

TÜ Eesti Mereinstituut

Töövõtuleping nr 33

DIOKSIINID JA PCB JÕESILMUS JA NENDEST VALMISTATUD

TOODETES

Lõpparuanne

Lepingu lõpptähtaeg: 01.11.2016

Tellijal: EV Maaeluministeerium

Lepingu vastutav täitjal:
Mart Simm

Lepingu täitjal:
Leili Järv

Tallinn 2016

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
1.1 Projekti taust	3
1.2 Projekti eesmärk	4
1.3. Õiguslik taust	4
2. Ohtlikud ained jõesilmus.....	6
2.1. Jõesilm, <i>Lampetra fluviatilis</i> (L.)	6
2.2. Dioksiinide ja PCB sisaldus jõesilmus	7
3. Materjal ja meetodika.....	8
3.1. Materjal ja silmude bioloogiline analüüs.....	8
3.2. Keemilised analüüsid.....	9
4. Tulemused	12
4.1. Jõesilmude mõõtmed ja kuivaine ning lipiidide sisaldus	12
4.2. Dioksiinid ja dlPCB sisaldus	13
4.4. PCB sisaldus	17
5. Järeldused ja soovitused	17
Kasutatud kirjandus	19

1. Sissejuhatus

1.1 Projekti taust

Dioksiinide sisalduse uurimine jõesilmus, *Lampetra fluviatilis* (L.) ja sellest valmistatud toodetes on riikliku programmi „Põllumajanduslikud rakendusuuringud ja arendustegevus aastatel 2015-2021“ raames teostatud rakendusuuring, mis on seotud toidu ohutuse ning tarbijate informeerituse tagamisega. Viimastel aastakümnetel on saasteainete uuringud Läänemere kalades kui toidus intensiivistunud. Eeskätt on see tingitud dioksiinide probleemist. Kuigi inimeste tervisele avaldavad mõju eeskätt avariide või hooletuse tagajärjel (plahvatus Itaalia keemiatehases, kanaliha skandaal Belgias, jne) keskkonda sattunud dioksiinid, on siiski leitud, et seoses kõrge dioksiinide sisaldusega Läänemere kalades on just kalade söömine suurimaks ohu allikaks.

Eestis on kalades dioksiine uuritud alates aastast 2002. Meie varasemates uuringutes, aga samuti soomlaste töödes (Hallikainen et al., 2011) on täheldatud dioksiinide kõrget sisaldust jõesilmus. Mitmetes töödes (Zabik & Zabik, 1999; Hori et al., 2005; Perello et al., 2009; Domingo et al., 2010 jt) on aga viidatud, et kalade töötlemisel, ettevalmistamisel toiduks, väheneb oluliselt ohtlike ainete, sealhulgas dioksiinide ja PCB sisaldus. Ka meie varasemas töös on näiteks Narva silmu konservides dioksiinide ja PCB sisaldus madalam kui Narva jõest püütud jõesilmudes. Orgaaniliste saasteainete sisalduse vähendamiseks kasutatakse sageli rasvaste kudede eraldamist kaladel, nn „trimmimist“ (Voiland et al., 1991; Cederberg et al., 2010). Näiteks vähendab „trimmimine“ dioksiinide sisaldust lõhes 5 kuni 20% (Cederberg et al., 2010). Muidugi on ka vastupidiseid näiteid. Lõhe kuumsuitsetamisel dioksiinide sisaldus kasvab 10 kuni 30%, külmsuitsetamine aga ei muuda sisaldust (Cederberg et al., 2010). PCB puhul on saadud vastupidiseid tulemusi – kuumsuitsetamine vähendab, külmsuitsetamine aga suurendab PCB sisaldust (Witczak & Ciereszko, 2006). On järeldatud, et kalades elavhõbeda

sisaldus reeglina suureneb seoses vee ja rasva kaoga (Costa et al., 2016). Igasugune kala töötlemine, praadimine, keetmine, küpsetamine, jne vähendab perfluorühendite sisaldust (DelGobo et al., 2008). Makrelli fileede grillimisel ja keetmisel väheneb dioksiinide ja PCB sisaldus (Hori et al., 2005). Räime kuumsuitsetamine ja soolamine suurendab dioksiinide sisaldust, kuna vee vähenemine suurendab lipiidide ja seega ka lipofiilsete saasteainete sisaldust (Karl & Ruoff, 2008). Räime suitsufileed tomatikastmes – väheneb dioksiinide hulk, kuna toimub „lahjendamine“ (Karl & Ruoff, 2008). Võib järeldada, et toidu töötlemise mõju ohtlike ainete kontsentratsioonile on ebaselge ning sõltub üldjoontes muutustest vee ja rasva sisalduses.

1.2 Projekti eesmärk

Uuringu eesmärgiks oli saada ülevaade inimese tervist ohustada võivate saasteainete – dioksiinide ja PCB ühendite - sisaldustest looduslikus jõesilmus, aga samuti praetud/grillitud jõesilmudes ning silmu konservides. Töö tulemusena hinnatakse dioksiinide ja PCB ühendite sisaldust Soome ja Liivi lahe jõesilmudes. Kuna varasemad uuringud näitasid, et dioksiinide sisaldus jõesilmus ületab kehtestatud piirnormi väärtuse, siis analüüsitakse ka jõesilmust valmistatud tooteid. Eeldati, et jõesilmude töötlemisel (praadimine, röstimine, konserveerimine) väheneb koos lipiididega ka dioksiinide sisaldus ning jõesilmust valmistatud toodete tarbimine on ohutu inimese tervisele.

1.3. Õiguslik taust

Saasteainete sisalduse hindamisel kalades on toiduohutuse korral õiguslikuks aluseks piirnormid toidus (2006/1881/EL). Dioksiidide piirnormid toidus kehtestati esmakordselt aastal 2001 (2001/466/EÜ). Kuna sellest jäid välja dioksiinilaadsed PCB (dl-PCB) ühendid, siis tehti vastav muudatus aastal 2006 (2006/794/EÜ). Seoses toksilisuse ekvivalentfaktori (WHO-TEF) muutusega (aastast 1998 pärinev WHO-TEF väärtus asendati aasta 2005 WHO-

TEF väärtusega) muudeti ka kehtivaid piirnorme 2011 aastal (2011/1259/EL). Piirnormi väärtus kujutab endast sisalduse ülempiiri, mis arvutatakse eeldusel, et kõigi allpool määramispiiri olevate eri analoogide sisalduse väärtused võrduvad määramispiiriga. Kala lihaskoes, kalandustoodetes ja nendest saadud toodetes on dioksiinide summa (WHO₂₀₀₅-PCDD/F-TEQ) piirnorm 3,5 pg/märgkaalu grammi kohta ja dioksiinide ja dl-PCB summa piirnorm 6,5 pg/märgkaalu grammi kohta. Erandiks on loodusliku angerja (*Anguilla anguilla*) lihaskude ja sellest saadud tooted, kus dioksiinide ja dl-PCB summa piirnorm on 10,0 pg/märgkaalu grammi kohta (2011/1259/EL).

Erandina lubatakse Soomel ja Rootsil tuua turule nende territooriumil tarbimiseks ettenähtud teatud kala, mis on pärit Läänemere piirkonnast ja mille dioksiinisisaldus on kõrgem kui kehtiv PCDD/F ning PCDD/F ja dl-PCBde summa piirnorm. Erand on antud järgmistele liikidele - looduslik heeringas, mis on suurem kui 17 cm, looduslik paalia, looduslik jõesilm ja meriforell ning nendest valmistatud tooted. Seejuures on tingimuseks, et neil on süsteem, mis tagab tarbijate täieliku informeerituse sellest, et teataval ohustatud elanikkonnarühmal on soovitatav piirata nimetatud kalade ning nendest valmistatud toodete kasutamist toiduks, et vältida võimalikku ohtu tervisele. Soome ja Rootsi peavad rakendama meetmeid tagamaks, et neid kalu ning nendest valmistatud tooteid, mis ei vasta kehtestatud piirnormidele, ei toodaks turule teistes liikmesriikides. Nimetatud kaks riiki annavad igal aastal komisjonile aru meetmetest, mida nad on võtnud, et tagada ohustatud elanikkonnarühma informeeritus ning tagada, et piirnormidele mittevastavat kala ja sellest valmistatud tooteid ei toodaks turule teistes liikmesriikides. Lisaks peavad nad esitama tõendid kõnealuste meetmete tõhususe kohta. Samasugune erand löhe osas tehti 2011.aastal ka Lätile (2011/1259/EL).

PCB puhul on lisaks dl-PCB ühendeile antud piirnorm ka kuue nn indikaator PCB (ind-PCB; CB28, CB52, CB101, CB138, CB153 ja CB180) summale. Kala lihaskoes, kalandustoodetes ja nendest saadud toodetes on ind-PCB summa piirnorm 75 ng/märgkaalu grammi kohta.

Erandiks on looduslike mageveekalade lihaskude, välja arvatud mageveekogudest püütud diadroomsed liigid ja nendest saadud tooted, kus ind-PCB piirnorm on 125 ng/märgkaalu grammi kohta ja loodusliku angerja (*Anguilla anguilla*) lihaskude ja sellest saadud tooted, kus ind-PCB piirnorm on 300 ng/märgkaalu grammi kohta (2011/1259/EL). Sarnaselt dioksiinidega on ka ind-PCB puhul tehtud erand Soomele ja Rootsile (lõhe osas ka Lätile), mis lubab neil tuua turule nende territooriumil tarbimiseks ettenähtud kala, mis on pärit Läänemere piirkonnast ja mille ind-PCB sisaldus on kõrgem piirnormi väärtusest (2011/1259/EL).

2. Ohtlikud ained jõesilmus

2.1. Jõesilm, *Lampetra fluviatilis* (L.)

Jõesilm *Lampetra fluviatilis* (L.), keda leidub praktiliselt kõikjal meie rannikumeres, elab vastsena (4–5 aasta jooksul) jõgedes. Moonde läbinud jõesilm laskub merre, kus veedab järgmised 2–3 aastat ja saavutab suguküpsuse. Suguküpsed, keskmiselt 7-aastased, jõesilmud kogunevad sügisel sünnijõe suudmealal parvedesse ning tõusevad sealt parvedena kärestikel paiknevatele koelmutele. Jõesilmul on negatiivne valgustaksis (pelgab valgust), st ta rändab pimedas ja seda mõjutavad tugevalt kuu faasid ning pilvisus. Soome lahe vesikonna jõgedes saabub kuderände maksimum oktoobris-novembris ja kestab sageli veel jaanuariski. Tagasi magevette jõudnud jõesilm lõpetab toitumise, sooltoru kasvab kinni ja suguproduktid küpsevad. Seega enne kudemist ei toitu jõesilm peaaegu kolmveerand aastat. Selle ajaga väheneb isaste pikkus kuuendiku- ja emaste pikkus veerandi võrra. Jõesilm koeb vaid kord elus, sest kudemisega kaasnevad muutused on pöördumatud. Jõesilmu püütakse vaid sügis-talvise kuderände ajal spetsiaalsete lõkspüüniste ehk torbikutega. Silmusaak koosneb 100% kudekarjast. Parimatel aastatel ulatuvad Soome lahe vesikonnas kudeva jõesilmu saagid

paarikümne tonnini, millest valdav osa püütakse Narva jõest. Jõesilmul on maitsev ja kõrge toiteväärtusega liha. Kuna tal puuduvad sapp, luud ning suguküpsel ka sisikond, siis saab jõesilmu tervikuna toiduks kasutada. Jõesilm ei ole kaitse all, talle ei ole kehtestatud alammõõtu. Jõesilmu ohustab eelkõige jõgede reostumine. Jõesilmu püük on märtsi algusest juuni lõpuni keelatud.

2.2. Dioksiinide ja PCB sisaldus jõesilmus

Termin dioksiinid hõlmab 75 PCDD ja 135 PCDF analoogi. Toksikoloogiliselt ohtlikumad on 17 ühendit – seitse PCDD ja kümme PCDF analoogi. PCB on 209 erinevast analoogist koosnev rühm. Tosin, 12 analoogi, on oma toksikoloogilistelt omadustelt lähedased dioksiinidele ja neid nimetatakse seetõttu dioksiinilaadseteks PCB ühendeiks. Mitmetes Läänemere kalaliikides võib PCDD/F ja dl-PCB sisaldus olla väga kõrge. Seega osa Läänemere piirkonna kalaliikidest ei vasta piirnormile ja tuleks inimeste poolt tarbitava toidu hulgast välja jätta. On aga alust arvata, et kala eemaldamine tarbitava toidu hulgast avaldab oluliselt negatiivsemat mõju inimese tervisele (eeskätt südame-veresoonkonna haiguste sagenemise tõttu) kui dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCBde toksiline mõju (Assmuth & Jalonen, 2005). Hinnang PCDD/F ja dl-PCB mõjust inimeste tervisele on toodud EFSA teatajas avaldatud toidu ja sööda seireandmete raportis (EFSA, 2010).

PCB on 209 erinevast analoogist koosnev rühm. Kalaproovides määratakse reeglina kokku 37 PCB analoogi sisaldust (CB 18, 28, 33, 47, 49, 51, 52, 60, 66, 74, 77, 81, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 122, 123, 126, 128, 138, 141, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 180, 183, 187, 189, 194, 206 ja 209). Tosin, 12 analoogi, on oma toksikoloogilistelt omadustelt lähedased dioksiinidele ja neid nimetatakse seetõttu dl-PCB. Ülejäänuid nimetatakse mittedioksiinilaadseteks PCB

(ndl-PCB). Kuue ndl-PCB (CB 28, 52, 101, 138, 153, 180) summa moodustab ligikaudu poole ndl-PCB kogusest toidus ning neid nimetatakse ka indikaator PCB (ind-PCB).

Eestis püütavates kalades uuriti dioksiinide sisaldust aastatel 2002 kuni 2010, kusjuures kahel aastal analüüsiti ka sisaldust jõesilmus. Narva jõest (2005) ja Liivi lahest (2006) koguti kumbagist kolm proovi. Lipiidide sisaldus proovides varieerus piirides 11,0 kuni 17,8%. PCDD/F sisaldus oli keskmiselt $3,5 \pm 0,3$ (piirid 3,1 kuni 6,0) pgWHO₂₀₀₅TEQ/g märgkaalu kohta ning PCDD/F ja dl-PCB summaarne sisaldus $6,2 \pm 0,4$ (piirid 5,5 kuni 10,9) pgWHO₂₀₀₅TEQ/g märgkaalu kohta. Kaladele antud piirnormati väärtust ületas PCDD/F neljas ning PCDD/F ja dl-PCB summaarne sisaldus viies proovis. Jõesilmu proovides on ind-PCB sisaldust analüüsitud Liivi lahest aastal 2006 kogutud kolmes proovis. Keskmise ind-PCB sisaldus oli $41,1 \pm 1,3$ (piirid 39 kuni 43) ng/g märgkaalu kohta, olles seega madalam kui kaladele kehtestatud piirnormati väärtus.

3. Materjal ja meetodika

3.1. Materjal ja jõesilmude bioloogiline analüüs

Jõesilmu proovide kogumisel lähtuti kalaproovide kohta toodud õigusaktidest: Komisjoni määrus 2012/252/EL, millega sätestatakse proovivõtu- ja analüüsimeetodid dioksiinide, dioksiinilaadsete PCBde ja mittedioksiinilaadsete PCBde sisalduse ametlikuks kontrolliks teatavates toiduainetes ning tunnistatakse kehtetuks määrus nr 1883/2006 (2012/252/EL). Samuti arvestati Euroopa Liidu juhendamaterjalide (EC, 2010) nõudeid ning HELCOM Läänemere seireprogrammi COMBINE eeskirju. Proovide kogumisel, bioloogilise analüüsi läbiviimisel ning proovide koostamisel keemilisteks analüüsideks lähtuti Merebioloogia osakonna Kvaliteedikäsiraamatu sisejuhendist KJ I/16 (proovivõtt kalade ja limuste keemilisteks analüüsideks). Meetod on akrediteeritud Eesti Akrediteerimiskeskuse poolt

(registreerimisnumber L179) ja järgib vastavaid rahvusvahelisi standardeid (EVS-EN 13804:2013; ISO 23893-1:2007).

Analüüsideks vajalikud jõesilmud – Soome lahest Narva jõe suudmest (17.12.2015) ja Liivi lahest Pärnu jõe suudmest (15.11.2015) - saadi töenduslikest püükidest. Bioloogilisel analüüsil määrati jõesilmude sooline kuuluvus, gonaadide suguküpsuse aste, üldpikkus (L; cm) ja kaal (W, g). Vastavalt bioloogilise analüüsi tulemustele koostati proovid lähedaste pikkuste ja kaaludega isenditest (jõesilmude arv oli selline, et ühe proovi kaal oleks ca 300g). Soome lahe jõesilmudest koostati kolm (tähistus S11, S12, S13) ja Liivi lahe jõesilmudest samuti kolm (S14, S15, S16) proovi. Dioksiinide sisaldus määrati ka röstitud jõesilmudes (viis proovi, tähistus S6 kuni S10) ja silmu konservides (samuti viis proovi, tähistus S1 kuni S5). Röstitud jõesilmud osteti Narva-Jõesuu, konservid Tallinna kauplusest. Kokku osteti kolm 860 g karpit „Narva silm“, millede etiketil toodud koostis oli järgmine: praetud silmud, vesi, taimne õli, sool (max 2,5%), suhkur, zelatiin, sinepipasta, äädikhape, sidrunhape, maitseained, säilitusained E211. Proovid pakiti fooliumisse, varustati etikettidega ja säilitati sügavkülmas (ca -20°C) kuni saatmiseni laborisse. Laborisse saatmiseks pakiti proovid termokastidesse, varustati külmapatareidega ja saadeti DHL-iga Soome, Kuopios asuvasse laborisse. Heas korras proovid jõudsid laborisse ülejäärgmisel päeval pärast ärasaatmist Eestist.

3.2. Keemilised analüüsid

Tehnilised toimingud, millega tagatakse analüüsitulemuste kvaliteet ja võrreldavus, peavad järgima rahvusvaheliselt tunnustatud kvaliteedijuhtimise süsteemi tavaid. Komisjoni määrus 2012/252/EL, 21.märts 2012, millega sätestatakse proovivõtu- ja analüüsimeetodid dioksiinide, dioksiinilaadsete PCBde ja mittedioksiinilaadsete PCBde sisalduse ametlikuks

kontrolliks teatavates toiduainetes ning tunnistatakse kehtetuks määrus nr 1883/2006 (2012/252/EL). Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus 882/2004, 29.aprill 2004, ametlike kontrollide kohta, mida tehakse süüa - ja toidualaste õigusnormide ning loomatervishoiu ja loomade heaolu käsitlevate eeskirjade täitmise kontrollimise tagamiseks (2004/882/EÜ). Laboratoorsed analüüsimeetodid peavad olema akrediteeritud vastavalt EN ISO/IEC-17025 standardile. Analüüsitulemuste võrdlemisel kehtestatud piirnormidega ei ole arvestatud mõõtemääramatust.

Keemilised analüüsid viidi läbi Riigi Tervise ja Heaolu Instituudi Keskkonnatervise osakonna Keemilise eksponeerimise allüksuse laboratooriumis (National Institute for Health and Welfare (THL) / Department of Environmental Health / Chemical Exposure Unit P.O. Box 95 (Neulaniementie 4), FI-70701 (FI-70210) KUOPIO, FINLAND) Soomes. Kasutatud meetodid on akrediteeritud Soome Akrediteerimiskeskuse poolt (FINAS, registreerimisnumber T077). Laboratooriumi akrediteerimisulatus vastab tehtud analüüside spetsiifikale ja nomenklatuurile ning nende puhul on täidetud nõue standardi EN ISO/IEC-17025 rakendamise kohta. Samuti on selles laboratooriumis analüüsitud Eesti toiduproove alates 2006 aastast, mille tulemusena on Eesti toiduanalüüsid võrreldavad nii omavahel aastate kaupa kui naaberriigi Soome vastavate tulemustega.

Silmuproov ekstraheeriti tolueni/etanooliga (85:15) kas Dionex ASE 300 ekstraktsiooni aparaadis või Soxlet ekstraktoris. Järgnevalt vahetati lahusti heksaani vastu ja kalaproovi rasvaprosent määrati kaalanalüüsil. Sisestandarditena kasutati ¹³C-märgistatud PCDD/F ja PCB standardaineid. Edasi puhastati proov rasvast mitmekihilises (sisaldab happelist ja neutraalset silikogeeni) silikogeelekolonnis. Järgnevas aktiveeritud alumiiniumoksiidi kolonnis kõrvaldati viimased analüüsi segavad lisandid. Aktiveeritud süsiniku kolonnis erinevaid lahusteid/lahustite kombinatsioone kasutades eraldati erinevad keemiliste ühendite fraktsioonid. Saagise/tagasisaamise standardid (recovery standards) lisati proovile enne gaaskromatograafilist mass-sektromeetrilist analüüsi. Analüüsikolonnideks olid valitud PCDD/F ja PCB määramisel DB-DIOXIN, 60m, ID 0,25 mm, 0,15 µm. (Suominen et al., 2011; Hallikainen et al., 2011).

Määramispiirid (limits of quantification – LOQ) PCDD/F üksikutele komponentidele 0,006 – 0,16 pg/g märgkalu kohta ja PCB üksikutele komponentidele 0,06 – 5,6 pg/g märgkaalu

kohta. Avastamispiirid (limit of detection – LOD): vastavalt PCDD/F-dele ja non-orto-PCB-dele - 0,05-2,5 pg/g lipiidide kohta; ning teistele PCB-dele 5,0- 50,0 pg/g lipiidide kohta.

Mõõtemääramatuse (measurement of uncertainty – MU) protsent:

Kui WHO-TEQ PCDD/F on: < 1 pg/g märgkaalu kohta, siis $\pm 30\%$; kui >1 pg/g märgkaalu kohta, siis $\pm 20\%$. Kui WHO-TEQ PCB on <1 pg/g märgkaalu kohta, siis $\pm 25\%$; > 1 pg/g märgkaalu kohta, siis $\pm 20\%$.

Kui kuue ind-PCB summa on < 30 ng/g märgkaalu kohta, siis $\pm 50\%$; 30 – 300 ng/g märgkaalu kohta, siis $\pm 25\%$; > 300 ng/g märgkaalu kohta, siis $\pm 20\%$.

Keemilise analüüsi tulemused on esitatud nii kontsentratsiooni (pg/g) kui ka toksilisuse (pgTEQ₂₀₀₅/g) alusel.

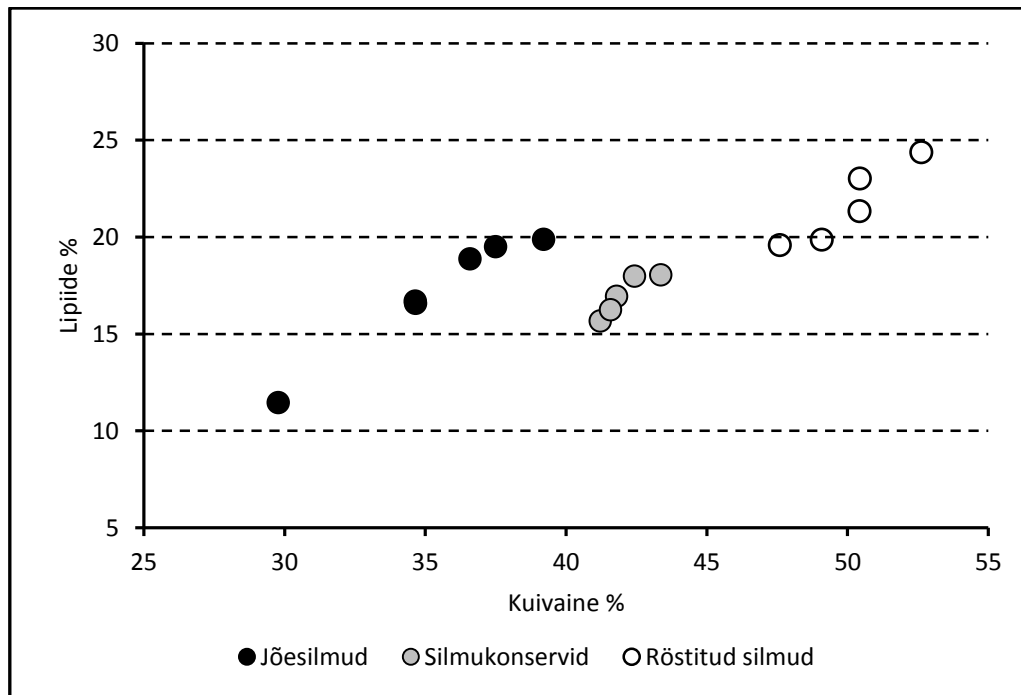
PCDD/F ja PCB algandmed, analüüsilehed on toodud lisas.

4. Tulemused

4.1. Jõesilmude mõõtmed ja kuivaine ning lipiidide sisaldus

Analüüsitud jõesilmude pikkus varieerus Soome lahes piirides 28,6 kuni 36,1 cm, keskmine $32,0 \pm 0,5$ cm. Liivi lahe jõesilmude pikkus oli mõnevõrra suurem – keskmiselt $32,6 \pm 0,5$ cm, piirid 28,4 kuni 36,1 cm. Samuti oli jõesilmude kaal Liivi lahes suurem kui Soome lahes – vastavalt $66,7 \pm 3,3$ ja $62,9 \pm 3,0$ g (piirid vastavalt 39,3 kuni 89,5 g ning 47,1 kuni 88,7 g). Soome lahe proovides oli isaseid ja emaseid jõesilme praktiliselt võrdselt, Liivi lahes olid aga proovides ülekaalus emased isendid. Jõesilmude gonaadid olid küpsusastmes IV.

Kuivaine sisaldus jõesilmudes oli Liivi lahes kõrgem kui Soome lahes – vastavalt $37,8 \pm 0,8$ ja $33,0 \pm 1,6\%$. Samuti oli Liivi lahe jõesilmudes kõrgem lipiidide sisaldus – vastavalt $19,4 \pm 0,3$ ja $14,9 \pm 1,7\%$. Jõesilmude röstimisel vähenes oluliselt niiskuse sisaldus – kuivaine protsent oli keskmiselt $50,0 \pm 0,8\%$. Kõrge, keskmiselt $21,6 \pm 0,9\%$, oli ka lipiidide sisaldus. Jõesilmude konserveerimisel kuivaine ja lipiidide sisaldus vähenes (keskmine vastavalt $42,1 \pm 0,4$ ja $17,0 \pm 0,5\%$) ilmselt tingituna „lahjenemisest“ marinaadis. Kuivaine ja lipiidide sisaldus on omavahel statistiliselt usaldusväärse positiivses seoses (joonis 1) nii jõesilmudes ($r^2=0,97$), röstitud jõesilmudes ($r^2=0,86$) kui ka silmu konservides ($r^2=0,84$).



Joonis 1. Seos kuivaine ja lipiidide sisalduse vahel jõesilmudes, röstitud jõesilmudes ning silmu konservides.

4.2. Dioksiinid ja dl-PCB sisaldus

Jõesilmudes ning nendest valmistatud toodetes olid PCDD/F ühendeist määramispiirist allpool reeglina üksikud PCDF ühendid. PCDD ühendeist oli praktiliselt kõigis proovides allpool määramispiiri OCDD (üle määramispiiri vaid neljas röstitud silmude proovis). PCDF ühendeist oli kõigis proovides allpool määramispiiri 1,2,3,7,8,9 HxCDF ja OCDF. Ainult kahes röstitud silmude proovis ületas määramispiiri 1,2,3,4,7,8,9 HpCDF sisaldus ning kõigis Pärnu lahe silmude proovides oli ka 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF sisaldus allpool määramispiiri. Seega erinevus ülem- ja alampiiri väärtuste vahel oli väike, ei ületanud 0,1%, kuid vastavalt EL nõuetele on aruandes kasutatud just ülempiiri andmeid (analüüsitulemused, mis on allpool määramispiiri võrdsustatakse määramispiiriga). PCB puhul oli kõigi analüüsitud isomeeride sisaldus üle määramispiiri. Kontsentratsioonilt (tabel 1) olid kõigis proovides ülekaalus 2,3,4,7,8-PeCDF (41,9 kuni 44,6%) ja 2,3,7,8-TCDF (33,0 kuni 39,4%). Seega domineerisid PCDD/F osas PCDF ühendid. DL-PCB puhul oli isomeeridest kontsentratsiooni alusel

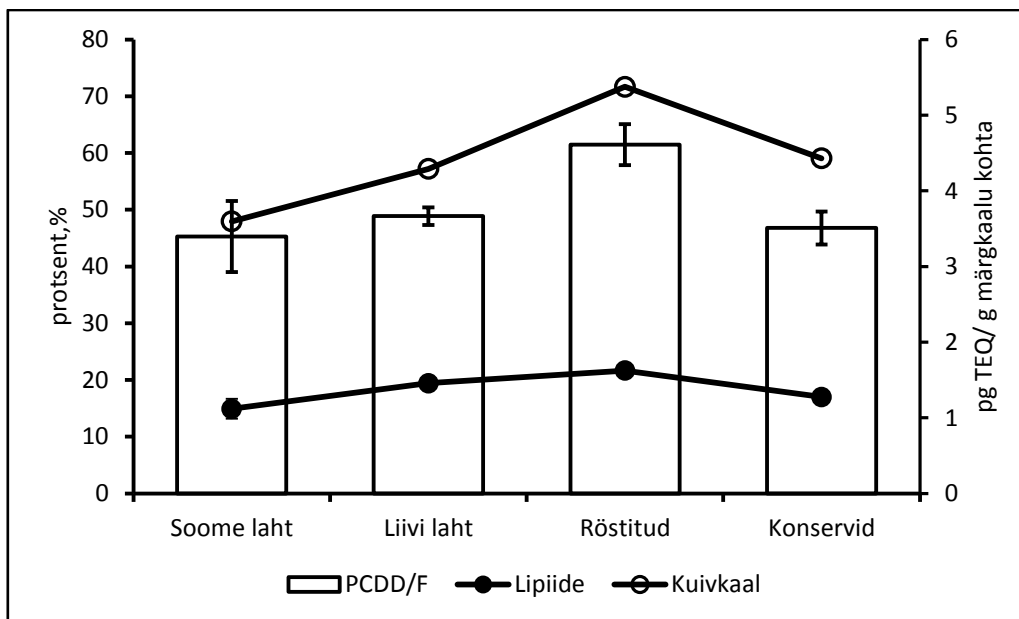
ülekaalus CB-118 (moodustas üle 60%), järgnes CB-105 (üle 20%). PCB ühendeist oli kontsentratsiooni alusel rõhuvas ülekaalus mono-orto PCB (üle 98%). Sisalduse alusel oli nii looduslikes kui ka röstitud jõesilmudes ning silmu konservides PCDD/F ja dl-PCB ühendeist ülekaalus dl-PCB, eelkõige mono-orto PCB (tabel 1). Jõesilmudes oli PCDD/F ja dl-PCB summaarne sisaldus Soome lahe jõesilmudes kõrgem kui Liivi lahe jõesilmudes. Konservides ja eriti röstitud jõesilmudes oli PCDD/F kontsentratsioon oluliselt kõrgem kui töötlemata jõesilmudes (tabel 1). Toksilisuse alusel domineeris PCDD/F ühendeist kõigis proovides 2,3,4,7,8-PeCDF, moodustades üle poole, 53,8% (konservid) kuni 56,0% (röstitud jõesilmud), PCDD/F toksilisusest. Järgnesid 1,2,3,7,8-PeCDD (16,2 kuni 17,9%) ja 2,3,7,8-TCDF (13,8 kuni 16,9%). Dl-PCB ühendeist domineeris toksilisuse alusel CB-126 (moodustas üle 70%), järgnes PCB-118 (Liivi lahe jõesilmudes erandina PCB-169). Seega olid toksilisuse alusel rõhuvas ülekaalus, moodustasid keskmiselt 92%, non-orto PCB (tabel 1).

Kehtestatud piirnormi väärtus PCDD/F puhul on 3,5 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g märgkaalu kohta ja PCDD/F ning dl-PCB summaarse sisalduse puhul 6,5 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g märgkaalu kohta (2011/1259/EÜ). PCDD/F keskmine sisaldus ületab vastava piirnormi väärtuse Liivi lahe jõesilmudes, kuid on madalam Soome lahe jõesilmudes (siiski oluliselt kõrgem ühes jõesilmu proovis). PCDD/F keskmine sisaldus oli kehtestatud piirnormi väärtusest kõrgem konservides ja eriti röstitud jõesilmudes (tabel 1). PCDD/F ja dl-PCB summaarne sisaldus oli keskmiste andmete alusel looduslikes jõesilmudes napilt allpool piirnormi väärtust – üle piirnormi väärtuse oli vaid üks proov kumbagis lahes (tabel 1). Nii röstitud jõesilmudes kui ka konservides olid PCDD/F ja dl-PCB summaarne sisaldus alati üle kehtestatud piirnormi.

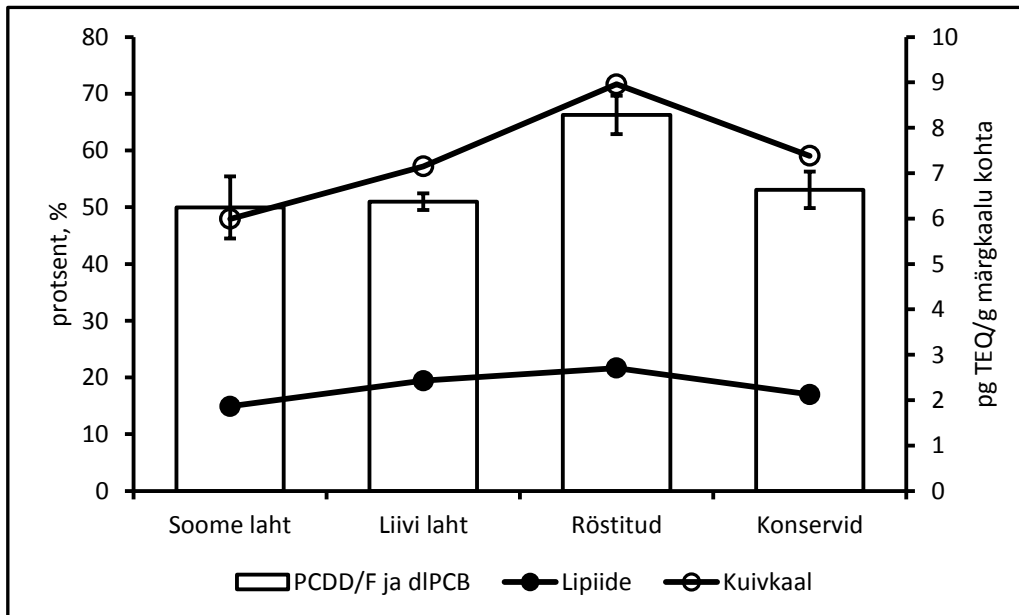
Tabel 1. PCDD/F ja dl-PCB keskmine (avg±SE) sisaldus aasta 2015 jõesilmu proovides

	Soome lahe silmud	Liivi lahe silmud	Praetud/röstitud silmud	Silmu konservid
Proovide arv, n	3	3	5	5
ng/g märgkaalu kohta				
PCDD	0,002±0,000	0,001±0,000	0,002±0,000	0,002 ± 0,000
PCDF	0,013±0,001	0,014±0,000	0,017±0,001	0,013±0,001
PCDD/F	0,014±0,002	0,015±0,000	0,019±0,001	0,015±0,001
Non-orto PCB	0,114±0,006	0,101±0,002	0,145±0,007	0,138±0,011
Mono-orto PCB	14,09±1,54	8,68±0,53	21,03±2,13	17,62±1,56
dl-PCB	14,20±1,54	8,79±0,53	21,18±2,14	17,76±1,55
Summa	14,21±1,55	8,80±0,53	21,20±2,14	17,77±1,57
pgWHO ₂₀₀₅ -TEQ/g märgkaalu kohta				
PCDD	0,93 ± 0,14	1,01 ± 0,03	1,28 ± 0,10	0,97 ± 0,09
PCDF	2,46 ± 0,33	2,66 ± 0,09	3,33 ± 0,19	2,54 ± 0,13
PCDD/F	3,40 ± 0,47	3,66 ± 0,12	4,61 ± 0,27	3,51 ± 0,22
Non-orto PCB	2,42 ± 0,17	2,45 ± 0,05	3,04 ± 0,13	2,59 ± 0,14
Mono-orto PCB	0,42 ± 0,05	0,26 ± 0,02	0,63 ± 0,06	0,53 ± 0,05
dl-PCB	2,85 ± 0,21	2,71 ± 0,06	3,67 ± 0,18	3,12 ± 0,19
Summa	6,24 ± 0,68	6,37 ± 0,18	8,28 ± 0,42	6,63 ± 0,40

Keskmete toksilisuse andmete alusel (joonis 2 ja 3) sõltus nii PCDD/F kui ka PCDD/F ja dl-PCB summaarne sisaldus lipiidide ja eelkõige kuivaine sisaldusest proovides. Mida kõrgem oli lipiidide ja kuivaine sisaldus, seda kõrgem oli ka toksikantide kontsentratsioon. Jõesilmude röstimisel suurenes oluliselt kuivaine sisaldus, vähenes seega vee sisaldus proovides, millega kaasnes lipiidide, aga ka dioksiinide ning PCB kontsentratsiooni suurenemine. Konservides olid röstitud jõesilmud marinaadis, mis teatud määral „lahjendas“ ohtlike ainete sisaldust. Sellele vaatamata oli dioksiinide ja PCB kontsentratsioon ka konservides kõrgem kui looduslikes jõesilmudes.



Joonis 2. PCDD/F keskmine sisaldus (pg TEQ/g märgkaalu kohta) ja keskmine kuivkaal ning lipiidide sisaldus (protsentides) Soome ja Liivi lahe jõesilmudes, röstitud jõesilmudes ning silmu konservides.



Joonis 3. PCDD/F ja dl-PCB keskmine sisaldus (pg TEQ/g märgkaalu kohta) ja keskmine kuivkaal ning lipiidide sisaldus (protsentides) Soome ja Liivi lahe jõesilmudes, röstitud jõesilmudes ning silmu konservides.

4.3. PCB sisaldus

PCB puhul ületas kõigi analüüsitud isomeeride sisaldus määramispiiri. Ligikaudu poole PCB ühendeist, 47 kuni 54%, moodustasid ind-PCB, eeskätt CB-153 ja CB-138 (tabel 2). Dl-PCB ühendid moodustasid 15 kuni 20% PCB ühendeist, kusjuures domineeris CB-118. Sisalduse alusel märgkaalu kohta oli nii dl-PCB, ind-PCB kui ka PCB summa kõrgeim röstitud jõesilmudes ning madalaim Liivi lahe jõesilmudes (tabel 2). Kehtestatud piirnormati väärtus ind-PCB puhul on 75 ng/g märgkaalu kohta (2011/1259/EÜ). Kõigis meie proovides oli ind-PCB sisaldus oluliselt madalam sellest piirväärtusest.

Tabel 2. PCB keskmine (avg±SE; ng/g märgkaalu kohta) sisaldus aasta 2015 silmu proovides

	Soome lahe silmud	Liivi lahe silmud	Praetud/röstitud silmud	Silmu konservid
Proovide arv, n	3	3	5	5
dl-PCB	14,2±1,5	8,8±0,5	21,2 ± 2,1	17,8 ± 1,6
ind-PCB	37,0±1,4	30,9±1,2	52,5 ± 4,1	42,5 ± 2,9
PCB summa	76,2±5,1	57,1±2,5	110,2 ± 9,6	90,2 ± 6,7

5. Järeldused ja soovitused

Dioksiinide ja PCB sisaldus jõesilmus ning sellest valmistatud toodetes oli reeglina kõrge. Kehtestatud PCDD/F piirnormati väärtusi ületasid nii looduslikud jõesilmud, eeskätt Narvas, kui ka töödeldud, eriti just röstitud jõesilmud. PCDD/F ja dl-PCB summaarse sisalduse piirväärtusi ületasid aga just töödeldud, eeskätt röstitud jõesilmud. Kõigis jõesilmu proovides

oli ind-PCB sisaldus madalam kehtestatud piirnormi väärtusest. Kui looduslikes jõesilmudes oli dioksiinide ja PCB sisaldus teatud juhtudel ikkagi allpool piirnormi, siis toodetes – röstitud jõesilmudes ning silmu konservides – oli nende ainete sisaldus praktiliselt alati üle lubatud piirnormi väärtuse - PCDD/F puhul 3,5 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g märgkaalu kohta ja PCDD/F ning dl-PCB summaarse sisalduse puhul 6,5 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g märgkaalu kohta.

Kirjanduses toodud näited ohtlike ainete sisalduse vähenemise kohta toidu töötlemisel, praadimisel, keetmisel, röstimisel jne, on eelkõige seotud lipiidide sisalduse ja seega ka lipofiilsete saasteainete kontsentratsiooni vähenemisega. Kuna meie uuringus jõesilmu röstimisel vähenes vee sisaldus proovides ja sellega kaasnes lipiidide sisalduse kasv, siis suurenes ka dioksiinide ning PCB kontsentratsioon. Konservides olid röstitud jõesilmud marinaadis, mis teatud määral „lahjendas“ ohtlike ainete sisaldust. Sellele vaatamata oli dioksiinide ja PCB kontsentratsioon ka konservides kõrgem kui looduslikes jõesilmudes.

Kokkuvõttes tuleb tõdeda, et meie eeldus dioksiinide ja PCB kontsentratsiooni vähenemise kohta jõesilmudes röstimisel ja konserveerimisel ei leidnud kinnitust. Kuna kalu ja veeorganisme, kelle dioksiinide sisaldus ületab kehtestatud piirnormi väärtuse, ei tohi turustada, siis tuleks lõpetada jõesilmu püük ja tarbimine Eestis. Selle vältimiseks on kaks võimalust. Esiteks võiks Eesti taotleda jõesilmu puhul samu erisusi kehtivate piirnormide osas nagu on Rootsil ja Soomel. Teiseks võimaluseks oleks taotleda jõesilmule samasuguseid kõgemaid piirnorme nagu on kehtestatud angerjale. Eelnevalt on muidugi vaja andmeid jõesilmu tarbimise kohta Eestis ning tuleb läbi viia vastav riskihindamine.

Kasutatud kirjandus

2001/466/EÜ Komisjoni määrus, 8. märts 2001, millega sätestatakse teatavate saasteainete piirnormid toiduainetes EMPs kohaldatav tekst.

2004/882/EÜ Euroopa Parlamendi ja nõukogu määrus, 29. aprill 2004, ametlike kontrollide kohta, mida tehakse sööda- ja toidualaste õigusnormide ning loomatervishoidu ja loomade heaolu käsitlevate eeskirjade täitmise kontrollimise tagamiseks.

2006/794/EÜ Euroopa Komisjoni soovitus, 16. november 2006, dioksiinide, dioksiinitaoliste polükloreeritud bifeniilide ja muude kui dioksiinitaoliste polükloreeritud bifeniilide taustanivoode seire kohta toiduainetes (teatavaks tehtud numbri K(2006) 5425 all).

2006/1881/EÜ Komisjoni määrus, 19. detsember 2006, millega sätestatakse teatavate saasteainete piirnormid toiduainetes.

2011/1259/EL Komisjoni määrus, 2. detsember 2011, millega muudetakse määrust (EÜ) nr 1881/2006 seoses dioksiinide, dioksiinitaoliste PCBde ja muude kui dioksiinitaoliste PCBde piirnormidega toiduainetes.

2012/252/EL Komisjoni määrus, 21. märts 2012, millega sätestatakse proovivõtu- ja analüüsimeetodid dioksiinide, dioksiinitaoliste PCBde ja mittedioksiinitaoliste PCBde sisalduse ametlikuks kontrollimiseks teatavates toiduainetes ning tunnistatakse kehtetuks määrus (EÜ) nr 1883/2006.

Assmuth, T. & Jalonen, P. 2005. Risks and management of dioxin-like compounds in Baltic Sea fish: An integrated assessment. *TemaNord*, 568, 1 – 376.

Cederberg, T.L., Timm-Heinrich, M., Sorensen, S. & Lund, K.H. 2010. Dioxins and PCB in salmon from the southern Baltic sea and reduction in levels during processing. *Organohalogen Compounds*, **72**, 1430-1433.

Costa, F.N., Graças, M., Korn, A., Brito, G.B., Ferlin, S. & Fostier, A.H. 2016. Preliminary results of mercury levels in raw and cooked seafood and their public health impact. *Food Chemistry*, **192**, 837–841.

Del Gobbo, L., Tittlemier, S., Diamond, M., Pepper, K., Tague, B., Yeudall, F. & Vanderlinden, L. 2008. Cooking decreases observed perfluorinated compound concentrations in fish. *J. Agric. Food Chem.* **56**: 7551–7559.

Domingo, J.L. 2010. Influence of Cooking Processes on the Concentrations of Toxic Metals and Various Organic Environmental Pollutants in Food: A Review of the Published Literature. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **51**, 29 - 37.

EC 2010. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Guidance Document No. 25 On chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

EFSA, 2010. Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. *EFSA Journal*, **8**, 1-35.

Hallikainen, A., R. Airaksinen, P. Rantakokko, J. Koponen, J. Mannio, P. J. Vuorinen, T. Jääskeläinen & H. Kiviranta, H. 2011. Environmental pollutants in Baltic sea fish and other domestic fish: PCDD/F, PCB, PBDE, PFC and OT compounds. *EVIRA Research reports* 2/2011, 1-101.

Hori, T., Nakagawa, R., Tobiishi, K., Iida, T., Tsutsumi, T., Sasaki, K. & Toyoda, M. 2005. Effects of cooking on concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related

compounds in fish and meat. *J. Agric. Food Chem.* 53: 8820–8828.

Karl, H. & Ruoff, U. 2008. Changes in concentrations of dioxins and dioxin-like PCBs during processing of fish. *Eur Food Res Technol*, 226: 1175 – 1181.

Perelló, G., Martı́-Cid, R., Castell, V., Llobet, J.M. & Domingo J.L. 2009. Influence of various cooking processes on the concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCDEs in foods. *J. Food Prot.* 21: 178–185.

Suominen, K., Hallikainen, A., Ruokajärvi, P., Airaksinen, R., Koponen, J., Rannikko, R. & Kiviranta, H. 2011. Occurance of PCDD/F, PCB, PBDE, PFAS, and Organotin Compounds in Fish meal, Fish oil and Fish feed. *Chemosphere*, 85, 300-306 (+ Supplementary data)

Witczak, A. & Ciereszko, W. 2006. Changes in total PCB content in selected fish products during hot- and cold smoking. *Acta Ichthyologica et piscatoria*, 36: 11 – 16.

Zabik, M.E. & Zabik, M.J. 1999. Polychlorinated biphenyls, polybrominated biphenyls, and dioxin reduction during processing/cooking food. *Adv. Exp. Med. Biol.* 459, 213–231.