

**Sari Palosaari**

## **METALLIEN ANALYSOIMINEN HIUKSISTA**

**Ympäristötekijöiden vertailu**

**Opinnäytetyö**  
**CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU**  
**Kemiantekniikan koulutus**  
**Huhtikuu 2022**



## TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Centria-ammattikorkeakoulu	Aika Huhtikuu 2022	Tekijä Sari Palosaari
Koulutus Kemiantekniikan koulutus		<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK
Työn nimi METALLIEN ANALYSOIMINEN HIUKSISTA. Ympäristötekijöiden vertailu		
Työn ohjaaja Jana Holm		Sivumäärä 23 + 3
<p>Tämän opinnäytetyön inspiraationa oli vuonna 1993 tehty pro gradu, jossa oli kerätty hiusnäytteitä mm. Kokkolan suurteollisuusalueella työskenteleviltä ihmisiltä. Näytteitä oli kerätty myös henkilöiltä, jotka eivät olleet metalliteollisuudessa. Hiusnäytteet oli käsitelty ja niistä oli mitattu kymmenen eri metallin pitoisuudet. Vuosien varrella on Suomen, kuten Kokkolankin, teollisuudessa tiukennettu teollisuuden päästöjä ympäristöön. Huomiota vuosien varrella on myös kiinnitetty työntekijöiden suojausvarustusten huolellisempaan käyttöön. Tässä opinnäytetyössä haluttiin tehdä samankaltainen näytteenkeruu- ja analysointiprosessi kuin vuonna 1993. Näin tuloksia voidaan vertailla keskenään. Tuloksista voidaan myös päätellä eri ympäristötekijöiden vaikutuksen näkyminen metallikertymiin ihmisen hiuksissa.</p> <p>Opinnäytetyössä kerättiin hiusnäytteitä ihmisiltä, jotka työskentelevät metallityössä, ja ihmisiltä, jotka eivät työskentele metallityössä. Näytteet käsiteltiin välttämättä metallikontaminaatioita ja niistä analysoitiin seitsemän eri metallia. Analysoitavat metallit olivat koboltti, nikkeli, rauta, sinkki, lyijy, kupari ja kadmium. Analysointilaitteena käytettiin induktiivisesti kytkettyä plasma-massaspektrometriä (ICP-MS). Tulokset laskettiin ja kaavioitiin kerättyjen alkutietojen mukaan. Työssä vertaillaan ympäristötekijöiden (ikä, sukupuoli, metallityö) vaikutusta metallipitoisuuksien näkymiseen hiusnäytteessä.</p> <p>Opinnäytetyön tuloksia ja aikaisempia vastaavanlaisia tutkimuksia verratessa huomattiin ympäristötekijöiden suora vaikutus metallipitoisuuksien näkymiseen hiusnäytteissä. Vertaillen keskenään vuoden 1993 ja 2021 tutkimusta nähdään, että hiusten metallipitoisuus on kaikkien mitattujen metallien osalta keskimäärin pienemmät vuonna 2021 kuin vuonna 1993.</p>		

Asiasanat hius, ikä kadmium, koboltti, kupari, lyijy, metalli, metallityö, nikkeli, rauta, sinkki, ympäristötekijä
---

**ABSTRACT**

Centria University of Applied Sciences	Date April 2020	Author Sari Palosaari
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis ANALYSING METALS FROM HAIR SAMPLES. Comparing the environmental impact		
Centria supervisor Jana Holm	Pages 23 + 3	
<p>The inspiration for this thesis came from master's thesis completed in the year 1993. Human hair samples were collected from people who were working in metal industry in Kokkola industrial area. Some samples of hair were collected also from people who were not involved in metal industry work. Hair samples were prepared for analyzing and ten different metals were analyzed. Years have brought stricter restrictions industry emissions in Finland, including Kokkola. Also, metal industry workers are more aware of using protective instruments when working. In this thesis hair samples were collected in year 2021, and analyzing process was conducted in a similar way as in 1993, so results of these two works could be compared. From the results some environmental impact could be concluded.</p> <p>In this thesis hair samples were collected from humans working in metal industry and from humans not working in metal industry. Samples were prepared for analyzing avoiding metal contamination. Seven different metals were analyzed. Those metals are cobalt, nickel, iron, zinc, lead, copper, and cadmium. The analyzing instrument was the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Results were calculated and graphics were compiled based on the data and the information gathered from the sample givers. In this thesis the comparison was conducted by the environmental impact: age, gender, and work environment, and how these can be seen in hair samples.</p> <p>By the results gained in this thesis, and other work done before by others, a direct environmental impact in the metal content in the human hair samples can be perceived. Comparing results between 1993 and 2021, can be seen that, on average, all measured metals had lower concentrations in 2021 than in 1993.</p>		

<p><b>Key words</b> age, cadmium, cobalt, copper, environmental impact, hair, iron, lead, metal, metalwork, nickel, zinc</p>
--

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**SISÄLLYS**

<b>1 JOHDANTO</b> .....	1
<b>2 METALLIT IHMISEN YMPÄRISTÖSSÄ JA ELIMISTÖSSÄ</b> .....	3
<b>3 HIUSTEN KASVU JA RAKENNE</b> .....	4
<b>4 INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA-MASSASPEKTROMETRI, ICP-MS</b> .....	6
<b>5 KYSELYLOMAKKEEN SUUNNITTELU</b> .....	8
<b>6 HIUSNÄYTTEIDEN KERÄYS, SÄILYTYS JA ESIKÄSITTELY</b> .....	9
<b>7 NÄYTTEIDEN ANTAJIEN JAKAUMA SUKUPUOLEN, TYÖN JA IÄN SUHTEEN</b> .....	11
<b>8 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU</b> .....	12
<b>8.1 Kadmium</b> .....	13
<b>8.2 Koboltti</b> .....	13
<b>8.3 Nikkeli</b> .....	13
<b>8.4 Kupari</b> .....	14
<b>8.5 Lyijy</b> .....	16
<b>8.6 Rauta</b> .....	16
<b>8.7 Sinkki</b> .....	17
<b>8.8 Tulosten vertailua</b> .....	18
<b>9 YHTEENVETO</b> .....	21
<b>LÄHTEET</b> .....	22
<b>LIITTEET</b>	
<b>KAAVIOT</b>	
KAAVIO 1. Näytteiden antajien ikäjakauma .....	11
KAAVIO 2. Kuparin lasketut pitoisuudet näytteissä ppm.....	14
KAAVIO 3. Kuparipitoisuus näytteissä iän suhteen. ....	15
KAAVIO 4. Raudan lasketut pitoisuudet näytteissä ppm.....	16
KAAVIO 5. Sinkin lasketut pitoisuudet näytteissä. ....	17
KAAVIO 6. Sinkkipitoisuus näytteissä iän mukaan.....	18
<b>KUVAT</b>	
KUVA 1. Hiuksen osat .....	4
KUVA 2. Hiuksen kolme kasvuvaihetta .....	5
KUVA 3. Hiuksen ihonpäällisen osan poikkileikkauskuva.....	5
KUVA 4. Fassel-soihtu .....	6
KUVA 5. ICP-MS laite.....	7
<b>TAULUKOT</b>	
TAULUKKO 1. Alkuaineiden lajittelua niiden tarpeellisuuden mukaan eliöille.....	3
TAULUKKO 2. Laboratoriovesien laatuluokitukset.....	9
TAULUKKO 3. Määrittämissrajat ICP-MS.....	12

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyöhön saatiin inspiraatio vuonna 1993 Åbo Akatemiassa, analyttisestä kemiasta tehdystä pro gradu -työstä. Pro gradu on nimeltään Undersökning av tungmetall exponeringen i Karleby med hjälp av håranalys ja sen oli tehnyt Jana Holm. Pro gradussa oli kerätty 96 eri hiusnäytettä ja mitattu näistä kymmenen erin metallin pitoisuuksia: lyijy, rauta, kadmium, koboltti, kupari, elohopea, nikkeli, sinkki, alumiini ja mangaani. Työssä on käytetty kolmea eri analysointimenetelmää: grafiittiuuniabsorptiospektrometriaa (GF-AAS), tasavirtaplasmaemissiospektrometriaa (DCP-AES) ja kylmähöyrytekniikkaa atomiabsorptiospektrometriassa (CV-AAS). Alumiini ja mangaani olivat määrittämissä alarajalla kyseisessä työssä (Holm 1993).

Opinnäytetyötä tehdessäni rajasin analysoitavat metallit seitsemään, kun 1993 tehdyssä Holmin (1993) Pro gradussa niitä oli kymmenen. Elohopean analysoinnin jätin pois sen erilaisen analysointimenetelmävaatimuksen vuoksi, sillä elohopea on parasta tulosten oikeellisuuden kannalta analysoida kylmähöyrytekniikalla yhdistettynä atomispektrometriin tai emissiospektrometriin. Pois analysoitavista metalleista jäivät myös alumiini ja mangaani, sillä nämä metallit saattavat helposti oksidoidua ja vaativat siksi muista poikkeavia menetelmiä koko analysointiprosessia ajatellen.

Hiukset kasvavat keskimäärin yhtä nopeasti, vaikkakin tämä on yksilöllistä ja poikkeuksiakin on (Robbins 2012). Siksi hiusanalysoinneissa tutkimustulokset ovatkin vain suuntaa antavia, ja ne ovat arvio hiusten kasvun ajalta.

Näytteet kerättiin Kokkolan alueelta syksyn 2021 aikana. Kokkolan seudulla on ollut metallienjalostustoimintaa jo useamman vuosikymmenen ajan. Kokkolan rakennettiin kobolttitehdas vuonna 1967 ja vuonna 1969 sinkkitehdas. Nykyään Kokkola Industrial Park eli KIP:n alue on Pohjois-Euroopan suurin epäorgaanisen kemianteollisuuden ekosysteemi. Alueella on 14 tuotantolaitosta, joissa tuotetaan mm. sinkkiä, kobolttituotteita, rikkihappoa, hienokemikaaleja, rautayhdisteitä ja kalsiumkloridia. (Kokkola Industrial Park 2022.) Näytteitä kerättiin sekä KIP:n alueella työskenteleviltä henkilöiltä että henkilöiltä, jotka eivät siellä työskentele. Kyselyssä otettiin myös huomioon työskentely muun metallityön parissa.

Mielenkiintoista on nähdä, onko Holmin (1993) tutkimuksessa samankaltaisia tuloksia kuin vuonna 2021 kerätyissä näytteissä, sillä molemmissa tutkimuksissa on näytteiden antajina henkilöitä, jotka

asuivat tai työskentelivät samalla alueella. Työturvallisuus ja prosessit ovat kehittyneet vuosien aikana, pyrkimyksenä suojella ihmisiä ja ympäristöä prosessin mahdollisilta haittavaikutuksilta mm. ympäristönsuojelulain (527/2014) avulla ja työturvallisuuskorttikoulutuksilla (Alertum Oy 2022), jonka suorittamista hyväksytysti vaaditaan usein teollisuuden alalla työskenteleviltä.

Metallien analysointia hiuksista on tehty jonkin verran. Menetelmiä ei ole kuitenkaan vielä standardisoitu. Pienten metallipitoisuuksien tutkimustöitä tehdessä on erittäin tärkeää, että työmenetelmät on suunniteltu tarkasti, jottei esimerkiksi metallikontaminaatioita pääse tapahtumaan. Näytteet päätettiin käsitellä samantapaisesti kuin vuonna 1993 tehdyssä Holmin tutkimuksessa.

## 2 METALLIT IHMISEN YMPÄRISTÖSSÄ JA ELIMISTÖSSÄ

Ihmisen elämä on täynnä erilaisia metalleja, ja elimistö tarvitsee monia metalleja toimiakseen oikein. Metalleja ihminen saa elimistöönsä useita eri reittejä pitkin omasta elinympäristöstään: ruoan, juoman, ilman ja ihon kautta. Metallit poistuvat elimistöstä eri tahtiin riippuen metallista. Osa metalleista on todettu olevan jopa haitallisia ihmisille tiettyinä pitoisuuksina (Nag, O'Rourke & Cummins 2021).

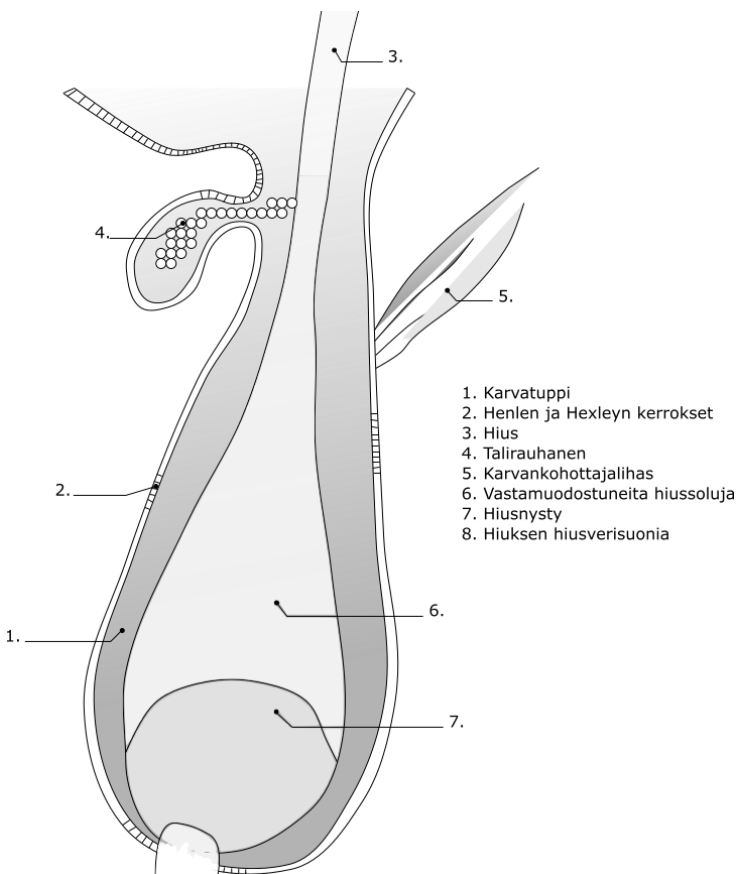
Taulukossa 1 on lajiteltu alkuaineita niiden tarpeellisuuden mukaan eliöille. Välttämättömiä alkuaineita ovat happi O, hiili C, vety H, typpi N, fosfori P, natrium Na, Kalium K, magnesium Mg, kloori Cl, kalsium Ca ja rikki S. Hivenaineita ovat jodi I, rauta Fe, kupari Cu, sinkki Zn, mangaani Mn, koboltti Co ja molybdeeni Mo. Hivenaineiksi luokitellaan alkuaineet, jotka ovat tarpeellisia elimistön oikean toimimisen kannalta. Tarpeettomia alkuaineita ovat alumiini Al, strontium Sr, barium Ba ja tina Sn. Nämä luokitellaan tarpeettomiksi sen vuoksi, että elimistö voi käyttää näitä metalleja joissakin toiminnossa, mutta niiden tilalla elimistö voi hyvin käyttää toisia alkuaineita. Myrkyllisiksi pieninäkin pitoisuuksina elimistölle on luokiteltu arseeni As, kadmium Cd, lyijy Pb ja elohopea Hg, sillä nämä metallit häiritsevät elimistön normaalia toimintaa. (Nag ym. 2021.) Tämän lajittelun lisäksi on olemassa tutkimuksia, jotka todentavat, että osa alkuaineista on haitallisia tiettyinä pitoisuuksina vaikkei niitä olisikaan lueteltu myrkyllisiksi. Alumiinin on esimerkiksi todettu häiritsevän geneettistä informaatiota ihmisen elimistössä (Poguea & Lukiw 2016).

TAULUKKO 1. Alkuaineiden lajittelua niiden tarpeellisuuden mukaan eliöille (Nag ym. 2021).

Alkuaineiden lajittelu	Alkuaine
välttämätön	O, C, H, N, P, Na, K, Mg, Cl, Ca, S
hivenaine	I, Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo
tarpeeton	Al, Sr, Ba, Sn
myrkyllinen	As, Cd, Pb, Hg

### 3 HIUSTEN KASVU JA RAKENNE

Hiukset kasvavat yksilöllisesti, mutta ne kasvavat keskimäärin noin 1 cm kuukaudessa. Hiusten elävä osa on ihon alla, ja ihon päällä ovat kuolleet ja sarveistuneet solut, joita kutsutaan keratiiniksi. Kuvasta 1 voidaan nähdä yksittäisen hiuksen kasvuun liittyvät osat ihon alla. Hiukset (3) muodostuu karvatupen (1) sisällä, jota ympäröivät Henleyn ja Huxleyn kerrokset (2). Talirauhanen (4) ja karvankohottajalihas (5) ovat liittyneet tähän 3–5 mm pitkään karvatuppeen. Pohjaosaa tästä kutsutaan hiusnystyksi (7), johon verisuonet (8) ovat liittyneet ja jonka pinnalla ja hiusjuuressa vastamuodostuneita hiussoluja muodostuu (6). (Luoma & Oksman 2005, Robbins 2012.) Hiuksilla on yksilöllinen kokonaiskasvupituus, ja on tieteellisesti todistettu, että ne kasvavat noin 100 cm pituuteen, mutta poikkeuksiakin on. Hiusten kasvuun vaikuttavat ihmisen ikä, fyysinen terveys, hormonit, elinympäristö, ravinto ja elintavat. (Robbins 2012.)



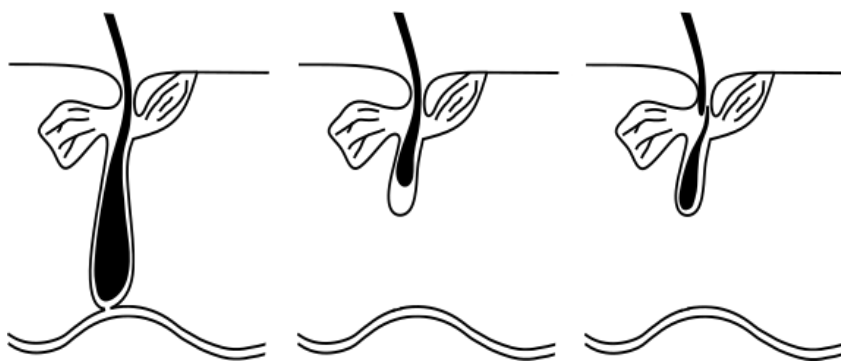
KUVA 1. Hiuksen osat (mukaiillen Luoma & Oksman 2005)

Hiukset kasvavat sykleissä, ja niillä on kolme eri kasvuvaihetta: anageeni, katageeni ja telogeeni. Kuvasta 2 voidaan nähdä nämä kasvuvaiheet. Anageeni kestää 2–6 vuotta, ja sinä aikana hiusten kasvu



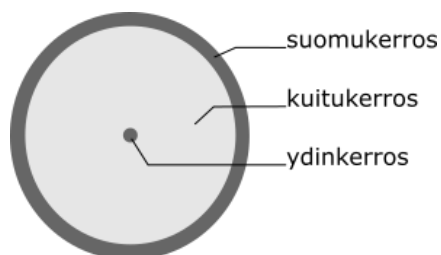
tapahtuu. Hiuksista on noin 85–90 % tässä vaiheessa. Katageeni on siirtymävaihe, joka kestää vain muutaman viikon, ja tänä aikana aineenvaihdunta hidastuu ja karvatuppi siirtyy lähemmäs ulkoista päänahkaa. Noin 1 % hiuksista on tässä vaiheessa. Telogeeni on lepovaihe, joka kestää yleensä 4–8 viikkoon. Hiuksista 10–15 % on tässä vaiheessa. Tähän vaiheeseen mennessä kasvu on pysähtynyt kokonaan ja näivettynyt karvatuppi on saavuttanut talirauhasen. Uuden kasvusyklin alkaessa uusi karvatuppi työntää vanhan pois. (Luoma & Oksman 2005, Robbins 2012, 3–11.)

Anageenivaihe      Katageenivaihe      Telogeenivaihe



KUVA 2. Hiuksen kolme kasvuvaihetta (mukaiillen Luoma & Oksman 2005)

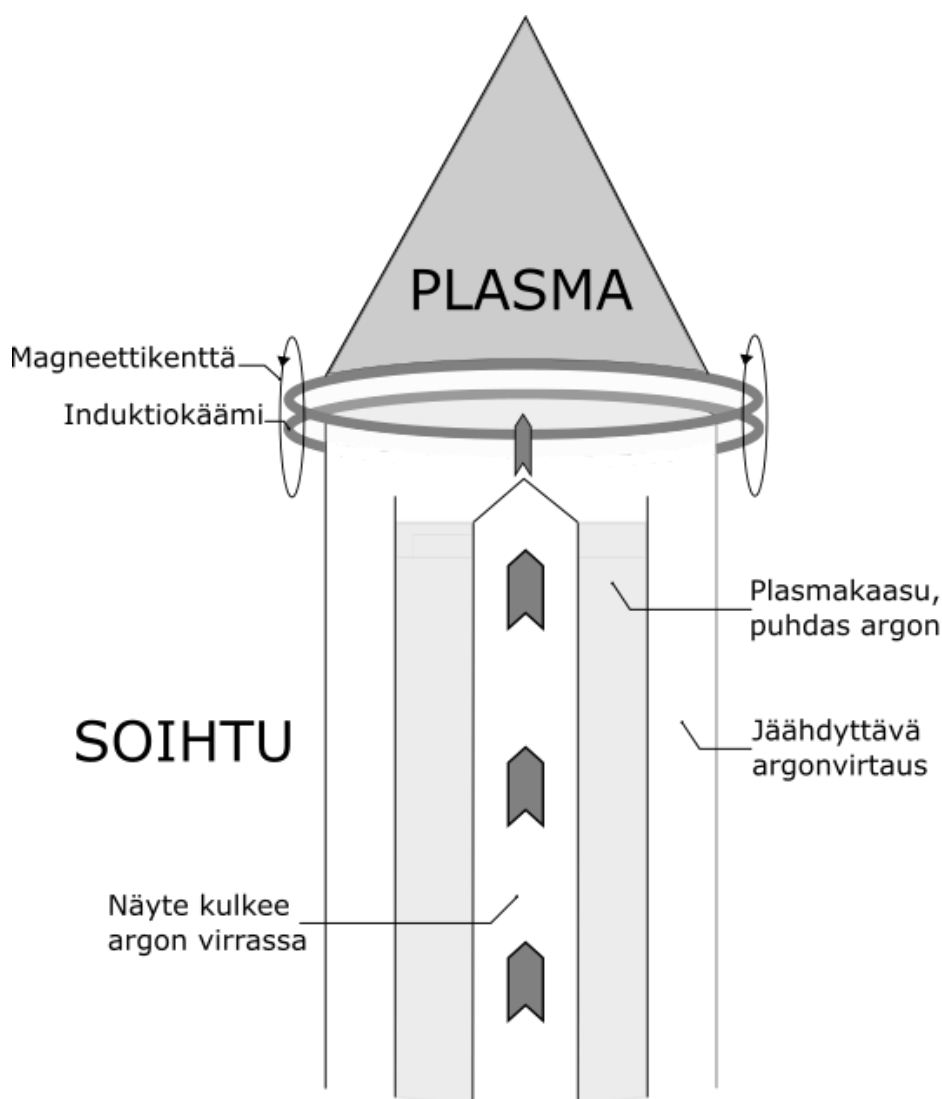
Hiukset eli ihonpäällinen osa koostuu proteiineista, rasvoista, vedestä, hivenaineista ja pigmenteistä. Hiukset koostuvat kolmesta eri kerroksesta (KUVA 3): suomukerroksesta, kuitukerroksesta ja ytimestä ja näitä yhdistävästä soluväliaineesta. Uloimpana on suomukerros, engl. cuticle, joka on muodostunut 6–10 kerroksesta lomittaisia suomumaisia soluja, ja se suojelee hiuksen seuraavia kerroksia. Seuraava osio hiuksesta on kuitukerros, engl. cortex, ja se käsittää 70–90 % hiuksesta. Kuitukerroksen alkusäikeet koostuvat kolmesta molekyyliketjusta, jotka koostuvat hiilestä, vedystä, hapesta ja typestä. Näitä yhdistävät poikittaiset rikkisillat. Ydinkerros, engl. medulla, on huokoinen, hiuksen keskellä oleva alue. (Luoma & Oksman 2005, Robbins 2012, 3–4, 42–43, 53, 105.)



KUVA 3. Hiuksen ihonpäällisen osan poikkileikkauskuva (mukaiillen Robbins 2012, 3)

#### 4 INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA-MASSASPEKTROMETRI, ICP-MS

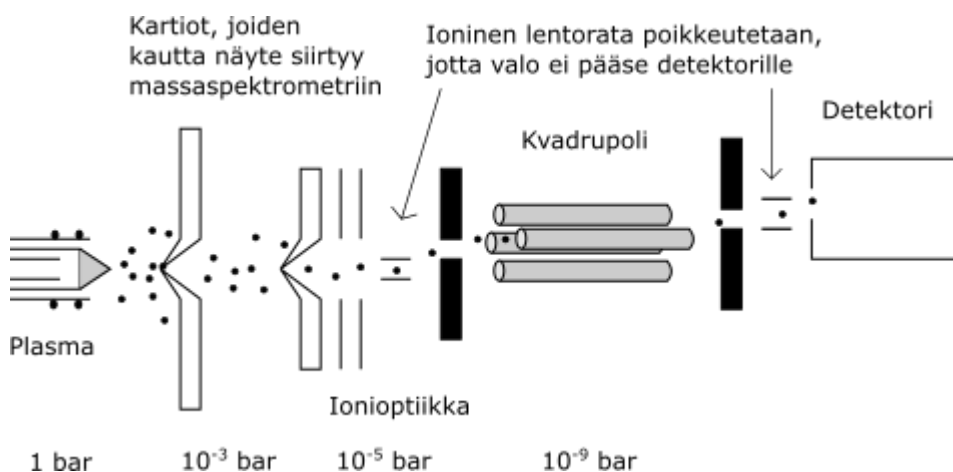
Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS) soveltuu useimpien alkuaineiden mittamiseen, ja sillä voidaan mitata useita alkuaineita samanaikaisesti. Yksi mittauskerta kestää muutamia minuutteja. ICP tulee englannin kielen sanoista inductively coupled plasma eli induktiivisesti kytketty plasma, joka saadaan radiotaajuuksisen magneettikentän avulla ns. fassel-soihdun sisälle. Tämä soihtu (KUVA 4) koostuu kolmesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta. Sisemmän putken sisällä kulkee argonkaasu kantajakaasuna sumutetun näytteen kanssa. Kahdessa uloimmassa putkessa kulkee puhdas argonkaasu, joista uloin on jäähdytystä varten. (Jaarinen & Niiranen 2008, 84–85.)



KUVA 4. Fassel-soihtu (mukaiillen Jaarinen & Niiranen 2008, 84)

MS:ssa eli massaspektrometrissa tutkittavat aineet ionisoidaan positiivisiksi ioneiksi ja siitä vieläkin pienemmiksi massafragmenteiksi. Laitte erottelee nämä massa-varaussuhteen,  $m/z$  mukaan. Ionit lennätetään kvadrupolisauvaston sisälle, jossa mahdollisimman pieni paine ja sauvojen tuottama värähtelevä sähkökenttä ohjaavat ionien kulkua. Ionit erottuvat viipyessään kvadrupolisauvaston sisällä, ja lentonopeus vaikuttaakin erottelun tarkkuuteen. Tästä johtuen yksi mittaus kestääkin useita minuutteja. Massaspektrometrin detektorit ovat hyvin herkäät, ja saadun signaaliin suuruus kertoo sen ionin määrän. (Jaarinen & Niiranen 2008, 84, 123–126.)

ICP-MS-laitteisto on yhdistelmälaite, joka koostuu induktiivisestä plasmasta ja massaspektrometrista. Laitteistossa (KUVA 5) on kuuma plasma, jossa näytteen alkuaineet ionisoituvat. Ionit kulkevat kahden eri jäähdetytyn kartion kautta, joiden välissä on alennettu paine ja sen jälkeen massaspektrometrin sisälle. Massaspektrometrin sisälle saadaan tyhjiö useasta eri kohdasta pumpaamalla. Laitteistossa on yleensä kvadrupolianalysointilaite, joka erottelee ionit niiden massa-varaussuhteen,  $m/z$ , mukaan. (Jaarinen & Niiranen 2008, 204.)



KUVA 5. ICP-MS-yhdistelmälaite (mukaiillen Jaarinen & Niiranen 2008, 204)

ICP-MS:lla on lineaarinen ja laaja alue. Näytteet liotetaan tavallisesti typpihappoon, ja ajettavan näytteen typpihappopitoisuus on 1–5 %, jolloin siitä ei ole häiriöitä mittauksessa. Näytteiden kiintoainepitoisuus saa olla korkeintaan 1 %. Tyypilliset määrittäysrajat ICP-MS-yhdistelmälaiteella ovat 0,1–0,01  $\mu\text{g/l}$ . (Jaarinen & Niiranen 2008, 204–206.)

## 5 KYSELYLOMAKKEEN SUUNNITTELU

Lähdettäessä suunnittelemaan tutkimustyötä varten kerättävää dataa, täytyy miettiä mitä tutkimustyöllä halutaan saada selville. Tässä työssä haluttiin nähdä metallien parissa työskentelevien ihmisten metallipitoisuuksien näkyminen ja niiden mahdollinen kertyminen hiusnäytteessä. Hiussolujen muodostus on yhteydessä ihmisen verenkiertoon (Robbins 2012), ja näin ollen hiuksien kasvaessa siihen jää pieni verenkuva. Siihen millaisiksi hiussolut muodostuvat vaikuttavat myös ihmisen hormonit (Robbins 2012), ja siksi kyselyssä kysyttiin sukupuoli.

Kyselyssä ja taustatietolomakkeessa (LIITE 1) kysyttiin näytteen antajan työskentely KIP-alueella vuosina ja kuukausina sekä se, minkä ajan sisällä työskentely on tapahtunut. Kyselyssä kysyttiin myös muussa metallityössä olosta. Tulosten laskemisen jälkeen voidaan tarkastella kuinka muussa metallityössä, KIP-alueella työskentelevä ja metallityössä työskentelemätön näytteenantajan hiusnäytteessä näkyvät eri metallipitoisuudet.

Asuinpaikkakunta kysyttiin, jotta saadaan varmistus siitä, että näytteenantaja asuu Kokkolan seudulla. Hiusten kemiallisesta käsittelystä piti olla näytteenottohetkellä kulunut enemmän kuin kaksi kuukautta, sillä kemialliset käsittelyt vaikuttavat hiusten koostumukseen. Tällä varmistuttiin, että hiusnäytteet ovat jokaisella näytteenantajalla luonnollisessa muodossa ja ovat sen mukaan yhtenevät, ja tulokset ovat tämän vuoksi keskenään vertailukelpoisia.

Näytteidenantajien ikä ja työskentelyolosuhteet anonymisoidaan tuloksia taulukoidessa niin, että se suojelee yksittäistä näytteenantajaa. Kyselyssä oli myös mahdollisuus antaa omat yhteystiedot, jotka vain opinnäytetyöntekijä näkee, ja säilyttää maksimissaan kuusi kuukautta opinnäytetyön arvioinnin jälkeen. Yhteystiedot pyydettiin vain, jos näytteenantaja oli halukas saamaan omat tuloksensa henkilökohtaisesti. Päiväys ja näytteenantajan allekirjoitus pyydettiin, millä varmistettiin, että näytteenantaja oli ymmärtänyt antaneensa vapaaehtoisesti näytteen tutkimustyötä varten.

## 6 HIUSNÄYTTEIDEN KERÄYS, SÄILYTYS JA ESIKÄSITTELY

Työtä varten kerättiin hiusnäytteet, minkä teki opinnäytetyöntekijä. Näyte otettiin ensisijaisesti pään takaosasta, ja toissijaisesti pään yläosasta keskeltä, jos takaa ei saanut tarpeeksi näytettä. Näytettä kerättiin 1,5–4 cm pituudelta noin 1 g verran. Tähän määrään päädyttiin, kun alkuun tehtiin esikäsittelykokeiluja hiuksilla. Esikäsittelyssä hiusta pestiin Holmin työn (1993) mukaan ensin 20 ml etanolilla ja sen jälkeen tislattulla vedellä. Centrian ammattikorkeakoulun laboratorion vedenpuhdistuslaitteisto koostuu esisuodattimesta, jossa on 1 µm kuitusuodatin ja aktiivihiili, käänteisosmoosilaitteistosta, toisesta aktiivihiilisuodattimesta ja sekaioninvaihtohartsipatruuna. Laitteistolla puhdistettu vesi luokitellaan II-tyypin laboratoriovedeksi (TAULUKKO 2). Laitteisto on muovinen, ja vesi otettiin muoviputkistoa pitkin. Joissakin esikäsittelykokeiluissa hiuksista hävisi jopa 40–50 % painosta. Laskettaessa, että pestyä näytettä tarvitaan yhteen käsittelyyn 200 mg ja siitä tehdään rinnakkaisnäyte samalla painolla, pestyä näytettä tarvitaan 400 mg. Kun otetaan huomioon, että siitä voi esikäsittelyn aikana hävitä jopa 50 %, haluttiin näytettä sen verran, että käsittely voidaan varmasti suorittaa yhdellä näytteenotokerralla.

TAULUKKO 2. Laboratoriovesien laatuluokitukset (Sirén, Perämäki & Laiho, 2009).

Ominaisuus	Tyyppi I	Tyyppi II	Tyyppi III
Max. sähkönjohtavuus/ $\mu\text{S cm}^{-1}$ (25°C)	0,056	1,0	0,25
Min. resist/ $\text{M}\Omega\text{cm}$ (25°C)	18,0	1,0	4,0
Max TOC/ $\mu\text{g l}^{-1}$	50	50	200
Max $\text{Na}^+$ / $\mu\text{g l}^{-1}$	1	5	10
Max $\text{Cl}^-$ / $\mu\text{g l}^{-1}$	1	5	10
Max $\Sigma\text{SiO}_2$ / $\mu\text{g l}^{-1}$	3	3	500

Hiusnäyte leikattiin ruostumattomasta teräksestä tehdyllä, polymeeri- ja kromipinnoitetulla partaterällä irti päästä, ja lyhennettiin määrämittaan, max 4 cm:iin, samalla tai samanlaisella puhtaalla terällä, lasitetulla keraamisella alustalla. Jokaista näytettä varten otettiin uusi terä paketista. Hiukset laitettiin välittömästi uuteen muoviseen minigrip-pussiin, ja suljettiin sekä merkittiin koodilla, joka oli yhtenevä näytteenantajan taustatietolomakkeen (LIITE 1) kanssa. Kaakelialusta pestiin huolellisesti vedettömällä etanolilla jokaisen näytteen käsittelyn välissä.

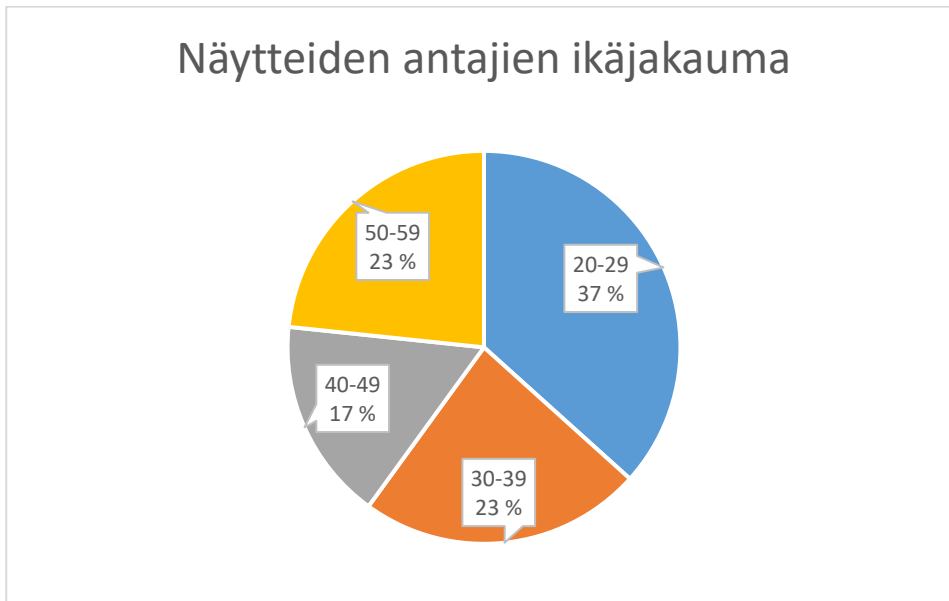
Työssä käytettiin puhtaita muovisia työvälineitä mahdollisuuksien mukaan. Kaikki käytettävä lasitavara puhdistettiin happoliuoksella, jossa käytettiin 5 m-% typpihappoliuosta ja puhdasta vettä. Astioiden puhdistus tapahtui liuottamalla astioita yön yli edellä mainitussa liuoksessa.

Kerätty hiusnäyte, noin 1,0 g, pätkittiin pinnoitetulla terällä noin 0,3–0,6 cm pituisiin pätkiin lasitetun kaakelin päällä. Lyhennetty näyte pestiin 20 ml korkealuokkaisella vedettömällä etanolilla, Anora industrialin Etax Aa (Anora Industrial 2022). Pesu tapahtui erlenmeyerkolvissa, 10 min:n ajan, koko aika sekoittaen nopeudella 90 rpm, ja tämän jälkeen pesuliuos kaadettiin pois. Sama toistettiin 20 ml:lla puhdasta vettä, 10 min:n ajan koko aika sekoittaen, sekoitusnopeuden ollessa 90 rpm. Näytteen pesun jälkeen näyte suodatettiin karkean suodatinpaperin läpi ja kuivattiin lämpökaapissa noin 80 °C:ssa yön yli.

Pestyä ja kuivattua näytettä punnittiin tarkasti 200 mg ja se laitettiin 50 ml:n erlenmeyerkolviin, johon lisättiin 3 ml väkevää typpihappoa automaattipipetillä. Hiusten reagoidessa typpihapon kanssa muodostuu typennitraatteja. Seosta lämmitettiin hiekkapedissä noin 150 °C:ssa, kunnes typennitraatteja ei enää muodostunut, ja näyte oli kokonaan liuennut typpihappoon. Tähän kului aikaa noin 1 h. Liuennut näyte siirrettiin 50 ml:n mittapulloon, ja täytettiin puhtaalla vedellä merkkiin asti. Näyte suodatettiin suodatinpaperilla, ja siirrettiin omaan merkittyyn lasiseen säilytyspulloon. Näyteitä säilytettiin jääkaapissa. Näytteet suodatettiin 0,45 µm:n PTFE (polytetrafluorieteeni eli teflon) -ruiskusuodattimella ICP-MS:ä varten, ja laimennettiin 1:10. ICP-MS-analyysiosuus laboratoriotyöstä tehtiin Centrian TKI-tutkimuslaboratoriossa.

## 7 NÄYTTEIDEN ANTAJIEN JAKAUMA SUKUPUOLEN, TYÖN JA IÄN SUHTEEN

Näytteiden antajien jakaumalla sukupuolen, työn ja iän suhteen voi olla merkitystä mittausten tulosten kannalta. Robbinsonin (2012) mukaan sukupuoli vaikuttaa hormonien kautta eri metallien kertymiseen ihmisen hiuksiin. Näytteiden antajia oli 30 henkilöä, joista 17 miestä, 57 % ja 13 naista, 43 %, tämän jakauman voi nähdä kaaviosta 1.



KAAVIO 1. Näytteiden antajien ikäjakauma.

Eri-ikäisiltä ihmisiltä saatiin näytteitä, ja ikäjakauma kattaakin koko aikuisiän työskentelyajan. 20–29-vuotiaita oli suurin joukko 11 henkilöä (37 %), 30–39-vuotiaita 7 (23 %), 40–49-vuotiaita 5 (17 %) ja 50–59-vuotiaita 7 (23 %). Kyselyn (LITE 1) avulla tiedusteltiin työskentelyajasta KIP:n alueella ja muun metallityön parissa. Näytteiden antajista 40 % ei ollut työskennellyt KIP:n eikä muun metallityön parissa, 47 % oli KIP-alueella työskennelleitä, 7 % sekä KIP-alueella että muussa metallityössä ja 7 % vain muussa metallityössä. Jonkin metallityön parissa oli työskennellyt yhteensä 18 näytteenantajista, joka on 60 % näytteiden antajista.

## 8 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Tuloksia laskettaessa ICP-MS-mittausarvot kerrottiin laimennuksella eli 10. Niiden alkuaineiden pitoisuus, joiden mittausarvo ei ylittänyt laitteen määritysrajaa, on laskettu kaavalla: määritysraja x laimennos ja tulos on merkitty symbolilla <. Niitä alkuaineita, joita ei havaittu mittauksessa on merkitty n.d., joka tulee englannin kielestä not detected. Määritysrajat (TAULUKKO 3) olivat kadmiumille 0,05 ppb, koboltille 0,2 ppb, lyijylle 0,5 ppb, nikkelille ja sinkille 1 ppb, kuparille 2 ppb ja raudalle 10 ppb. Nollanäyte, jossa reagenssit olivat käyneet saman näytteenkäsittelyprosessin kuin näytteet, antoi ICP-MS-mittauksessa alle määritysrajan kadmiumille, koboltille, kuparille, raudalle ja lyijylle. Nikkelille saatiin 0,048 ppm ja sinkille 0,025 ppm. Nikkelin pitoisuus nollanäytteessä vaikuttaisi olevan jokin kontaminaatio, sillä jos reagensseissa olisi nikkeliä nollanäytteen verran, se näkyisi jokaisessa näytteessä, mitä se ei tehnyt. Sinkkipitoisuus nollanäytteessä on pieni ja sen vaikutus lasketuissa tuloksissa olisi noin 10 ppm.

TAULUKKO 3. Määritysrajat ICP-MS.

Metalli	Määritysraja
Cd	0,05 ppb
Co	0,2 ppb
Pb	0,5 ppb
Ni;Zn	1 ppb
Cu	2 ppb
Fe	10 ppb

ICP-MS-mittauksista saadut tutkimustulokset laskettiin kaavan (1) mukaan, jossa kyseisen hiusnäytteen metallipitoisuus on laskettu ppm:

$$C_M = \frac{V \cdot C}{m} \cdot 10^6 \quad (1)$$

jossa

$C_M$  = metallien konsentraatio näytteessä, ppm

$V$  = näyteliuksen tilavuus, l

$C$  = metalli-ionien konsentraatio näyteliuksessa, ppm

$m$  = hiusten massa, mg



Tästä esimerkkinä on E6N:n tulos sinkin pitoisuudesta:

$$\frac{0,05 \text{ l} \cdot 0,529 \text{ ppm}}{202,4 \text{ mg}} \cdot 10^6 = 131 \text{ ppm}$$

Mitatut ja lasketut tulokset ovat taulukossa (LIITE 2). Jokainen näyte on koodattu. Koodissa ensimmäinen kirjain on M, kun näytteenantaja on työskennellyt metalliteollisuudessa joko KIP:n alueella tai muualla, ja E, kun näytteenantaja ei ole työskennellyt metalliteollisuudessa. Toinen osa koodia on juokseva numero molemmissa sarjoissa 1–18 ja 1–12. Kolmas osa koodia on sukupuolen mukaan miehellä M ja naisella N.

Näytteiden antajat, jotka ovat työskennelleet KIP:n alueella yli viisi vuotta sitten on jätetty pois KIP:n alueen luvuista, sillä hiuksen kasvukausi on vuoden aikana noin 12 cm ja näytteen maksimipituus oli 4 cm.

### 8.1 Kadmium

Yhdeksästä eri näytteestä mitattu kadmiumpitoisuus oli yli määräysrajan. Jokainen näistä oli kuitenkin aivan määräysrajalla, ja näytteen kadmiumpitoisuuksiksi laskettiin keskiarvoiksi 0,12 ppm ja yhdelle saatiin 0,14 ppm. Sukupuolijakaumassa ei ole nähtävissä eroa. 67 % ei ole työskennellyt KIP:n alueella laisinkaan. 44 % ei ollut työskennellyt metalliteollisuuden parissa laisinkaan. 78 % oli 40–59-vuotiaita.

### 8.2 Koboltti

Kobolttipitoisuus oli yli määräysrajan kolmessa näytteessä ja muut olivat määräysrajan alapuolella. Tuloksiksi saatiin 9,48; 1,95 ja 1,35 ppm. Jokainen näistä oli työskennellyt jonkin metallityön parissa, mutta vain lyhyen aikaa ja kaikki olivat 20–39-vuotiaita miehiä. 83 %:lla metallityössä työskenteleviltä, niin KIP-alueella kuin muussakin metallityössä olleilla, kobolttia ei löytynyt lainkaan hiusnäytteestä.

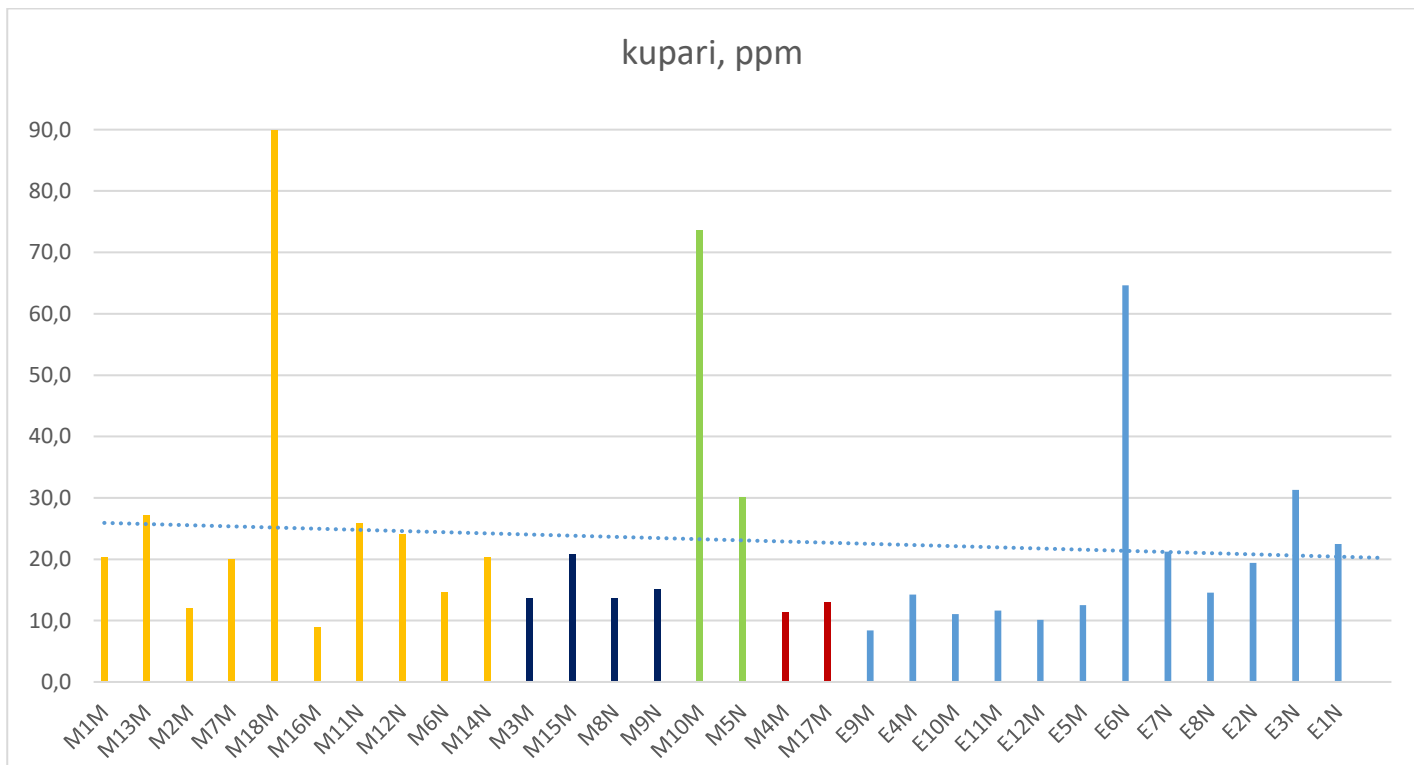
### 8.3 Nikkeli

90 %:lla näytteistä mitatuista tuloksista nikkelpitoisuus oli alle määräysrajan tai sitä ei havaittu lainkaan (27 %). Kolmesta näytteestä lasketut nikkelpitoisuudet olivat 6,08; 64,48 ja 24,29 ppm. Jokainen

näistä oli työskennellyt jonkin metallityön parissa lyhyen aikaa. Kolmen näytteenantajan sukupuoli jakautuu kahteen mieheen ja yhteen naiseen. Ikäjakauma on 20–39.

## 8.4 Kupari

Kupari saatiin mitattua kaikista näytteistä ja alin laskettu arvo oli 8,4 ppm, ja ylin oli 89,8 ppm. Keskiarvoksi saatiin 23,2 ppm. Laskettu kuparipitoisuus näytteissä jakautuu sukupuolen mukaan niin, että naisilla näyttää olevan hieman korkeampi keskiarvo 24,4 ppm ja miehillä hieman matalampi 22,2 ppm.

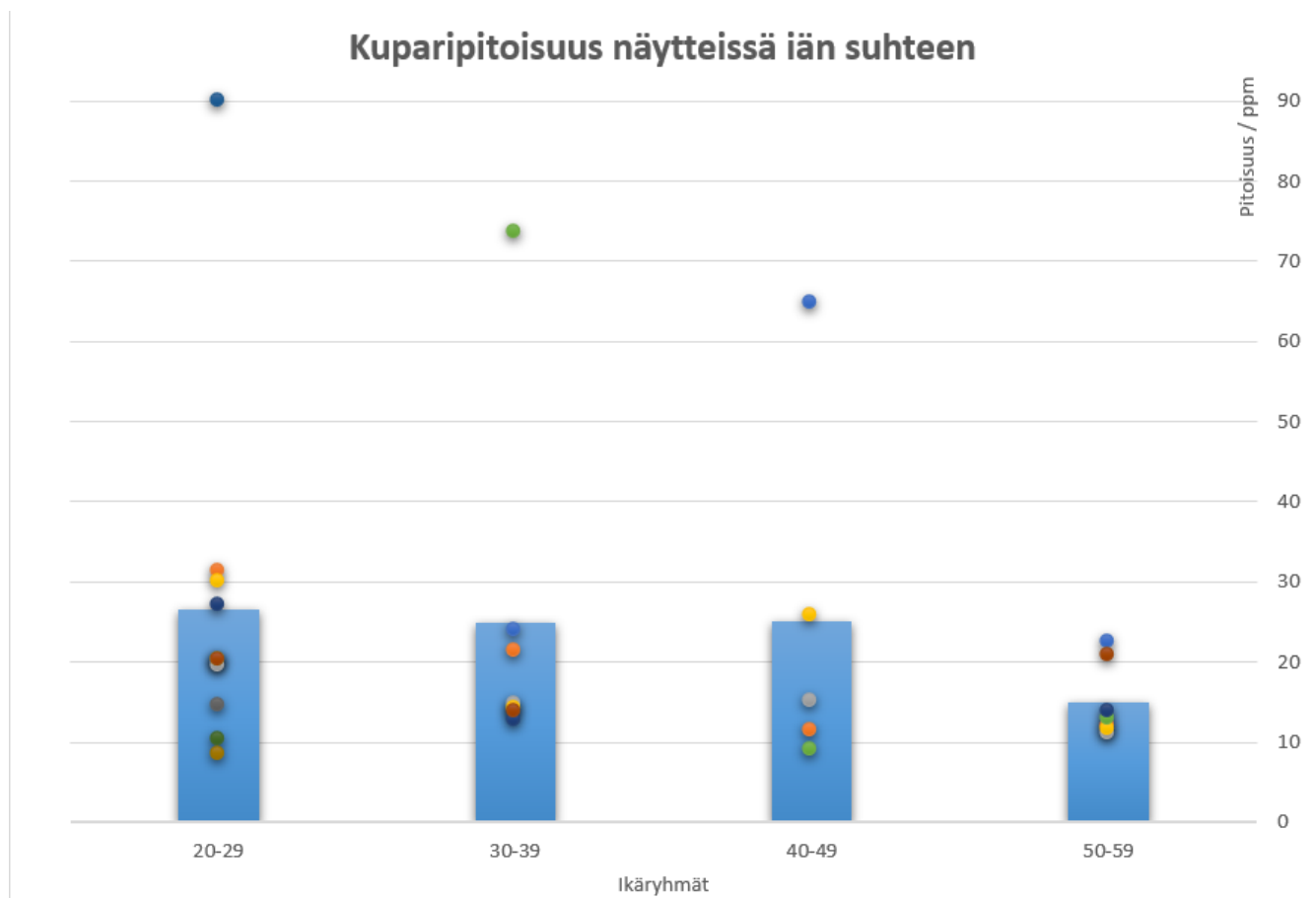


KAAVIO 2. Kuparin lasketut pitoisuudet (ppm) näytteissä.

Kaaviossa 2 on esitetty, aikaisemmin mainittujen kooditusten mukaiset, lasketut tulokset. Kaaviosta 2 voidaan nähdä myös värikooditus työolosuhteiden jakauman mukaan niin, että oranssi on KIP:n alueella alle 5 vuotta työskennelleiltä, sininen on metallityössä työskentelemättömiltä, tumman sininen on KIP:n alueella yli 5 vuotta työskennelleiltä, punainen on vain muussa metallityössä työskennelleiltä ja vihreä ilmaisee sekä KIP:n alueella alle 5 vuotta työskennelleiltä että muussa metallityössä työskennelleiltä. Siitä nähdään, että pitkään metallialalla ja muussa metallityössä työskennelleillä sekä metallityössä työskentelemättömillä näyttää olevan kuparipitoisuus keskimäärin hieman matalampi kuin KIP-alueella alle viisi vuotta työskennelleillä. Eniten kuparia näyttää kuitenkin olevan lyhyen aikaa KIP-

alueella että muussa metallityössä työskennelleillä (vihreä väri KAAVIOSSA 2). Hiusnäytteiden metallipitoisuuksissa, yksittäiset, keskiarvosta poikkeavat lukemat kertovat yksilötason ympäristövaikutuksista.

Tarkastellessa kuparipitoisuutta iän suhteen kaaviossa 3, ei nähdä erityistä kaavaa, jota kuparipitoisuus näytteessä noudattaisi. Kaaviossa on pylväinä ikäryhmien keskiarvot ja yksittäiset pisteet ovat yksittäisiä arvoja. Poikkeuksia lukuun ottamatta, kuparipitoisuus näytteissä jakaantuu tasaisesti iän mukaan.



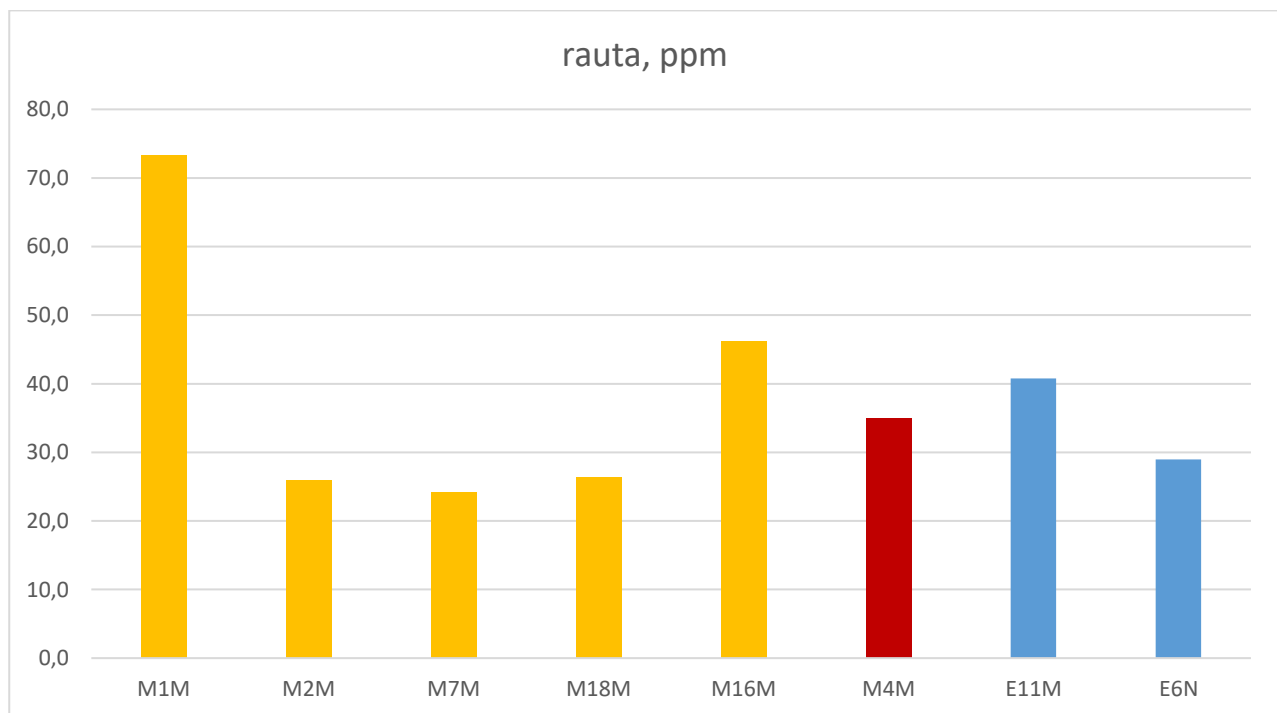
KAAVIO 3. Kuparipitoisuus näytteissä iän suhteen.

## 8.5 Lyijy

Lyijyn määrittämissrajat 0,0005 ppm:n alle jäi 97 % näytteistä. Vain yhden näytteen toinen rinnakkaisnäytteistä antoi juuri määrittämissrajan yläpuolelta arvon ja toinen rinnakkaisnäytteistä oli määrittämissrajan alapuolella.

## 8.6 Rauta

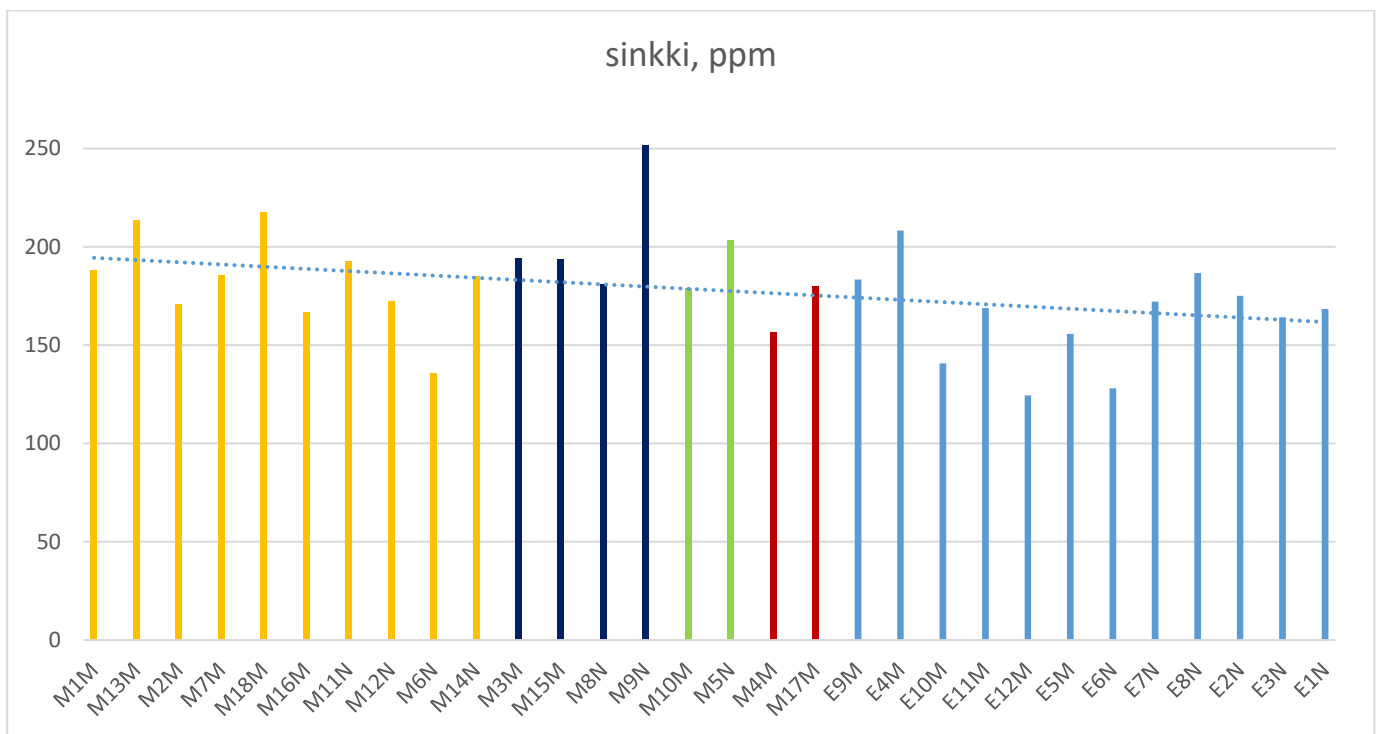
Näytteistä saatiin rauta määritettyä ja laskettua 27 %:sta. Tulokset näkyvät kaaviossa 4. Kaaviossa on käytetty aikaisemmin mainittuja värikoodeja. Pienin pitoisuus on 24,1 ppm ja suurin 73,4 ppm. Keskiarvoksi saatiin 37,6 ppm. Sukupuolijakauma on selvä rautaa mitattaessa, sillä 88 % saaduista tuloksista oli miehiä. 75 % oli metalliteollisuuden parissa työskenteleviltä ja näistä 83 % KIP:n alueella työskennelleiltä. Ikäjakauma ikäryhmittäin on seuraavanlainen: 3 ryhmästä 20–29-vuotiaat; 3 ryhmästä 40–49-vuotiaat ja 2 ryhmästä 50–59-vuotiaat.



KAAVIO 4. Raudan lasketut pitoisuudet (ppm) näytteissä.

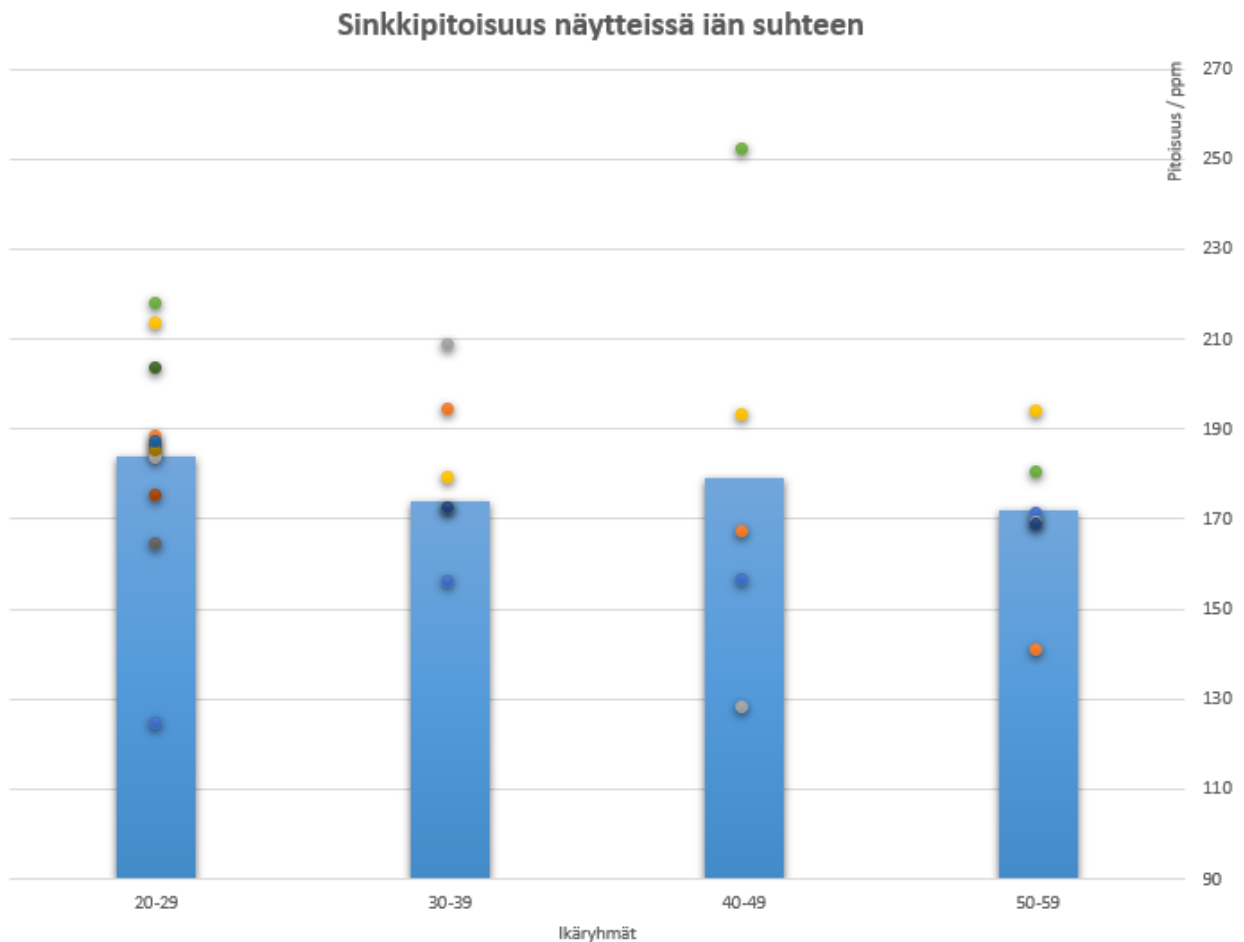
## 8.7 Sinkki

Sinkille saatiin jokaisesta näytteestä mitattua ja laskettua metallipitoisuus näytteessä, ja ne ovat nähtävissä kaaviossa 5, jossa on käytetty samaa värikooditusta kuin aikaisemmin. Keskiarvoksi saatiin 178 ppm, minimiksi 124 ppm ja maksimiksi 252 ppm. Verratessa sukupuolijakauman mukaan sinkkipitoisuuksia keskiarvo molemmilla ryhmillä on 178 ppm, miehillä minimi on 124 ppm ja naisilla 128 ppm ja maksimi on miehillä 217 ppm ja naisilla 252 ppm.



KAAVIO 5. Sinkin lasketut pitoisuudet (ppm) näytteissä.

Tarkasteltaessa metallityössä työskentelevien ja työskentelemättömien sinkkipitoisuuksia näytteissä nähdään, että keskiarvo on hieman matalampi metallityössä työskentelemättömillä, 165 ppm ja metallityössä työskentelevillä se on 185 ppm. Muussa metallityössä ja kauan metallityössä työskentelevillä oli sinkkipitoisuus korkeampi näytteessä kuin metallityössä työskentelemättömillä. Ikäryhmiä tarkasteltaessa (KAAVIO 6) keskiarvon ylä- ja alapuolelle sinkkipitoisuus jakautuu tasaisesti, ainoa eroavaisuus nähdään 20–29-vuotiaiden ikäryhmässä, josta 72 % näytteiden sinkkipitoisuuksista oli yli keskiarvon. Kaaviossa on pylväinä ikäryhmien keskiarvot ja yksittäiset pisteet ovat yksittäisiä arvoja.



KAAVIO 6. Sinkkipitoisuus näytteissä iän mukaan.

### 8.8 Tulosten vertailua

Rinnakkaisnäytteistä laskettuja tuloksia (LIITE 2) verratessa keskenään nähdään, etteivät ne poikkea merkittävästi toisistaan, joten voidaan olettaa, ettei näytteiden käsittelyssä ole tullut satunnaista virhettä. Tarkasteltaessa tuloksia nähdään, että elimistölle myrkyllisiä metalleja kadmiumia ja lyijyä oli vain muutamassa näytteessä yli määritysrajan tai määritysrajalla. Metalleja, jotka ovat haitallisia suurina pitoisuuksina elimistössä koboltti ja nikkeli oli myös vain kolmessa molemmissa metalleissa ja nämäkin jakautuivat niin, etteivät ne olleet kolme samaa näytteenantajaa. Kuitenkin näistä jokainen oli ollut josakin metallityössä, vaikkakin vain lyhyen aikaa.

Verratessa keskenään naisten ja miesten välisiä näytteitä nähdään, että rautapitoisuus on suurempi miehillä kuin naisilla, kun verrataan sekä metalliteollisuudessa työskenteleviä että metallityössä työskentelemättömiä. Naisilla on, vaikkakin vain hieman, suurempi kuparipitoisuus kuin miehillä, verrataan sitten

metallityössä tai metallityössä työskentelemättömiä keskenään. Sinkin suhteen sukupuolijakauma oli tasainen. Ikäjakaumaa tarkasteltaessa ei huomata erityistä jakaumaa eri metalleilla.

KIP:n alueella työskennelleiden metallipitoisuus ei poikkea huomattavasti sinkin ja kuparin suhteen alueella työskentelemättömissä tai muussa metallityössä työskentelemättömissä, vaikkakin sinkkipitoisuus on hieman korkeampi kauan KIP:n alueella työskennelleillä, ja muussa metallityössä olleilla verrattuna metallityössä työskentelemättömiin. Tämä viittaa henkilökohtaisten ympäristötekijöiden vaikutukseen sekä työssä että sen ulkopuolella.

Huomattava muutos vuoteen 1993 verrattuna on lyijyn näkyminen hiusnäytteissä. Vuonna 1993 jokainen näyte, pois lukien kaksi, on antanut lyijylle lasketun tuloksen, jonka keskiarvo on ollut 15 ppm, minimi on 0,6 ppm ja maksimi 26,9 ppm. Tämän opinnäytetyön tuloksissa vain yhden näytteen toinen rinnakkaisnäyte oli antanut arvon, joka oli yli määrittäysrajan. Tästä nähdään, että ympäristötekijät näkyvät hiusnäytteissä, sillä Suomessa käytettiin vielä vuoteen 1994 asti bensiinissä lyijyä (Kinnunen 2021), jonka jälkeen sitä ei ole saanut lisätä bensiiniin.

Kadmiumia tarkasteltaessa vuonna 1993 vain muutamaan poikkeusta ottamatta lukuun, hiusnäytteen kadmiumipitoisuus oli yli määrittäysrajan, kun vuonna 2021 se oli 30 %. Tarkasteltaessa pitoisuuksia hiusnäytteissä 2021 tulokset ovat selvästi alhaisemmat, sillä saadut tulokset olivat juuri määrittäysrajan yläpuolella ja vuoden 1993 keskiarvo on ollut 0,31 ppm, minimi oli 0,005 ppm ja maksimi 9,45 ppm. Kadmiumin osalta 44 % ei ollut työskennellyt lainkaan metalliteollisuuden parissa. Yksi vaihtoehto, josta kadmiumia voi päätyä ihmisen elimistöön on tupakansavu (Stumpi 2022), mutta kyselyssä ei kysytty näytteenantajilta tupakointikäyttäytymisestä, joten tästä ei voida tehdä johtopäätöstä. Voidaan todeta kuitenkin, että hiuksista tehdyistä metallianalyyseistä on löydetty enemmän kadmiumipitoisuuksia henkilöillä, jotka ovat polttaneet (Ameh & Mba 2017).

Koboltti on vuoden 1993 hiusnäytteissä ollut nähtävissä jokaisessa muussa ryhmässä paitsi Sokojan asuinalueen ja opiskelijaryhmässä keskiarvon on 0,24 ppm, minimi 0,02 ppm ja maksimi 1,12 ppm. Vuoden 2021 tutkimuksessa yli määrittäysrajan se oli vain 10 %:lla, joka on kolmessa näytteessä, jokainen näistä oli työskennellyt metallialalla, mutta alle viisi vuotta. Vuoden 2021 kobolttipitoisuudet näytteissä olivat suuremmat kuin vuoden 1993 niiden ollessa 1,35; 1,95 ja 9,48 ppm. Näitä tarkasteltaessa nähdään, että yleisesti ympäristöstä tulevan koboltin määrä on laskenut vuodesta 1993, mutta yksittäisten kobolttitulosten pitoisuudet ovat suuremmat. Tämä viittaa vahvasti henkilökohtaisiin työskentelyolosuhteisiin,

varsinkin kun otetaan huomioon, että työskentelyajanjakso metallityön parissa on ollut suhteellisen lyhyt.

Nikkelin osalta on myöskin nähtävissä samankaltaista trendiä kuin koboltin kohdalla. Yleisesti ympäristöstä tuleva nikkelin määrä on laskenut, sillä vuonna 1993 seitsemää poikkeusta lukuun ottamatta, jokaisesta hiusnäytteestä on saatu mitattua nikkelpitoisuus, kun vuonna 2021 se on saatu mitattua kolmesta. Keskiarvo vuonna 1993 on ollut 6,5 ppm, minimi on 0,1 ppm ja maksimi 48 ppm. Vuonna 2021 saadut kolme nikkelpitoisuutta olivat 6,08; 84,48 ja 24,29 ppm. Nikkelpitoisuudet ovat keskimäärin jakaantuneet vuonna 1993 ryhmissä tasaisesti niin suurten kuin pientenkin lukujen kannalta. Vuonna 2021 nikkelpitoisuudet mitattiin muun metallityön parissa tai metallityössä työskentelemättömiltä. Nikkeli on myös sellainen metalli, jota löytyy tupakansavusta (Stumppi 2022).

Raudan osalta aikaisemmin tehdyn pro gradu -työn ja tämän opinnäytetyön tuloksia vertaillen myös raudan pitoisuus on laskenut koko vertailuryhmässä. Vuoden 1993 tuloksissa jokaisen hiusnäytteen raudan pitoisuus oli yli määräysrajan, kun vuonna 2021 hiusnäytteissä se oli yli määräysrajan vain 20 %:lla. Kummassakin näissä on kuitenkin nähtävissä, että metallityön parissa työskennelleillä on suurempi raudan pitoisuus hiusnäytteissä.

Kuparipitoisuuksia tarkasteltaessa vuonna 1993 huomataan, että suurimmat kuparipitoisuudet ovat olleet Sokojan ja Kaustisen alueen hiusnäytteissä. Kun nämä alueet jätetään pois, niin saadaan keskiarvoksi 22,6 ppm, minimi on 4,5 ppm ja maksimi 100,8 ppm. Vuonna 2021 vastaavat luvut olivat 23,2 ppm, 8,4 ppm ja 89,8 ppm. Nähdään, ettei kuparipitoisuus ole erityisesti muuttunut vuosien aikana hiusnäytteissä Kokkolan keskustan alueella.

Sinkin osalta vuosien välillä ei ole tapahtunut merkittävää muutosta keskiarvoa tarkasteltaessa, sen ollessa 170 ppm vuonna 1993 ja 178 ppm vuonna 2021. Vuonna 1993 Kokkolan alueen ja silloisen Outokumpu Sinkki Oy:n alueella työskentelevillä on ollut keskimäärin matalampi sinkkipitoisuus hiusnäytteissä kuin kauempana asuvilla ja opiskelijaryhmällä.



## 9 YHTEENVETO

Vuonna 1993 tehty Holmin tutkimus on laajempi kuin tämä opinnäytetyö: siinä on ollut suurempi ryhmä näytteiden antajia, enemmän analysoitavia metalleja, ja hiusten väriä on myöskin tarkasteltu metallien näkymisessä hiusnäytteissä. Aikaisemmin tehdyssä Holmin työssä on ollut vertailussa 6 eri ryhmää: (1) silloinen Outokumpu Sinkki Oy, nykyään KIP:n aluetta; (2) Ykspihjalan asuinalue Kokkolassa, joka sijaitsee aivan teollisuusalueen kupeessa; (3) Kokkolan kaupungin asuinalue; (4) Sokojan asuinalue; (5) Kaustinen ja (6) opiskelijaryhmä, joka koostui muualla kuin Kokkolan alueella asuvista, esim. Vaasassa, Turkussa ja Helsingissä. Vertailuryhmissä (LIITE 3) on ensimmäinen numero edellisessä lauseessa kerrottu asuin/työalue ja sen jälkeen tuleva koodi on miehillä numero ja naisilla kirjain. (Holm 1993.) Tutkimukset vuonna 1993 ja 2021 on tehty samaa kaavaa noudattaen, joten tuloksia voidaan hyvin tarkastella keskenään. On hyvä kuitenkin huomioida, että tutkimukset on tehty erilaisilla laitteilla, joilla on hieman erilainen yhdisteiden hajotus ja atomien tunnistusmenetelmä (Jaarinen & Niiranen 2008).

Tarkasteltaessa vuonna 1993 ja 2021 tehtyjä tutkimustuloksia huomataan, että metallipitoisuudet ovat kauttaaltaan pienemmät vuonna 2021, lukuun ottamatta koboltin ja nikkelin yksittäisiä ylityksiä. Tämä viittaa ympäristötekijöiden metallipitoisuuksien pienempiin pitoisuuksiin. Tämä tukee teoriaa, että kokonaisvaltaisesti ilmassa olevien metallien pitoisuus on pienempi Kokkolan alueella ollut vuoden 2021 näytteiden keruu aikana kuin vuonna 1993 työtä varten kerättyjen näytteiden aikana. Kokkolan ilmalaa-duntarkkailun vuosiraportin mukaan hengitettävien hiukkasten (PM10) metalli pitoisuus Kokkolan mittauspisteillä on pienentynyt vuosien 1993 ja 2020 välillä kadmiumin, koboltin, sinkin ja nikkelin osalta, vaikkakin lyijyn pitoisuus on pysynyt likimain samana (Hirvijoki & Hautala 2021). Samaisen raportin mukaan metallipäästöt ilmaan ovat laskeneet Kokkolassa vuoden 1993 n. 52 tuhannesta kilosta per vuosi, vuoteen 2020 alle 10 tuhanteen kiloon per vuosi. Hirvijoki & Hautala 2021).

Ympäristötekijöiden vaikutus näkyy selvästi hiusnäytteissä, josta selvimpänä esimerkkinä on lyijypitoisuuksien muutos lyijyn käytön kieltämisen jälkeen autojen polttoaineissa, vaikkakin Hirvijoen ja Hautalan (2021) raportin mukaan lyijyn pitoisuus hengitettävissä hiukkasissa Ykspihlajan mittauspisteellä on pysynyt suunnilleen samana vuosien 1993 ja 2020 välillä. Yksittäiset suuret pitoisuudet hiusnäytteissä kertovat vahvasti yksilötason ympäristötekijöistä, kun keskimääräinen metallipitoisuus on pienempi. Hiusnäytteistä mitattu metallipitoisuus kertoo elimistön metallipitoisuudesta pidemmällä aikavälillä ja olisikin tutkimuksen arvoista seurata yhdessä veren, virtsan ja hiusnäytteen metallipitoisuuksia säännöllisesti ja pidemmällä aikavälillä saadaksemme kokonaisvaltaisamman kuvan elimistön metallipitoisuuksista.

## LÄHTEET

- Alertum Oy. 2022. *Työturvallisuuskortti*. Saatavissa: [https://www.alertum.fi/koulutukset/tyoturvalisuuskorttikoulutus/?utm\\_source=bing&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=Ty%C3%B6turva-kortti&utm\\_term=ty%C3%B6turvallisuuuskortti&utm\\_content=Ty%C3%B6turva](https://www.alertum.fi/koulutukset/tyoturvalisuuskorttikoulutus/?utm_source=bing&utm_medium=cpc&utm_campaign=Ty%C3%B6turva-kortti&utm_term=ty%C3%B6turvallisuuuskortti&utm_content=Ty%C3%B6turva) Viitattu: 7.4.2022.
- Anora Industrial. 2022. Saatavissa: <https://anoraindustrial.com/fi/etax/etax-aa> Viitattu 10.3.2022.
- Hirvijoki, T & Hautala, M. 2021. *Ilmanlaaduntarkkailun vuosiraportti 2020*. Kokkolan kaupunki: kaupunkiluvitus. Saatavissa: <https://www.kokkola.fi/tiedostot/ilmanlaaduntarkkailun-vuosiraportti-2019/> Viitattu: 7.4.2022.
- Holm, J. 1993. *Undersökning av tungmet-allexponeringen i Karleby med hjälp av håranalys*. Turku: Åbo Akademi. Pro gradu -tutkielma.
- Jaarinen, S & Niiranen, J. 2008. *Laboratorion analyysitekniikka*. 5–6 painos. Helsinki: Edita.
- Kinnunen, A. 2021. *Lähes sadan vuoden virhe: lyijyllisen bensiinin jakelu päättyi maailmassa*. Moottori 31.8.2021. Saatavissa: <https://moottori.fi/ajoneuvot/jutut/lahes-sadan-vuoden-virhe-lyijyllisen-bensiinin-jakelu-paattyi-maailmassa/> Viitattu 19.3.2022.
- Kokkola Industrial Park. 2022. *Kokkola Industrial Park – KIP*. Saatavissa: <https://kip.fi/> Viitattu 10.3.2022.
- Luoma, T & Oksman, M, 2005. *Hiukset. Leikkaaminen, kampaaminen ja kosmeettinen hoitaminen*. Helsinki: Werner Söderström Osakeyhtiö.
- Nag, R., O'Rourke, S. M. & Cummins, E. 2021. Risk factors and assessment strategies for the evaluation of human or environmental risk from metal(loid)s – A focus on Ireland. *Science of The Total Environment*, Volume 802, 1 January 2022. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149839> Viitattu 31.10.2021.
- Ameh, P.O. & Mba, O.O. 2017. *Analysis of some trace metals in human hair using atomic absorption spectrophotometry for forensic applications*. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*. Volume 1, Issue 1, 2017.(36–41) Saatavissa: <https://www.alliedacademies.org/articles/analysis-of-some-trace-metals-in-human-hair-using-atomic-absorption-spectrophotometry-for-forensic-applications-8749.html> . Viitattu: 7.4.2022.
- Pogaea, A I & Lukiw, W J. 2016. *Aluminum, the genetic apparatus of the human CNS and Alzheimer's disease (AD)*. *Morphologie*, Volume 100, Issue 329, June 2016. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.morpho.2016.01.001> Viitattu 31.10.2021.
- Robbins, C.R. 2012. *Chemical and physical behavior of human hair*. Berlin: Springer.
- Sirén, H., Perämäki, P. & Laiho, J. 2009. *Esikäsittelyn käsikirja. Ohjeita vesi-, ympäristö- ja teollisuusprosessitekniikan sekä lääketieteellisuuden laboratorioille*. Helsinki: Kemian kustannus.

Stumppi.fi. 2022. *Mitä tupakansavu sisältää?* Helsinki: Hengitysliitto ry. Saatavissa: <https://stumppi.fi/tutkittua-tietoa/tupakansavun-ja-nikotiinin-sisallot/mita-tupakansavu-sisaltaa/> Viitattu: 7.4.2022.

Ympäristönsuojelulaki. 527/2014. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2014/20140527#Pdm45237815770224> Viitattu: 7.4.2022.

**Osallistuminen tieteelliseen tutkimukseen**

Tämä näyte kerätään tieteellistä tutkimusta varten, jossa hiuksista analysoidaan eri metalleja. Näytteen kerää tutkimustyön tekijä Sari Palosaari. Tutkimustyötä varten kerätään tietoa tällä lomakkeella, ja tätä dataa säilytetään 6 kk opinnäytetyön arvioinnin jälkeen, jonka jälkeen ne tuhoataan. Tutkimustyön tulokset ovat julkiset, mutta kerätyt tiedot anonymisoidaan ennen tulosten julkistamista yksityishenkilöiden suojaamisen vuoksi (Esim. Ikä haarukoidaan 18-28 tai vastaavasti.). Opinnäytetyön tietojen keräämisessä, käsittelyssä ja tallentamisessa noudatetaan Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (679/2016, yleinen tietosuoja-asetus) ja tietosuojalain (1050/2018) vaatimuksia.

1. Mies  
Nainen

2. Ikä vuosina

3. Asuinpaikkakunta

4. Työskentelyaika KIP:n (Kokkola Industrial Park) alueella eli monta vuotta / kuukautta olet yhteensä työskennellyt KIP:n alueella:

5. Työskentelyajanjakso vuosina/kuukausina eli minkä ajan sisällä olet työskennellyt KIP:n alueella:

6. Oletko työskennellyt jossain toisessa metallienkäsittely työssä? Jos olet, niin kuinka kauan ja millaisella ajanjaksolla sekä millaista työtä?

7. Onko hiuksiasi käsitelty kemiallisesti (värjätty tai permanentattu tms.) viimeisen kahden kuukauden aikana?

Olen selvillä tämän tutkimustyön tarkoituksesta ja olen suostunut näytteenottoon. Olen antanut näytteen vapaaehtoisesti ja ymmärrän, että tulokset tulevat olemaan julkisia. Ymmärrän myös, ettei nimeäni tai yhteistietojani julkaista mihinkään ja niihin on pääsy vain analysointityön tekijällä. Ymmärrän myös, että voin missä vaiheessa tahansa peruttaa suostumukseni ilmoittamalla siitä työntekijälle. Nimeni ja yhteistietoni luovutan vain siinä tapauksessa, että tahdon saada tiedon oman näytteeni tuloksista.

8. Jos haluat saada antamasi näytteen tulokset, niin miten haluat niistä sinulle ilmoitettavan:

Sähköposti

Tekstiviesti

Nimi

Allekirjoitus ja päiväys

## Lasketut tulokset ICP-MS mittauksista.

koodi	kadmium	ka	ko-boltti	ka	kupari	ka	nikkeli	ka	lyijy	ka	rauta	ka	sinkki	ka	su-ku-puoli	Työskentely metalliteollisuudessa
	<		<		20,5		n.d.		<		<		193			
M1	<		<		20,0	20,2	24,29	24,29	<		73,4	73,4	184	188	M	KIP < 5 v
	<		<		22,2		n.d.		<		<		168			
E1	0,12		<		22,7	22,5	<		<		<		169	168	N	Ei
	<	0,12	<		11,9		<		<		25,3		176			
M2	<		<		12,0	11,9	<		<		26,5	25,9	166	171	M	KIP < 5 v
	<		<		13,9		n.d.		<		<		195			
M3	<		<		13,4	13,6	n.d.		<		<		193	194	M	KIP > 5 v
	0,12	0,12	<		11,2		<		<		31,0		161			
M4	0,12		<		11,4	11,3	<		<		38,9	34,9	152	156	M	Muu metalli
	<		<		14,8		<		<		<		196			
E2	<		<		24,0	19,4	<		<		<		154	175	N	Ei
	<		<		36,4		2,75		<		<		199			
M5	0,12		<		23,7	30,0	9,42	6,08	<		<		208	203	N	KIP < 5 v + muu
	0,12	0,12	<		14,4		<		<		<		137			
M6	<		<		14,8	14,6	<		<		<		134	136	N	KIP < 5 v
	<		<		20,7		<		<		24,1		189			
M7	<		<		19,4	20,0	<		<		<	24,1	182	186	M	KIP < 5 v
	<		<		13,8		<		<		<		176			
M8	<		<		13,4	13,6	<		<		<		185	181	N	KIP > 5 v
	0,12	0,12	<		30,0		n.d.		<		<		167			
E3	<		<		32,7	31,3	n.d.		<		<		162	164	N	Ei
	<		<		14,5		<		<		<		254			
M9	<		<		15,5	15,0	<		<		<		249	252	N	KIP > 5 v
	<		<		13,6		<		<		<		203			
E4	<		<		15,0	14,3	<		<		<		214	208	M	Ei
	0,12	0,12	8,68		68,2		98,51		<		<		180			
M10	<		10,27	9,48	78,8	73,5	70,44	84,48	<		<		178	179	M	KIP < 5 v + muu
	0,12	0,12	<		12,1		n.d.		<		<		152			
E5	<		<		12,9	12,5	n.d.		<		<		159	156	M	Ei
	<		<		23,4		<		1,48		<		189			
M11	<		<		28,2	25,8	n.d.		<	1,48	<		196	193	N	KIP < 5 v
	<		<		22,7		<		<		<		177			
M12	<		<		25,3	24,0	<		<		<		168	172	N	KIP < 5v
	<		<		65,5		<		<		25,7		131			
E6	0,12		<		63,8	64,6	<		<		32,2	29,0	126	128	N	Ei
	0,15	0,14	<		20,9		<		<		<		168			
E7	<		<		21,6	21,2	<		<		<		177	172	N	Ei
	<		1,95		27,0		<		<		<		214			
M13	<		1,95	1,95	27,2	27,1	<		<		<		213	213	M	KIP < 5 v

## Lasketut tulokset ICP-MS mittauksista.

koodi	kadmium	ka	ko-boltti	ka	kupari	ka	nikkeli	ka	lyijy	ka	rauta	ka	sinkki	ka	su-ku-puoli	Työskentelymetalliteollisuudessa
	<		<		20,6		n.d.		<		<		185			
M14	<		<		19,9	20,2	n.d.		<		<		184	185	N	KIP < 5 v
	<		<		15,2		n.d.		<		<		186			
E8	<		<		13,9	14,6	n.d.		<		<		187	187	N	Ei
	<		<		8,1		n.d.		<		<		183			
E9	<		<		8,7	8,4	n.d.		<		<		184	183	M	Ei
	<		<		21,0		n.d.		<		<		195			
M15	<		<		20,5	20,8	n.d.		<		<		193	194	M	KIP > 5 v
	<		<		8,8		n.d.		<		46,6		162			
M16	<		<		8,9	8,8	n.d.		<		45,7	46,1	171	167	M	KIP < 5 v
	<		<		11,4		<		<		<		137			
E10	0,12		<		10,7	11,0	<		<		<		145	141	M	Ei
	0,12	0,12	<		11,4		<		<		39,3		175			
E11	0,12		<		11,9	11,7	<		<		42,3	40,8	163	169	M	Ei
	0,12	0,12	<		12,7		<		<		<		174			
M17	0,12		<		13,2	13,0	<		<		<		186	180	M	Muu metalli
	<		1,47		86,5		<		<		<		217			
M18	<		1,22	1,35	93,2	89,8	<		<		26,4	26,4	218	217	M	KIP < 5 v
	<		<		10,1		<		<		<		117			
E12	<		<		10,2	10,1	n.d.		<		<		132	124	M	Ei
	kadmium		ko-boltti		kupari		nikkeli		lyijy		rauta		sinkki			

Holmin 1993 taulukoidut tulokset (Holm 1993).

Tabell 5. Bestämning av bly i hårprov

Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm)

1:1 3,3	1:A 10,8	2:1 25,1	2:A 13,8
1:2 20,2	1:B 5,2	2:2 9,0	2:B 21,1
1:3 2,5	1:C 12,0	2:3 10,8	2:C 25,2
1:4 12,4	1:D 11,5	2:4 10,9	2:D 19,6
1:5 16,0	1:E 11,2	2:5 7,1	2:E 23,5
1:6 0,6	1:F 16,6	2:6 6,4	2:F 21,2
1:7 3,0	1:G 10,3	2:7 24,3	2:G 10,6
1:8 6,5	1:H 16,9	2:8 12,7	2:H 22,6

3:1 17,1	3:A 26,7	4:1 13,8	4:A 12,2
3:2 8,8	3:B 19,4	4:2 23,8	4:B 9,8
3:3 26,9	3:C 19,2	4:3 24,4	4:C 9,7
3:4 18,0	3:D 18,5	4:4 13,7	4:D 16,0
3:5 18,7	3:E 22,5	4:5 17,4	4:E 19,0
3:6 20,4	3:F 15,1	4:6 18,8	4:F 13,8
3:7 22,8	3:G 22,0	4:7 16,5	4:G 10,6
3:8 12,1	3:H 18,9	4:8 10,8	4:H 8,16

5:1 12,8	5:A 19,5	6:1 11,8	6:A 11,7
5:2 19,7	5:B 15,2	6:2 20,6	6:B 15,4
5:3 11,6	5:C	6:3 13,2	6:C 10,4
5:4 12,8	5:D 14,7	6:4 17,7	6:D 7,4
5:5 14,6	5:E 19,3	6:5 15,5	6:E 10,5
5:6 14,9	5:F 12,2	6:6 14,3	6:F 11,2
5:7 14,1	5:G	6:7 9,9	6:G 8,5
5:8 9,9	5:H 10,6	6:8 14,5	6:H 15,7

Holmin 1993 taulukoidut tulokset (Holm 1993).

Tabell 6. Bestämning av järn i hårprov

Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm)

1:1 116,2	1:A 29,7	2:1 22,5	2:A 20,4
1:2 38,6	1:B 19,8	2:2 41,1	2:B 16,4
1:3 26,5	1:C 29,1	2:3 13,8	2:C 16,9
1:4 29,4	1:D 24,3	2:4 13,0	2:D 26,5
1:5 94,0	1:E 24,4	2:5 19,1	2:E 14,0
1:6 210,6	1:F 20,0	2:6 35,9	2:F 21,9
1:7 28,0	1:G 22,0	2:7 13,9	2:G 21,2
1:8 20,5	1:H 24,3	2:8 20,4	2:H 29,9

3:1 9,3	3:A 41,4	4:1 14,4	4:A 17,9
3:2 12,7	3:B 18,2	4:2 25,1	4:B 7,8
3:3 38,6	3:C 17,0	4:3 15,5	4:C 49,7
3:4 18,1	3:D 6,0	4:4 18,2	4:D 115,8
3:5 28,7	3:E 25,1	4:5 5,8	4:E 63,8
3:6 21,1	3:F 4,9	4:6 13,7	4:F 43,0
3:7 35,1	3:G 8,2	4:7 9,5	4:G 44,5
3:8 39,4	3:H 1,3	4:8 22,3	4:H 22,0

5:1 42,5	5:A 55,5	6:1 21,6	6:A 25,8
5:2 33,5	5:B 11,2	6:2 19,7	6:B 15,1
5:3 47,5	5:C 16,4	6:3 15,1	6:C 22,5
5:4 25,8	5:D 286,9	6:4 20,9	6:D 22,5
5:5 20,8	5:E 112,8	6:5 18,8	6:E 24,5
5:6 22,4	5:F 52,8	6:6 22,1	6:F 17,9
5:7 35,2	5:G 43,9	6:7 21,3	6:G 16,2
5:8 11,2	5:H 29,3	6:8 23,1	6:H 26,8



Holmin 1993 taulukoidut tulokset (Holm 1993).

Tabell 7. Bestämning av kadmium i hårprov

Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm)

1:1 0,055	1:A 0,062	2:1 0,535	2:A 0,082
1:2 0,202	1:B 0,062	2:2 0,535	2:B 0,055
1:3 0,062	1:C 0,227	2:3 0,072	2:C 0,132
1:4 0,112	1:D 0,062	2:4 0,162	2:D 0,112
1:5 0,062	1:E 0,072	2:5 0,172	2:E 9,452
1:6 0,082	1:F 0,055	2:6 0,085	2:F 0,032
1:7 0,065	1:G 0,102	2:7 1,482	2:G 0,047
1:8 0,052	1:H 0,055	2:8 0,115	2:H 0,195

3:1 0,045	3:A 0,392	4:1 0,072	4:A 0,062
3:2 0,017	3:B 0,017	4:2 0,092	4:B 0,017
3:3 0,732	3:C 0,167	4:3 0,085	4:C 0,007
3:4 0,015	3:D 0,012	4:4 0,172	4:D 0,032
3:5 0,017	3:E 0,057	4:5 < D.L.	4:E 0,052
3:6 0,035	3:F 8,2	4:6 0,042	4:F 0,012
3:7 0,602	3:G 0,012	4:7 0,067	4:G 0,032
3:8 0,012	3:H 0,032	4:8 0,072	4:H < D.L.

5:1 0,012	5:A 0,305	6:1 0,082	6:A 0,112
5:2 0,052	5:B 0,442	6:2 0,075	6:B 0,012
5:3 0,005	5:C 0,045	6:3 0,017	6:C 0,032
5:4 0,082	5:D 0,237	6:4 <D.L.	6:D 0,007
5:5 0,005	5:E 0,022	6:5 0,022	6:E 0,122
5:6 0,015	5:F 0,307	6:6 0,032	6:F 0,017
5:7 <D.L.	5:G 0,075	6:7 <D.L.	6:G 0,117
5:8 0,022	5:H 0,077	6:8 <D.L.	6:H 0,052

Holmin 1993 taulukoidut tulokset (Holm 1993).

Tabell 8. Bestämning av kobolt i hårprov

Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm)

1:1 0,17	1:A 0,12	2:1 0,17	2:A 0,25
1:2 0,12	1:B 0,12	2:2 0,17	2:B 0,15
1:3 0,22	1:C 0,12	2:3 0,12	2:C 0,25
1:4 0,15	1:D 0,15	2:4 0,22	2:D 0,17
1:5 0,22	1:E 0,17	2:5 0,12	2:E 0,05
1:6 0,12	1:F <D.L.	2:6 0,22	2:F 0,15
1:7 0,25	1:G 0,17	2:7 0,45	2:G 0,57
1:8 0,25	1:H 0,12	2:8 0,25	2:H 0,22

3:1 0,07	3:A 0,22	4:1 <D.L.	4:A <D.L.
3:2 0,07	3:B 0,05	4:2 <D.L.	4:B <D.L.
3:3 0,75	3:C <D.L.	4:3 <D.L.	4:C <D.L.
3:4 0,05	3:D <D.L.	4:4 <D.L.	4:D <D.L.
3:5 <D.L.	3:E <D.L.	4:5 <D.L.	4:E <D.L.
3:6 <D.L.	3:F <D.L.	4:6 <D.L.	4:F <D.L.
3:7 <D.L.	3:G <D.L.	4:7 <D.L.	4:G <D.L.
3:8 <D.L.	3:H <D.L.	4:8 <D.L.	4:H <D.L.

5:1 <D.L.	5:A 1,12	6:1 <D.L.	6:A <D.L.
5:2 <D.L.	5:B 0,37	6:2 <D.L.	6:B <D.L.
5:3 0,47	5:C 0,15	6:3 <D.L.	6:C <D.L.
5:4 0,22	5:D 0,02	6:4 <D.L.	6:D <D.L.
5:5 0,22	5:E <D.L.	6:5 <D.L.	6:E <D.L.
5:6 0,12	5:F 1,12	6:6 <D.L.	6:F <D.L.
5:7 0,02	5:G 0,32	6:7 <D.L.	6:G <D.L.
5:8 <D.L.	5:H <D.L.	6:8 <D.L.	6:H <D.L.

Holmin 1993 taulukoidut tulokset (Holm 1993).

Tabell 9. Bestämning av koppar i hårprov

Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm)

1:1 4,5	1:A 21,1	2:1 10,5	2:A 24,4
1:2 8,3	1:B 16,9	2:2 12,0	2:B 15,1
1:3 18,6	1:C 35,5	2:3 45,7	2:C 7,4
1:4 12,5	1:D 20,4	2:4 15,5	2:D 14,7
1:5 35,1	1:E 21,6	2:5 13,0	2:E 11,9
1:6 29,7	1:F 9,1	2:6 11,5	2:F 4,9
1:7 54,9	1:G 18,6	2:7 54,3	2:G 13,7
1:8 15,9	1:H 15,3	2:8 13,9	2:H 21,7

3:1 21,3	3:A 50,3	4:1 12,7	4:A 12,3
3:2 12,9	3:B 18,4	4:2 13,9	4:B 10,4
3:3 62,2	3:C 12,8	4:3 27,9	4:C 182,5
3:4 14,6	3:D 12,2	4:4 86,4	4:D 681,6
3:5 9,6	3:E 17,7	4:5 9,5	4:E 46,0
3:6 8,8	3:F 15,6	4:6 17,2	4:F 14,7
3:7 31,9	3:G 16,2	4:7 12,1	4:G 20,2
3:8 24,2	3:H 13,2	4:8 13,7	4:H 21,9

5:1 137,8	5:A	6:1 43,1	6:A 14,4
5:2 89,8	5:B 183,8	6:2 16,8	6:B 46,1
5:3 58,4	5:C 368,1	6:3 26,3	6:C 16,1
5:4 26,8	5:D 54,2	6:4 14,5	6:D 22,2
5:5 12,9	5:E 178,5	6:5 25,2	6:E 36,0
5:6 42,1	5:F 479,4	6:6 30,3	6:F 8,7
5:7 52,6	5:G 474,3	6:7 35,9	6:G 12,3
5:8 35,5	5:H 307,7	6:8 26,6	6:H 100,8

Holmin 1993 taulukoidut tulokset (Holm 1993).

Tabell 11. Bestämning av nickel i hårprov

Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm)

1:1 6,6	1:A 6,6	2:1 6,3	2:A 8,1
1:2 5,1	1:B 12,9	2:2 3,5	2:B 9,1
1:3 5,9	1:C 13,9	2:3 4,5	2:C 14,2
1:4 14,6	1:D 9,1	2:4 4,9	2:D 6,3
1:5 5,1	1:E 17,1	2:5 4,1	2:E <D.L.
1:6 8,2	1:F 7,0	2:6 4,4	2:F 6,1
1:7 4,9	1:G 9,2	2:7 6,7	2:G 7,8
1:8 4,7	1:H 5,7	2:8 4,3	2:H 9,5

3:1 0,6	3:A 48,0	4:1 2,2	4:A 0,5
3:2 3,5	3:B 5,1	4:2 0,7	4:B <D.L.
3:3 12,3	3:C 2,4	4:3 <D.L.	4:C 2,2
3:4 <D.L.	3:D <D.L.	4:4 0,2	4:D 5,1
3:5 1,4	3:E 24,5	4:5 1,1	4:E 6,8
3:6 1,9	3:F 0,4	4:6 2,6	4:F 12,8
3:7 1,9	3:G 1,6	4:7 4,3	4:G 6,9
3:8 3,0	3:H <D.L.	4:8 <D.L.	4:H 1,2

5:1 2,7	5:A 25,5	6:1 2,2	6:A 3,5
5:2 0,5	5:B 34,6	6:2 2,9	6:B 4,5
5:3 0,8	5:C 4,5	6:3 1,4	6:C 4,5
5:4 1,6	5:D 8,7	6:4 1,6	6:D 2,9
5:5 2,3	5:E 5,3	6:5 0,1	6:E 8,9
5:6 4,7	5:F 20,3	6:6 2,1	6:F 2,6
5:7 1,7	5:G 6,6	6:7 3,5	6:G 0,4
5:8 3,2	5:H 9,5	6:8 0,7	6:H 11,8

Holmin 1993 taulukoidut tulokset (Holm 1993).

Tabell 12. Bestämning av zink i hårprov

Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm) Provnr C(ppm)

1:1 194	1:A 133	2:1 171	2:A 133
1:2 157	1:B 142	2:2 150	2:B 139
1:3 157	1:C 238	2:3 129	2:C 273
1:4 194	1:D 143	2:4 116	2:D 68
1:5 191	1:E 151	2:5 147	2:E 132
1:6 197	1:F 116	2:6 127	2:F 155
1:7 155	1:G 154	2:7 172	2:G 125
1:8 170	1:H 160	2:8 144	2:H 126

3:1 141	3:A 325	4:1 133	4:A 309
3:2 131	3:B 178	4:2 129	4:B 231
3:3 122	3:C 151	4:3 206	4:C 290
3:4 140	3:D 138	4:4 216	4:D 156
3:5 145	3:E 100	4:5 227	4:E 194
3:6 152	3:F 156	4:6 212	4:F 255
3:7 137	3:G 169	4:7 222	4:G 168
3:8 147	3:H 157	4:8 280	4:H 227

5:1 213	5:A 122	6:1 159	6:A 283
5:2 209	5:B 157	6:2 158	6:B 114
5:3 210	5:C 171	6:3 156	6:C 126
5:4 217	5:D 150	6:4 15	6:D 251
5:5 185	5:E 156	6:5 131	6:E 344
5:6 137	5:F 186	6:6 141	6:F 111
5:7 167	5:G 175	6:7 182	6:G 149
5:8 203	5:H 91	6:8 221	6:H 156