

Vaaralliset tinayhdisteet Saaristomerellä



Jani Peltonen

E-mail: jmpelt@utu.fi

Kirjoittaja opiskelee Turun yliopistossa ekologiaa ja tekee pro gradu -työnsä projektista.



Maria Toivanen

Eläinfysiologian opiskelija, Oulun yliopisto



Harri Helminen

FT, erikoistutkija
Lounais-Suomen ympäristökeskus

Orgaanisten tinayhdisteiden tributyylitinan (TBT) ja trifenyylitinan (TPT) on tutkimuksissa havaittu olevan hyvin myrkyllisiä merieliöille. Kesällä 2005 Saaristomerellä suoritettiin laaja tutkimushanke jossa selvitettiin merenpohjan sedimenttien ja kalojen organotinapitoisuuksia sekä TBT:n biologisia vaikutuksia liejusimpukoihin. Tinayhdisteitä löytyi lähes kaikkialta Saaristomeren sedimenteistä, osasta kaloja löydettiin hyvin korkeita organotinapitoisuuksia ja simpukoiden todettiin kuolevan TBT:n vaikutuksesta.

Viime aikoina runsaasti julkisuutta saanut tributyylitina (TBT) ja vähemmälle huomiolle jäänyt trifenyylitina (TPT) ovat kumpikin vesieliöille hyvin myrkyllisiä orgaanisia tinayhdisteitä. TBT:n on havaittu kertyvän eliöstöön ja sen on todettu olevan haitallista hyvin pieninäkin pitoisuuksina; jopa 20 µg/kg on havaittu aiheuttavan hormonaalisia haittoja merieläimillä. Organotinayhdisteillä uskotaan olevan hormonaalisia ja vastustuskykyä heikentäviä vaikutuksia myös ihmisillä. TBT:n haitallisuudesta huolimatta kemiallisesti hyvin samankaltaisen TPT:n haittavaikutuksia ei ole tutkittu juuri lainkaan. Sen uskotaan kuitenkin olevan lähes yhtä haitallinen yhdiste kuin TBT.

Saaristomeren organotinayhdisteet ovat peräisin pääosin laivojen ns. antifouling-maaleista, joissa tinayhdisteitä käytettiin estämään eliöiden kiinnittymistä laivojen pohjaan. Näiden maalien käyttö alkoi 1970-luvulla, mutta havaittaessa tinayhdisteiden haittavaikutukset muuhun merieliöstöön niiden käyttö kiellettiin pienissä (alle 25 m) aluksissa vuonna 1991. Suuremmissa aluksissa tinayhdisteitä sisältäviä maaleja sai käyttää vuoteen 2003, jolloin astui voimaan maailmanlaajuinen organotinayhdisteiden käyttökielto. Tosin maalien täyskielto astuu voimaan vasta vuonna 2008, jolloin organotinoja sisältävät maalit täytyy joko poistaa tai peittomaalata. Aktiivisia päästölähteitä löytyy siis yhä. Myös korjaustelakoiden

osuutta päästölähteinä epäillään, sillä korjaustelakoilla poistetaan vanhoja myrkkymaaleja mm. hiekkapuhaltamalla. Irronnut maali huuhtoutuu mereen puhdistusveden mukana. Lisäksi ruoppaus- ja läjitysmassoja siirrettäessä näitä myrkyllisiä yhdisteitä pääsee uudelleen kiertoon.

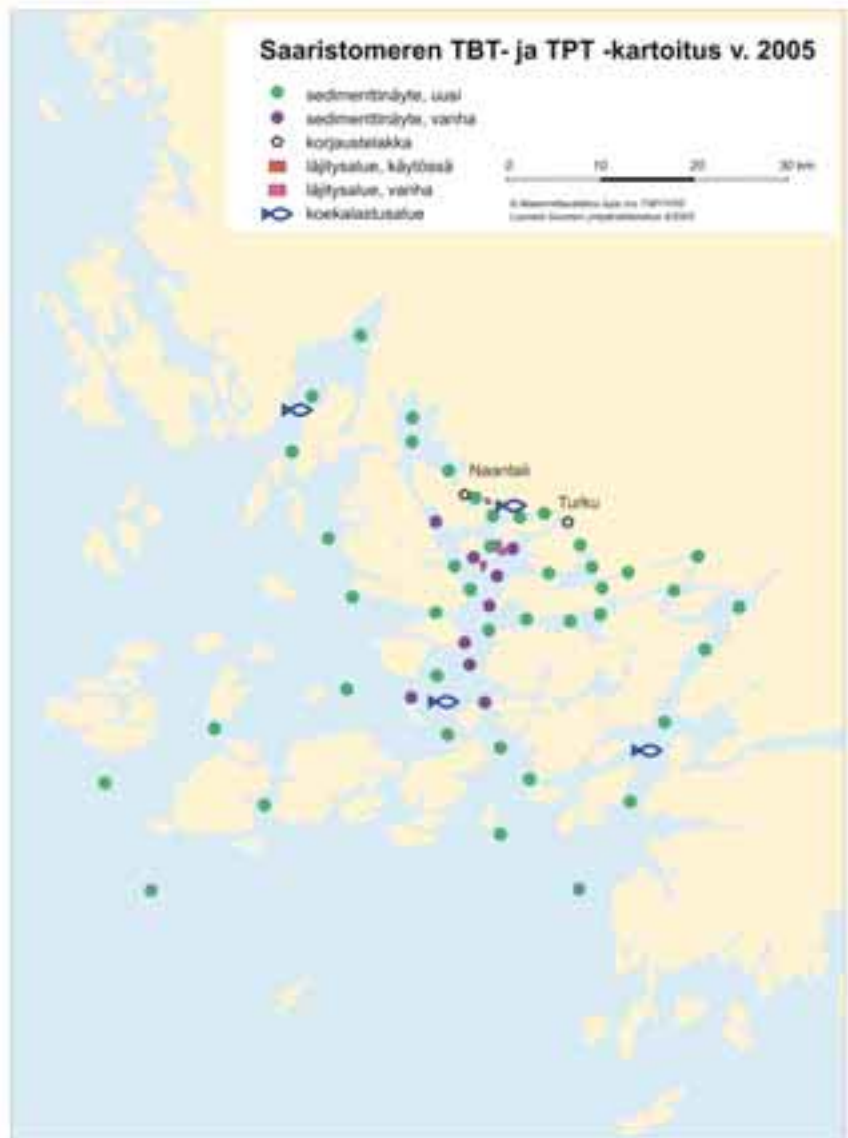
Raja-arvojen soveltamisessa ongelmia

Ympäristöministeriön Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohjeen mukaan meren läjityskelpoisen sedimentin organotinayhdisteiden (TBT ja TPT) summapitoisuus saa olla enintään 200 µg/kg. Sedimentti luokitellaan puhtaaksi, mikäli summapitoisuus on alle 3 µg/kg. Puhtaaksi luokittelun raja-arvo määräytyy analyysien mittatarkkuuden perusteella, ei niinkään aineiden haitallisuuden perusteella. Kaikki organotinayhdisteethän ovat ihmisperäisiä, joten puhtaan sedimentin arvo pitäisi periaatteessa olla 0 µg/kg. Mikäli sedimentin organotinayhdisteiden summapitoisuudeksi saadaan jotakin 3 ja 200 µg/kg välillä, sen läjityskelpoisuus arvioidaan tapauskohtaisesti. Aikaristolla mereenläjityskelpoisen sedimentin organotinayhdisteiden summapitoisuuden ylärajaksi on korkeimman hallinto-oikeuden päätöksellä määriteltä 150 µg/kg, joka siis alittaa valtakunnallisen tason viidelläkymmenellä mikrogrammalla per kilo.

Kalan sisältämän organotinapitoisuuden suhteen ei Suomessa ole vielä mitään virallisia raja-arvoja. Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen (EFSA) epävirallinen syöntisuositus on 0,25 µg/kg/ pv, jonka mukaan 60 kg painava henkilö voi päivittäin turvallisesti syödä 15 µg organotinayhdisteitä.

Saaristomeren sedimenteissä runsaasti tinaa

Orgaanisten tinayhdisteiden haitallisuudesta huolimatta ei niiden leviämistä ole Suomen rannikkoalueella juuri tutkittu. Tinayhdisteitä on mitattu pääasiassa ruoppausalueilta selvitettyssä sedimenttien läjityskelpoisuutta. Tutkitut alueet ovat kuitenkin olleet hyvin rajallisia ja näytteitä on otettu har-



Kuva 1. Sedimenttinäytteiden ja kalanäytteiden havaintoasemat kesällä 2005. Kartan vasemmassa yläkulmassa oleva koekalalastusalue on Mynälahti, oikeassa alakulmassa oleva Parainen ja keskellä Etelä- ja Pohjois-Airisto.

vakseltaan. Ympäristöministeriö rahoitti ja Lounais-Suomen ympäristökeskus koordinoi kesällä 2005 projektin Vaarallisten tinayhdisteiden (TBT, TPT) kulkeutuminen ja biologiset vaikutukset Suomen lounaisella rannikkoalueella. Tutkimus sisälsi sedimenttinäytteiden organotinapitoisuuksien määrittämisen koko Saaristomeren alueelta, kuhan ja hauen sisältämien tinapitoisuuksien analysoinnin sekä liejusimpukoilla suoritetun altistuskoesarjan.

Saaristomereltä kerättiin 50 havaintoasemalta sedimenttinäytteet (kuva 1), joista tutkittiin pintasedimenttien (0–5

cm) sisältämät orgaaniset tinayhdisteet. Näytteet otettiin putkinoutimella (kuva 2) ja näytteistä analysoitiin organotinapitoisuuden lisäksi kuiva-ainepitoisuus ja hehikutushäviö. Hehikutushäviön analysointi on tärkeää, koska esim. sedimenttien läjityskelpoisuutta arvioitaessa organotinayhdisteiden määrä normalisoidaan hehikutushäviön avulla. Korkeimmat organotinapitoisuudet löytyivät odotetusti satamien ja korjaustelakoiden lähistöltä, Pohjois-Airistolta (kuva 1). Korkeimmillaan tinayhdisteiden normalisoitu summapitoisuus (TBT, TPT ja dibutyylitina DBT) oli



Kuva 2. Sedimenttinäytteet otettiin putkinoutimella, jolla saadaan kerralla noin metrin pituinen sedimenttinäyte. Näytteestä analysoitiin ylin 5 cm. (Kuva: Nina Holmström)

Pohjois-Airistolla yli 500 µg/kg. Lisäksi yhdeltä eteläisemmältä havaintoasemalta, Airismaan itäpuoleisesta syvänteestä, saatiin korkea organotinapitoisuus (yli 200 µg/kg). Tämä saattaa olla merkki siitä, että tinapitoiset sedimentit liikkuvat virtausten mukana päästölähteiltä kauemmas merelle. Huomioitavaa kuitenkin on, että vain viideltä näytestä saatiin organotinapitoisuudeksi alle 3 µg/kg, joka voidaan luokitella puhtaaksi. Puhtaat sedimentit löytyivät tutkimuksen uloilta havaintoasemalta sekä lahtien pohjukoista, jossa ei ole laivaliikennettä ja matka lähimpiin päästölähteisiin (satamat, korjaustelakat ja laivaväylät) on pitkä.

Kaloissa huolestuttavan korkeita organotinapitoisuuksia

Pohjois-Airistolta pyydettiin tutkimusta varten 20 kuhaa ja 10 haukea sekä etelämpää muilta Saaristomeren alueilta yhteensä 30 kuhaa ja 11 haukea (kuva 1). Kaloista otettiin analyysiä varten fileepalat, joista analysoitiin organotinapitoisuus ja kuiva-ainepitoisuus. Kalojen maksoista olisi todennäköisesti saatu korkeampia organotinapitoisuuksia

kuin fileepaloista, mutta tutkimuksessa haluttiin valita se osa kaloista, jota yleisemmin käytetään ihmisravintona.

Korkeimmat organotinayhdisteiden pitoisuudet saatiin Pohjois-Airistolta pyydetyistä kaloista. Korkeimmat keskimääräiset pitoisuudet (84 µg/kg) mitattiin Pohjois-Airiston hauista. Kuhien keskimääräinen pitoisuus Pohjois-Airistolla oli noin puolet alueen haukien pitoisuudesta (44 µg/kg). On kuitenkin huomioitava, että osassa kaloja organotinapitoisuudet olivat huomattavasti keskimääräisiä arvoja suurempia. Esimerkiksi Pohjois-Airiston hauissa korkein mitattu pitoisuus oli 202 µg/kg (vrt. sedimenttien mereenläjityskelpoi-

suuden raja-arvo 150/ 200 µg/kg). Korkein kuhissa mitattu pitoisuus oli 133 µg/kg (pyydetty Pohjois-Airistolta). Muilla alueilla kuhien keskimääräiset organotinapitoisuudet olivat 20–30 µg/kg (maksimi 57 µg/kg). Paraisilla pyydettyjen haukien keskiarvo oli 17 µg/kg (maksimi 45 µg/kg).

Mikäli kalojen keskimääräisiä tinapitoisuuksia verrataan EFSA:n syöntisuositukseen (0,25 µg/kg/ pv), voi 60 kg painoinen henkilö syödä päivittäin 340 g kuhaa tai 180 g haukea, joka on pyydetty Pohjois-Airistolta. Muualta pyydettyinä määrät ovat 590 g kuhaa tai 910 g haukea. Pienillä lapsilla määrät ovat luonnollisesti huomattavasti pienemmät.

Simpukat kestävät korkeitakin tinapitoisuuksia

Altistuskokeessa liejusimpukoita altistettiin eri TBT-pitoisuuksiin kahdeksan viikon ajan. Simpukoita elätettiin akvaarioissa, joiden pohjasedimentteihin oli lisätty TBT:aa 0–2000 µg/kg, joka vastaa Saaristomeren sedimenteistä mitattuja arvoja. Simpukoiden kuolevuutta seurattiin koko kokeen ajan, mutta tutkittaessa ns. LC₅₀-arvoa (pitoisuutta, jossa puolet koeyksilöistä kuolee) kaikki kokeen aikana kuolleet yksilöt huomioitiin. Tuloksista havaittiin, että kuolevuus oli huomattavasti korkeampi akvaariossa, jonka sedimentin TBT-pitoisuus oli 2000 µg/kg kuin muissa akvaarioissa (kuva 3). Tulosten tarkempi tarkastelu osoitti TBT:n LC₅₀-arvon olevan liejusimpukoille noin 2400 µg/kg (kuva 4). Lisäksi tuloksista oli havaittavissa, että TBT keriyi simpukoihin koko kokeen ajan ja

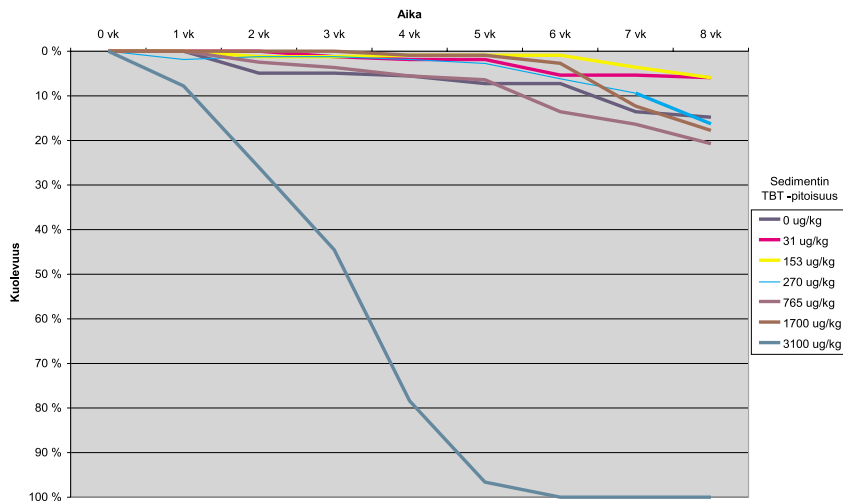
MONIPUOLISET ANALYYSIPALVELUT

Prosessiteollisuus – Ympäristötutkimus – Näytteenotto

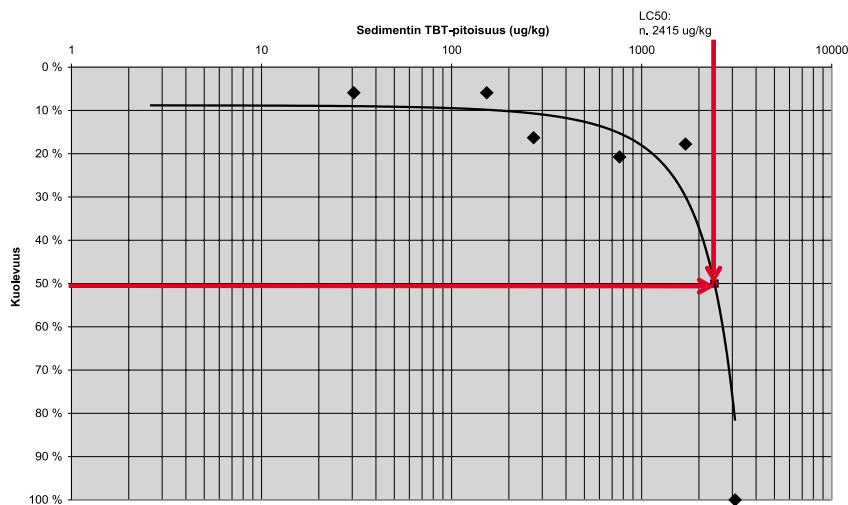
Nablabs

laboratories

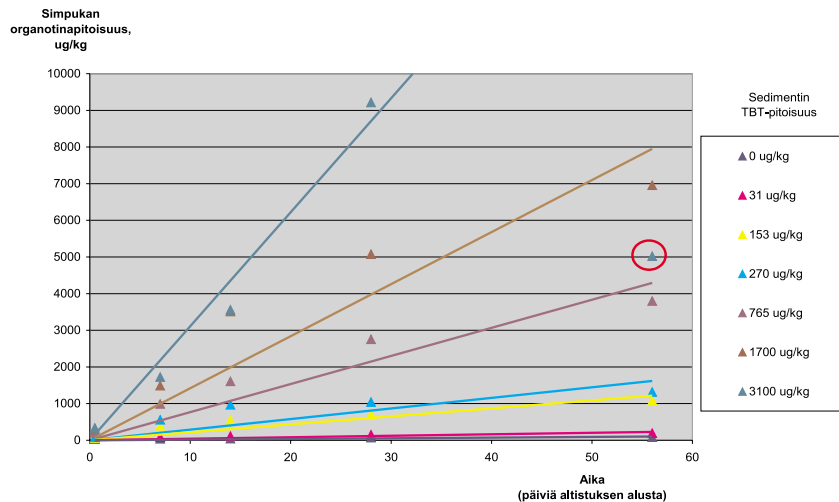
www.nablabs.fi



Kuva 3. Simpukoiden kuolevuus TBT-altistuskokeessa. 2000 µg/kg pitoisuudessa kaikki simpukat kuolivat jo ennen kokeen päättymistä.



Kuva 4. Simpukoiden kuolevuus 8 viikon jälkeen eri TBT-pitoisuuksissa. Kuvajaajan on myös laskettu LC₅₀-arvo, jossa puolet koe-eläimistä kuolee. Huomaa, että x-akseli on logaritminen.



Kuva 5. Organotinojen kertymä liejusimpukoihin (*Macoma balthica*) 8-viikon altistuskokeen aikana. Huomaa, että mitä suurempi on sedimentin TBT-pitoisuus, sitä nopeammin simpukoihin tinayhdisteitä kertyy. Ympyröity arvo on todellista pienempi näytteen korkean hiekkapitoisuuden vuoksi.

kertyminen oli sitä nopeampaa, mitä suurempi sedimentin TBT-pitoisuus oli (kuva 5). Akvaariossa, jossa sedimentin TBT-pitoisuus oli 2000 µg/kg, kahdeksan viikon jälkeen simpukoiden keskimääräinen TBT-pitoisuus oli yli 9000 µg/kg (vrt. jälleen sedimenttien läjityskelpoisuuden raja-arvoihin).

Tulosten perusteella voidaan sanoa, että liejusimpukat kestävät korkeitakin TBT-pitoisuuksia, kuolevuuden kuitenkin nopeasti kasvaessa 1000 µg/kg tason jälkeen. Simpukoiden korkeahko TBT:n sietokyky saattaa kuulostaa hyvältä tulokselta, mutta asiaa tarkemmin pohdittaessa korkea sietokyky on ravintoketjuvaikutuksen kannalta huono asia. Mikäli simpukat sietävät korkeita TBT-pitoisuuksia ja kerryttävät tinaa itseensä, niitä syövät eläimet saavat niin ikään suuria annoksia. Liejusimpukoi- ta syövät mm. kampelat sekä monet muut pohjakalat ja mahdollisesti jotkin linnut (esim. haahka). Luultavasti samankaltaista (mutta vielä tuntematonta) reittiä pitkin myös kuhat saavat itseensä tinayhdisteitä. Monen ravintoketjun huipulla komeilee ihminen, joten ihmisiinkin organotinayhdisteitä lopulta kulkeutuu.

Lisätutkimus tarpeen

Vuonna 2005 loppuunviety projekti antoi tärkeitä tuloksia orgaanisten tinayhdisteiden levinneisyydestä Saaristomerellä sekä niiden vaikutuksista eliöihin, mutta projektista ponnahti esille myös uusia kysymyksiä organotinojen vaikutuksista. Lisätutkimus onkin tarpeen, jotta saataisiin parempi käsitys eri organotinayhdisteiden vaikutuksista Suomen vesialueen eliöstöön. Varsinkin TPT:n ja tinayhdisteiden hajoamistuotteiden haitallisuus verrattuna TBT:aan on vielä maailmanlaajuisestikin epäselvä. Lisäksi organotinayhdisteiden kulkeutuminen ravintoketjuissa trofiatasolta toiselle on yhä vain arvailujen varassa. Oman osuutensa lisäselvityksiin tuo Lounais-Suomen ympäristökeskus koordinoidessaan ympäristöministeriön rahoituksella kesällä 2006 jatkoa edellisen vuoden projektille, paneutuen TPT:n haittojen arvioimiseen liejusimpukoilla suoritettavien altistuskokeiden avulla.