

**Pro gradu -tutkielma**

**Turvallinen ja terveellinen kalanmaksa: viljellyn ja  
luonnonvaraisen siian (*Coregonus lavaretus*) sekä  
kirjolohen (*Oncorhynchus mykiss*) maksan  
ravitsemuksellinen sisältö**

**Tuula Väänänen**



**Jyväskylän yliopisto**

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Akvaattiset tieteet

17.5.2019

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta  
Bio- ja ympäristötieteiden laitos  
Akvaattiset tieteet

Väänänen T.: Turvallinen ja terveellinen kalanmaksa: viljellyn ja luonnonvaraisen siian (*Coregonus lavaretus*) sekä kirjolohen (*Oncorhynchus mykiss*) maksan ravitsemuksellinen sisältö  
Pro gradu -tutkielma: 43 s., 6 liitettä (6 s.)  
Työn ohjaajat: Prof. Juha Karjalainen, Dos. Sami Taipale  
Tarkastajat: Dos. Timo Marjomäki, prof. Juha Karjalainen  
Toukokuu 2019

---

Hakusanat: biokemiallinen koostumus, rasvahapot, ravintoaineet, ravitsemussuositukset, vierasaineet

Vuonna 2017 Suomessa kasvatettiin kirjolohta (*Oncorhynchus mykiss*) ja siikaa (*Coregonus lavaretus*) ruokakalaksi yhteensä 14,4 miljoonaa kiloa. Vaikka kalanmaksaöljy on ollut perinteinen suomalaisten D-vitamiinin ja pitkäketjuisten  $\omega$ -3-rasvahappojen lähde, kalanmaksaa ravintona käytetään Suomessa vähän ja kalanviljelyn sivuvirroista hyödynnetään pääasiassa vain mäti. Kalanmaksan talteenotto ja käyttö ravintona olisi perusteltua esimerkiksi kestävä kehityksen näkökulmasta. Sosiaali- ja terveysministeriön ylläpitämässä Fineli-tietokannassa ei ole tietoa kalanmaksan ravitsemuksellisesta sisällöstä. Suomessa kalanlihan vierasainepitoisuuksia seurataan säännöllisesti, mutta maksan osalta seuranta ei ole systemaattista. Tässä pro gradu -tutkielmassa tarkastelin kalanmaksan ravitsemuksellista sisältöä elintarvikkeen terveellisyys- ja turvallisuusnäkökulmista. Työssä selvitettiin kalanmaksan rasvahappokoostumus, energiasisältö, rasvan, proteiinin ja hiilihydraattien määrät sekä vierasainepitoisuudet (kadmium, lyijy, elohopea sekä PCB-indikaattoriyhdisteet). Tutkimuskohteina olivat viljelty siika ja kirjolohi merialueen (Itämeri) verkkokassiviljelystä sekä sisämaan kiertovesi- ja läpivirtauslaitoksilta. Viljeltyjen kalojen lisäksi pyydettiin luonnonvaraisia siikoja Kymijoen vesistöön kuuluvista Päijänteestä ja Konnevedestä. Tutkittujen muuttujien ja nykyisten elintarvikesuositusten mukaan kalanmaksa on turvallinen ja terveellinen raaka-aine. Ainostaan maksan suurkuluttajalle riskiksi voisi muodostua luonnon siianmaksan kadmiumpitoisuus, joka ylittää kalanlihalle määritellyn pitoisuusraja-arvon.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Mathematics and Science  
Department of Biological and Environmental Science  
Aquatic Sciences

Väänänen T.: Safe and healthy fish liver. Nutritional values of wild and farmed white fish- (*Coregonus lavaretus*) and rainbow trout- (*Oncorhynchus mykiss*) liver.  
MSc thesis: 43 p., 6 appendices 6p.  
Supervisors: Prof. Juha Karjalainen, Dos. Sami Taipale  
Inspectors: Dos. Timo Marjomäki, prof. Juha Karjalainen  
May 2019

---

Key Words: biochemical content, environmental toxins, fatty acids, nutritional recommendation and values

Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and European whitefish (*Coregonus lavaretus*) were raised for food in total 14.4 million kilograms in 2017. Cod-liver oil has been a traditional Finnish source of vitamin D, and it's known by the health benefits that it has, but livers of fish are used for nutrition very little. At the moment in fish farming the only main byproduct is roe. The Fineli-database by The Ministry of Social Affairs and Health has no information of fish liver nutritional value. The xenobiotics in fish meat are examined regularly, but the monitoring of fish liver is not systematic. This research focused on looking at biochemical and nutritional contents of fish livers. The nutritional content of rainbow trout and whitefish from cage farming in the Baltic Sea and from inland recirculated and flow-through pools have been examined. Wild whitefish were caught from Lake Päijänne and Lake Konnevesi in Kymijoki catchment. The aim of this study was to provide information about the energetic value, fatty acid composition, lipid, protein, and carbohydrate content, concentrations of environmental toxins (cadmium Cd, lead Pb, mercury Hg and organochlorine compounds by PCB indicator congeners). Further, the results were compared with dietary guidelines and healthy boundaries to make a conclusion about suitability of fish livers for safety food for human. According to the studied variables and current recommendations, fish liver of studied species is a safe and healthy food. Only a very high consumption of wild whitefish livers regularly could be a risk because the cadmium concentration in wild whitefish exceeds the safety limit value for fish meat.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>1 JOHDANTO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 TUTKIMUKSEN TAUSTAA</b> .....	<b>2</b>
2.1 Elintarvikkeen terveellisyys ja ravitseminen .....	2
2.2 Elintarvikkeen turvallisuus ja ympäristömyrkyt .....	5
<b>3 AINEISTO JA MENETELMÄT</b> .....	<b>8</b>
3.1 Tutkimusalueet ja aineisto .....	8
3.2 Näytteen esikäsittely .....	8
3.3 Lipidien osuus (%) .....	9
3.4 Rasvahappoanalyysit .....	10
3.5 Hiilihydraattien osuus (%).....	11
3.6 Proteiinien osuus (%) .....	11
3.7 Vierasaine- ja energiasisällön analyysit. ....	12
3.8 Tilastolliset menetelmät .....	13
<b>4 TULOKSET</b> .....	<b>14</b>
4.1 Ravintoainesisältö .....	14
4.2 PCB .....	20
4.3 Elohopea.....	22
4.4 Kadmium .....	24
4.5 Lyijy .....	26
<b>5 TULOSTEN TARKASTELU</b> .....	<b>28</b>
<b>6 PÄÄTELMÄT</b> .....	<b>33</b>
<b>KIITOKSET</b> .....	<b>33</b>
<b>KIRJALLISUUS</b> .....	<b>34</b>
<b>LIITTEET</b> .....	<b>38</b>
1. Tutkimustodistus Eurofins .....	38
2. Tutkimustodistus Eurofins .....	39
3. Testausseloste THL .....	40
4. Testausseloste THL .....	41
5. Tutkimustulos THL .....	42
6. Tutkimustulos THL .....	43

## 1 JOHDANTO

Vuonna 2017 kirjolohi (*Oncorhynchus mykiss*) oli eniten ruokakalaksi kasvatettu laji Suomessa. Kirjolohen kasvatusmäärä oli 13,6 miljoonaa kilogrammaa ja siian (*Coregonus lavaretus*) 0,8 miljoonaa kilogrammaa (Kortesmaa ja Salo-Kauppinen 2018). Järvessä kasvanut, villi luonnonvarainen siika (myöhemmin tekstissä luonnon siika) on myös sisävesien tärkeä kaupallisten ja vapaa-ajankalastajien kohdelaji (Valkeajärvi ym. 2012). Suomessa kalaa viljellään sen lihan vuoksi ja sivutuotteista hyödynnetään ravinnoksi usein vain mäti. Kalanmaksan talteenotto kalanviljelyssä ja sen käyttäminen ihmisen ravintona olisi kestävän kehityksen ja ruokaturvan kannalta perusteltua. Myös Suomen biotalousstrategian yhtenä tavoitteena on tehostaa uusiutuvien luonnonvarojen tuotantoa, esimerkiksi huomioiden sivuvirtojen käyttö ja kierrätys (Anonyymi 2014).

Kalanmaksäölyn terveellisyys on tunnettua sen sisältämien vitamiinien ja pitkäketjuisten  $\omega$ -3-rasvahappojen vuoksi, ja sen käyttö on kuulunut suomalaiseen ruokakulttuuriin pitkään. Perinteitä kalanmaksan käytölle elintarvikkeena löytyy vanhoista resepteistä, esimerkkinä mateenmaksan käyttö matikkasopassa, mutta nykyään Suomessa kalanmaksaa käytetään ravinnoksi vähän. Ravintona naudan, porsaan- ja broilerinmaksa on tuttua Suomessa ja maailmalla suurena herkkuna pidetään hanhenmaksaa. USA:ssa suurten järvien alueella luonnon siian maksat ovat haluttua perinneruokaa (Calt 1990) ja Norjassa vastaava herkku on turskanmaksasta valmistettu mølje (Brasted ym. 2004).

Elintarvikelain mukaan elintarvikkeiden tulee olla kemialliselta, fysikaaliselta ja mikrobiologiselta sekä terveydelliseltä laadultaan, koostumukseltaan ja muilta ominaisuuksiltaan sellaisia, että ne ovat ihmisravinnoksi soveltuvia. Ne eivät saa aiheuttaa vaaraa ihmisen terveydelle tai johtaa kuluttajaa harhaan (Elintarvikelaki 23/2006). Kalanmaksäöljy ja kalanliha sisältävät runsaasti A- ja D-vitamiineja sekä terveellisiä rasvahappoja (Enkovaara ja Koski 2005). Toisaalta maksan käytössä ravintona on huomioitava myös maksan metabolia, joka mahdollistaa vierasaineiden kertymistä elimeen (Niensted ym. 2009, Ulhag ym. 2015).

Sosiaali- ja terveysministeriön ylläpitämässä Fineli-tietokannassa ei ole tietoa kalanmaksan ravitsemuksellisista arvoista (Fineli 2019), eikä Suomessa kalanmaksan vierasainepitoisuuksien seuranta ole systemaattista, vaikka kalanlihan pitoisuuksia seurataankin säännöllisesti. Tutkimuksen tuottama tieto kalanmaksan ravitsemuksellisista arvoista ja biokemiasta lisää raaka-aineen arvostusta ja edistää sen hyödyntämistä ravintona.

Tämä pro gradu -työ keskittyi tarkastelemaan viljellyn siian ja kirjolohen sekä luonnon siian maksojen ravitsemuksellista sisältöä. Pro gradu -työn tavoite oli tuottaa tietoa tutkitun raaka-aineen energiasisällöstä, rasva-, proteiini- ja hiilihydraattien määristä,  $\omega$ -3- ja  $\omega$ -6-monityydyttymättömien rasvahappojen sekä vierasaineiden pitoisuuksista (kadmium Cd, lyijy Pb, elohopea Hg ja organoklooriyhdisteistä PCB-indikaattoriyhdisteet). Työn tavoitteena oli myös vertailla saatuja tuloksia ravitsemussuositukseen ja säädettyihin raja-arvoihin sekä tulosten perusteella tehdä päätelmiä kalanmaksan soveltuvuudesta elintarvikkeikäyttöön terveellisyys- ja turvallisuuskulmasta. Tutkimushypoteesi oli, että tutkittavien kalaryhmien maksojen vierasainepitoisuudet eroavat toisistaan jääden silti alle niille asetettujen raja-arvojen. Koska kasvatetun kalan rehun vierasainepitoisuudet on kontrolloitu, mahdollinen altistuminen ja kertyminen ovat kasvuympäristöperäisiä ja pitoisuuksien oletetaan kasvavan järjestyksessä: kiertovesi-, läpivirtaus-, merikasvatuslaitos ja luonnon kalat.

## **2 TUTKIMUKSEN TAUSTAA**

### **2.1 Elintarvikkeen terveellisyys ja ravitsemus**

Elintarvikkeen terveellisyysnäkökulma ottaa huomioon ravinnon sisältämät ravintoaineet, energiamäärän, suojaravintoainekoostumuksen ja ravintoaineiden määrän vaihtelut kuluttajien eri ikäryhmien ravintotarpeiden mukaisesti sekä terveelliset ravitsemustottumukset. Kansanterveyden ylläpitoa varten Valtion ravitsemusneuvottelukunta laatii kansalliset ravitsemussuositukset joukkoruokailuihin eri ikäisten kansalaisten tarpeet huomioiden. (Valtion ravitsemusneuvottelukunta 2014).

Kalanliha sisältää proteiineja, hiilihydraatteja ja rasvoja (Connell 1995). Perusravintoaineisiin kuuluvat proteiinit koostuvat hiilestä, hapesta, vedystä ja typestä (kysteini ja metioniini sisältävät myös rikkiä). Proteiinin perusyksikkö on aminohappo, joka muodostuu hiiliatomista, johon on liittynyt aminoryhmä ja karboksyyliryhmä. Keskushiileen on lisäksi liittynyt aminohapolle ominainen sivuketju. Peptidit liittyvät toisiinsa peptidisidoksella, jolloin muodostuu pitkä polypeptidiketju, mikä onkin proteiinin primaarirakenne. (Campbell ym. 2015).

Energia- ja ravintoaineista hiilihydraatit ovat sokereita, jotka koostuvat hiilestä, vedystä ja hapesta. Yleisin sokeri on glukoosi, joka on monosakkaridi ja solujen pääasiallinen energian lähde. Glukoosissa on kuusi hiiliatomia, yksi karbonyyliryhmä ja viisi hydroksyyli-ryhmää. Sokerit voidaan jakaa aldooseihin tai ketooseihin riippuen karbonyyliryhmän paikasta tai hiilien lukumäärän mukaan triooseiksi, pentooseiksi tai heksooseiksi. Kahden monosakkaridin liittyessä yhteen glykosidisidoksella syntyy disakkaridi, ja usean sokerin liittyessä yhteen syntyy polysakkarideja. (Campbell ym. 2015).

Energia- ja ravintoaineiksi luokitellaan myös rasvat, jotka kuuluvat lipideihin. Muita biologisesti tärkeitä lipidejä ovat solukalvojen fosfolipidit ja hormoneinakin toimivat steroidit. Sokereista ja proteiineista poiketen ne eivät ole polymeerejä. Rasvat koostuvat hiilestä, vedystä ja hapesta ja niissä on kaksi erilaista rakenneosaa. Runkona on glyseroli, jonka kolmehiilisen ketjun jokaiseen hiileen on liittynyt hydroksyyli-ryhmä. Glyseroli onkin kolmenarvoinen alkoholi. Rasvojen toinen rakenneosa on pitkän hiiliketjun omaava karboksyylihappo (rasvahappo). Kun rasvahapon karboksyyliryhmä liittyy glyserolin hydroksyyli-ryhmään, muodostuu esterisidos ja monoglyseridi. Kahden rasvahapon liittyessä glyseroliin muodostuu diglyseroli ja kolmen rasvahapon liittyessä täydellinen rasvamolekyyli, triklyseroli. Tyydyttyneissä niin sanotuissa kovissa rasvoissa ei rasvahappopään hiiliketjussa ole yhtään kaksoissidosta SAFA (*engl. saturated fattyacid*). Kun ketjussa on yksi kaksoissidos, syntyy kertatyydyttynyt rasvahappo MUFA (*engl. monounsaturated fattyacid*), kaksi tai useampi kaksoissidos hiiliketjussa muodostaa monityydyttymättömän rasvahapon PUFA (*engl. polyunsaturated fattyacid*).

Hiiliketjun ensimmäisen kaksoissidoksen paikan perusteella rasvahappoja nimetään  $\omega$ -3- ja  $\omega$ -6-ryhmän rasvahapoiksi. Kaksoissidokset mahdollistavat myös ketjun taipumisen ja cis-trans-isomerian, jonka vuoksi eräitä rasvoja kutsutaankin muotonsa vuoksi cis- tai trans-rasvoiksi. (Campbell ym. 2015).

Akvaattisten levien valmistamat pitkäketjuiset rasvahapot ja niiden koostumus vaikuttavat eläinplanktonin rasvahappokoostumukseen (Taipale ym. 2011) ja kalan ravinnon sisältämät rasvat vaikuttavat kalan ja kalanmaksan rasvahappokoostumukseen (Henrotte ym. 2011). Kalan rasvahapoista tutkituimmat ja terveysvaikutuksiltaan merkittävimmät ovat  $\omega$ -3- ja  $\omega$ -6-ryhmän rasvahapot, joiden lähtöaineita ovat alfa-linoleeni- ja linolihappo. Ihmisen elimistö syntetisoi alfa-linoleenihaposta dokosaheksaenihappoa (DHA) ja eikosapentaenihappoa (EPA), mutta muunto ei ole tehokasta ja eroja esiintyy sukupuolten välillä. Esimerkiksi naisen elimistö pystyy muuntamaan alfa-linoleenihaposta DHA:a vain 9 % ja miehen 0–4 % sekä EPA:a 21 % ja 8 %. (Burdge ja Wootton 2002). Koska ihmisen elimistö ei valmista riittävästi DHA:a ja EPA:a, on näitä välttämättömiä rasvahappoja saatava ravinnosta (Enkovaara ja Koski 2005). Elimistössämme EPA ja DHA toimivat solukalvojen rakennusaineina ja ne ovat myös eikosanoidien lähtöaineita, jotka säätelevät muun muassa verisuonten tonusta, verihiutaleiden toimintaa ja tulehdusreaktiota (Enkovaara ja Koski 2005). DHA:n ja EPA:n käyttö ruokavaliossa pienentää sydän- ja verisuonitautiriskiä (Joukamo ym. 2013). Rasvaisella kalalla ruokavaliossa on suotuisia vaikutuksia glukoosi- ja insuliinimetaboliaan (Lankinen 2011). Terveellisyyden lisäksi kalan rasva tekee kalatuotteesta mehukkaan ja mauultaan herkullisen (Connell 1995).

Kalanmaksäöljy (*Iecoris aselli oleum*), jota myydään apteekeissa rohdosvalmisteena, on pääasiassa turskan (*Gadus morhua* L.) maksasta erotettua öljyä, jota on käytetty jo 1700-luvulta saakka. Se sisältää EPA:n ja DHA:n lisäksi luontaisesti myös A- ja D-vitamiineja. Ravintolisinä elintarvikeliikkeissä myytävä kalaöljy (*Piscis oleum*) puolestaan on rasvaisten kalojen lihasta puristettua öljyä, ja se sisältää myös DHA- ja EPA rasvahappoja, mutta ei vitamiineja. (Enkovaara ja Koski 2005). Pohjois-Norjassa tehdyn tutkimuksen mukaan kolme turskanmaksaa-ateriaa viikossa antoi



54-kertaisen D-vitamiinin määrän verrattuna päivittäiseen suositukseen (Brasted ym. 2004). Suomessa maksan syönnille on annettu rajoituksia imeväisikäisille, pienille lapsille ja raskaana oleville maksan sisältämän suuren A-vitamiinipitoisuuden vuoksi (Liukkonen ym. 2008).

Suomessa tietoa elintarvikkeiden ravitsemuksellista koostumuksesta (Taulukko 1) voi seurata Terveiden- ja hyvinvoinninlaitoksen ylläpitämästä Fineli-tietokannasta. Tällä hetkellä tietokannasta ei löydy ravitsemuksellisia arvoja kalanmaksalle (Fineli 2019).

Taulukko 1. Fineli-tietokannasta poimitut ravintoarvot: siika ja kirjolohi sekä broilerin-, sian- ja naudanmaksat/100 g.

tuote	rasva g	proteiini g	hiilihydraatti g	A- vitamiini µg	D- vitamiini µg	energia kJ
Maksa, broileri	4,0	18,9	0,7	9747,4	0,2	481,4
Maksa, sika	3,7	22,5	2,5	15200,0	1,1	561,4
Maksa, nauta	3,8	20,3	5,0	19674,2	0,7	571,4
Siika, luonnon	2,3	20,2	0,0	11,1	14,9	428,6
Siika, kasvatettu	5,9	18,8	0,0		14,4	554,1
Kirjolohi, meri	9,6	16,8	0,0	22,4	7,8	638,5
Kirjolohi, kasvatettu	10,3	19,7	0,0	22,4	5,1	638,5

## 2.2 Elintarvikkeen turvallisuus ja ympäristömyrkyt

Elintarvikkeen turvallisuusnäkökulmasta tärkeintä on, ettei elintarvike aiheuta käyttäjälleen terveysriskiä. Elintarvikkeen laatu saattaa vaarantua sen sisältämistä haitallisista aineista (raskasmetallit ja toksinit) tai virheellisestä käsittelystä tai valmistamisesta (PAH-yhdisteet). Virheellinen säilytyslämpötila, käsittely ja kontaminaatio voivat aiheuttaa mikrobiologisen riskin ruuan saastumiseen ja ruokamyrkytyksen. (Valtion ravitsemusneuvottelukunta 2014). Elintarvikelain tarkoitus on varmistaa elintarvikkeiden ja niiden käsittelyn turvallisuus sekä elintarvikkeiden hyvä terveydellinen ja muu elintarvikemääräysten mukainen laatu sekä suojata kuluttajaa elintarvikemääräysten vastaisten elintarvikkeiden aiheuttamilta terveysvaaroilta (Elintarvikelaki 23/2006).

Alkuaineet kadmium, elohopea ja lyijy luokitellaan ympäristömyrkyksi, koska niillä on haitallisia vaikutuksia keskushermostoon ja munuaisiin (Hallikainen ym. 2013). Elintarvikkeet, jotka sisältävät korkeimmat kadmiumpitoisuudet ovat: äyriäiset, nilviäiset, sisäelimet ja kalasäilykkeet. Elintarvikkeista lyijyn tärkein saantilähde on kala ja kalasäilykkeet, jonka osuus on 22 % kaikista elintarvikkeista saatavasta lyijystä. Elohopean pääasiallinen elintarvikevälikäinen saantilähde on kala, jossa jopa 90 % elohopeasta on myrkyllisessä metyylielohopean muodossa. Elintarvikkeissa esiintyviä orgaanisia ympäristömyrkyjä ovat polyklooratut dibentso-*p*-dioksiinit, dibentsofuraanit (PCDD/F) ja polyklooratut bifenyylit (PCB). Toksikologisesti merkittävimpiä ovat dioksiinit ja dioksiinien kaltaiset PCB-yhdisteet, joista suomalaiset saavat 86 % kalasta. Nämä yhdisteet ovat syöpävaarallisia ja aiheuttavat sikiönkehityksen häiriöitä. (Hallikainen ym.2013).

Useille ympäristömyrkyille, esimerkiksi diklooridifenyylitrikloorietaanille (DDT) ja PCB:lle on toksisuuden lisäksi tyypillistä, että ne ovat pysyviä ja leviävät ilman välityksellä pitkiä matkoja (Berninger ym. 1999). Tyypillistä on myös aineiden kertyminen eliöihin (bioakkumulaatio) ja aineiden rikastuminen ravintoketjussa (biomagnifikaatio). Kertyminen on tehokasta, jos aine on rasvaliukoinen, molekyylikooltaan pieni ja hitaasti hajoava. Kertyminen tapahtuu yleensä ravinnon välityksellä, mutta vesiekosysteemissä eliöt altistuvat aineelle myös hengitysepiteelin ja ihon kautta. Rikastuminen taas näkyy eniten ravintoketjun huipulla, jossa kuluttajat saavat haitallista ainetta ravinnostaan (toisiin eliöihin kertyneet myrkyt), lisäksi tuotanto on siellä pienempi ja myrkkujen erityis tai hajotus hidasta. (Berninger ym. 1999).

Kansanterveyden suojelemiseksi on olennaisen tärkeää pitää vierasaineiden pitoisuudet toksikologisesti hyväksyttävillä tasoilla. Koska dioksiiniyhdisteellä tai dioksiinin kaltaisella PCB-yhdisteellä on erilainen toksisuustaso, näiden eri yhdisteiden kokonaistoksisuuden arvioimista varten on otettu käyttöön WHO:n toksisuusekvivalenssikertoimen (TEF) käsite (Asetus EY 1881/2006). Kunkin aineen pitoisuus kerrotaan kyseisen yhdisteen toksisuuskertoimella ennen pitoisuuksien yhteenlaskua. Näin saadaan myrkyllisen dioksiiniyhdisteen ja dioksiinin kaltaisen

PCB-yhdisteen määritystulokset yhtenä määrällisenä yksikkönä eli toksisuusekvivalenttina TEQ (*engl. toxic equivalent*) (Asetus EY 1881/2006). Dioksiiniyhdisteiden määrää voidaan myös arvioida käyttämällä kuuden indikaattorina toimivan PCB-kongeneerin (PCB 28, 52, 101, 138, 153 ja 180) summaa, jolle on vahvistettu enimmäismäärä (Asetus EY 1259/2011).

EU-velvoiteseurantatutkimuksen mukaan ympäristömyrkkypitoisuudet luonnonkaloissa ovat pienentyneet koko 2000-luvun ajan, mutta edelleen Itämeren lohen (*Salmo salar*) ja ison silakan (*Clupea harengus membras*) dioksiini- ja PCB-pitoisuudet ylittävät raja-arvot ja rajoittavat niiden käyttöä elintarvikkeena (Airaksinen ym. 2018).

Ympäristömyrkyt kertyvät tiettyihin kudoksiin (Brázová ym. 2012, Airaksinen ym. 2018). Tutkimuksen mukaan muikun mädissä oli enemmän orgaanisia ympäristömyrkyjä kuin lihassa ja mädin dioksiinipitoisuudet ylittivät raja-arvon. Raskasmetalleja puolestaan oli kertynyt vähemmän muikun mätiin kuin lihakseen. Kymijoen ankeriaan (*Anguilla anguilla*) dioksiini-, PCB- ja kadmiumpitoisuudet ylittivät raja-arvot. Suuren kadmiumpitoisuuden voi osaltaan selittää näytteeseen jauhetut munuainen ja maksa, joihin kadmiumin tiedetään kertyvän (Airaksinen ym. 2018). Tutkittaessa perfluorioktaanisulfonaatti- (PFOS) ja orgaanisten tinayhdisteiden (OT) pitoisuuksia on todettu, että luonnonkaloissa lohen lihaksesta analysoitiin alle 6 ng/g PFOS-pitoisuuksia, mutta maksassa PFOS-pitoisuudet olivat jopa yli kymmenen kertaa suurempia, aina pitoisuuteen 95 ng/g asti. OT-yhdisteitä mitattaessa todettiin, että lihakseen verrattuna maksaan sitä kertyi 3 – 10-kertaisesti kalalajista riippuen. (Hallikainen ym. 2011).

Ympäristömyrkkujen kertyminen maksaan selittyy maksan fysiologiaan kuuluvalla metabolialla. Maksan tehtävä on poistaa myrkyjä tai tehdä ne vaarattomiksi (detoksikaatio). Mikäli maksa ei voi käsitellä tai poistaa myrkyjä, kertyvät ne elimiin, koska maksa pyrkii suojaamaan muun elimistön myrkykuormalta (Niensted ym. 2009). Seeprakaloilla (*Danio rerio*) tehdyssä tutkimuksessa on havaittu PFOA:n selkeä kertyminen maksaan, ja aineen pitoisuudet suolessa sekä

sapessa kertovat aineen enterohepaattisesta (maksa–sappi–suoli) kierrosta (Ulhag ym.2015, Niensted ym. 2009).

### **3 AINEISTO JA MENETELMÄT**

#### **3.1 Tutkimusalueet ja aineisto**

Tutkimuslajeina olivat viljelty siika ja kirjolohi sekä luonnon siika. Viljeltyjä kaloja hankittiin kolmelta eri kalanviljelylaitokselta. Laitokset edustivat merialueen (Itämeri) verkkokassiviljelyä sekä sisämaan kierto-vesi- ja läpivirtauslaitoksia. Luonnon siikat pyydettiin verkoilla Kymijoen vesistöön kuuluvista Päijänteestä ja Konnevedestä. Aineiston keruu tapahtui 9.10.–23.11.2018.

Kasvuolosuhteiden ja lajin lisäksi aineiston kalat poikkeavat toisistaan myös ruokinnan perusteella. Maksat otettiin talteen kalanviljelylaitoksella perkuun yhteydessä. Ne pyrittiin irrottamaan kokonaisina ja niin, ettei sappi rikkoonnu. Kuljetusyritys toimitti näytteet jäissä Jyväskylään. Päijänteen ja Konneveden luonnon siikojen maksanäytteet noudettiin suoraan kalastajilta ja kuljetettiin kylmälaukussa laitokselle.

Maksaerät (4 siika- ja 2 kirjolohierää) olivat kooltaan noin 1–2 kg, joista tutkimukseen valittiin jokaisesta laitos- ja lajikohtaisista eristä satunnaisotoksena 10 maksaa. Aineisto koostui siis 60 kalanmaksasta. Loput maksat pakattiin muovipusseihin ja pakastettiin -20 °C:ssa mahdollisia jatkotutkimuksia varten.

#### **3.2 Näytteiden esikäsittely**

Laboratoriossa numeroitiin 60 kpl 50 ml Nuc-putkea valmiiksi. Putket punnittiin (Mettler Toledo AG204) vaa`alla korkin kanssa. Maksat pakattiin yksittäin numeroituihin putkiin ja punnittiin 0,0001 g tarkkuudella, jonka jälkeen näyteputket pakattiin pahvisiin rasioihin ja pakastettiin -80 °C:een. Pakastuksen jälkeen näytteet kuivattiin kylmäkuivauslaitteessa (Christ Alpha 2-4) 7 vuorokautta. Kylmäkuivauksen ajaksi nuc-putkista poistettiin korkit ja putken suuaukko peitettiin parafilmillä, johon pisteltiin pienet reiät kosteuden haihtumisen

mahdollistamiseksi. Näytteet punnittiin uudelleen kuivattuina ja niistä määritettiin kosteusprosentit. Tulokset kirjattiin Microsoft Excel-taulukkoon. Näytteiden jauhamista varten näytteet siirrettiin numeroituihin metallivapaisiin Nuc-putkiin. Jauhamiseen käytettiin lasisauvoja, jotka pestiin ensin mahdollisista metallijäämistä 10 % typpihappoliuoksella, jonka jälkeen sauvat huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä. Analyysien välillä kylmäkuivatut ja jauhetut näytteet säilytettiin pakastimessa -80 °C:ssa.

### 3.3 Lipidien osuus (%)

Lipidit uutettiin perinteisellä (Bligh ja Dyer 1959) menetelmällä ja lipidien osuus määritettiin gravimetrisesti lipidiuutteesta. Esivalmisteluina näyteputket poltettiin ja huuhdeltiin 2 ml kloroformi : metanoli -liuoksella (2:1). Kylmäkuivatuista maksanäytteistä punnittiin (Sartorius CP 2P) mikrovaakalla 5 mg näytettä tinakuppeihin (Tin capsules D1008) ja kupit laitettiin kimax-putkiin.

Tämän jälkeen näytteisiin lisättiin 3 ml kloroformi : metanoli-liuosta (2:1) ja 0,75 ml tislattua vettä. Näytteitä sonikoitiin (VWR ultraääni-lämpöhaude USC1200TH) 10 minuuttia, jonka jälkeen näytteet vorteksoitiin (IKA MS2) laitteessa ja sentrifugattiin (Heraeus Biofuge Primo) 4 minuuttia (2500 rpm). Pasteur-pipetillä siirrettiin alempi kerros puhtaaseen putkeen. Näytteet haihdutettiin typpihaihduttimessa (Organomation Associates OA-SYS, N-EVAP 111). Putkiin lisättiin 1 ml tolueenia, josta pipetoitiin 100 µl näytettä (Mettler Toledo XP6) vaakalla esipunnittuihin tinakuppeihin (Smooth wall tin capsules D4057). Lipidinäytteiden annettiin haihtua vetokaapissa 24 tuntia. Haihtumisen jälkeen kuppeihin oli jäänyt vain lipidit ja niiden osuus voitiin määrittää orgaanisesta faasista gravimetrisesti. Tulokset muunnettiin tuorepainoa vastaavaksi kosteusprosentin avulla. Jäljelle jääneestä näytteestä pakastettiin 400 µl ja loput 500 µl käytettiin rasvahappojen määrittämiseksi.

### 3.4 Rasvahappoanalyysit

Näytteeseen lisättiin 50 µl sisäistä standardi-liuosta (PLFA C<sub>19:0</sub>, C<sub>23:0</sub>, 5-alfa-cholestane) ja 500 µl tolueenia. Näytteessä olevat rasvahapot metyloitiin kaasukromatografista ajoa varten, eli rasvahaposta tehtiin metyyliesteri liittämällä sen päähän metyyliiryhmä (Taipale ym. 2013). Metylointia varten näytteisiin lisättiin 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 %) liuosta ja näytteet inkuboitiin hauteessa (LAUDA RC20) yön yli +50 °C. Tämän jälkeen näytteisiin lisättiin 3 ml tislattua vettä ja 3 ml heksaania ja putket vorteksoitiin (IKA MS2) ja sentrifuugattiin (Heraeus Biofuge Primo) laitteessa 4 minuuttia (2500 rpm). Pasteur-pipetillä siirrettiin ylempi kerros uuteen putkeen ja haihdutettiin kuivaksi typpihaihduttimessa (Organomation Associates OA-SYS, N-EVAP 111). Putkiin lisättiin 300 µl heksaania ja sekoitettiin ravistelemalla varovasti. Putkesta näytteet siirrettiin GC-ajopulloihin, joissa näytteet taas haihdutettiin kuivaksi typpivirran alla. GC-ajopulloihin pipetoitiin 500 µl heksaania, joka oli lopullinen ajotilavuus. Näytteet ajettiin kaasukromatografilla, joka oli yhdistetty massaspektrometriin (Shimadzu GC-MS-QP2010 Plus), ja ZB-FAME-kolonnilla (30 m x 0,25 mm x 0,20 µm Phenomenex) käyttäen Taulukon 2 mukaista lämpötilaohjelmaa. Kantokaasuna oli helium, jonka kokonaisvirtaus kolonnissa oli 1,08 ml/min ja lineaarinen nopeus 36,3 cm/s.

Taulukko 2. Rasvahappoajossa käytetty kolonnin lämpötilaohjelma.

vaihe	°C / min	lämpötila °C	kesto(min)
0	0	50	1
1	10	130	0
2	7	180	0
3	2	200	3
4	10	260	0

Kromatograafit tulkittiin LabSolutions GCMS Browser- ja Postrun Analysis -ohjelmien avulla, joissa näytteet identifioitiin kunkin rasvahapporyhmän spesifisten ionien mukaan (Taipale ym. 2016) ja kvantitoitiin ulkoisen standardisuoran (566C, Nu Cheek Prep.) avulla. Lopuksi tulokset muunnettiin tuorepainoa vastaavaksi kosteusprosentin avulla.

### 3.5 Hiilihydraattien osuus (%)

Kokonaishiilihydraattien osuus määritettiin spektrofotometrisesti glukoosin avulla käyttämällä fenoli-rikkihappo-menetelmää (Van Wyche ja Laurens 2013). Standardisuoran muodostamista varten valmistettiin 500 ml c 0,25 mg/ml kantaliuosta (Sigma, D-(+) Glucose, minimum 99 %GC ja vettä). Kantaliuoksesta valmistettiin (Kaava 1) kalibrintisuoran liuokset (0,010, 0,015, 0,025, 0,0375 ja 0,050 mg/ml). Jokaista standardiliuosta pipetoitiin putkiin 1 ml ja lisättiin 1 ml fenolia sekä 5 ml 96 % rikkihappoa. Kylmäkuivatuista maksoista punnittiin mikrova`alla (Sartorius CP 2P) 0,1 mg näytteet putkiin, joihin lisättiin 1 ml vettä, 1 ml fenolia ja 5 ml 96 % rikkihappoa. Näytteitä sekoitettiin ja ne inkuboitiin vesihauhteessa. Näytteiden ja standardien absorbtio mitattiin spektrofotometri- laitteella (Shimadzu, UV-1800) 490 nm aallonpituudella käyttäen kvartsikyvetiä. Glukoosipitoisuus määritettiin näytteen absorbtioarvon ja standardisuoran yhtälön avulla, ja tulokset muunnettiin tuorepainoa vastaavaksi kosteusprosentin avulla.

$$c_1V_1 = c_2V_2 \quad (1)$$

jossa c aineen konsentraatio ja V liuoksen tilavuus.

### 3.6 Proteiinien osuus (%)

Proteiinien määrittämiseen käytettiin Dumas:n menetelmää (Ebeling 1968). Kylmäkuivatuista jauhetuista maksoista punnittiin 0,6 mg ( $\pm 0,1$  mg) näytteet mikrova`alla (Sartorius CP 2P). Laboratoriostandardina käytettiin kuivattua hauen lihasta (FSS-V), jonka typen suhteellinen osuus tunnetaan. FSS-V-jauheesta punnittiin standardit (0,2 mg, 0,5 mg, 0,7 mg, 0,6 mg, 0,9 mg ja 1 mg ( $\pm 0,005$  mg)). Punnitut näytteet ja standardit käärittiin yksitellen pieniksi paketeiksi pinsettien avulla tinakuppeihin (Tin capsules D1008) ja pakattiin kuoppalevyille. Kontaminaation välttämiseksi välineet ja alusta pyyhittiin huolellisesti etanolilla näytteiden käsittelyjen välillä. Kuoppalevyllä olleet näytteet säilytettiin ilmankosteudelta suojassa eksikaattorissa. Typen suhteellinen osuus näytteistä määritettiin alkuaineanalyysointorilla (Thermo Finigan Flash EA 1112). Standardinäytteitä ajettiin ajon alussa 6 kappaletta sekä joka viidennen näytteen

jälkeen. Proteiinin määrä näytteessä laskettiin typen suhteellisesta osuudesta konversiokertoimen avulla. Tutkittu kalanlihalle ominainen kerroin on proteiinien määrittämiseen 5,71 (Diniz ym. 2013), mutta tulosten vertailukelpoisuuden vuoksi valittiin kertoimeksi Finelin käyttämä 6,25 (Fineli 2019). Tulokset muunnettiin tuorepainoa vastaavaksi kosteusprosentin avulla.

### **3.7 Vierasaine- ja energiasisällön analyysit.**

Raskasmetalli-analyysit (kadmium, lyijy ja elohopea) ostettiin Eurofins Jyväskylästä. Metallianalyysejä varten jokaisesta erästä valittiin satunnaisesti 5 maksaa. Kylmäkuivatuista ja jauhetuista maksoista näytteeksi punnittiin (Mettler Toledo AG204) vaa`alla 0,5 g ja kokonaisnäytemääräksi muodostui 25 kpl. Näytteet lähetettiin yhteistyölaboratorioon analysoitavaksi. Laboratoriossa näytteet liuotettiin typpihappoon (HNO<sub>3</sub>). Mikroaaltopolton jälkeen näytteet ajettiin ICP-massaspektrometrillä (Liite 1, 2).

PCB-indikaattorikongeneerien (PCB 28, 52, 101, 138, 153 ja 180) analyysit ostettiin Terveystieteiden ja hyvinvoinnin laitoksen analyysipalvelusta Kuopiosta. Kasvatettujen kalojen osalta joka erän kylmäkuivatusta ja jauhetusta maksanäytteistä valittiin satunnaisesti 5 maksaa. Molemmista luonnon siikaeristä muodostettiin yksi kokoamanäyte. Näytteeksi punnittiin (Mettler Toledo AG204) vaa`alla 0,5 g ja kokonaisnäytemääräksi muodostui 22. Menetelmänä laboratoriossa oli Mikro-POP-analyysi, jossa näytteet saostettiin etanolilla ja tutkittavat yhdisteet uutettiin dikloorimetaani/heksaanilla. Uute puhdistettiin silikapylväessä, ja näytteet ajettiin kaasukromatografilla ja kolmoiskvadrupoli-massaspektrometrillä (Liite 3, 4). Tulokset (Liite 1, 2, 5 ,6) muunnettiin tuorepainoa vastaavaksi kosteusprosentin avulla.

Energiasisältö (kJ ja kcal) määritettiin laskennallisesti hiilihydraattien-, proteiinien- ja rasvanmäärän sekä seuraavien kertoimien avulla: hiilihydraatit 17 kJ/g - 4 kcal/g, proteiini 17 kJ/g - 4 kcal/g ja rasva 37 kJ/g - 9 kcal/g (Asetus EY 1169/2011).



### 3.8 Tilastolliset menetelmät

Maksojen vierasainepitoisuuksien eroja testattiin eri ryhmien välillä sekä eroja vierasainepitoisuuksien ja niille asetettujen raja-arvojen välillä. Vertailuja tehtiin lajien, kasvatustyyppien ja järvien välillä (6 ryhmää). Maksojen ravitsemuksellisen sisällön eroja testattiin ja vertailuja tehtiin kasvatettujen siikojen ja kirjolohien sekä luonnon siikojen välillä (3 ryhmää). Perusjoukon normaalijakaumaoletus ( $H_0$ -hypoteesi) ei jäänyt kaikissa tapauksissa voimaan ( $p < 0,05$ ) tai muutoin parametristen analyysien ehdot eivät täyttyneet laji, ja laitosvertailussa, joten menetelmiksi valittiin ei-parametriset menetelmät: Kruskal–Wallisin-testi ja Conoverin parittainen vertailu. Vierasainepitoisuuksia verrattiin säädettyihin raja-arvoihin käyttämällä yhden otoksen t-testiä. Tilastolliset testit tehtiin käyttämällä IBM SPSS Statistics 24 -tilasto-ohjelmaa ja Microsoft Excel -ohjelmaa. Tilastollisen merkitsevyyden raja-arvo oli 0,05.

## 4 TULOKSET

### 4.1 Ravintoainesisältö

Maksojen proteiinipitoisuudet vaihtelivat 12,1–19,7 g/100 g, lipidipitoisuudet 2,3–14,6 g/100 g ja hiilihydraattipitoisuudet 0,8–12,6 g/100 g tuorepainoa kohden (Taulukko 3).

Taulukko 3. Maksojen ravintoainesisällön (g/100 g tuorepaino) tunnusluvut: keskiarvo (ka), keskihajonta (sd), suurin (max) ja pienin (min) arvo sekä havaintojen lukumäärä (n).

	Luonnon siika	Kasvatettu siika	Kasvatettu kirjolohi
<b>Proteiinit</b>			
ka ( $\pm$ sd)	16,8 ( $\pm$ 2,3)	14,5 ( $\pm$ 1,5)	17,1 ( $\pm$ 0,7)
min – max	13,0–19,7	12,1–17,1	15,7–18,1
n	19	20	20
<b>Hiilihydraatit</b>			
ka ( $\pm$ sd)	4,5 ( $\pm$ 2,2)	8,0 ( $\pm$ 2,8)	3,4 ( $\pm$ 1,4)
min – max	2,5–9,3	3,7–12,6	0,8–5,5
n	10	10	10
<b>Lipidit</b>			
ka ( $\pm$ sd)	3,4 ( $\pm$ 0,8)	6,6 ( $\pm$ 2,7)	6,5 ( $\pm$ 2,4)
min – max	2,3–4,8	3,5–14,6	3,9–12,8
n	19	20	20

Kasvatetun siian ja kirjolohen sekä luonnon siian maksojen proteiinipitoisuudet erosivat tilastollisesti merkitsevästi eri ryhmien välillä (Kruskall – Wallisin-testi,  $\chi^2 = 21,305$ ,  $df = 2$ ,  $p < 0,001$ ). Ero ryhmien välillä oli myös merkitsevä lipidien osalta (Kruskall – Wallisin-testi,  $\chi^2 = 30,631$ ,  $df = 2$ ,  $p < 0,001$ ) ja hiilihydraattien osalta (Kruskall – Wallisin testi,  $\chi^2 = 12,147$ ,  $df = 2$ ,  $p = 0,002$ ).

Proteiinipitoisuudet olivat suurimmat luonnon siian ja kasvatetun kirjolohen maksoissa, jotka erosivat tilastollisesti merkitsevästi kasvatetun siian maksasta (Taulukko 4). Eniten lipidejä sisälsivät kasvatettujen kalojen maksat, jotka erosivat tilastollisesti merkitsevästi luonnon siian maksojen lipidipitoisuudesta. Hiilihydraatteja oli eniten kasvatetun siian maksoissa ja pitoisuus erosi tilastollisesti

merkitsevästi luonnon siian ja kasvatetun kirjoloihen maksojen pitoisuuksista (Taulukko 4).

Taulukko 4. Conoverin parittaisen vertailun testisuureet maksan ravintoainepitoisuuksien eroista ryhmien välillä. 1 = luonnon siika, 2 = viljelty siika ja 3 = viljelty kirjolohi.

	parit	t	p
proteiinit	1–2	19,3	< 0,001
df = 56	1–3	4,4	> 0,05
	2–3	23,6	< 0,001
lipidit	1–2	26,9	< 0,001
df = 56	1–3	25,9	< 0,001
	2–3	1,0	> 0,05
hiilihydraatit	1–2	10,5	< 0,01
df = 27	1–3	2,4	> 0,05
	2–3	12,9	< 0,001

Maksojen sisältämät kokonaisrasvahappojen (FA) pitoisuudet vaihtelivat 0,80–7,77 g/100 g tuorepainoa kohden (Taulukko 5). Tyydyttyneet rasvat (SAFA) vaihtelivat 0,25–2,63 g/100 g ja tyydyttymättömät rasvat (MUFA, PUFA) 0,12–4,04 g/100 g tuorepainoa kohden. EPA:n pitoisuus vaihteli 0,05–0,27 g/100 g ja DHA:n 0,23–1,33 g/100 g tuorepainoa kohden (Taulukko 5).

Taulukko 5. Maksojen rasvahappokoostumuksen (g/100 g tuorepaino) tunnusluvut: keskiarvo (ka), keskihajonta (sd), suurin (max) ja pienin (min) arvo sekä havaintojen lukumäärä (n).

		SAFA	MUFA	PUFA	EPA	DHA	FA
luonnon siika							
n=18	ka(±sd)	0,36(±0,06)	0,18(±0,04)	0,84(±0,17)	0,12(±0,03)	0,45(±0,08)	1,39(±0,25)
	min–max	0,25–0,47	0,12–0,30	0,43–1,12	0,06–0,18	0,23–0,54	0,80–1,80
kasvatettu kirjolohi							
n=20	ka(±sd)	0,69(±0,17)	1,30(±0,99)	1,58(±0,61)	0,16(±0,05)	0,77(±0,25)	3,58(±1,73)
	min–max	0,51–1,08	0,37–3,35	0,55–2,86	0,07–0,23	0,28–1,33	1,50–7,09
kasvatettu siika							
n=20	ka(±sd)	0,60(±0,49)	1,73(±1,12)	1,43(±0,49)	0,16(±0,05)	0,66(±0,18)	3,77(±1,84)
	min–max	0,29–2,63	0,46–4,04	0,69–2,62	0,05–0,27	0,29–1,06	1,46–7,77

Rasvahappokoostumus erosi jokaisen rasvahappotyypin osalta ryhmien (kasvatetun siian, kasvatetun kirjoloihen ja luonnon siian maksat) välillä (Taulukko

6). Eniten tyydyttyneitä rasvahappoja (SAFA) sisälsivät kasvatetun kirjolohen maksat (Taulukko 7). Toiseksi eniten tyydyttyneitä rasvahappoja sisälsivät kasvatetun siian maksat ja vähiten luonnon siian maksat. Ero oli tilastollisesti merkitsevä kaikkien ryhmien välillä. Tyydyttymättömien rasvahappojen osalta (MUFA, PUFA, DHA ja EPA) pitoisuudet ja kaikkien rasvahappojen yhteenlaskettu pitoisuus (FA) olivat suurimmat kasvatettujen kalojen maksoissa ja pienimmät luonnon siian maksoissa. Kasvatettujen kalojen maksojen pitoisuudet eivät eronneet toisistaan, mutta erot olivat tilastollisesti merkitseviä kasvatettujen kalojen ja luonnon siian maksojen välillä (Taulukko 7). Kuitenkin, kun verrattiin vain otoskeskiarvon perusteella DHA:n ja EPA:n pitoisuutta suhteessa kaikkien rasvahappojen yhteenlaskettuun pitoisuuteen, oli näitä välttämättömiä rasvahappoja luonnon siian maksoissa enemmän kuin kasvatetun kalan maksoissa.

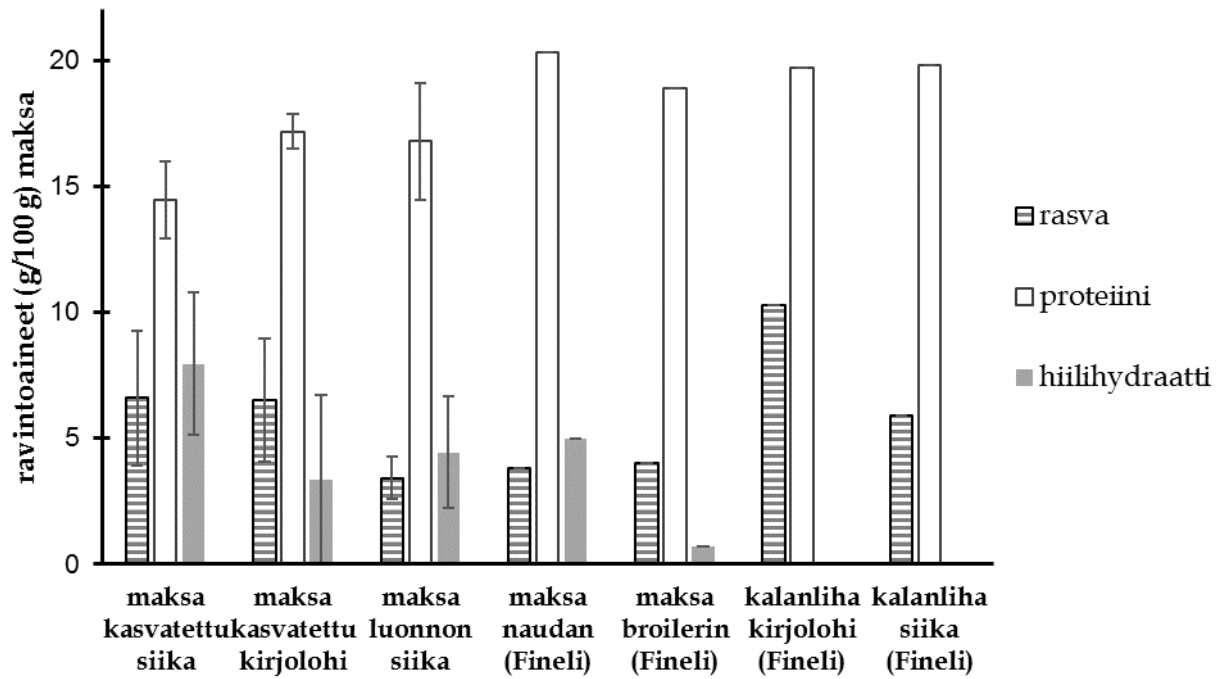
Taulukko 6. Kruskal–Wallisin-testin testisuuret ( $df= 2$ ) maksan rasvahappopitoisuuksien eroista ryhmien välillä. 1 = luonnon siika, 2 = viljelty siika ja 3 = viljelty kirjolohi.

	$\chi^2$	p		$\chi^2$	p
SAFA	31,7	< 0,001	EPA	7,2	0,027
MUFA	37,7	< 0,001	DHA	21,6	< 0,001
PUFA	22,5	< 0,001	FA	32,6	< 0,001

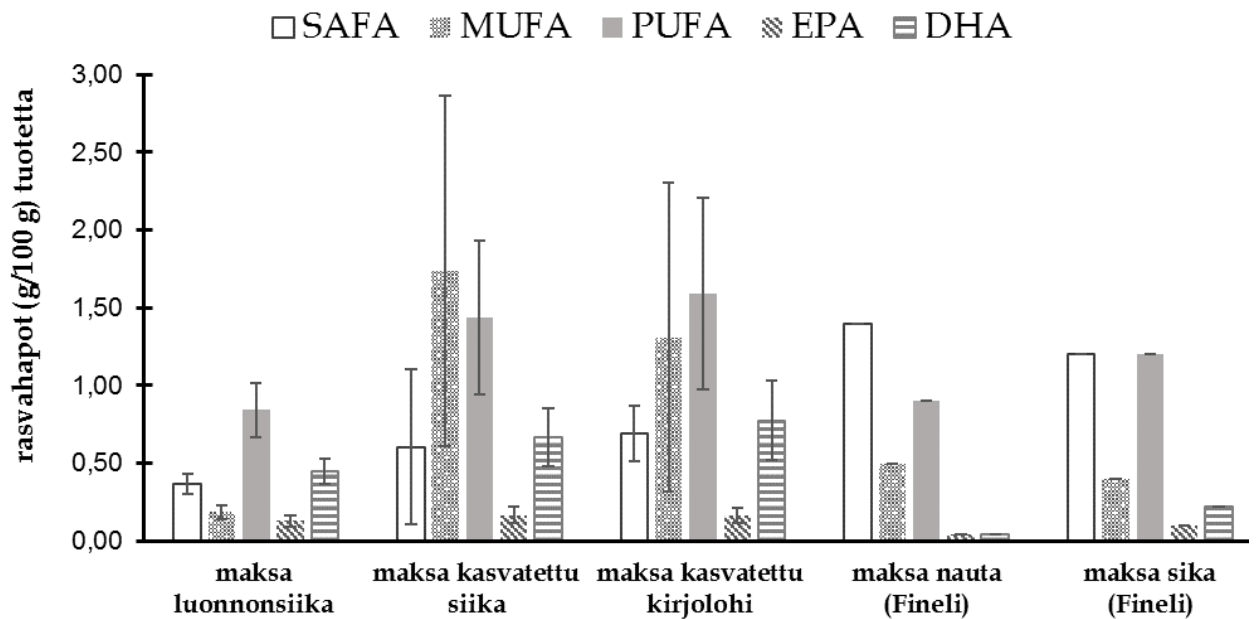
Taulukko 7. Conoverin parittaisen vertailun testisuureet (df= 55) maksan rasvahappopitoisuuksien eroista ryhmien välillä. 1 = luonnon siika, 2 = viljelty siika ja 3 = viljelty kirjolohi.

	parit	t	p
SAFA	1–2	15,7	< 0,001
	1–3	30,9	< 0,001
	2–3	15,3	< 0,001
MUFA	1–2	31,8	< 0,001
	1–3	26,3	< 0,001
	2–3	5,5	> 0,05
PUFA	1–2	20,9	< 0,001
	1–3	24,2	< 0,001
	2–3	3,3	> 0,05
EPA	1–2	13,1	< 0,05
	1–3	12,6	< 0,05
	2–3	0,5	> 0,05
DHA	1–2	18,5	< 0,001
	1–3	24,6	< 0,001
	2–3	6,1	> 0,05
FA	1–2	28,2	< 0,001
	1–3	26,4	< 0,001
	2–3	1,9	> 0,05

Tutkittujen kalanmaksojen ravintosisältö (Kuva 1) on hyvin samankaltainen Finelistä kerättyjen referenssituotteiden (naudan ja broilerin maksojen sekä kirjolohen- ja siianlihan) ravintosisällön kanssa. Varsinkin luonnon siian maksan ja naudan maksan ravintoainekoostumuksen profiili muistuttaa toisiaan. Kalanmaksojen tyydyttymättömien (PUFA, MUFA) ja  $\omega$ -3-sarjan pitkäketjuisten DHA:n ja EPA:n osuudet ovat suuremmat (Kuva 2) kuin Finelistä vertailuksi kerättyjen referenssituotteiden vastaavien rasvojen osuudet ja vastaavasti kovien rasvojen (SAFA) osuudet karjaeläinten maksoissa korkeammat.

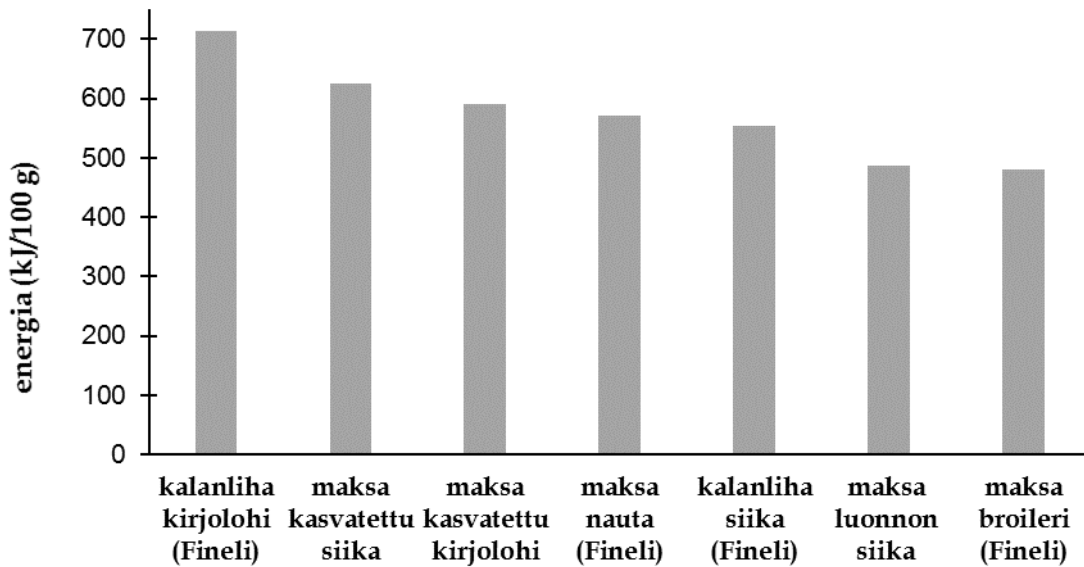


Kuva 1. Maksojen ja kalanlihan ravintoainekoostumus. Vaihtelua kuvaa keskihajonta.



Kuva 2. Maksojen rasvahappokoostumus. Vaihtelua kuvaa keskihajonta.

Tutkituissa kalanmaksoissa ja Finelistä vertailuksi kerätyissä referenssituotteissa (Kuva 3) suurin keskimääräinen laskennallinen kokonaisenergiasisältö (E%) oli kirjolohen lihassa. Vähiten energiaa sisälsivät luonnon siian maksa ja broilerin maksa, joiden määrät olivat hyvin samaa tasoa. Taulukossa 8, on yhteenvetona esitetty tutkittujen kalanmaksojen keskimääräinen energia- ja ravintosisältö.



Kuva 3. Maksojen ja kalanlihan keskimääräinen energiasisältö.

Taulukko 8. Elintarvikepakkausmerkintöjen mukainen ravintosisältötaulukko. Maksojen keskimääräinen ravintosisältö/100g tuorepaino.

	Luonnon siika		Kasvatettu siika		Kasvatettu kirjolohi	
energia kJ/kcal	487,4	115,7	625,5	149,1	590,4	140,8
proteiinit g	16,8		14,5		17,1	
hiilihydraatit g	4,5		8,0		3,4	
lipidit g	3,4		6,6		6,5	
joista rasvahapot:						
SAFA g	0,4		0,6		0,7	
MUFA g	0,2		1,7		1,3	
PUFA g	0,8		1,4		1,6	

## 4.2 PCB

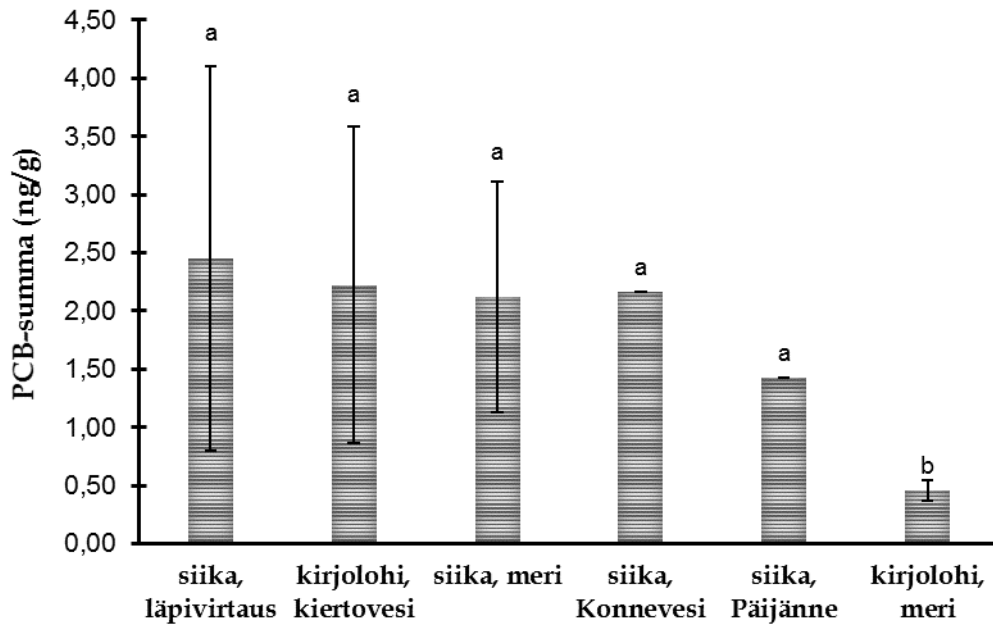
Maksojen organoklooriyhdisteidenpitoisuutta kuvaavien PCB-indikaattorikongeneerien (PCB 28, 52, 101, 138, 153 ja 180) summat vaihtelivat 0,4–5,2 ng/g tuorepainoa kohden (Taulukko 9).

Taulukko 9. Maksojen sisältämien kuuden PCB-indikaattoriyhdisteen summien (ng/g tuorepaino) tunnusluvut (keskiarvo, keskihajonta, suurin ja pienin arvo sekä havaintojen lukumäärä).

	Luonnon siika		Kasvatettu siika		Kasvatettu kirjolohi	
	Päijänne	Konnevesi	läpivirtauslaitos	meri	kiertovesilaitos	meri
ka(± sd)	1,4	2,2	2,5(± 1,7)	2,1(± 1,0)	2,2(± 1,4)	0,5(± 0,1)
min–max			1,1–5,2	1,0–3,1	0,8–3,7	0,4–0,6
n	1	1	5	5	5	5

Kasvatettujen kalojen maksojen PCB-pitoisuudet erosivat tilastollisesti merkitsevästi eri kasvuympäristöjen ja lajien välillä (Kruskall – Wallisin-testi,  $\chi^2 = 10,817$ ,  $df = 3$ ,  $p = 0,013$ ). Meressä kasvatetun kirjolohen maksan PCB-pitoisuus, joka oli pienin, erosi tilastollisesti merkitsevästi kaikista muista ryhmistä (Taulukko 10), eli meressä kasvatetun siian, läpivirtauslaitoksen siian sekä kiertovesiviljellyn kirjolohen maksan ja Päijänteen ja Konneveden luonnon siian maksojen PCB-pitoisuuksista. Muut ryhmät eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (Kuva 4, Taulukko 10). Eroja Konneveden ja Päijänteen siian maksojen PCB-pitoisuuksien välillä ei voitu testata, koska molemmista oli vain yksi kokoomanäytteen arvo.





Kuva 4. Maksojen sisältämä kuuden PCB-indikaattoriyhdisteen (PCB 28, 52, 101, 138, 153 ja 180) summa tuorepainoa kohti. Kuvissa kirjaimet a–b ilmaisevat tilastollisesti merkitsevää eroa ( $p < 0,05$ ) PCB-pitoisuuksissa eri lajien ja kasvupaikkojen välillä Kruskal–Wallis-testin ja Conoverin parittaisen vertailutestin ja yhden otoksen t-testin perusteella.

Taulukko 10. a) Conoverin parittaisen vertailun ( $df = 16$ ) ja b) yhden otoksen t-testin ( $df = 4$ ) testisuureet maksan PCB-pitoisuuksien eroista eriryhmien välillä. 1 = kirjolohi meri, 2 = siika meri, 3 = siika läpivirtauslaitos, 4 = kirjolohi kiertovesiviljely, 5 = siika Päijänne ja 6 = siika Konnevesi.

a)					
parit	t	p	parit	t	p
1–2	9,40	< 0,01	2–3	1,20	> 0,05
1–3	10,60	< 0,01	2–4	0,60	> 0,05
1–4	10,00	< 0,01	3–4	0,60	> 0,05
b)					
1–5	-23,95	< 0,001	1–6	-41,91	< 0,001
2–5	1,56	0,195	2–6	-0,09	0,93
3–5	1,38	0,241	3–6	0,39	0,717
4–5	1,30	0,264	4–6	0,10	0,926

PCB-pitoisuudet kasvatettujen kalojen maksoissa olivat pienemmät kuin niille asetettu raja-arvo 200 ng/g (Asetus EY 1259/2011). Ero oli tilastollisesti merkitsevä kaikissa kasvuympäristöissä: meressä kasvatetulla kirjolohella ja siialla,

läpivirtauslaitoksen siialla, sekä kiertovesiviljellyllä kirjolohella (Taulukko 11). Konneveden ja Päijänteen siian maksojen PCB-pitoisuutta ei voitu tilastollisella testillä verrata raja-arvoon, koska molemmista oli vain yksi kokoomanäyte.

Taulukko 11. Yhden otoksen t-testin testisuureet (df = 4) eroista maksan PCB-pitoisuuksien ja raja-arvon 200 ng/g välillä (Asetus EY 1259/2011).

ryhmä	t	p
kirjolohi, merikasvatus	-4910,5	< 0,001
siika, merikasvatus	-446,6	< 0,001
siika, läpivirtaus	-267,0	< 0,001
kirjolohi, kiertovesi	-324,3	< 0,001

### 4.3 Elohopea

Maksojen elohopeapitoisuudet vaihtelivat 0,014–0,303 mg/kg tuorepainoa kohden (Taulukko 12)

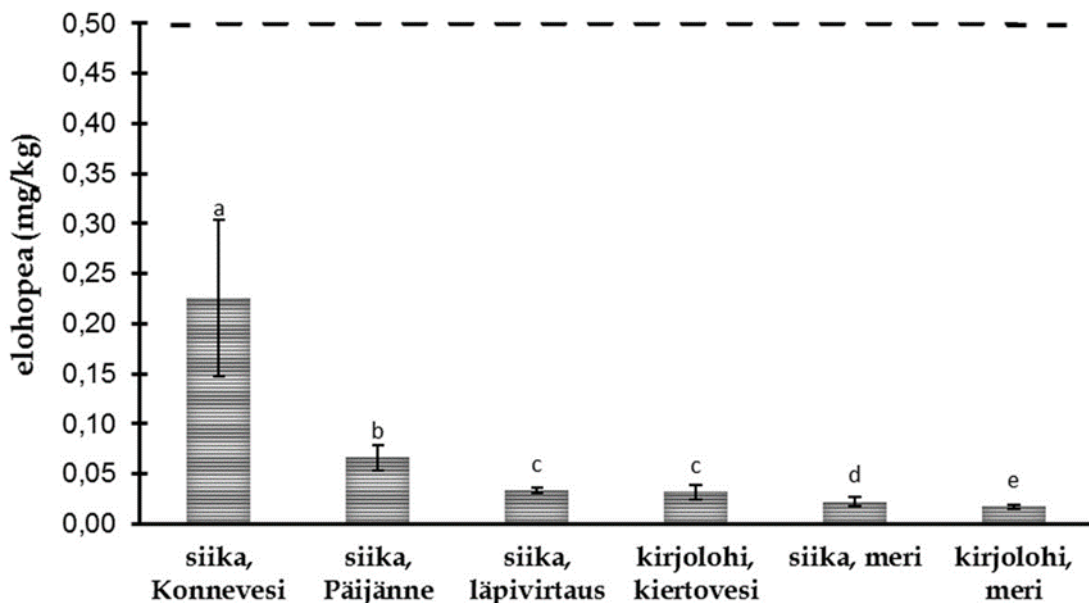
Taulukko 12. Elohopeapitoisuuden (mg/kg tuorepaino) tunnusluvut (keskiarvo, keskihajonta, suurin ja pienin arvo sekä havaintojen lukumäärä).

	Luonnon siika		Kasvatettu siika		Kasvatettu kirjolohi	
	Päijänne	Konnevesi	läpivirtauslaitos	meri	kiertovesilaitos	meri
ka(± sd)	0,066(± 0,013)	0,226(± 0,078)	0,034(± 0,003)	0,022(± 0,005)	0,032(± 0,007)	0,017(± 0,002)
min–max	0,049–0,084	0,114–0,303	0,029–0,037	0,016–0,029	0,022–0,040	0,014–0,019
n	5	5	5	5	5	5

Kasvatettujen ja luonnonkalojen maksojen elohopeapitoisuudet erosivat tilastollisesti merkitsevästi eri kasvuympäristöjen ja lajien välillä (Kruskall–Wallisin-testi,  $\chi^2 = 26,411$ , df = 5, p < 0,001).

Suurin elohopeapitoisuus oli Konneveden siian maksassa, joka erosi tilastollisesti merkitsevästi kaikista muista ryhmistä (Taulukko 13), eli merikasvatetun kirjolohen ja siian, läpivirtauslaitoksen siian, Päijänteen siian ja kiertovesiviljellyn kirjolohen maksojen elohopeapitoisuuksiin verrattuina. Toiseksi eniten elohopeaa sisälsi Päijänteen siian maksa, jonka elohopeapitoisuus erosi myös tilastollisesti merkitsevästi kiertovesiviljellyn kirjolohen ja läpivirtauslaitoksen siian ja Konneveden siian maksojen elohopeapitoisuudesta. Kolmannen sijan jakoivat

kiertovesikasvatetun kirjolohen maksa ja läpivirtauslaitoksen siian maksa, joiden elohopeapitoisuus ei eronnut tilastollisesti merkitsevästi toisistaan, mutta erosi muista tilastollisesti merkitsevästi. Toiseksi pienin arvo oli merellä kasvatetun siian maksan elohopeapitoisuus, joka myös erosi kaikista muista ryhmistä eli läpivirtauslaitoksen siian, Päijänteen siian, kiertovesikasvatetun kirjolohen ja Konneveden siian maksojen elohopeapitoisuuksista. Merellä kasvatetun kirjolohen maksan elohopeapitoisuus, joka oli pienin, erosi tilastollisesti merkitsevästi kaikista ryhmistä (Kuva 5, Taulukko 13). Elohoepitoisuudet kalanmaksoissa olivat pienemmät kuin niille asetettu raja-arvo 0,5 mg/kg (Asetus EY 1881/2006). Ero on tilastollisesti merkitsevä joka ryhmässä: meressä kasvatettu kirjolohi ja siika, läpivirtauslaitoksen siika, Päijänteen siika, kiertovesiviljelty kirjolohi ja Konneveden siika (Kuva 5, Taulukko 14).



Kuva 5. Maksojen sisältämä elohopeapitoisuus tuorepainoa kohti ja sen suhde kuvassa katkoviivalla merkittyyn raja-arvoon 0,5 mg/kg (Asetus EY 1881/2006). Kuvissa kirjaimet a–e ilmaisevat tilastollisesti merkitsevää eroa ( $p < 0,05$ ) elohopeapitoisuudessa eri lajien ja kasvupaikkojen välillä Kruskal – Wallis-testin ja Conoverin parittaisen vertailutestin perusteella.

Taulukko 13. Conoverin parittaisen vertailun testisuureet (df = 24) maksan elohopeapitoisuuksien eroista eriryhmien välillä. 1 = kirjolohi meri, 2 = siika meri, 3 = siika läpivirtauslaitos, 4 = siika Päijänne, 5 = kirjolohi kiertovesiviljely ja 6 = siika Konnevesi.

parit	t	p	parit	t	p
1 – 2	4,3	< 0,05	2 – 6	20,0	< 0,001
1 – 3	11,9	< 0,001	3 – 4	7,4	< 0,001
1 – 4	19,3	< 0,001	3 – 5	0,9	> 0,05
1 – 5	11,0	< 0,001	3 – 6	12,4	< 0,001
1 – 6	24,3	< 0,001	4 – 5	8,3	< 0,001
2 – 3	7,6	< 0,001	4 – 6	5,0	< 0,05
2 – 4	15,0	< 0,001	5 – 6	13,3	< 0,001
2 – 5	6,7	< 0,01			

Taulukko 14. Yhden otoksen t-testin testisuureet (df = 4) eroista maksan elohopeapitoisuuksien ja raja-arvon 0,5 mg/kg välillä (Asetus EY 1881/2006).

ryhmä	t	p
kirjolohi, merikasvatus	-509,13	< 0,001
siika, merikasvatus	-216,64	< 0,001
siika, läpivirtaus	-325,10	< 0,001
siika, Päijänne	-75,02	< 0,001
kirjolohi, kiertovesi	-155,72	< 0,001
siika, Konnevesi	-7,90	0,001

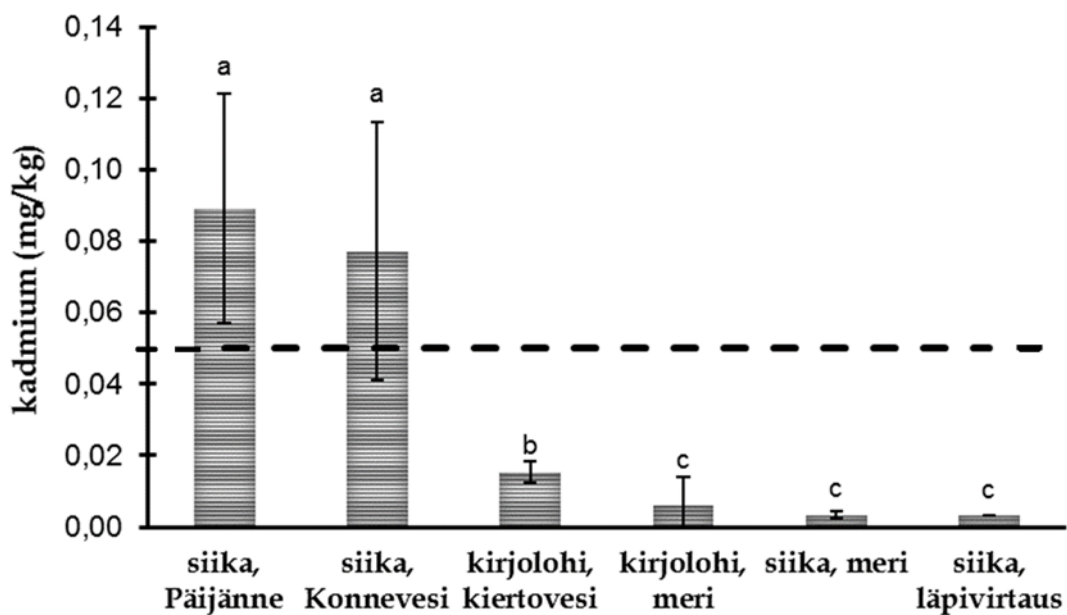
#### 4.4 Kadmium

Maksojen kadmiumpitoisuudet vaihtelivat 0,002–0,128 mg/kg tuorepainoa kohden (Taulukko 15).

Taulukko 15. Kadmiumpitoisuuden (mg/kg tuorepainoa) tunnusluvut: keskiarvo (ka), keskihajonta (sd), suurin (max) ja pienin (min) arvo sekä havaintojen lukumäärä (n).

	Luonnon siika		Kasvatettu siika		Kasvatettu kirjolohi	
	Päijänne	Konnevesi	läpivirtauslaitos	meri	kiertovesilaitos	meri
ka(± sd)	0,089(± 0,032)	0,077(± 0,036)	0,003(± 0)	0,003 (± 0,001)	0,015(± 0,003)	0,006(± 0,008)
min–max	0,044–0,128	0,030–0,120	0,003–0,004	0,002–0,006	0,013–0,020	0,002–0,021
n	5	5	5	5	5	5

Kasvatettujen ja luonnonkalojen maksojen kadmiumpitoisuudet erosivat tilastollisesti merkitsevästi eri kasvuympäristöjen ja lajien välillä (Kruskall–Wallisin-testi,  $\chi^2 = 23,824$ ,  $df = 5$ ,  $p < 0,001$ ). Päijänteen- ja Konneveden siian maksan kadmiumpitoisuudet, jotka olivat suurimmat, eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (Taulukko 16), mutta ne erosivat tilastollisesti merkitsevästi kasvatetuista kaloista eli merellä kasvatetun kirjolohen ja siian, läpivirtauslaitoksen siian ja kiertovesilaitoksen kirjolohen maksojen kadmiumpitoisuudesta. Kasvatettujen kalojen osalta kiertovesiviljellyn kirjolohen maksa sisälsi toiseksi eniten kadmiumia ja sen pitoisuus erosi tilastollisesti merkitsevästi verrattuna merellä kasvatetun kirjolohen ja siian sekä läpivirtauslaitoksen siian maksojen kadmiumpitoisuuksiin. Kasvatettujen kalojen muut ryhmät, jotka sisälsivät vähiten kadmiumia eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi toisistaan (Kuva 6, Taulukko 16). Kadmiumpitoisuudet viljeltyjen kalojen maksoissa olivat pienemmät kuin niille asetettu raja-arvo 0,05 mg/kg (Asetus EY 1881/2006). Ero on tilastollisesti merkitsevä joka ryhmässä (meressä kasvatettu kirjolohi ja siika, läpivirtauslaitoksen siika ja kiertovesiviljelty kirjolohi) Päijänteen ja Konneveden siianmaksojen kadmiumpitoisuudet ylittivät raja-arvon tilastollisesti merkitsevästi (Kuva 6, Taulukko 17).



Kuva 6. Maksojen sisältämä kadmiuminipitoisuus tuorepainoa kohti ja sen suhde kuvassa katkoviivalla merkittyyn raja-arvoon 0,05 mg/kg (Asetus EY 1881/2006).

Kuvissa kirjaimet a–c ilmaisevat tilastollisesti merkitsevää eroa ( $p < 0,05$ ) kadmiumpitoisuuksissa eri lajien ja kasvupaikkojen välillä Kruskal–Wallis-testin ja Conoverin parittaisen vertailutestin perusteella.

Taulukko 16. Conoverin parittaisen vertailun testisuureet ( $df = 24$ ) maksan kadmium- pitoisuuksien eroista eriryhmien välillä. 1 = kirjolohi meri, 2 = siika meri, 3 = siika läpivirtauslaitos, 4 = siika Päijänne, 5 = kirjolohi kiertovesiviljely ja 6 = siika Konnevesi.

parit	t	p	parit	t	p
1– 2	2,4	> 0,05	2– 6	16,2	< 0,001
1– 3	3,4	> 0,05	3– 4	16,2	< 0,001
1– 4	19,6	< 0,001	3– 5	7,2	< 0,05
1– 5	10,6	< 0,001	3– 6	15,2	< 0,001
1– 6	18,6	< 0,001	4– 5	9,0	< 0,01
2– 3	1,0	> 0,05	4– 6	1,0	> 0,05
2– 4	17,2	< 0,001	5– 6	8,0	< 0,01
2– 5	8,2	< 0,01			

Taulukko 17. Yhden otoksen t-testin testisuureet ( $df = 4$ ) eroista maksan kadmium- pitoisuuksien ja raja-arvon 0,05 mg/kg välillä (Asetus EY 1881/2006).

ryhmä	t	p
kirjolohi, merikasvatus	-11,63	< 0,001
siika, merikasvatus	-68,71	< 0,001
siika, läpivirtaus	-234,00	< 0,001
siika, Päijänne	2,75	0,051
kirjolohi, kiertovesi	-27,70	< 0,001
siika, Konnevesi	1,65	0,175

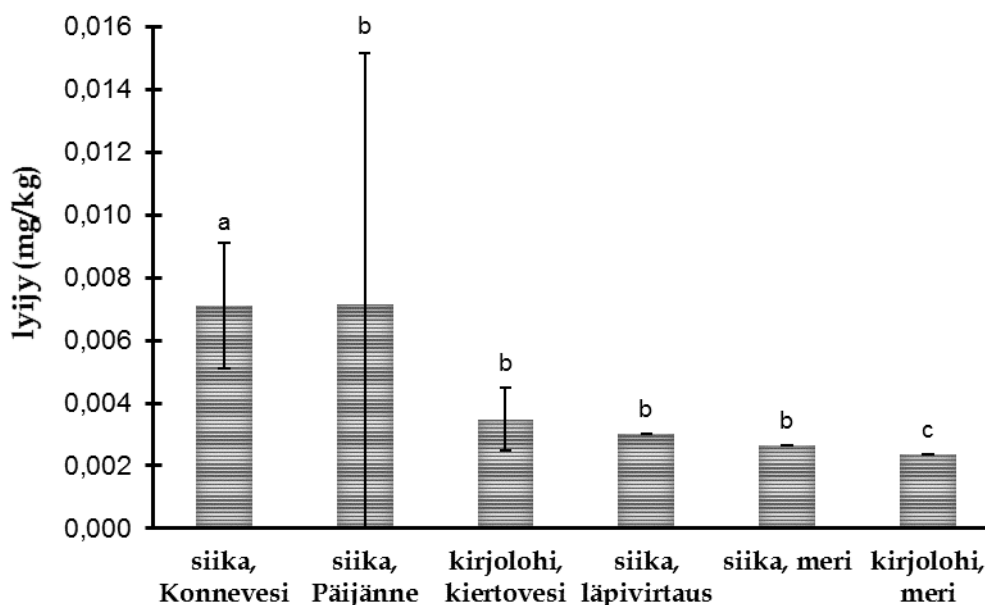
#### 4.5 Lyijy

Maksojen lyijypitoisuudet vaihtelivat 0,002–0,021 mg/kg tuorepainoa kohden (Taulukko 18).

Taulukko 18. Lyijypitoisuuden (mg/kg tuorepaino) tunnusluvut: keskiarvo (ka), keskihajonta (sd), suurin (max) ja pienin (min) arvo sekä havaintojen lukumäärä (n).

	Luonnon siika		Kasvatettu siika		Kasvatettu kirjolohi	
	Päijänne	Konnevesi	läpivirtauslaitos	meri	kiertovesilaitos	meri
ka(± sd)	0,007(± 0,008)	0,007(± 0,002)	0,003(± 0)	0,003(± 0)	0,003(± 0,001)	0,002(± 0)
min – max	0,002 – 0,021	0,005 – 0,009	0,003 – 0,004	0,002 – 0,003	0,003 – 0,005	0,002 – 0,002
n	5	5	5	5	5	5

Kasvatettujen ja luonnonkalojen maksojen lyijypitoisuudet erosivat tilastollisesti merkitsevästi eri kasvuympäristöjen ja lajien välillä (Kruskall – Wallisin-testi,  $\chi^2 = 18,261$ ,  $df = 5$ ,  $p = 0,003$ ). Merellä kasvatetun kirjolohen maksan lyijypitoisuus, joka oli pienin, erosi tilastollisesti merkitsevästi kaikista muista ryhmistä (Taulukko 19) eli merellä kasvatetun siian, läpivirtauslaitoksen siian, Päijänteen siian, kiertovesiviljellyn kirjolohen ja Konneveden siian maksojen lyijypitoisuuden välillä. Konneveden siian maksan lyijypitoisuus, joka oli suurin, erosi tilastollisesti merkitsevästi muista ryhmistä: merellä kasvatetun siian, läpivirtauslaitoksen siian, Päijänteen siian ja kiertovesiviljellyn kirjolohen maksojen lyijypitoisuudesta. Muiden ryhmien välillä ei tilastollisesti merkitseviä eroja ollut maksojen lyijypitoisuuksien välillä (Kuva 7, Taulukko 19).



Kuva 7. Maksojen sisältämä lyijypitoisuus tuorepainoa kohti. Kuvissa kirjaimet a – c ilmaisevat tilastollisesti merkitsevää eroa ( $p < 0,05$ ) lyijypitoisuuksissa eri lajien ja kasvupaikkojen välillä Kruskal – Wallis-testin ja Conoverin parittaisen vertailutestin perusteella.

Taulukko 19. Conoverin parittaisen vertailun testisuureet (df = 24) maksan lyijypitoisuuksien eroista eriryhmien välillä. 1 = kirjolohi meri, 2 = siika meri, 3 = siika läpivirtauslaitos, 4 = siika Päijänne, 5 = kirjolohi kiertovesiviljely ja 6 = siika Konnevesi.

parit	t	p	parit	t	p
1– 2	8,0	< 0,05	2– 6	14,2	< 0,001
1– 3	11,3	< 0,01	3– 4	1,4	> 0,05
1– 4	12,7	< 0,01	3– 5	0,5	> 0,05
1– 5	11,8	< 0,01	3– 6	10,9	< 0,01
1– 6	22,2	< 0,001	4– 5	0,9	> 0,05
2– 3	3,3	> 0,05	4– 6	9,5	< 0,05
2– 4	4,7	> 0,05	5– 6	10,4	< 0,05
2– 5	3,8	> 0,05			

Lyijypitoisuudet testatuissa kalanmaksoissa olivat pienemmät, kuin niille asetettu raja-arvo 0,30 mg/kg (Asetus EY 1881/2006). Ero on tilastollisesti merkitsevä joka ryhmässä (meressä kasvatettu siika, läpivirtauslaitoksen siika, Päijänteen siika, kiertovesiviljelty kirjolohi ja Konneveden siika (Taulukko 20). Merellä kasvatetun kirjolohen maksan lyijypitoisuutta ei voitu verrata raja-arvoon, koska analysoitujen maksojen lyijypitoisuuksissa ei ollut yhtään vaihtelua.

Taulukko 20. Yhden otoksen t-testin testisuureet (df = 4) eroista maksan lyijypitoisuuksien ja raja-arvon 0,30 mg/kg välillä (Asetus EY 1881/2006).

ryhmä	t	p
siika, merikasvatus	-1486,00	< 0,001
siika, läpivirtaus	-1484,00	< 0,001
siika, Päijänne	-82,22	< 0,001
kirjolohi, kiertovesi	-741,50	< 0,001
siika, Konnevesi	-398,45	< 0,001

## 5 TULOSTEN TARKASTELU

EY:n komissio on vuonna 2008 todennut kalanmaksasäilykkeissä olevan korkeita dioksiinien ja dioksiinin kaltaisten PCB-yhdisteiden tasoja. Näille aineille ei ollut vielä vahvistettu enimmäismäärää kalanmaksaa ja kalanmaksavalmisteita varten. Kansanterveyden suojelemiseksi viranomaiset kielsivät kyseisten tuotteiden



markkinoille saattamisen, koska niitä ei pidetty turvallisina (Asetus EY 565/2008). Sitten vuonna 2011 komissio on vahvistanut kalanmaksan sisältämille dioksiineille ja dioksiinien kaltaisille PCB-yhdisteille sekä kuuden PCB-indikaattorkongeneerien (PCB 28, 52, 101, 138, 153 ja 180) summalle raja-arvot. (Asetus EY 1259/2011) (Taulukko 21). Kalanmaksan raja-arvot ovat kaksinkertaisia kalanlihalle säädettyihin raja-arvoihin verrattuna. Korkealle tasolle säädetty raja-arvot maksan osalta voivat perustua maksan vähäiseen käyttöön. Tämän tutkimuksen perusteella kotimaisen luonnon siian ja viljellyn kirjolohen sekä viljellyn siian maksojen käyttöä voi turvallisesti lisätä, koska PCB-indikaattorikongeneerien summa jäi kaikkien tutkittujen ryhmien sisällä varsin kauas raja-arvosta. PCB-indikaattorikongeneerit kuvaavat kokonaisuudessaan organoklooriyhdisteiden määrää, ja sen perusteella voidaan olettaa myös dioksiinien ja muiden dioksiinien kaltaisten yhdisteiden määrän olevan matala (Babut ym. 2010). PCB-indikaattorikongeneerit kertyvän kalan kudoksissa eniten maksaan ja mätiin (Brázová ym. 2012). Tämän tutkimuksen kalaryhmien maksojen pitoisuudet olisivat saaneet olla lähes satakertaiset ylittääkseen niille määritellyn raja-arvon ja tutkimushypoteesi jäi voimaan PCB-indikaattorikongeneerien ja raja-arvon osalta. PCB-indikaattorikongeneerien pitoisuudet meressä kasvatetuissa kirjolohissa erosivat tilastollisesti merkitsevästi muista ryhmistä, joten aineisto tukee hypoteesia, että kalaryhmien maksojen välillä on eroa PCB-indikaattorikongeneerien osalta.

Lyijylle, kadmiumille ja elohopealle ei ole säädetty erillistä raja-arvoa kalanmaksalle, vaan tarkastelussa käytettiin kalanlihan raja-arvoa (Taulukko 21). Kaikki tutkitut metallit luonnon siikojen kadmiumia lukuun ottamatta jäivät alle raja-arvon, eli aineisto tuki hypoteesia lyijyn ja elohopean ja raja-arvon osalta. Tutkittujen metallien osalta luonnonkalat olivat kaikissa tapauksissa kärkipäässä ja aineisto tuki hypoteesia, että kalaryhmät eroavat maksan metallipitoisuuksien perusteella ja hypoteesi jäi voimaan myös tältä osin. Kalanmaksan käytön lisääntyessä olisi hyvä säätää raja-arvot myös kalanmaksalle, varsinkin kadmiumin osalta

Kasvatetun kalan ja sen maksan alhaiset vierasainepitoisuudet voivat selittyä kalan kontrolloidulla ravinnolla. Lainsäädäntö määrää kalojen rehun vierasaineille enimmäispitoisuudet (Direktiivi 2002/32/EY). Esimerkiksi Itämeren kilohaili (*Sprattus sprattus*) ja iso silakka joudutaan puhdistamaan rasvaliukoisten dioksiinien ja PCB-yhdisteiden osalta ennen rehuksi jalostamista (Airaksinen ym. 2018). Meressä kasvatetun kirjolohen maksan vierasainepitoisuudet olivat tässä tutkimuksessa lyijyn, elohopean ja PCB:n osalta pienimmät ja erosivat tilastollisesti merkitsevästi toisista. Mielenkiintoista on se, että ne erosivat myös samassa kasvuympäristössä kasvatetun siian maksan pitoisuuksista tilastollisesti merkitsevästi. Meressä kasvatetulla kirjolohella ja siialla käytettiin ruokinnassa eri rehua. Tämä vahvistaa käsitystä siitä, että altistus ei ole ympäristöperäistä, vaan kalat saavat lyijyn, elohopean ja PCB:n ravinnon kautta.

Taulukko 21. EY:n komission asetuksessa säädettyt kaloille (siika ja kirjolohi) ja niistä saatavien tuotteiden sisältämien vierasaineiden raja-arvot (1881/2006 ja 1259/2011).

	kalanliha (tuorepaino)	kala- ja kalanmaksaöljy (rasva)	kalanmaksa (tuorepaino)
Dioksiinit TEQ pg/g	3,50	1,75	-
Dioks.- ja PCB-yhd. kaltaiset TEQ pg/g	6,50	6,00	20,00
Indikaattori			
PCB:n summa ng/g	75,00	200,00	200,00
Kadmium mg/kg	0,05		
Lyijy mg/kg	0,30		
Elohopea mg/kg	0,50		

Tutkitut maksat olivat ravitsemuksellisilta arvoiltaan hyvin samantasoisia verrattuna referenssituotteisiin. Eviran (nykyisin Ruokavirasto) tekemän ravitsemus- ja terveystietopöytäkirjan mukaan kalanmaksan osalta täyttyvät seuraavat terveystietot: sisältää vähän tyydyttyneitä rasvoja ja runsaasti  $\omega$ -3-rasvahappoja sekä runsaasti proteiineja (Ohje Evira 2014). Verrattaessa tutkittujen maksojen rasvahappokoostumusta ja rasvahapoista saatavan energian osuutta kokonaisenergiaan (E %) voisi kertyä tyydyttymättömien (MUFA) rasvahappojen osuus luonnon kaloissa olla vähän suurempi. Muutoin tutkittujen maksojen

rasvahappokoostumus on E %-vertailun perusteella ihanteellinen suhteessa nykyisen ravitsemussuosituksen viitearvoihin (Taulukko 22, Valtion ravitsemusneuvottelukunta 2014). Energiasisällön osuuksien tarkastelun mukaan kalanmaksan voidaan todeta jo yksittäisenä komponenttina olevan nykyisten ravitsemussuositusten mukainen, vaikka tarkastelussa tulee huomioida koko ateriakokonaisuus. Kalanmaksaa voisi olla myös uusi vaihtoehtoinen raaka-aine kalaa syövien kasvisruokailijoiden ruokavalioon. Vähärasvainen ja vähän energiaa sisältävä luonnon siian maksa puolestaan voisi olla painonhallinnassa broilerinmaksan kaltainen tuote.

Taulukko 22. Rasvoista saatavan energian osuus maksasta saatavasta kokonaisenergiämäärästä. Viitearvo (Valtion ravitsemusneuvottelukunta 2014).

	viitearvo	E % (kokonaisenergiasta)		
		luonnon siika	kasvatettu siika	kasvatettu kirjolohi
SAFA	< 10	2,8	3,6	4,3
MUFA	10–20	1,4	10,3	8,2
PUFA	5–10	6,4	8,5	10,0
lipidit	25–40	26,0	39,1	40,8
		E % (rasvahapoista)		
tyyydyttymättömät	> 66	73,7	84,0	80,8

Kalan lihan biokemiaan ja sen myötä kalan sisältämien ravintoaineiden määrään ja koostumukseen vaikuttaa kalan oma ravitsemustila. Ympäristötekijät, ravinnon saatavuus ja laatu, kalan aktiivisuus ja lisääntyminen aiheuttavat kausittaisia muutoksia kalan energiavarastoissa. Lisääntymis- ja paastokausien aikana kala kuluttaa ensin maksasta lipidi- ja glykogeenivarastot ja vaalean lihaksen glykogeenivarastot, sen jälkeen energian tuottoon käytetään vaalean ja tumman lihaksen proteiineja ja tumman lihaksen glykogeeneja. Lajien välistä vaihtelua esiintyy. Esimerkiksi rasvaisilla kaloilla lipidivarastot ovat lihaksessa, jolloin varastojen käyttö vaikuttaa heti lihan laatuun. (Love 1997). Sukukypsyys ja lisääntymisen vaihe vaikuttavat kalan lihaksen vierasainepitoisuuksiin. Itämeren luonnon lohien (*Salmo salar*) vierasainepitoisuudet (POP-yhdisteet) kohosivat jopa nelinkertaiseksi juuri ennen kutua verrattaessa merivaiheen pitoisuuksiin, tämä johtui rasvan vähentymisestä lihaksessa (jopa -60 %) ja rasvaliukoisen vierasaineen

konsentraation kasvusta (Vuorinen ym. 2014). Tässä tutkimuksessa esimerkiksi syksyllä kutevat siiat edustivat eri lisääntymiskauden vaiheita: osa oli vasta valmistautumassa kutuun ja toiset jo kuteneita. Kirjolohi puolestaan kutee keväällä ja eroaa selkeästi siikojen lisääntymisajasta. Osa tutkimuksen kaloista edusti martokantaa. Tämä saattaa osaltaan selittää eroja siian ja kirjolohen vierasainepitoisuuksissa. Lisäksi erot ruokinnan määrässä ja ravinnon laadussa ja mahdollinen kalan paastottaminen ennen teurastusta saattoivat tuottaa vaihtelua tuloksiin ja selittää joltakin osin havaittuja eroja.

Kalan kunnon ja koostumuksen sekä vierasaineiden lisäksi raaka-aineen laatuun vaikuttavat laji, koko, sukupuoli, loiset, mahdolliset kalojen omat myrkyt, petojen aiheuttamat vauriot, sairauksien aiheuttamat epämuodostumat, väri vaihtelut, maku- ja hajuvirheet, kasvuolosuhteet, pyyntimenetelmä, teurastus- ja kalan jälkikäsittelyn vaiheet sekä bakteerien aiheuttama laadun alenema (Connell 1995). Tässä tutkimuksessa tuloksiin voivat vaikuttaa erot kalojen iässä, koossa ja sukupuolella. Tutkimuksessa Konneveden siiat olivat kaikki pieniä koiraita, joiden tuorepainon keskiarvo oli 130 g, kun taas Päijänteen otoksessa kalat olivat suurempia koiraita sekä naaraita, joiden tuorepainon keskiarvo oli 500 g. Viljelylaitosten kalat olivat täysnaarasparvista ja osa martokantaa. Tuloksiin ovat voineet vaikuttaa myös mahdolliset erot teurastuksen ja maksan talteenoton vaiheissa. Aiemmassa tutkimuksessa ovat tulokset meressä kasvatetun kirjolohenmaksan rasvahappokoostumuksen osalta olleet vastaavia tämän tutkimuksen kasvatettujen kalojen tulosten kanssa (Virtanen 2012). Maksan biokemialliseen koostumukseen ja ravitsemukselliseen arvoon vaikuttavat siis monet kasvuolosuhteisiin liittyvät tekijät ja energian allokoimiseen liittyvät fysiologiset prosessit. Tässä tutkimuksessa maksat olivat tutkituista kasvuympäristöistä syksyllä otettuja satunnaisnäytteitä, joiden perusteella selvitettiin maksan ravitsemuksellisen koostumuksen perusominaisuuksia. Eri kasvuolojen tai muiden edellä esitettyjen vaihtelua tuottavien tekijöiden selvittäminen edellyttää lisätutkimuksia.

Karjaeläinten sisäelimissä, kalan nahkassa, ravuissa ja äyriäisissä on runsaasti orgaanisia puriiniemäksiä, jotka ovat ruokavaliossa ongelmallisia kihtiä sairastaville (Julkunen ja Konttinen 2010). Mielenkiintoista olisi tulevaisuudessa selvittää myös kalanmaksan puriinipitoisuus ja soveltuvuus kihtipotilaan ruokavalioon. Elintarvikkeen säilyvyyden ja laadun näkökulmasta olisi tärkeää saada lisätietoa myös pakastuksen ja säilytysajan vaikutuksesta maksojen rasvahappokoostumukseen. Myös kalan iän vaikutusta maksan vierasainepitoisuuksiin voisi tulevaisuudessa selvittää. Kertoimien avulla lasketun energiasisällön tuloksia voisi verrata pommikalorimetrillä mitattuun maksan energiasisältöön ja pohtia mahdollisia eroja eri menetelmien välillä ja vanhojen kertoimien toimivuutta.

## **6 PÄÄTELMÄT**

Tutkittujen muuttujien ja nykyisten elintarvikesuositusten mukaan kalanmaksa on turvallinen ja terveellinen raaka-aine. Ainostaan maksan suurkuluttajalle riskiksi voisi muodostua luonnon siianmaksan kadmiumpitoisuus, joka ylittää kalanlihalle määritellyn raja-arvon (Asetus EY 1881/2006). Euroopan elintarviketurvallisuusviranomaisen suosituksen mukaan kadmiumin suurin siedetty viikkosaanti on 2,5 µg syöjän painokiloa kohden viikossa, jolloin ainoana kadmiumin lähteenä 60 kg painoinen henkilö voisi turvallisesti nauttia yli 1 kg luonnon siianmaksaa viikossa (Suositus EFSA 2011). Tämän tutkimuksen tuottama tieto kalanmaksan ravitsemuksellisista arvoista ja biokemiasta lisää raaka-aineen arvostusta ja edistää sen hyödyntämistä ravintona.

## **KIITOKSET**

Haluan kiittää ohjaajiani: Prof. Juha Karjalainen ja Dos. Sami Taipale ja laboratoriotyöskentelyn ohjaajia: laboratorioteknikot Mervi Koistinen ja Emma Pajunen. Tämä pro gradu -työ liittyi Jyväskylän yliopiston Bio- ja ympäristötieteiden laitoksen kalabiologia ja kalatalouden MAKSAA VAIIVAN -hankkeeseen, jonka tarkoitus on selvittää mahdollisuuksia kalanviljelyn

perkuujätteiden hyödyntämisessä siian ja kirjolohen maksan osalta, sen talteenottoa ja valmistamista ravintoloiden erikoistuotteeksi (Karjalainen ja Marjomäki 2018). Hankkeen on rahoittanut Euroopan meri- ja kalatalousrahasto, Suomen toimintaohjelma 2014–2020, vesiviljelyn innovaatiot.

## KIRJALLISUUS

- Anonyymi 2014. Kestävää kasvua biotaloudesta, Suomen biotalousstrategia. Saatavissa:  
[https://www.biotalous.fi/wpcontent/uploads/2015/01/Suomen\\_biotalous\\_strategia\\_2014.pdf](https://www.biotalous.fi/wpcontent/uploads/2015/01/Suomen_biotalous_strategia_2014.pdf).
- Airaksinen R., Jestoi M., Keinänen M., Kiviranta H., Koponen J., Mannio J., Myllylä T., Nieminen J., Raitaniemi J., Rantakokko P., Ruokojärvi P., Venäläinen E.-R. & Vuorinen P.J. 2018. Muutokset kotimaisen luonnonkalan ympäristömyrkkypitoisuuksissa (EU-kalat III). *Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 51/2018*.
- Asetus EY 1881/2006. Komission asetus EY 1881/2006 tiettyjen elintarvikkeissa olevien vierasaineiden enimmäismäärien vahvistamisesta. EYVL L364/5–24, 19.12.2006. Saatavissa:<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32006R1881>
- Asetus EY 1169/2011. Komission asetus EY 1169/2011 energiasisällön laskemisessa käytettävistä muuntokertoimista. EYVL L304/18, 25.10.2011. Saatavissa:  
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32011R1169>
- Asetus EY 565/2008. Komission asetus EY 565/2008 tiettyjen elintarvikkeissa olevien vierasaineiden enimmäismäärien vahvistamisesta annetun asetuksen (EY) N:o 1881/2006 muuttamisesta kalamaksassa olevien dioksiinien ja PCB-yhdisteiden osalta. EYVL L160/20, 18.6.2008. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32008R0565>
- Asetus EY 1259/2011. Komission asetus EY 1259/2011 asetuksen (EY) N:o 1881/2006 muuttamisesta elintarvikkeissa olevien dioksiinien, dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden ja muiden kuin dioksiinien kaltaisten PCB-yhdisteiden enimmäismäärien osalta. EYVL L320/18–23, 2.12.2011. Saatavissa:  
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32011R1259>
- Babut M., Miege C., Villeneuve B., Abarnou A., Duchemin J., Marchand P. & Narbonne J.F. 2010. Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: Potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environmental Pollution, vol. 157, p. 3451 – 3456*.
- Berninger K., Tapio P. & Willamo R. 1999. *Ympäristönsuojelun perusteet*. Gaudeamus, Tampere.

- Bligh E.G. & Dyer W.J. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can J Biochem Physiol* 37:911 – 91.
- Brasted M., Sandanger T., Aksnes L. & Lund E. 2004. Vitamin D status in a rural population of northern Norway with high fish liver consumption. *Health Nutrition* 7(6), 738 – 789.
- Brázová T., Hanzelová V. & Miklizová D. 2012. Bioaccumulation of six PCB indicator congeners in a heavily polluted water reservoir in Eastern Slovakia: tissue-specific distribution in fish and their parasites. *Parasitol Res* (2012) 111:779–786, DOI 10.1007/s00436-012-2900-3.
- Burdge G.C. & Wootton S.A. 2002. Conversion of alpha-linolenic acid to eicosapentaenoic, docosapentaenoic and docosahexaenoic acids in young women. *Br J Nutr. Oct*; 88(4):411 – 420.
- Calta M. 1990. In a Wisconsin Port, Liver is Hailed as the Prized Catch. *New York Times*.
- Campbell N.A., Reece J.B., Urry L.A., Cain M.L., Wasserman S.A., Minorsky P.V. & Jackson R.B. 2015. *Biology A Global Approach*. Pearson education Ltd, Courier/Kendallville: 1286.
- Connell J.J. 1995. *Control of Fish Quality*. Fourth edition. Fishing News Books, a division of Blackwell Science Ltd.
- Diniz G.S., Barbarino E., Oiano J., Neto S.B., Pacheco S. & Lourenço S.O. 2013. Gross chemical profile and calculation of nitrogen-to-protein conversion factors for nine species of fishes from coastal waters of Brazil. *Lat. Am. J. Aquat. Res.*, 41(2): 254 – 264.
- Direktiivi 2002/32/EY. Neuvoston ja parlamentin direktiivi 2002/32/EY haitallisista aineista rehuissa. EYVL L140/10–22, 7.5.2002. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32002L0032>
- Ebeling M.E. 1968. The Dumas method for nitrogen in feeds. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists Vol.51* 776 – 770.
- Enkovaara A-L. & Koski S. 2005. Kalaöljy ja kalanmaksaöljy. *Tabu 1.2005*, 22–24.
- Elintarvikelaki (23/2006) annettu 13.1.2006.
- Finelli 2019. tietokanta, Terveysten- ja hyvinvoinninlaitos. <https://fineli.fi/fineli/fi/elintarvikkeet/vertaile> (luettu 5.1.2019)
- Hallikainen A., Jestoi M., Kekki T., Koivisto P., Kostamo P., Rannikko R., Suomi J., Pohjanvirta R., Hietaniemi V., Rajakangas L., Kankaanpää H., Kurttio P., Turtiainen T., Airaksinen R., Kiviranta H., Komulainen H., Rantakokko P., Viluksela M., Laakso J., Nuotio K. & Siivinen K. 2013. Elintarvikkeiden ja talousveden kemialliset vaarat. *Eviran julkaisuja 2/2013*.
- Hallikainen A., Airaksinen R., Rantakokko P., Koponen J., Mannio J., Vuorinen P.J., Jääskeläinen T. & Kiviranta H. 2011. EU-kalat II, Itämeren kalan ja muun

- kotimaisen kalan ympäristömyrkyt: PCDD/F-, PCB-, PBDE-, PFC ja OT-yhdisteet. *Eviran tutkimuksia* 2/2011.
- Henrotte E., Kpoque D., Mandriki S.N.M., Wang N., Douxfils J. & Dick J. 2011. n-3 and n-6 fatty acid bioconversion abilities in Eurasian perch (*Perca fluviatilis*) at two development stages. *Aquaculture Nutrition* 2011, 17:216–225.
- Joukamo L., Lankinen M., Schwab U., Soininen P., Kangas A.J., Kolehmainen M., Paananen J., Poutanen K., Mykkänen H., Seppälä-Laakso T., Gylling H., Oresic M., Ala-Korpela M. & Uusitupa M. 2013. Rasvainen kala muokkaa HDL-hiukkaskokoa ja lipidipitoisuuksia. *Duodecim* 2013; 129:2661–70.
- Julkunen H. & Konttinen Y.T. 2010. Kihdin muuttuva kuva. *Duodecim*. 126(12):1477 – 85.
- Karjalainen J. & Marjomäki T. 2018. MAKSAA VAIVAN. Kalanviljelyn perkuujätteiden hyödyntäminen: siian ja kirjolohen maksan talteenotto ja valmistaminen ravintoloiden erikoistuotteeksi. [https://converis.jyu.fi/converis/portal/Project/9024029?auxfun=&lang=fi\\_FI](https://converis.jyu.fi/converis/portal/Project/9024029?auxfun=&lang=fi_FI) (luettu 9.11.2018)
- Kortesmaa T. & Salo-Kauppinen R. 2018. Ruoka- ja luonnonvaratilastojen e-vuosikirja 2018: Tilastoja maataloudesta, metsäsektorilta sekä kala- ja riistataloudesta. *Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus nro: 59/2018*.
- Lankinen M. 2011. *Metabolomics in Dietary interventions, Special emphasis of the effects of grain products and fish on Lipidomic profile*. University of Eastern Finland, Dissertations in Health Sciences 53 2011.
- Liukkonen K-H., Lyytikäinen T., Hirvonen T., Bäckman C., Kronberg-Kippilä C. & Virtanen S. 2008. Intake of vitamin A from liver foods among Finnish 1-, 3- and 6-year-old children – a quantitative risk assessment. *Evira research reports* 7/2008.
- Love R.M. 1997. Biochemical dynamics and quality of fresh and frozen fish. Teoksessa: *Fish processing technology*, Chapman & Hall. p.1 – 26.
- Niensted W., Hänninen O. & Arstila A. 2009. *Ihmisen anatomia ja fysiologia*. Sanoma Pro. Suomi.
- Ohje, Evira 2014. Ravitsemus- ja terveystieteiden opas. *Evira* 17052/3.
- Suositus, EFSA 2011. Statement on tolerable weekly intake for cadmium. *EFSA Journal* 2011;9(2):1975.
- Suositus EY 2016/688. Komission suositus EY 2016/688 Itämeren alueelta peräisin olevissa kaloissa ja kalastustuotteissa esiintyvien dioksiinien ja PCB-yhdisteiden seurannasta ja hallinnasta. EYVL L118/16–23, 2.5.2016. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=OJ:L:2016:118:FULL>
- Taipale S.J., Hiltunen M., Vuorio K. & Peltomaa E. 2016. Suitability of Phytosterols Alongside Fatty Acids as Chemotaxonomic Biomarkers for Phytoplankton. *Front Plant Sci.* 7: 212. doi: 10.3389/fpls.2016.00212



- Taipale S.J., Strandberg U., Peltomaa E., Galloway A. W. E., Ojala A. & Brett M.T. 2013. Fatty acid composition as biomarkers of freshwater microalgae: analysis of 37 strains of microalgae in 22 genera and in seven classes. *Aquatic Microbial Ecology*, 71(2), 165 – 178.
- Taipale S.J., Martin J., Brett K. & Brett M.T. 2011. Diet-switching experiments show rapid accumulation and preferential retention of highly unsaturated fatty acids in *Daphnia*. *Nordic Society Oikos* 120:1674 – 1682.
- Ulhaq M., Sundström M., Larsson P., Gabriellson J., Bergman Å., Norrgren L. & Örn S. 2015. Tissue uptake, distribution and elimination of <sup>14</sup>C-PFOA in zebrafish (*Danio rerio*). *Aquat. Toxicol.* 163, 148 – 157.
- Valkeajärvi P., Marjomäki T.J. & Raatikainen M. 2012. Päijänteen muikku- ja siikakannat 1985–2010. *Riista- ja kalatalous – Tutkimuksia ja selvityksiä* 3/2012. Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos, Tampere.
- Valtion ravitsemusneuvottelukunta 2014. *Suomalaiset ravitsemussuositukset 2014*. Juvenes Print-Suomen Yliopistopaino Oy, Tampere.
- Van Wychen S. & Laurens L.M.L. 2013. Determination of total carbohydrates in Algal Biomass. Saatavissa: <http://www.osti.gov/bridge>
- Virtanen J. 2012. *Kirjolohen maksa elintarvikkeena- vierasainepitoisuudet, tuotantomäärät ja toiminta perkauslinjalla*. Opinnäytetyö, Turun AMK.
- Vuorinen P., Kiviranta H., Koistinen J., Pöyhönen O., Ikonen E. & Keinänen M. 2014. Organohalogen concentrations and feeding status in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) of the Baltic Sea during the spawning run. *Science of The Total Environment* vol 468:449 – 456.

# LIITTEET

## 1. Tutkimustodistus Eurofins



Tutkimustodistus 2018-29264

I(1)  
13.11.2018

Jyväskylän yliopisto  
Bio- ja ympäristötieteiden laitos  
Tuula Väänänen  
PL 35 (YAD)  
40014 Jyväskylän yliopisto



<b>Näytetiedot</b>	Näyte	Maksanäytteitä	Näytteen ottaja	Asiakas
	Saapunut	06.11.2018	Näytteenoton syy	Tutkimus
	Tutkimus alkoi	06.11.2018	Tutkimus valmis	12.11.2018
	Viite	BIOENV/ Maksaa vaivan-hanke/ J. Karjalainen		

Näyte	Analyyssi Yksikkö Menetelmä	Elohopea mg/kg ka Mikroaalto- polto, HNO <sub>3</sub> + ICP-MS	Kadmium mg/kg ka Mikroaalto- polto, HNO <sub>3</sub> + ICP-MS	Lyijy mg/kg ka Mikroaalto- polto, HNO <sub>3</sub> + ICP-MS
29264-1, Maksa, 71.		0,13	0,06	0,02
29264-2, Maksa, 55.		0,19	0,17	0,08
29264-3, Maksa, 47.		0,10	0,01	0,01
29264-4, Maksa, 31.		0,08	0,01	0,01
29264-5, Maksa, 7.		0,08	0,01	0,01
29264-6, Maksa, 68.		0,12	0,05	0,01
29264-7, Maksa, 53.		0,27	0,28	0,02
29264-8, Maksa, 44.		0,13	0,01	0,01
29264-9, Maksa, 27.		0,08	0,02	0,01
29264-10, Maksa, 3.		0,08	0,09	0,01
29264-11, Maksa, 65.		0,08	0,05	0,01
29264-12, Maksa, 51.		0,33	0,39	0,02
29264-13, Maksa, 41.		0,11	0,01	0,01
29264-14, Maksa, 24.		0,10	0,01	0,01
29264-15, Maksa, 2.		0,07	0,01	0,01
29264-16, Maksa, 60.		0,12	0,04	0,01
29264-17, Maksa, 50.		0,28	0,53	0,01
29264-18, Maksa, 38.		0,13	0,01	0,01
29264-19, Maksa, 21.		0,10	0,01	0,01
29264-20, Maksa, 12.		0,07	0,01	0,01
29264-21, Maksa, 57.		0,09	0,06	0,01
29264-22, Maksa, 49.		0,24	0,41	< 0,01
29264-23, Maksa, 35.		0,09	0,01	0,01
29264-24, Maksa, 18.		0,06	0,01	0,01
29264-25, Maksa, 13.		0,06	0,01	0,01

Kadmiumin ja lyijyn osalta on ilmoitettu myös tavanomaisen määrittämissärajien (0,05) alittavat tulokset

Allan Witick  
Laboratoriopäällikkö

Analyysitulokset koskevat vain tutkittua näytettä. Tutkimustodistuksen osittainen kopioiminen kielletty.

## 2. Tutkimustodistus Eurofins



Tutkimustodistus 2018-31045

1(1)  
20.12.2018

Jyväskylän yliopisto  
Bio- ja ympäristötieteiden laitos  
Tuula Väänänen  
PL 35 (YAD)  
40014 Jyväskylän yliopisto



**Näytetiedot**

Näyte	Maksanäytteitä		
Saapunut	05.12.2018	Näytteenoton syy	Tutkimuspyyntö
Tutkimus alkoi	05.12.2018		
Tutkimus valmis	19.12.2018		
Viite	BIOENV/ Maksaa vaivan-hanke/ J. Karjalainen		
Yhteyshenkilö	Allan Witick, Laboratoriopäällikkö		

Analyysi Yksikkö Menetelmä	Elohopea mg/kg SFS-EN ISO 17294:16	Kadmium mg/kg SFS-EN ISO 17294:16	Lyijy mg/kg SFS-EN ISO 17294:16
Näyte			
31045-1, Maksa, 85.	1,2	0,12	0,03
31045-2, Maksa, 86.	1,3	0,53	0,02
31045-3, Maksa, 88.	0,83	0,23	0,03
31045-4, Maksa, 89.	0,93	0,31	0,03
31045-5, Maksa, 90.	0,50	0,48	0,04

lyijyn osalta on ilmoitettu myös määrittäysrajan (0,05) alittavat tulokset

Allan Witick  
Laboratoriopäällikkö

Analyysitulokset koskevat vain tutkittua näytettä. Tutkimustodistuksen osittainen kopioiminen kielletty.

Eurofins Nab Labs Oy · Business ID: 0283126-2 · Surventie 9 D · FI-40500 JYVÄSKYLÄ

www.eurofins.fi

### 3. Testausseloste THL



TERVEYDEN JA  
HYVINVOINNIN LAITOS

TESTAUSSÉLOSTE M03/19 1(2)

Terveysturvallisuusosasto  
Ympäristöterveysyksikkö

2019-01-24

Bio- ja ympäristötieteiden laitos  
Tuula Väänänen  
PL 35  
40014 Jyväskylän yliopisto

Näytetiedot	
Näytematriisi	22 kalanmaksanäytettä
Näytteiden koodit	2 kalanmaksa, 3 kalanmaksa, 4 kalanmaksa kokooma, 6 kalanmaksa kokooma, 7 kalanmaksa, 12 kalanmaksa, 13 kalanmaksa, 18 kalanmaksa, 21 kalanmaksa, 24 kalanmaksa, 27 kalanmaksa, 31 kalanmaksa, 35 kalanmaksa, 38 kalanmaksa, 41 kalanmaksa, 44 kalanmaksa, 47 kalanmaksa, 57 kalanmaksa, 60 kalanmaksa, 65 kalanmaksa, 68 kalanmaksa, 71 kalanmaksa.
Näytteiden toimittaja	Tuula Väänänen, JYO
Näytteiden ottopäivä	17.12.2018
Näytteiden saapumispäivä	18.12.2018
Analysointi-aika	14.1.2019 – 24.1.2019

#### Tehtävä

Polykloorattujen bifenyyliden (PCB), kloorattujen pestisidien ja polybromattujen difenyyliettereiden määrittäminen näytteistä.

#### Menetelmäkuvaus

Kalanmaksanäytteissä käytettiin samaa muunnettua menetelmää kuin seerumi/plasma näytteissä.  
Mikro-POP analyysi: seerumi/plasmanäytteet (YKAT TO18).

Koeputkessa olevaan näytteeseen lisättiin etanoli ja <sup>13</sup>C-leimatut sisäiset standardit. Näyte uutettiin kaksi kertaa dikloorimetaani-heksaanilla (20/80 v/v). Uuton aikana näytteessä oleva vesi ja lisätty etanoli sidottiin aktiivitoitun silikaan. Uute puhdistettiin pylväällä, joka sisältää rikkihappo-silikageeliä, hopeanitraatti-silikageeliä, sekä silikageelin ja natriumsulfaatin seosta. Yhdisteet eluoiittiin pylvästä dikloorimetaani-heksaanilla (20/80 v/v) ja liuotin konsentroidiin GC-MS/MS analyysiin. Näytteet analysoitiin Agilent 7890A kaasukromatografi/Agilent 7010 kolmoiskvadrupoli massaspektrometrillä DB-5MS UI kolonnilla (J&W Scientific, 20 m, ID 0.18 mm, 0.18 µm).

Testausselosteen saa kopioida vain kokonaan, ellei laboratorio ole antanut kirjallista lupaa osittaiseen kopiointiin

Terveys ja hyvinvoinnin laitos • Institutet för hälsa och välfärd • National Institute for Health and Welfare  
Neulaniementie 4, Kuopio, PL/PB/P.O. Box 95, FI-70701 Kuopio Finland, puh/tel +358 29 524 6000, e-mail [info.ykat@thl.fi](mailto:info.ykat@thl.fi)

[www.thl.fi](http://www.thl.fi)



## 4. Testauseloste THL



TERVEYDEN JA  
HYVINVOINNIN LAITOS

TESTAUSSELOSTE M03/19 2(2)

Terveysturvallisuusosasto  
Ympäristöterveysyksikkö

2019-01-24

Yhdisteiden nimeäminen ja tulosten määrittämisrajat (LOQ) ja laajennetut mittausepävarmuudet (MU).

Yhdiste	Yhdisteiden nimeäminen	LOQ (pg/g)	MU (%) <50 pg/g	MU (%) >50 pg/g
PeCB	Pentaklooribentseeni	10	40	20
HCb	heksaklooribentseeni	10	45	25
α-HCH	α - Heksakloorisykloheksaani	20	50	40
β -HCH	β- Heksakloorisykloheksaani	15	40	25
γ -HCH	γ - Heksakloorisykloheksaani	20	55	20
oxyklordaani	1 alpha,2 beta,4 beta,5,6,7 beta,8,8-octachloro-2,3 alpha-epoxy-3a alpha,4,7,7a	25	50	50
trans-nonakloori	1,2,3,4,5,6,7,8,8-nonachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan	5	40	20
p,p'-DDT	1,1-bis-(4-kloorifenyyl)-2,2,2-trikloorietaani	15	50	40
p,p'-DDE	1,1-dikloori-2,2-bis(p-kloorifenyyl)etyleeni	40	30	20
PCB-28*	2,4,4'-triklooribifenyyl	5	40	20
PCB-52	2,2',5,5'-tetraklooribifenyyl	5	40	20
PCB-74	2,4,4',5'-tetraklooribifenyyl	5	40	20
PCB-99	2,2',4,4',5'-pentaklooribifenyyl	5	30	20
PCB 101	2,2',4,5,5'-pentaklooribifenyyl	5	40	20
PCB-118	2,3',4,4',5'-pentaklooribifenyyl	5	30	20
PCB-138	2,2',3,4,4',5'-heksaklooribifenyyl	5	35	20
PCB-153	2,2',4,4',5,5'-heksaklooribifenyyl	5	30	20
PCB-156	2,3,3',4,4',5'-heksaklooribifenyyl	5	30	20
PCB-170	2,2',3,3',4,4',5'-heptaklooribifenyyl	5	40	20
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaklooribifenyyl	5	40	20
PCB-183	2,2',3,4,4',5',6'-heptaklooribifenyyl	5	40	20
PCB-187	2,2',3,4',5,5',6'-heptaklooribifenyyl	5	30	20
BDE-47	2,2',4,4'-tetrabromidifenyyleetteri	15	50	20
BDE-99	2,2',4,4',5'-pentabromidifenyyleetteri	15	30	20
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-heksabromidifenyyleetteri	15	40	20

\* PCB-28:n päälle tulee kromatogrammissa todennäköisesti jokin toinen PCB-yhdiste, mistä syystä PCB-28:n pitoisuus saattaa olla jonkin verran yliarvioitu

#### Tulokset

Tulokset ovat liitteenä. Alle määrittämisrajan olevat tulokset on merkitty <xx, missä xx on kyseisen yhdisteen määrittämisraja.

#### Lisätietoja

Asiakirjan kokonaissivumäärä liitteineen on 4.

  
Panu Rantakokko  
Erikoistutkija

  
Tuula Rissanen  
Tutkimusanalyttikko

## 5. Tutkimustulos THL

TESTAUSSELOSTE M03/19  
Lilte  
Sivu 1 (2)

Terveysturvallisuusosasto  
Ympäristöterveysyksikkö

Koodi	Näyte	PecB kuiva- paine, pg/g	HCB kuiva- paine, pg/g	o-HCH kuiva- paine, pg/g	β-HCH kuiva- paine, pg/g	γ-HCH kuiva- paine, pg/g	Oxyklo ndaami pg/g	Trans- nonakloori pg/g	p.p. DOT kuiva- paine, pg/g	p.p. DDE kuiva- paine, pg/g	PCB- 74 kuiva- paine, pg/g	PCB- 99 kuiva- paine, pg/g	PCB- 118 kuiva- paine, pg/g	PCB- 155 kuiva- paine, pg/g	PCB- 170 kuiva- paine, pg/g	PCB- 183 kuiva- paine, pg/g	PCB- 187 kuiva- paine, pg/g	BDE- 47 kuiva- paine, pg/g	BDE- 99 kuiva- paine, pg/g	BDE- 153 kuiva- paine, pg/g	
																					43
18K0447	2 kalanmaksa	43	491	< 20	150	39	57	197	76	1193	48	167	217	20	64	41	161	71	< 15	< 15	< 15
18K0448	3 kalanmaksa	51	477	< 20	166	47	62	207	92	1232	49	165	213	20	67	38	152	71	< 15	< 15	< 15
18K0449	4 kalanmaksa kokooma	85	780	24	< 15	136	58	248	263	3967	359	660	658	126	409	171	489	326	167	30	30
18K0450	6 kalanmaksa kokooma	201	187	< 20	< 15	618	29	250	212	3123	341	619	695	159	520	199	552	321	236	33	33
18K0451	7 kalanmaksa	58	529	22	172	45	62	242	101	1334	171	286	231	24	72	41	165	82	< 15	< 15	< 15
18K0452	12 kalanmaksa	57	476	20	173	48	39	214	95	1229	158	256	209	22	60	38	154	93	< 15	< 15	< 15
18K0453	13 kalanmaksa	64	582	38	254	65	59	324	201	1693	235	381	308	33	99	59	243	116	< 15	< 15	< 15
18K0454	18 kalanmaksa	65	1302	50	443	64	206	1040	504	5469	755	1277	1144	174	500	273	731	283	43	< 15	< 15
18K0455	21 kalanmaksa	54	723	28	192	52	88	333	147	2178	295	536	470	68	181	94	270	109	< 15	< 15	< 15
18K0456	24 kalanmaksa	69	1340	67	404	80	168	974	509	5926	780	1358	1226	187	488	273	742	279	40	< 15	< 15
18K0457	27 kalanmaksa	57	1125	52	443	98	207	1074	540	6470	855	1526	1346	208	570	309	839	324	51	< 15	< 15
18K0458	31 kalanmaksa	50	770	28	236	46	97	424	165	2814	351	645	554	83	224	134	375	128	18	< 15	< 15
18K0459	35 kalanmaksa	350	3525	104	661	72	439	2259	908	9501	1295	2105	1884	261	694	375	1001	485	76	< 15	< 15
18K0460	38 kalanmaksa	100	897	28	231	59	131	669	237	2818	403	678	559	69	190	99	282	140	17	< 15	< 15
18K0461	41 kalanmaksa	147	1829	51	389	57	277	1393	505	5676	766	1286	1121	156	411	219	592	298	44	< 15	< 15
18K0462	44 kalanmaksa	81	742	< 20	173	45	100	536	197	2340	333	563	475	65	173	89	241	115	< 15	< 15	< 15
18K0463	47 kalanmaksa	116	1226	30	266	63	176	869	339	3735	547	871	741	98	272	134	369	193	28	< 15	< 15
18K0464	57 kalanmaksa	211	2164	146	142	70	262	1584	1014	6397	1173	1796	1319	148	562	322	1486	515	59	18	18
18K0465	60 kalanmaksa	103	1478	118	124	82	206	1446	978	6015	1086	1723	1319	141	526	293	1407	477	56	18	18
18K0466	65 kalanmaksa	80	823	43	43	42	78	556	314	2477	424	678	528	51	196	116	547	189	20	< 15	< 15
18K0467	68 kalanmaksa	82	966	72	71	61	139	888	490	3671	633	990	778	85	284	165	761	285	32	< 15	< 15
-18K0468	71 kalanmaksa	72	347	< 20	26	44	57	375	156	1885	293	468	350	35	119	68	338	131	< 15	< 15	< 15



## 6. Tutkimustulos THL

TESTAUSSELOSTE M03/19  
 Liite  
 Sivun 2 (2)

Terveyden ja hyvinvoinnin laitos  
 Terveysturvallisuusosasto  
 Ympäristöterveysyksikkö

Koodi	Näyte	PCB-28 kuiva-paino, pg/g	PCB-52 kuiva-paino, pg/g	PCB-101 kuiva-paino, pg/g	PCB-138 kuiva-paino, pg/g	PCB-153 kuiva-paino, pg/g	PCB-180 kuiva-paino, pg/g	Indikaattori PCB summa kuiva-paino, pg/g
18K0447	2 kalanmaksa	148	201	272	445	528	131	1724
18K0448	3 kalanmaksa	262	207	265	457	522	130	1843
18K0449	4 kalanmaksa kokooima	574	428	660	1656	1784	661	5762
18K0450	6 kalanmaksa kokooima	1743	1841	619	2044	2282	823	9351
18K0451	7 kalanmaksa	158	172	286	509	582	145	1852
18K0452	12 kalanmaksa	202	165	256	430	515	126	1694
18K0453	13 kalanmaksa	288	236	381	703	794	212	2614
18K0454	18 kalanmaksa	405	559	1277	2940	3318	1052	9561
18K0455	21 kalanmaksa	305	255	536	1174	1307	392	3969
18K0456	24 kalanmaksa	407	584	1358	3168	3456	1053	10028
18K0457	27 kalanmaksa	523	679	1526	3458	3814	1207	11207
18K0458	31 kalanmaksa	212	330	645	1402	1532	473	4595
18K0459	35 kalanmaksa	704	1080	2105	4422	5081	1440	14832
18K0460	38 kalanmaksa	304	477	678	1309	1514	410	4692
18K0461	41 kalanmaksa	437	728	1286	2638	3065	852	9005
18K0462	44 kalanmaksa	387	393	563	1145	1277	350	4115
18K0463	47 kalanmaksa	439	594	871	1756	2038	568	6266
18K0464	57 kalanmaksa	442	839	1796	3310	4072	989	11448
18K0465	60 kalanmaksa	334	838	1723	3093	3733	950	10672
18K0466	65 kalanmaksa	269	384	678	1226	1443	354	4354
18K0467	68 kalanmaksa	336	513	990	1887	2167	521	6414
18K0468	71 kalanmaksa	190	323	468	853	978	227	3040