

# Myrkyt ja vierasaineet kaloissa

- mitkä ovat kaivosteollisuuden riskit

Pekka J. Vuorinen  
Luke

# Terminologiaa – haitalliset aineet kalaan

- **biokonsentroitumalla**  
kertyvät vedestä kalan kudoksiin (pääosin kidusten kautta),  
bioconcentration factor BCF
  - monet vesiliukoiset aineet ja vähäisessä määrin rasvaliukoiset aineet
- **bioakkumuloitumalla**  
kertyvät ravinnon kautta  
bioaccumulation factor BAF
- **biomagnifikaatiolla**  
rikastuvat ravinnon kautta eli vähintään kolmen trofiatason yli,
  - jotkut vesiliukoiset yhdisteet (mm. Hg, Cd) ja rasvaliukoiset pysyvät yhdisteet
- mätimuniin / alkioihin haitalliset aineet voivat siirtyä emolta

# Kaivosjätevedet ...

- Kaivosjätevedet voivat sisältää metalleja, apuaineita, suoloja ja olla happamuudeltaan poikkeavia – usein happamia
- Kokemusten mukaan kaivosjätevesien lopullinen koostumus selviää vasta toiminnan käynnistyttyä
- Happamat kaivosjätevedet voivat liuottaa maaperästä metalleja – sellaisiakin, joita jätevesissä ei alun perin ollut
- Happamissa kaivosvesissä metallit ovat liukoisessa eli eliöille haitallisimmassa muodossaan – ionimuoto
- Monien kalalajien lisääntyminen häiriintyy jo pH:ssa 5,75 ja äkilliset happamuuden muutokset voivat olla jopa tappavia

## ...kaivosjätevedet

- Alkuaineet, kuten metallit, eivät häviä minnekään, mutta voivat saostua sedimentteihin
- Osoittautunut, että tehokkaimmin jätevesien metallipitoisuudet vähenevät kosteikkojen läpi virratessaan (kerasaostuvat raudan mukana)
- Läjitysalueiden sivukivi ja rikastushiekka vähitellen rapautuvat, vaikka ne peitettäisiinkin, ja metalleja kulkeutuu vesistöihin
- Kaivosjätevedet voivat lisätä purkuvesistöjen veden suolaisuutta – makean veden eliöiden suolaisuuden sieto on huono ja lieväkin suolaisuuden suureneminen aiheuttaa kaloille stressiä ja sen seurauksena kasvun heikkenemistä ja lisääntymisen häiriintymistä; plankton- ja pohjaeläinyhteisötkin kärsivät suolaisuudesta

# Metallit – kaikki ovat myrkyllisiä, mutta...

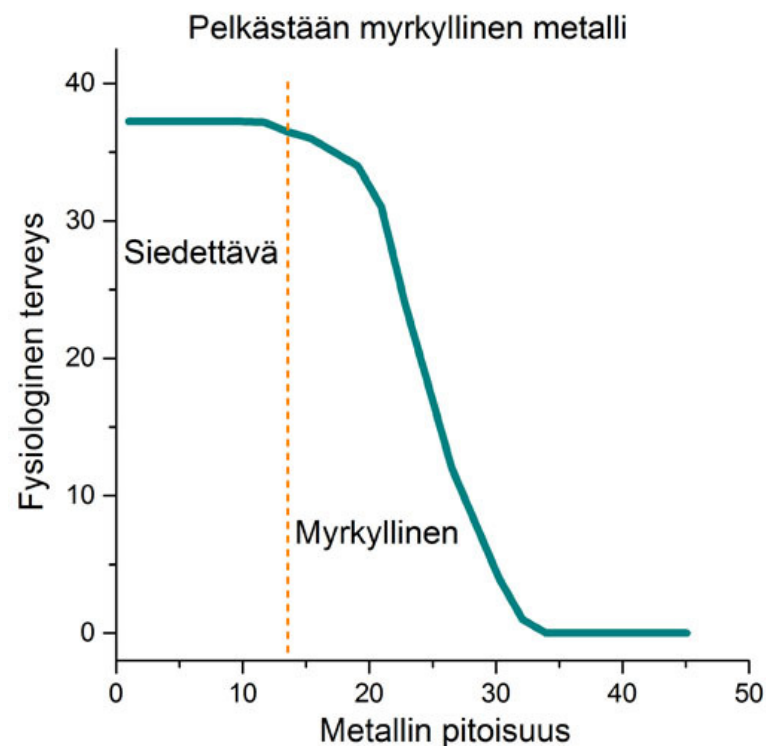
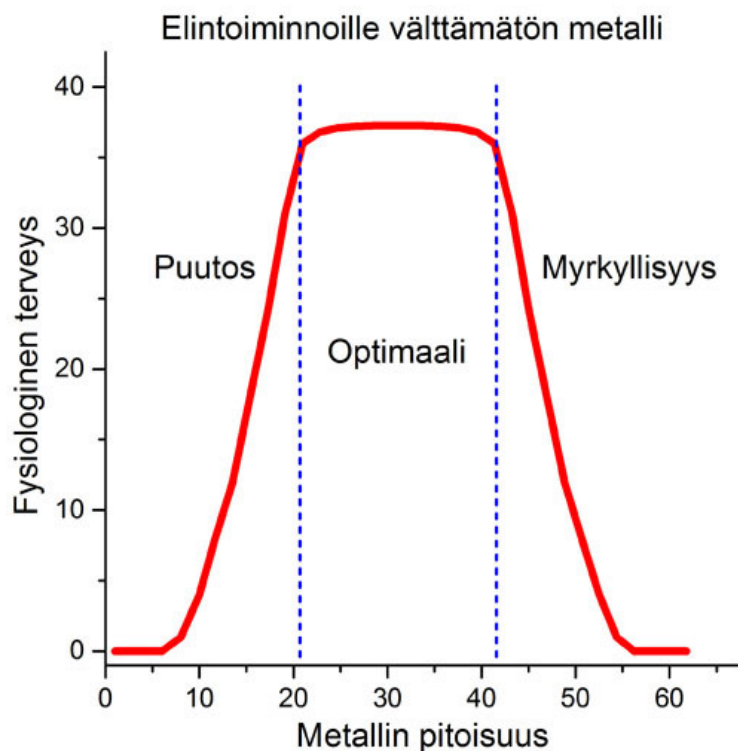
monilla metalleilla on rooli elintoiminnoissa

- Elintoiminnoille välttämättömät
  - Rauta (Fe)
  - Sinkki (Zn)
  - Kupari (Cu)
  - Koboltti (Co)
  - Seleenin (Se)
  - Kromi (Cr)
  - Nikkeli (Ni)
  - Molybdeeni (Mo)
- Pelkästään myrkylliset
  - Elohopea (Hg)
  - Hopea (Ag)
  - Alumiini (Al)
  - Kadmium (Cd)
  - Lyijy (Pb)
  - Arseeni (As)
  - Strontium (Sr)
  - Uraani (Ur)

## Välttämätön vs. myrkyllinen metalli

Elintoiminnoille **välttämättömän metallin** pienissä pitoisuuksissa kalan fysiologinen terveys kärsii puutoksesta ja optimaalista suuremmissa pitoisuuksissa ilmenee myrkkyyvaikutuksia.

**Myrkyllistä metallia** kala voi sietää tiettyyn pitoisuuteen asti ennen kuin myrkkyyvaikutuksia alkaa ilmetä.



## Vertailu: ihmis- / kalaterveys (US EPA:n kriteerit)

Metalli	Juomavesi, µg/l	Kalalle myrkyllinen, µg/l	Suhde
Cu	1300	1.45	897
Cd	5	0.16	31
Pb	50	1.2	42
Hg	6	0.77	8
Ni	610	29	21
Se	170	5	34
Zn	7400	65.7	113
Ag	50	0.12	417

Juomavedelle sallitut suurimmat pitoisuudet ovat 8–897-kertaiset niihin pitoisuuksiin nähden, jotka ovat kaloille myrkyllisiä. Kalat jo kuolisivat joidenkin aineiden pitoisuuksissa, jotka ovat ihmiselle turvallisia. Kidus on huomattavasti herkempi metallien vaikutuksille kuin ruuansulatuskanavan epiteeli.

## Metallien akuutisti tappava myrkyllisyys

Metalli	96 h LC50 -arvo, mg/l
Kadmium (Cd)	0,007 – 23
Kupari (Cu)	0,06 – 1,3
Elohopea (Hg)	0,02 – 0,9
Sinkki (Zn)	0,55 – 4,6
Lyijy (Pb)	1,2 – 542
Kromi (Cr)	11,2 – 12
Nikkeli (Ni)	25 – 32

Suuren vaihtelun syytä: testit tehty eri kalalajeilla, käytetty eri kemikaalia, testiveden laadussa ja pH:ssa eroja, perustuu vain muutamaun tutkimukseen, testiteknikan erot – staattinen, semistaattinen, läpivirtaus



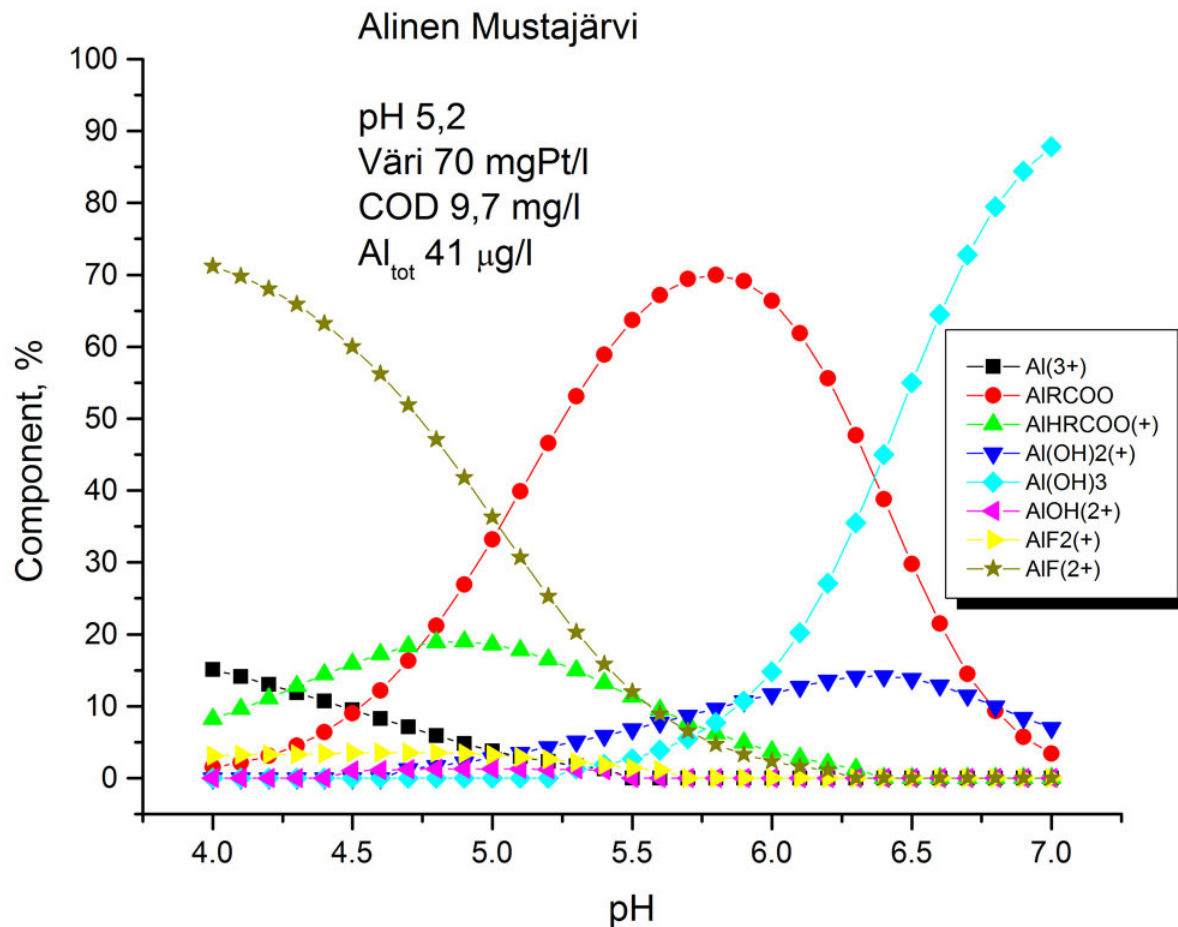
# Haitallisten aineiden vaikutukset – huomioitavaa ...

- Veden laatu
  - Kovuus (lähinnä Ca-pitoisuus), usein suojaava vaikutus
  - Happamuus, useimmiten lisää myrkyllisyyttä
  - Elektrolyyttien ja orgaanisen aineen suurentunut pitoisuus, usein suojaava vaikutus
  - Lämpötila, lisää tai lieventää myrkyllisyyttä, kylmä hidastaa toipumista
- Eliölaji / kehitysvaihe / sukupuoli, suuriakin eroja myrkyllisyydessä; **vastakuoriutunut kalanpoikanen on herkin kehitysvaiheista**
- Vuodenaika, kytkeytyy lisääntymiskiertoon ja veden lämpötilaan

## ... Haitallisten aineiden vaikutukset – huomioitavaa

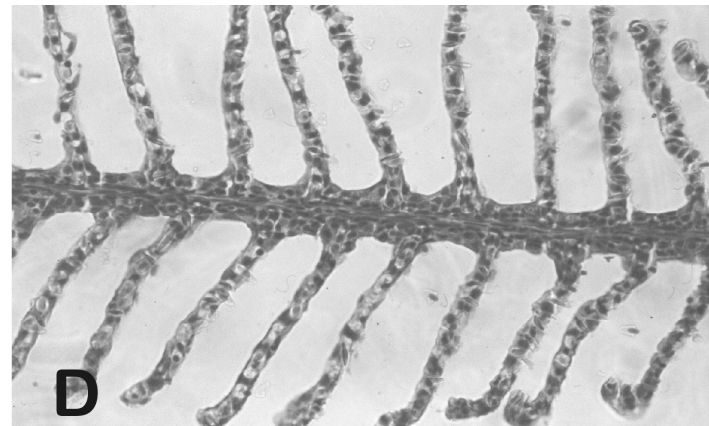
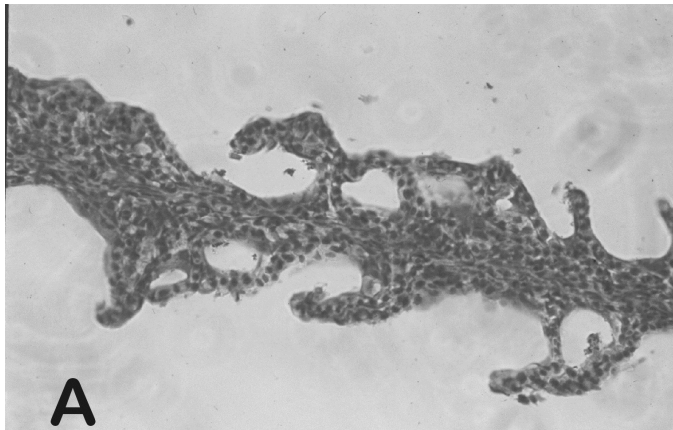
- Metallien myrkyllisyys, kun vedessä on ainakin kahta metallia, voi olla
  - **Additiivista** – vaikutukset summautuvat eli  $1 + 1 = 2$
  - **Synergististä** – potentoivaa eli vaikutukset tehostuvat,  $1 + 1 = 3$
  - **Antagonistista** – toisen vaikutus estää / lieventää toista eli  $1 + 2 = 2$

Metallin spesiaatioon, missä muodossa se vedessä esiintyy, ja myrkyllisyyteen vaikuttaa veden laatu  
 Esimerkkinä alumiini (Al) järvivedessä, spesiaatioon vaikuttaa paitsi metallin myös veden muiden aineiden pitoisuudet (MINEQL+-malli)



# Veden humushapot jopa estävät metalleja vaurioittamasta kalan kiduksia

– humushapot kelatoivat metallin



A. Harjuksen kidusta, altistettu 6 d Fe 1 mg l<sup>-1</sup> + Al 100 µg l<sup>-1</sup> pH:ssa 5,5

D. Sama altistus kuin A-kuvassa, mutta vedessä lisäksi humushappoja 15 mg l<sup>-1</sup>

Kuvan A kaltaisista vaurioistakin kidus voi toipua, jos metallialtistus poistuu.

# Metallien myrkkyvaikutuksia

- Alkionkehityksessä
  - epämuodostumat: selkäranka, silmät, evät
  - kehityksen viivästyminen
  - kuoriutumisen viivästyminen tai estyminen (voi johtua myös epänormaalista alkionkehityksestä)
  - kuolleisuus
- Poikasilla
  - alkiovaiheen epämuodostumat, jos pystynyt kuoriutumaan
  - hidastunut kehitys
  - kuolleisuus
- Aikuisilla
  - erilaisia myrkkyvaikutuksia ja kudonvaurioita
  - kasvun hidastumista
  - käyttäytymishäiriöitä (vaellus, saalistus, kutu, reviiri)
  - sukusolujen kehityshäiriöitä
  - kuolleisuus

## Metallien vaikutus kalojen lisääntymiseen

Aine	Pit., µg/l Aika, T°C	Laji	Vaikutus	Ref.
<b>Cu</b>	4 – 500 120 d, 5,7	taimen (alkio- poikanen)	> 111 µg/l alkiot kuolivat	7
	4 – 500 35 d, 15,6	hauki (alkio- poikanen)	500 µg/l alkiot kuolivat	7
	8 – 100 180 d, 20-25	rasvapää- mutu (aikuinen)	emojen altistus ei vaikuttanut alkioihin tai poikasiin, isoimmat pitoisuudet vähensivät mätimäärää	6
<b>Hg</b>	0,03 – 2,9 2,5 sukupolv.	puronieriä (aik.-alkio- poikanen)	2,9 µg/l: kuoll. 88% 39 viikos- sa, 0,9 µg/l: 2. sukupolv. kaloilla epämuod. ja 100% kuoll	18
	30 – 100	hammas- karppi (alkio)	suurimmalla osalla poikasista kykloopia	19

## Metallien vaikutus kalojen lisääntymiseen

Aine	Pit., µg/l Aika, T°C	Laji	Vaikutus	Ref.
<b>Cr</b>	350 – 1560 660 d	puronieriä (aik.-poikanen)	350 µg/l: kuoriutuneet poikaset pienempiä, >350 µg/l kuolleisuus 100%	22
	100 – 1500 240 d	kirjolohi (poikanen)	340 µg/l: ruskuaisen abs. hidastui ja >340 µg/l kaikki kuolivat 3 kk:ssa	22
<b>Cd</b>	37 – 3000 330 d, 16-26	<i>L. macrochirus</i> (aik.-poikanen)	poikasten epämuodostumien määrä suureni pitois. mukaan	24
	0,5 – 6,3 2,5 sukupolv.	puronieriä (aik.-alkio- poikanen)	>3,4 µg/l 100% kuoll. ennen sukukypsyyttä, 3,4 µg/l: kuoriutuneet poikaset pieniä	26
<b>Pb</b>	33 – 472 2,5 sukupolv.	puronieriä (aik.-alkio- poikanen)	>119 µg/l: 2. Sukupolven kaikilla kaloilla oli selkärangan skolioosi, 119 µg/l: kuoriutuneet poikaset pienempiä	29

## Hannukaisen kaivoksen päästöt

- Pumppausteho Muonionjokeen keskimäärin 1000 m<sup>3</sup>/h ja maksimissaan 4000 m<sup>3</sup>/h

Jätevesissä on ilmoitettu olevan:

	Arvioitu päästö, mg/l	Tonnia/vuosi
pH	6,3	
Ni	0,083	0,7
Cu	0,2	1,8
Sulfaatti	483	4297
Kokonais-N	32,4	288

Apukemikaalit (mm. ksantaatti)

- Lisäksi purkuvesissä voi olla ainakin: Al, Cd, Co, Pb, Zn, V ja Cr



## Loppupäätelmiä

- Muistettava – malmista vapautettu metalli pääsee kiertoon eikä se häviä enää mihinkään, voi sedimentoitua
- Erittäin pienetkin pitoisuudet myrkyllisiä metalleja voivat vaikuttaa
  - Kalan hajuastiin ja häiritä ravinnonottoa tai lisääntymistä
  - Aiheuttaa kudoksissa peroksidaatiota, josta seuraa yleinen elintoimintojen heikkeneminen, tavallaan ennenaikainen vanheneminen
  - Immuunivasteeseen
- Vastakuoriutuneet poikaset ovat erityisen herkkiä
- Muistettava päästöjen kasautuvat vaikutukset: vaikka päästössä aineen pitoisuus olisi ”turvallinen”, voi päästö silti lopulta olla haitallinen/vaarallinen, esimerkiksi sulfaatin kertyminen syvänteisiin
- Enimmäispitoisuudet annettu ja mallinnuksetkin tehdään yksittäisille aineille, mukana kuitenkin aina monia aineita, yhteisvaikutuksia ei arvioida ja niitä tunnetaankin huonosti

Kiitos!

