

VESIHALLITUKSEN MONISTESARJA

1982: 109

ELOHOPEA VESIEKOSYSTEEMISSÄ VESISTÖ-
RAKENTAMISEN KANNALTA: KIRJALLISUUS-
KATSAUS

Jari Leskinen

ja

Ossi V. Lindqvist

V E S I H A L L I T U K S E N M O N I S T E S A R J A

1982: 109

ELOHOPEA VESIEKOSYSTEEMISSÄ VESISTÖ-
RAKENTAMISEN KANNALTA: KIRJALLISUUS-
KATSAUS

Jari Leskinen

ja

Ossi V. Lindqvist

Vesihallitus
Helsinki 1982

ELOHOPEA VESIEKOSYSTEEMISSÄ VESISTÖRAKENTAMISEN
KANNALTA: KIRJALLISUUSKATSAUS

JARI LESKINEN

OSSI V. LINDQVIST

KUOPION KORKEAKOULU
SOVELTAVAN ELÄINTIETEEN LAITOS

KUOPIO

TAMMIKUU 1982

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. ELOHOPEAN KEMIAA	2
2.1. Epäorgaaniset elohopeayhdisteet	2
2.1.1. Elohopean ominaisuuksia	2
2.1.2. Epäorgaaninen elohopea vedessä	2
2.1.3. Elohopeasulfidin muodostuminen ja hajoaminen	4
2.1.4. Metallisen elohopean muodostuminen	4
2.1.5. Metallisen elohopean hapettuminen	5
2.2. Orgaaniset elohopeayhdisteet	5
2.2.1. Yleistä	5
2.2.2. Metyylielohopean kemiaa	5
2.2.3. Orgaanisten elohopeayhdisteiden hajoaminen	6
2.3. Elohopea ja humushapot	7
3. ELOHOPEAN SITOUTUMINEN JA ESIINTYMINEN SEDIMENTEISSÄ	10
3.1. Yleistä	10
3.1.1. Hg^{2+} :n ja "piidioksidi" -tyyppisen materiaalin välinen kompleksinmuodostus	10
3.1.2. Hg^{2+} :n ja "ferromangaani" -tyyppisen materi- aalin välinen kompleksinmuodostus	10
3.1.3. Hg^{2+} :n sitoutuminen orgaaniseen materiaaliin	11
3.2. Vesifaasin kyky sitoa elohopeaa	11
3.3. pH:n vaikutus elohopean sitoutumiseen	12
3.4. Elohopean sitoutuminen sedimentteihin	14
3.5. Elohopean vapautuminen sedimentistä	16
3.6. Bakteerien ja pohjan makrofaunan vaikutus se- dimentin elohopeaan	17
3.7. Epäorgaanisen ja metyylielohopean välinen ta- sapaino vesi-sedimentti -systeemissä	19
4. ELOHOPEAN METYLOITUMINEN	21
4.1. Metylaatiomekanismit	21
4.1.1. Abioottinen metylaatio	21

4.1.1.1. Abioottinen transalkylaatio	21
4.1.1.2. Valon vaikutuksesta tapahtuva metylaatio	21
4.1.1.3. Mahdollinen FA:n vaikutuksesta tapahtuva metylaatio	21
4.1.1.4. Etyleeni ja asetyleeni	22
4.1.1.5. Metyylikobalamiini	22
4.1.2. Biologinen elohopean metylaatio	22
4.2. Metylaatioon vaikuttavat tekijät	23
4.2.1. Metylaatinopeus	23
4.2.2. Hapen vaikutus metylaatioon	24
4.2.3. Muiden tekijöiden vaikutus	25
4.2.4. Dimetyylielohopean syntyminen	26
4.3. Havaittuja metylaationopeuksia	26
4.3.1. Eri bakteereilla todettuja nopeuksia	26
4.3.2. Sedimenttien MME:n tuottokyky	27
4.4. Metylaation esiintyminen luonnossa	27
4.4.1. Sedimentin metylaation vaihtelu kesän aikana	27
4.4.2. Metylaatio vedessä	28
4.4.3. Metylaatio kalan suolessa ja pinnalla	28
4.4.4. Elohopean esiintyminen ja metylaatio maassa	29
4.5. Elohopean demetylaatio	30
5. ELOHOPEA AKVAATTISISSA RAVINTOKETJUISSA	32
5.1. Ravintoketjututkimukset	32
5.2. Elohopea kaloissa	34
5.2.1. Elohopean jakaantuminen kalan elimiin	34
5.2.2. Elohopean kemiallinen muoto kaloissa	35
5.2.3. Elohopeapitoisuuden suhde kokoon	36
5.2.4. Elohopean akkumuloituminen kaloihin	37
5.2.4.1. Suora kontaminaatio	37
5.2.4.2. Ravinnosta tuleva elohopea	40
5.2.4.3. Eri kulkeutumisteiden osuus	41
5.2.4.4. Eri ympäristötekijöiden vaikutus kalojen elohopeapitoisuuksiin	41
5.2.5. Elohopean poistuminen kaloista	43

6. ELOHOPEAN PITOISUUDET LUONNOSSA JA LIIKKUMINEN ILMAN MUKANA	45
6.1. Elohopea ilmassa	45
6.1.1. Metyylielohopean jakaantuminen ilman ja veden välillä	45
6.1.2. Elohopean liikkuminen ilman mukana	45
6.1.3. Happosateiden vaikutus elohopeatilanteeseen	47
6.2. Turpeesta ja soiden valumavesistä tehtyjä elohopeamäärytyksiä	47
6.3. Luonnossa todettuja elohopeapitoisuuksia	48
6.3.1. Ilma	48
6.3.2. Maaperä ja pohjavedet	48
6.3.3. Sade- ja pintavedet	50
6.3.4. Sedimentti	51
6.3.5. Pohjaeläimet	52
6.3.6. Kasvit	52
6.3.6.1. Vesikasvit	52
6.3.6.2. Maaksvit	53
6.3.7. Kalat	54
6.3.8. Linnut	55
7. ELOHOPEAN TOKSISUUS	56
7.1. Yleistä	56
7.2. Toksisuus vesien pikkueliöille	56
7.2.1. Bakteerit	56
7.2.2. Levät	56
7.2.3. Selkärangattomat	57
7.3. Toksisuus kaloille	57
7.4. Toksisuus ihmiselle	58
8. ELOHOPEAN JA SELEENIN VÄLINEN VUOROVAIKUTUS	59
8.1. Seleenin vaikutus elohopean toksisuuteen	59
8.2. Seleenin vaikutus elohopean esiintymiseen vesiekosysteemissä	60
8.3. Kalojen seleenipitoisuus ja Hg:Se -suhde	62

9. TEKOALTAAT JA ELOHOPEA	64
9.1 Tekoaltaiden ominaisuuksia	64
9.2. Elohopeatilanne suomalaisilla tekoaltailla	65
9.3. Yhdysvaltalaisilla tekoaltailla tehtyjä elohopeatutkimuksia	66
9.3.1. Hartwell, Keowee ja Jocassee, South Carolina	66
9.3.2. American Falls Reservoir (AFR), Idaho	67
9.3.3. Southern Indian Lake Reservoir (SIL), Manitoba	68
9.3.4. Cedar Lake, Illinois	69
9.3.5. Lake Powell, Arizona	70
9.3.6. Tongue River Reservoir, Montana	70
9.3.7. Muut	71
10. VESISTORAKENTAMISEN VAIKUTUS ELOHOPEAN KÄYTTÄYTYMISEEN VESIEKOSYSTEEMISSÄ	72
10.1 Yleistä	72
10.2 Tekoaltaiden elohopeatilanteeseen mahdollisesti vaikuttavia tekijöitä	72
10.3. Mahdollisia korjauskeinoja	74
11. YHTEENVETO	76
12. KIRJALLISUUS	77

Käytetyt lyhenteet:

MME = monometyylielohopea

DME = dimetyylielohopea

FA = fulvic-happo

HA = humic-happo

t.p. = tuorepainosta

k.a. = kuiva-aineesta

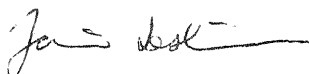
CF = rikastumiskerroin, pitoisuus organismissa
pitoisuus ympäristössä

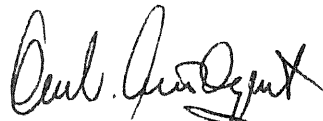
1. JOHDANTO

Viime vuosina on todettu kohonneita elohopeapitoisuuksia monissa Suomen tekoaltaissa ja myös ns. luonnonvesissä, näin varsinkin niiden kaloissa. Tämän kirjallisuuskatsauksen tarkoituksena on luoda yhteenveto niistä tiedoista ja tutkimustuloksista, joita on tähän mennessä saatu eri puolilla maailmaa elohopean kemiasta ja liikkeistä vesiekosysteemeissä. Kuitenkin vesirakentamisen suoranaisten vaikutuksista elohopean esiintymiseen on niukalti tutkimustuloksia olemassa, ja siksi huomio tässä katsauksessa on kiinnitetty myös niihin ongelmiin, joihin tutkimus tulevaisuudessa tulisi kohdistaa, sekä niihin toimenpiteisiin, joiden kautta ko. ongelmaa voitaisiin lieventää tai kokonaan poistaa. Toivomme, että tämä kirjallisuuskatsaus palvelee myös tekoaltaiden ja järvien kalataloudellisia toimenpiteitä sekä vesirakentamisen suunnittelua.

Tämä työ on suoritettu Kuopion korkeakoulun sovaltavan eläintieteen laitoksella. Kiitämme korkeakoulun kirjaston henkilökuntaa avuliaisuudesta kirjallisuuden hankinnassa, professori Pentti Kaurasta korkeakoulun kemian laitokselta monista hyödyllisistä kommentteista, sekä MMK Matti Vertaa Vesihallituksesta avusta kirjallisuuden hankinnassa sekä hyödyllisistä huomautuksista työn eri vaiheissa. Puhtaaksikirjoituksesta kiitokset fil. yo. Teija Laitilalle.

Lopuksi kohdistamme erityisen kiitoksemme Kemijoki OY:lle tämän tutkimuksen rahoituksesta.


Jari Leskinen


Ossi V. Lindqvist

2. ELOHOPEAN KEMIAA

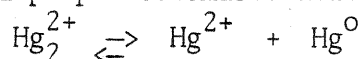
2.1. Epäorgaaniset elohopeayhdisteet

2.1.1. Elohopean ominaisuuksia

Seuraavassa luettelossa on tärkeimpiä elohopean kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia (1).

sulamispiste	-38.86 °C
kiehumispiste	356.73 °C
tiheys	13.55 g/cm ³
liukoisuus veteen	2 x 10 ⁻⁵ g/l
-liukoisuus lisääntyy happipitoisuuden kasvaessa	
hapetusasteet	0 , +I , +II
-vastaavat esiintymismuodot	Hg ⁰ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺

Eri hapetusasteita vastaavat hapetustilat voivat muuttua toisikseen seuraavan disproporitoitumisreaktion avulla (2).



Merkuro-ionin (Hg₂²⁺) merkitys luonnossa lienee vähäinen.

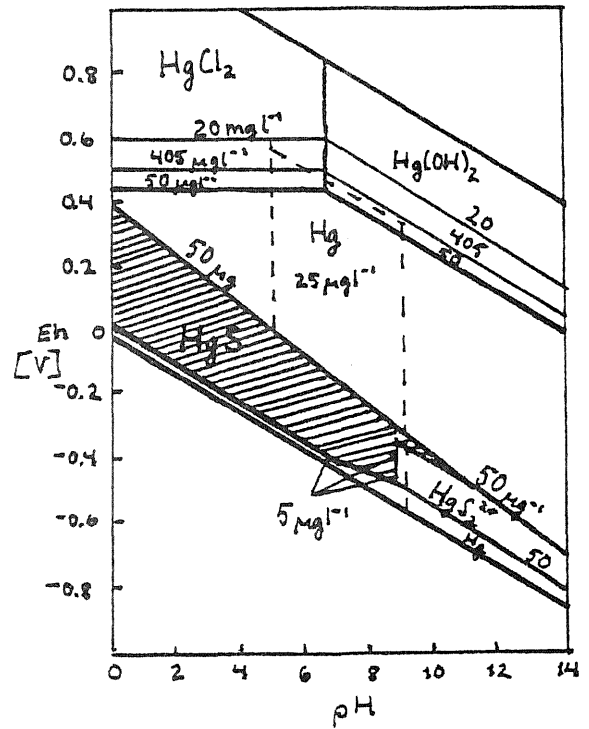
Metallinen elohopea, HgCl₂ ja useimmat muutkin Hg-yhdisteet liukenevat paremmin erilaisiin orgaanisiin liuottimiin kuin veteen (3).

2.1.2. Epäorgaaninen elohopea vedessä

Epäorgaanisten elohopeayhdisteiden stabiilit muodot tasapainotilanteessa vedessä eri pH- ja redoxpotentiaalialueilla on esitetty kuvassa 1. Paksummat viivat erottavat eri yhdisteitä ja ohuemmat liukoisuusarvoja. Kuvassa on otettu huomioon yhdisteet, joiden liukoisuus on yli 5µg/l (paitsi HgS). Katkoviivalla erotettu alue vastaa yleisimmin luonnonvesissä tavattavia olosuhteita. Kuitenkin happipitoisissa pintavesissä Hg(OH)₂ ja HgCl₂ (varsinkin kloridipitoisissa) ovat elohopean yleisimmät esiintymismuodot.

Kuva 1.

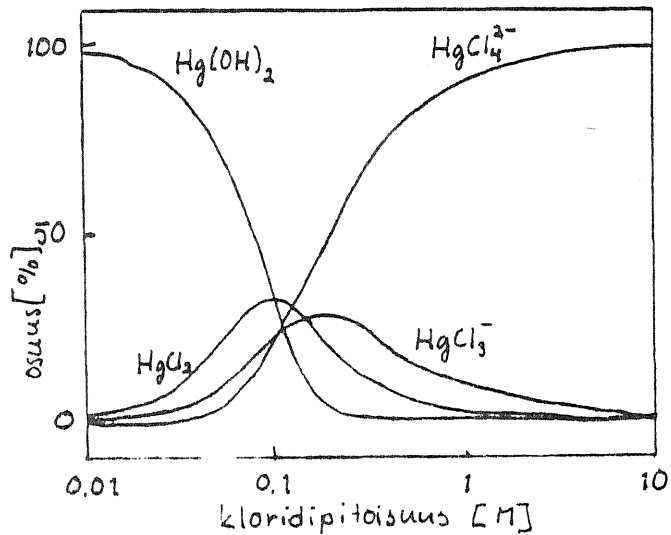
Stabiilit Hg-yhdisteet vedessä (25 °C, 1 atm), kun vedessä on 10^{-3} mol/l Cl^- ja SO_4^{2-} -ioneja (3).



Pelkistävissä sedimenteissä Hg sitoutuu sulfidi -ionien läsnäollessa erittäin niukkaliukoiseksi elohopeasulfidiksi (kuvassa viivoitettu alue, liukoisuustulo n. 10^{-53}). Jos pH kohoaa yli 9:n, liukoisuus lisääntyy HgS_2^{2-} -ionien muodostuessa (3).

Elohopean eri kloridikompleksien ja hydroksidin muodostumista kloridipitoisuuden funktiona pH:ssa 8.5 esittää kuva 2.

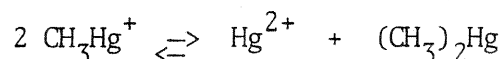
Kuva 2. (4)



2.1.3. Elohopeasulfidin muodostuminen ja hajoaminen

Pienestä liukoisuudesta johtuen elohopeasulfidia muodostuu heti, kun elohopea- ja sulfidi -ioneja esiintyy yhtä aikaa. Tällainen tilanne syntyy, kun anaerobisissa olosuhteissa järven pohjassa muodostuu rikkivetyä H_2S . Hg^{2+} voi ottaa sulfidin myös rauta- ja kalsium-sulfidilta.

Myös monometyylielohopeasta voi sitä muodostua. Reaktio



kulkee oikealle, jos Hg^{2+} sitoutuu sulfidiksi; tällöin vapautuu myös haihtuvaa dimetyylielohopeaa. Jos sulfidi -ioneja on ylenmäärin, voi syntyä HgS_2^{2-} -kompleksi.

Normaalisti aerobisissa oloissa Hg-sulfidi hapettuu hyvin hitaasti ensin sulfiitiksi ja sitten sulfaatiksi. Näin elohopea muuttuu jälleen biologisesti saatavaksi. Vähän nopeampaa biologista hapettumista voi myös tapahtua (5, kemialla käsitelty myös 6 - 10).

2.1.4. Metallisen elohopean muodostuminen

Hg^{2+} -ionin pelkistyminen metalliseksi elohopeaksi (Hg^0) tapahtuu luonnossa esimerkiksi orgaanisten humushappojen vaikutuksesta (tarkemmin kohdassa 2.3.). Myös useiden bakteerien on havaittu pelkistävän elohopeaa. Optimioloissa pelkistyminen on ollut sataprosenttista jo muutamassa tunnissa. Bakteerit pelkistävät myös orgaanisia Hg-yhdisteitä metalliseksi elohopeaksi (5, 6).

De Filippis & Pallaghy (11) ovat esittäneet hypoteesin, että tyydyttymättömät hiilivedyt, varsinkin etyleeni ja asetyleeni olisivat biologisissa systeemeissä ja yleisemminkin luonnossa tärkeitä elohopean pelkistäjiä ja myös alkyloijia. Luonnossa etyleeniä tuottavat useat sienet, bakteerit ja korkeammatkin kasvit.

Ilmakehässä UV-valon vaikutuksesta DME hajoaa, jolloin syntyy metallista elohopeaa (5).

2.1.5. Metallisen elohopean hapettuminen

Tämä hapettuminen vaatii vähintään +80 mV suuruusluokkaa olevan redokspotentiaalin. Hapettavissa oloissa reaktio tapahtuu siten helposti, varsinkin jos läsnä on myös orgaanista ainetta, johon Hg^{2+} -ioni voi sitoutua (6).

Myös bakteerien on todettu aiheuttavan oksidaatiota (12).

2.2. Orgaaniset elohopeayhdisteet

2.2.1. Yleistä

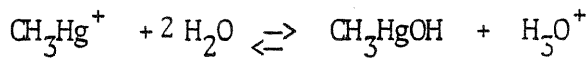
Akvaattisissa ekosysteemeissä tärkeimmät yhdisteet ovat mono- ja dimetyylielohopea. Teollisuuden päästöihin ei nykyään joudu suuria määriä metyyliyhdisteitä, mutta niitä syntetisoidaan vesistöissä helposti. Luontoon joutuu orgaanista elohopeaa puunjalostus- ja paperiteollisuudesta fenyylielohopeana (ArHg^+) ja siementen peittäusaineissa alkoksialkyylielohopeana ($\text{R-O-R}^{\prime}\text{-Hg}^+$). Eri mekanismien kautta nämäkin yhdisteet voivat muuttua epäorgaanisiksi tai alkyylielohopeayhdisteiksi, usein hyvinkin nopeasti (9).

2.2.2. Metyylielohopean kemiaa

Metyylielohopea liukenee noin sata kertaa paremmin lipideihin kuin veteen, ja se reagoi helposti SH -ryhmien kanssa (3). Luultavasti klorokompleksit ovat tärkein MME:n kulkeutumismuoto biologisiin systeemeihin (13). Luonnossa esiintyy myös MME-rikki -komplekseja (14).

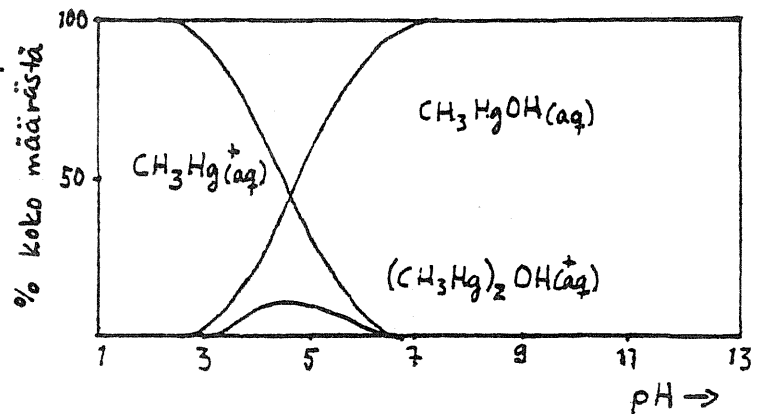
Vedessä MME on voimakkuudeltaan karboksyylihappoja vastaava happo.

Tapahtuu reaktio

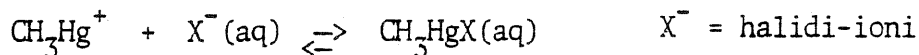


pH 7:ssä suhde $[\text{CH}_3\text{HgOH}] : [\text{CH}_3\text{Hg}^+]$ suosii selvästi hydroksidia, kuten käy ilmi kuvasta 3 (13).

Kuva 3. MME -ionin ja MME-hydroksidin osuus pH:n funktiona (13).



MME - ja halidi -ionit muodostavat stabiileja yhdisteitä, joiden vesiliukoisuus on pieni. Reaktion



tasapainovakio kasvaa halidin koon kasvaessa (13):

$\log K_1 = 1.50(\text{F}^-)$, $5.25(\text{Cl}^-)$, $6.62(\text{Br}^-)$ ja $8.60(\text{I}^-)$.

Johtamalla rikkivetyä metyylielohopeakloridiin Craig & Bartlett (15) totesivat DME:n ja elohopeasulfidin muodostumista. Myös $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$ - yhdistettä havaittiin syntyvän, ilmeisesti välituotteena (vrt. 2.1.3.)

H_2S :n johtaminen sedimenttiin vaikutti samalla tavalla. Luonnossa rikkivedyn läsnäollessa voi tapahtua huomattavaakin DME:n vapautumista.

DME on helposti haihtuva ja heikosti vesiliukoinen yhdiste (7).

2.2.3. Orgaanisten elohopeayhdisteiden hajoaminen

Orgaanisten Hg -yhdisteiden stabiilisuus vaihtelee paljon. Kestävimpiä ovat lyhytketjuiset alkyylilyhdisteet. Kaikki tunnetut orgaaniset

elohopeayhdisteet voivat luonnossa hajota biologisesti, kemiallisesti tai fysikaalisesti epäorgaaniseksi elohopeaksi (9). Mikrobeilla on hyvin yleisesti kyky hajottaa orgaanista elohopeaa, myös MME:tä (16, 7, tarkemmin kohdassa 4.5.).

UV-valo hajottaa DME:tä ja MME:n rikkiyhdisteitä. DME hajoaa myös happamissa oloissa, jolloin syntyy MME:tä (14).

2.3 Elohopea ja humushapot

Orgaanisilla humusaineilla on todettu olevan tärkeä merkitys elohopean liikkumiseen luonnossa.

Humusaineita esiintyy yleisesti maaperän ja vesien orgaanisessa aineksessa, usein niiden yleisimpänä aineosana (17). Tärkeimmät humusaineet ovat (18)

1. humic -happo (HA), joka liukenee emäksiin, muttei happoihin
2. fulvic -happo (FA), joka liukenee sekä emäksiin että happoihin

Niitä esiintyy luonnonvesissä yleensä 1 - 5 mg/l (17).

Niiden kemiallinen koostumus vaihtelee, Thurmanin (18) mukaan vesien humusaineiden (FA, HA) tärkeimmät aineosat ovat hiili (50 - 65 %) ja happi (20 - 40 %). Maaperästä eristetyt HA:n happamuus on 5 - 10 meq/g ja FA:n 10 - 15 meq/g (17). Niissä on todettu useantyyppisiä funktionaalisia ryhmiä (karboksyyli, fenoli, hydroksyyli ja karboonyyli tärkeimpinä) (4). FA:n molekyylipaino (muutamia satoja - tuhansia) on selvästi pienempi kuin HA:n (muutamasta tuhannesta satoihin tuhansiin) (17).

Humushapot adsorboivat metalleja kationinvaihtoreaktioiden avulla ja muodostamalla komplekseja (4). Tutkittaessa sedimentin elohopean jakautumaa, todettiin 20 - 50 % siitä olevan humushapoissa (HA 10 - 30 %, FA 3 - 20 %). Redokspotentiaali ja pH vaikuttivat vain vähän jakautumaan (19).

Kokeiltaessa Hg^{2+} :n lisäystä puhtaaseen humic -happoon todettiin eri painosuhteilla HA : Hg^{2+} ensimmäisen viikon aikana seuraavaa:

<u>HA/Hg^{2+}</u>	<u>% lisäystä Hg^{2+}:sta vapautui Hg^0:na</u>
0.5	3.2
5.0	19
50	17
100	15
400	12
1000	2.5

Alussa HA lisää elohopean pelkistymistä, mutta sitten alkaa kompleksinmuodostus estää, kunnes lähes kaikki Hg on tiukasti sitoutunut happoon (19).

Samantapainen jakautuma saatiin myös sedimenttiä sisältävässä kokeessa, pelkistyneen elohopean määrä oli kuitenkin optimikohdassaankin vain 0.14 %. Sedimentissä vaikuttavat tilanteeseen monet tekijät, joten syytä vähempään metallisen elohopean vapautumiseen ei tiedetä (19). Alberts & al. (20) mittasivat pelkistymistä kokeissa, joissa 1 ml puhdistettua HA:ta ja 1 ml 0.1 N KOH -liuosta lisättiin 50 ml:aan liuosta, joka sisälsi 200 μg elohopeaa (kloridina) lämpötilassa 25 °C. 290 tunnin kuluttua elohopeasta oli 33 % pH:ssa 6.5 ja 24 % pH:ssa 8.2 pelkistynyt metalliseksi elohopeaksi. pH vaikuttaa siihen, kuinka paljon pelkistynyttä elohopeaa voi syntyä, mutta ei ole nopeutta rajoittava reaktio. Muodostuminen tapahtuu ensimmäisen asteen kinetiikkaa noudattaen (nopeusvakio 0.009/tunti).

Skogerboe & Wilson (21) ovat puolestaan tutkineet FA:n pelkistysominaisuuksia. Myös FA:n todettiin pelkistävän elohopeaa. FA on HA:ta voimakkaampi pelkistin. Normaalipotentiali on FA:lle n. 0.5 V ja HA:lle n. 0.7 V. Lisättäessä kahdenarvoista elohopeaa puhdistettuun FA:han, tapahtui heti elohopeahöyryn muodostumista. pH vaikutti pelkistymiseen siten, että välillä 3.5 - 5.5 tapahtui jyrkkä lasku pelkistyneen elohopean määrässä. Tämän alueen ulkopuolella tilanne pysyi vakiona pH:n vaihdellessa. Jos pelkistyneen elohopean määrää

pH:ssa 3 merkitään suhdeluvulla 1 niin pH:ssa 6 se on n. 0.3.

pH:n vaikutus selittyy mahdollisesti FA-Hg -kompleksin tai osaltaan ehkä HgOH^+ :n syntymisen takia. Niiden syntyä suosii korkea pH. FA ja HA pelkistävät myös Fe(III):n Fe(II):ksi (kts. kohtaa 3.1.2.).

Humushappojen on todettu myös selvästi lisäävän elohopeayhdisteiden liukoisuutta. Vaikutus elohopeasulfidin liukoisuuteen käy ilmi al-
laolevasta taulukosta. Koeaika on 90 vrk.

	<u>pH</u>	<u>E_h (mV)</u>	<u>Hg (ppb)</u>
humushappo (850 ppm)			
+ HgS	5.0	+185	450.0
	6.0	+155	48.0
	7.0	+145	15.0
tislattu vesi + HgS	5.0	+150	15.0
	6.0	+140	0.0
	7.0	+130	0.0

Kuten taulukosta nähdään, humusaineiden vaikutus tehostuu pH:n laskiessa (22).

FA:lla ja HA:lla on luonnonvesissä ehkä hyvinkin ratkaiseva vaikutus hapetus - pelkistys -tasapainoon ja elohopean esiintymiseen ja liik-
kumiseen (21, 23). FA:lla saattaa olla myös kykyä muodostaa MME:tä (tarkemmin 4.4.4).

3. ELOHOPEAN SITOUTUMINEN JA ESIINTYMINEN SEDIMENTEISSÄ

3.1 Yleistä

3.1.1. Hg^{2+} :n ja "piidioksidi" -tyyppisen materiaalin välinen kompleksinmuodostus

"Piidioksidi" -tyyppisellä materiaalilla tarkoitetaan luonnonvesissä esiintyvillä redokspotentiaalialueilla stabiileja epäorgaanisia yhdisteitä, kuten eri savimineraaleja. Näiden, esim. kaoliinin kanssa muodostuvat kompleksit eivät ole yhtä voimakkaita kuin orgaaniset kompleksit (5). Savimaassa Hg on enimmäkseen HgOH^+ ja $\text{Hg}(\text{OH})_2^-$ muodossa adsorboituneena mineraalin ioninvaihtokohtiin (24). Veden ja suspendoituneiden mineraalipartikkelien välille pyrkii syntymään kationinvaihtotasapaino, jolloin elohopean sitoutuminen tai vapautuminen riippuu veden ja savimateriaalin Hg -pitoisuudesta (25). Suurissa veden suolapitoisuuksissa elohopean kloridikompleksien muodostus kilpailee tehokkaasti sitoutumisesta (5).

Tutkittaessa piimineraalien kykyä estää metylaatiota sedimentissä, todettiin metylaationopeuden putoavan 0.1 %:iin alkuperäisestä, kun lisättiin sedimenttiin grammaa kohti 0.1 g piidioksidia (26).

3.1.2. Hg^{2+} :n ja "ferromangaani" -tyyppisen materiaalin välinen kompleksinmuodostus

"Ferromangaani" -tyyppisellä materiaalilla tarkoitetaan epäorgaanisia komponentteja, jotka hapettuvat ja pelkistyvät luonnonvesissä esiintyvissä oloissa (5).

Fe_2O_3 ja MnO_2 -oksidien muodostuessa Hg saostuu helposti niiden kanssa (5). Kilpailevien halogenidikompleksien muodostuminen voi kuitenkin estää saostumisen, esimerkiksi HgCl_4^{2-} ja HgI_4^{2-} -ionien on todettu estävän adsorptiota rautaoksidiin (24).

Redokspotentiaalilin laskiessa pelkistyvät rauta ja mangaani kahdenarvoiseen muotoon ja liukenevat veteen elohopean myös vapautuessa. Ottawa -joella havaittiin selvä korrelaatio liukoisen raudan ja liukoisen elohopean esiintymisen välillä (27). Fe^{3+} pelkistyy Fe^{2+} :ksi kun makean veden happipitoisuus on alle 0.5 - 1.0 ppm (5). $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ normaalipotentiaali on 0.771 V (21), joten myös humushapot (HA ja FA) voivat aiheuttaa pelkistymisen. Toisaalta HA ja FA muodostavat raudan kanssa melko pysyviä komplekseja, joten runsas raudan esiintyminen voi saturoida humushapot (17).

3.1.3. Hg^{2+} :n sitoutuminen orgaaniseen materiaaliin

Kahdenarvoisella elohopealla on erittäin suuri taipumus sitoutua orgaaniseen ainekseen, varsinkin SH -ryhmiin. Niitä sisältää biologisessa materiaalissa runsaasti kysteiini -aminohappo. Sitoutumista tapahtuu myös muihin orgaanisiin ryhmiin (esim. NH_2) (3). Normaalin suodatuksen ja sentrifugoinnin jälkeenkin veteen jäävä elohopea on suurimmaksi osaksi sitoutunut pieniin orgaanisiin partikkeleihin (5). Tärkein merkitys lienee humushapoilla.

MME- ja DME -yhdisteet eivät sitoudu orgaaniseen materiaaliin yhtä tiukasti kuin Hg^{2+} (14).

3.2. Vesifaasin kyky sitoa elohopeaa

Ottawa -joella on todettu, että veden kyky sitoa elohopeaa (käytetty Hg-nitraattia) väheni vasta pitoisuuden alkaessa olla 15 mg/l. Siihen saakka vain 10-20 % elohopeasta on ioneina vedessä.

Sitomiskyky väheni vain hieman (n. 10 %), vaikka vesi suodatettiin niin, että ainoastaan molekyylipainoltaan alle 1 400 olevat partikkelit jäivät veteen.

Sitomiskyky liittyi yleensä lähes täysin orgaaniseen hiileen. Kuitenkin niissä näytteissä (sivujoista), joissa epäorgaanista hiiltä

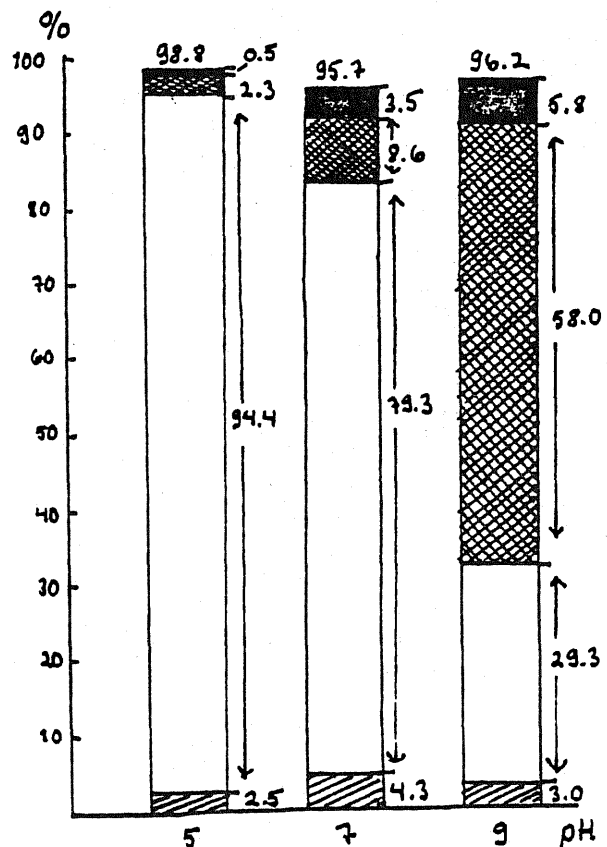
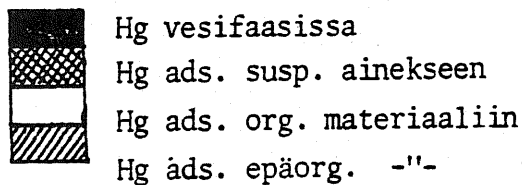
oli paljon, sen poistaminen vähensi sitomiskapasiteettia. Joko CO_3^{2-} ja/tai HCO_3^- -ionit näyttävät toimivan näissä tapauksissa elohopean sitoijina.

Sitovaa orgaanista ainetta ei määritetty, mutta todettiin että elohopeaa sitova tekijä ei olisi sama ainen kuin maassa esiintyvä FA. Vedessä esiintyvä FA saattaa kuitenkin olla erilaista, joten havainto voi selittyä sillä (28).

3.3. pH:n vaikutus elohopean sitoutumiseen

Ruotsissa tutkittiin elohopean (HgCl_2) sitoutumista epäorgaaniseen ja orgaaniseen materiaaliin (29). Yleisenä sääntönä havaittiin, että hiukkaskoon pienetessä ja kontaktipinnan kasvaessa sitoutuminen lisääntyy. Sitoutumista tutkittiin laboratoriossa siten, että orgaaninen ja epäorgaaninen aines sekä vesi saivat kilpailla elohopeasta. Kolmen päivän sekoittelun jälkeen suoritettiin sentrifugointi (2 900 r/min tunnin ajan), jolloin kiinteä aines erottui. Jäänyt liuos suodatettiin (filtteri $0.05 \mu\text{m}$) suspendoituneen aineen ja veden erottamiseksi. Tulokset on esitetty kuvassa 4.

Kuva 4. Elohopean prosenttiosuus eri fraktioissa pH -arvoilla 5, 7 ja 9 (29).



Epäorgaaniseen ainekseen elohopea sitoutuu parhaiten pH:ssa 7, mikä todettiin myös pelkällä epäorgaanisella aineksella tehdyssä kokeessa. Andersson (30) on saanut myös samanlaisen pH -optimin.

Orgaanisen aineen on todettu sitovan eniten elohopeaa pH -alueella 4 - 5 , vastaten jälleen Anderssonin tutkimustuloksia. Voidaan päätellä, että mitä happamemmat olosuhteet, sitä suurempi osuus elohopeasta on orgaanisessa aineksessa.

Suspendoituneen aineen suuri osuus pH:ssa 9 selittyy mahdollisesti edellämainituista pH -optimeista ja koheesivoimien vaikutuksesta (alhaisessa pH:ssa pienet partikkelit pyrkivät aggregoitumaan). Myös Matsumura & al. (31) totesivat, että sentrifugoinnin jälkeen vesifaasiin (ei suodatusta) jäi pH:ssa 7.15 2.5%, pH:ssa 8.05 19.9 % ja pH:n noustua 8.95:een 60.0 % elohopeasta.

Andersson (30) esittää kaksi mahdollista selvitystä pH:n vaikutuksille:

1. Orgaaninen ja epäorgaaninen materiaali sisältävät sitoutumis-kohtia, joiden toiminta on pH:sta riippuvaa
2. pH vaikuttaa siihen, minkälaisessa kemiallisessa muodossa Hg esiintyy.

Miller & Akagi (32) ovat tutkineet Ottawa -joen sedimentillä elohopean jakaantumista veden ja sedimentin välille. Kokossa sedimentin elohopeapitoisuus oli 1 ppm (HgCl_2) ja mittaukset suoritettiin kolmen koeviikon jälkeen.

pH:n laskiessa elohopean osuus vedessä kasvaa, kuten käy ilmi seuraavista taulukoista.

Pitoisuudet on mitattu suodattamattomasta vedestä.

Taulukko 1.

	suhde MME sedimentissä : MME vedessä		
	pH		
	5.0	6.0	7.0
hiekkä	80	125	250
puulastusedimentti	560	650	850
puulastu	2540	3300	5500

Taulukko 2.

	MME -pitoisuus vedessä (ppb) kun sedimentissä on 1 ppm (tot. Hg)		
	pH		
	5.0	6.0	7.0
hiekkä	0.235	0.168	0.078
puulastusedimentti	0.091	0.069	0.060
puulastu	0.027	0.025	0.017

Jackson & al. (33) totesivat että pH:n lasku vähentää Hg:n kerääntymistä vedestä sedimenttiin. Ilmeisesti pH vaikuttaa Hg - humuskompleksien sedimentoitumiseen. Happamoituminen ei tutkijoiden mukaan kuitenkaan aiheuttane ainakaan pehmeävetisissä järvissä Hg²⁺-ionien vapautumista orgaanisista sedimenteistä.

3.4. Elohopean sitoutuminen sedimentteihin

Ottawa -joella Kanadassa on tehty useita tutkimuksia raskasmetaalien esiintymisestä joessa (Ottawa River Project). Sedimenttien päätyypit joella ovat hiekkasedimentit (raekoko puolikarkea - karkea) ja hiekkon hiekan ja orgaanisen aineen (peräisin puunjalostusteollisuudesta) sekoitus, ns. "puulastusedimentti". Myös savipitoisia kohtia esiintyy (34). Elohopeaa sedimentissä on 0.03 - 1.28 ppm (vuonna 1972). Jokisysteemin elohopeasta on laskettu 97 % olevan sedimenteissä (vaikka otettu huomioon vain 4 cm kerros) (34).

Elohopean jakaantuminen Ottawa -joen sedimenttien ja veden välille suosii selvästi orgaanista puulastusedimenttiä. Veden ja sedimentin välinen Hg -pitoisuuksien suhde on hiekkasedimentille 1 200, puulastusedimentin hienojakoiselle osalle 90 000 ja puulastuilla 50 000 (laboratoriokokeita, 34).

Analysoiduista puulastusedimenttinäytteistä todettiin, että alle 100 μm partikkelit vastaavat vain kahta painoprosenttia mutta sisältävät elohopeasta 15 %. Suhteessa vähiten elohopeaa on keskikokoisissa partikkeleissa, sillä suurissa yli 400 μm partikkeleissa (lähinnä puulastua) oli melkein 10 % elohopeasta mutta niiden osuus painosta oli vain 1.5 % (34).

Miller (19) on tutkinut elohopean kerääntymistä sedimenttiin. Ensimmäisessä kokeessa todettiin 110 päivän jälkeen (koeastia seisonut rauhassa n. 25 °C lämpötilassa) 25 - 50 % veteen lisäystä elohopeasta (HgCl_2) olevan sedimentissä, aivan pinnassa (1 cm). Veteen jääneestä elohopeasta suurin osa oli heti sedimentin yläpuolella.

Toisessa kokeessa systeemiä sekoitettiin voimakkaasti, ja jo kahden tunnin kuluttua lähes kaikki Hg oli kiinnittynyt sedimenttiin. Käytetyistä elohopeapitoisuuksista voidaan päätellä, että sedimenttien elohopean sitomiskyky on oleellisesti suurempi kuin luonnossa esiintyvät Hg -määrät, kuten myös Ottawa-joen tutkimuksissa on päätelty (35). pH (3 - 7) ja redokspotentiaali vaikuttivat jakautumaan vain hiukan. Korkeimmassa pH:ssa veteen jäi sentrifugoimalla (14 000 r/min) jälkeen n. 5 % elohopeasta orgaanisiin partikkeleihin sitoutuneena. Osuus laski pH:n laskiessa. Bakteerien osuutta tuloksiin ei selvitetty.

Tulostensa perusteella Miller otaksuu, että luonnonvesiin joutunut elohopea sitoutuu sedimentteihin muutamissa päivissä tai viikoissa.

Hannan & Thompson (36) ovat saaneet useilla sedimentti - ja maaperä-näytteillä samanlaisia tuloksia. Kokeissa vedessä oli 75 ng/l elohopeaa, pH oli 7.5 - 8. Puolen tunnin sekoittamisen jälkeen näytteet sentrifugoitiin 10 min 2 000 rpm ja mitattiin elohopea. Keski-

määrin 96.7 % (90.5 % - 99.2 %) siitä oli kiintoaineksessa.

Tutkittaessa elohopean kerääntymisnopeutta Ottawa -joen sedimenttiin käytettiin yksikköä cm/päivä, joka tarkoittaa, että sedimentti ottaa tiettyyn korkeuteen saakka elohopean vedestä (saadaan kun jaetaan pinta-alaa kohti laskettu ottonopeus $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ veden Hg -pitoisuudella $\mu\text{g}/\text{cm}^3$).

Havaitut ottonopeudet olivat 1 - 10 cm/päivä olosuhteista riippuen. Eri sedimentit ottivat elohopeaa nopeusjärjestyksessä puulastu - savi - hiekka. Elohopean ottonopeus oli konsentraatiosta riippumattonta välillä 0.428 - 10 ppb. Isommissa pitoisuuksissa nopeus väheni. Elohopean akkumulaatiossa todettiin kaksi vaihetta: nopea aivan pintasedimenttiin tapahtuva ja sitä seuraava hitaan akkumulaation vaihe. Kuukauden aikana hiekkasedimenttiin tapahtui rikastuminen vain ylimpään 0.1 cm:n kerrokseen (vastaten vain 1.6 kertaa sedimentin keskimääräistä raekokoa). Veden sisältäessä 0.5 ppm elohopeaa, kasvoi ylimmän 0.1 cm:n hiekkakerroksen pitoisuus seuraavasti:

1 pv	3.3 ppm
1 vko	13.1 ppm
1 kk	23.8 ppm

Veden liikkuminen lisäsi elohopean kerääntymisnopeutta 70 - 100 %. Myös sedimentin happitilanteen vaikutusta tutkittiin; 10 päivässä ei syntynyt merkittäviä eroja aerobisen ja anaerobisen sedimentin välille.

Lopputuloksena todettiin akkumulaation olevan sedimentin pinta-alasta (ei tilavuudesta) riippuvainen ja tapahtuvan pääasiassa aivan sedimentin pintaan(37).

3.5 Elohopean vapautuminen sedimentistä

Vastaavasti on tutkittu myös sedimenttiin lisätyn elohopean (HgCl_2) vapautumista veteen (38). Koesedimenttinä oli puulastu -tyyppi,

jonka Hg -pitoisuus tehtiin 1,52 ppm:ksi. Vapautumisesta todettiin seuraavaa:

- tapahtui koko kokeen ajan (70 pv) väheten loppua kohti
- nopeus vaihteli välillä 0.1 - 10 ng/cm²/vrk
- anaerobisissa oloissa lähes kolminkertainen aerobisiin oloihin verrattuna
- vapautuneen elohopean määrä oli suoraan verrannollinen saastutetun sedimenttikerroksen paksuuteen, kuten käy ilmi seuraavasta taulukosta (70 koepäivän jälkeen)

<u>sed. paks.</u> <u>cm</u>	<u>tot. Hg</u> <u>µg</u>	<u>vap. Hg, µg (%) ja puoliintumisaika</u>	
		<u>aerob.</u>	<u>anaerob.</u>
0.1	4.73	0.129 (2.72%) 4.8 v	0.295 (6.22%) 2.1 v
1.0	47.3	0.222 (0.468%) 28 v	0.555 (1.17%) 11 v
10.0	473	0.356 (0.075%) 117 v	1.165 (0.246%) 54 v

Taulukossa näkyy myös lasketut puoliintumisajat.

Päinvastoin kuin elohopean akkumulaation, vapautumisen todettiin olevan tilavuudesta riippuvaa. 1.0 cm:n kerroksen vapautumisnopeus oli 60 - 80 % suurempi kuin 0.1 cm:n, ja vastaavasti 10.0 cm:n 60 - 80 % suurempi kuin 1.0 cm:n kerroksen. Tehokkaaseen vapautumiseen arvellaan olevan syynä joko kaasumaisen tai hyvin veteen liukenevan Hg -yhdisteen syntymisen. Muualla tehdyissä tutkimuksissa vastaavta vapautumisnopeudet ovat tutkijoiden mukaan olleet 2 - 10 - kertaisia.

3.6 Bakterien ja pohjan makrofaunan vaikutus sedimentin elohopeaan

Ottawa -joella on tutkittu myös bakterien (*Pseudomonas fluorescens*) osuutta sedimenttien elohopean sitomiskykyyn (35).

Bakteerit sitoivat 5.8 kertaa enemmän elohopeaa kuin savisedimentti (kuiva-aineesta laskien yli 20 kertaa enemmän). Pinta-alayksikköä kohti laskettuna bakteerit ovat siten huomattavasti tehokkaampia

elohopean adsorboijia kuin kokeessa käytetty savisedimentti. Todettiin myös, että kokonaan sedimenttiin kiinnittynyttä (vapaa Hg huuhdottu pois) elohopeaa kerääntyi lisättyihin bakteereihin.

Myös pohjan makrofaunalla on oma tärkeä merkityksensä elohopean liikkuvuuteen.

Tutkittaessa *Limnodrilus hoffmeisteri* -harvasukasmadon vaikutusta elohopean vapautumiseen sedimentistä, havaittiin sekä lisätyn MME:n että epäorgaanisen elohopean vapautumisnopeuden olevan hyvin suorassa suhteessa eläinten tiheyteen. Vaikutus laskettuun puoliintumisaikaan oli seuraavanlainen:

0.5 g eliöitä	+	20 g sed.	=	½-aika	120 päivää
1.0 g -''-	+	20 g -''-	=	-''-	60 -''-
1.0 g -''-	+	70 g -''-	=	-''-	200 -''-

Huomattavin vaikutus kohdistui pintasedimenttiin. Hiekkakerroksella peittäminen esti kokonaan eläinten vaikutuksen kolmen koeviikon aikana (39).

Jernelöv (40) on todennut, että ilman makrofaunaa vain sedimentin pintakerros (1 cm) on vastuussa MME:n tuotosta. Tubificidae -sukuisten harvasukasmatojen lisääminen sedimenttiin lisäsi MME:tä tuottavan syvyyden 2.5 cm:n asti, ja Anodonta -simpukan lisääminen aina 9 cm:n asti.

Molempien tutkimusten tekijät arvioivat makrofaunan olevan ilmeisesti tärkein elohopean vapautumista säätelevä tekijä.

Pohjaeläimistön vaikutus on otettava myös huomioon tulkittaessa pohjasedimentistä eri syvyyksistä otettuja Hg -näytteitä kronologisesti (41).

3.7 Epäorgaanisen ja metyylielohopean välinen tasapaino vesi - sedimentti -systeemissä

Ottawa -joella tutkittiin orgaanisen ja epäorgaanisen elohopean välistä tasapainoa. Metyylielohopeaa lisättäessä hiekkapitoisessa sedimentissä (org. ainetta alle 1 %) 80 % oli hajonnut 25 tunnissa, kun puulastusedimentissä (org. ainesta 59 %) hajosi samassa ajassa vain 14 %. Epäorgaanista elohopeaa lisättäessä puulastutyyppi tuotti 25 tunnissa 7.4 %:n MME -pitoisuuden, kun hiekkapitoinen sedimentti vain 0.1 %:n.

Siis hiekkapitoisessa sedimentissä MME hajoaa nopeammin ja syntyy hitaammin kuin orgaanista ainetta sisältävässä. Tasapainossa MME -pitoisuudet olivat seuraavat: puulastu 12.1 %, hiekkapitoiset 0.2 - 2.3 %.

Saaduista tuloksista voidaan päätellä sedimentin sisältävän yli 200 kertaa enemmän MME:tä kuin koko biomassan, vaikka oletettaisiin biomassan kaiken elohopean olevan MME:tä (42).

Toisessa kokeessa (43) samat tutkijat totesivat jälleen orgaanisen sedimentin tuottavan enemmän MME:tä. Nyt todettiin MME:n jakautuvan sedimentin ja veden välille siten, että sekä orgaanisen että hiekkasedimentin yläpuolella vedessä oli molemmissa yhtä paljon MME:tä.

Kun systeemiin lisättiin kala, todettiin pitoisuuksien vedessä pysyvän ennallaan vaikka kalaan kertyi MME:tä. Kalan kanssa sedimentti tuotti yli 10 kertaa enemmän MME:tä kuin ilman kalaa. Kokeessa kalan biomassa veden määrään verrattuna oli huomattavasti suurempi kuin luonnossa.

Näiden tutkimusten valossa näyttää siltä, että vesi - sedimentti -systeemiin syntyy tasapaino sekä suhteelle epäorg. Hg/MME että jakaantumiselle vesi/sedimentti. Toisessa kokeessa (43) todettiin veden elohopeasta olevan 32 - 57 % MME:nä.

Tutkittaessa vesistöjen elohopeatilannetta, täytyy mieluummin selvittää tasapainoisen systeemin MME -pitoisuudet ja suhde epäorgaanisen ja MME:n välillä kuin tutkia MME:n tuottonopeutta sedimentissä (43) (vrt.4.5.).

4. ELOHOPEAN METYLOITUMINEN

4.1 Metylaatiomekanismit

Luonnossa tärkeimmät metylaatiomekanismit ovat biologisia mutta myös abioottisia syntytapoja tunnetaan. Metyloituminen tapahtuu useista elohopeayhdisteistä ja luonnonvesissä ilmeisesti kaikki Hg -yhdisteet voivat lopulta muuttua MME:ksi (9).

4.1.1. Abioottinen metylaatio

4.1.1.1. Abioottinen transalkylaatio

Trimetyylitina ja trimetyylilyijy voivat luovuttaa metyyliryhmän elohopealle. Lyijy-yhdiste on selvästi tehokkaampi. Näiden reaktioiden merkitys on kvantitatiivisesti ilmeisen vähäinen, vaikka tinan ja lyijyn metyylilyihdisteitä syntyykin sedimenteissä (16,7).

4.1.1.2. Valon vaikutuksesta tapahtuva metylaatio

Auringonvalossa asetatiiniläsnäollessä on vedessä todettu tapahtuvan MME:n muodostumista (7).

4.1.1.3. Mahdollinen FA:n vaikutuksesta tapahtuva metylaatio

Maaperässä on havaittu tapahtuvan abioottista alkylaatiota ilmeisesti FA -tyyppisten humushappojen vaikutuksesta (44). Koska humushappoja esiintyy myös vesissä, reaktiolla voi olla laajempaakin merkitystä (tarkemmin kappaleessa 4.4.4.).

4.1.1.4. Etyleeni ja asetyleeni

Kuten jo todettiin, tyydyttymättömät hiilivedyt, varsinkin etyleeni ja asetyleeni saattavat toimia metyloivina aineina biologisissa systeemeissä, mutta myös ympäristössä yleensä (11).

4.1.1.5. Metyylikobalamiini

Metyylikobalamiini esiintyy yleensä metyloivan aineena biologisissa prosesseissa, mutta myös puhtaassa vedessä aineen on havaittu nopeasti metyloivan elohopeaa. Vedessä metyylikobalamiini on kuitenkin epästabiili yhdiste (7).

4.1.2. Biologinen elohopean metylaatio

Useiden bakteeri- ja sienilajien (ainakin sienisuvuissa *Neurospora*, *Aspergillus*, *Scopulariopsis*, *Saccharomyces* (14)) on todettu aerobisesti ja anaerobisesti sekä maa- että vesiekosysteemeissä pystyvän tuottamaan MME:tä. Metyloitumisen arvellaan olevan mikrobeilla tarpeellinen elohopean detoksikaatiomekanismi.

Wood et al. (45) totesivat että *Methanobacterium omelianski* -bakteerin soluttomassa uutuksessa ja elävissä soluissa tapahtui metyyliryhmän siirtyminen Hg^{2+} -ioniin. Edellytyksenä oli lievästi pelkistävät anaerobiset olosuhteet, metyylikobalamiinin ja ATP:n läsnäolo.

Metyylikobalamiini kuuluu metyylikorrinoideihin, tärkeimpiin (ainoisiin?) elohopeaa biologisesti metyloiviin aineisiin. Niiden avulla tapahtuu sekä entsymaattista että ei-entsymaattista metylaatiota hapettomissa ja hapellisissa oloissa. Metyylikorrinoidien merkitystä kuvaa havainto, että kloorattujen hiilivetyjen saastuttamassa järvesä vain hyvin vähän MME:tä akkumuloituu kaloihin. Selityksenä on, että klooratut hiilivedyt estävät metyylikorrinoidien toiminnan (46, sisältää tarkemmin metyylikorrinoidien toiminnan).

4.2 Metylaatioon vaikuttavat tekijät

4.2.1. Metylaationopeus

Bisognin & Lawrencen (47) mukaan nopeuteen sekä aerobisissa että anaerobisissa oloissa vaikuttavat:

1. Metyloivien organismien kasvunopeus tai metabolinen aktiivisuus
2. Hg -ionien kokonaismäärä
3. Hg -ionien saatavuus

Näiden vaikutusta kuvaa yhtälö

$$N = a b^x (\text{Hg tot.})^x$$

missä Hg tot. = kaikki epäorgaaninen elohopea mg/l

N = metyloituneen (MME & DME) elohopean nettotuotantonopeus

a = mikrobien aktiivisuutta kuvaava kerroin

b = Hg -ionien saatavuutta kuvaava kerroin

x = "metylaatiokerroin"

Kertoimen x arvoksi tutkijat saivat kokeiden perusteella aerobisissa oloissa 0.28 ja anaerobisissa 0.15, mistä nähdään muiden tekijöiden ollessa samanlaiset, metyloitumisen aerobisissa oloissa olevan suurempaa.

Bisogni ja Lawrence ovat laatineet kineettisen mallinsa laboratorio- kokeiden perusteella. Eri lämpötilat (10 °C, 20 °C, 30 °C) eivät vaikuttaneet nopeuteen mitenkään merkittävästi aerobisissa eikä anaerobisissa oloissa. Kokeissa yleensä selvästi yli puolet elohopeasta vapautui metallisena elohopeana, myös abiottisissa kokeissa. Elohopeasulfidin muodostuminen anaerobisissa oloissa pienentää yhtälön kerrointa b, mutta vähäiset muutokset eivät paljon vaikuta kertoimen x pienuuden takia.

Kokeissa sulfidipitoisuus (mg/l) oli pelkässä anaerobisessa kokeessa

8.9 ja sulfidia sisältävässä anaerobisessa kokeessa 261. Kuitenkin eri Hg -konsentraatioilla (lämpötilassa 30 °C) metyylielohopean nettotuotanto oli vain noin puolet pienempää sulfidikokeessa.

4.2.2. Hapen vaikutus metylaatioon

Anaerobisissa oloissa metylaationopeus riippuu oleellisesti rikin läsnäolosta. Hapettomissa sedimenteissä eivät mikrobit pysty metyloimaan elohopeasulfidia. Tämä ei kuitenkaan tarkoita sitä, että rikin läsnäollessa ei järven hapettomassa pohjassa tapahtuisi MME:n muodostumista.

Clay -järvessä Kanadassa todettiin tapahtuvan selvää metyylielohopean tuottoa. Järven pohjassa rikki oli lähinnä rautasulfidina, FeS. Oletettavasti järven pohjaan sedimentoituva elohopea ei ehdi tarpeeksi nopeasti sitoutua sulfidiksi, vaan bakteerit ehtivät metyloidia sen (48).

Jacobs & Keeney (49, 48 mukaan) arvelevat että jotkut komplekseja muodostavat aineet voivat vapauttaa elohopeaa sulfidista biologisesti saatavampaan muotoon.

Fagerström & Jernelöv (50) ovat laboratoriossa todenneet, että myös puhtaasta elohopeasulfidista voivat bakteerit aerobisissa oloissa (pH 6.5, +20 °C, pimeässä) muodostaa MME:tä. Reaktio on kuitenkin erittäin hidas, vain tuhannesosa metyloitumiseen Hg²⁺-ionista verrattuna. Sulfidi hapettuu ensin sulfiitiksi ja sulfaatiksi.

Yleensä sellaisissa kokeissa, joissa sedimentissä ei ole ollut huomattavassa määrin rikkiä, on MME:n nettotuotannon todettu tapahtuvan nopeammin anaerobisissa oloissa (8, 51, 52). Selvä negatiivinen korrelaatio hapen ja tuotetun MME:n välillä on havaittu (5). Toisaalta Bisogni & Lawrence (47) ovat havainneet päinvastaista. Samoin vedessä tapahtuva metylaatio näyttää olevan suorassa positiivisessa korrelaatiossa kulutetun hapen kanssa (48). Metylaation on myös todettu kasvavan yli 1 000 -kertaiseksi alkuperäisestä kun sedimentti

on sekoittuessaan tai jäädessä kuiville saanut happea (5).

4.2.3. Muiden tekijöiden vaikutus

Mikrobien kasvunopeuteen ja siten metylaatioon vaikuttaa saatavilla oleva ravinto. Furutani & Rudd (48) mittasivat vedessä 15 ja sedimentissä 315-kertaisen metyloitumisnopeuden sopivan ravinnon lisäyksen jälkeen (orgaanista hiiltä, ravinteita, energiaa).

Metylaatioon ei pH välillä 5 - 9 vaikuta kovin paljon, mutta sillä on selvä vaikutus di- ja monometyylielohopean osuuksiin (ks. seuraava kappale) (5).

Lämpötilan kohoaminen vaikuttaa positiivisesti mikrobien toimintaan ja siten MME:n tuottoon. Karkeasti ottaen 10 °C nousu lisää mikrobien kasvunopeuden kaksinkertaiseksi (5).

Koska metyloivat ja myös elohopeaa pelkistävät bakteerit ovat yleensä muita bakteereja resistentimpiä suurille Hg -pitoisuuksille, niiden osuus bakteerifaunasta lisääntyy pitoisuuden kasvaessa. Tällöin metylaatio ja pelkistyminen pyrkivät voimistumaan. Toisaalta lisääntyvä Hg -pitoisuus on yhä haitallisempi bakteerien kasvulle, mikä puolestaan pyrkii vähentämään MME:n ja metallisen elohopean tuottonopeuksia. Niinpä merisedimenteillä tehdyissä kokeissa Berdicevsky & al. (52) totesivat, että mitä isompi oli Hg -pitoisuus, sitä pienempi oli tuotetun MME:n suhteellinen ja myös absoluuttinen määrä.

Bisognin ja Lawrencen mallin mukainen (kohta 4.2.1.) konsentraation lisäävä vaikutus pätee ilmeisesti vain alhaisissa pitoisuuksissa.

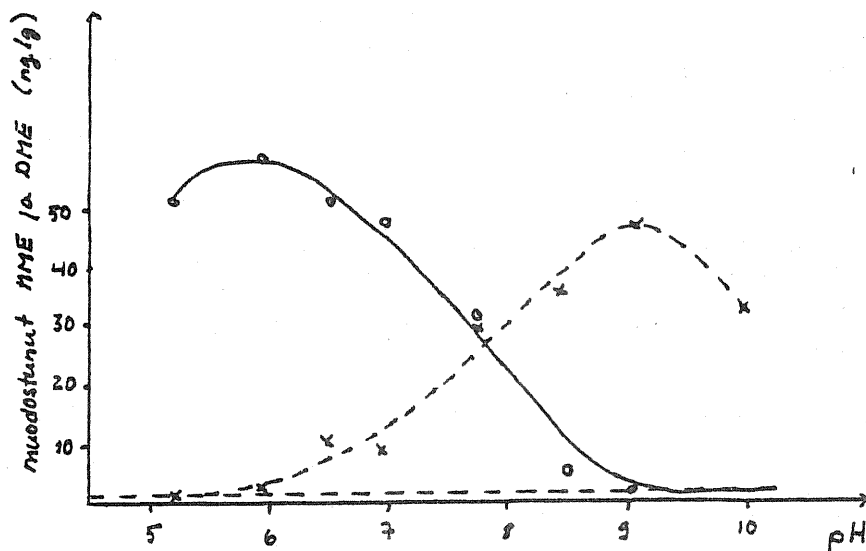
Olson (53) totesi merisedimenteillä, että Hg -pitoisuus ei korreloinut MME:n tuoton kanssa.

Vuorovesisedimentillä tehdyssä kokeessa havaittiin suolapitoisuuden lisääntymisen (0.1 %:sta 3.0 %:iin) vähentävän metylaatiota (54, 55).

Rikki voi vaikuttaa metylaatioon myös estämällä metanogeenisten bakteerien toimintaa. Koska sulfaatin pelkistyminen vaatii pienemmän redokspotentiaalin kuin hiilidioksidin, huomattavaa metanogeneesiä ei tapahdu ennen kuin kaikki sulfaatti on pelkistynyt (14).

4.2.4. Dimetyylielohopean syntyminen

Mikrobit pystyvät tuottamaan myös DME:tä. MME:n ja DME:n välinen suhde riippuu pH:sta, sillä alle 5.6 pH:ssa DME hajoaa (5, 8). Alhainen pH saattaa lisäksi suosia MME:tä tuottavia organismeja. Happamuuden vaikutus käy ilmi kuvasta 5.



Kuva 5. Orgaanisessa sedimentissä kahden viikon aikana muodostunut MME (ympyrät) ja DME (ristit) pH:n funktiona, kun substraatin Hg -pitoisuus on 100 ppm (5).

4.3 Havaittuja metylaationopeuksia

4.3.1. Eri bakteereilla todettuja nopeuksia

Imura & al. (56) ovat koonneet tietoja eri bakteereilla havaituista

metylaationopeuksista.

HgCl₂-konsentraatioilla 5 - 40 mg/l 7 - 14 päivän kuluttua todetut MME -määrät ovat olleet n. 250 - 850 ng/l useimmilla lajeilla. Neurospora crassa -sienellä vastaavat luvut olivat 10 mg/l, 3 pv ja 1875 ng/l.

Enterobacter aerogenes -lajilla 81 mg/l elohopeanitraattia sai aikaan jo kolmessa päivässä n. 400 000 ng/l MME:n tuoton. Clostridium cochlearium (10 mg/l HgCl₂, 5 pv) bakteerilla on saatu suuri tuotto (35 000 ng/l) aikaan lisäämällä 100 mg/l kysteiniä kasvatusalustaan.

4.3.2. Sedimenttien MME:n tuottokyky

Lexmond & al. (14) mainitsee muutamia referoimiaan lukuja. Ruotsissa on kokeiltu lisäämällä 100 mg HgCl₂/ 1 kg sedimenttiä, jolloin havaittiin 5 ja 10 päivän kuluttua 180 ja 440 µg MME:tä 1 kg:a sedimenttiä kohden. Tutkittaessa useiden Ruotsin vesien sedimenttien metyloimiskykyä aerobisissa oloissa, saatiin keskiarvoksi 7 päivän jälkeen (alussa 100 mg elohopeakloridia / 1 kg sedimenttiä) n. 120 µg MME /kg. Myös amerikkalaisten kokeiden tulokset ovat samaa suuruusluokkaa.

4.4. Metylaation esiintyminen luonnossa

4.4.1. Sedimentin metylaation vaihtelu kesän aikana

Metylaatiovoimakkuutta eri aikana kesästä on tutkittu Clay -järvessä (48). MME:n tuotto sedimentissä tapahtui kolmessa muutaman viikon piikissä. Ensimmäinen ja suurin piikki tapahtui kevätvaluman aikaan, jolloin veden vaihtumisnopeus kasvoi viisinkertaiseksi. Kaksi muuta piikkiä osuivat kesä - heinäkuulle ja elokuun loppuun.

4.4.2. Metylaatio vedessä

Furutani & Rudd (48) totesivat Clay -järvessä tapahtuvan bakteerien aiheuttamaa metylaatiota vedessä.

Järven kokonaan aerobisessa itäpäässä havaittiin kesän aikana kaksi muutaman viikon pituista metyloitumisjaksoa, kesä - heinäkuussa ja elokuun lopulla. Nämä olivat samaan aikaan kun sedimentissäkin havaitut jaksot. Kevätvaluman aikaan ei vedessä todettu metylaatiota.

Järven osittain hapettomassa, kerrostuneessa länsiosassa todettiin metyloitumista vedessä vain kerran heinäkuussa (tosin näytteitäkään ei otettu kuin muutaman kerran). Tällöin hypolimnion alueella todettiin 8 kertaa suurempi MME:n tuotanto kuin epilimniossa.

Vaikka metyylielohopean tuotanto ei olisikaan kovin nopeaa, ison vesimassan takia sillä saattaa olla huomattava ekologinen merkitys. Ball -järvellä Kanadassa ehdotetaan kalojen nopean Hg -pitoisuuden laskun saastutuksen loputtua (vaikka sedimenttien Hg ei ole vielä ehtinyt vähentyä) selittyvän sillä, että kalojen MME on ollut peräisin vedessä tapahtuneesta metylaatiosta. Kun Hg -pitoisuus vedessä laski, kalojen elohopeapitoisuudet alkoivat pudota (37).

Myös merivedessä on havaittu metylaatiota tapahtuvan (58).

4.4.3. Metylaatio kalan suolessa ja pinnalla

Kanadassa todettiin kaikkien 6 tutkitun kalalajin (Esox, Perca, Stizostedion, Coregonus ja Castostomus -sukuisia) suolen sisällön pystyvän metyloimaan elohopeaa. Ilmiö havaittiin viidessä tutkituista kuudesta järvestä, sekä Hg -saastuneissa että puhtaissa.

Hauella ja Stizostedium vitreum -petokaloilla todettiin metyloitumisnopeuden kasvavan suolen sisällön vähentyessä. Sisällön vähentyessä liman määrän todettiin lisääntyvän. Lima on hyvin samantapaista kalan pinnan liman kanssa ja sen todettiin sisältävän runsaasti bakteereja (59).

Jernelöv (60) on raportoinut kokeesta, jossa todettiin ruotsalaisen hauen liman metyloivan siihen lisätyn epäorgaanisen elohopean yli 90 %:sti muutamassa tunnissa. Jatkokokeissa todettiin että kalan limassa on loppupalvesta ja alkukevästä tehokkaasti metyloivia bakteereja, kun taas muuhun aikaan vuodesta limassa elävät bakteerit eivät kykene metylaatioon.

Kalassa itsessään ei metylaatiota ole todettu tapahtuvan (61).

4.4.4. Elohopean esiintyminen ja metylaatio maassa

Rodgers (44) on todennut maassa tapahtuvan abiottista metylaatiota. Kokeissaan hän käytti maasta NaOH:lla uuttamalla saatua fraktiota. Lämpötila lisäsi nopeutta ja Hg -konsentraation kasvu tuotetun MME:n määrää. Optimi -pH oli 4 - 5, pH:n kohotessa nopeus laski. Savimaassa metyloituminen oli selvästi nopeampaa kuin hiekkamaassa. Rodgers totesi metyloitumiskyvyn liittyvän läheisesti FA:han, HA:lla ei ollut samaa vaikutusta. UV -valon todettiin tuhoavan metyloitumiskyvyn. Lämpötilassa 25 °C vuorokaudessa syntyi huomattavat määrät MME:tä (savessa 622 ng 50 ml:aa kohti, joka sisälsi alunperin 25 mg epäorg. elohopeaa).

Toisessa tutkimuksessa Rodgers (62) totesi, että steriloidussa maassa syntyi enemmän MME:tä kuin mikrobeja sisältävässä. Kosteuden lisääminen näytti vähentävän MME:n määrää maassa. Kokonaan veden alla olleessa maanäytteessä sitä oli kuitenkin 4 - 10 kertaa enemmän (3 viikon kuluttua 537 ng / 50 g maata, joka alunperin sisälsi 25 mg epäorgaanista elohopeaa).

Nämä tulokset voivat selittyä sillä, että mikrobit hajottavat tehokkaasti abiottisesti syntynyttä MME:tä, joten mikrobitoiminnan lisääntyessä MME:n määrä vähenee. Jos nämä mikrobit ovat aerobisia oloja suosivia, veden alla olevan näytteen ison pitoisuuden selitys voi olla näytteeseen muodostuneiden hapettomien olosuhteiden aiheuttama mikrobien hajoituksen väheneminen.

Myös muut tutkijat ovat todenneet metylaatiota maassa, esim. Beckert & al. (63) viljelymaassa. Suomen peltomaasta ei vuonna 1978 löydetty orgaanisia elohopeayhdisteitä. Syynä voi olla metylaation puuttuminen tai syntyneen MME:n nopea hajoaminen tai poistuminen (64).

Landa (65) on selvittänyt kosteuden ja lämpötilan vaikutusta elohopean vapautumiseen maasta. Kokeet tehtiin useantyyppisillä viljelemättömillä maanäytteillä lisäämällä niihin elohopeanitraattia. Kosteus vaikutti siten, että elohopean poistuminen Hg^0 -höyryinä oli pienempää sekä ilmakeivässä että 80 %:n kosteudessa kuin sillä välillä.

Huoneenlämmössä ja 35 °C lämpötilassa vapautuminen oli samaa suuruusluokkaa. Lämpötilan putoaminen 10 °C:een vähensi sitä jo selvästi. Landa otaksuu mikrobitoiminnan olevan päätekijä myös epäorgaanisen elohopean vapautumisessa.

Mikrobien merkitys elohopean liikkumiseen maassa on ilmeisesti hyvin tärkeä tekijä, sillä elohopeayhdisteet ovat tiukasti maahan sitoutuneita. Kokeissa on todettu, ettivät heikot kemialliset uutavat aineet, kuten $CaCl_2$, DTPA ja EDTA saaneet elohopeaa juurikaan irti maasta (66).

Maassa elohopea sitoutuu pääasiassa A -horisonttiin ja vähemmän B -horisonttiin. Maan humus- ja elohopeapitoisuudet korreloivat selvästi keskenään (30).

4.5. Elohopean demetylaatio

Spangler & al. (67) havaitsivat St. Clair -joen suiston sedimentillä tekemissään kokeissa (aerobiset olosuhteet) ensin MME -pitoisuuden kasvavan 50 päivän ajan epäorgaanisen elohopean inkuboinnista (0 → 0.31 µg / g tuorepainosta). Sen jälkeen seurasi nopea hajoaminen, ja todettiin metallisen elohopean ja metaanin muodostumista.

Billen & al.(68) totesivat pahoin saastuneessa (70 ppm k.a) joki-sedimentissä yhtä tehokasta sekä anaerobista että aerobista MME:n hajoamista. Laboratoriokokeissa sedimentin bakteereilla subletaalin (100 µg MME / l) annoksen lisäys kasvualustaan aiheutti ensin bakteerimäärän vähenemisen, mutta 10 tunnin kuluttua viljelmä rupesi kasvamaan MME:n hajoituksen alkaessa. Bakterikasvuston todettiin adaptoituvan hajoitukseen; jatkokokeessa siitä astiasta otetussa viljelmässä, missä ensin oli MME:tä eniten, tapahtui uudestaan MME:tä lisättäessä nopein hajoitus. Kun lisättiin jatkuvasti MME:tä viljelmään (2.5 tunnin välein 10 µg/l), hajoitus saavutti tasapainon lisätyn ainemäärän kanssa. Sedimentin bakteerikannoista todettiin osan olevan käytetyille Hg -määrille resistenttejä, toisten ei. Kaikki resistentin bakteerit eivät olleet hajoittavia.

Jos sedimentissä syntyvä metyylielohopea ei poistu merkittävässä määrin, hajoituksen ja tuoton välille syntyy tasapaino. Tällöin sedimentissä on tietty tasaisena pysyvä MME -määrä. Äkillisten muutosten jälkeen (MME:n lisäys tai poisto) systeemi pyrkii palaamaan tasapainoon. Jos taas systeemissä vallitsee jatkuva metyloituneen elohopean poistuminen, demetylaation merkitys on silloin pieni.

Teoriassa siis hidas poistuminen merkitsee korkeaa ja nopea poistuminen puolestaan pientä MME -pitoisuutta systeemissä (7, 16).

5. ELOHOPEA AKVAATTISISSA RAVINTOKETJUISSA

5.1. Ravintoketjututkimukset

Päijanteen ravintoketjujen myrkyjäätutkimuksissa 1972 - 74 on selvitelty elohopean pitoisuuksia eri trofiatasoilla (69). Seuraavasta taulukosta käy ilmi havaittujen pitoisuuksien (ppm tuorepainosta) keskiarvot.

sedimentti	0.104
kasviplankton	0.015
eläinplankton	0.014
pohjaeläimet	
-kasvissyöjät	0.077
-pedot	0.083
vesikasvit	0.009
muikku	0.415
särki+lahna	0.422
hauki+kuha	
+ahven+made	0.915
selkälokki ad.	3.253
kuikka ad.	13.685

Tuloksista nähdään, että kasvi- ja eläinplanktonin välillä ei ole merkittäviä eroja. Pohjaeläimissä on enemmän elohopeaa kuin planktonissa, mutta erityyppisten pohjaeläinten ja sedimentin pitoisuudet ovat samaa luokkaa.

Tutkimuksissa todettiin myös, että eri kaloilla oli usein erilainen pitoisuuksien alueellinen jakautuma.

Päijänne -tutkimuksissa on suositeltu Anodonta- ja Spongilla -pohjaeläimiä elohopean seurantatutkimusten havaintoeläimiksi (70).

Myös kokeellisia ravintoketjututkimuksia on tehty. Ribeyre et al. ovat tutkineet elohopean rikastumista ravintoketjussa vertaamalla keskenään

A ravintoketjua, joka saa elohopeaa vedestä ja ravinnosta

B ravintoketjua, joka saa elohopeaa vain vedestä

C ravintoketjua, joka ei saa elohopeaa

Ravintoketju on koostunut

1. tuottavasta viherlevästä (*Chlorella vulgaris*)
2. vesikirpusta (*Daphnia magna*)
3. pikkukalasta (*Gambusia affinis*)
4. petokalasta (*Salmo gairdneri*)

Tehokkuutta ottaa metyylielohopeaa ravinnosta selviteltiin kokeella, jossa oli kaikki neljä trofiatasoa mukana (71). Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon koekalojen erilaiset lämpötilaoptimit (*S. gairdneri* n. 10°C, *G. affinis* yli 20°C).

Leväkasvustoon akkumuloitui vuorokaudessa kaikki vedessä (1 ppb) ollut MME. Lähes yhtä tehokkaasti siirtyi MME levistä seuraavaan portaaseen kaikissa tutkituissa lämpötiloissa (10, 18, 26 °C). Ensimmäinen kalaporras puolestaan akkumuloi vesikirpuista saatavissa olevasta elohopeasta 25% lämpötilassa 18°C (muilla lämpötiloilla ei saatu mitatuksi). Kirjoloheen tehokkuus ottaa MME:tä ravinnosta riippui selvästi lämpötilasta: 10°C 69%, 18°C 59%, 26°C 32% (30 vrk koe).

Kun otetaan huomioon sekä suoraan että ravinnosta tullut elohopea, todettiin kirjoloheen kulkeutuneen 15% veden metyylielohopeasta (18°C, 30 vrk).

Suoraan ja ravinnosta saadun MME:n suhdetta eri lämpötiloissa *G. affinis*illa ovat tutkijat vertailleet aikasemmissä kokeissaan (72). Samanlaisissa koeolosuhteissa suoran kontaminaation osuus 30 koepäivän jälkeen lämpötilasta riippuen oli seuraava: 10°C 83%, 18°C 40% ja 26°C 11%. Lämpötilan vaikutus selittyy sillä, että *D. magna* akkumuloi tehokkaammin korkeammassa lämpötilassa ja *G. affinis* puolestaan syö niitä enemmän lämpötilan kasvaessa.

Kun kirjolohi saa elohopeaa sekä vedestä että ravinnosta edellä kuvatussa koejärjestelyssä, ravintoketjun vaikutus on selvästi suurempi (73). Rikastumiskerroin veden ja ylimmän trofiatason välillä muodostui lämpötilasta riippuen seuraavaksi:

10°C	2500
18°C	5900
26°C	3100

Vastaavasti veden ja G. affiniksen väliseksi rikastumiskertoimeksi on laskettu eri lämpötiloissa seuraavat arvot (72):

10°C	3000
26°C	27000

5.2. Elohopea kaloissa

5.2.1. Elohopean jakaantuminen kalan elimiin

Epäorgaanisen elohopean on todettu akkumuloituvan pääasiassa maksaan ja munuaisiin, mutta orgaanista elohopeaa kerääntyy runsaasti myös lihakseen ja aivoihin (74).

Ruotsalaisten tutkimusten perusteella pitoisuuksien suhde maksan ja lihaksen välillä kuvastaa sitä, onko elohopean määrä kalassa lisääntymässä vai vähenemässä. Jos suhde maksa : lihas on yli 1, niin elohopeapitoisuus on lisääntymässä, ja jos suhde on alle 0.5 niin pitoisuus vähenee. Tämä johtuu maksan suuremmasta metabolianopeudesta, joten tapahtuneet muutokset näkyvät nopeimmin maksassa (74). Myös kirjolohella on laboratorioskokeissa todettu, että pitoisuuden lisääntyessä maksan pitoisuus kasvaa nopeammin kuin lihaksen ja vastaavasti laskee nopeammin pitoisuuden vähetessä (75).

Kanadassa on määritetty pahasti saastuneiden haukien (yli 5ppm) elohopean jakautuminen eri elimiin (76). Yhdysvalloissa puolestaan (177) on verrattu lohikalojen (Salmo trutta ja S. gairdneri) jakautumaa muiden kalojen jakautumaan. Nämä kalat olivat kaikki vain lievästi

saastuneita. Jos lihaksen pitoisuutta merkitään luvulla 1, niin muissa elimissä elohopeaa on seuraavasti:

	<u>hauki</u>	<u>Salmo sp.</u>	<u>muut</u>
maksa	1.57	2.2	0.51
munuainen	2.16	3.01	0.36
suoli	1.49	--	--
aivot	0.74	1.17	0.16
kidus	0.52	1.12	0.05
sydän	1.22	2.71	0.43
mykiö	2.42	--	--
veri	0.22	--	--

5.2.2. Elohopean kemiallinen muoto kaloissa

Yleensä suurin osa kalojen elohopeasta on metyylielohopeaa. Päijänteellä tutkittiin 157 näytettä eri lajeista; MME:tä oli keskimäärin 97.8 % (77).

Ruotsissa on todettu haukien elohopeasta eri tutkimusten mukaan olevan metyylielohopeaa 88 - 100 % (78, 79).

Kahdella lohilajilla (*Salmo salar* ja *S. ocla*) todettiin myös yli 90 % osuus jo 1 -vuotiailla kaloilla (79).

Harmaanieriällä (*Salvenilus namaycush*) MME:n osuuden todettiin nousevan iän myötä. 1 -vuotiailla oli 35 % metyloitunutta muotoa, mutta jo 4 -vuotiailla oli metyylielohopeaa n. 80 % (80).

Bassilla (*Micropterus salmoides*) Cedar Lake -tekojärvessä oli MME:n prosenttiosuus 58 % (5 kalaa mitattu). Osuus vaihteli koon mukaan; pienimmällä mitatuista kaloista ei ollut yhtään metyylielohopeaa ja suurimmalla oli eniten (81).

5.2.3. Elohopeapitoisuuden suhde kokoon

Kalojen koon ja elohopeapitoisuuden välillä on havaittu selvää korrelaatiota. Hg -kuormituksen vesistössä lisääntyessä paranee koon ja pitoisuuden välinen suhde (82). Ruotsissa koirashauilla todettiin parempi vastaavuus pitoisuus / ikä kuin pitoisuus / paino. Naaras-hauilla puolestaan parhaan vastaavuuden antaa pitoisuus / paino.

Hämeenkyrössä on myös todettu saastuneilla hauilla selvät korrelaatiot pitoisuuden ja painon ($r = 0.568$) tai pituuden ($r = 0.655$) välillä (83). Myös saastuneilla sulkavilla todettiin korrelaatiota painon ja pituuden kanssa. Sulkavalla korrelaatio katosi, kun kalojen pitoisuudet laskivat saastuttamisen loputtua. Hauella korrelaatio ei oleellisesti muuttunut pitoisuuksien vähitellen laskiessa.

Vastaavaa korrelaatiota on todettu myös suomalaisilla tekoaltailla sekä hauilla että vähemmän mateilla (84).

Phillips & Buhler (85) ovat tutkineet Antelope Reservoir -tekojärveen (Oregon, U.S.A.) vuosittain istutettujen kirjolohenpoikasten elohopeapitoisuuden kasvua. Havaittiin, että pitoisuus kasvoi lineaarisesti ensimmäisen 5 kuukauden aikana, jonka jälkeen kasvu hidastui lakaten kokonaan muutaman kuukauden kuluessa. Tekoaltaassa 7, 19 tai 31 kuukautta eläneiden kirjolohien elohopeapitoisuudet eivät eronneet merkittävästi toisistaan (1.1 - 1.4 ppm).

Alussa tapahtuu nopeata akkumulaatiota ($0.005 \mu\text{g Hg} / \text{g} / \text{päivä}$), jota seuraa hidastuminen ilmeisesti elohopean sitoutumispaikkojen kalassa vähetessä selvästi. Lopulta syntyy tasapaino kerääntyvän ja erittyvän elohopean välille sitoutumispaikkojen täyttyessä. Toisaalta metabolianopeuden pienentyminen kalan kasvaessa vähentää akkumulaatiota.

Koska altaan kirjolohet ovat hyönteissyöjiä, niiden elohopea on oletettavasti pääosin peräisin vedestä, sillä hyönteiset sisälsivät vähän elohopeaa.

Elohopean kerääntymistä petokaloihin arvioitaessa on otettava huomioon se, että isot kalat voivat syödä isompia saaliskaloja, joissa voi olla enemmän elohopeaa kuin pienemmissä saaliskaloissa. Tällöin siis petokalaportaassa koon ja pitoisuuden suhde vielä korostuu (86).

Suoran kontaminaation vaikutus pyrkii ilmeisesti vähenemään koon kasvaessa (paino kasvaa enemmän kuin pinta-ala). Ainakin Boudou & al. (72) ovat todenneet, että olosuhteiden ollessa samanlaiset pienemmät kalat sisältävät isomman pitoisuuden elohopeaa.

Hauella on myös todettu, että samanpainoisissa koiraskaloissa on enemmän elohopeaa kuin naaraskaloissa. Syy lienee siinä, että toisen elinvuoden jälkeen koiraat kasvavat hitaammin kuin naaraat, joten samanpainoisista kaloista koiras on ollut kauemmin alttiina saastumiselle (82).

5.2.4. Elohopean akkumuloituminen kaloihin

5.2.4.1. Suora kontaminaatio

Elohopean kulkeutuminen kalaan suoraan vedestä tapahtuu pääasiassa kidusten kautta. Ihon ja suolen osuus on vähäinen (96)..

Kirjolohella on todettu kidusten kautta kulkevasta MME:stä 10 - 12 % assimiloituneen kalaan (87, 97 mukaan).

pH:n vaikutusta elohopean kerääntymiseen vedestä tutkittiin kahdella pienellä kalalajilla, *Pimephales promelas* (n. 1 g) ja *Notropis atherinoides* (n. 3 g) (88). Veden Hg -pitoisuus (elohopeakloridia) oli 1.5 ppm, lämpötila 22 °C ja koeaika vain 15 minuuttia, sillä pienet kalat saavuttavat tasapainotilanteen jo siinä ajassa.

pH:n todettiin vaikuttavan selvästi akkumulaatioon. Mitä alhaisempi pH, sitä enemmän elohopeaa kerääntyy kalaan, kuten seuraavasta taulukosta käy ilmi (*P. promelas* -lajilla):

<u>pH</u>	<u>kalan liman pit.</u>	<u>koko kalan pit.</u>
5	90.0 ppm	2.7 ppm
6.5	45.5 ppm	1.8 ppm
7.5	13.9 ppm	0.40 ppm

Muutos on hyvin selvä pH:ssa alle 6.5 - 7.0, mutta sen yläpuolella vähäisempää.

Syyksi tutkijat olettavat, että pH:n kohotessa elohopean sitoutuminen hydroksidiksi vähentää sen saatavuutta.

Fosfaattipuskuria lisättäessä todettiin (pH:n ollessa 7.7) akkumulaation vähentyvän, johon on syynä ilmeisesti HPO_4^{2-} ja OH^- -ionien lisääntynyt konsentraatio. Jos puskuroituun systeemiin lisättiin natriumhalideja, akkumulaatio kasvoi jälleen. Luultavasti Hg -halidien muodostuminen on syynä lisääntyneeseen akkumulaatioon. Tämä tukee luonnossa tehtyä havaintoa siitä, että elohopean toksisuus vedessä lisääntyy kloridipitoisuuden kasvaessa (89, 88 mukaan).

Yllättävältä tuntuva havainto oli, että natriumsulfidin ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) lisääminen (n. 2 - 10 ppm) fosfaattipuskuroituun veteen lisäsi akkumulaatiota 5 - 10 kertaiseksi. Syytä ilmiöön ei tiedetä, mutta todetaan että sitä pitäisi tutkia luonnossa, sillä järvien täyskierron yhteydessä pohjasta voi sekoittua veteen vetysulfidia, jolla myös voi olla vastaava vaikutus.

Aurinkoahvenella (*Lepomis macrochirus*) on tutkittu MME -konsentraation ja lämpötilan vaikutusta elohopean akkumulaatioon (90). Konsentroitumista kuvaa suure CF, mikä on suhde pitoisuus organismissa : pitoisuus ympäristössä.

Konsentraation ei todettu vaikuttavan CF -lukuun (tutkimusalueella 0.0002 - 0.05 ppm).

Lämpötilan todettiin puolestaan vaikuttavan eksponentiaalisesti. Tutkijat laskivat havainnoistaan kaavan:

$$CF(T) = CF(9) e^{0.066(T-9)}$$

jossa $CF(T)$ = rikastumiskerroin lämpötilassa T

$$CF(9) = \text{---} \quad \text{---} \quad 9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

T = lämpötila

Kokeissa 240 tunnin kuluttua lämpötilassa $9 \text{ } ^\circ\text{C}$ CF:n arvo vaihteli välillä 110 - 259 ja 688 tunnin jälkeen välillä 222 - 524. Tuloksiin isoissa konsentraatioissa vaikuttaa pitoisuuden toksisuus koekalalle.

Stary & al. (91) ovat tutkineet MME:n kerääntymistä *Poecilia reticulata* -kalaan (paino alle 0.4 g). Kerääntymisarvoksi saatiin $K_w = 237 \pm 67$ / päivä, mikä tarkoittaa että yhdessä päivässä kalan MME -konsentraatio kasvaa 237 kertaiseksi veden konsentraatioon nähden.

Kalan MME -pitoisuus voidaan laskea kaavasta

$$C_f = \frac{K_w \cdot C_w}{p} \cdot (1 - e^{-pt})$$

jossa C_f = pitoisuus kalassa (ppb)

C_w = --- vedessä (ppb)

p = MME:n erittymisvakio ($\ln 2$ jaettuna todetulla puoliintumisajalla 110 päivää)

t = kokeen kesto päivissä

Epäorgaanisen elohopean ei havaittu juurikaan akkumuloituvan kalaan.

Miljoonakalalla (*Lebistes reticulatus*) todettiin suoran kontaminaation (ei ruokittu kokeen aikana) CF arvon lämpötilassa $23 \text{ } ^\circ\text{C}$ olevan epäorgaaniselle elohopealle 24 tunnin jälkeen 34.8 ja 72 tunnin 168.4. Tämän jälkeen arvo putosi 17.3:een 96 tunnin kuluttua. Orgaanisella elohopealla (fenyylielohopea-asetatti) CF oli suurempi; maksimi (280.5) saavutettiin jo 48 tunnin kuluttua, ja vielä 96 tunnin kuluttua arvo oli 165.8 (92).

5.2.4.2. Ravinnosta tuleva elohopea

Phillips & Gregory (93) tutkivat hauen tehokkuutta ottaa MME:tä ravinnosta ruokkimalla niitä luonnossa saastuneilla karpeilla, joiden Hg -pitoisuus oli 0.10 - 0.14 ppm (MME % lähes 100). Todettiin, että MME:stä pidättäytyi haukiin keskimäärin 19 %. Samat tutkijat ovat verranneet tulostaan muihin tutkimuksiin:

<u>kalalaji</u>	<u>annettu ravinto</u>	<u>MME:n alkuperä</u>	<u>%</u>	<u>viite</u>
hauki	karppi	luonnosta kerätty kala	19	Phillips & Gregory (93)
hauki	maksahomogeneaattia suunkautta	lisätty sekotukseen	38	Miettinen (94)
hauki	vesiliuk. ravintoa suunkautta	liuoksessa	55	—
petokaloja	kaloja	luonnosta kerätty kala	10-15	Jernelöv (95)
petokaloja	kaloja	kalat saastutettu laboratoriossa	40-45	—
kirjolohi & kultakala	keinoruoka	lisätty ruokaan	68-89	3 tutkimusta

Luonnollista tietä tulleesta MME:stä on vain 19 ja 10-15 % jäänyt kalaan. Sen sijaan erilaisilla keinotekoisilla ravinnonantotavoilla ja/tai keinotekoisesti saastutetulla ruoalla tutkittaessa on saatu suurempia arvoja.

Poecilia reticulata -pikkukalalla on todettu ruokaan lisäystä MME:stä jopa 99 % jäävän kalaan. Puoliintumisajan huomioon ottaen kala pysyy rikastamaan itseensä 16 kertaisena ravinnon MME -pitoisuuden (91).

5.2.4.3. Eri kulkeutumisteiden osuus

Jernelöv & Lann (74) ovat laskeskelleet Ruotsissa kahden järven ja yhden joen analyysitulosten perusteella eri kulkeutumisteiden osuutta. Laskelmat on tehty olettaen 10 % ruoan elohopeasta akkumuloituvan kalaan. Suora saastuminen on yhtä suurta samankokoisilla hauilla ja pohjakaloilla. Hauki saa kuitenkin enemmän elohopeaa ravinnosta, joten sen kokonaiselohopeasta on 60 % sitä kautta tullutta, kun pohjakaloilla osuus on alle 25 %.

Myös muut tutkijat ovat päätelleet että kalaa syöville petokaloilla tärkein kulkeutumisreitti on ravinto, kun muilla lajeilla suora kontaminaatio on tärkeämpi (97).

Lebistes reticulata -kalalla on tutkittu laboratoriossa eri teiden osuutta elohopean kerääntymiseen (98). Sedimentistä elohopea saattoi kulkea kahta tietä kalaan:

(I) sedimentti - vesi - kidukset - kalan kudokset

(II) sedimentti - suoli - kalan kudokset

Kokeessa A, jossa vaikuttivat molemmat kulkeutumistiet, todettiin kaloihin kertyneen 0.2 ppm t.p. elohopeaa. Kokeessa B, jossa vaikutti vain tie (I), elohopeaa kerääntyi 0.02 ppm t.p. Siis reittiä (II) on kulkenut 0.18 ppm ja reittiä (I) 0.02 ppm eli reittiä (I) 9 kertaa enemmän.

Koeoloissa eri kulkeutumisteiden osuutta on selvitelty myös kohdassa 5.1.

5.2.4.4. Eri ympäristötekijöiden vaikutus kalojen elohopeapitoisuuksiin

Ruotsissa on todettu järven pH:n korreloivan selvästi kalojen elohopeapitoisuuksien kanssa. Luonnonvesissä todettiin, että yhden pH-pykälän pudotus lisäsi 1 kg:n vakiohauen elohopeapitoisuutta 0.14 - 0.35 ppm. Samoin todettiin veden värin lisääntymisen 100 Pt mg/l kohottavan pitoisuutta 0.15 - 0.18 ppm (99). Muutos on ilmeisesti

suurempi alhaisessa pH:ssa (100). Vastaavaa on todettu Suomen tekoaltailla (ks. kohtaa 9.2). Syitä pH:n vaikutukseen voivat olla muutokset metylaatiassa ja akkumulaatiassa sekä elohopean sedimentaatiassa ja sitoutumisessa.

Vähentynyt veden alkaliniteetti ja kovuus suosivat elohopean akkumulaatiota. Syynä on vähentynyt elohopean kompleksinmuodostus, jolloin sen saatavuus paranee ja toisaalta sedimentaatio vähenee (101). Akkumulaatiota voi tehostaa myös kilpailevien ionien määrän vähentyminen (102). Esimerkiksi veden kalsiumpitoisuuden ja kalojen elohopeapitoisuuden välillä on todettu selvä negatiivinen korrelaatio (103).

Oligotrofiset järvet näyttävät olevan selvästi arempia elohopeasaastumiselle kuin eutrofiset. Tähän suuntaan vaikuttaa myös oligotrofisten järvien suhteellisesti pienempi biomassa (104, 105).

Häkansson (106) on kehittänyt mallin, joka ennustaa elohopeapitoisuuden tason kalassa tiedettäessä muutamia siihen vaikuttavia ominaisuuksia.

$$F(\text{Hg}) = \frac{\text{Hg}_{50}}{(pH - 2) \cdot \log \text{BPI}}$$

Kaavassa $F(\text{Hg})$ = 1 -kg vakiohauen elohopeapitoisuus ppm t.p.
 Hg_{50} = vähintään viiden, alueen pohjan hyvin kattavan sedimenttinäytteen (0 - 1 cm kerros) Hg -pitoisuuksien keskiarvo ng/g k.a.
pH = keskiarvo vähintään viidestä mittauksesta, joista vähintään kaksi on tehty eri vuodenaikana
BPI = Bioproduction Index, tuottavuusindeksi, joka saadaan sedimentin (0 - 1 cm kerros) typpipitoisuuden (mg/g k.a.) ja hehikutushäviön (%) mittaustulosten regressiosuoralta. BPI on 10 % hehikutushäviötä vastaava N -pitoisuuden arvo.

Häkanssonin mukaan tuottavuuden kasvu vaikuttaa mallissa pitoisuutta vähentävästi, koska silloin lisääntyy suspendoituneen aineen määrä

vedessä. Hg sitoutuu siihen ja on silloin vaikeammin saatavissa biologisiin systeemeihin.

Verrattaessa mallin antamia arvoja 18 Etelä-Ruotsin järven mittaus-tuloksiin, todettiin sen vastaavan hyvin todellista tilannetta ($r = 0.86$).

Mallista voidaan päätellä, että järven ravinnekuormituksen pienentäminen (rehevöityneiden järvien luonnontilaan saattaminen) johtaa siihen että järveen mahdollisesti saastumisen yhteydessä tullut elohopea voi akkumuloitua kaloihin huomattavastikin "puhdistuksen" seurauksena.

Häkansson on kehittänyt myös saastumisastetta kuvaavan ekologisen riski-indeksin, joka ottaa huomioon kaikki saastukkeet, pitoisuudet, niiden myrkyllisyyden ja saatavuuden akvaattisiin biosysteemeihin (107).

5.2.5. Elohopean poistuminen kaloista

Metyylielohopean poistumien kalasta on hidasta. Tvärminnessä seurattiin merivesialtaassa 100 päivän ajan elohopean poistumista eri kaloista. Tänä aikana veden lämpötila laski $+15^{\circ}\text{C}$ -asteesta $+1^{\circ}\text{C}$ -asteeseen. Lämpötilan laskiessa erittyminen ilmeisesti hidastuu jonkin verran. Haulle ja kampelalle puoliintumisaika oli n. 2 vuotta ja ankeriaalle melkein 3 vuotta. (108).

Kanadassa tutkittiin elohopean poistumista pahoin saastuneista hauista (6.3 - 16 ppm). 400 tällaista haukea siirrettiin saastumattomaan veteen, jossa lihasnäytteiden avulla seurattiin pitoisuuksien vähenemistä. Ensimmäisen vuoden aikana todettiin n. 30 % vähentyminen, mikä vastaa n. kahden vuoden puoliintumisaikaa. Yhtenä syynä pitkään puoliintumisaikaan voi tutkijoiden mukaan olla kalan sappeen erittämän elohopean reabsorboituminen suolessa (76).

Vähän yli 2 vuoden puoliintumisaika hauelle on todettu myös Ruotsissa Mörrum -joella (109).

Myös Thaimaassa on todettu eri lajeilla pitoisuuksien pudonneen alle puoleen 2 - 3 vuodessa saastuttamisen loputtua (110).

Hämeenkyrössä n. 4 kg haukien pitoisuudet vähenivät saastuttamisen loputtua n. 0.13 ppm vuotta kohti (1971 - 73 pitoisuudet 2.2 ppm, 1977 - 79 1.4 ppm). Kilon hauilla ei väheneminen ollut niin selvää. Myös sulkavilla pitoisuudet vähenivät n. 0.13 ppm / vuosi (1973 - 75 0.87 ppm, 1976 - 79 0.43 ppm) (83).

Kanadassa on tehty laaja tutkimus, jossa siirrettiin saastuneesta St. Clair -järvestä kelta-ahvenia (*Perca flavescens*) ja basseja (*Ambloplites rupestris*) 0.2 hehtaarin lammikkoon (keskisyvyys 1 m, pH 8.1). Ruokaa kalat saivat suoraan lammikosta. Alussa kaloilla oli lihassa n. 1 ppm pitoisuus, josta yli 90 % oli MME:tä; MME:n osuus ei muuttunut kokeen aikana. Kaloja tutkittiin 26 kuukauden ajan. Tutkimuksissa todettiin, että elohopean määrä ei kaloissa pienentynyt ollenkaan. Pitoisuus sen sijaan pieneni sitä mukaa kun kalojen koko kasvoi. Toisin sanoen mitään elohopean puoliintumisaikaa ei ole, elohopeapitoisuus muuttuu vain, koska kala kasvaa. Osaselityksenä voi olla se, että tutkimusaikana on kalan elohopeaa kulkeutunut sen sisäelimistä lihakseen vielä saastumisen loputtua. Todennäköisesti kuitenkin jo lammikon pieni taustapitoisuus (sedimentissä eri mittauskerroilla pienimmillään ei ollenkaan todettavia määriä ja enimmillään 0.15 ppm) pystyy ylläpitämään elohopean määrän ennallaan kaloissa (111).

Ruotsalaisissa oligotrofisissa järvissä on vielä 45 vuotta saastumisen loputtua todettu korkeita elohopeapitoisuuksia (8).

6. ELOHOPEAN PITOISUUDET LUONNOSSA JA LIIKKUMINEN ILMAN MUKANA

6.1. Elohopea ilmassa

6.1.1. Metyylielohopean jakaantuminen ilman ja veden välillä

MME- hydroksidin jakaantumiesesta ilman ja veden välille on johdettu teoreettinen kaava (112). Laskelmassa ei ole otettu huomioon MME:n reaktioita muiden vedessä olevien yhdisteiden kanssa.

$$[\text{Hg}]_t = K' [\text{CH}_3\text{HgOH}]_g \left(\frac{K_1}{K_w} \cdot [\text{H}^+] - 1 \right)$$

$$K' = \frac{[\text{CH}_3\text{HgOH}]_g}{[\text{CH}_3\text{HgOH}]_l}, \quad K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{Hg}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{HgOH}]_l} \quad \text{ja} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

missä g = kaasufaasi

l = vesifaasi

$[\text{Hg}]_t$ = elohopean kokonaismäärä vedessä.

K' -arvoa ei tutkimuksen mukaan ole määritetty, K_1 on likimain 3×10^{-10} ja K_w tunnetusti 10^{-14} . Laskemalla havaitaan, että pH:ssa 4 vesi sisältää 4 kertaa enemmän elohopeaa kuin pH:ssa 7.

6.1.2. Elohopean liikkuminen ilman mukana

Ruotsin etelärannikolla on tutkittu elohopean liikkumista ilmassa (112).

Verrattaessa ilman elohopean ja sateen happamuutta aiheuttavien epäouhtauksien kulkeutumista, todettiin että elohopea ei ole samoilta saastealueilta peräisin. Ylöspäin mentäessä alkoi Hg -pitoisuus laskea selvästi yli 50 metrin korkeudella (vain yksi mittausta).

Johtopäätöksenä tutkijat olettavat, että elohopea ei kulkeudu ilmassa pitkiä matkoja.

Tutkittaessa tarkemmin ilman elohopeapitoisuutta tuulen suunnan vaihdellessa, todettiin selvästi suurimmat pitoisuudet silloin kun tuuli kävi rannikkoa (saaristoa) pitkin. Lähes lineaarinen suhde ilman lämpötilan ja elohopeapitoisuuden välillä todettiin (0°C 3 ng/m^3 , 20°C 20 ng/m^3). Havainnon voi selittää mikrobiaktiivisuuden muutokset lämpötilan vaihdellessa tai lämpötilan vaikutus jakautumiseen.

Tutkijat olettavat merestä emittoituvan elohopeaa MME -suoloina. Seuraavanlainen tapahtumaketju esitetään:

1. rannikkomeri saa elohopeaa jostakin (avomereltä?)
2. rannikkovesissä tapahtuu biologista metylaatiota
3. lämpötila vaikuttaa metylaatioon ja/tai MME:n vapautumiseen vedestä
4. ilmaan joutunut MME leviää tuulten mukana mantereelle
5. mantereella Hg jakaantuu ilman ja vesistöjen välillä pH:sta riippuen (vrt. edellinen kappale).

Floridassa tehtyjen mittausten perusteella on myös päätelty, että alueen saastunut merenlahti on huomattava MME:n ja epäorgaanisen elohopean emittoija (113).

Ruotsissa on viime vuosina tutkittu paljon elohopean liikkumista ja jakaantumista ilma - sadevesi - järvet -systeemissä. Tutkimustuloksia tullaan julkaisemaan lähitulevaisuudessa. Ennakkoraportin mukaan ilmeisesti tärkein emittoitumismuoto vedestä takaisin ilmaan on Hg^0 . Järvistä pitäisi tapahtua jatkuvaa elohopean poistumista, joko emittoitumista ilmaan tai sedimentoitumista järven pohjaan, sillä laskelemien perusteella veden pitoisuus ilman pitoisuuteen verrattuna on liian pieni (114).

Elohopean aiemmin oletettua suurempaa ja nopeampaa kulkeutumista ilmasta maaperään ja maaperästä takaisin ilmaan tukevat myös havainnot kloorialkali -tehtaiden ympäristössä. Todettiin, että sateessa ja kuivalaskeumassa (kuivalaskeuma n. 20 kertaa suurempi kuin märkälaskeuma) tulee n. 3 km:n säteelle 25 % tehtaan Hg -päästöstä, mutta nettona sitä jää vain 5 % (115). Toisessa tutkimuksessa arvioitiin 20 %

tehtaan laskeumasta jäävän nettoa lähialueelle (100).

6.1.3. Happosateiden vaikutus elohopeatilanteeseen

Happosateiden vaikutus elohopeatilanteeseen vesistöissä on hyvin monitahoinen. Järvien pH:n laskun aiheuttamien seurausten lisäksi suoranaisia vaikutuksia ovat lisääntynyt sateiden mukana ilmasta vesiin joutuva elohopea (hapan vesi voi huuhtoa enemmän elohopeaa ilmasta kuin neutraali) ja happosateiden aiheuttama elohopean lisääntynyt huuhtoutuminen maaperästä (104).

6.2. Turpeesta ja soiden valumavesistä tehtyjä elohopeamääriä

Tanskan ombrotrofisilta soilta on tutkittu elohopeapitoisuuksia turpeesta (ikämääritysten perusteella n. 1750 -luvulle asti). Soissa elohopea pystyy ilmeisesti säilymään pitkään, sillä turpeen alhaisen pH:n takia DME:tä ei synny (116). Toisaalta turpeella on suuri ioninvaihtokyky, joten se sitoo tehokkaasti elohopeaa. Suomessa pylväskolonnilla tehdyssä kokeessa todettiin turpeen kokonaissitomiskapasiteetin olevan 16.3 mg Hg / g kuivaa turvetta (117).

Tanskan soilla oli elohopeaa 0.1 - 0.4 ppm k.a. vaihdellen eri syvyyksillä. Viime vuosien nettolaskeuma on ollut n. 30 - 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{vuosi}$. 1850 -luvulta lähtien on havaittavissa lievää nousua pitoisuuksissa, mikä kuvastaa ilmeisesti teollisuuden vaikutuksen lisääntymistä. Muutamit havaitut piikit näyttävät selittyvän Islannin tulivuoriaktiivisuuden seurauksena (116).

Minnesotassa on tutkittu soiden valumavesien laatua. Keidassuotyypeiltä (bog) tulleet vedet ovat olleet happamampia (pH alle 6) ja ovat sisältäneet enemmän elohopeaa kuin aapasuotyyppien (fen) valumavedet (pH yli 6.5). Aapasuotyypiltä on tullut enemmän suspendoitunutta ainesta ja useita mineraaleja. Koko tutkimusalueen vesissä oli elohopeaa kesäkuussa 9 $\mu\text{g}/\text{l}$ ja syyskuussa 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ (118).

Kuivatuilta ja turvetuotantosoilta todettiin valumavesissä enemmän suspendoitunutta ainesta ja enemmän mineraaleja K, Na, Fe ja Al kuin vastaavilta luonnontilaisilta soilta. Lisäksi ne olivat happamempia ja tummemman värisiä. Elohopeaa oli 2.9 ja 3.7 µg/l verrattuna kahden luonnontilaisen alueen pitoisuuksiin 2.6 ja 2.4 µg/l (119).

Havaitut valumavesien elohopeapitoisuudet ovat hyvin korkeita verrattuna Suomessa Vesihallituksen tekemiin mittauksiin, joissa suurimmassa osassa on ollut alle 0.1 µg/l elohopeaa (120).

6.3. Luonnossa todettuja elohopeapitoisuuksia

6.3.1. Ilma

Uusien Ruotsissa tehtyjen tutkimusten mukaan ilmassa on elohopeaa 2 - 6 ng/m³, josta suurin osa on metallista elohopeaa Hg⁰ (114).

6.3.2. Maaperä ja pohjavedet

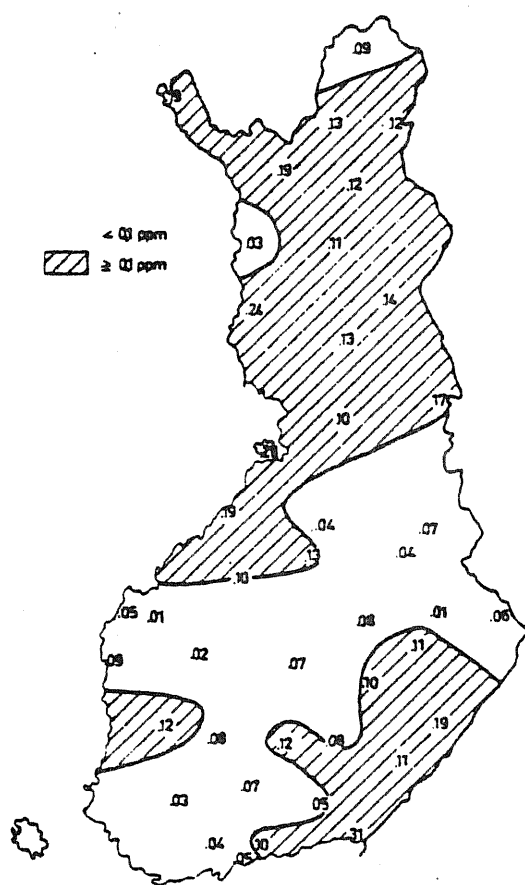
Suomalaisen peltomaan elohopeapitoisuutta on tutkittu vuonna 1978 (64). Keskimäärin maasta löytyi 0.138 ppm (vastaten n. 276 g/ha/2 cm kerros). Pitkään peitatulla viljalla viljellyssä maassa oli 0.170 ppm ja alueilla jossa ei ole käytetty peittäusaineita 0.097 ppm. Orgaanisia elohopeayhdisteitä ei todettu.

Pelloilta tulleissa valumavesissä on Ruotsissa todettu olevan eniten elohopeaa talvella. Tämän arvellaan johtuvan joko mikrobitoiminnan vähenemisestä lämpötilan laskiessa tai mahdollisesti syntyvien anaerobisten olojen vaikutuksesta (30).

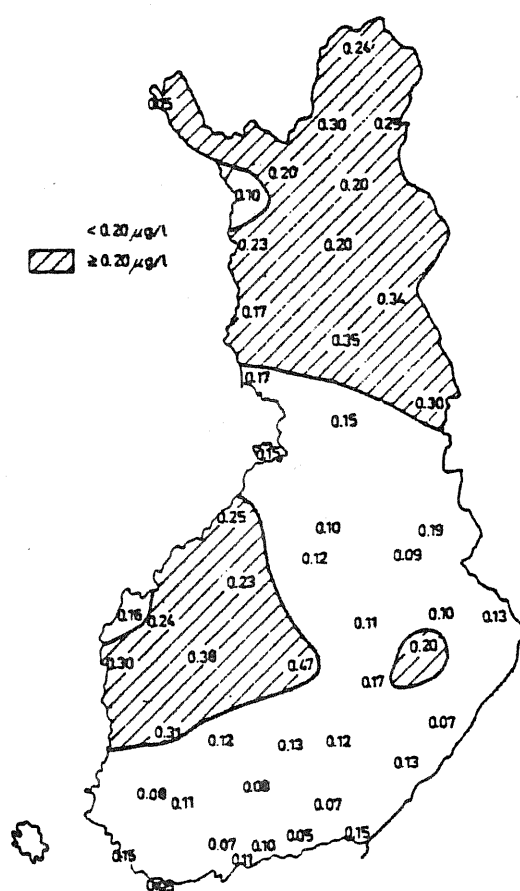
Soveri (121, 122) on selviteltyt tarkemmin maankamaraan elohopeapitoisuuksia Suomessa. Kivianalyysien perusteella Suomen kalliooperän mineraaleissa on keskimäärin 0.009 ppm elohopeaa (99 % pitoisuuksista alle 0.05 ppm). Pitoisuudet maassa ja pohjavedessä selviävät seuraavasta taulukosta:

<u>syvyys</u>	<u>min.</u>	<u>max.</u>	<u>keskiarvo</u>	
pintamaa	0.003	0.603	0.099	ppm
10 cm	0.001	0.186	0.020	ppm
pohjavesi	0.03	0.78	0.20	µg/l

Pintakerroksen ja pohjaveden alueellinen jakautuma käy ilmi seuraavista kuvista (121).



Kuva 6. Elohopeapitoisuuden aluearvoja maan pintakerroksessa



Kuva 7. Pohjaveden elohopeapitoisuuden arvoja

Pintakerros on lähinnä orgaanista ainetta, kun taas 10 cm:n kerros vastaa mineraalimaata. Pintamaan ja pohjaveden pitoisuuksien välillä on selvä vastaavuus (korrelaatiokerroin 0.688). Sen sijaan riippuvuutta ei havaittu mineraalimaan ja pohjaveden välillä.

Koska pintakerroksen elohopeapitoisuudet ovat isompia kuin kallioperän, ainakin osa elohopeasta on ilmasta tullutta. Samoin pohjaveden elohopea näyttäisi olevan ilmasta peräisin.

Vuosina 1975 - 77 Kainuussa ja paikoin muuallakin mitattiin korkeita pohjaveden elohopeapitoisuuksia, 106 - 385 µg/l, kun ne muualla Suomessa olivat tuolloin n. 0.1 - 3.0 µg/l. Talvella 1976 - 77 mitattiin myös lumesta korkeita pitoisuuksia samoilla alueilla, 2 - 10 µg/l, kun muilla alueilla oli tuolloin n. 0.1 - 0.8 µg/l (123).

Saastuminen ilmasta ei näytä mahdolliselta jakautuman ja määrän perusteella. Häsänen (123) on todennut alueella esiintyneiden maanjäristysten sattuneen ajallisesti melko hyvin yksin korkeiden pohjaveden pitoisuuksien kanssa. Maankuoren liikunnat saattavat aiheuttaa elohopean kulkeutumista syvemmältä maanpintaan, jolloin se ilmestyy vesiin ja lumeen.

Myöhemmissä mittauksissa ei ole alueella todettu kohonneita pitoisuuksia.

Lääkintöhallitus ja Vesihallitus tutkivat tilannetta 1979; tällöin talous- ja pohjavesinäytteissä (576 kpl) todettiin vain kahdesti ja luminäytteissä (51 kpl) seitsemän kertaa yli 0.2 µg/l oleva pitoisuus. Itä-Suomessa mitatut korkeat pitoisuudet saattavat johtua näytteenoton yhteydessä tapahtuneesta kontaminaatiosta (124).

Maaperän jäätyminen ei estä elohopean kulkeutumista lumeen. Elohopeapitoisen maan yläpuolella lumessa on todettu selvästi kohonneita pitoisuuksia U.S.A:ssa (125). Hg tulee joko kaasumaisena metallisena elohopeana tai veden mukana ioneina tai humuskomplekseina. Kahta ja puolta kuukautta vastaavassa lumikerroksessa oli elohopeapitoisen maan yläpuolella 0.52 ppb verrattuna alle 0.01 ppb pitoisuuteen muualla.

6.3.3. Sade- ja pintavedet

Suomen sadevesi sisälsi 1975 keskimäärin 0.22 µg/l elohopeaa. Todetut

ääripitoisuudet olivat 0.00 - 1.81 µg/l. Keskimääräisestä sadeveden elohopeapitoisuudesta laskettuna keskimääräinen kuukausilaskeuma on n. 0.01 mg/m² (126).

Vesihallituksen analysoimissa Itä-Suomen vesistönäytteissä (207 kpl) oli yleensä elohopeaa alle 0.1 µg/l. Vain kahdesti todettiin yli 0.2 µg/l oleva pitoisuus. Näytteet kerättiin maaliskuis-, touko-, elo- ja lokakuussa 1979 (124).

Länsi-Lapissa on mitattu kolmesta joesta elohopeapitoisuus. Saadut arvot ovat hieman korkeampia kuin Vesihallituksen Itä-Suomessa mittaukset: Levijoki 0.5 µg/l, Aakenusjoki 0.3 µg/l ja Ounasjoki 0.6 µg/l (127). Keski-Pohjanmaan vesistöissä on keskimäärin 0.6 µg/l (128, 127 mukaan) ja joissa 0.21 µg/l (129, 127 mukaan).

6.3.4. Sedimentti

Ruotsin suurilla järvillä on arvioitu elohopean taustapitoisuuksiksi sedimenteissä oligotrofisissa Vänern- ja Vättern -järvissä 0.030 - 0.040 ppm k.a. ja eutrofisissa Mälaren -järvessä 0.095 ppm k.a. (41).

Lievästi saastuneella Päijänteellä on vuosina 1972 - 75 mitattu pohjasedimenttien elohopeapitoisuuksia (130). Koko alueen keskiarvoksi saatiin 0.360 ppm k.a. Syvemmällä profundaalin alueella (8 - 56 m) neljän eri mittauspaikan arvot (0.48, 0.45, 0.62 ja 0.24 ppm k.a.) olivat suurempiakin vastaavat sublittoraalin alueen (2 - 7 m) arvot (0.24, 0.41, 0.20 ja 0.06).

Toisessa Keski-Suomessa tehdyssä selvityksessä eri järvien pitoisuudet olivat yleensä alle 0.07 ppm, paitsi muutamissa lievästi saastuneissa kohdissa 0.1 - 0.26 ppm (131).

Kittilässä on tutkittu kahden joen pohjalietteen elohopeapitoisuutta ja saatu seuraavat arvot: 0.042 ja 0.036 ppm k.a. (127).

Tekoaltaiden (Pohjois-Amerikka) osalta sedimenttien ja veden eloho-

peapitoisuuksien arvoja löytyy luvusta 9.3.

6.3.5. Pohjaeläimet

Päijänne -tutkimuksissa suurin pohjaeläinten elohopeapitoisuuden aluekeskiarvo oli 0.108 ppm t.p. ja pienin 0.031 ppm t.p. Saman tutkimuksen mukaan muualla Suomessa havaittu suurin keskiarvo on ollu 0.28 ja pienin 0.02 ppm t.p. (69).

Päijänteen kasvissyöjä- ja petopohjaeläimistön välillä ei ole suurta eroa pitoisuuksissa: 0.077 ja 0.083 ppm t.p. (69).

6.3.6. Kasvit

6.3.6.1. Vesikasvit

Planktonin elohopean keskipitoisuus oli Päijänteellä 1972-74 0.178 ppm k.a. Rikastumista eläinplanktoniin ei todettu (132). Korkeampien vesikasvien pitoisuudet olivat alueella tuolloin 0.054 ppm k.a. (11 näytteen keskiarvo) (133).

Lodeniin (134) on verrannut saastumattomien Mäntyharjun vesikasvien elohopeapitoisuutta (0.04 ppm k.a.) kloorialkalitehtaiden alapuolisten vesien vesikasvien pitoisuuksiin. Äetsässä pitoisuudet olivat lähes 100 ja Kuusankoskella 7 kertaa suuremmat.

Laboratoriossa on tutkittu kahden vesikasvin (*Scirpus cyperinus* ja *Sagittaria latifolia*) kykyä akkumuloida elohopeaa vedestä ja sedimentistä (135). Todettiin, että elohopea ei paljon kulkeutunut kasveissa; sedimentteihin lisätty elohopea nosti vain juuriston Hg -pitoisuutta. Toisaalta vedestä Hg kerääntyi vedenalaiseen versoon, mutta vedenpäällisissä versonosissa sitä oli paljon vähemmän. Scirpuksen vedenalaiseen versoon tuli 1.02 ja Sagittariaan 0.49 ppm t.p. elohopeaa kun veden pitoisuudeksi tehtiin kokeen alussa n. 0.025 µg/g.

Vesikasvien elohopeaa määritettäessä on otettava huomioon kasvin pintaan mahdollisesti kiinnittynyt pieneliöstö, joka voi sisältää enemmän elohopeaa kuin kasvi itse (135).

USA:ssa on todettu järviruohon (*Phragmites communis*) emittoivan elohopeaa (ilmeisesti Hg^0) (136). Hg kulkeutuu sedimentistä kasvin ilmarakojen kautta ilmakehään. Sedimentin elohopeapitoisuutta verrattiin kasvin emittoiman elohopean määrään:

pintased. Hg ($\mu g/g$)	3.15	10.4	0.08
emissio ($ng/h/cm^2$)	0.035	0.175	0.009

Vapautuminen riippuu joko haihdutuksesta ja/tai yhteytyksestä, sillä yöllä ilmiötä ei havaittu.

6.3.6.2. Maakasvit

Maakasvien pitoisuudet saastumattomilla alueilla ovat yleensä 0.01 - 0.03 ppm k.a. Suomalaisten kloorialkalitehtaiden ympäristössä on tavattu kohonneita pitoisuuksia (max. mitattu 4.3 ppm k.a. kuusen neulasessa). Taustapitoisuus on yleensä saavutettu n. 3 km:n säteellä tehtaasta (137).

Kaupunkialueilla voi myös esiintyä kohonneita pitoisuuksia. Mikkelisä todettiin herkkusienten (*Agaricus*) pitoisuuksien olevan hyvinkin korkeita (10.8 ppm k.a.). Yleensä muiden sienten pitoisuudet olivat alle 1 ppm k.a. (138).

Puunrungoilla kasvavan jäkälän, yleisen sormikarveen (*Hypogymnia physodes*), elohopeapitoisuuksia on mitattu eri puolilla Suomea. Kuivapainosta laskettu keskiarvo oli 0.22 ppm (0.07 - 0.48). Korkeimmat pitoisuudet saatiin Länsi- ja Etelä-Suomen näytteistä. Pitoisuudet eivät korreloineet väestötiheyden, sademäärän tai maan ja pohjaveden Hg -pitoisuuksien kanssa. Alueellinen jakautuma viittaa ilman olevan saastuneinta etelässä (139).

Vuonna 1974 on selvitelty Suomen soiden rahkasammalen (*Sphagnum fuscum*) Hg -pitoisuutta. Keräysalueet sijaitsivat lähinnä Pohjois-Suomessa. Elohopea määritettiin suon pintaosasta (vastaten arviolta 2 - 3 vuoden kasvua). Kaikki suot olivat ombrotrofisia, eli ne saavat elohopeaa vain joko sadevedessä tai kuivalaskeumana. Pitoisuuksien keskiarvoksi saatiin 0.037 ppm k.a. (0.009 - 0.085) (140).

Myös Kanadassa on tutkittu kahdelta vastaavan tyyppiseltä suolta *Sphagnum* -lajien Hg -pitoisuuksia. Arvot olivat keskimäärin 0.061 ja 0.083 ppm k.a. (Artikkelissa on arvot 61 ja 83 ppm, mikä on mitä ilmeisin erehdys, sillä tutkijat totesivat pitoisuuksien olevan samaa luokkaa kuin em. arvot Suomesta.) (141).

Vaikka sammalet eivät kasvaisikaan ombrotrofisilla alueilla, niitä voitane käyttää sateista peräisin olevan elohopean arviointiin. Sammallajilla *Dicranum scoparium* on nimittäin todettu, että se ei laboratoriossa eikä luonnossa ota elohopeaa maaperästä eikä adsorboi Hg⁰-höyryä, jota voi emittoitua maasta. Sadeveden Hg puolestaan akkumuloituu kasviin joka kohdasta (142).

6.3.7. Kalat

Ruotsissa haukien taustapitoisuudeksi on arvioitu 0.05 - 0.2 ppm (7).

Vuonna 1976 tutkittiin eri puolilla Suomea kaupan olleita kaloja ja todettiin melko isoja pitoisuuksia (143):

	pitoisuus (ppm)	0.5-1.0 ppm %:a kaloista	yli 1 ppm %:a kaloista	keskipaino (g)
hauki	0.38 ± 0.27	29.6	3.7	810
made	0.34 ± 0.21	--	--	862
ahven	0.36 ± 0.30	14.7	5.2	196

Vesihallituksen elohopeatutkimusten vertailualueiden haukien keskipitoisuus oli 0.29 ppm (87 kalaa) ja mateen 0.28 ppm (24 kalaa) (144).

Päijänteen Aijälänsalmessa ja Kuhmoistenlahdessa on seurattu 4 -vuotiaiden naarasahventen Hg -pitoisuuksien kehitystä. Analyysit on tehty 25 yksilöstä vuosittain :

	<u>Aijälänsalmi</u>	<u>Kuhmoistenlahti</u>
	(ppm)	(ppm)
1973	0.513	0.475
1974	0.474	0.391
1975	0.506	0.358
1978	0.345	0.502

Pitoisuudet ovat melko korkeita, eikä selvää vähenemistrendiä ole havaittavissa, vaikka puunjalostusteollisuuden vaikutus on loppunut jo aiemmin (146).

Hämeenkyrössä mitattiin 1971 - 75 (saastutus loppunut 1967) sulkavalla 1.02 ppm (10 kalaa) ja lahnalla 0.39 (12 kalaa) pitoisuudet. Eron arvellaan johtuvan sulkavan hitaammasta kasvunopeudesta. Haukien pitoisuudet olivat reilusti yli 1 ppm (147).

6.3.8. Linnut

Vedestä ravintonsa saaviin lintuihin rikastuu saastuneilla alueilla hyvinkin korkeita pitoisuuksia. Herkimpiä ovat tässä suhteessa kaloja syövät petolinnut. Kalasääsken höyhenistä on mitattu 18 - 24 ppm pitoisuuksia saastuneilla alueilla, mutta Lapissa 3.4 ppm (148). Päijänteellä on todettu varsinkin kuikassa suuria pitoisuuksia (ks. kohta 5.1.).

7. ELOHOPEAN TOKSISUUS

7.1. Yleistä

Taylor (149) on koonnut tietoja elohopeayhdisteiden myrkyllisyydestä eri vesieliöille. Tutkimusten mukaan orgaaniset yhdisteet ovat selvästi toksisempia. Makean veden lajeille orgaaniset yhdisteet aiheuttavat subletaaleja vaikutuksia yleensä 0.1 µg/l pitoisuuksien yläpuolella ja letaaleja 8 µg/l yläpuolella. Epäorgaanisille yhdisteille nämä pitoisuudet ovat vastaavasti 3 µg/l ja 10 µg/l.

Lämpötilan on usein todettu lisäävän toksisuutta. Samoin useiden metallien on todettu vaikuttavan samansuuntaisesti (Cd, Cu, Pb, Zn), joskin myös päinvastaista on samojen metallien (Cu, Zn) kohdalla todettu. Kaiken kaikkiaan herkimpiä vesieliöitä ovat levät sekä nilviäisten ja äyriäisten nuoruusasteet.

7.2. Toksisuus vesien pikkueliöille

7.2.1. Bakteerit

Eri bakteerikantojen resistenssi vaihtelee runsaasti, ja bakteerit saattavat adaptoitua nopeasti melko suuriinkin pitoisuuksiin. Berdicevsky et al (52) totesivat elohopeakloridilla, että bakteerikolonioiden kasvu loppui, kun pitoisuudet olivat 10 - 50 mg/l. Metyylielohopea puolestaan estää bakteerien kasvun noin sata kertaa pienemmissä pitoisuuksissa; Billen et al (68) mukaan 0.1 mg/l pitoisuus on subletaali ja 0.5 mg/l jo letaali.

7.2.2. Levät

Levien kasvu estyy tavallisimmin likimain 100 µg/l epäorgaanisen elohopean pitoisuuksissa (149). Viherlevän *Chlorella vulgaris* LC-50 arvo on n. 400µg/l (150).

Metyylielohopealle *C. vulgaris* -lajin LC50 on vain n. 1 µg/l. Toiselle viherlevälle, *Coelastrum microporum*, vielä 0.8 µg/l pitoisuudella oli vaikutus levän kasvuun (7).

Tutkittaessa *C. vulgaris* -lajin herkkyttä elohopeayhdisteille, todettiin että fosfaattipitoisuuden ja pH:n nousu vähensivät selvästi toksisuutta, samoin jossain määrin kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuden kohoaminen (150).

7.2.3. Selkärangattomat

Vesien selkärangattomista muutamit vesikirppulajit näyttävät olevan herkimpiä. *Daphnia magna* -lajille LC-50 (48 tunnissa) on n. 40 µg/l ja *D. hyalina* -lajille vain 5.5. µg/l (7).

Orgaaniset yhdisteet voivat aiheuttaa jo 0.04 µg/l pitoisuuksina lisääntymishäiriöitä *Daphnia* -lajeilla (149).

Herkkiä selkärangattomia ovat myös mm. *Chironomus* sp. -lajit, LC-50 (48 t.) epäorgaanisella elohopealla 20 µg/l, *Gammarus roeseli*, LC-50 (96 t.) vastaavasti 10 µg/l. Muut lajit (esim. *Tubifex*, *Nais*, *Ammicola*, *Cyclops* ja *Eudioplomus*) ovat yleensä vastustuskykyisempiä kestäen jo n. 1 mg/l konsentraatioita (7).

7.3. Toksisuus kaloille

Makean veden kaloille LC-50 on useimmiten 100 - 1 000 µg/l. Subletaleja vaikutuksia on todettu kultakaloilla ja lohilajien mätimunien pitoisuuden 3 µg/l yläpuolella (149).

Kirjolohilla on todettu annettaessa suoraan mahaonteloon MME:tä, että kerta-annoksella syntyvä kalan 12 ppm pitoisuus oli selvästi toksinen, kun taas kahdella annoskerralla saavutettu 11 ppm pitoisuus ei ollut (48 tunnissa). Toisaalta vielä pitoisuuksilla 30 ppm kirjolohilla ei

ole havaittu toksisia vaikutuksia, kun MME on tullut ravinnosta (149).

Kirjolohelle on määritetty kerta-annoksena mahalaukkuun annetun MME:n LC-50 arvo (151). Koe kesti 15 päivää ja arvoksi saatiin 5.7 mg Hg / painokilo. Shaffi (152) on todennut yhdeksällä trooppisella kalalajilla tekemässään tutkimuksessa, että elohopeamyrkytys (vedessä 4.5 tunnin kokeessa 5 - 20 ppm elohopeanitraattia) saa aikaan liman muodostumista kidusten ja ruumiin ympärille aiheuttaen kaloille siten ilmeisesti hapenpuutetta.

7.4. Toksisuus ihmiselle

Ihmiselle letaaliannos epäorgaanista elohopeaa on n. 1 g. Metyylielohopea on myrkyllisempää ja sen puoliintumisaika on pitkä, 70 vrk. Aivoihin metyylielohopea kerääntyy helposti ja siellä sen puoliintumisaika on vieläkin pitempi (153). On arvioitu, että päivittäin saatu 0.3 mg elohopeaa (metyylielohopeaa) voi aiheuttaa myrkytysoireita täysikasvuiselle ihmiselle (154). Japanissa alimmat hiusten elohopeapitoisuudet henkilöillä, joilla on todettu myrkytysoireita, ovat olleet n. 50 mg/kg (153). Hiusten elohopeapitoisuuksia mitattaessa on syytä ottaa huomioon havainto, että täydellinen permanentti voi vähentää hiusten orgaanisen elohopean määrän kolmannekseen alkuperäisestä. Varsinkin kaikki tioleja sisältävät hiustenhoitoaineet ovat tässä suhteessa tehokkaita (155).

8. ELOHOPEAN JA SELEENIN VALINEN VUOROVAIKUTUS

8.1. Seleenin vaikutus elohopean toksisuuteen

Merinisäkkäiden maksan elohopeapitoisuuksien on todettu olevan hyvin korkeita, jopa niin että pitoisuuksien voisi olettaa olevan toksisia. Se, että tällaiset eläimet ovat saattaneet olla aivan hyväkuntoisia, voi selittyä sillä, että samoilla eläimillä on todettu maksassa myös hyvin korkeita seleenipitoisuuksia. Tällöin elohopean ja seleenin moolisuhte on ollut lähellä arvoa 1. Näiden lajien saaliskalojen Hg : Se - suhde on yleensä selvästi yli 1, joten rikastuminen maksaan tapahtuu valikoituen (156, 157, 158).

Eri tutkimuksien mukaan 0.5 - 8.0 ppm seleniittiä suojaa kananpoikasia, viiriäisiä ja rottia jopa ruoan 40 ppm MME-pitoisuutta vastaan (159).

Seleeni suojaa koe-eläimiä sekä kroonista että akuuttia Hg- myrkytystä vastaan (160). Paras suojavaikutus on todettu yleensä ekvivalenttisilla moolimäärillä (161, 160). Suojaava vaikutus ei tutkimusten mukaan perustu lisääntyneeseen elohopean erittymiseen, sillä seleenin on todettu usein lisänneen koe-eläimen elohopeapitoisuutta (160, 162, 163).

Seleenin on todettu muuttavan elohopean jakaantumista eri elimiin, joskin tulokset tässä suhteessa ovat olleet vaihtelevia (166, 165, 164, 163).

Oletetaan, että Hg-Se -proteiinikompleksin syntyminen on seleenin suojavaikutuksen mekanismi. Metallotioneiini -proteiinin on todettu läheisesti liittyvän elohopean ja seleenin metaboliaan (159).

Jos kaloissa on runsaasti seleeniä (tai jos seleenin saanti muuten on riittävä), voi "turvallinen" kalojen elohopeapitoisuus ihmisen kannalta olla korkeampi kuin on aiemmin oletettu (160).

8.2. Seleenin vaikutus elohopean esiintymiseen vesiekosysteemissä

Seleenin ja elohopean käyttäytymistä vesiekosysteemissä on tutkittu Clay -järvellä Kanadassa (167).

Kokeet tehtiin järveen sijoitetuilla pohjattomilla ja pohjallisilla sylintereillä (tilavuus 10^5 l). Seleenikonsentraatioksi kokeissa tehtiin 0.1 mg Se / l. Otetut vesinäytteet suodatettiin (0.45 μ m suodatin) hiukkasfraktion erottamiseksi. Sen jälkeen vesi suodatettiin puuhiili-, anioninvaihto- ja kationinvaihtokolumnin läpi, jotta saataisiin erilleen orgaaniseen tai varauksen omaavaan aineeseen assosioituneet yhdisteet.

Seleenipitoisuuden puoliintumisaika oli 49 - 56 päivää, mutta jos astiassa oli pohja (= ei sedimenttiä), niin häviämistä ei juuri tapahtunut. Seleenin poistuminen vedestä ei riippunut niinkään sedimentin laadusta vaan sen olemassaolosta yleensä. Vedessä olevasta seleenistä oli yli 60 % puuhiilifraktiossa niissä kokeissa, joissa seleeniä ei lisätty (eli Se -konsentraatio oli alle 0.2 μ g/l). Lisättyä seleeniä sisältävässä sylinterissä pääosa seleenistä oli anionifraktiossa (viitaten ilmeisesti siihen, että seleeni saturoi nopeasti orgaaniset sitoutumispaidat).

Vedessä seleeni ei kokeiden perusteella mitenkään merkittävästi vaikuta elohopean esiintymiseen. Seleenin todettiin stabiloivan ja hiukan nostavan elohopean osuutta veden hiukkasfraktiossa (mahdollisesti seleeni vaikuttaa jollakin tavalla savihiukkasiin ja siten elohopean kiinnittymiseen niihin).

Jackson & al. (33) pitävät kuitenkin mahdollisena seleenin ja elohopean välistä kemiallista vuorovaikutusta vesistöissä, sillä tekemissään kokeissa tutkijat totesivat molempien aineiden käyttäytyvän kemiallisesti hyvin samankaltaisesti.

Kokeiden (167) perusteella oletetaan seleenin kulkeutuvan koe-eläimiin pääasiassa ravintoketjua pitkin, sillä esimerkiksi herbisidin lisääminen veteen (tappaa planktonin) esti seleenin akkumuloitumisen. Elohopea puolestaan näytti kerääntyvän suoraan vedestä.

Kokeissa todettiin, että elohopean akkumulaatio eri eliöihin (kala, rapu, pohjaeläimistö) vähenei noin puoleen niissä sylintereissä, joissa oli lisättyä seleeniä (havainto vaatii kuitenkin tutkijoiden mukaan tarkempaa verifikaatiota).

Havainto voisi selittää kahdella kanadalaisella järvellä tehdyn tutkimuksen tulokset (168). Tutkimuksessa vertailtiin kahden suunnilleen samanlaisen järven haukien elohopea- ja seleenipitoisuuksia.

Vedessä ei kummassakaan järvessä todettu mitattavia määriä seleeniä (toteamisraja 0.1 µg/l) tai elohopeaa (toteamisraja 0.02 µg/l). Sedimenttien ja haukien pitoisuudet (ppm) olivat seuraavat:

	<u>Dufault</u>		<u>Duparquet</u>	
	<u>Hg</u>	<u>Se</u>	<u>Hg</u>	<u>Se</u>
sedimentti (k.a.)	0.26	7.2	0.23	0.5
hauki (t.p.)	0.01-0.03	n.2.0	0.4-1.4	0.2-0.4

Havaittiin, että Dufault -järvessä oli kaloissa selvästi pienemmät pitoisuudet elohopeaa ja isommat pitoisuudet seleeniä kuin Duparquet -järvessä. Molempien järvien sedimenteissä elohopeapitoisuus oli hyvin samanlainen, mutta seleeniä Dufault -järven sedimentissä oli selvästi enemmän. Dufault -järvessä ei todettu korrelaatiota haukien Hg -pitoisuuden ja koon välillä. Seleeniä ei korreloinut koon kanssa kummassakaan järvessä. Sama on todettu tutkijoiden mukaan kahdessa muusakin tutkimuksessa.

Seleenin vaikutuksesta elohopean akkumulaatioon on todettu myös päinvastaista. Heisinger & al. (162) ovat todenneet laboratorikokeissa, että kultakalalla (*Carassius auratus*) vedessä oleva seleeni (käytetty yhdiste SeO_2) lisäsi huomattavasti elohopean (käytetty yhdiste HgCl_2) akkumulaatiota kalaan, kuitenkin elohopean toksisuutta samalla selvästi vähentäen. Kokeissa Hg:Se moolisuhde oli 1 ja käytetyt Hg -pitoisuudet 0.18 mg/l (jolla pitoisuudella ei vielä em. efektiä todettu) ja 0.24 - 0.42 mg/l (joilla pitoisuuksilla elohopean akkumulaatio seleenin vaikutuksesta oli 2-3 kertaista).

8.3. Kalojen seleenipitoisuus ja Hg:Se -suhde

Luten & al.(169) ovat tutkineet Hollannissa meri- ja sisävesikaloiden Hg- ja Se -pitoisuuksia. Lihaksessa sisävesikaloidella MME:n osuus elohopeasta oli 89 - 98 % ja merikaloidella 75 - 98 %. Elohopean kokonaispitoisuus oli kaikilla tutkituilla kalalajeilla keskimäärin alle 1 ppm t.p.

Lihaksessa merikaloidella Hg:Se moolisuhde oli alle yhden (0.05 - 0.45). Sisävesikaloidella puolestaan oli elohopeaa enemmän: hauella suhde oli 1.97, ahvenella 1.60 ja kuhalla 1.31. Ankeriaalla suhde oli kuitenkin toisinpäin, 0.26. Seleenin - ja elohopeapitoisuuden välillä ei todettu selvää riippuvuutta.

Maksassa MME:n osuus oli koko elohopeasta suhteessa pienempi (sisävesikalat 64 - 92 %, merikalat 29 - 65 %), mutta elohopean kokonaismäärä oli yleensä samaa luokkaa kuin lihaksessa.

Seleeniä maksassa oli enemmän kuin lihaksessa, joten Hg:Se -suhde oli selvästi alle yhden; merikalat 0.013 - 0.17 ja hauki 0.14, ahven 0.42, kuha 0.23 ja ankerias 0.03.

Ahvenella (8 kpl) todettiin merkittävä korrelaatio ($r = 0.74$) maksan seleeni- ja MME -pitoisuuden välillä:

$$[\text{Se}] = 0.26 [\text{Hg}]_{\text{CH}_3\text{Hg}} + 0.62$$

Suomessa on Saimaalla todettu Hg:Se -moolisuhteen lihaksessa olevan särjellä 0.16 ja ahvenella sekä muikulla 0.24. Pohjanlahdella arvot olivat haulle 0.38 ja muille 0.11 - 0.17, paitsi elohopeasaastuneen alueen maitteille 1.8. Seleenipitoisuus (ppm t.p.) lihaksessa oli Saimaan kaloissa 0.29 - 0.43 ja Pohjanlahden kaloissa 0.21 - 0.50 (156).

Seleenityöryhmän yhteenvetoraportin (170) mukaan kalojen seleenipitoisuudet ovat suuria verrattuna muihin elintarvikkeisiin. Eri kaloilla on todettu seuraavanlaiset arvot (ppm k.a.):

ahven	1.40
ahvenen mäti	3.50
silakka	0.83
muikku	1.20
lohi	0.65
hauki	1.10
turska	1.50

Makean veden ja Itämeren kalojen pitoisuuksissa ei ollut merkittäviä eroja.

9. TEKOALTAAT JA ELOHOPEA

9.1. Tekoaltaiden ominaisuuksia

Tekoaltaita on Suomessa n. 40, ja niiden yhteenlaskettu pinta-ala on laajimmillaan 875 km². Suurimmat ovat Lokka (417 km²) ja Porttipahta (214 km²).

Tekoaltaan veden virtausnopeus on pienempi kuin jokiveden mutta suurempi kuin järviveden. Yleensä syvin kohta on lähellä tyhjennyspatoa (171).

Tekoaltaiden veden laatua Suomessa on selvittänyt Kenttämies (172). Yleensä tekojärvissä on todettu luonnonvesiin verrattuna selvästi korkeampia kemiallisen hapentarpeen, kiintoaineen, raudan, fosforin, typen ja veden värin arvoja ja toisaalta pienentyneitä pH:n ja happipitoisuuden arvoja.

Seuraavasta taulukosta käy ilmi tekoaltailla (15 - 20 altaan keskiarvo) havaitut arvot eri vuodenaikoina sekä luonnontilaisten vesien vastaavat arvot keväällä. Arvot on mitattu 1 m:n syvyydestä.

	<u>luonnontil. järvet</u>		<u>tekojärvet</u>	
mittausaika (kk)	III-IV	III-IV	VII-VIII	X-XI
happipit. (mg/l)	--	5.3	6.36	10.56
hapen kylläst.aste (%)	83	38	69.86	79.65
COD _{Mn} (mg/l)	10.6	34	25.57	25.77
kiintoainees (mg/l)	1.6	19.0	8.01	6.93
tot. fosfori (µg/l)	19	107	84.99	78.58
tot. typpi (µg/l)	500	1274	877.00	1026.44
pH	6.6	5.77	5.98	5.88
rauta (µg/l)	300	3498	2070.8	1700.89
väri (mg/l Pt)	49	277	237.70	238.25

Altaisiin tulevan veden laatu selittää huonosti altaista poistuvan veden laatua.

Kuopion korkeakoulun soveltavan eläintieteen laitoksen luonnonravintolammikotutkimuksissa Inarissa todettiin kiintoaineen, väriarvojen, raudan, typen ja fosforin pitoisuuksien olevan korkeampia ja pH:n pienempi padotuissa luonnonravintolammikoissa (1-3 vuotta vanhoja) kuin vertailujärvessä (173).

9.2 Elohopeatilanne suomalaisilla tekoaltailla

Suomen tekojärvissä on todettu yleisesti kohonneita kalojen elohopeapitoisuuksia. Hauen, mateen ja ahvenen pitoisuudet ovat olleet keskenään samaa luokkaa. Tutkitut tekoaltaat ja vertailualueet jakautuvat em. kalalajien korkeimpien keskipitoisuuksien mukaan seuraavasti (vuonna 1980):

	<u>tekoaltaat</u>	<u>vertailujärvet</u>
alle 0.25 ppm	1	5
0.26 - 0.50 ppm	5	9
0.51 - 1.0 ppm	6	2
yli 1 ppm	6	0

Välittömästi tekoaltaiden ylä- ja alapuolisissa vesissä pitoisuudet olivat samaa luokkaa kuin altaissa.

Mutamilla altailla on ollut käytettävissä mittaustuloksia keväällä ja syksyllä. Kala- ja Hirvijärven tekoaltailla todettiin keväällä selvästi suuremmat haukien elohopeapitoisuudet kuin syksyllä.

Porttipahdalla ero oli lähes merkitsevä ja kahdella muulla altaalla puolestaan merkittävää eroa ei todettu.

Selitys ilmiöön saattaa olla se, että pitoisuudet ovat yleensä laskusuunnassa. Seuraavana keväänä (1981) nimittäin pitoisuudet ainakin Kalajärvellä ovat olleet vielä pienempiä kuin edellisellä syksynä (120).

Alueellisesti Pohjanmaan tekojärvien kalojen pitoisuudet vaihtelivat siten, että eteläisissä altaissa oli selvästi korkeammat pitoisuudet kuin pohjoisissa.

Vertailtaessa eri altaiden kalojen Hg -pitoisuuksia ja altaiden ominaisuuksia, kävi ilmi että pitoisuuden lisääntymisen kanssa korreloi positiivisesti säännöstelysyvyyden, veden värin ja COD_{Mn}-arvon kasvamisen ja toisaalta happipitoisuuden ja pH:n pieneneminen. Lisäksi pitoisuudet pienenevät altaan iän kasvaessa.

Parhaiten elohopeapitoisuuden muutosta selittää COD_{Mn}; laskelman perusteella 10 mg/l nousu lisää pitoisuutta 0.54 ppm. Vastaavasti yhden pH -yksikön aleneminen nostaa Hg -pitoisuutta 0.55 ppm ja värin lisäys 100 Pt mg/l puolestaan 0.32 ppm.

Mitatut suureet kuvaavat pääasiassa veden orgaanisen aineen pitoisuutta, joka siten näyttää olevan tärkein kalojen elohopeapitoisuuksiin vaikuttava tekijä (84).

9.3 Yhdysvaltalaisilla tekoaltailla tehtyjä elohopea- tutkimuksia

Ulkomailla tekoaltaiden aiheuttamista elohopeaongelmista on löytynyt tietoja vain Pohjois-Amerikasta. Seuraavassa on selostettu tärkeimmät tapaukset allaskohtaisesti.

9.3.1. Hartwell, Keowee ja Jocassee, South Carolina

Nämä Yhdysvalloissa olevat tekojärvet ovat laajuudeltaan 22 800 ha (H), 7 500 ha (K) ja 3 000 ha (J), ja niiden täyttövuodet ovat 1962, 1970 ja 1973 vastaavasti.

Tekoaltailla on tutkittu elohopean kerääntymistä bassiin (*Micropterus salmoides*) vuosina 1973 - 75. Kaloilla todettiin selvä korrelaatio

koon ja pitoisuuden välillä. Suurimmat pitoisuudet olivat nuorimmassa altaassa (Jocassee) ja pienimmät vanhimmassa (Hartwell) ja erot olivat tilastollisesti merkitsevät ($p < 0.01$).

Jocasseen vedessä ei ole korkeita pitoisuuksia mitattu, yleensä alle 0.1 ppb. Sedimentissä tai suspendoituneessa aineessakaan pitoisuudet eivät ole hyvin korkeita (yleensä alle 0.05 ppm k.a. sedimentissä ja 8 ppm k.a. susp. aineessa sekä järvessä että tulojoissa). Suspendoituneen aineen pitoisuudesta ei tutkijoilla ollut vertailuarvoja, mutta he olettavat orgaanista ainetta olevan hienojakoisen materiaalin voivan sisältää normaalistikin kyseisen suuruisia pitoisuuksia.

Maaperän keskipitoisuus Jocasseen alueella on 82 ppb (k.a.).

Jocasseen basseissa (keskikokoisilla kaloilla, 23-34 cm) elohopeaa todettiin 1974 1.90 ± 0.12 ppm ja 1975 0.69 ± 0.06 ppm.

Tutkijat ovat laskeskelleet, että todennäköisin elohopean alkuperä ovat veden alle jääneet rantamaat, reilusti yläkanttiin laskienkin kaloissa on vain n. 1 % koko pintamaan elohopeasta.

Kohonnut Hg -pitoisuus on tutkijoiden mukaan uusien tekoaltaiden vit-saus, sillä vanhemmiten altaat rehevöityvät ja happamuus pienenee ja niiden sedimentteihin kehittyvät pelkistävät olosuhteet, jolloin elohopea sitoutuu sulfidiksi. Jocasseen pH on 6.3, Keoween 6.6 ja Hartwellin 7.0. Altaiden rehevyys kasvaa samassa järjestyksessä. Tuottavuuden lisääntyminen sitoo elohopeaa orgaaniseen materiaaliin, jonka mukana elohopea joutuu sedimentteihin. Toisaalta ologotrofisiisa järvissä suhteellisesti pienempi kilpailevien ionien pitoisuus helpottaa elohopean pääsyä kalaan (102).

9.3.2. American Falls Reservoir (AFR), Idaho

Tekoaltaassa on todettu kohonneita elohopeapitoisuuksia esimerkiksi kulta-ahvenella (*P. flavescens*). Vuonna 1971 keskipitoisuus oli 0.47 ppm ja vuonna 1974 0.19 ppm. Vuonna 1974 mitattiin veden elohopeapitoisuus-

deksi keskimäärin 0.7 - 1.0 µg/l ja sedimentin 0.35 - 0.50 ppm t.p.

Syitä pitoisuuksiin ei tiedetä, mutta tutkimuksissa todetaan tekoaltaiden toimivan jokien tuoman materiaalin kerääntymispaikkoina. AFR on melko alkaalinen tekojärvi. Halidien, kuten fluoridin, jota esiintyy AFR:ssa, muodostamien kompleksien arvellaan helpottavan elohopean kerääntymistä kaloihin. Samoin altaan anaerobisissa pohjaoloissa kehittyvän rikkivedyn epäillään pääsevän täyskierron aikana pintavesiin ja suosivan epäorgaanisen elohopean akkumulaatiota (päätelty 88 mukaan, ks 5.2.4.1.).

9.3.3. Southern Indian Lake Reservoir (SIL), Manitoba

SIL on padottu vuonna 1976, jolloin vesi nousi järvessä 3 m. Rantamaiden eroosion on todettu olevan runsasta; vähintään 225 000 tn pääosin hienojakoista ainesta huuhtoutui padotuksen mukana järveen.

1978 mitattiin veden elohopeapitoisuutta, mutta sen todettiin olevan alle mittausmahdollisuuden (0.010 µg/l). Maaperän pitoisuudet olivat maalajista riippuen n. 0.004 - 0.010 ppm k.a. Myös maanäytteiden seleeni määritettiin, ja seleeniä oli paljon enemmän; pienin mitattu Se:Hg-suhde oli 7.

Kaloista Coregonus clupeaformis -lajilla oli 1975 0.06 ppm ja 1978 0.30 ppm elohopeaa lihassa ja hauella 1971 - 75 0.29 ppm ja 1976 - 79 0.47 ppm. Hauen pitoisuudet lisääntyivät heti patoamisen jälkeen mutta Stizostedion vitreum -lajilla pitoisuuden kasvu tapahtui vasta muutamien vuoden kuluttua patoamisesta (1971 - 73 0.25 ppm, 1978 0.57 ppm).

Penn (175, 25 mukaan) on raportoinut, että veden sameus korreloi paremmin kalojen elohopeapitoisuuden kanssa kuin sedimentin elohopeapitoisuus. SIL -altaalla veden sameus kasvoi paljon eroosion takia (Secchi-kiekolla saadut arvot 0.5 - 2.0 m). Rantamaiden pienet Hg -pitoisuudet anatavat olettaa, että niillä ei sinänsä ole tärkein merkitys lisääntyneeseen Hg -pitoisuuteen kalastossa. Järven pH on korkea (7.6 - 8.1), mikä suosii elohopean vapautumista happamasta veden alle jääneestä humusmaasta (A-horisontti).

Tutkijat esittävät seuraavan hypoteesin: Altaan alle jääneestä maaperästä huuhtoutuu elohopeaa, joka on suspendoituneissa savipartikkeleissa vaihtuvina katioineina. Vedessä pitoisuus ei nouse kovin korkeaksi, koska elohopea kerääntyy nopeasti biomassaan. Padotuksen jälkeen bakteeriaktiivisuus altaassa lisääntyy aiheuttaen lisääntyvää metylaatiota. Näin altaan alle jääneistä maista tulevan elohopean vaikutus vielä tehostuu (25).

9.3.4. Cedar Lake, Illinois

Cedar Lake -tekoallas on saatu valmiiksi 1970 -luvun alussa ja täyden vesikorkeuden se saavutti 1974, jolloin sen pinta-ala oli n. 7 km².

Järven keskikokoisissa (25 - 35 cm) basseissa (*Micropterus salmoides*) elohopeaa mitattiin 1976 keskimäärin 0.49 ppm t.p. Saman kokoluokan viidestä kalasta analysoitiin MME:n osuus, joka oli keskimäärin 58 %. Pienimmällä kalalla ei ollut yhtään ja suurimmalla eniten.

Tässäkin tapauksessa on elohopean päätelty olevan maasta peräisin. Tätä tukee havaintosarja, jossa mitattiin elohopeapitoisuus neljältä alueelta seuraavista kohdista:

1. maalta rannan läheltä
2. rannalta, joka on välillä veden alla ja
3. sedimentistä 5 - 10 m:n syvyydeltä

rantamaa	0.08	0.04	0.15	0.11
ranta	0.01	0.02	0.08	0.05
järven pohja	0.00	0.02	0.00	0.02

Tutkijat olettavat, että Hg on maassa tiukasti sitoutuneena ja vapautuu vasta mikrobien toiminnan tuloksena anaerobisissa oloissa maan jäätyä veden alle. Vedessä ei ole todettu suuria pitoisuuksia, 0.01 µg/l tai alle.

Vesi ei ole suoraan kalojen pitoisuuksien syy, sillä tutkijat totesivat, että heti altaan alajuoksun jälkeen olevassa pienessä järvessä

basseissa oli vain vähän elohopeaa (0.2 ppm). Siis johtopäätöksenä on elohopean akkumuloituminen ravintoketjujen kautta. Tätä havaintoa tukee havaittu MME -prosentin riippuvuus pituudesta, sillä ravintoketjuissa elohopea on pääasiassa MME:tä.

Myöhemmät tutkimukset ovat osoittaneet elohopeapitoisuuksien jo olevan laskusuunnassa (1977 9 bassin pitoisuus 0.19 ppm) (176, 81).

9.3.5. Lake Powell, Arizona

Alunperin tämä iso (yli 300 km pitkä) tekoallas on padottu jo 1963, mutta saavutti vasta 1971 täyden koon.

Järven elohopeapitoisuuksia tutkittiin vuosina 1971 - 72. Suodattamattomassa vedessä elohopeapitoisuudet olivat pieniä, n. 0.01 ppb. Sedi-mentistä elohopeaa löytyi 0.030 ppm k.a. ja ympäristön maaperästä n. 0.40 ppm k.a. (max. A -horisontissa 0.048). Basseilla (*M. salmoides*) elohopea on rikastunut 3 100 kertaisesti (=0.31 ppm) veden pitoisuu-teen verrattuna.

Ennen padotusta vedessä ollut huuhtoutunut aines on mennyt virran mu- kana, mutta padon takia alkuperäisestä määrästä 99 % jääkin nyt altaan pohjaan. Laskelman perusteella sen seurauksena altaaseen jää vuosittain n. 800 kg luonnollisista lähteistä peräisin olevaa elohopeaa. Aikaisem- pi tasapainotilanne on näin ollen kääntynyt varastointisysteemiksi (177).

9.3.6. Tongue River Reservoir, Montana

Tässä 40 vuotta vanhassa tekojärvessä on mitattu korkeita Hg -pitoisuuksia hauissa (aina 2.47 ppm asti), vaikka vedessä on ollut alle 0.1 µg/l ja sedimentissä vain 0.003 - 0.075 ppm.

Vuosittaiset vaihtelut ovat olleet suuria ja syyksi on arveltu baktee- riaktiivisuuden vaihtelu eri vuosina (178).

Altaan kalojen pitoisuuksia on käsitelty myös Phillips & al. (97). Heidän mukaansa 29 % hauista ylittää 0.5 ppm pitoisuuden rajan.

9.3.7. Muut

Myös parilta muulta altaalta on tietoja elohopean esiintymisestä (179, 180). Sardis -tekojärvellä todettiin sedimentin Hg -pitoisuuden vaihtelevan ajan funktiona merkitsevästi ($r = 0.61$) viitaten mahdolliseen kausittaiseen vaihteluun (145).

10. VESISTÖRAKENTAMISEN VAIKUTUS ELOHOPEAN KÄYTTÄYTYMISEEN VESI-EKOSYSTEEMISSÄ

10.1 Yleistä

Vesistöarakentamisen vaikutuksista elohopean liikkeisiin, muuten kuin tekoaltaiden osalta, on tutkimustuloksia niukasti saatavilla. Ruotsissa on todettu ruoppauksen aiheuttaman sedimentin sekoittumisen ja hapettumisen lisäävän huomattavasti sedimentissä olleen elohopean metylaatiota. Jos siis joudutaan ruoppaamaan elohopean saastuttaman järven pohjaa, tulisi käyttää imuruoppausta tai muuten pyrkiä pitämään sedimenttien sekoittumista mahdollisimman vähäisenä (26).

Jos veden laatu rakennustoimenpiteiden vaikutuksesta muuttuu, voi elohopea mobilisoitua sedimentistä liikkeelle ja rikastua kalastoon. Lisää tutkimusta kuitenkin tarvitaan, jotta osattaisiin arvioida esimerkiksi humuspitoisuuden muutoksen vaikutus. Ilmeisesti ruskeavetiset järvet ovat hyvinkin herkkiä elohopean rikastumisen kannalta, sillä useissa sellaisissa järvissä on todettu "luonnostaan" korkeita kalojen elohopeapitoisuuksia. Näissä tapauksissa saattaa valuma-alueen ojituksen vaikutus järven tulevan veden laatuun olla ainakin osaselityksenä ilmiön.

10.2. Tekoaltaiden elohopeatilanteeseen mahdollisesti vaikuttavia tekijöitä

Tutkimusten perusteella näyttää siltä, että tekoaltaiden elohopean tärkein lähde on altaan alle jäävät maat. Toisaalta tekoaltaaseen saattaa kerääntyä tulevan veden mukanaan kuljettamaa huuhtoutunutta ainesta ja siinä olevaa elohopeaa.

Altaiden muuttuneet kemialliset, fysikaaliset ja biologiset ominaisuudet voivat vaikuttaa monella tavalla elohopean liikkeisiin.

Muutokset veden laadussa:

- veden happipitoisuuden pieneneminen ja pohjaan syntyvät anaerobiset olosuhteet saattavat suosia metylaatiota vedessä ja/tai sedimentissä. Tutkimustulokset asiasta ovat kuitenkin varsin vaihtelevia; ainakin vedessä tapahtuvaan metylaatioon hapella näyttäisi olevan päinvastainen vaikutus.
 - anaerobisissa oloissa syntyvän rikkivedyn voisi olettaa lisäävän elohopean sitoutumista vaikealiukoiseksi Hg-sulfidiksi. Toisaalta rikkivety voi vaikuttaa elohopean akkumulaatiota lisäävästi.
 - pH:n pieneneminen voi vaikuttaa tilanteeseen monella tavalla: se lisää metylaatiota, tuotetun MME:n suhdetta tuotettuun DME:hen verrattuna, elohopean liukoisuutta (humushapot vielä tehostavat vaikutusta), vedessä olevan Hg:n osuutta (sedimenttiin nähden) ja vielä elohopean akkumulaatiota.
 - humuspitoisuuden lisääntyminen saattaa olla tärkeä tekijä, sillä se korreloi hyvin kalojen Hg-pitoisuuden kanssa. Mahdollisia selityksiä ovat:
 1. Humushapot (FA-tyyppi) metyloivat elohopeaa abiottisesti.
 2. Hg-humus kompleksien muodostumisen takia Hg:tä pysyy vedessä aikaisempaa enemmän.
- Toisaalta:
1. Humushapot pelkistävät elohopeaa, joten miksi se ei sitten poistu vedestä Hg⁰ -höyrynä ?
 2. Kompleksien muodostuminen saattaa estää ainakin suoran akkumulaation vedestä.
- kohonnut rautapitoisuus voi merkitä sitä, että elohopea on vapautunut rautayhdisteiden kanssa muodostamistaan komplekseista. Runsas raudan määrä voi myös saturoida humushapot, jolloin elohopea ei pysty muodostamaan komplekseja. Tällöin sen biologinen saatavuus ehkä paranee.

Säännöstelyn vaikutus:

- välillä veden alta paljastuvat maat saavat runsaasti happea, jolloin bakteerien toiminta ja siten metylaatio voivat kiihtyä runsaastikin.
- kun elohopea altaan vanhetessa vähitellen kulkeutuu syvemmälle, sen kiertonopeus hidastuu ja pitoisuudet kaloissa alkavat pienentyä.

Altaan biologiset vaikutukset:

- muuttunut biomassan suhteellinen määrä ja eliöiden kasvunopeuksien muuttuminen voivat vaikuttaa elohopean rikastumiseen
- lisääntynyt orgaanisen aineen hajoitus ja siten myös bakteeritoiminnan vilkastuminen (varsinkin vedessä tapahtuva) voivat lisätä Hg:n metylaatiota
- pohjan makrofaunassa mahdollisesti tapahtuvat muutokset voivat vaikuttaa elohopean vapautumiseen

Tekoaltaiden elohopean kulkeutumista selvitetessä on tärkeä tietää elohopean kiertonopeus, ei pelkkä pitoisuus eri tasoilla. Tutkimuksia tehtäessä on myös otettava huomioon se, että selvitetävään ongelmaan saattaa olla vaikuttamassa useita syitä.

10.3. Mahdollisia korjauskeinoja

Ainakin teoriassa seuraavia keinoja on olemassa:

- poistetaan elohopeaa sisältävä sedimentti. Tekoaltailla voitaisiin puhdistaa säännöstelyn takia välillä paljastuvat maat. Uusia altaita rakennettaessa voitaisiin jo ennakolta poistaa veden alle jäävä orgaaninen pintamaa
- peitetään pohja tai rantamaat. Jos käytetään piimineraaleja, elohopea voi sitoutua niihin.
- lisätään pohjaan sulfidia, esim. FeS_2 tai FeS , jolloin Hg sitoutuu niukkaliukoiseksi Hg-sulfidiksi.

- kalkitaan vesistö, jolloin pH nousee. Olisi tutkittava tarkemmin kalastuksen vaikutusta, sillä sen on todettu vähentäneen veden raskasmetallipitoisuuksia ja lisänneen orgaanisen aineen hajoamista (104).
- lisätään järveen seleeniä, jolloin akkumulaatio saattaa vähentyä, ja toisaalta kalat tulevat seleenin suojavaikutuksen takia turvallisemmiksi ihmisen syödä
- tekoaltailla voitaisiin yrittää nopeuttaa elohopeaongelman ohimenoa esimerkiksi hapettamalla pohjavesiä ja sekoittamalla sedimenttiä. Näiden toimenpiteiden vaikutuksesta saattaa elohopea kulkeutua nykyistä nopeammin järven syvempiin osiin.
- yritetään vaikuttaa tilanteeseen kalastuksella. Pitäisi selvittää voitaisiinko kalastuksella vaikuttaa petokalojen tai niiden saaliskalojen kokoon ja kasvunopeuteen ja sitä kautta niiden elohopeapitoisuuteen. Toisaalta isojen "elohopeahaukien" pyyntiä voitaisiin tehostaa (tapporaha!).
- yritetään saada vesistö rehevöitymään, jolloin elohopeapitoisuudet tutkimustulosten mukaan luultavasti pienenisivät (vrt. Håkanssonin malli).

Nämä mahdollisuudet ovat lähinnä hypoteettisia, eikä niiden tehokkuudesta nykyisen tietämyksen valossa voi olla vakuuttunut. Lisäksi suurin osa niistä on taloudellisesti mahdottomia toteuttaa.

11. YHTEENVETO

Luonnonvesissä epäorgaaninen elohopea esiintyy pääasiassa hydroksidi- ja kloridiyhdisteinä. Pelkistävässä olosuhteissa rikin läsnäollessa elohopea sitoutuu erittäin niukkaliukoiseksi elohopeasulfidiksi. Aerobisissa olosuhteissa, varsinkin orgaanisen aineen läsnäollessa, elohopea hapettuu helposti Hg^{2+} muotoon. Hapettuminen sulfidista tapahtuu kuitenkin hitaasti.

Humushapoilla on tärkeä merkitys elohopean kemiassa. Ne pystyvät pelkistämään ja ehkä myös metyloimaan elohopeaa. Ne lisäävät elohopean liukoisuutta ja toisaalta elohopealla on suuri taipumus sitoutua niihin.

Luonnonvesissä elohopea sitoutuu herkästi epäorgaaniseen ja orgaaniseen materiaaliin. Veden alhainen pH suosii sitoutumista orgaaniseen aineeseen. pH:n kohotessa sitoutuminen epäorgaaniseen aineeseen lisääntyy, samoin osuus veden suspendoituneessa aineessa. Epäorgaanisista yhdisteistä rauta- ja mangaaniyhdisteiden kanssa elohopea saostuu helposti, jos veden redoxpotentiaali on korkea. Elohopealla on myös taipumus sitoutua piimineraaleihin, jotka ovat stabiileja luonnonvesissä esiintyvissä redoxpotentiaaleissa.

Veden ja sedimenttien kyky sitoa elohopeaa on paljon suurempi kuin luonnonvesissä esiintyvät pitoisuudet. Veden pH vaikuttaa elohopean jakaantumiseen sedimentin ja veden välille siten, että alhaisessa pH:ssa sen osuus vedessä lisääntyy. Koeolosuhteissa on todettu, että veteen lisätty elohopea sitoutuu melko nopeasti sedimentteihin. Sitoutumisen on todettu olevan sedimentin pinta-alasta riippuvaa, mutta vapautumisen sedimentin tilavuudesta riippuvaa. Vapautumisen ja metylaation kannalta pohjan makrofaunalla on tärkeä merkitys.

Luonnossa on todettu tapahtuvan sekä abioottista että bioottista elohopean metylaatiota. Metyloitumisen riippuvuus happitilanteesta on epäselvää. Bakteerien kasvunopeuden lisääminen lisää yleensä myös metylaatiota. Toisaalta bakteerit pystyvät myös hajoittamaan metyylielohopeaa. Jos veden pH on korkea, pyrkii monometyylielohopean sijasta

syntymään dimetyylielohopeaa. Metylaatiota on todettu tapahtuvan sedimenteissä, vedessä, kalojen limassa ja suolessa (bakteerien aiheuttamaa) ja myös maassa.

Kalojen elohopeasta suurin osa on yleensä metyylielohopeaa. Monometyylielohopea rikastuu helposti ravintoketjuissa, koska se sitoutuu tiukasti varsinkin aminohappojen SH -ryhmiin. Esimerkiksi kaloilla on puoliintumisajan todettu olevan suunnilleen kaksi vuotta. Kaloissa on jo yleensä monituhattokertainen pitoisuus veden pitoisuuteen verrattuna. Luonnossa kalat assimiloivat ilmeisesti 10-20 % ruokansa metyylielohopeasta. Petokalojen elohopeasta suurin osa lienee ravinnosta peräisin, mutta muilla kaloilla suoran kontaminaation osuuden on arveltu olevan tärkeämmän.

Luonnossa oligotrofiset olosuhteet suosivat elohopean kerääntymistä organismeihin; samansuuntaisesti vaikuttaa myös pH:n pieneneminen.

Elohopealle herkimpää vesieliöitä ovat levät sekä nilviäisten ja äyriäisten nuoruusasteet. Monometyylielohopea aiheuttaa niille myrkytysoireita jo 1 µg/l pitoisuuksien yläpuolella. Kalat saattavat kestää jopa 30 ppm metyylielohopeapitoisuuksia, jos akkumulaatio on tapahtunut hitaasti. Selenin on todettu vähentävän selvästi elohopean toksisuutta. Selenin on todettu myös vähentävän elohopean akkumulaatiota ympäristöstä organismeihin.

Suomen järvissä on elohopeaa yleensä alle 0.1 µg/l. Sadeveden pitoisuuden on todettu olevan keskimäärin 0.22 µg/l. Sedimenttien taustapitoisuudet ovat yleensä alle 0.1 ppm kuiva-aineesta.

Suomen tekoaltailla on todettu yleisesti kaloissa yli 1 ppm elohopeaa. Kohonneita pitoisuuksia on todettu myös luonnontilaisissa ruskeavetisissä järvissä. Tekoaltaiden elohopea on ilmeisesti peräisin altaiden alle jääneistä maista. Toisaalta säännöstely ja veden laatu, varsinkin veden humuspitoisuuden lisääntyminen, pH:n aleneminen ja happitilanteen huononeminen voivat vaikuttaa oleellisesti elohopean lisääntymiseen akkumulaatioon. Ajan myötä pitoisuudet tekoaltaissa näyttävät pienenevän.

12. KIRJALLISUUS

1. Laveskog A., Lindskog A. & Stenberg U.(ed.) 1976. Om metaller 262 s. Statens Naturvårdsverk, Publikationer 1976:7
2. Wood J.M. 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. Science 183:1049-1052
3. Gavis J. & Ferguson J.F. 1972. The cycling of mercury through the environment. Water Research 6:989-1008
4. Asplund J. 1979. Tungmetaller i naturliga vatten: en litteraturöversikt, 197 s. Statens Naturvårdsverk, Raportter
5. Fagerström T. & Jernelöv A. 1972. Some aspects of the quantitative ecology of mercury. Water Research 6:1193-1202
6. Terho K. 1975. Elohopea vesiympäristössä - esiintyminen ja biokemialliset muutokset. Pro gradu, Turun yliopisto, Biokemian laitos
7. Jernelöv A. & Martin A. 1980. Mercury in freshwater systems. Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning, B 550
8. Jernelöv A. 1972. Factors in the transformation of mercury to methylmercury. In R. Hartung & B.D Dinman(ed.): Environmental mercury contamination, s.167-172. Ann Arbor Sci. Publ., Michigan 1974 (3. painos)
9. Jensen S. & Jernelöv A. 1972. Behaviour of mercury in the environment. In Mercury contamination in man and his environment s.43-47. IAEA, Vienna 1972
10. Hem J.D. 1970. Chemical behaviour of mercury in aqueous media Geological Survey, Professional Paper 713:19-24
11. DeFilippis L.F. & Pallaghy C.K. 1975. A simple model for the non-enzymatic reduction and alkylation of mercuric salts in biological systems. Buul Environ. Contam. Toxicol. 14:32-37
12. Sterrit R.M. & Lester J.N. 1980. Interactions of heavy metals with bacteria. Sci. Total Environ. 14:5-17
13. Tobias R.S. 1978. The chemistry of organo metallic cations in aqueous media. In Brinckman & Bellama(ed.), ACS Symposium Series n:o 82: Organometals and organometalloids: occurrence and fate in the environment, s.130-148

14. Lexmond T.M., De Haan F.A.M. & Frissel M.J. 1976. On the methylation of inorganic mercury and the decomposition of organo-mercury compounds: A review. *Neth. J. Agric. Sci.* 24:79-97
15. Craig P.J. & Bartlett P.D. 1978. The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. *Nature* 275:635-637
16. Beijer K. & Jernelöv A. 1979. Sources, transport and transformation of metals in the environment. In L. Friberg, G.F. Nordberg & U.B. Vouk(ed.):*Handbook on the toxicology of metals*, 709 s., s.47-63. Elsevier, North-Holland, Amsterdam 1979
17. Pagenkopf G.K. 1978. Metal-ion transport mediated by humic and fulvic acids, s. 372-385. In Brinckman & Bellama(ed.), *ACS Symposium Series n:o 82: Organometals and organometalloids: occurrence and fate in the environment*
18. Thurman E.M. & Malcolm R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15:463-466
19. Miller R.W. 1975. The role of humic acids in the uptake and release of mercury by freshwater sediments. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 19:2082-2086
20. Alberts J.J., Schindler J.E. & Miller R.W. 1974. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science* 184:895-896
21. Skogerboe R.K. & Wilson S.A. 1981. Reduction of ionic species by fulvic acid. *Anal. Chem.* 53:228-232
22. Trost P.B. & Bisque R.E. 1972. Distribution of mercury in residual soils, s.178-196. In R. Hartung & B.D. Dinman(ed.): *Environmental mercury contamination*. Ann Arbor Sci. Publ., Michigan 1974 (3. painos)
23. Shvartsev S.L., Udodov P.A. & Rasskazov N.M. 1975. Some features of the migration of microcomponents in neutral waters of the supergene zone. *Journal of Geochemical Exploration* 4:433-439
24. Jonasson I.R. 1970. Mercury in the natural environment: A review of recent work. *Geological Survey of Canada: paper 70-57*, Ottawa 1970, 39 s.
25. Bodaly R.A. & Hecky R.E. 1979. Post-impoundment increases in fish mercury levels in the Southern Indian Lake Reservoir, Manitoba, Canada. *Can. Fish. Mar. Serv. Manuscr. Rep. n:o 1531*, 15 s.

26. Jernelöv A. & Lann H. 1973. Studies in Sweden on feasibility of some methods for restoration of mercury-contaminated bodies of water. *Environ. Sci. Technol.* 7:712-718
27. Rust B.R. & Waslenchuk D.G. 1976. Mercury and bed sediment in the Ottawa River, Canada. *J. Sediment. Petrol.* 46:563-578
28. Ramamoorthy S. & Kushner D.J. 1975. Heavy metal binding components of river water. *J. Fish. Res. Board Can.* 32:1755-1766
29. Håkansson L. 1972. Sambandet mellan kvicksilverförekomst och sedimentologisk miljö i Ekoln. Del 3: Transport och deposition av kvicksilver. Ungi rapport 15, Uppsala 1972
30. Andersson A. 1967. Kviksilvret i marken. *Grundförbättring* 20, 3-4: 95-105
31. Matsumura F., Gotoh Y. & Boush G.H. 1972. Factors influencing translocation and transformation of mercury in river sediment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8:267-272
32. Miller D.R. & Akagi H. 1979. pH affects mercury distribution, not methylation. *Ecotoxicology Environ. Safety* 3:36-38
33. Jackson T.A., Kipphut G., Hesslein R.H. & Schindler D.W. 1980. Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes at different pH levels. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37:387-402
34. Kudo A., Miller D.R. & Townsend D.R. 1978. Mercury transport interacting with bed sediment movements. *Prog. Water Technol.* 9:923-935
35. Ramamoorthy S., Springthorpe S. & Kushner D.J. 1977. Competition for mercury between river sediment and bacteria. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 17:505-511
36. Hannan P.J. & Thompson N.P. 1977. Uptake and release of ^{203}Hg by selected soil and sediment samples. *J. Water Pollut. Control Fed.* 49:842-847
37. Kudo A. & Hart J.S. 1974. Uptake of inorganic mercury by bed sediments. *J. Environ. Quality* 3:273-278
38. Kudo A., Mortimer D.C. & Hart J.S. 1975. Factors influencing desorption of mercury from bed sediments. *Can. J. Earth. Sci.* 12:1036-1040
39. Boddington M.J., DeFreitas A.S.W. & Miller D.R. 1979. The effect of benthic invertebrates on the clearance of mercury from sediments. *Ecotoxicology Environ. Safety* 3:236-244

40. Jernelöv A. 1970. Release of methylmercury from sediments with layers containing inorganic mercury at different depths. *Limnol.Oceanogr.* 15:958-960
41. Håkansson L. 1977. Sediments as indicators of contamination - investigations in four largest swedish lakes. Statens Naturvårdsverk PM 839
42. Kudo A., Akagi H., Mortimer D.C. & Miller D.R. 1977. Equilibrium concentrations of methylmercury in Ottawa River sediments. *Nature* 270:419-420
43. Akagi H., Mortimer D.C. & Miller D.R. 1979. Mercury methylation and partition in aquatic systems. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 23:372-376
44. Rogers R.D. 1977. Abiological methylation of mercury in soil. *J. Environ. Quality* 6:463-467
45. Wood J.M., Kennedy F.S. & Rosen C.G. 1968. Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature* 220:173-174
46. Wood J.M., Penley M.W. & DeSimone 1972. Mechanisms for methylation of mercury in the environment, s.49-65. In Mercury contamination in man and his environment. IAEA Vienna 1972
47. Bisogni J.J. & Lawrence A.W. 1975. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments. *Water Pollut. Control Fed.* 47:135-151
48. Furutani A. & Rudd J.W.M. 1980. Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Appl. Environ. Microbiol.* 40:770-776
49. Jacobs J.W. & Keeney D.R. 1974. Methylmercury formation in mercury treated river sediments during in situ equilibration. *J. Environ. Quality* 3:121-126
50. Fagerström T. & Jernelöv A. 1971. Formation of methylmercury from pure mercuric sulphide in aerobic organic sediment. *Water Research* 5:121-122
51. Olson B.H & Cooper R.C. 1976. Comparaison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay sediments. *Water Research* 10:113-116

52. Berdicevsky J., Shoyerman H. & Yannai S. 1979. Formation of methylmercury in the marine sediment under in vitro conditions. *Environmental Research* 20:325-334
53. Olson B.H. 1978. In situ methylation of mercury by estuarine sediments, s. 416-422. *In* Loutit M.W. & Miles J.A.(ed.): *Proceedings in life sciences. Microbiol ecology. First international symposium.* Illus. Springer-Verlag, New York, Berlin 1978
54. Blum J.E. & Bartha R. 1980. Effect of salinity on methylation of mercury. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 25:404-408
55. Blum J.E. 1978. Methylation of inorganic mercury in estuarine sediments. *Abstr. Annu. Meet. Am. Soc. Microbiol.* 78, s.209
56. Imura N., Pan S-K., Shimizu M., Ukita T. & Tonomura K. 1977. Formation and accumulation of methylmercury in organisms. *Ecotoxicology Environ. Safety* 1:255-261
57. Armstrong F.A.J. & Scott D.P. 1979. Decrease in mercury content of fishes in Ball Lake, Ontario, since imposition of controls on mercury discharges. *J. Fish. Res. Board Can.* 36:670-672
58. Topping G. & Davies I.M. 1981. Methylmercury production in the marine water column. *Nature* 290:243-244
59. Rudd J.W.M., Furutani A. & Turner M.A. 1980. Mercury methylation by fish intestinal contents. *Appl. Environ. Microbiol.* 40:777-782
60. Jernelöv A. 1974. Mercury and food chains s. 174-177. *In* Hartung R. & Dinman B.D.(ed.): *Environmental mercury contamination.* Ann Arbor Sci. 1974 (3. painos)
61. Huckabee J.W., Janzen S.A., Blaylock B.G., Talmi Y. & Beauchamp J.J. 1978. Methylated mercury in brook trout (*Salvelinus fontinalis*): Absence of an in vivo methylating process. *Trans. Am. Fish. Soc.* 107:848-852
62. Rodgers R.D. 1976. Methylation of mercury in agricultural soils. *J. Environ. Quality* 5:454-458
63. Beckert W.F., Au F.M.F., Moughiss A.A., McFarlane J.C. & Breffhaver E.W. 1974. Formation of methylmercury in terrestrial environment. *Nature* 249:674-675
64. Rautapää J., Pyysalo H., Ravio P. & Blomqvist H. 1979. Mercury in cultivated soil in Finland. *Ann. Agric. Fenn.* 18:87-91

65. Landa E.R. 1978. Soil water content and temperature as factors in the volatile loss of applied mercury(II) from soils. *Soil Science* 126:44-48
66. Hogg T.J., Stewart J.W.B. & Bettany J.R. 1978. Influence of the chemical form of mercury on its adsorption and ability to leach through soils. *J. Environ. Quality* 7:440-445
67. Spangler W., Spigarelli J., Rose J. & Miller H. 1973. Methylmercury: Bacterial degradation in lake sediments. *Science* 180: 192-193
68. Billen G., Wollast R. & Joiris C. 1974. A bacterial methylmercury-mineralizing activity in river sediments. *Water Research* 8:219-225
69. Paasivirta J., Hattula M-L. & Särkkä J. 1975. Päijänteiden ravintoketjujen myrkkyytämätutkimus, 156 s. Jyväskylän yliopisto
70. Särkkä J. 1979. Mercury and chlorinated hydrocarbons in zoobenthos of Lake Päijänne, Finland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 8:161-173
71. Ribeyre F., Delarche A. & Boudou A. 1980. Transfer of methylmercury in an experimental fresh water trophic chain - temperature effects. *Environ. Poll. Ser. B* 1, s.259-268
72. Boudou A., Delarche A., Ribeyre F. & Marty R. 1979. Bioaccumulation and bioamplification of mercury compounds in a 2nd level consumer, *Cambusia affinis*: Temperature effects. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 22:813-818
73. Boudou A., Ribeyre F., Delarche A. & Marty R. 1980. Bioaccumulation *Water Research* 14:61-65
74. Jernelöv A. & Lann H. 1971. Mercury accumulation in food chains *Oikos* 22:403-406
75. Olson K.R., Squibb K.S. & Cousins R.J. 1978. Tissue uptake, subcellular distribution, and metabolism of $^{14}\text{CH}_3\text{HgCl}$ and $\text{CH}_3^{203}\text{HgCl}$ by rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J. Fish. Res. Board Can.* 35:381-390
76. Lockhart W.L., Uthe J.F., Kenney A.R. & Mehrle P.M. 1972. Methylmercury in northern pike (*Esox lucius*): Distribution, elimination, and some biochemical characteristics of contaminated fish. *J. Fish. Res. Board Can.* 29:1519-1523
77. Hattula M-L., Särkkä J., Janatuinen J., Paasivirta J. & Roos A. 1978. Total mercury and methylmercury contents in fish from Lake Päijänne. *Environ. Pollut.* 17:19-30

78. Kamps L.R., Carr R. & Miller H. 1972. Total mercury-monomethylmercury content of several species of fish. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 8:273-279
79. Westöö G. 1973. Methylmercury as percentage of total mercury in flesh and viscera of salmon and sea trout of various ages. Science 181:567-568
80. Bache C.A., Gutenmann W.H. & Lisk D.J. 1971. Residues of total mercury and methylmercuric salts in lake trout as a function of age. Science 172:951-952
81. Cox J.A., Carnahan J., DiNunzio J., McCoy J. & Meister J. 1979. Source of mercury in fish in new impoundments. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 23:779-783
82. Berglund K. & Olsson M. 1970. Kvicksilverhalter hos gädda (*Esox lucius* L.) i relation till dess vikt, längd, ålder och kön. Naturhistoriska Riksmuseet, Sektionen för vertebratezoologi S-104 05 Stockholm 50
83. Nuorteva P., Lodenius M. & Nuorteva S-L. 1979. Decrease in the mercury levels of *Esox lucius* (L) and *Abramis farenus* (L) (*Teleostei*) in the Hämeenkyrö watercourse after the phenylmercury ban in Finland. Aquilo Ser. Zool. 19:97-100
84. Verta M. 1981. Tekoaltaiden kalojen elohopeapitoisuus v. 1980 ja arvio pitoisuuksien kehittymisestä. Vesihallituksen tiedotuksia 212, 1981 (painossa)
85. Phillips G.R. & Buhler D.R. 1980. Mercury accumulation in and growth rate of rainbow trout, *Salmo gairdneri*, stocked in an Eastern Oregon Reservoir. Archives Environ. Contam. Toxicol. 9:99-107
86. Fagerström T., Asell B. & Jernelöv A. 1974. Model for accumulation of methylmercury in northern pike *Esox lucius*. Oikos 25:14-20
87. Phillips G.R. & Buhler D.R. 1978. The relative contributions of methylmercury from food or water to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in a controlled laboratory environment. Trans. Amer. Fish. Soc. 107:853-861
88. Tsai S.C., Bousch G.M. & Matsumura F. 1975. Importance of water pH in accumulation of inorganic mercury in fish. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13:188-193

89. Amend D.F., Yasutake W.T. & Morgan R. 1969. Trans. Amer. Fish. Soc. 98:419-
90. Cember H., Curtis E.M. & Blaylock B.G. 1978. Mercury bioconcentrations in fish: temperature and concentration effects. Environ. Pollut. 17:311-319
91. Stary J., Kratzer K., Havlik B., Prasilova J. & Hanusova J. 1980. The cumulation of methylmercury in fish (*Poecilia reticulata*). Int. J. Environ. Anal. Chem. 8:189-196
92. Prabhu N.V. & Hamdy M.K. 1977. Behaviour of mercury in biosystems. 1.Uptake and concentration in food chain. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18:409-417
93. Phillips G.R. & Gregory R.W. 1979. Assimilation efficiency of dietary methylmercury by northern pike (*Esox lucius*). J. Fish. Res. Board Can. 36:1516-1519
94. Miettinen V.E., Blankenstein E., Rissanen K., Tillander M. & Miettinen J.K. 1970. Preliminary study on the distribution and effects of two chemical forms of methylmercury in pike and rainbow trout. FAO technical conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing. Rome, Italy, s. 1-12
95. Jernelöv A. 1968. Laboratory experiments on the change of mercury compounds from one into another. Vatten 24:360-362
96. Olson K.R., Bergman H.L. & Fromm P.O. 1973. Uptake of methylmercuric-chloride and mercuric chloride by trout: A study of uptake pathways into the whole animal and uptake by erythrocytes in vitro. J. Fish. Res. Board Can. 30:1293-1299
97. Phillips G.R., Lenhart T.E. & Gregory R.W. 1980. Relation between trophic position and mercury accumulation among fishes from the Tongue Reservoir, Montana, USA. Environ. Res. 22:73-80
98. Kudo A. & Mortimer D.C. 1979. Pathways for mercury uptake by fish from bed sediments. Environ. Poll. 19:239-245
99. Multberg H. 1978. Betydelsen av pH, humus- och saltinnehåll i sjövatten för kvicksilverförekomst i gädda. Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning, 1978
100. Jernelöv A. 1980. Betydelse av reemissions till atmosfären och vattendragens pH för fiskens (metyl)kvicksilverhalt. Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning B 548

101. Akielaszek J.J. & Haines T.A. 1981. Mercury in the muscle tissue of fish from three northern Maine lakes. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 27:201-208
102. Abernathy A.R. & Cumbie P.M. 1977. Mercury accumulation by large-mouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 17:595-602
103. McFarlane G.A. & Franzin W.G. 1980. An examination of Cd, Cu and Hg concentrations in livers of northern pike, *Esox lucius*, and white sucker, *Catostomus commersoni*, from five lakes near a base metal smelter at Flin Flon, Manitoba. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37:1573-1578
104. Haines T.A. 1981. Acidic precipitation and its consequences for aquatic ecosystems: A review. Trans. Am. Fish. Soc. 110:669-707
105. Nuorteva P. & Häsänen E. 1975. Bioaccumulation of mercury in *Myoxocephalus quadricornis* (L.) (Teleostei, Cottidae) in an unpolluted area of the Baltic. Ann. Zool. Fennici 12:247-254
106. Håkanson L. 1980. The quantitative impact of pH, bioproduction and Hg -contamination on the Hg -content of fish (pike). Environ. Pollut. (Ser B) 1:285-304
107. Håkanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Research 14:975-1001
108. Järvenpää T., Tillander M. & Miettinen J.K. 1970. Methylmercury: half-time of elimination in flounder, pike and eel. Suomen Kemistilehti 43:439-442
109. Olsson M., Sohnel A.G. & Westermarck T. 1973. Kvicksilverhalter i biologiskt material från Mörrumsån. 17 s. ?-13.2 1973 (Tukholma?)
110. Suckcharoen S. & Lodenius M. 1980. Reduction of mercury pollution in the vicinity of a caustic soda plant in Thailand. Water, Air and Soil Pollution 13:221-227
111. Laarman P.W., Willford W.A. & Olson J.R. 1976. Retention of mercury in the muscle of yellow perch (*Perca flavescens*) and rock bass (*Ambloplites rupestris*). Trans. Am. Fish. Soc. 105:296-300
112. Brosset C. & Svedung I. 1977. Preliminary study of the possibility of a relationship between high acidity in lakes and high mercury content in their fish populations. Institutet för Vatten- och Luftvårdsforskning B 378, 29 s.
113. Johnson D.C. & Braman R.S. 1974. Distribution of atmospheric mercury species new ground. Environ. Sci. & Technol. 8:1003-1009

114. Brosset C. 1981. The mercury cycle (preliminary communication).
Water, Air and Soil Pollution 16:253-255
115. Högström U., Enger L. & Svedung I. 1979. A study of atmospheric mercury dispersion. Atmospheric Environment 13:465-476
116. Madsen P.P. 1981. Peat bog records of atmospheric mercury deposition.
Nature 293:127-130
117. Tummavuori J. & Aho M. 1980. On the ion-exchange properties of peat ,part II: On the adsorption of alkali, earth alkali, aluminium (III), chromium (III), iron (III), silver, mercury (II) and ammonium ions to the peat. Suo 31:79-83
118. Clausen J.C., Lewis J.R., Brooks K.N. & Guertia D.P. 1980. The quality of waters discharged from Minnesota peatlands. Proc. of the 6th Int. Peat Congr., Duluth, Minnesota, USA 1980. s.533-537
119. Clausen J.C. 1980. The quality of runoff from natural and disturbed Minnesota peatlands. Proc. of the 6th Int. Peat Congr., Duluth, Minnesota, USA 1980. s.523-532
120. Matti Verta, suullinen ilmoitus.
121. Soveri J. 1977. Elohopea. lyijy ja kadmium Suomen maaperässä ja pohjavedessä. Ympäristö ja Terveys 8:118-126
122. Soveri J. 1975. Tampereen ja Kuusankosken ympäristöalueiden elohopealikaantumisesta. Ympäristö ja Terveys 6:308-313
123. Häsänen E. 1979. Itä-Suomessa todetuista lumen ja pohjaveden korkeista elohopeapitoisuuksista. Geologi 31:57-61
124. Elohopean esiintyminen Itä-Suomen vesissä vuonna 1979. Lääkintöhallituksen ja vesihallituksen elohopeatyöryhmän raportti
125. Jonasson I.R. 1973. Migration of trace metals in snow. Nature 241:447-448
126. Soveri J. 1976. Epäpuhtauslaskeumista Suomessa 1975-76, sadevesi- ja lumianalyysin avulla arvioituna. Ympäristö ja terveys 7:837-847
127. Sauvonsaari J., Takatalo S., Vaajakorpi H. & Oy Vesi-Hydro Ab. 1979. Havaintotuloksia veden ja vesieliöiden raskasmetallipitoisuuksista. Ympäristö ja Terveys 10:342-356
128. Koskela J. 1975. Keski-Pohjanmaan sisävesistöjen ja rannikkomeren raskasmetallipitoisuuksista. Diplomityö, Oulun yliopisto, TTK rakennusinsinööriosasto, 1975

129. Niemi A. 1976. Pyhäjoen limnologian ja kalatalouden nykytilan selvitys. Vesihallitus, Kokkolan vesipiirin vesitoimisto
130. Särkkä J., Hattula M-L., Janatuinen J. & Paasivirta J. 1978. Mercury in sediments of Lake Päijänne, Finland. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 20:332-339
131. Tummavuori J. & Aho M. 1978. Sinkin, kadmiumin, lyijyn, kromin ja elohopean pitoisuudet eräissä Keski-Suomen järvien sedimenteissä. Ympäristö ja Terveys 9:149-151
132. Särkkä J., Hattula M-L., Janatuinen J. & Paasivirta J. 1978. Mercury and chlorinated hydrocarbons in plankton of Lake Päijänne, Finland. Environ. Pollut. 16:41-49
133. Särkkä J., Hattula M-L., Janatuinen J. & Paasivirta J. 1978. Chlorinated hydrocarbons and mercury in aquatic vascular plants of Lake Päijänne, Finland. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 20:361-368
134. Lodenius M. 1980. Aquatic plants and littoral sediments as indicators of mercury pollution in some areas in Finland. Ann. Bot. Fennici 17:336-340
135. Eriksson C. & Mortimer D.C. 1975. Mercury uptake in rooted higher aquatic plants; laboratory studies. Verh. Internat. Verein. Limnol. 19:2087-2093
136. Kozuchowski J. & Johnson D.L. 1978. Gaseous emissions of mercury from an aquatic vascular plant. Nature 274:468-469
137. Voijärvi J. & Wuorenrinne H. 1981. Maakasvien elohopeapitoisuuksista kolmen klooritehtaan ympäristössä. Luonnon Tutkija 85:174-175
138. Lodenius M., Kuusi T., Laaksovirta K., Liukkonen-Lilja H. & Peipponen S. 1981. Lead, cadmium and mercury contents of fungi in Mikkelin, SE Finland. Ann. Bot. Fennici 18:183-186
139. Lodenius M. 1981. Regional distribution of mercury in Hypogymnia physodes in Finland. Ambio 10:183-184
140. Pakarinen P. & Tolonen K. 1976. Regional survey of heavy metals in peat mosses (Sphagnum). Ambio 5:38-40
141. Glodschenko W.A. & Capobianco J.A. 1978. Metal content of Sphagnum mosses from northern Canadian bay ecosystems. Water, Air and Soil Pollution 10:215-220

142. Huckabee J.W. & Janzen S.A. 1975. Mercury in moss: derived from the atmosphere or from the substrate? *Chemosphere* No. 1:55-60
143. Lakomaa E-L., Häsänen E. & Penttilä P-L. 1978. Eräiden myynnissä olevien kalalajien elohopea- ja kadmiumpitoisuuksista. *Ympäristö ja Terveys* 9:310-313
144. Kalojen elohopeapitoisuuksista Lapin ja Pohjanmaan tekoaltaissa. Vesihallitus ja lääkintöhallitus, tiedote 13.1 1981
145. Price R.E. & Knight L.A. 1978. Mercury, cadmium, lead and arsenic in sediments, plankton and clams from Lake Washington and Sardis Reservoir, Mississippi, October 1975 - May 1976. *Pestic. Monit. J.* 11:182-189
146. Paasivirta J. & Linko R. 1980. Environmental toxins in Finnish wildlife. A study on time trends of residue contents in fish during 1973-78. *Chemosphere* 9:643-
147. Nuorteva P., Häsänen E. & Nuorteva S-L. 1975. Lääkintöhallituksen elohopeasuositusten teho Hämeenkyrössä suoritettujen tutkimusten valossa. *Ympäristö ja Terveys* 6:611-635
148. Häkkinen I. & Häsänen E: 1980. Mercury in eggs and nestlings of the osprey (*Pandion haliaetus*) in Finland and its bioaccumulation from fish. *Ann. Zool. Fennici* 17:131-139
149. Taylor D. 1979. A review of the lethal and sublethal effects of mercury on aquatic life. *Residue Reviews* 72:33-69
150. Rai L.C., Gaur J.P. & Kumar H.D. 1981. Protective effects of certain environmental factors on the toxicity of zinc, mercury and methylmercury to *Chlorella vulgaris*. *Environ. Res.* 25:250-259
151. Hawryshyn C.W. & Mackay W.C. 1979. Toxicity and tissue uptake of methylmercury administered intraperitoneally to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 23:79-86
152. Shaffi S.A. 1981. Mercury toxicity: biochemical and physiological alternations in nine freshwater teleosts. *Toxicology Letters* 8:187-194
153. Berlin M. 1979. Mercury. In L. Friberg, G.F. Nordberg & U.B. Vouk (ed.): *Handbook on the toxicology of metals*, 709 s., s.503-530. Elsevier, North-Holland, Amsterdam 1979
154. Mercury and the environment. Studies of mercury use, emission, biological impact and control. OECD, Paris 1974

155. Yamamoto R. & Suzuki T. 1978. Effect of artificial hair-waving on hair mercury values. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 42:1-10
156. Kari T. & Kauranen P. 1978. Mercury and selenium contents of seals from fresh and brackish waters in Finland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 19:273-280
157. Koeman J.H., Peeters W.H.M., Koudstaal-Hol C.H.M., Tjlooe P.S. & de Goeij J.J.M. 1973. Mercury - selenium correlations in marine mammals. *Nature* 245:385-386
158. Mercury matches selenium in seals and dolphins. *New Scientist*, s.303, 6 Feb, 1975
159. Nordberg G.F., Parizek J. & Piscator M. 1979. Factors influencing effects and dose-response relationships of metals. In L. Friberg, G.F. Nordberg & U.B. Vouk (ed.): *Handbook on the toxicology of metals*, 709 s., s. 143-157. Elsevier, North-Holland, Amsterdam 1979
160. Underwood E. J. 1978. Interactions of trace elements. In Oehme F.W. (ed.): *Hazardous and toxic substances, Vol. 2 .Toxicity of heavy metals in the environment, osa 2*. Marcel Dekker Inc., New York, USA 1978
161. Hill C.H. 1975. Interrelationships of selenium with other trace elements. *Federation Proceedings* 34:2096-2100
162. Heisinger J.F., Hansen C.D. & Jong Hwan Kim 1979. Effect of selenium dioxide on the accumulation and acute toxicity of mercuric chloride in goldfish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 8:279-283
163. Magos L. & Webb M. 1980. Interactions of selenium with cadmium and mercury. *Crit. Rev. Toxicol.* 8:1-42
164. Satoh H., Suzuki T., Nobunaga T., Naganuma A. & Imura N. 1981. Effects of sodium selenite on distribution and placental transfer of mercuric mercury in mice of late gestational period. *J. Pharmacobio-Dyn* 4:191-196
165. Naganuma A., Kosugi K. & Imura N. 1981. Behaviour of inorganic mercury and selenium in insoluble fractions of rabbit tissues after simultaneous administration. *Toxicol. Lett. (Amst.)* 8:43-48
166. Yamamoto I., Takizawa Y. & Sato Y. 1980. Behavior of mercury in animals: 2. Dynamics of metalbinding proteins in the kidney and liver. *Jpn. J. Hyg.* 35:635-642
167. Rudd J.W.M., Turner M.A., Townsend B.E., Swick A. & Furutani A. 1980. Dynamics of selenium in mercury-contaminated experimental freshwater ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37:848-857

168. Speyer M.R. 1980. Mercury and selenium concentrations in fish, sediments and water of two northwestern Quebec lakes. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 24:427-432
169. Luten J.B., Ruiter A., Ritskes T.M., Rauenaar A.B. & Riekwel-Booy G. 1980. Mercury and selenium in marine and freshwater fish. J. Food Sci. 45:416-419
170. Seleenityöryhmän yhteenvetoraportti, toim. P. Varo 1980. Seleenin välttämättömänä kivennäisaineena: arvio Suomen tilanteesta. Ympäristö ja terveys 11:644-654
171. Mutenja A. 1981. Tekoaallas ei ole järvi. Suomen Luonto 5-6/81 s.262-264
172. Kenttämies K. 1980. Characteristics of the water of Finnish man-made lakes. Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja 39, s.13-25
173. Lindqvist O.V. & Pärjälä E. 1982. Tutkimus luonnonravintolammikoista ja niiden poikastuotannosta Inarissa. Kuopion korkeakoulu, soveltavan eläintieteen laitos, Kuopio
174. Kent J.C. & Johnson D.W. 1979. Mercury, arsenic and cadmium in fish, water and sediment of American Falls Reservoir, Idaho, USA 1974 Pestic. Monit. J. 13:35-40
175. Penn A.F. 1978. The distribution of mercury, selenium and certain heavy metals in major fish species from northern Quebec. Report to Fisheries and Environment Canada. 395 s.
176. Meister J.F., DiNunzio J. & Cox J.A. 1979. Source and level of mercury in a new impoundment. J. AWWA 71:574-576
177. Potter L., Kidd D. & Standiford D. 1975. Mercury levels in Lake Powell. Bioamplification of mercury in man-made desert reservoir. Environ. Science Technology 9:41-46
178. Phillips G.R. 1980. Mercury in reservoirs; Evidence for high susceptibility to a mercury problem. Mimeograph, 1 s.
179. Garcia J.D. & Kidd D.E. 1979. Mercury levels in water and sediment of Elephant Butte Reservoir, New Mexico, USA. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 21:624-630



