PFOS:n ja HBCD:n haitallisuus kirjolohen alkioille

Heli Lassila
Heli.Lassila@ramboll.fi

MUTKU-päivät 23.3.2023

Tutkimuksen taustaa

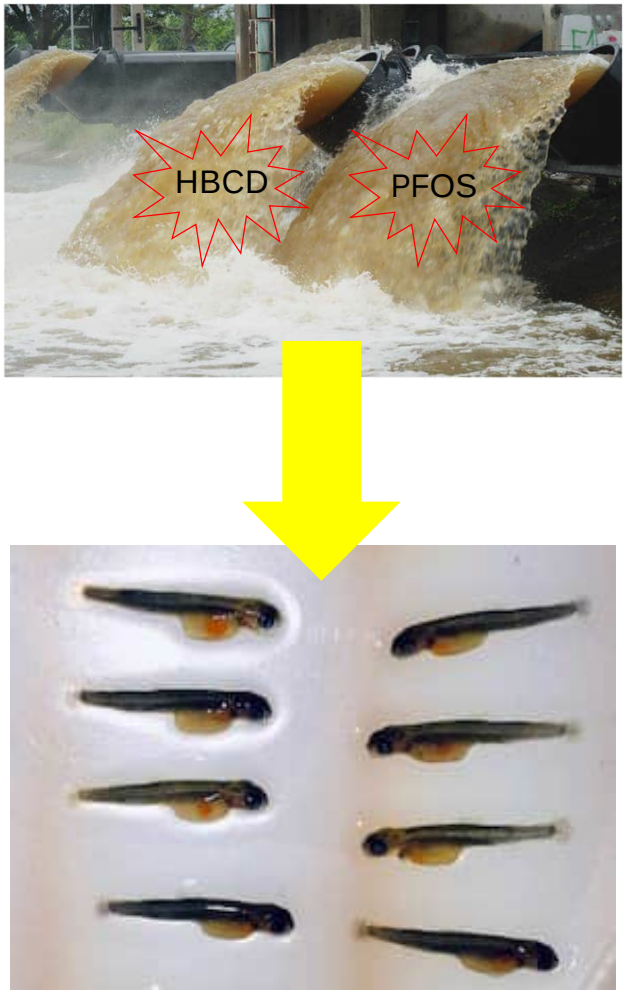
1. Vieno 2014 raportti *Haitalliset aineet jätevedenpuhdistamoilla:*

- Jätevedet Suomessa sisältävät prioriteettiaineita, jotka voivat aiheuttaa haittaa eliöille vesiympäristössä, PFOS ja HBCD mukaan lukien.

2. Ympäristöministeriö ja Sosiaali- ja terveysministeriön suositus tehdä lisätutkimuksia hormonihäiritsijöillä sekä kemikaalien yhteisvaikutuksista.

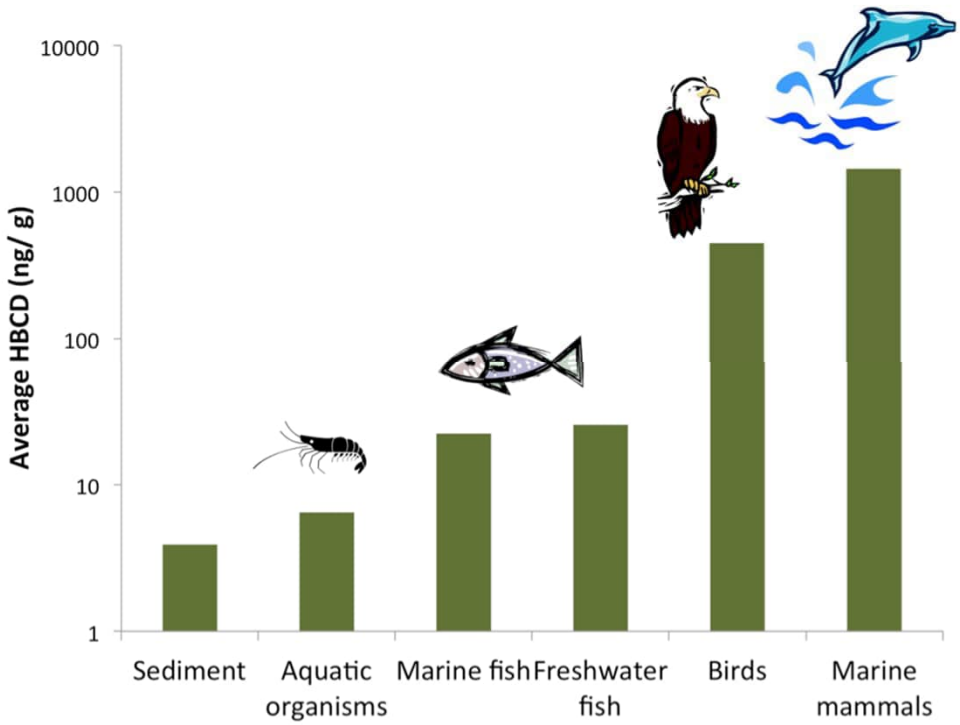
3. Ympäristöhallinnon kansallisen kemikaaliohjelman 2006-2020 tavoite, etteivät kemikaalit aiheuta Suomessa merkittävää terveys- ja ympäristöhaittaa vuonna 2020.

(https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/kemikaalien_ymparistoriskit)



HBCD

- Pitkä puoliintumisaika ja alhainen vesiliukoisuus (Kow = 5,62)
- Bioakkumuloituva ja biokertyvä:
  - Äidinmaidossa, rasvakudoksessa ja veressä
  - Espanjassa 2006 -2007 HBCD:tä todettiin 30:ssa 33:sta äidinmaitonäytteessä 3-188 ng/g rasvaa (*Eljarrat et al. 2009*)
- Synteettinen HBCD sisältää kolme stereoisomeerä: γ-, β- ja α-HBCD.
  - γ-isomeeriä 80-95 %
  - Myrkyllisyys kaloille γ > β > α
- Ihmisterveyteen linkitetty:
  - Rytmihäiriöt, sydämen epämuodostumat
  - Maksavauriot, rasvamaksa
  - Insuliiniresistenssi
  - Oppimishäiriöt, muistiongelmat
  - Painonmenetys jne.



(Christen et al. 2010)

HBCD toksisuus

BCF kaloihin 13 085

Hormoni-häiritsijä

Christen et al. 2010

Erittäin haitallinen vesikirpulle (*Daphnia magna*) 28d-NOEC 3.1 µg/l

Drottar & Krueger 1998

Lisääntymis- ja kehityshäiriöt, neurologiset vaikutukset

Eriksson et al. 2006

Sytotoksinen itämeren simpukalle (*Macoma balthica*)

Smolarz & Berger 2009

Happiradikaalien muodostuminen

Kuoriutumisen viivästyminen

Kasvun inhibitio

Kuolleisuus

Sykkeen aleneminen

Epämuodostumat

Du et al. 2012

PFOS toksisuus

BCF kaloihin 1000-4000

Selkärankaiset:

- Hormoni-häiritsijä
- Lipidi-metabolia
- Karsinogeeninen

(USEPA 2014)

Selkärangattomat:

- Genotoksinen nilviäisille

(Liu et al. 2012)

- Metamorfoosi ja kuolleisuus pienillä pitoisuuksilla makeanveden simpukoilla

(Hazelton et al. 2012)

Vaikutusmekanismi:

- Vaikuttaa kilpirauhasen toimintaan ja solujen erilaistumiseen
- Häiritsee solumembraanien toimintaa
- Inhiboi ATP-synteesiä

(Ping et al. 2011)
(Mariussen 2012)

Tutkimuksen tavoite & menetelmät

Modifioida toksisuustestejä borealisille lajeille

Tehostettu jätevesien riskinarviointi Suomessa

Piippolimakotilon lisääntymistesti

In-vitro sytotoksisuus: vasteena solukuolema

Kirjolohen alkiotesti:

OECD 210 standard: OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Fish Early-life Stage Toxicity Test

Aine	Vesiliu-koisuus 25 °C µg/l	Puoliin-tumis-aika vedessä	log Kow	AA-EQS µg/l	MAC-EQS µg/l	Min µg/l	Max µg/l	Keski-arvo µg/l	Mediaani µg/l	n	n > mr	n > AA EQS	n > MAC EQS
HBCD tekn.	65,6	66-101 vrk	5,62	0,0008-0,0016	0,05-0,5	<0,0001	0,014	0,0015	0,0003	11	8	2	-
α- HBCD	48,8	113 vrk				<0,0001	0,01	0,001	0,0002	11	8	-	-
β- HBCD	14,7	68 vrk				<0,0001	0,0001	0,0002	<0,0001	11	3	-	-
γ- HBCD	2,1	140 vrk				<0,0001	0,002	0,0003	0,0003	11	6	-	-
PFOS	370000-570000	41 vuotta	-	0,00013-0,00065	7,2-36	<0,005	0,09	0,03	0,05	12	6	5	-

(Vieno 2014)

EQS-arvon ylityksien lukumäärä/mittausten määrä ja laimennuskertoimet pitoisuuksien saattamiseksi alle alimman EQS-arvon:

- HBCD n= 2/11 (laimennoskerroin EQS:n saavuttamiseksi 1 – 17,5)
- PFOS n= 6/12 (laimennoskerroin EQS:n saavuttamiseksi 14 – 89)

Kalakokeen toteutus:

Mitatut vasteet:

- Kuolleisuus
- Epämuodstumat
- Verenpurkaumat
- Ruskuaispussin koko
- Kalan pituus ja paino

- ❖HBCD: 0,014; 0,14; 1,4 ja 14 µg/l
- ❖PFOS: 0,058; 0,58; 5,8 ja 58 µg/l
- ❖Dimetylsulfoksidi (DMSO) 10 µg/l liuotinkontrollina

Todetuista maksimipitoisuuksista ->
MAC-EQS-arvoihin ja vähän yli

OECD 210 standard: OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Fish Early-life Stage Toxicity Test

Tulokset:

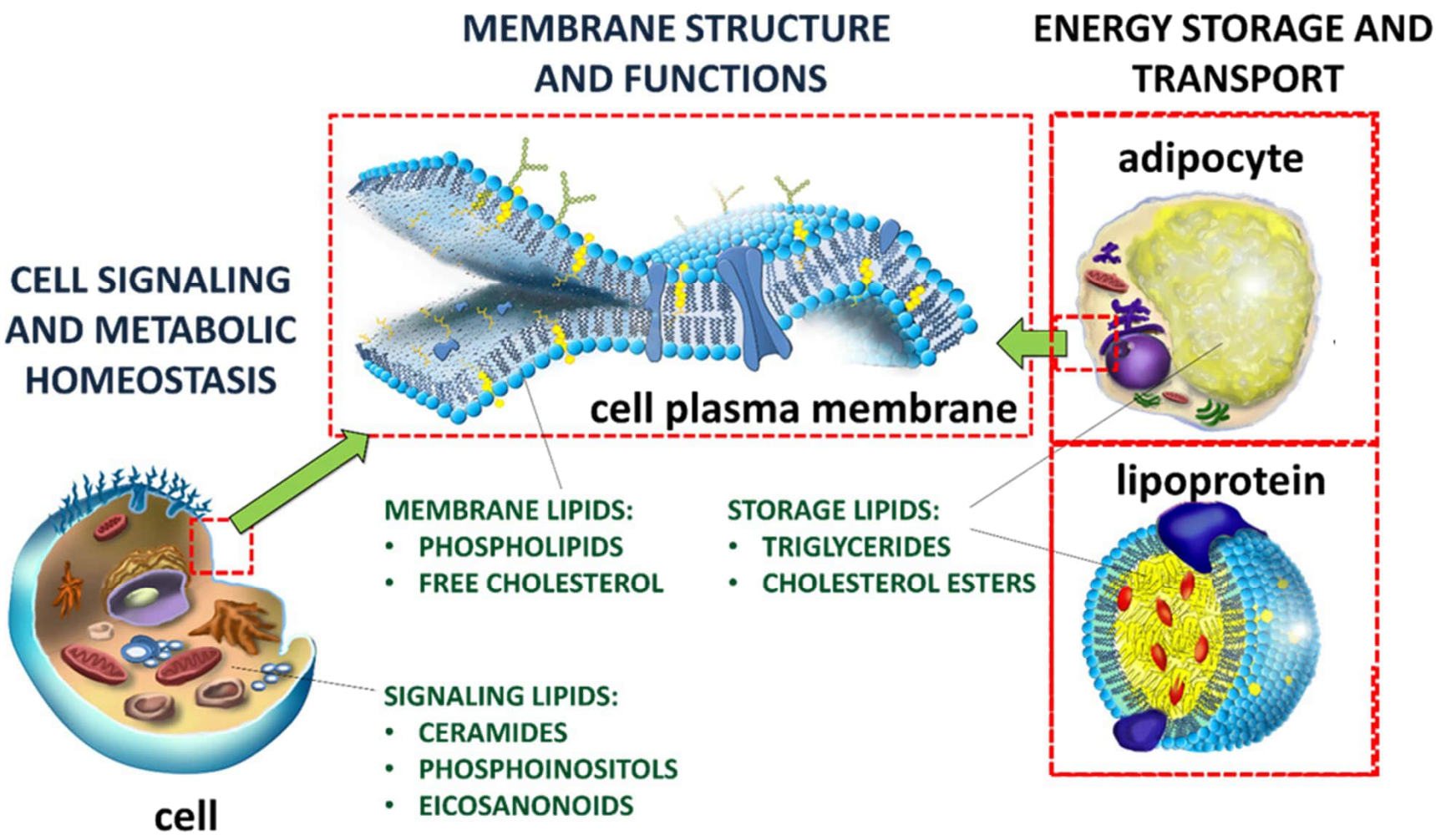
- HBCD ja PFOS vaikuttivat ruskuaispussin kokoon:
  - HBCD suurensi ruskuaisen kokoa verrattuna kontrolliin
  - PFOS pienensi ruskuaisen kokoa verrattuna kontrolliin
  - Muutokset eivät olleet tilastollisesti merkitseviä
- Kuolleisuus ja epämuodostumat <4% CTRL, HBCD ja PFOS-altistuksissa
- HBCD pienensi kalojen painoa.
- PFOS 5,8 ja 58 µg/l merkitsevästi pidempiä kuin kontrollissa

Lipidomiikka:

Örebron yliopisto, prof. Tuulia Hyötyläinen

- HBCD
  - Aminohappojen ja fosfolipidien aineenvaihdunta
- PFOS
  - Inhiboi lipoproteiinien eritystä ja toimintaa
  - Vaikuttaa lipidimetabolian geeniekspressioon
- Epätasapaino lipidisolujen aineenvaihdunnassa
  - Diabetes
  - Syöpä
  - Neurologiset sairaudet

Lipidien merkitys:

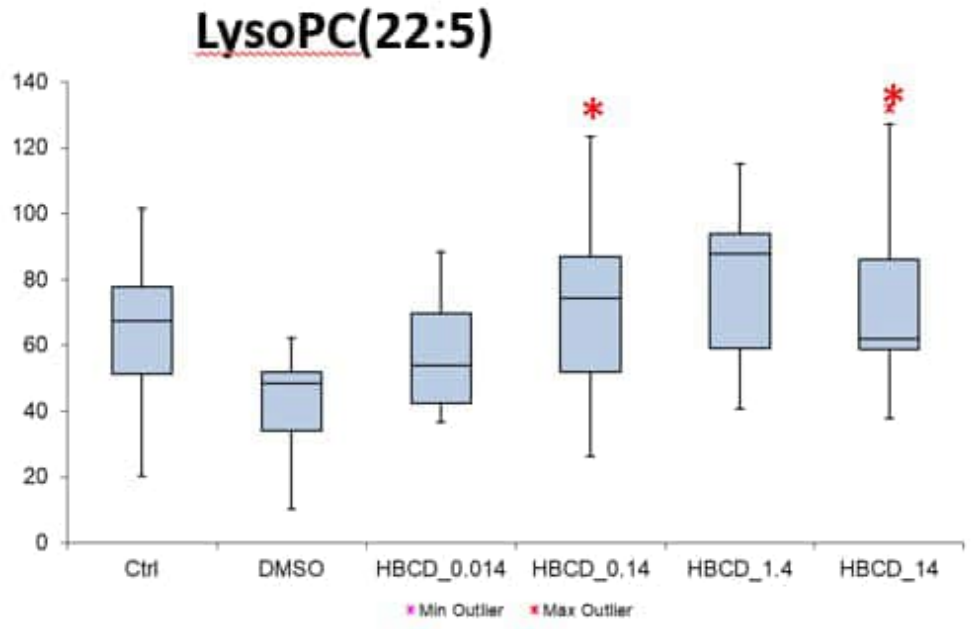


HBCD

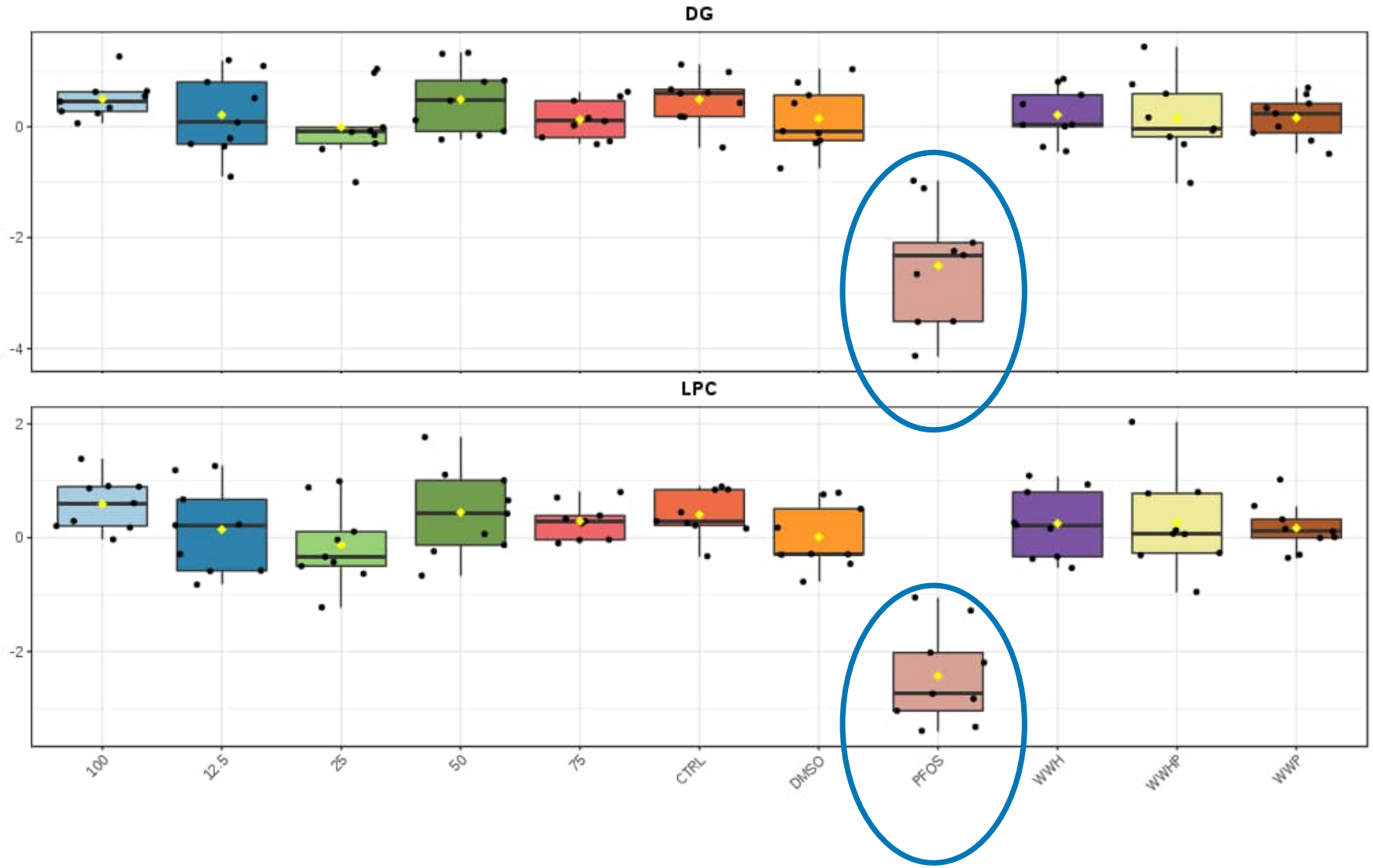
- Lipidien muutos korreloi HBCD-konsentraation kanssa sekä kokonaislipideillä että monilla yksittäisillä lipideillä.

- Pitoisuuden kasvaessa lipidien kokonaismäärä ja erityisesti triglyseridien määrä lisääntyy.

- Korkeimmalla pitoisuudella suunta kuitenkin vaikuttaisi tasoittuvan tai jopa muuttavan suuntaa.

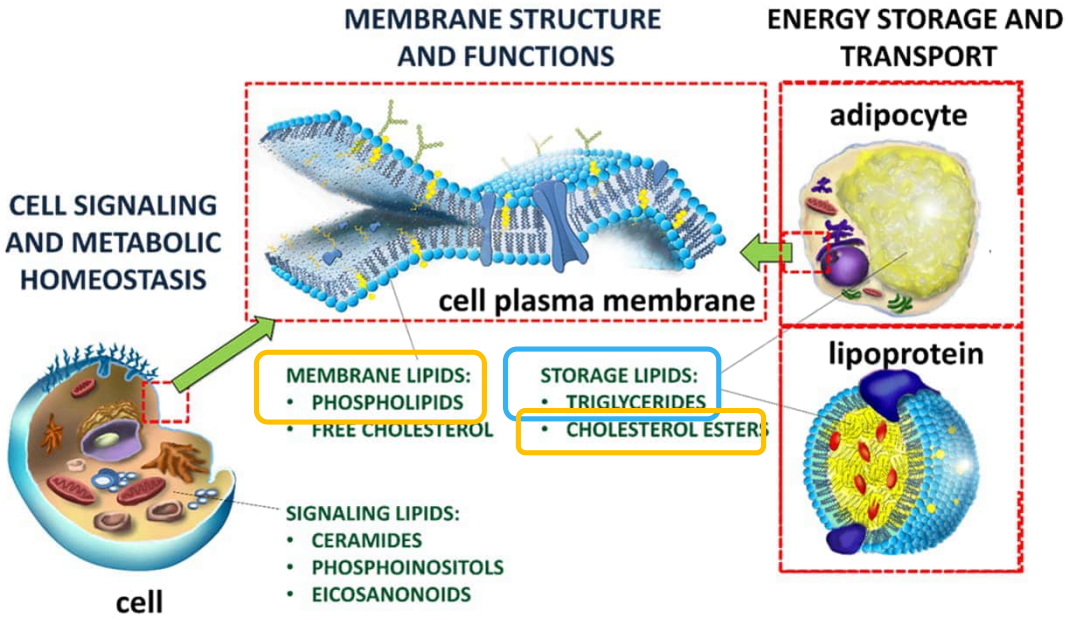


PFOS



Tulokset:

- Molemmat yhdisteet aiheuttavat muutoksia lipideissä.
- HBCD altistus nostaa lipidien kokonaismäärää ja erityisesti triglyseridien määrää.
- Lipidien muutos korreloi HBCD-konsentraation kanssa kokonaislipideillä sekä monilla yksittäisillä lipideillä.



- PFOS-kalojen profiilit ovat hyvin erilaisia kuin muut, paljon merkittäviä muutoksia, suuri osa lipideistä, erityisesti fosfolipidit ovat selvästi laskeneet. Vaikutuksia myös kolesteroliestereihin.

YHTEENVETO

EI VAIKUTUSTA

- Sytotoksisuus
- Kuolleisuus
- Ruskuaispussin epämuodostumat
- Verenpurkaumat
- Jätevesi ilman HBCD:n tai PFOS:n lisäystä ei vaikuttanut lipideihin

VAIKUTUS EI OLE TILASTOLLISESTI MERKITTÄVÄ

- HBCD ruskuaisen koko ↑
- PFOS ruskuaisen koko ↓

TILASTOLLISESTI MERKITTÄVÄ VAIKUTUS

- HBCD: paino ↓
- PFOS: pituuskasvu ↑
- HBCD: Kokonaislipidit, triglyseridit ↑
- Fosfolipideissä suurimmassa pitoisuudessa metaboliassa tapahtuu muutos HBCD-altistuksessa
- PFOS: Kolesteroliesterit, triglyseridit ja fosfolipidit ↓

Tilannekatsaus jätevesien HBCD ja PFOS pitoisuuksiin: 18 puhdistamoa (Vieno 2021)

HBCD

- Lähtevässä jätevedessä <mr
- Tulokuorma (2013) 5,6 kg/v -> vesistökuorma 0,7 kg
- Tulokuorma (2020) 1,1 kg -> vesistökuorma <mr
- Reduktio 75-98 %

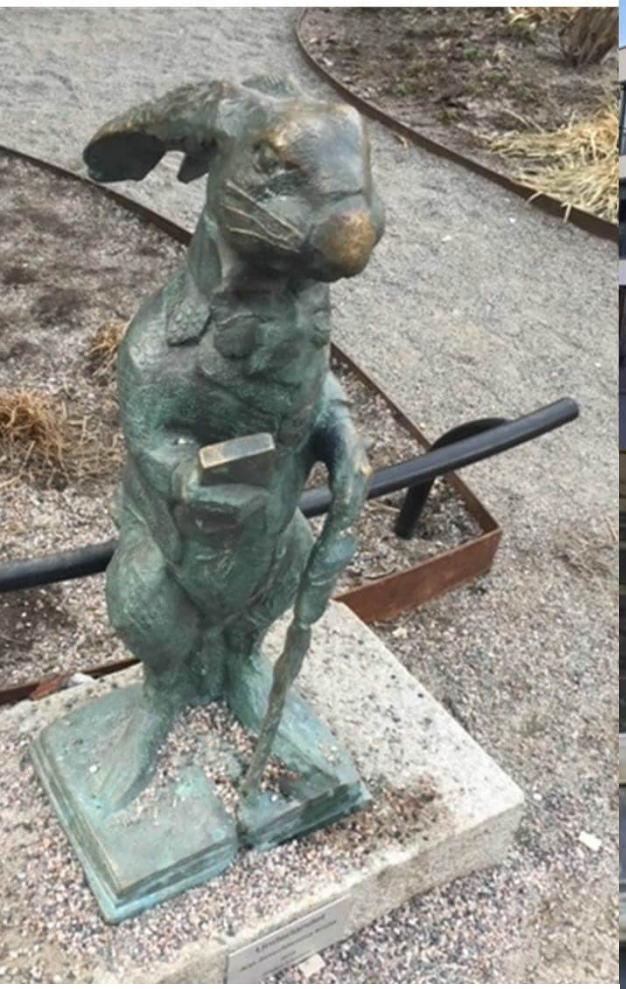
PFOS

- Lähtevässä jätevedessä <mr
- Tulokuorma 11 kg/v (2013) -> vesistökuorma 12 kg
- Tulokuorma (2020) 0,95 kg - > vesistökuorma 3 kg

Tutkimusryhmä ja yhteistyökumppanit:

- Rahoittaja: Maj ja Tor Nesslingin säätiö, 2-vuotinen post doc apuraha (2016-2018)
- SYKE, JY, Örebron yliopisto
- Tutkimusryhmä: Matti Leppänen (SYKE), Markus Sillanpää (SYKE), Jussi Kukkonen (JY), Pia Välitalo (AALTO YO), Päivi Meriläinen (THL)
- Analyysit: SYKE, Örebron yliopisto

KIITOS!



?

Heli.Lassila@ramboll.fi