhteellinen osuus TBT:aan verrattuna näyttää kasvavan suurem-

piin pitoisuuksiin mentäessä. Kaikkien ahventen TBT:n keskiarvopitoisuus sekä meri- että järviolueilla oli 20 ja vastaavasti TPhT:n 44 µg/kg tp. Tästä ei voida kuitenkaan vetää johtopäätöksiä meri- ja sisävesialueiden tilanteesta yleensä, sillä näytteenotto oli painottunut saastuneille alueille. Erityisesti Vanhankaupunginlahden 29 ahven- ja 35 kuhanäytettä vääristävät OT-pitoisuuksien keskiarvoa ylöspäin todelliseen tilanteeseen verrattuna.



Kuva 5. TBT:n ja TPhT:n frekvenssit ja tunnuslukuja meri- ja sisävesialueiden ahvenissa (µg/kg tp).

5.1.1 Merialueet

Helsingin kaupungin Vanhankaupunginlahti oli kaikkein selvimmin OT-yhdisteistä saastunut alue koko tutkimuksen aineistossa (Kuva 6, Liite 1). Sen ahvenista mitattujen OT-yhdisteiden keskiarvo oli 181 µg/kg tp ja vaihteluväli 37–528 µg/kg tp. Pitoisuudet olivat siis erittäin suuria. Vastaavia pitoisuuksia on raportoitu 1990-luvulla lahnasta Saksan Elbe-joesta [21]. Vanhankaupunginlahden tapausta käsitellään tarkemmin kappaleessa 5.5.

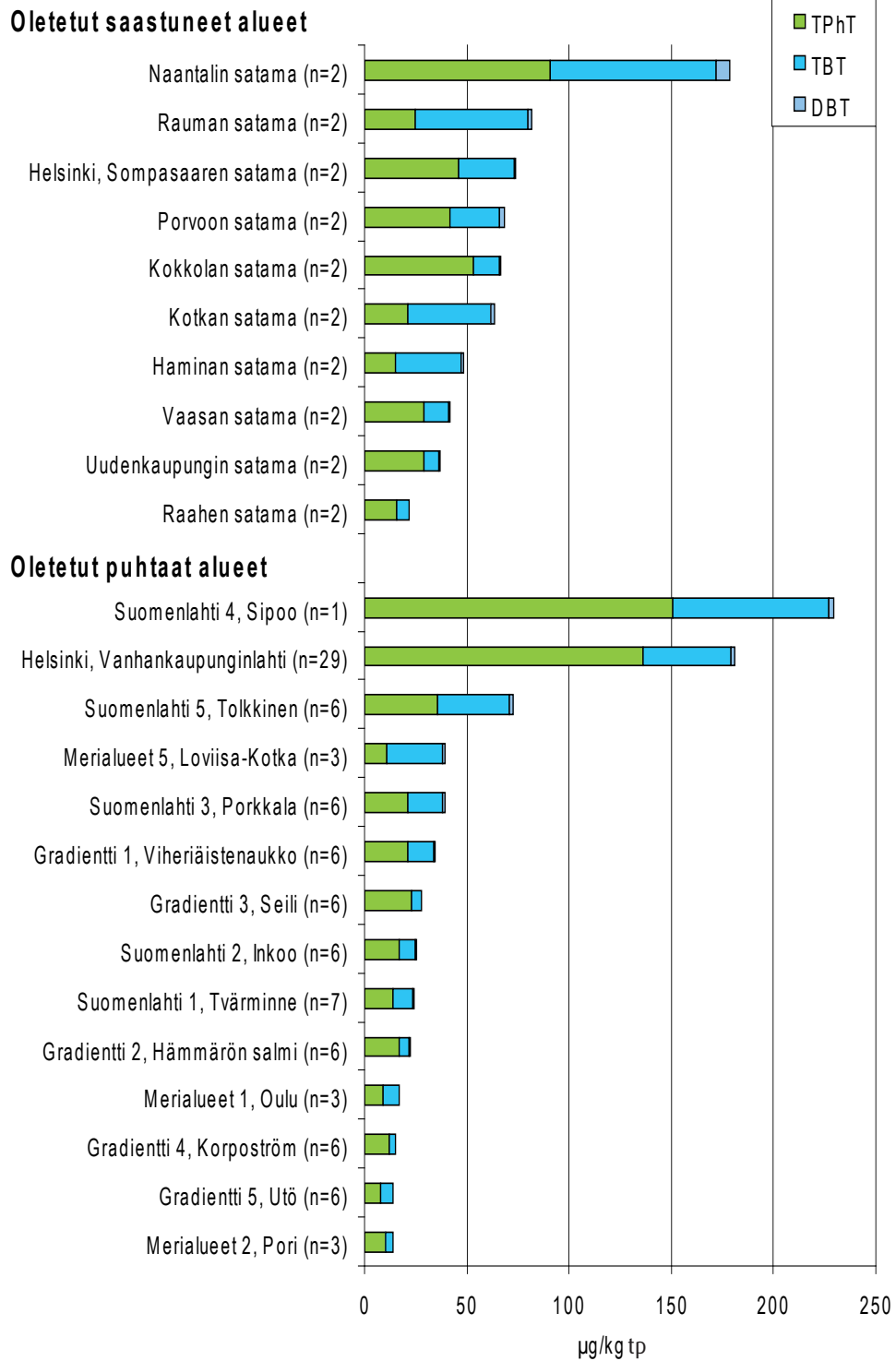
Vanhankaupunginlahden lisäksi Helsingin lähistöllä olevilta, Suomenlahden rannikon Sipoon ja Tolkkisten alueilta pyydetyistä ahvenista analysoitiin myös suuria OT-pitoisuuksia. Tolkkisten näytteiden keskimääräinen pitoisuus oli 73 µg/kg tp ja Sipoon kokoomanäytteen pitoisuus oli 229 µg/kg tp. Kyseisillä alueilla on vilkasta laivaliikennettä, sillä ne molemmat sijaitsevat lähellä Porvoon öljyjalostamaa.

Saastuneimmaksi satamakaupungiksi osoittautui tämän tutkimuksen kaupungeista Naantali, jossa kahden ahvennäytteen keskimääräinen OT-pitoisuus oli 175 µg/kg tp (yksittäiset pitoisuudet olivat 332 ja 18 µg/kg tp). Naantalin telakan edustan sedimentistä on hiljattain mitattu > 30 000 µg/kg pitoisuuksia (Harri Helminen, Jani Peltonen, Lounais-Suomen ympäristökeskus). Muut kaupungit saastuneimmasta puhtaimpaan olivat Rauma, Helsinki, Porvoo, Kokkola, Kotka, Hamina, Vaasa, Uusikaupunki ja Raahe. Raahessa keskimääräinen OT-pitoisuus ahvenessa oli 22 µg/kg tp.

Puhtaimmat merialueiden ahvenet löytyivät Utön lähistöltä Saaristomereltä ja Porin seudulta Selkämereltä, joissa kummassakin ahvenen keskimääräinen OT-pitoisuus oli 14 µg/kg tp. Aiemmissa kartoituksissa Saaristomereltä on mitattu väyliä ulkopuolelta alle 20 µg/kg tp pitoisuuksia ja Naantalin satama-alueen isoista ahvenista 30–40 µg/kg tp pitoisuuksia [4].

Tämän tutkimuksen kaikkien merialueiden ahventulosten perusteella arvioidaan merialueiden taustapitoisuudeksi

20 µg/kg tp, minkä kaikki merialueiden saastuneiksi epäillyt paikat ylittivät.



Kuva 6. OT-yhdisteiden pitoisuudet (µg/kg tp) ahvenessa merialueilla (kts. näytenumerointi kuvat 8, 10 ja 11).

5.1.2 Sisävesialueet

Saastuneiksi epäillyiltä järviolueilta mitattiin ahvenesta selkeästi eri suuruusluokkaa olevia, noin kymmenesosan suuruisia OT-pitoisuuksia verrattuna saastuneiksi epäillyiltä merialueilta mitattuihin pitoisuuksiin (Kuva 7). Tähän tutkimukseen valituista saastuneiksi epäillyistä näytealueista saastuneimmaksi paikkakunnaksi osoitettiin Varkaus. Varkauden satamasta pyydetyistä ahvenista mitattiin pitoisuus 28 µg/kg tp. Myös Lohjalta, Jyväskylästä ja Tampereelta mitattiin ahvenessa suurehkoja pitoisuuksia, 19–25 µg/kg tp. Muilla paikkakunnilla (Jämsä, Joutseno, Kuusankoski, Valkeakoski, Äänekoski, Pyhtää, Taipalsaari ja Mänttä) OT-pitoisuudet ahvenessa jäivät alle 10 µg/kg tp.

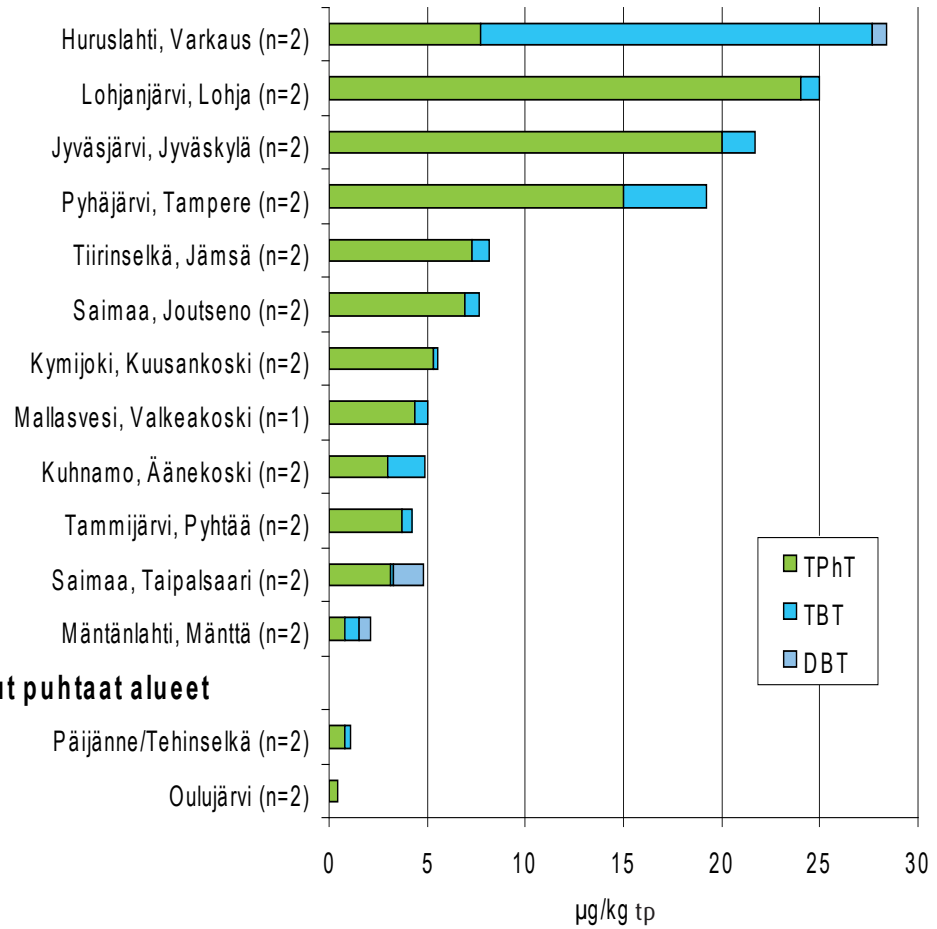
Suomen ympäristökeskus on tämän tutkimuksen yhteydessä analysoinut erittäin suuria OT-yhdisteiden pitoisuuksia Varkaudesta otetuista sedimenttinäytteistä (Liite 8). Näitä tuloksia käsitellään kappaleessa 5.6.

Pohjois-Savon ympäristökeskus on tutkinut Varkauden Huruslahden ja sen lähialueiden sedimenttien butyyli-*n*ojen pitoisuuksia tarkemmin (Pohjois-Savon ympäristökeskuksen tiedote, 11.9.2008). Näissä mittauksissa butyyli-*n*ojen pitoisuudet Huruslahden alueen sedimentissä vaihtelivat muutamasta sadasta useisiin tuhansiin mikrogrammisiin kilossa. Yhdisteiden havaittiin myös levinneen alavirtaan pitkän matkan päähän. Kun sedimenttitulosten perusteella tarkasteltiin alueelta ahvenista mitattuja OT-pitoisuuksia, huomattiin Varkauden ahvenien OT-profiilin poik-

keavan selkeästi muista saastuneiksi epäiltyjen sisävesialueiden ahvenista. Varkauden ahvennäytteistä mitattiin huomattavasti suurempi pitoisuus TBT:aa verrattuna TPhT:aan, kun muilla paikkakunnilla yhdisteiden suhde oli päinvastainen. Varkauden ahvenesta mitattu keskimääräinen TBT-pitoisuus oli 20 ja TPhT:n 7,7 µg/kg tp, kun muilla saastuneiksi epäillyillä alueilla TPhT:n pitoisuus oli keskimäärin lähes kahdeksankertainen TBT:n pitoisuuteen verrattuna. Yllättävää oli, että Varkauden sedimenttinäytteiden suurista pitoisuuksista huolimatta kalan OT-summapitoisuus ei poikennut muiden saastuneiksi epäiltyjen alueiden kalojen summapitoisuudesta, vaan eroja nähtiin vain yhdisteiden profiilissa. On mahdollista, että OT-yhdisteet ovat häiriintymättömässä sedimentissä suhteellisen stabiileja, eivätkä siirry kaloihin erityisen tehokkaasti. Myös pohjaeläinpopulaatio saattaa olla tinayhdisteiden vaikutuksesta pienentynyt. Toisaalta on myös mahdollista, että sisävesien suuri humuspitoisuus ja lievä happamuus vähentävät orgaanisten tinayhdisteiden biosaatavuutta verrattuna meriolosuhteisiin [22]. Pohjois-Savon ympäristökeskus tulee vuoden 2008 aikana selvittämään tarkemmin OT-yhdisteiden pitoisuuksia Huruslahden sedimentissä ja kalassa.

Puhtaaksi oletetuilta sisävesialueilta mitatut OT-pitoisuudet ahvenessa olivat erittäin pieniä. Puhtaimmat näytteet löytyivät Oulujärvestä, jossa keskimääräinen OT-pitoisuus ahvenessa oli 0,47 µg/kg tp. Puhtaaksi oletettujen ja osoittautuneiden ahvennäytteiden tuloksia käsitellään tarkemmin kappaleessa 5.2.2.

Oletetut saastuneet alueet



Oletetut puhtaat alueet

Päijänne/Tehinselkä (n=2)
 Oulujärvi (n=2)

Kuva 7. OT-yhdisteiden pitoisuudet (µg/kg tp) ahvenessa sisävesialueilla.

5.2 Eri kalalajien orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien vertailu

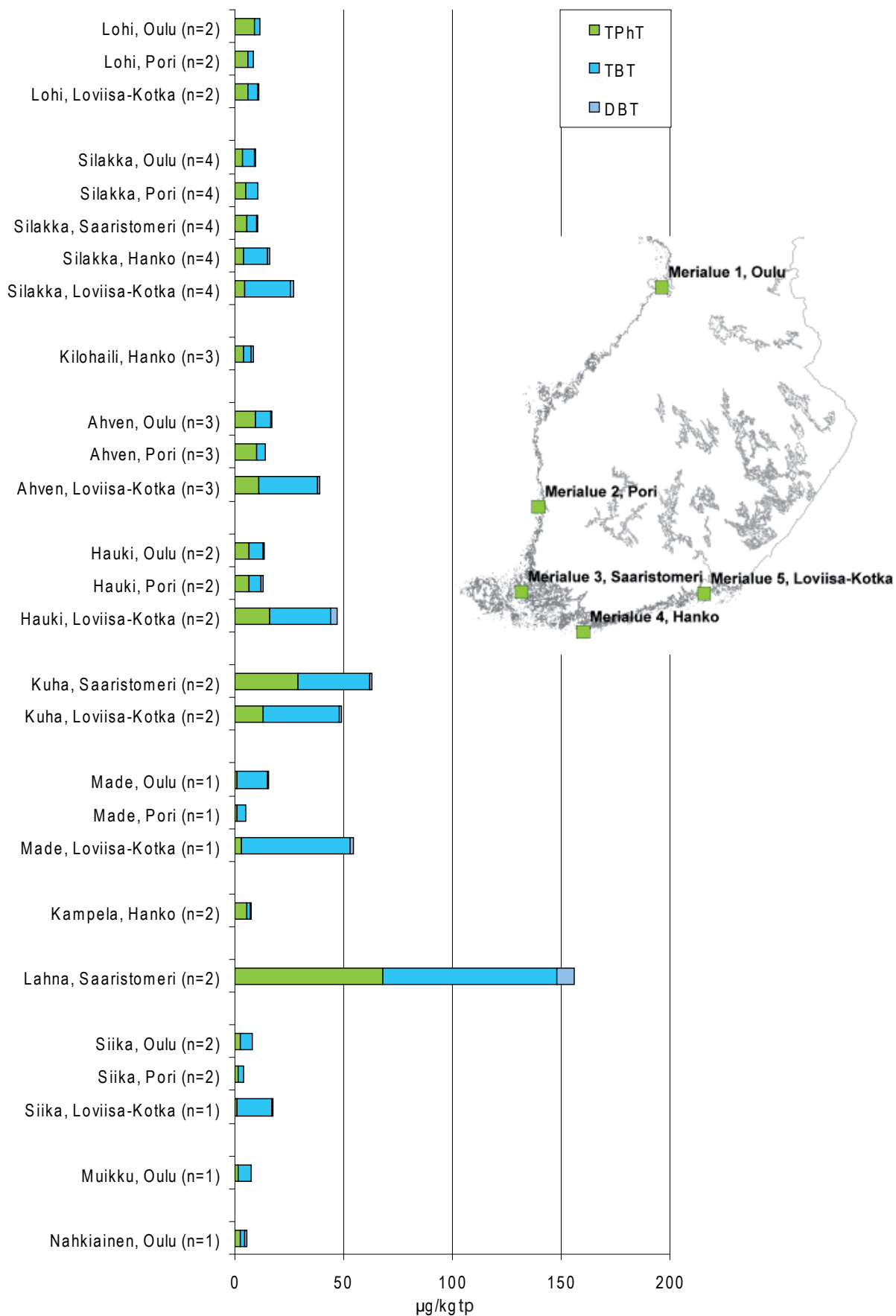
5.2.1 Suomen rannikkoalueet

OT-pitoisuudet Suomen rannikon viidellä alueella vaihtelivat suuresti kalalajien välillä (Kuva 8, Liite 2). Keskimääräiset OT-pitoisuudet lohessa, kilohailissa, kampelassa, siiassa, muikussa ja nahkaisessa olivat alle 20 µg/kg tp. OT-pitoisuudet Pohjanlahden ja Saaristomeren silakoissa olivat noin 10 µg/kg tp, mutta Suomenlahdella OT-pitoisuus silakassa oli suurempi. Loviisan-Kotkan edustalta mitattiin keskimäärin 27 µg/kg tp pitoisuus. Ahvenessa, hauessa, kuhasa, mateessa ja lahnassa OT-pitoisuudet olivat suurempia kuin aiemmin mainituilla kalalajeilla kaikilla mittausalueilla. Naantalın Viheriäistenaukon läheltä pyydetyistä lahnasta mitattiin näiden rannikkoalueiden suurin pitoisuus, 156 µg/kg tp.

OT-pitoisuus kalalajista riippumatta kasvoi Perämereltä Saaristomeren kautta Loviisan-Kotkan edustalle päin mentäessä. OT-kuormituksen jakautuminen tällä tavoin Suomen rannikkoalueille kuvastanee satamien tiheyttä ja laiva- ja veneliikenteen aktiivisuutta. Sekä Oulun että Porin seutujen useissa kalalajeissa OT-pitoisuudet olivat erittäin pieniä ja jäivät selvästi alle arvioitun 20 µg/kg tp tausta-arvon.

Kotkan-Loviisan satama-alueelta ja sen läheiseltä merialueelta pyydettiin useita kalalajeja, joiden OT-pitoisuudet olivat muiden merialueiden kaloja korkeammat (Kuva 6). Tällä alueella eniten OT-yhdisteitä oli kertynyt mateeseen, josta mitattiin pitoisuus 55 µg/kg tp. Samalta alueelta kuhasta mitattiin pitoisuus 49, hauesta 47, ahvenesta 40, silakasta 27, siiasta 18 ja lohesta 11 µg/kg tp. Itämeren lohi, iso silakka ja kilohaili, joiden tiedetään keräävän orgaanisia klooriyhdisteitä, dioksiineja ja PCB:tä [2], eivät vastaavalla tavalla keränneet OT-yhdisteitä. Myös siika, joka käyttää ravinnokseen eläinplanktonia, näyttää keräävän OT-yhdisteitä vähän. Kampelastakaan, jonka tiedetään viihtyvän pohjan sedimentin läheisyydessä, ei mitattu suuria OT-pitoisuuksia. Sitä vastoin lahnaan OT-yhdisteet tuntuvat kertyvän herkästi. Syynä ovat ilmeisesti erot ravinnonotossa: kampela syö sinisimpukoita, mutta lahna pääasiassa pohjaeläimiä ja ruokailee lähellä sedimenttiä.

Kalalajien välisten OT-pitoisuuksien erojen syynä voivat olla erot ravintokäyttäytymisessä ja/tai metaboloitavuudessa. Lisäksi lohi, silakka ja kilohaili ovat lajeja, jotka liikkuvat pääasiassa avomerellä ja ulkosaariston tuntumassa, eli yleensä kaukana OT-lähteistä. Ahven, lahna ja kuha elävät taas tyypillisesti saaristossa ja sisälähdissä eli ne oleskelevat pääosan vuodesta lähempänä OT-lähteitä.

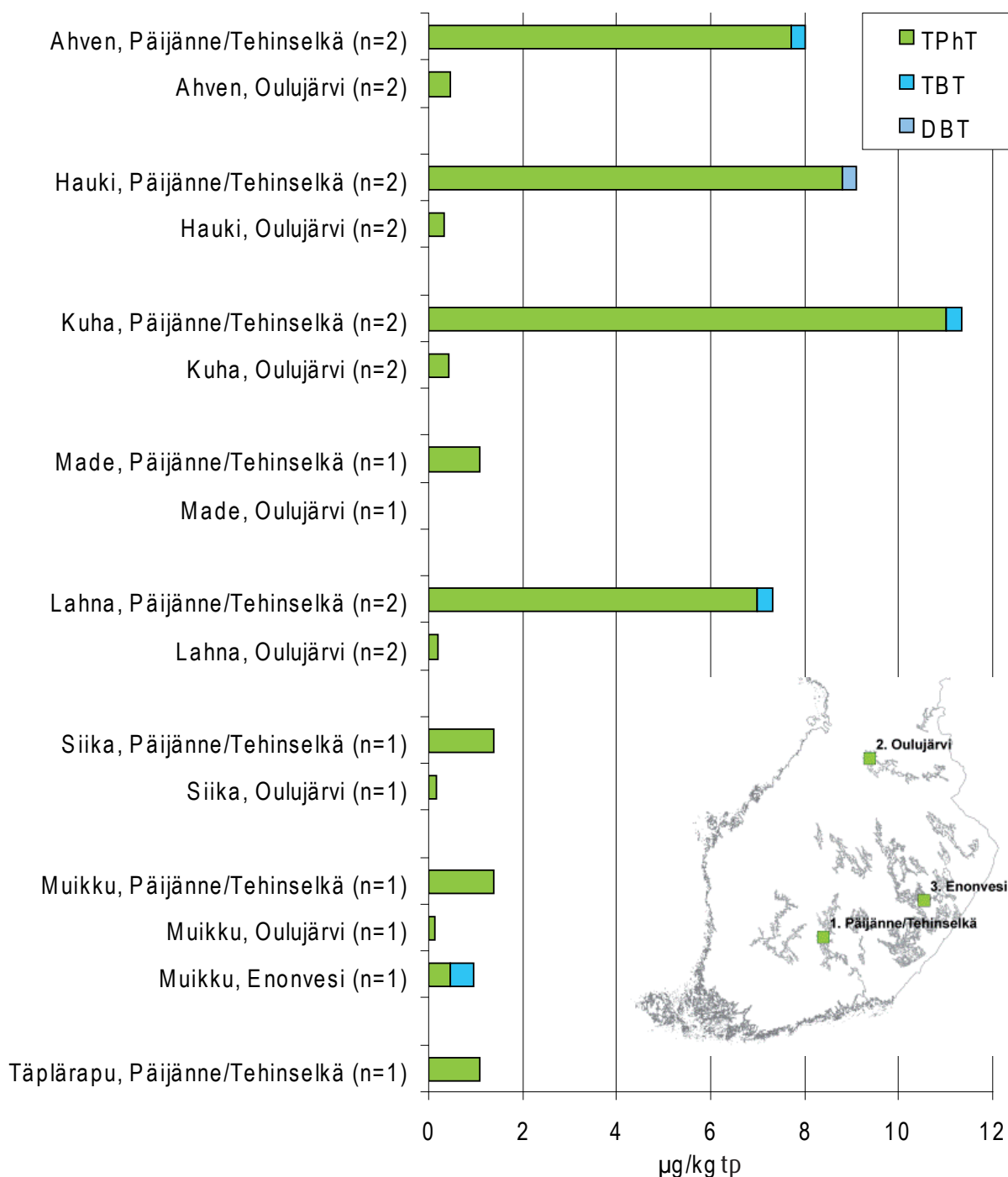


Kuva 8. OT-yhdisteiden pitoisuudet (µg/kg tp) Suomen rannikkoalueilla. 1) Perämeri, Oulun edusta, 2) Selkämeri, Porin edusta, 3) Saaristomeri, 4) Suomenlahti, Hangon edusta, 5) Suomenlahti, Loviisan-Kotkan edusta. *) Kalajoki.

5.2.2 Päijänne, Oulujärvi ja Enonvesi

Sisävesien puhtaaksi oletetut järvet osoittautuivatkin puhtaiksi (Kuva 9, Liite 3). Päijänteen Tehinselän kaloissa pitoisuudet vaihtelivat 1,1–12 µg/kg tp. Oulujärven kaloissa OT-pitoisuudet olivat

vieläkin pienemmät. Kaikissa lajeissa OT-pitoisuus vaihteli <LOQ–0,47 µg/kg tp. Enonvedestä pyydetyssä muikussa OT-pitoisuus oli 0,97 µg/kg tp. Samat kalalajit – ahven, hauki, kuha ja lahna – tuntuivat keräävän enemmän OT-yhdisteitä niin sisävesillä kuin merialueillakin.



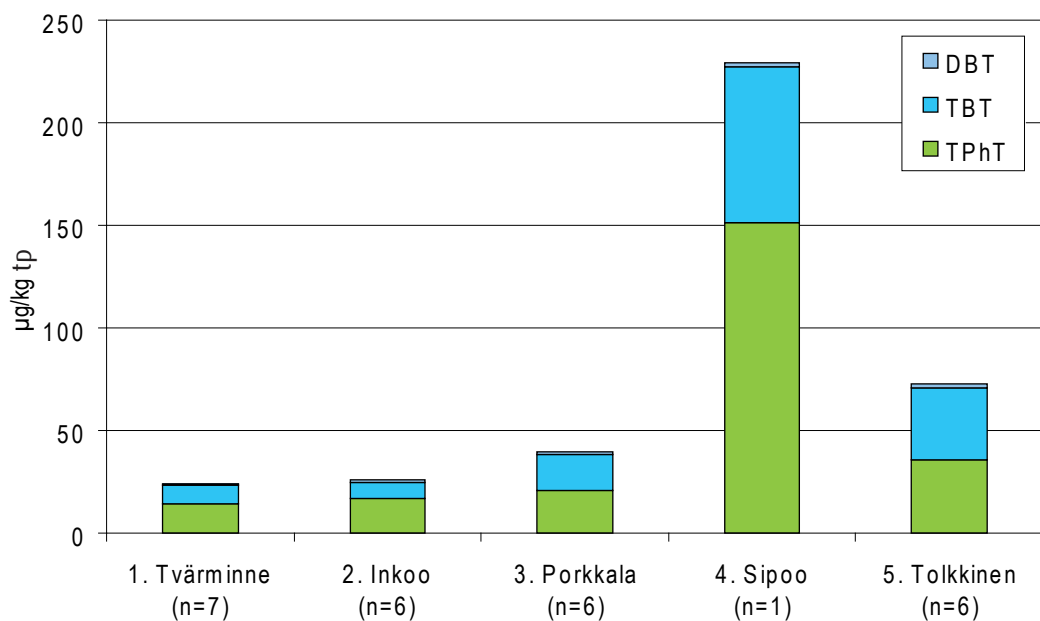
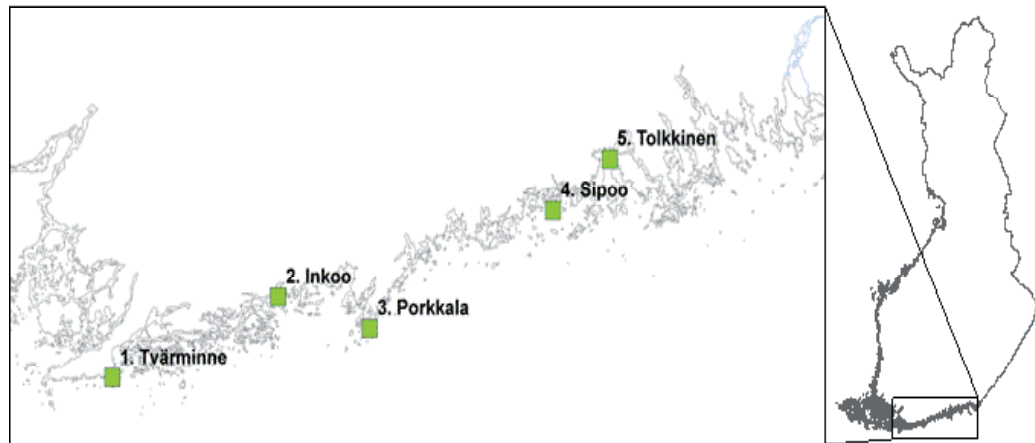
Kuva 9. OT-yhdisteiden pitoisuudet (µg/kg tp) sisävesialueiden järvissä. 1) Päijänne/Tehinselkä, 2) Oulujärvi, 3) Enonvesi.

5.3 Gradienttitutkimukset – ahven indikaattorina

5.3.1 Suomenlahden alueet

Suomenlahdella valittiin tarkemman tutkimuksen kohteeksi viisi aluetta. Valitut paikkakunnat, joiden edustan merialueelta näytteitä kerättiin, olivat 1) Tvärminne, 2) Inko, 3) Porkkala, 4) Sipoo ja 5) Tolkkinen. Näiltä alueilta pyydettiin kustakin kuusi yksittäistä ahventa, joiden koot vaihtelivat 17–23 cm välillä. Tässä näytesarjassa Sipoon näytteet tutkittiin kokoomanäytteenä. Suomenlahden alueiden tulokset on esitet-

ty alla (Kuva 10, Liite 4). Näillä alueilla ei havaittu gradienttia OT-pitoisuudessa kalan koon suhteen. Tämä johtuu pienestä kokojakaumasta. Sipoon ja Tolkkinen alueelta mitattiin gradientin suurimmat OT-pitoisuudet ahvenista. Todennäköisesti suuriin pitoisuuksiin on syytä öljynjalostusteollisuuden ja siihen liittyvän laivaliikenteen läheisyys. Tvärminnen ja Inkoon ahventen OT-pitoisuudet olivat saman suuruisia kuin avomereltä Utön ahvenista mitatut OT-pitoisuudet. Porkkalan ahvenissa pitoisuus oli 39 µg/kg tp, mikä kertoo jonkinasteisesta saastumisesta.



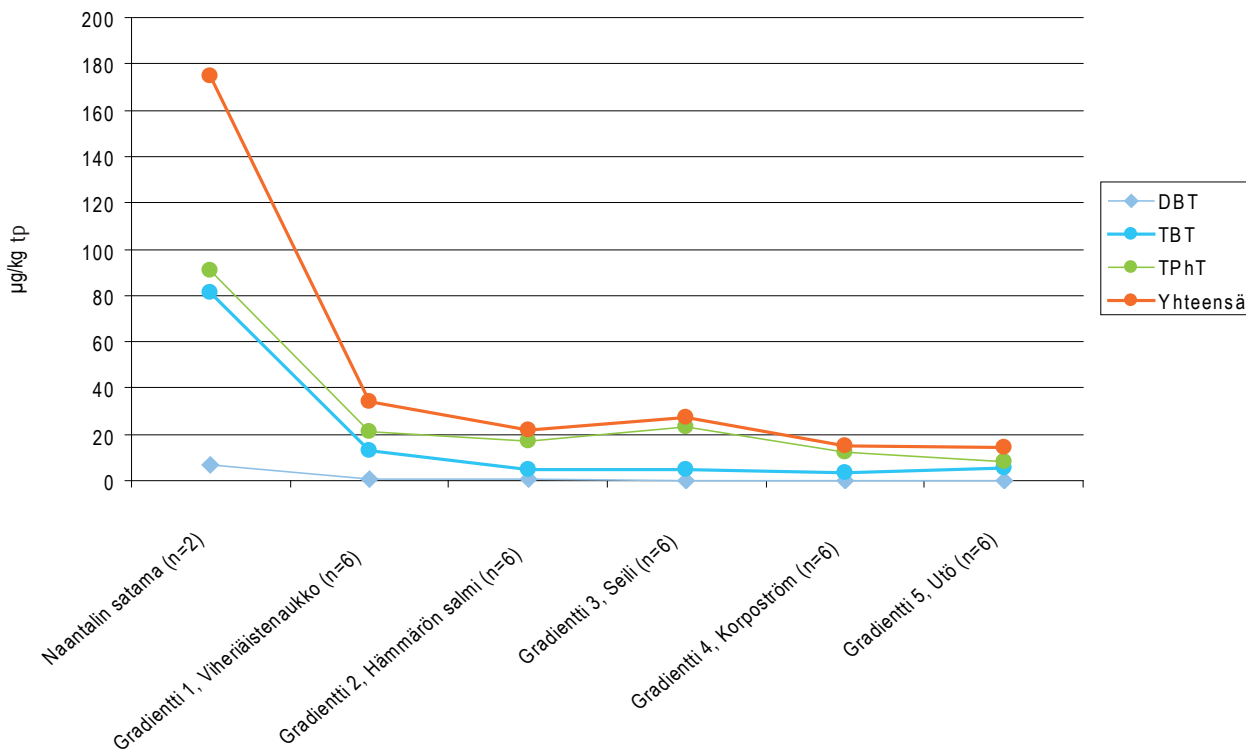
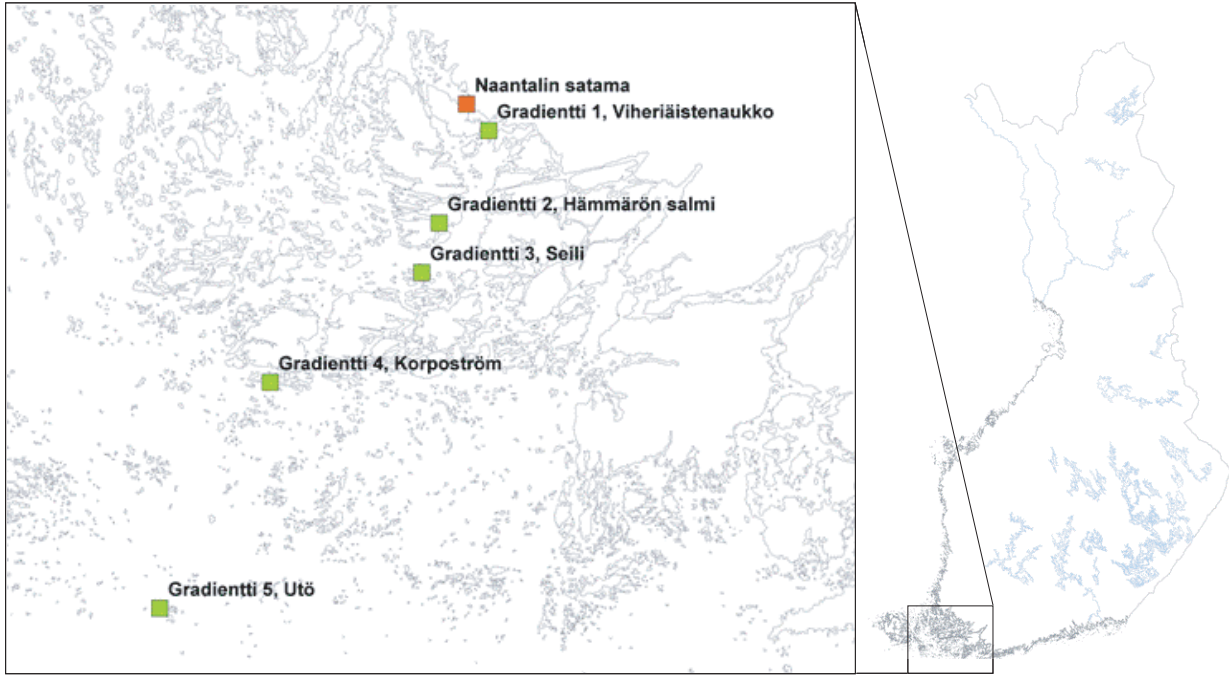
Kuva 10. OT-yhdisteiden pitoisuudet (µg/kg tp) ahvenessa Suomenlahden viidellä alueella.

5.3.2 Saaristomeren gradienttitutkimus

Turun saariston ruoppausten yhteydessä on seurantatutkimuksissa mitattu kuhasta suuria OT-pitoisuuksia. Tässä tutkimuksessa haluttiin selvittää, miten OT-pitoisuudet kalassa muuttuvat siirryttäessä saastuneelta Naantalinsaatama-alueelta Viheräistenaukon ja saariston kautta (Hämmärö, Seili, Korpoström) Utön ulapalle päin, noin sadan kilometrin matkalla (Kuva 11). Samalla haluttiin tarkastella, miten kalan koko vaikuttaa OT-yhdisteiden kertymiseen. Tutkittavaksi kalalajiksi valittiin tässä hankkeessa indikaattorilajina käytetty ahven. Jokaisesta näytepaikasta otettiin 6 näytettä, jotka edustivat erikokoisia ja -ikäisiä ahvenia (Liite 5). Yhdessä näytteessä oli aina kolme kalaa. Ahventen koko vaihteli 20–30 cm ja paino 100–400 g. Ikä vaihteli kolmesta seitsemään

vuoteen, keskiarvo oli noin viisi vuotta. Pienen koko- ja ikävaihtelun vuoksi tämän Saaristomeren gradienttitutkimuksen perusteella ei voida tehdä selkeitä johtopäätöksiä kyseisten suureiden korrelaatiosta mitattuihin OT-pitoisuuksiin. Aikaisemmissa kartoituksissa samanlaisella ikävaihtelulla on havaittu melko selkeä korrelaatio kalan iän ja OT-pitoisuuden välillä [4].

Pienestä näytemäärästä huolimatta voidaan havaita Naantalinsaataman ja Utön välisellä, noin 100 km:n matkalla OT-pitoisuuksien selkeästi pienenevän (Kuva 11, Liite 5). Kun Naantalinsaatamassa keskiarvopitoisuus oli 175, Utössä pitoisuus oli enää 14 µg/kg tp. Viheräistenaukolta pyydetystä yhdestä kokoomänäytteestä analysoitiin vielä pitoisuus 98 µg/kg tp, mutta keskiarvo oli enää 34 µg/kg tp.

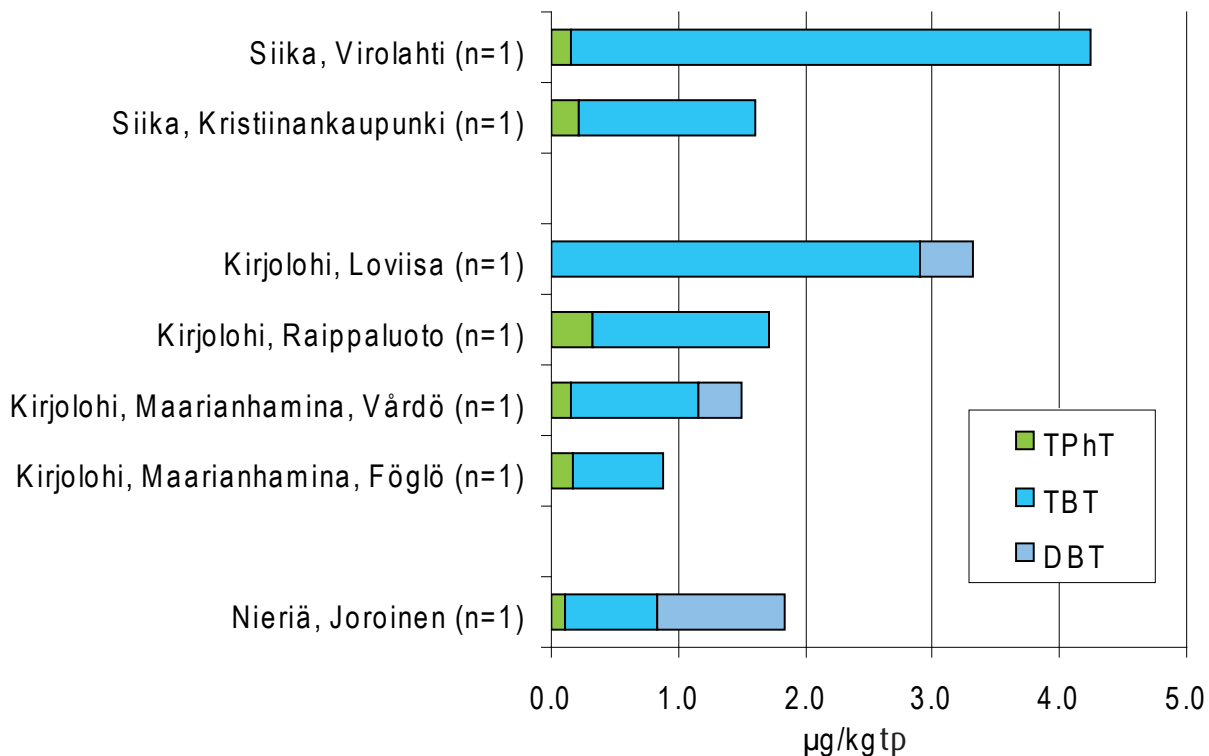


Kuva 11. OT-yhdisteiden pitoisuudet ($\mu\text{g}/\text{kg tp}$) ahvenessa Naantalin satamassa ja Saaristomeren gradienttitutkimuksen näytepisteillä 1–5.

5.4 Kasvatetut kalat

Kasvatettujen kalojen OT-pitoisuudet osoittautuivat pieniksi. Kaikissa kaloissa ne olivat alle 5 µg/kg tp (Kuva 12, Liite 6). Meri- ja sisävesialueiden kalaviljelylaitosten välillä ei havaittu merkittävää eroa. OT-pitoisuudet kasvatetussa

kalassa olivat hieman suurempia kuin Oulujärven alueella, mikä lienee kalaviljelylaitosten merellisen sijainnin aiheuttamaa. Osa kasvatetun kalan OT-yhdisteistä saattaa olla peräisin myös rehusta. Kasvatetussa kalassa TBT:n osuus oli selvästi suurempi kuin TPhT:n.



Kuva 12. OT-yhdisteiden pitoisuudet (µg/kg tp) kasvatetussa kalassa.

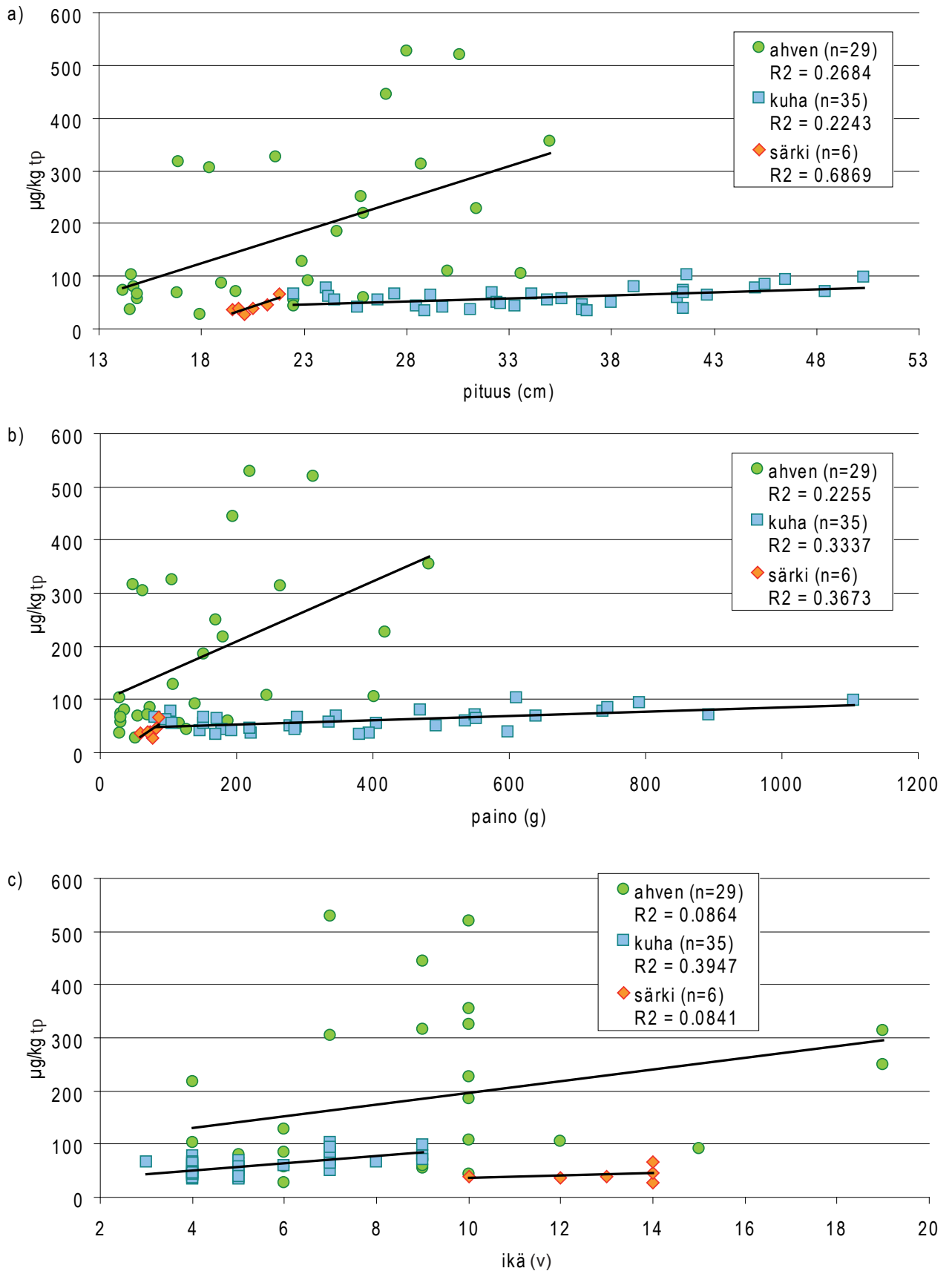
5.5 Vanhankaupunginlahti, Helsinki

Helsingin Vanhankaupunginlahdelta tutkittiin yhteensä 29 yksittäistä ahvennäytettä, 35 yksittäistä kuhanäytettä sekä 6 yksittäistä särkinäytettä (Kuva 13, Liite 7). Kuha on tyypillisin kala, jota tältä alueelta pyydetään, mutta myös ahven ja särki voivat tarttua kalastajan koukuun. Ahventen pituus vaihteli 14–35 cm, paino 30–480 g ja ikä 4–15 vuotta. Kuhan vastaavat arvot olivat 22–50 cm, 80–1100 g ja 3–9 vuotta. Särjet olivat keskenään pääosin samankokoisia ja -ikäisiä. Ahvenella sekä pituus että paino näyttäisivät korreloivan OT-pitoisuuden kanssa (Kuva 13). Ikä sen sijaan ei näytä korreloivan OT-pitoisuuden kanssa samalla tavoin.

OT-pitoisuudet ahvenessa vaihtelivat erittäin paljon, 28–528 µg/kg tp. Keskiarvo ahvenilla oli 181 µg/kg tp ja mediaani 105 µg/kg. Vanhankaupunginlahdesta pyydytyissä kuhissa ja särjissä OT-pitoisuudet olivat selvästi pienempiä kuin ahvenissa. Niiden OT-pitoisuudet eivät

myöskään vaihdelleet samalla tavoin. Pientä pitoisuuden suurenemista iän mukana kuitenkin tapahtui. Suurin analysoitu pituus Vanhankaupunginlahdesta pyydytyssä kuhassa oli 103 µg/kg tp ja keskiarvo 60 µg/kg tp, mikä aikaisempien seurantatutkimusten perusteella olikin odotettua suuruusluokkaa. Särjen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet olivat keskimäärin 44 µg/kg tp. Särjistä ei ole aikaisempia mittaustuloksia Vanhankaupunginlahdelta.

Vanhankaupunginlahti sijaitsee aivan Helsingin Sörnäisten sataman vieressä, ja lahdella on lisäksi pienvieneliikennettä. Lahtea reunustavat vanha jätelaitos, vedenpuhdistuslaitos ja kaatopaikka. Vanhankaupunginlahteen laskevaan Vantaanjokeen pääsee Helsingin, Nurmijärven, Riihimäen, Hyvinkään, Järvenpään ja Tuusulan puhdistamoilta sillon tällöin myös puhdistamattomia jätevesiä. Sveitsin puhdistamattomia jätevesistä on mitattu erittäin suuria OT-pitoisuuksia, useita satoja nanogrammoja butyyliä litrassa jätevettä [12].



Kuva 13. Ahvenen, kuhan ja särjen OT-pitoisuuden ($\mu\text{g}/\text{kg tp}$) korrelaatio pituuden (a), painon (b) ja iän (c) suhteen Helsingin Vanhankaupunginlahdella.

5.6 Suomen ympäristökeskuksen sedimentti- ja vesinäytteet

Orgaanisten tinayhdisteiden käyttäytymisestä sedimentissä suomalaisissa olosuhteissa tiedetään melko vähän. Valtaosa tiedosta liittyy ruoppausmassojen käsittelyyn ja pitoisuuteen siirrettäväksi aiotussa massassa. Orgaanisten tinayhdisteiden kulkeutumisesta sedimentistä kalaan pitäisi saada lisää tietoa. Tulisi tuntea alueellinen jakautuminen muuallakin kuin likaantuneilla paikoilla ja saada käsitys, miten orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet sedimentissä ovat muuttuneet häiriintymättömillä alueilla satamien ulkopuolella.

SYKE:n sedimentti- ja vesikartoituksessa tutkittiin paitsi yhteyttä sedimentin ja kalojen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuden välillä, myös tilanteen kehittymistä itse sedimentissä ja sen yläpuolisessa vedessä. Sedimenttiprofiilitutkimuksilla voitiin nähdä, kuinka pitoisuudet ovat muuttuneet yhdisteiden käyttörajoitusten aikana. Samalla otettiin vesinäytteitä sedimentin yläpuolisesta vedestä, jotta voitaisiin arvioida eliöiden altistusta myös veden kautta. Orgaanisten tinayhdisteiden hajoamista, liukenemista ja/tai peittyistä selvitettiin tämän tutkimuksen aineistolla.

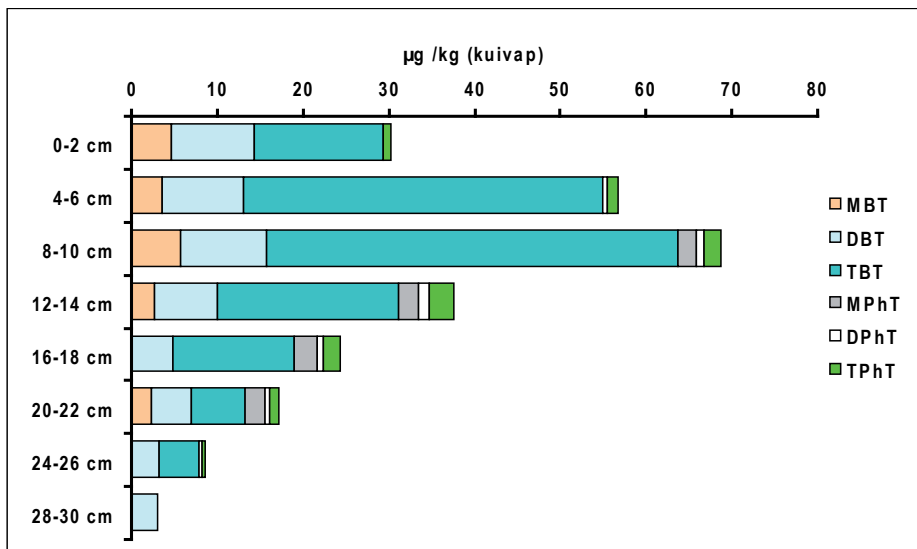
Sedimenttiprofiilit (Kuva 14, Liite 8) osoittavat pitoisuuksien olevan pinnassa jo pienempiä kuin 1980–90 -luvulla. Loviisan ja Rauman edustalla on aiemmin tehty sedimentaatio selvityksiä [23], joiden perusteella voidaan arvioida vuoden 1986 olevan noin 16–18 cm syvyydessä (Cs:n maksimipitoisuus

Chernobylin laskeumasta). Syy OT-pitoisuuksien vähenemiseen sedimentin pinnalla on ilmeisesti yhdistelmä eri prosesseista: TBT:n liukeneminen, hajoaminen sekä puhtaamman aineen sedimentoituminen päälle. Tässä suhteessa näyttää siltä, että tilanne kehittyy parempaan suuntaan, vaikka esimerkiksi liukeneva TBT voi hyvinkin kertyä edelleen eliöihin. Pitoisuuksien vähentämisen aikataulua ei voine arvioida vielä, vaan tarvitaan sekä seurantaa että mallinnusta.

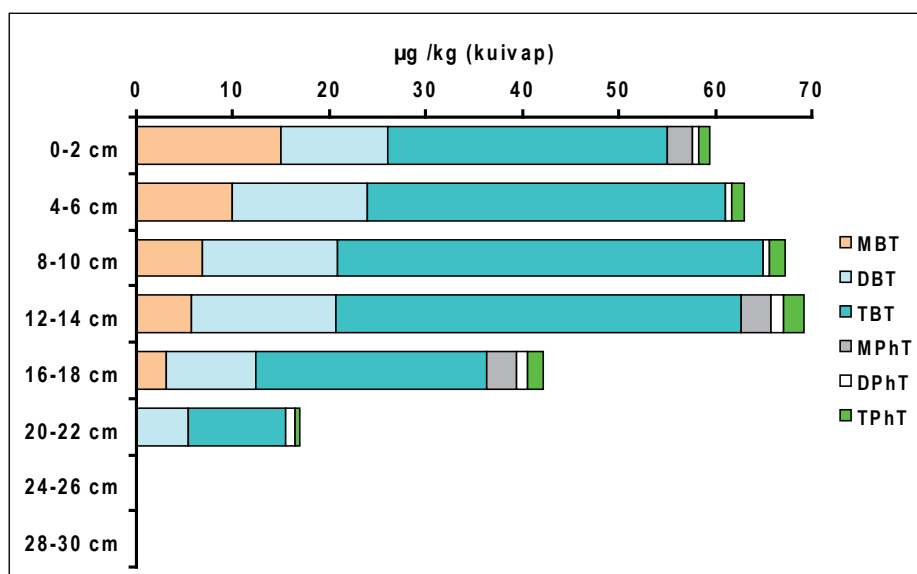
Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuutta sedimenttien yläpuolisessa vedessä tutkittiin kuudella näytteenottoalueella (Liite 9). TBT:aa havaittiin vain Naantalın satamassa, korjaustelakan eteläpuolisella lahdella. Mitattu pitoisuus 5–10 ng/l ylittää selvästi eliöille haitattoman tason. Vesipolitiikan puitedirektiivin ehdotettu ympäristön laatunormi TBT:lle on 0,2 ng/l. Tällaisessa vertailussa on kuitenkin huomattava, että nämä näytteet eivät edusta koko vesimassaa. Siitä huolimatta telakan edustalta mitatut erittäin suuret pitoisuudet sedimentissä voivat vaikuttaa laajalti kertymiseen ja vaikutuksiin eliöissä, jos havaitut TBT:n pitoisuudet liukenevat sedimentistä.

Muilla havaintopaikoilla (Loviisa, Lohja, Helsinki) vesifaasista ei havaittu TBT:aa. Mono- ja dibutyylitinaa oli < 1–14 ng/l. Nämä ovat todennäköisesti merialueilla TBT:n hajoamistuotteita. Sitä vastoin esimerkiksi Keravanjoella, johon johdetaan puhdistettuja jätevesiä ja hulevesiä, on todennäköisempää, että lähteenä ovat erilaiset muovituotteet, mm. vesiputket. Fenyylitinojen pitoisuudet jäivät alle 0,5 ng/l kaikilla mittausalueilla.

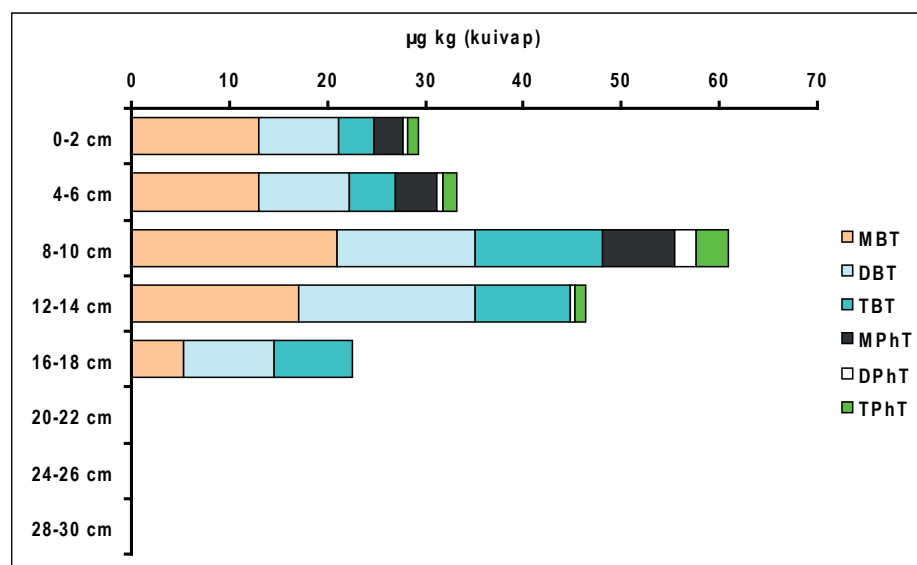
a)



b)



c)



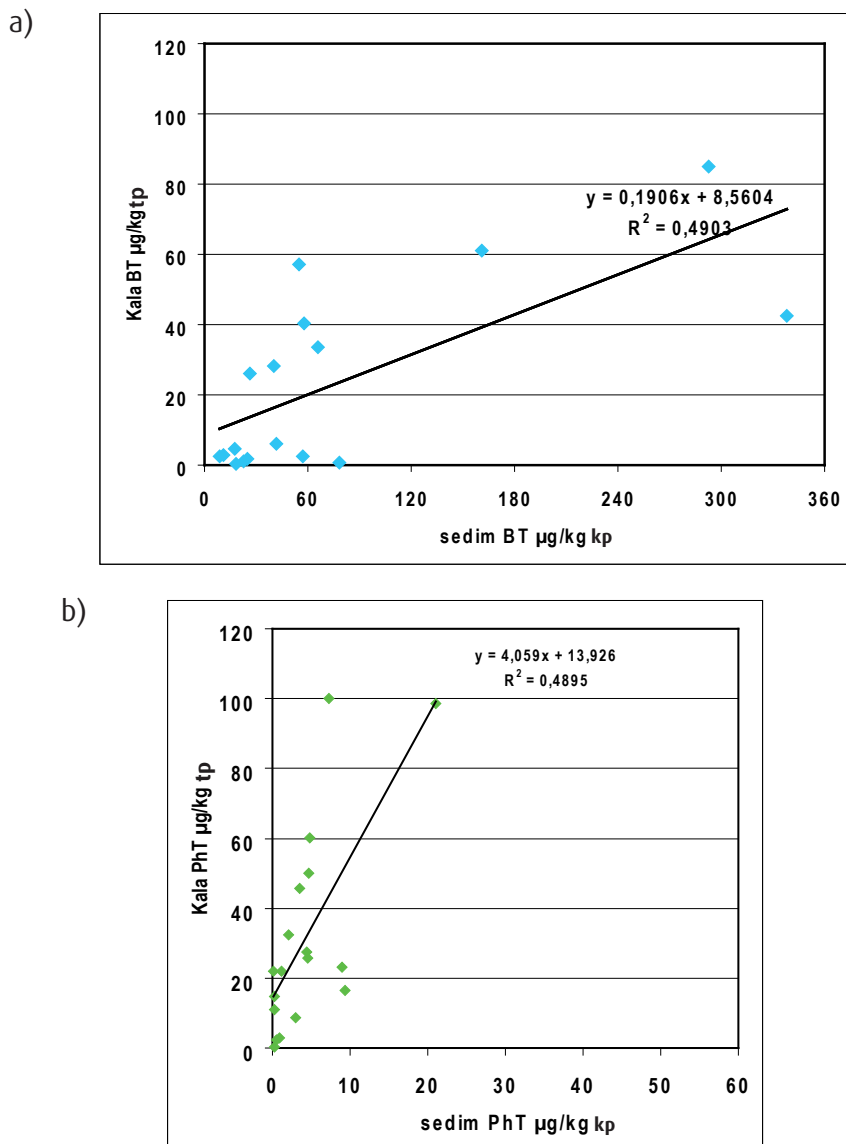
Kuva 14. a) Loviisan edustan, b) Rauman edustan ja c) Lohjanjärven Aurlahden sedimenttiprofiilit. Sekä Loviisan että Rauman edustalla vuosi 1986 on noin 16–18 cm syvyydessä Cs-isotooppien mukaan arvioituna[23]. Lohjanjärvestä vastaavaa arviota ei ole käytettävissä.

5.7 Sedimenttien ja kalojen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien suhde

Sedimenttien organotinojen pitoisuus vaihtelee suuresti sekä alueellisesti että syvyysuunnassa likaantuneissa satamissa, telakoiden edustalla ja välillä. Vaihtelua lisäävät vielä ruoppaukset ja alusten potkurivirrat sekä telakka-alueilla maalihippuset. Tästä syystä sedimenttien perusteella on hyvin vaikeata ennustaa pitoisuutta kalassa. Itse asiassa kalat keräävät ajallisesti ja alueellisesti tasaisemmin haitallisia aineita ja voivat ilmentää ongelma-alueita harvaan otet-

tuja sedimenttinäytteitä paremmin. Alle (Kuva 15) on koottu tämän tutkimuksen ja SYKEN ja KTLn aiempien yhteishankkeiden samoilta alueilta keräämien sedimentti- ja kalanäytteiden tuloksia [4].

Verrattaessa samoilta alueilta kerättyjen sedimentti- ja kalanäytteiden OT-pitoisuuksien suhdetta nähdään, että pienikin määrä fenyylylitinoja sedimentissä voi ennakoida kymmenien mikrogrammojen pitoisuutta kalassa, kun taas butyylylitinoja voi esiintyä sedimentissä huomattava määrä ilman, että pitoisuus kalassa olisi suurentunut.



Kuva 15. Samoilta paikoilta kerättyjen sedimentin ja kalan a) butyylytinayhdisteiden summa (MBT+DBT+TBT), b) fenyylytinayhdisteiden summa (MPhT+DPhT+TPHT).

6 Johtopäätökset

6.1 Kalat

Tutkimuksessa saatiin tietoa orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksista koko Suomen vesialueilla Oulunjärven korkeudelle asti. Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuus järvi- ja merikaloissa tunnetaan nyt tärkeimpien satama-, telakka- ja teollisuusalueiden lähistöllä sekä alueilla, joilla erityistä saastumislähdettä ei ole. Itämeren merialueilta kerättiin enemmän näytteitä ja näytteenotto oli alueellisesti kattavampi kuin sisävesialueilla, joilla keskityttiin esimerkinomaisesti vain muutamaa oletetusti saastuneisiin ja puhtaisiin alueisiin. Näytepaikkojen ja -kalojen määrät olivat kuitenkin melko pienet, seikka, joka on voinut vääristää lajien ja alueiden välistä vertailua. Ahvenista (141 yksilöä) ja kuhista (45 yksilöä) näytemäärät olivat suurimmat, joten niistä mitatut OT-pitoisuustulokset ovat luotettavimmat.

Käytetyillä analyysimenetelmillä orgaanisia tinayhdisteitä löydettiin kaikista tutkituista kala- ja sedimenttinäytteistä, mikä osoittaa yhdisteiden levinneen laajalle suomalaiseseen vesiympäristöön. Mitatuista yhdisteistä merkittävimmit osoittautuivat TBT ja TPhT, sillä niiden pitoisuudet kalassa olivat suurimmat. TBT:n ja TPhT:n hajoamistuotteiden pitoisuu-

det kalassa olivat pienemmät. Dioktyylitina (DOT) oli tutkimuksissa mukana, mutta sitä ei kaloista todettu.

6.1.1 Meri- ja järvialueiden erot

Merialueiden kaloissa organotinayhdisteiden pitoisuudet olivat selvästi suurempia kuin tutkituissa sisävesialueiden kaloissa. Keskimäärin OT-pitoisuudet kalassa olivat merialueilla noin 10 kertaa suurempia kuin sisävesillä. Tutkimuksen tulosten perusteella orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudeksi Itämerestä pyydytyssä kalassa yleensä voidaan odottaa 20 µg/kg tp. Jo 40 µg/kg tp pitoisuus kalassa kertoo saastumisesta. Pahasti saastuneilta alueilta kaloista voidaan havaita jopa yli 150 µg/kg tp OT-pitoisuuksia. Järvialueilla kalojen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuden voidaan arvioida yleensä olevan alle 10 µg/kg tp luokkaa. Alle yhden mikrogramman pitoisuuksiakin löytyi järvialueiden kalasta useita.

6.1.2 Saastuneet ja puhtaat meri- ja järvialueet

Tämän tutkimuksen tulokset ovat olleet osittain yllättäviä, sillä näytteistä todettiin sekä suuria pitoisuuksia puhtaiksi oletetuilta alueilta että pieniä pitoisuuksia saastuneiksi oletetuilta alueilta.

Aikaisemmissa tutkimuksissa on ollut hajontaa Vanhankaupunginlahden ahventen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksissa. Nyt ahvenista mitattujen OT-pitoisuuksien keskiarvo on samaa suuruusluokkaa kuin Helsingin kaupungin elo-syyskuussa 2004 suorittamassa näytteenotossa. Vanhankaupunginlahden ahventen orgaanisten tinayhdisteiden tutkimustulosten valmistuttua Elin-
tarvike- ja turvallisuusvirasto suositteli, että yksipuolista Vanhankaupunginlahden ahventen syöntiä tulisi välttää. Orgaanisten tinayhdisteiden lähteitä ja pitoisuuksia kalassa Vanhankaupunginlahdella tulee edelleen seurata vuosittain, jotta saadaan selvempi kuva orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksien muutoksista.

Satamakaupungeista tämän tutkimuksen suurimmat OT-pitoisuudet ahvenissa löytyivät Naantalista, jossa kahdessa kalanäytteessä keskimääräinen OT-pitoisuus oli 175 µg/kg tp (yksittäiset pitoisuudet olivat 332 ja 18 µg/kg tp). Naantalien telakan edustan sedimentistä on hiljattain mitattu yli 30 000 µg/kg pitoisuuksia orgaanisia tinayhdisteitä (Lounais-Suomen ympäristökeskus). Muut satamakaupungit, ilmaistuna ahvenen OT-pitoisuuden perusteella suurimmasta pienimpään, olivat Rauma, Helsinki, Porvoo, Kokkola, Kotka, Hamina, Vaasa, Uusikaupunki ja Raahe. Viimeksi mainitussa ahvenen keskimääräinen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuus oli 22 µg/kg tp. Myös Porvoon öljynjalostamon lähistöltä, Sipoosta ja Tolkkisesta, mitattiin suuria OT-pitoisuuksia ahvenissa.

Varkauden satama-alueelta pyydetyistä ahvenista mitattiin orgaanisia tinayhdisteitä 28 µg/kg tp. Lähes samansuuruisia pitoisuuksia, 19–25 µg/kg tp, analysoi-

tiin myös Lohjalta, Jyväskylästä ja Tampereelta pyydetyissä ahvenissa. Muilla paikkakunnilla (Jämsä, Joutseno, Kuusankoski, Valkeakoski, Äänekoski, Pyhtää, Taipalsaari ja Mänttä) kalojen OT-pitoisuudet jäivät alle 10 µg/kg tp.

6.1.3 Kalalajien väliset erot

Samoilla pyyntialueilla orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet eri kalalajeissa vaihtelivat. Syynä voivat olla erot ravintokäyttäytymisessä ja/tai aineenvaihdunnassa sekä elinympäristössä ja liikkuvuudessa. Vierasainemetabolian erojen selvittämiseksi eri kalalajien välillä tarvitaan tarkempaa tutkimusta.

Itämeren lohi, iso silakka ja kilohaili, joiden tiedetään keräävän dioksiineja ja PCB:tä, eivät vastaavalla tavalla keränneet orgaanisia tinayhdisteitä. Lahnan sijaan näyttää keräävän suuria pitoisuuksia orgaanisia tinayhdisteitäkin. Ahvenen, lahnan ja kuhan suurempiin OT-pitoisuuksiin vaikuttanee niiden elinympäristö saaristossa ja sisälahdissa, kun taas silakka, lohi ja kilohaili, joista todettiin pienempiä pitoisuuksia, viihtyvät avomerellä.

Kasvatettujen kalojen orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet ovat hyvin pieniä, alle 5 µg/kg tp. Rehujen valvonnan avulla tilanne pysynee tulevaisuudessaakin hallinnassa.

6.1.4 Koon ja iän vaikutus

Suurimmat orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet (500 µg/kg tp) merialueilla löytyivät Vanhankaupunginlahden suurista ja vanhoista ahvenista. Korrelaatio pitoisuuden, painon ja iän sekä pitoisuuden välillä on kohtuullisen selkeästi havaittavissa. Muilta alueilta kerättyjen

ahvennäytteiden välillä ei ollut riittävää ikä- ja kokohajontaa, mistä syystä pitoisuuserojakaan ei havaittu. Kuhan orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet olivat pienemmät kuin ahvenella, eivätkä korrelaatiot olleet yhtä selkeitä.

6.1.5 Orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuudet ahvenessa satamasta avomerelle

Turun saaristossa tutkittiin orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia ahvenissa, jotka oli pyydetty eri etäisyyksiltä satama-alueelta avomerelle päin. Kerätyt kalanäytteet paljastivat, että Naantalın satama-alueella ahvenissa oli suuria orgaanisten tinayhdisteiden pitoisuuksia, lähes 180 µg/kg tp, ja OT-pitoisuuksien olevan Viheriäistenaukolta pyydytyissä ahvenissa jo huomattavasti pienempiä, viidesosa Naantaliin verrattuna. Viheriäistenaukon ja Utön väliseltä alueelta pyydytyissä ahvenissa OT-pitoisuudet eivät enää pienentyneet yhtä paljon. Sama piirre on aikaisemmin todettu Helsingin vesialueiden seurannoissa, joissa Santahaminan ulkopuolella OT-pitoisuudet sekä kalassa että sedimentissä ovat huomattavasti pienempiä kuin lähempänä satamaa.

6.1.6 Orgaanisten tinayhdisteiden suhteelliset pitoisuudet kalassa

TPhT:aa mitattiin lähes kaikista kalalajeista enemmän kuin TBT:aa lukuun ottamatta kasvatettuja kaloja ja silakkaa. Vanhankaupunginlahden ahvenissa TPhT:aa oli kolminkertaisia pitoisuuksia TBT:aan verrattuna. Tiedetään, että trifenyylitina sitoutuu tributyylitinaa tehokkaammin esimerkiksi proteiineihin ja sen vuoksi kertyy elimistöön herkemmin kuin TBT. Syyt TBT-TPhT-suhteen

vaihteluihin kalassa eivät tässä tutkimuksessa täysin selvinneet, mutta vaihtelu saattaa olla ennen kaikkea paikasta riippuvainen.

6.2 Sedimentit ja vedet

Sedimenttinäytteitä kerättiin niiltä alueilta, joilta löydettiin suurehkoja pitoisuuksia kalasta, joten sedimenttien taustapitoisuuksia ei mitattu tässä tutkimuksessa.

Kaikissa sedimenttinäytteissä butyyliinit olivat vallitsevia. Fenyylitinojen pitoisuudet olivat suurimmillaankin vain muutamia prosentteja butyyliitinojen summasta. Samoilta alueilta mitatut kalojen suuremmat trifenyylitinan pitoisuudet osoittavat sen huomattavasti butyyliitinoja suurempaa kertyvyyttä.

Sedimenttiprofiilitutkimuksilla voitiin nähdä, kuinka pitoisuudet ovat muuttuneet OT-yhdisteiden käyttörajoitusten aikana. Sedimenttiprofiilit osoittavat pitoisuuksien olevan pinnassa jo pienempiä kuin 1980–90 -luvulla.

Suurimmat pitoisuudet löytyivät yllättäen Varkauden Huruslahdesta, missä 2–6 cm syvyydellä butyyliitinojen summapitoisuudet olivat maksimissaan lähes 35000 µg/kg kuivapainoa kohti. Varkauden alueen sedimentin pitoisuudet ovat sekä Suomen että muun maailman tiedot huomioiden erittäin suuria. Varkaudessa korrelaatiota sedimentin ja kalan OT-pitoisuuksissa ei kuitenkaan ollut, vaikka muuten tässä tutkimusmateriaalissa korrelaatio on havaittavissa. Varkauden tilanne vaatii lisää paikallista tutkimusta ja useampia näytteitä.

Merialueiden suurimmat OT-pitoisuudet mitattiin Naantalın sataman sedimentistä, jossa butyyliinien summa oli noin 500 µg/kg kuivapainoa kohti.

Vedessä TBT:aa havaittiin vain Naantalın satamassa, korjaustelakan eteläpuolisella lahdella. Mitattu TBT-pitoisuus on eliöille haitallinen. Muilla havaintopaikoilla (Loviisa, Lohja ja Helsingin eri vesialueiden näytteenottopisteet) vedestä ei havaittu TBT:aa.

Tämäkin tutkimus monien muiden tutkimusten tavoin on osoittanut, että orgaanisten tinojen poistuminen sedimentistä on verraten hidasta. Tällä tutkimuksella on merkitystä myös ympäristönsuojelun kannalta, esimerkiksi päätettäessä satamien ruoppauksista ja ruoppausmassojen läjittämisistä.

6.3 Tutkimuksen hyödynnettävyys

Paikallisia selvityksiä orgaanisten tinayhdisteiden saastuttamilla alueilla tulisi tehdä ainakin kaikissa niissä kunnissa, joissa saastuneita alueita on tämän tutkimuksen perusteella havaittu. Tämän kartoituksen seurauksena tulisi tutkia tarkemmin orgaanisten tinayhdisteiden lähteitä ja pitoisuuksia vedessä, sedimenteissä ja kaloissa sekä pohjaeläimissä. Näiden tietojen pohjalta tulisi päättää kuluttajan terveyden ja ympäristön tilan kannalta tarvittavista riskinhallintatoimenpiteistä.

Kirjallisuus

1. Vatanen, S. and J. Niinimäki, *Vuosaaren satamahankkeen vesistö- ja kalatalousseuranta 2004*. Vuosaaren satamahankkeen julkaisuja 1/2005, 2005.
2. Hallikainen, A., et al., *Kotimaisen järvi- ja merikalalan dioksiinien, furaanien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja polybromattujen difenyyliettereiden pitoisuudet*. EU-KALAT. Elintarvikeviraston julkaisuja 1/2004. 2004.
3. Viglino, L., E. Pelletier, and R. St Louis, *Highly persistent butyltins in northern marine sediments: A longterm threat for the Saguenay Fjord (Canada)*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004. **23**(11): p. 2673-2681.
4. Ympäristöministeriö, *Orgaaniset tinayhdisteet Suomen vesialueilla. Ympäristöministeriön työryhmän mietintö, Ympäristöministeriön raportteja 11/2007*, Ympäristöministeriö, 2007.
5. Hoch, M., *Organotin compounds in the environment -- an overview* Applied Geochemistry, 2001. **16**(7-8): p. 719-743.
6. Stewart, C. and S.J. Demora, *A Review of the Degradation of Tri(Normal-Butyl)Tin in the Marine-Environment*. Environmental Technology, 1990. **11**(6): p. 565-570.
7. Maguire, R.J., et al., *Occurrence of Organotin Compounds in Water and Sediment in Canada*. Chemosphere, 1986. **15**(3): p. 253-274.
8. Waldock, M.J., et al. *The degradation of TBT in estuarine sediments in 3rd International Organotin Symposium Proceedings*. 1990. Monaco.
9. Dowson, P.H., J.M. Bubb, and J.N. Lester, *Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments*. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1996. **42**(5): p. 551-562.
10. Risk & Policy Analysts Limited, *Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds*. 2005.

11. Batt, J.M., *The world of organotin chemicals: applications, substitutes, and the environment.* (<http://www.ortepa.org/aboutorganotin.htm>)
12. Fent, K., *Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences.* Science of the Total Environment, 1996. **185**(1-3): p. 151-159.
13. McAllister, B.G. and D.E. Kime, *Early life exposure to environmental levels of the aromatase inhibitor tributyltin causes masculinisation and irreversible sperm damage in zebrafish (Danio rerio).* Aquatic Toxicology, 2003. **65**(3): p. 309-316.
14. European Food Safety, A., *Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs.* The EFSA Journal, 2004. **102** p. 1-119.
15. Rantakokko, P., et al., *Dietary intake of organotin compounds in Finland: A market-basket study.* Food Additives and Contaminants, 2006. **23**(8): p. 749-756.
16. Tsuda, T., et al., *Daily intakes of tributyltin and triphenyltin compounds from meals.* Journal of Aoac International, 1995. **78**(4): p. 941-943.
17. Rantakokko, P., et al., *Blood levels of organotin compounds and their relation to fish consumption in Finland.* Science of the Total Environment, 2008. **399**(1-3): p. 90-95.
18. Takahashi, S., et al., *Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products.* Environmental Pollution, 1999. **106**(2): p. 213-218.
19. Peltonen, J., M. Toivanen, and H. Helminen, *Vaaralliset tinayhdisteet Saaristomerellä. Vesitalous 4/2006.*
20. Ikonomou, M.G., et al., *Gas chromatography-high-resolution mass spectrometry based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue.* Journal of Chromatography A, 2002. **975**(2): p. 319-333.
21. Shawky, S. and H. Emons, *Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels of aquatic ecosystems.* Chemosphere, 1998. **36**(3): p. 523-535.
22. Rüdell, H., *Case study: bioavailability of tin and tin compounds.* Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003. **56**(1): p. 180-189.
23. Mattila, J., H. Kankaanpää, and E. Ilus, *Estimation of recent sediment accumulation rates in the Baltic Sea using artificial radionuclides Cs-137 and Pu-239, Pu-240 as time markers.* Boreal Environment Research, 2006. **11**(2): p. 95-107.

Lite 1. Alueelliset erot OT-pitoisuuksissa – ahven indikaattorina. Yksittäiset tulokset tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp).

pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPHT	TPHT	summa	EFSA summa
merialueet														
oletetut puhtaat alueet (yksittäiset mitaustulokset esitetty muualla)														
Gradientti 5, Utö	6	3	23,7 ± 4,5	200 ± 121	4,6 ± 1,1	21,1 ± 0,4	< LOQ	< LOQ	5,8 ± 6,5	< LOQ	0,52 ± 0,16	8,1 ± 2,9	14 ± 9,3	14 ± 9,2
Merialueet 2, Pori	3	3	23,7 ± 0,5	158 ± 8,5	5,9 ± 1,0	20,5 ± 0,6	< LOQ	< LOQ	3,9 ± 2,0	< LOQ	0,77 ± 0,11	10 ± 1,6	15 ± 3,7	14 ± 3,6
Gradientti 4, Korpoström	6	3	24,2 ± 2,4	178 ± 60	5,2 ± 1,1	21,5 ± 0,5	< LOQ	< LOQ	3,4 ± 1,8	< LOQ	0,77 ± 0,33	12 ± 3,4	16 ± 5,4	15 ± 5,1
Merialueet 1, Oulu	3	3	23,8 ± 1,8	184 ± 35	5,6 ± 1,3	21,0 ± 0,1	< LOQ	0,39 ± 0,06	7,4 ± 2,2	< LOQ	0,84 ± 0,24	9,3 ± 2,4	18 ± 4,9	17 ± 4,6
Gradientti 2, Hämmärön salmi	6	3	24,1 ± 2,4	159 ± 51	5,7 ± 1,7	21,8 ± 0,3	< LOQ	0,46 ± 0,44	4,7 ± 2,6	< LOQ	1,2 ± 0,44	17 ± 6,1	23 ± 8,9	22 ± 8,4
Suomenlahti 1, Tvärminne	7	1	19,9 ± 1,9	84 ± 26	4,6 ± 0,8	21,3 ± 0,5	< LOQ	0,66 ± 0,32	9,6 ± 4,4	< LOQ	1,1 ± 0,43	14 ± 5,6	25 ± 7,2	24 ± 6,8
Suomenlahti 2, Inkoo	6	1	19,1 ± 2,1	82 ± 36	7,0 ± 2,2	20,8 ± 0,4	< LOQ	0,72 ± 0,75	8,0 ± 6,7	< LOQ	1,2 ± 0,52	17 ± 8,4	27 ± 13	26 ± 13
Gradientti 3, Seili	6	3	24,4 ± 3,1	186 ± 80	5,0 ± 1,4	21,1 ± 0,5	< LOQ	< LOQ	4,8 ± 3,9	< LOQ	1,5 ± 0,65	23 ± 8,5	29 ± 13	27 ± 12
Gradientti 1, Vihariästenaukko	6	3	23,6 ± 2,2	155 ± 51	5,8 ± 1,0	19,3 ± 0,6	< LOQ	0,68 ± 0,83	13 ± 17	< LOQ	1,4 ± 1,0	21 ± 15	35 ± 33	34 ± 32
Suomenlahti 3, Porkkala	6	1	19,5 ± 2,3	78 ± 34	6,3 ± 1,5	21,2 ± 1,3	< LOQ	1,4 ± 1,0	17 ± 5,9	< LOQ	1,9 ± 0,88	21 ± 6,1	41 ± 9,9	39 ± 9,2
Merialueet 5, Lovisa-Kotka	3	3	21,0 ± 0,8	104 ± 9,2	6,3 ± 1,8	19,6 ± 0,4	< LOQ	1,2 ± 0,25	27 ± 4,6	< LOQ	0,60 ± 0,12	11 ± 2,3	40 ± 3,2	40 ± 3,3
Suomenlahti 5, Tolkinen Helsinki,	6	1	20,6 ± 1,1	101 ± 24	7,3 ± 2,7	20,6 ± 0,8	0,52 ± 0,58	1,6 ± 1,1	35 ± 29	< LOQ	2,6 ± 1,4	36 ± 26	76 ± 55	73 ± 54
Vanhankaupunginlahti	29	1	22,6 ± 6,3	150 ± 126	8,6 ± 4,0	20,8 ± 2,0	< LOQ	1,8 ± 1,4	43 ± 40	< LOQ	12 ± 12	136 ± 119	193 ± 160	181 ± 149
Suomenlahti 4, Sipoo	1	6	20,7	105	6,7	20,4	< LOQ	2,3	76	< LOQ	14	151	243	229
oletetut saastuneet alueet														
Raahen satama	1	3	21	132	4,3	20,1	< LOQ	0,41	5,8	< LOQ	1,4	18	25	24
	1	4	27	238	5,0	20,6	< LOQ	< LOQ	5,9	< LOQ	1,1	14	21	20
	2	4	23,9 ± 3,7	185 ± 75	4,7 ± 0,5	20,4 ± 0,4	< LOQ	< LOQ	5,9 ± 0,07	< LOQ	1,3 ± 0,21	16 ± 2,8	23 ± 3,0	22 ± 2,8
Uudenkaupungin satama	1	6	22	112	6,5	20,4	< LOQ	0,59	7,5	< LOQ	2,5	30	41	38
	1	6	26	192	8,7	20,3	< LOQ	0,30	7,6	< LOQ	2,3	28	38	36
	2	6	23,8 ± 2,8	162 ± 57	7,6 ± 1,5	20,4 ± 0,1	< LOQ	0,45 ± 0,21	7,6 ± 0,07	< LOQ	2,4 ± 0,14	29 ± 1,4	39 ± 1,7	37 ± 1,5
Vaasan satama	1	3	20	75	5,0	20,5	< LOQ	0,53	12	< LOQ	2,3	30	45	43
	1	3	25	192	5,3	20,9	< LOQ	0,53	11	< LOQ	1,7	28	41	40
	2	3	22,4 ± 3,8	134 ± 83	5,2 ± 0,2	20,7 ± 0,3	< LOQ	0,53 ± 0	12 ± 0,71	< LOQ	2,0 ± 0,42	29 ± 1,4	43 ± 2,5	41 ± 2,1
Haminan satama	1	6	21	111	6,2	20,9	< LOQ	1,2	24	< LOQ	1,0	15	41	40
	1	6	26	215	6,3	19,4	< LOQ	1,6	39	< LOQ	1,0	15	57	56
	2	6	23,8 ± 3,8	163 ± 74	6,3 ± 0,1	20,2 ± 1,1	< LOQ	1,4 ± 0,28	32 ± 11	< LOQ	1,0 ± 0	15 ± 0	49 ± 11	48 ± 11
Koitkan satama	1	6	20	79	4,7	19,7	< LOQ	1,7	52	< LOQ	1,4	19	74	73
	1	6	25	185	7,7	19,6	< LOQ	1,3	29	< LOQ	1,9	23	55	53
	2	6	22,3 ± 3,7	132 ± 75	6,2 ± 2,1	19,7 ± 0,1	< LOQ	1,5 ± 0,28	41 ± 16	< LOQ	1,7 ± 0,35	21 ± 2,8	65 ± 13	63 ± 14
Kokkolan satama	1	3	23	127	5,0	20,3	< LOQ	0,64	13	0,72	4,2	59	78	73
	1	3	24	155	5,7	20,0	< LOQ	0,57	12	0,46	3,7	46	63	59
	2	3	23,5 ± 1,2	141 ± 20	5,3 ± 0,5	20,2 ± 0,2	< LOQ	0,61 ± 0,05	13 ± 0,71	0,59 ± 0,18	4,0 ± 0,35	53 ± 9,2	70 ± 10	66 ± 9,9

Liite 1 (jatkuu)

laji	pyyntipaikka	n	yksittäisiä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiveaine- %	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPHT	TPHT	summa	EFSA summa
Porvoon satama		1	6	17	64	6,3	20,6	<LOQ	2,9	21	<LOQ	3,7	49	77	73
		1	5	26	215	8,4	20,9	<LOQ	1,2	26	<LOQ	2,7	35	65	62
		2	5	21,6 ± 6,1	140 ± 107	7,4 ± 1,5	20,8 ± 0,2	<LOQ	2,1 ± 1,2	24 ± 3,5	<LOQ	3,2 ± 0,71	42 ± 9,9	71 ± 8,3	68 ± 7,6
Helsinki, Sompesaaren satama		1	3	21	101	8,0	20,9	<LOQ	0,71	15	<LOQ	3,7	47	66	63
		1	3	27	216	7,3	22,1	<LOQ	1,5	38	<LOQ	3,7	45	88	85
		2	3	24,1 ± 4,3	158 ± 81	7,7 ± 0,5	21,5 ± 0,8	<LOQ	1,1 ± 0,56	27 ± 16	<LOQ	3,7 ± 0	46 ± 1,4	77 ± 15	74 ± 15
Rauman satama		1	6	20	94	6,5	20,9	<LOQ	2,9	75	<LOQ	2,3	26	106	104
		1	6	28	261	8,0	21,3	<LOQ	1,1	34	<LOQ	2,0	24	61	59
		2	6	23,9 ± 5,5	178 ± 118	7,3 ± 1,1	21,1 ± 0,3	<LOQ	2,0 ± 1,3	55 ± 29	<LOQ	2,2 ± 0,21	25 ± 1,4	84 ± 32	82 ± 32
Naantalın satama		1	6	21	100	7,2	20,1	<LOQ	6,8	157	<LOQ	14	168	346	332
		1	6	25	168	6,7	17,9	<LOQ	<LOQ	5,0	<LOQ	1,3	13	19	18
		2	6	23,0 ± 2,9	134 ± 48	6,9 ± 0,4	19,0 ± 1,6	<LOQ	6,8	81 ± 107	<LOQ	7,7 ± 9,0	91 ± 110	183 ± 231	175 ± 222
sisävesialueet oletelet puhkaat alueet (yksittäiset mittaustulokset esitety muualla)		2	3	20,5 ± 2,3	98 ± 36	5,2 ± 0,2	21,0 ± 0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,47 ± 0,04	0,47 ± 0,04	0,47 ± 0,04
		2	3	18,8 ± 3,9	73 ± 45	5,5 ± 1,2	20,2 ± 0,6	<LOQ	<LOQ	0,32 ± 0,04	<LOQ	0,80 ± 0,25	7,7 ± 1,5	8,8 ± 1,7	8,0 ± 1,4
		oletelet saastuneet alueet													
Mäntälahti, Mäntä		1	4	19	76	6,5	19,1	<LOQ	0,61	0,70	<LOQ	<LOQ	0,58	1,9	1,9
		1	6	26	200	8,5	20,0	<LOQ	0,54	0,72	<LOQ	<LOQ	1,0	2,3	2,3
		2	6	22,3 ± 5,0	138 ± 87	7,5 ± 1,4	19,6 ± 0,6	<LOQ	0,58 ± 0,05	0,71 ± 0,01	<LOQ	<LOQ	0,79 ± 0,30	2,1 ± 0,26	2,1 ± 0,26
Saimaa, Taipalsaari		1	6	12	16	3,8	18,5	<LOQ	1,5	0,27	<LOQ	0,24	2,5	5,0	4,0
		1	6	26	196	6,5	20,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,30	0,30	3,6	3,9	3,6
		2	6	19,1 ± 9,4	106 ± 127	5,2 ± 1,9	19,5 ± 1,3	0,7	1,5	<LOQ	0,27 ± 0,04	3,1 ± 0,78	4,4 ± 0,76	3,8 ± 0,28	
Tammijärvi, Pyhtää		1	6	22	136	7,8	20,4	<LOQ	<LOQ	0,36	<LOQ	0,22	2,8	3,4	3,2
		1	6	26	238	8,2	20,7	<LOQ	<LOQ	0,71	<LOQ	0,42	4,6	5,7	5,3
		2	6	24,2 ± 3,1	187 ± 73	8,0 ± 0,2	20,6 ± 0,2	<LOQ	0,54 ± 0,25	<LOQ	0,32 ± 0,14	3,7 ± 1,3	4,6 ± 1,7	4,2 ± 1,5	
Kuhnamo, Äänekoski		1	5	21	105	7,4	19,5	<LOQ	<LOQ	2,4	<LOQ	<LOQ	1,9	4,3	4,3
		1	6	29	311	8,2	19,9	<LOQ	<LOQ	1,4	<LOQ	0,47	4,0	5,9	5,4
		2	6	25,1 ± 5,8	208 ± 146	7,8 ± 0,5	19,7 ± 0,3	<LOQ	<LOQ	1,9 ± 0,71	<LOQ	0,5	3,0 ± 1,5	5,1 ± 1,1	4,9 ± 0,78
Mallasvesi, Valkeakoski		1	4	18	54	5,5	20,4	<LOQ	<LOQ	0,61	<LOQ	0,40	4,4	5,4	5,0
		1	6	24	151	4,8	20,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,30	3,5	3,8	3,5
		1	6	30	299	8,5	18,7	<LOQ	<LOQ	0,20	<LOQ	0,60	7,0	7,6	7,0
2	6	26,6 ± 4,4	225 ± 104	6,7 ± 2,6	19,4 ± 1,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,45 ± 0,21	5,3 ± 2,5	5,7 ± 2,7	5,3 ± 2,5			

Liite 1 (jatkuu)

laji	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPHT	TPHT	summa	EFSA summa
Saigaa, Joutseno		1	6	19	59	4.3	20.6	< LOQ	< LOQ	0.56	< LOQ	0.48	5.9	6.9	6.5
		1	6	28	241	8.5	19.6	< LOQ	< LOQ	0.91	< LOQ	0.62	7.8	9.3	8.7
		2	6	23,2 ± 6,3	150 ± 129	6,4 ± 2,9	20,1 ± 0,7	< LOQ	< LOQ	0,74 ± 0,25	< LOQ	0,55 ± 0,10	6,9 ± 1,3	8,1 ± 1,7	7,6 ± 1,6
Tiirinselkä, Jämsä		1	4	20	80	8.3	19.7	< LOQ	< LOQ	0.91	< LOQ	0.80	8.8	11	9.7
		1	5	25	175	8.2	20.3	< LOQ	< LOQ	0.72	< LOQ	0.56	5.8	7.1	6.5
		2	5	22,4 ± 3,5	127 ± 67	8,2 ± 0,0	20,0 ± 0,4	< LOQ	< LOQ	0,82 ± 0,13	< LOQ	0,68 ± 0,17	7,3 ± 2,1	8,8 ± 2,4	8,1 ± 2,3
Pynäjärvi, Tampere		1	3	21	122	6.0	20.1	< LOQ	< LOQ	3.1	< LOQ	0.92	14	18	17
		1	3	24	143	8.7	19.3	< LOQ	< LOQ	5.2	< LOQ	1.4	16	23	21
		2	3	22,2 ± 1,9	133 ± 15	7,3 ± 1,9	19,7 ± 0,6	< LOQ	< LOQ	4,2 ± 1,5	< LOQ	1,2 ± 0,34	15 ± 1,4	20 ± 3,2	19 ± 2,9
Jyväsjärvi, Jyväskylä		1	3	18	66	5.7	19.1	1.3	0.30	1.8	< LOQ	2.1	24	29	26
		1	5	25	180	5.8	19.8	0.70	< LOQ	1.6	< LOQ	1.3	16	20	18
		2	5	21,1 ± 4,9	123 ± 81	5,7 ± 0,1	19,5 ± 0,5	1,0 ± 0,42	< LOQ	1,7 ± 0,14	< LOQ	1,7 ± 0,57	20 ± 5,7	24 ± 6,8	22 ± 5,8
Lohjanjärvi, Lohja		1	4	21	103	4.8	20.6	< LOQ	< LOQ	0.73	< LOQ	1.5	20	22	21
		1	5	26	218	6.4	20.9	< LOQ	< LOQ	1.3	< LOQ	2.1	27	30	28
		2	5	23,6 ± 3,9	160 ± 82	5,6 ± 1,2	20,8 ± 0,2	< LOQ	< LOQ	1,0 ± 0,40	< LOQ	1,8 ± 0,42	24 ± 4,9	26 ± 5,8	25 ± 5,4
Hurusiahti, Varkaus		1	6	13	21	4.3	20.6	< LOQ	0.47	16	< LOQ	0.87	9.8	27	26
		1	5	27	246	7.4	21.4	< LOQ	0.93	24	< LOQ	0.54	5.5	31	30
		2	5	20,2 ± 9,7	134 ± 160	5,9 ± 2,2	21,0 ± 0,6	< LOQ	0,70 ± 0,33	20 ± 5,7	< LOQ	0,71 ± 0,23	7,7 ± 3,0	29 ± 2,7	28 ± 2,9

Liite 2. Suomen rannikon viisi aluetta, kaikki kalat ja nahkiainen. Yksittäiset tulokset ja/tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg fp).

laji	pyyntipaikka	n	yksittäisiä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPHT	TPHT	summa	EFSA summa	
lohi	Merialueet 1, Oulu	1	3	79,2	5753	2,0	37,8	< LOQ	< LOQ	2,3	< LOQ	0,95	8,2	11	11	
		1	3	95,1	10390	2,7	35,6	< LOQ	< LOQ	2,2	< LOQ	1,1	9,7	13	12	
	2		87,2 ± 11,3	8072 ± 3279	2,3 ± 0,5	36,7 ± 1,6	< LOQ	< LOQ	2,3 ± 0,07	< LOQ	1,0 ± 0,11	9,0 ± 1,1	12 ± 1,1	11 ± 0,99		
	Merialueet 2, Pori	1	3	70,3	3833	1,7	33,4	< LOQ	< LOQ	1,7	< LOQ	0,58	4,8	7,1	6,5	
		1	3	94,7	10633	2,3	35,1	< LOQ	< LOQ	2,6	< LOQ	0,73	7,4	11	10	
	2		82,5 ± 17,2	7233 ± 4808	2,0 ± 0,5	34,3 ± 1,2	< LOQ	< LOQ	2,2 ± 0,64	< LOQ	0,66 ± 0,11	6,1 ± 1,8	8,9 ± 2,6	8,3 ± 2,5		
	Merialueet 5, Loviisa-Kotka	1	3	75,6	4070	2,0	32,9	< LOQ	0,54	5,9	< LOQ	0,56	6,1	13	13	
		1	3	98,3	9623	2,7	35,6	< LOQ	0,44	3,0	< LOQ	0,59	6,1	10	9,5	
	2		87,0 ± 16,1	6847 ± 3927	2,3 ± 0,5	34,3 ± 1,9	< LOQ	0,49 ± 0,07	4,5 ± 2,1	< LOQ	0,58 ± 0,02	6,1 ± 0	12 ± 2,1	11 ± 2,1		
	silakka	Merialueet 1, Oulu	1	8	13,8	15	1,9	20,2	< LOQ	0,32	3,3	< LOQ	0,26	2,0	5,9	5,6
			1	8	15,5	21	3,4	19,1	< LOQ	0,47	5,5	< LOQ	0,33	2,7	9,0	8,7
			1	8	17,5	29	7,1	19,2	< LOQ	0,63	6,4	< LOQ	0,50	4,0	12	11
1			8	19,3	43	9,8	19,9	< LOQ	0,63	6,5	< LOQ	0,68	5,8	14	13	
4			16,5 ± 2,4	27 ± 12	5,5 ± 3,6	19,6 ± 0,5	< LOQ	0,51 ± 0,15	5,4 ± 1,5	< LOQ	0,44 ± 0,19	3,6 ± 1,7	10 ± 3,3	9,6 ± 3,2		
Merialueet 2, Pori		1	8	13,6	16	2,4	22,2	< LOQ	0,34	5,7	< LOQ	0,38	3,8	10	9,5	
		1	8	15,7	27	4,6	20,6	< LOQ	0,34	5,1	< LOQ	0,39	3,8	9,3	8,9	
		1	8	17,8	36	6,6	21,1	< LOQ	< LOQ	4,5	< LOQ	0,43	5,1	10	9,6	
		1	8	20,3	55	10,8	20,5	< LOQ	0,32	6,3	< LOQ	0,68	7,9	15	14	
4			16,8 ± 2,8	33 ± 17	6,1 ± 3,6	21,1 ± 0,8	< LOQ	< LOQ	5,4 ± 0,77	< LOQ	0,47 ± 0,14	5,2 ± 1,9	11 ± 2,6	11 ± 2,5		
Merialueet 3, Saarisomemi		1	10	14,5	19	4,1	22,7	< LOQ	0,53	5,0	< LOQ	0,36	3,5	9,4	9,0	
		1	10	15,6	22	4,8	22,0	< LOQ	0,53	5,0	< LOQ	0,41	3,9	9,8	9,4	
	1	10	19,0	40	8,3	22,2	< LOQ	0,46	4,5	< LOQ	0,62	6,2	12	11		
	1	10	22,6	69	13,3	22,1	< LOQ	0,58	3,8	< LOQ	0,72	7,4	13	12		
4		17,9 ± 3,7	37 ± 23	7,6 ± 4,2	22,3 ± 0,3	< LOQ	0,53 ± 0,05	4,6 ± 0,57	< LOQ	0,53 ± 0,17	5,3 ± 1,9	11 ± 1,5	10 ± 1,3			
Merialueet 4, Hanko	1	10	13,5	15	2,9	18,2	< LOQ	1,1	12	< LOQ	0,61	3,1	17	16		
	1	10	16,3	26	5,7	18,9	< LOQ	0,91	11	< LOQ	0,57	4,2	17	16		
	1	10	19,3	46	7,3	20,0	< LOQ	0,86	13	< LOQ	0,62	4,4	19	18		
	1	10	22,6	83	7,5	21,6	< LOQ	0,61	8,8	< LOQ	0,55	4,1	14	14		
4		17,9 ± 3,9	43 ± 30	5,9 ± 2,1	19,7 ± 1,5	< LOQ	0,87 ± 0,20	11 ± 1,8	< LOQ	0,59 ± 0,03	4,0 ± 0,58	17 ± 2,0	16 ± 1,9			
Merialueet 5, Loviisa-Kotka	1	10	13,1	12	2,1	19,3	< LOQ	1,7	27	< LOQ	0,45	3,4	33	32		
	1	10	16,6	25	5,5	19,9	< LOQ	2,0	25	< LOQ	0,84	5,3	33	32		
	1	10	19,5	43	7,4	20,3	< LOQ	1,1	18	< LOQ	0,62	4,5	24	24		
	1	10	22,1	69	7,6	19,9	< LOQ	0,84	14	< LOQ	0,55	4,4	20	19		
4		17,8 ± 3,9	37 ± 25	5,7 ± 2,5	19,9 ± 0,4	< LOQ	1,4 ± 0,53	21 ± 6,1	< LOQ	0,62 ± 0,17	4,4 ± 0,78	27 ± 6,5	27 ± 6,5			

Liite 2 (jatkuu)

lajei	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPHT	TPHT	summa	EFSA summa	
kiohaali	Merialueet 4, Hanko	1	10	9,0	4,0	2,5	22,2	1,1	1,2	4,0	< LOQ	0,38	3,1	9,8	8,3	
		1	10	10,5	6,5	4,1	22,7	0,73	1,3	2,7	< LOQ	0,48	3,2	8,4	7,2	
		1	10	12,5	9,4	7,0	19,9	1,5	1,4	3,7	< LOQ	0,52	5,1	12	10	
	3		10,7 ± 1,8	6,6 ± 2,7	4,5 ± 2,3	21,6 ± 1,5	1,1 ± 0,39	1,3 ± 0,10	3,5 ± 0,68	< LOQ	0,46 ± 0,07	3,8 ± 1,1	10 ± 1,9	8,6 ± 1,5		
	ahven	Merialueet 1, Oulu	1	3	22,3	158	4,7	21,1	< LOQ	0,32	5,4	< LOQ	0,62	7,3	13,6	13,0
			1	3	23,2	170	5,0	21,1	< LOQ	0,43	7,1	< LOQ	0,79	9	17	16
			1	3	25,8	224	7,0	20,9	< LOQ	0,42	9,7	< LOQ	1,10	12	23	22
	3		23,8 ± 1,8	184 ± 35	5,6 ± 1,3	21,0 ± 0,1	< LOQ	0,39 ± 0,06	7,4 ± 2,2	< LOQ	0,84 ± 0,24	9,3 ± 2,4	18 ± 4,9	17 ± 4,6		
	Merialueet 2, Pori	1	3	23,2	148	5,0	20,7	< LOQ	< LOQ	1,6	< LOQ	0,64	8,3	10,5	9,9	
		1	3	23,7	160	7,0	21,0	< LOQ	< LOQ	5,5	< LOQ	0,83	11	17	17	
		1	3	24,1	165	5,7	19,9	< LOQ	< LOQ	4,6	< LOQ	0,84	11	16	16	
	3		23,7 ± 0,5	163 ± 3,1	5,9 ± 1,0	20,5 ± 0,6	< LOQ	< LOQ	3,9 ± 2,0	< LOQ	0,77 ± 0,11	10 ± 1,6	15 ± 3,7	14 ± 3,6		
Merialueet 5, Loviisa-Kotka	1	3	20,1	95	5,0	19,9	< LOQ	1,3	3,2	< LOQ	0,52	10	44	43		
	1	3	21,1	104	8,3	19,6	< LOQ	0,92	2,3	< LOQ	0,74	14	39	38		
	1	3	21,7	114	5,7	19,2	< LOQ	1,40	2,6	< LOQ	0,54	10	38	37		
3		21,0 ± 0,8	104 ± 9,2	6,3 ± 1,8	19,6 ± 0,4	< LOQ	1,2 ± 0,25	2,7 ± 4,6	< LOQ	0,60 ± 0,12	11 ± 2,3	40 ± 9,2	40 ± 3,3			
hauki	Merialueet 1, Oulu	1	3	51,7	877	4,7	21,5	< LOQ	0,60	7,6	< LOQ	0,51	6,1	15	14	
		1	3	61,0	1217	5,7	19,9	< LOQ	0,53	4,8	< LOQ	0,63	7,0	13	12	
		2		56,4 ± 6,6	1 047 ± 240	5,2 ± 0,7	20,7 ± 1,1	< LOQ	0,57 ± 0,05	6,2 ± 2,0	< LOQ	0,57 ± 0,08	6,6 ± 0,64	14 ± 1,3	13 ± 1,4	
Merialueet 2, Pori	1	3	50,5	890	5,3	20,9	< LOQ	0,50	5,2	< LOQ	0,49	5,7	12	11		
	1	3	63,3	1820	8,7	21,3	< LOQ	0,75	6,0	< LOQ	0,59	7,5	15	14		
	2		56,9 ± 9,1	1 355 ± 658	7,0 ± 2,4	21,1 ± 0,3	< LOQ	0,63 ± 0,18	5,6 ± 1,7	< LOQ	0,54 ± 0,07	6,6 ± 1,3	13 ± 2,1	13 ± 2,0		
Merialueet 5, Loviisa-Kotka	1	3	52,3	703	3,0	19,9	< LOQ	2,8	2,5	< LOQ	1,2	1,2	4,5	44		
	1	3	64,7	1515	4,3	20,8	< LOQ	3,6	3,1	< LOQ	1,2	1,2	5,2	51		
	2		58,5 ± 8,8	1 109 ± 574	3,7 ± 0,9	20,4 ± 0,6	< LOQ	3,2 ± 0,57	2,8 ± 4,2	< LOQ	1,2 ± 0	1,2 ± 0	4,8 ± 4,8	4,7 ± 4,8		
kuha	Merialueet 3, Saaristomeri	1	3	38,9	445	4,7	22,2	< LOQ	1,3	3,8	< LOQ	2,7	3,5	7,7	74	
		1	3	41,1	519	7,0	21,6	< LOQ	0,96	2,7	< LOQ	2,1	2,3	5,3	51	
		2		40,0 ± 1,5	482 ± 53	5,8 ± 1,6	21,9 ± 0,4	< LOQ	1,1 ± 0,24	3,3 ± 7,8	< LOQ	2,4 ± 0,42	2,9 ± 8,5	6,5 ± 1,7	6,3 ± 1,7	
Merialueet 5, Loviisa-Kotka	1	3	38,5	434	5,0	20,7	< LOQ	1,1	3,7	< LOQ	0,85	1,3	5,2	51		
	1	3	42,7	656	5,7	21,1	< LOQ	1,2	3,3	< LOQ	0,85	1,3	4,8	47		
	2		40,6 ± 3,0	545 ± 157	5,3 ± 0,5	20,9 ± 0,3	< LOQ	1,2 ± 0,07	3,5 ± 2,8	< LOQ	0,85 ± 0	1,3 ± 0	5,0 ± 2,8	4,9 ± 2,8		
Viro	1	1	"pienet"	234 **	*	19,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		
	1	1	"isoit"	1214 **	*	21,0	< LOQ	< LOQ	2,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,8	< LOQ		
2		*	724 ± 693 **	*	20,2 ± 1,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ		

Lite 2 (jatkuu)

laji	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	piuuus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPhT	TPHT	summa	EFSA summa
made	Merialueet 1, Oulu	1	3	49,0	906	4,3	21,5	< LOQ	0,43	14	< LOQ	< LOQ	0,85	15	15
	Merialueet 2, Pori	1	3	47,8	713	6,3	17,5	< LOQ	< LOQ	4,2	< LOQ	< LOQ	0,96	5,2	5,2
	Merialueet 5, Loviisa-Kotka	1	4	47,1	684	4,8	18,9	< LOQ	1,6	50	< LOQ	0,25	3,0	55	55
karpela	Merialueet 4, Hanko	1	3	25,6	216	4,7	20,3	< LOQ	0,43	0,72	< LOQ	0,23	3,0	4,4	4,2
		1	3	28,4	291	6,3	21,7	< LOQ	1,1	2,0	< LOQ	0,64	7,8	12	11
		2		27,0 ± 2,0	253 ± 53	5,5 ± 1,2	21,0 ± 1,0	< LOQ	0,77 ± 0,47	1,4 ± 0,91	< LOQ	0,44 ± 0,29	5,4 ± 3,4	8,0 ± 5,1	7,5 ± 4,8
lahna	Merialueet 3, Saarisstomeri	1	3	32,9	360	11,7	21,0	1,3	6,2	53	0,57	3,7	47	112	106
		1	3	47,0	1087	20,3	21,2	1,5	9,9	106	1,9	8,6	89	217	205
		2		40,0 ± 10,0	724 ± 514	16,0 ± 6,1	21,1 ± 0,1	1,4 ± 0,14	8,1 ± 2,6	80 ± 37	1,2 ± 0,94	6,2 ± 3,5	68 ± 30	164 ± 74	156 ± 70
silka	Merialueet 1, Oulu	1	3	27,0	147	9,0	21,9	< LOQ	0,41	7,8	< LOQ	0,39	4,0	11,8	12,2
		1	3	41,2	544	6,3	20,1	< LOQ	< LOQ	2,8	< LOQ	< LOQ	1,0	3,8	3,8
		2		34,1 ± 10,1	345 ± 280	7,7 ± 1,9	21,0 ± 1,3	< LOQ	< LOQ	5,3 ± 3,5	< LOQ	< LOQ	2,5 ± 2,1	7,8 ± 5,7	8,0 ± 5,9
muikku	Merialueet 2, Pori	1	3	36,9	384	4,3	23,6	< LOQ	< LOQ	1,6	< LOQ	< LOQ	1,0	2,6	2,6
		1	3	42,9	683	5,3	23,8	< LOQ	< LOQ	3,8	< LOQ	0,21	1,5	5,3	5,3
		2		39,9 ± 4,2	534 ± 211	4,8 ± 0,7	23,7 ± 0,1	< LOQ	< LOQ	2,7 ± 1,6	< LOQ	< LOQ	1,3 ± 0,35	4,0 ± 1,9	4,0 ± 1,9
nahkainen kalajoki	Merialueet 5, Loviisa-Kotka	1	3	48,4	1045	4,3	25,1	< LOQ	0,45	16	< LOQ	< LOQ	1,2	18	18
	Merialueet 1, Oulu	1	10	16,6	25	3,0	22,6	0,51	< LOQ	6,2	< LOQ	< LOQ	1,3	8,0	7,5
		1	6	31,4	54	*	36,6	< LOQ	0,60	2,3	< LOQ	0,36	2,4	5,7	5,3

* Ei tiedossa

** Paino peratusta kalasta

Lite 3. Pääjärven, Oulujärven ja Enonvesi, kaikki kalat ja täplärapu. Yksittäiset tulokset ja/tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp).

laji	pyyntipaikka	n	yksittäitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	summa	EFSA summa
ahven	Pääjärven, Tehinsekä	1	3	16,0	42	4,7	20,6	< LOQ	< LOQ	0,34	< LOQ	0,62	6,6	7,6	6,9
		1	3	21,5	105	6,3	19,8	< LOQ	< LOQ	0,29	< LOQ	0,97	8,7	10	9,0
		2		18,8 ± 3,9	73 ± 45	5,5 ± 1,2	20,2 ± 0,6	< LOQ	< LOQ	0,32 ± 0,04	< LOQ	0,80 ± 0,25	7,7 ± 1,5	8,8 ± 1,7	8,0 ± 1,4
	Oulujärvi	1	3	18,8	73	5,0	20,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,44	0,44	0,44
		1	3	22,1	124	5,3	21,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,49	0,49	0,49
		2		20,5 ± 2,3	98 ± 36	5,2 ± 0,2	21,0 ± 0,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,47 ± 0,04	0,47 ± 0,04	0,47 ± 0,04	0,47 ± 0,04
hauki	Pääjärven, Tehinsekä	1	3	58,3	1493	9,0	21,7	< LOQ	< LOQ	0,23	< LOQ	0,88	11	12	11
		1	3	64,7	1867	10,3	21,7	< LOQ	0,61	< LOQ	< LOQ	0,69	6,6	7,9	7,2
		2		61,5 ± 4,5	1680 ± 264	9,7 ± 0,9	21,7 ± 0,0	< LOQ	0,31 ± 0,43	< LOQ	0,79 ± 0,13	8,8 ± 3,1	9,9 ± 2,8	9,2 ± 2,8	
	Oulujärvi	1	3	53,6	921	7,0	21,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,28	0,28	0,28
		1	3	62,7	1537	8,7	21,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,38	0,38	0,38
		2		58,1 ± 6,5	1229 ± 436	7,8 ± 1,2	21,7 ± 0,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,33 ± 0,07	0,33 ± 0,07	0,33 ± 0,07	0,33 ± 0,07
kuha	Pääjärven, Tehinsekä	1	3	37,7	500	4,7	22,0	< LOQ	< LOQ	0,32	< LOQ	1,3	13	15	13
		1	3	41,8	750	5,3	21,9	< LOQ	< LOQ	0,34	< LOQ	1,1	9,9	11	10
		2		39,8 ± 2,9	625 ± 177	5,0 ± 0,5	22,0 ± 0,1	< LOQ	< LOQ	0,33 ± 0,01	< LOQ	1,2 ± 0,14	11 ± 2,2	13 ± 2,3	12 ± 2,2
	Oulujärvi	1	3	39,5	607	5,3	22,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,39	0,39	0,39
		1	3	44,3	820	6,0	22,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,45	0,45	0,45
		2		41,9 ± 3,4	713 ± 151	5,7 ± 0,5	22,2 ± 0,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,42 ± 0,04	0,42 ± 0,04	0,42 ± 0,04	0,42 ± 0,04
made	Pääjärven, Tehinsekä	1	3	48,0	877	7,3	14,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,1	1,1	1,1
		1	3	52,7	1075	6,7	18,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,0
		2		44,8 ± 3,5	985 ± 233	11,8 ± 1,6	21,1 ± 0,7	< LOQ	< LOQ	0,32 ± 0,16	< LOQ	0,94 ± 0,52	7,0 ± 3,4	8,3 ± 4,1	7,3 ± 3,6
lahna	Pääjärven, Tehinsekä	1	3	42,3	820	10,7	21,6	< LOQ	< LOQ	0,20	< LOQ	0,57	4,6	5,4	4,8
		1	3	47,3	1150	13,0	20,6	< LOQ	< LOQ	0,43	< LOQ	1,3	9,4	11	9,8
		2		39,4 ± 6,3	856 ± 411	8,3 ± 0,9	22,7 ± 1,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,21 ± 0,08	0,21 ± 0,08	0,21 ± 0,08	0,21 ± 0,08
	Oulujärvi	1	3	34,9	565	7,7	21,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,26	0,26	0,26
		1	3	43,8	1146	9,0	23,7	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,15	0,15	0,15
		2		30,2	200	7,0	18,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,4	1,4	1,4
silka	Oulujärvi	1	3	24,3	115	7,0	20,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,17	0,17	0,17
		2		30,2	200	7,0	18,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,4	1,4	1,4

Liite 3 (jatkuu)

laji	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	piituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPHT	TPHT	summa	EFSA summa
muikku	Päijänne, Tehinselkä	1	10	20,7	59	1,4	20,3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,4	1,4	1,4
	Oulujärvi	1	10	14,0	17	2,2	20,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,14	0,14	0,14
	Eronvesi	1	10	17,2	3,0	1,2	22,3	< LOQ	< LOQ	0,50	< LOQ	< LOQ	0,47	0,97	0,97
täpläräpu	Päijänne, Tehinselkä	1	3	11,3	39	*	16,8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,1	1,1	1,1

* Ei tiedossa

Liite 4. Suomenlahden alueet – ahven indikaattorina. Yksittäiset tulokset ja/tai keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp).

laji	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	summa	EFA summa
ahven	Suomenlahti-1, Tvärminne	1	1	17,9	53,0	5,0	21,3	< LOQ	0,59	17	< LOQ	1,2	15	34	33
		1	1	18,6	68	4,0	21,3	< LOQ	0,35	8,3	< LOQ	0,53	6	15	15
		1	1	19,0	70	4,0	21,9	< LOQ	1,3	9,1	< LOQ	0,88	12	23	22
		1	1	19,2	77	5,0	20,4	< LOQ	0,57	9,0	< LOQ	0,54	6,7	17	16
		1	1	19,9	79	4,0	21,2	< LOQ	0,83	9,1	< LOQ	1,5	19	30	29
		1	1	21,6	112	6,0	21,4	< LOQ	0,57	12	< LOQ	1,4	17	31	30
		1	1	23,2	127	4,0	21,6	< LOQ	0,43	2,4	< LOQ	1,5	2,4	20	24
	7		19,9 ± 1,9	84 ± 26	4,6 ± 0,8	21,3 ± 0,5	< LOQ	0,66 ± 0,32	9,6 ± 4,4	< LOQ	1,1 ± 0,43	14 ± 5,6	25 ± 7,2	24 ± 6,8	
	Suomenlahti-2, Inko	1	1	17,1	52	5,0	21,4	< LOQ	0,94	13	< LOQ	1,3	15	30	29
		1	1	17,3	56	5,0	21,0	< LOQ	0,46	7,2	< LOQ	0,63	8,5	17	16
1		1	18,5	70	9,0	20,2	< LOQ	0,94	19	< LOQ	1,8	28	50	48	
1		1	18,9	72	9,0	20,7	< LOQ	2,0	2,6	< LOQ	0,95	13	19	18	
1		1	20,5	96	5,0	20,9	< LOQ	< LOQ	3,0	11	0,83	11	15	14	
1		1	22,5	148	9,0	20,6	< LOQ	< LOQ	3,2	< LOQ	1,9	27	32	30	
6		19,1 ± 2,1	82 ± 36	7,0 ± 2,2	20,8 ± 0,4	< LOQ	0,72 ± 0,75	8,0 ± 6,7	< LOQ	1,2 ± 0,52	17 ± 8,4	27 ± 13	26 ± 13		
Suomenlahti-3, Porkkala	1	1	17,8	54	6,0	21	0,52	< LOQ	3,2	13	< LOQ	1,5	18	36	34
	1	1	18,1	59	7,0	21,8	< LOQ	1,1	23	< LOQ	3,4	3,4	32	60	56
	1	1	18,4	60	9,0	20,3	< LOQ	0,76	14	< LOQ	2,5	2,5	24	41	39
	1	1	18,2	57	6,0	19,1	< LOQ	0,33	8,2	< LOQ	0,49	1,6	20	30	29
	1	1	20,9	94	5,0	22,2	< LOQ	1,1	20	< LOQ	1,5	1,5	18	41	39
	1	1	23,7	141	5,0	22,5	< LOQ	2,0	22	< LOQ	1,0	1,0	15	40	39
	6		19,5 ± 2,3	78 ± 34	6,3 ± 1,5	21,2 ± 1,3	< LOQ	1,4 ± 1,0	17 ± 5,9	< LOQ	1,9 ± 0,88	21 ± 6,1	41 ± 9,9	39 ± 9,2	
Suomenlahti-4, Sipoo	1	6	20,7	104,8	6,7	20,4	< LOQ	2,3	76	< LOQ	14	151	243	229	
Suomenlahti-5, Tolkkinen	1	1	19,1	73	5,0	20,6	0,79	0,6	11	< LOQ	1,0	17	30	29	
	1	1	20,0	87	9,0	19,7	1,2	3,4	73	< LOQ	4,3	81	163	157	
	1	1	20,1	90	5,0	20,3	< LOQ	0,50	11	< LOQ	2,9	29	41	41	
	1	1	21,2	113	11,0	22,1	< LOQ	1,20	24	< LOQ	3,40	32	61	57	
	1	1	21,4	105	5,0	20,2	1,1	1,2	19	< LOQ	0,7	10	< LOQ	32	30
	1	1	22,0	140	9,0	20,7	< LOQ	2,5	70	< LOQ	3,2	49	125	122	
6		20,6 ± 1,1	101 ± 24	7,3 ± 2,7	20,6 ± 0,8	0,52 ± 0,58	1,6 ± 1,1	35 ± 29	< LOQ	2,6 ± 1,4	36 ± 26	76 ± 55	73 ± 54		

Liite 5. Saaristomeren gradienttitutkimus – ahven indikaattorina. Yksittäiset tulokset ja keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp).

leiji	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPHT	summa	EFA summa
ahven	Gradientti 1, Viherlännaukko	1	3	21,3	100	5,0	19,3	< LOQ	0,30	4,0	< LOQ	0,74	10	15	14
		1	3	21,6	112	4,7	18,4	< LOQ	< LOQ	5,1	< LOQ	0,79	11	17	16
		1	3	22,4	123	7,3	19,3	< LOQ	0,40	6,4	< LOQ	1,2	18	26	25
		1	3	24,4	181	5,7	19,3	< LOQ	< LOQ	4,3	< LOQ	0,89	14	19	18
		1	3	25,5	185	5,7	20,2	< LOQ	2,2	4,6	< LOQ	3,4	50	102	98
		1	3	26,7	229	6,3	19,2	< LOQ	0,58	9,3	< LOQ	1,4	20	31	30
		6		23,6 ± 2,2	155 ± 51	5,8 ± 1,0	19,3 ± 0,6	< LOQ	0,58 ± 0,83	13 ± 17	< LOQ	1,4 ± 1,0	21 ± 15	35 ± 33	34 ± 32
	Gradientti 2, Hämmärön salmi	1	3	21,3	100	6,0	22,1	< LOQ	0,38	5,3	< LOQ	1,7	24	31	30
		1	3	22,5	126	5,3	21,8	< LOQ	< LOQ	1,6	< LOQ	0,72	11	13	13
		1	3	22,9	129	3,7	22,2	< LOQ	< LOQ	2,0	< LOQ	0,62	9,2	12	11
		1	3	24,4	165	5,0	21,6	< LOQ	1,1	4,4	< LOQ	1,2	17	24	23
		1	3	26,3	201	8,7	21,9	< LOQ	0,45	8,1	< LOQ	1,6	23	33	32
		1	3	27,4	234	5,7	21,3	< LOQ	0,81	6,9	< LOQ	1,1	15	24	23
		6		24,1 ± 2,4	159 ± 51	5,7 ± 1,7	21,8 ± 0,3	< LOQ	0,46 ± 0,44	4,7 ± 2,6	< LOQ	1,2 ± 0,44	17 ± 6,1	23 ± 8,9	22 ± 8,4
	Gradientti 3, Seili	1	3	20,2	97	3,7	21,1	< LOQ	< LOQ	2,1	< LOQ	1,0	15	18	17
		1	3	22,0	116	3,7	21,4	< LOQ	< LOQ	2,6	< LOQ	1,4	20	24	23
		1	3	23,3	148	4,3	21,7	< LOQ	< LOQ	1,7	< LOQ	0,88	13	16	15
		1	2	25,6	212	5,0	20,4	< LOQ	0,45	4,3	< LOQ	2,0	25	31	29
		1	3	26,6	237	6,7	21,4	< LOQ	0,44	5,8	< LOQ	1,4	27	34	33
		1	3	28,4	307	6,7	20,9	< LOQ	0,65	12	< LOQ	2,6	36	51	48
		6		24,4 ± 3,1	186 ± 80	5,0 ± 1,4	21,1 ± 0,5	< LOQ	< LOQ	4,8 ± 3,9	< LOQ	1,5 ± 0,65	23 ± 8,5	29 ± 13	27 ± 12
	Gradientti 4, Korpostrom	1	3	21,2	110	4,3	20,8	< LOQ	< LOQ	2,3	< LOQ	0,32	8,7	11	11
		1	3	22,3	130	4,7	22,1	< LOQ	< LOQ	2,8	< LOQ	0,82	13	17	16
		1	3	23,3	153	5,0	21,2	< LOQ	< LOQ	3,9	< LOQ	0,84	14	19	18
		1	3	24,3	177	4,3	21,5	< LOQ	< LOQ	1,9	< LOQ	0,55	7,8	10	10
		1	3	26,3	227	5,7	21,8	< LOQ	< LOQ	2,7	< LOQ	0,81	11	15	14
		1	3	27,6	268	7,3	21,8	< LOQ	0,47	6,8	< LOQ	1,3	17	25	24
		6		24,2 ± 2,4	178 ± 60	5,2 ± 1,1	21,5 ± 0,5	< LOQ	< LOQ	3,4 ± 1,8	< LOQ	0,77 ± 0,33	12 ± 3,4	16 ± 5,4	15 ± 5,1
	Gradientti 5, Utö	1	3	18,8	83	3,0	20,6	< LOQ	1,0	19	< LOQ	0,77	13	33	32
		1	3	19,8	94	4,3	20,9	< LOQ	< LOQ	1,8	< LOQ	0,36	5,1	7	7
		1	3	20,8	110	4,3	21,3	< LOQ	< LOQ	2,9	< LOQ	0,45	7,2	11	10
		1	3	26,4	256	4,3	21,1	< LOQ	< LOQ	3,1	< LOQ	0,4	6,1	10	9
		1	3	27,5	285	5,3	21,1	< LOQ	0,31	4,0	< LOQ	0,48	7,2	12	11
		1	3	29,1	372	6,3	21,7	< LOQ	< LOQ	4,0	< LOQ	0,65	9,9	15	14
		6		23,7 ± 4,5	200 ± 121	4,6 ± 1,1	21,1 ± 0,4	< LOQ	< LOQ	5,8 ± 6,5	< LOQ	0,52 ± 0,16	8,1 ± 2,9	14 ± 9,3	14 ± 9,2

Liite 6. Kasvatetut kalat. Yksittäiset tulokset (µg/kg tp).

leiji	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	summa	EFSA summa
siika	Vijely-1, Suomenlahti, Virolahti	1	3	44,0	875	*	28,4	< LOQ	< LOQ	4,1	< LOQ	< LOQ	0,15	4,3	4,3
	Vijely-2, Kristinankaupunki	1	3	37,2	473	2,0	28,8	< LOQ	< LOQ	1,4	< LOQ	< LOQ	0,21	1,6	1,6
kirjolohi	Menvijely-1, Suomenlahti, Loviisa	1	3	48,8	1520 **	*	35,2	< LOQ	0,42	2,9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,3	3,3
	Menvijely-2, Raippaluoto	1	3	47,5	1455 **	2+	37,1	< LOQ	< LOQ	1,4	< LOQ	< LOQ	0,32	1,7	1,7
	Menvijely-3, Maarianhamina, Vårdö	1	3	38,8	739 **	*	24,6	< LOQ	0,34	1,0	< LOQ	< LOQ	0,15	1,5	1,5
	Menvijely-4, Maarianhamina, Föglö	1	3	57,4	2457 **	*	28,0	< LOQ	< LOQ	0,71	< LOQ	< LOQ	0,17	0,9	0,9
meriä	Vijely-1, Joroinen, Huutokoski	1	3	40,7	526 **	*	27,8	< LOQ	1,0	0,72	< LOQ	< LOQ	0,11	1,8	1,8

* Ei tiedossa

** Paino peratusta kalasta

Liite 7. Helsinki, Vanhankaupunginlahti – ahven, kuha ja särki. Yksittäiset tulokset ja keskiarvo ± keskihajonta (µg/kg tp).

leji	pyyntipaikka	n	yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	summa	EFA summa
ahven	Helsinki, Vanhankaupunginlahti	1	1	14,2	30	5,0	21,7	< LOQ	0,92	17	< LOQ	4,1	56	78	74
		1	1	14,5	29	4,0	12,2	< LOQ	0,42	8,2	< LOQ	2	28	39	37
		1	1	14,6	28	4,0	19,6	< LOQ	0,72	18	< LOQ	5,8	85	110	104
		1	1	14,7	35	5,0	24,3	< LOQ	1,2	19	< LOQ	4,3	60	85	80
		1	1	14,9	31	6,0	23,2	< LOQ	0,41	14	< LOQ	3,2	43	61	57
		1	1	14,9	31	5,0	20	< LOQ	1,4	38	< LOQ	2,1	27	69	66
		1	1	16,8	55	4,0	21,1	< LOQ	1,0	7,2	< LOQ	4,7	61	74	69
		1	1	16,9	48	9,0	20,5	< LOQ	1,8	43	0,48	16	272	333	317
		1	1	17,9	51	6,0	19,7	< LOQ	0,44	18	< LOQ	0,71	9,4	29	28
		1	1	18,4	62	7,0	20,9	< LOQ	1,7	21	0,42	16	283	322	306
		1	1	19,0	74	6,0	21,8	< LOQ	0,86	12	< LOQ	4,3	73	90	86
		1	1	19,7	70	9,0	18,1	< LOQ	1,2	32	< LOQ	1,9	38	73	71
		1	1	21,6	105	10,0	20,2	< LOQ	3,1	121	< LOQ	19	202	345	326
		1	1	22,5	116	9,0	22,2	< LOQ	0,58	7,4	< LOQ	4,9	46	59	54
		1	1	22,5	126	10,0	20,2	< LOQ	0,50	6,3	< LOQ	3,3	36	46	43
		1	1	22,9	107	6,0	21,1	< LOQ	1,1	45	< LOQ	7,4	82	136	128
		1	1	23,2	139	15,0	20,9	< LOQ	0,89	15	< LOQ	7,5	76	99	92
		1	1	24,6	152	10,0	22,1	< LOQ	2,1	84	< LOQ	9,8	99	195	185
		1	1	25,8	169	19,0	21,0	< LOQ	2,4	96	< LOQ	13	152	263	250
		1	1	25,9	180	4,0	21,6	< LOQ	1,7	41	< LOQ	17	176	236	219
		1	1	25,9	188	9,0	20,9	< LOQ	1,5	34	< LOQ	2,3	24	62	60
		1	1	27,0	194	9,0	21,7	< LOQ	6,2	158	0,41	25	280	469	444
		1	1	28,0	220	7,0	20,9	< LOQ	5,0	121	0,47	38	402	566	528
		1	1	28,7	265	19,0	21,4	< LOQ	2,6	69	0,40	27	242	341	314
		1	1	30,0	245	10,0	20,9	< LOQ	0,88	11	< LOQ	11	97	120	109
		1	1	30,6	312	10,0	21,8	< LOQ	3,0	74	0,90	49	443	569	520
		1	1	31,4	417	10,0	20,6	< LOQ	2,2	31	< LOQ	19	194	246	227
		1	1	33,6	401	12,0	20,6	< LOQ	0,81	18	< LOQ	7,4	86	112	105
		1	1	35,0	482	10,0	21,3	< LOQ	4,5	65	< LOQ	24	286	380	356
		29		22,6 ± 6,3	150 ± 126	8,6 ± 4,0	20,8 ± 2,0	< LOQ	1,8 ± 1,4	43 ± 40	< LOQ	12 ± 12	136 ± 119	193 ± 160	181 ± 149

Liite 7 (jatkuu)

lajei	pyyntipaikka	n	Yksilöitä poolissa	pituus (cm)	paino (g)	ikä (vuotta)	Kuiva-aine- %	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	summa	EFSA summa
kuha	Helsinki, Vanhankaupunginlahti	1	1	22,5	80	3,0	20,4	< LOQ	0,87	34	< LOQ	3,7	32	71	67
		1	1	24,1	104	4,0	19,4	< LOQ	1,0	39	< LOQ	5,4	37	82	77
		1	1	24,2	96	4,0	19,2	< LOQ	0,81	24	< LOQ	2,3	36	63	61
		1	1	24,5	106	4,0	20,2	< LOQ	0,80	23	< LOQ	3,2	32	59	56
		1	1	25,6	147	4,0	20,0	< LOQ	0,74	19	< LOQ	2,2	22	44	42
		1	1	26,6	151	4,0	19,4	< LOQ	0,86	24	< LOQ	2,6	29	56	54
		1	1	27,4	151	4,0	19,7	< LOQ	0,82	26	< LOQ	5,1	40	72	67
		1	1	28,5	179	4,0	19,6	< LOQ	0,80	21	< LOQ	2,6	22	46	44
		1	1	28,9	170	4,0	20,2	< LOQ	0,48	11	< LOQ	2,6	23	37	34
		1	1	29,2	172	4,0	20,7	1,1	1,3	27	< LOQ	2,5	35	66	63
		1	1	29,8	192	4,0	20,3	< LOQ	0,65	17	< LOQ	2,7	23	43	41
		1	1	31,1	222	4,0	20,0	< LOQ	0,57	16	< LOQ	2,5	20	39	37
		1	1	32,2	346	5,0	20,6	< LOQ	1,3	34	< LOQ	2,5	34	72	69
		1	1	32,4	279	5,0	20,1	< LOQ	1,1	22	< LOQ	3,2	27	53	50
		1	1	32,6	288	4,0	19,6	< LOQ	0,99	24	< LOQ	3,1	24	52	49
		1	1	33,3	286	4,0	20,2	< LOQ	0,81	18	< LOQ	2,9	24	46	43
		1	1	34,1	290	8,0	19,3	< LOQ	1,0	32	< LOQ	3,7	34	71	67
		1	1	34,9	405	5,0	20,2	< LOQ	1,1	29	< LOQ	2,3	24	56	54
		1	1	35,6	335	5,0	19,6	< LOQ	0,72	23	< LOQ	3,7	33	60	57
		1	1	36,6	220	4,0	20,7	< LOQ	0,76	21	< LOQ	1,7	23	46	45
		1	1	36,6	395	5,0	19,2	< LOQ	0,59	17	< LOQ	2,2	19	39	37
		1	1	36,8	380	5,0	20,2	< LOQ	0,73	15	< LOQ	2,5	19	37	35
		1	1	38,0	492	7,0	20,2	< LOQ	0,54	18	< LOQ	4,5	31	54	50
		1	1	39,1	469	7,0	20,0	< LOQ	1,1	39	< LOQ	4,4	40	85	80
		1	1	41,2	535	6,0	20,4	< LOQ	0,86	24	< LOQ	4,2	35	64	60
		1	1	41,5	550	7,0	20,1	< LOQ	1,1	29	< LOQ	4,9	42	77	72
		1	1	41,5	639	7,0	19,9	< LOQ	0,99	32	< LOQ	4,4	36	73	69
		1	1	41,5	598	5,0	20,4	< LOQ	0,66	20	< LOQ	2,3	18	41	39
		1	1	41,7	610	7,0	19,9	< LOQ	0,99	36	< LOQ	7,0	66	110	103
		1	1	42,7	552	7,0	19,5	< LOQ	0,78	27	< LOQ	4,0	36	68	64
		1	1	45,0	737	9,0	20,5	< LOQ	1,2	38	< LOQ	5,2	39	83	78
		1	1	45,5	745	7,0	20,4	< LOQ	0,95	27	< LOQ	6,7	57	92	85
		1	1	46,5	791	7,0	20,7	< LOQ	1,7	42	< LOQ	6,0	50	100	94
		1	1	48,4	893	9,0	20,5	< LOQ	1,3	34	< LOQ	4,6	36	76	71
		1	1	50,3	1106	9,0	19,4	< LOQ	1,5	37	< LOQ	7,7	60	106	99
		35		35,2 ± 7,6	392 ± 256	5,5 ± 1,7	20,0 ± 0,5	< LOQ	0,93 ± 0,27	26 ± 8,0	< LOQ	3,7 ± 1,5	33 ± 12	64 ± 20	60 ± 18
särki	Helsinki, Vanhankaupunginlahti	1	1	19,5	59	12	19,3	< LOQ	1,4	25	< LOQ	0,70	10	37	36
		1	1	19,8	73	13	18,8	< LOQ	1,8	27	< LOQ	0,78	11	41	40
		1	1	20,1	76	14	17,7	< LOQ	1,0	19	< LOQ	0,50	7,8	28	28
		1	1	20,5	69	10	19,6	< LOQ	1,8	27	< LOQ	0,61	10	39	39
		1	1	21,2	83	14	18,2	< LOQ	1,2	26	< LOQ	1,4	19	46	46
		1	1	21,8	85	14	18,0	< LOQ	2,3	38	< LOQ	1,7	27	69	67
		6		20,5 ± 0,9	74 ± 9,6	12,8 ± 1,6	18,6 ± 0,8	< LOQ	1,6 ± 0,48	27 ± 6,2	< LOQ	0,95 ± 0,48	14 ± 7,4	44 ± 14	43 ± 13

Liite 8. SYKE:n sedimenttikartoitukset.

Sedimentit

Pitoisuudet on ilmoitettu kationien pitoisuuksina kuivapainoa kohti (µg cat/kg kp)

Näyte (syvyys cm)	pvm	Kuiva-aine (%)	MBT (µg/kg kp)	DBT (µg/kg kp)	TBT (µg/kg kp)	MPHT (µg/kg kp)	DPHT (µg/kg kp)	TPHT (µg/kg kp)	DOT (µg/kg kp)
Naantalain satama P4 (0-5)	19.9.2007	23.6	40	58	317	9.9	1.3	18	< LOQ (3.0)
Naantalain satama P5 (0-5)	19.9.2007	23.0	19	27	77	3.7	< LOQ (0.4)	2.9	< LOQ (3.0)
Naantalain satama Y6 (0-5)	19.9.2007	22.3	49	73	320	11	1.6	14	< LOQ (3.0)
Naantalain satama Y7 (0-5)	19.9.2007	21.8	22	33	135	5.4	1.0	14	< LOQ (3.0)
Naantalain satama (0-5cm) keskiarvo		23	33	48	212	7.5	1.3	12	
Porvoo Kråkø B+C+D (0-2)	19.10.2006	14.9	7.8	10	8.9	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	1.1	< LOQ (3.0)
Porvoo Kråkø B+C+D (4-6)	19.10.2006	25.0	16	32	9.4	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	2.2	< LOQ (3.0)
Kotkan satama B+D+E (4-6)	10.8.2006	20.1	36	34	268	4.8	1.2	2.9	7.8
Haminan satama B+C+D (0-2)	11.8.2006		18	22	26	3.5	1.4	4.4	< LOQ (3.0)
Haminan satama B+C+D (4-6)	11.8.2006		18	24	28	4.5	1.4	3.1	< LOQ (3.0)
Vantaanjoki Tammisto B1 (0-2)	9.10.2007	41.4	7.8	5.6	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Vantaanjoki Tammisto B4(6-8)	9.10.2007	58.5	4.6	3.3	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Vantaanjoki Tapaninvainio D1 (0-2)	9.10.2007	35.0	10	9.3	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Vantaanjoki Tapaninvainio D4(6-8)	9.10.2007	56.5	14	11	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Keravanjoki Hakkila B+C (0-2)	3.10.2007	29.1	15	15	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Keravanjoki Hakkila B+C (4-6)	3.10.2007	46.2	17	22	9.0	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	0.79	< LOQ (3.0)
Keravanjoki Kuninkaala F+G (0-2)	3.10.2007	28.5	28	24	2.8	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	0.30	3.3
Keravanjoki Kuninkaala F+G (4-6)	3.10.2007	46.3	22	25	4.1	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)

Liite 8 (jatkuu)

Vanhankaupunginlahti Lammassaari A1(0-2)	8.10.2007	26.2	13	16	11	< LOQ (2.0)	0.93	1.8	< LOQ (3.0)
Vanhankaupunginlahti Lammassaari A1(6-8)	8.10.2007	32.9	23	22	7.0	< LOQ (2.0)	0.46	1.0	< LOQ (3.0)
Vanhankaupunginlahti Lammassaari B2(0-2)	8.10.2007	39.6	5.3	6.1	4.3	< LOQ (2.0)	0.44	0.76	< LOQ (3.0)
Vanhankaupunginlahti Lammassaari B2(6-8)	8.10.2007	48.9	4.0	5.4	3.7	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	0.52	< LOQ (3.0)
Kruunuvoirenselkä Hylkysaari C(0-6)	8.10.2007	24.2	15	30	54	4.2	1.8	4.5	< LOQ (3.0)
Kruunuvoirenselkä Hylkysaari C(10-20)	8.10.2007	30.4	14	50	120	16	6.4	10	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(0-2)	1.10.2007	6.9	4.6	9.7	15	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	1.0	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(4-6)	1.10.2007	10.8	3.6	9.4	42	< LOQ (2.0)	0.5	1.3	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(8-10)	1.10.2007	13.1	5.7	10	48	2.2	0.87	1.9	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(12-14)	1.10.2007	14.6	2.6	7.5	21	2.4	1.2	2.8	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(16-18)	1.10.2007	15.8	< LOQ (2.0)	4.9	14	2.7	0.82	1.9	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(20-22)	1.10.2007	18.4	2.4	4.5	6.4	2.3	0.57	1.0	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(24-26)	1.10.2007	17.9	< LOQ (2.0)	3.3	4.6	< LOQ (2.0)	0.40	0.29	< LOQ (3.0)
Loviisan edusta A1(28-30)	1.10.2007	19.6	< LOQ (2.0)	3.0	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (0-2)	27.9.2007	7.8	15	11	29	2.7	0.51	1.2	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (4-6)	27.9.2007	18.9	10	14	37	< LOQ (2.0)	0.75	1.3	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (8-10)	27.9.2007	20.8	6.9	14	44	< LOQ (2.0)	0.68	1.7	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (12-14)	27.9.2007	24.1	5.7	15	42	3.1	1.3	2.1	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (16-18)	27.9.2007	25.1	3.1	9.2	24	3.1	1.1	1.7	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (20-22)	27.9.2007	25.9	< LOQ (2.0)	5.4	10	< LOQ (2.0)	1.0	0.60	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (24-26)	27.9.2007	28.8	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Rauman edusta OLKS8A (28-30)	27.9.2007	31.2	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Lohjanjärvi(Aurilahti) A1(0-2)	15.10.2007	10.9	13	8.1	3.7	2.9	0.55	1.1	< LOQ (3.0)
Lohjanjärvi(Aurilahti) A1(4-6)	15.10.2007	19.0	13	9.2	4.8	4.1	0.70	1.4	< LOQ (3.0)
Lohjanjärvi(Aurilahti) A1(8-10)	15.10.2007	22.5	21	14	13	7.5	2.1	3.3	< LOQ (3.0)

Liite 8 (jatkuu)

Lohjanjärvi(Aurilahti) A1 (12-14)	15.10.2007	26.3	17	18	9.8	< LOQ (2.0)	0.45	1.1	< LOQ (3.0)
Lohjanjärvi(Aurilahti) A1 (16-18)	15.10.2007	24.8	5.3	9.2	8.0	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Lohjanjärvi(Aurilahti) A1 (22-24)	15.10.2007	33.4	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Lohjanjärvi(Aurilahti) A1 (28-30)	15.10.2007	36.2	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Lohjanjärvi(Aurilahti) A1 (34-36)	15.10.2007	35.0	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.0)	< LOQ (2.5)	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)
Varkaus Kokooma B+C+D (0-2)	5.9.2007	9.5	382	624	1130	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	0.54	3.6
Varkaus Kokooma B+C+D (2-4)	5.9.2007	12.1	545	2070	6257	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	0.40	3.2
Varkaus Kokooma B+C+D (4-6)	5.9.2007	10.8	1235	7560	25545	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	0.36	< LOQ (3.0)
Varkaus Kokooma B+C+D (28-30)	5.9.2007	18.3	2.5	12	33	< LOQ (2.0)	< LOQ (0.4)	< LOQ (0.2)	< LOQ (3.0)

Tulos "< pitoisuus" tarkoittaa määritysrajan alle jäävää tulosta, luku "<"-merkin jälkeen on määritysraja

Tulos "nd (pitoisuus)" tarkoittaa havaintorajan alle jäävää tulosta, luku sulkeissa on havaintoraja

Liite 9. SYKE:n vesikartoitukset

Vesinäytteet

(1m pohjan yläpuolelta)

Näyte	pvm	MBT (ng/L)	DBT (ng/L)	TBT (ng/L)	MPHT (ng/L)	DPhT (ng/L)	TPHT (ng/L)
Naantalin satama P4	19.9.2007	4.2	2.2	8.3	<0.49	<0.05	0.37
Naantalin satama P5	19.9.2007	1.7	1.6	4.8	<0.49	<0.05	0.28
Naantalin satama Y6	19.9.2007	2.8	2.5	11	<0.49	<0.05	0.42
Naantalin satama Y7	19.9.2007	3.2	1.9	5.7	<0.49	<0.05	0.34
Loviisan edusta, a2	1.10.2007	10	1.2	<1.0	<0.49	<0.05	<0.03
Loviisan edusta, b2	1.10.2007	3.9	1.1	<1.0	<0.49	<0.05	<0.03
Keravanjoki Hakkipää, vesi 2	3.10.2007	9.7	0.87	<1.0	<0.49	<0.05	<0.03
Keravanjoki Kuninkaala, vesi 2	3.10.2007	14	1.1	<1.0	<0.49	<0.05	<0.03
Vanhankaupunginlahti A1	8.10.2007	8.6	0.74	<1.0	<0.49	<0.05	0.12
Vanhankaupunginlahti B1	8.10.2007	9.1	0.64	<1.0	<0.49	<0.05	0.08
Vanhankaupunginlahti B2	8.10.2007	11	0.48	<1.0	<0.49	<0.05	<0.03
Kruunuvuorenselkä C1	8.10.2007	6.2	0.52	<1.0	<0.49	<0.05	0.19
Kruunuvuorenselkä C2	8.10.2007	4.6	0.56	<1.0	<0.49	<0.05	0.18
Lohja, Aurlahti A1	15.10.2007	5.0	<0.55	<1.0	<0.49	<0.05	0.03
Lohja, Aurlahti A2	15.10.2007	7.0	<0.55	<1.0	<0.49	<0.05	0.03

Tulos "< pitoisuus" tarkoittaa määritysrajan alle jäävää tulosta, luku "<"-merkin jälkeen on määritysraja

Tulos "nd (pitoisuus)" tarkoittaa havaintorajan alle jäävää tulosta, luku sulkeissa on havaintoraja

Pitoisuudet on ilmoitettu kationien pitoisuuksina (ng cat/L)

