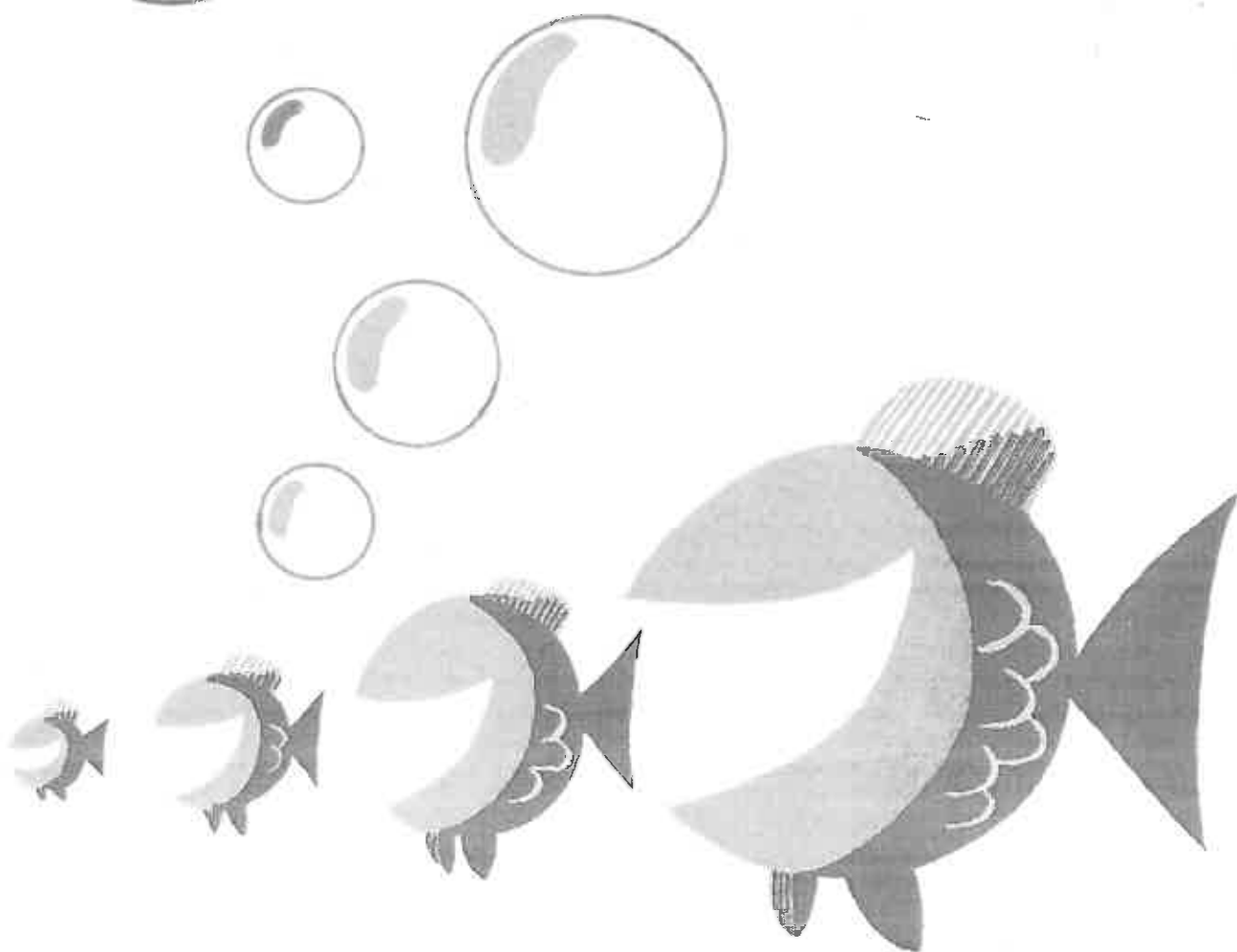


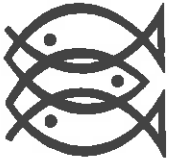
RIISTA- JA KALATALOUDEN TUTKIMUSLAITOS
KALANTUTKIMUSOSASTO



MONISTETTUJA JULKAISUJA

23
1984





RIISTA- JA KALATALOUDEN TUTKIMUSLAITOS
KALANTUTKIMUSOSASTO

MONISTETTUA JULKAISUJA

Toimittaja: Viljo Nylund. Toimitussihteerit: Marja-Liisa Koljonen, Petri Suuronen.

Julkaisun jakelusta päätetään kunkin numeron osalta erikseen.

Julkaisua koskevat tiedustelut osoitetaan Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen kalantutkimusosaston kirjastolle, PL 193, 00131 Helsinki 13.

Monistettuja julkaisuja on jatkoa sarjalle: "Maataloushallituksen kalataloudellinen tutkimustoimisto. Monistettuja julkaisuja". Kalantutkimusosaston muut julkaisusarjat ovat "Finnish Fisheries Research", "Suomen kalatalous", "Tiedonantoja" ja "Meddelanden".

Redaktör: Viljo Nylund. Redaktionssekreterare: Marja-Liisa Koljonen, Petri Suuronen.

Publikationens distribuering fastställs skilt för varje nummer.

Förfrågningar angående tidskriften riktas till bibliotekarien, Vilt- och fiskeriforskningsinstitutet, fiskeriforskningsavdelningen, PB 193, 00131 Helsingfors 13.

Tidskriften är fortsättning på "Maataloushallituksen kalataloudellinen tutkimustoimisto. Monistettuja julkaisuja". Övriga publikationsserier från fiskeriforskningsavdelningen är "Finnish Fisheries Research", "Suomen kalatalous", "Tiedonantoja" och "Meddelanden".

METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESISTÄ JA JÄTEVESIKOMPONENTEISTA
SEKÄ NIIDEN VAIKUTUKSISTA KALOIHIN

Aimo Oikari¹⁾, Antti Soivio¹⁾, Marja Vuorinen²⁾,
Pekka J. VUorinen²⁾ ja Keijo Nyholm³⁾

1) Helsingin yliopisto
eläintieteen laitos
fysiologian osasto

2) Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos
kalantutkimusosasto

3) Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos
Laukaan keskuskalanviljelylaitos

Helsinki
Syyskuu 1978
PuPro

SISÄLTÖ

	sivu
1. JOHDANTO	1
2. JÄTEVESIEN ALKUPERÄ JA LAATU	4
2.1. Kemiallinen ja puolikemiallinen massa	8
2.1.1. Sulfiittimassa (Si)	8
2.1.2. Sulfaattimassa (Sa)	10
2.1.3. Massan valkaisu	13
2.2. Puolimekaaninen ja mekaaninen massa	16
2.3. Paperi- ja kartonkitehtaat	16
2.4. Biotestien tarve	20
3. MYRKYLLISYYDEN ARVIOIMINEN	21
4. LYHYTAIKAISEN ALTISTUKSEN VAIKUTUKSET KALOIHIN	24
5. PITKÄAIKAISEN ALTISTUKSEN VAIKUTUKSET KALOIHIN	37
6. JÄTEVESIEN PUHDISTAMISEN VAIKUTUKSISTA SEKÄ MYRKYLLISTEN AINEIDEN ESIINTYMISESTÄ PURKU- PAIKAN ALAPUOLISESSA VESISTÖSSÄ	45
7. YHTEENVETO	54
KIITOKSET	55
KIRJALLISUUSVIITTEET	56

1. JOHDANTO

Tähän kirjoitukseen on koottu suppeahkoon muotoon tietoja paperimassan ja paperin valmistuksessa syntyvien jätevesien sisältämistä aineista, niiden biologisista - etenkin toksikologisista ja fysiologisista - vaikutuksista lähinnä makean veden kaloihin. KATZ (1971a) luokittelee teollisuusjätevedet seuraavasti:

- (1) jätteet, joiden BHK on suuri ja jotka ovat myrkyttämiä (esim. hedelmä- ja vihannessäilyketehtaat, sokeritehtaat),
- (2) jätteet, joiden BHK on suuri ja jotka ovat selvästi myrkyllisiä (esim: sellu- ja paperiteollisuus, öljynjalostamot),
- (3) jätteet, joiden BHK on pieni ja jotka ovat huomattavan myrkyllisiä (esim: metalliteollisuus, kemian teollisuus ja kaivosteollisuus), ja
- (4) jätelämpöä sisältävät jätteet (esim: sähkövoimalaitos, ydinvoimalat ja terästehtaat).

Massa- ja paperiteollisuuden jätevesien haitalliset vaikutukset kalastoon BEAK (1963) ryhmittelee seuraavasti:

- (1) vähähappisuuden ja hapettomuuden kehittyminen vastaanotta-
vaan veteen tai sen osaan,
- (2) myrkyvaikutukset kaloihin ja muihin vesieläimiin,
- (3) haitallisten mikro-organismien lisääntyminen,
- (4) kiintoaineksen (mm. kuori ja kuidut) fysikaaliset vaikutukset sedimentin pintaan, vaikutukset kaloihin ja pohjaeläimistöön (kalojen ravintoon), muutokset pohjan sopivuudessa kutupaikaksi ja mädin kehittymisalustana
- (5) jätevesien kaloja karkottava vaikutus, jolloin käytettävissä oleva tuotanto- ja pyyntialue pienenee (vaikkei ul-

koisesti havaittavia vaikutuksia kalaan olisikaan), ja
 (6) haju- ja makuhaitat vedessä ja/tai kaloissa.

Erityistä huomiota kiinnitetään jätevesien sisältämien myrkyllisten yhdisteiden laatuun ja määrään (taulukot 2.3 - 2.10, 6.6), vaikutuksiin kalassa, sekä myrkyllisyyden erilaisiin arviointitapoihin ja ilmenemismuotoihin. Voidaan todeta, että metsäteollisuuden jätevesien vaikutukset vastaanottavan vesistön fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, samoin kuin ekologiset vaikutukset kasvi- ja eläinplanktonissa, pohjaeläimistöissä sekä korkeammassa vesikasvillisuudessa on pystytty kuvaamaan paremmin kuin vaikutukset kaloissa ja kalastossa. Kalastossa esiintyviä vaikutuksia voidaan pyrkiä selvittämään myös kaloissa ilmenevien subletaalien fysiologisten muutosten avulla.

Massa- ja paperiteollisuuden jätevesien kemiallista laatua ja kaloille aiheuttamia subletaaleja vaikutuksia on 1960-luvulta lähtien yhä enemmän tutkittu Kanadassa ja Yhdysvalloissa, mutta myös Pohjoismaissa (lähinnä Ruotsissa). Suomessa tutkimus on ollut toistaiseksi melko vähäistä.

Kanadassa viranomaiset ovat määränneet 1960-luvulta lähtien metsäteollisuuden laskemien jätevesien suurimmat sallitut myrkyllisyydet, joiden ylittämiseen ei tavallisesti anneta lupaa (WALDEN ja HOWARD 1977). Jätevesien myrkyllisyyttä mitataan ja seurataan eri laimennoksissa olleiden kirjolohien kuolleisuuden avulla. Moniin subletaaleihin muuttujiin verrattuna on kuolleisuus kuitenkin karkea myrkyllisyyden mitta, ja siihen perustuvat jätevesien käsittelyä koskevat vaatimukset eivät välttämättä kaikissa luonnontilanteissa anna riittävää suojaa kaloille ja/tai muille vesieläimille. Kanadalaiset metsäteollisuuden jätevesien myrkyllisyysstandardit ovat paraikaa uudistettavina, ja erityistä painoa asetetaan kalojen ja muiden vesieläinten kannalta häiriöttömän ympäristön turvaamiseen. Tulevaisuudessa jätevesien laatua voitaisiin seurata mm. lyhytaikaisin kokein valittuja subletaaleja muuttujia hyväksikäyttäen (WALDEN ja HOWARD 1977).

Taulukko 1.1

Metsäteollisuuden osuus ihmisen aiheuttamasta vesistökuormituksesta v. 1970:	
- jätevesimäärä	74 %
- BHK	84 %
Metsäteollisuuden jätevedet vuonna 1972:	
- määrä	5,6 milj. m ³ /vrk
- kiintoaine	822 t/vrk
- BHK	1 320 t/vrk
Metsäteollisuuden BHK-kuormitusjakauma v. 1972:	
- sellu	83 %
- hioke, kemimek.massa, paperi	15 %
- kuitulevy	2 %

(ref. NOUKKA 1974)

Metsävaroihin pohjautuva teollisuustuotanto, joka käsittää pait-si selluloosa-, paperi- ja kartonkiteollisuutta myös saha-, vanneri- ja kuitulevyteollisuutta, rakennustarvikkeiden tuotantoa sekä rinnakkaisteollisuutta (esim. mäntyöljy-, sprii- ja hiiva-tuotantoa), on merkittävä Suomen kansantaloudelle. Siihen, että kemiallinen metsäteollisuus on puhtaan veden käyttäjänä ja vesistöjen kuormittajana suurin yksittäinen teollisuudenala (ks. taulukko 1.1), on kaksi pääsyötä:

- (1) Jätevedet sisältävät runsaasti orgaanisia yhdisteitä, joista osaa veden mikrobisto pystyy käyttämään kasvussaan ja lisääntymisessään energianlähteenä. Hapen pitoisuuden pienentyessä vesistön luontainen kalalajisto vähenee (SITRA 1970). Oletettavasti lajien häviämisympäristöä ei määrää yksinomaisena veden O₂ pitoisuus, sillä samanaikaisesti vesi muuttuu muissakin suhteissa kalastolle epäedullisemmaksi. Tällaisia haitallisia tekijöitä voivat olla mm. myrkyt, veden sameus, muuttuneet valo- ja lämpötilaolot. Lisäksi epäorgaaniset fosfori- ja typpisuolat voivat aiheuttaa sekundäärin perustuotannon nousua ja rehevöitymistä (HEINONEN 1974).
- (2) Massanvalmistuksen teknologiaa kehitettäessä ei kiinnitetty huomiota prosessin sulkemiseen eikä raaka-aineiden ja prosessikemikaalien systemaattiseen talteenottoon ja uudelleenkäyttöön. Kun tuotanto aikaa myöten suureni, enen-

tyivät myös jätemäärät, vesistöjen perusluonteen kuitenkin pysyessä muuttumattomana.

Eri tuotantolaitosten jätevesipäästöt vaihtelevat paljon sekä laadultaan että määrältään. Se johtuu mm. käytetystä prosessista, prosessin kunnosta, käytetystä raaka-aineesta ja jätteen jatkokäsittelyratkaisuista. Erilaisista tehtaiden sisäisistä kiertovesijärjestelyistä ja prosessiteknisistä eroavuuksista johtuu, että olosuhteet vaihtelevat suuresti samantapaisissakin tehtaissa. Eri tuotantoprosesseista peräisin olevia myrkyllisiä ja myrkyllisyydeltään tuntemattomia yhdisteitä luetellaan luvuissa 2 ja 6.

2. JÄTEVESIEN ALKUPERÄ JA LAATU

Puunjalostustehtaan jätevedet koostuvat eri osastojen, kuten kuorimon, keittämön, pesemön, lajittamon ja valkaisimon prosessivesistä, paperikoneen käyttövesistä, jäähdytysvesistä sekä tehtaan muista jätevesistä, joita ovat mm. pesu-, huuhtelu- ja saniteettivedet. Useimmissa tapauksissa on massan- ja paperinvalmistuksen eri vaiheissa käytetyille vedelle järjestetty kierrätys. Tässä suhteessa eri tehtailla voi olla erilaisia ratkaisuja. Myös halutuista tuotteista ja käytetystä menetelmästä, puulajista, prosessiteknisestä tasosta ja kemikaaleista riippuen jätevesien laatu vaihtelee huomattavasti. Eri yksiköistä ja vaiheista peräisin olevien ja vesistöhaittoja aiheuttavien tekijöiden kuten myrkkujen ja happea kuluttavien yhdisteiden alkuperän ja laadun tietäminen on tarpeen tehtaan prosessiteknisten toimenpiteiden ja jätevesien puhdistuksen suunnittelussa.

Yleistäen voidaan todeta, että metsäteollisuuden aiheuttamat vesistöhaitat ovat pääosin peräisin massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Nämä on aiheen käsittelyn kannalta käytännöllistä ryhmitellä seuraavasti (vrt. esim. WALDICHUK 1962, RENNERFELT 1976):

- (1) Kemiallisen ja puolikemiallisen massan valmistuksesta peräisin olevat jätevedet. Näissä tehtaissa on usein myös valkaisimo.
- (2) Puolimekaanisen ja mekaanisen massan valmistuksesta peräisin olevat jätevedet.
- (3) Valkaistua tai valkaisuamatonta massaa käyttävien paperi- tai kartonkitehtaiden jätevedet.

Taulukoissa 2.1 - 2.3 on esitetty joitakin lukuja metsäteollisuuden vedentarpeesta, kuormituksesta sekä eräiden kaloille haitallisten tai myrkyllisten aineiden tai yhdisteiden ominaispäästöistä.

Taulukko 2.1 Kemiallisen metsäteollisuuden todelliset, suhteelliset ja ominaiskuormitukset Suomessa 1975 (RUONALA 1976)

TUOTE		KIINTOAINE			BHK		
		t/d	%	kg/t	t/d	%	kh/t
Sulfaattisellu	tot.	162.2	43.9		359.4	37.0	
- valkaisuamaton		45.1	12.2	20.2	99.1	10.5	44.3
- valkaistu		117.1	31.7	23.0	260.3	27.4	51.2
Sulfiittisellu	tot.	78.2	21.2		414.7	43.8	
- valkaisuamaton		30.2	8.2	23.4	162.1	17.1	124.1
- valkaistu		36.1	9.8	36.1	174.3	18.4	119.1
- liukosellu		11.9	3.2	16.0	78.3	8.3	105.8
Paperi	tot.	99.7	27.0		102.2	10.8	
- puuvapaa		21.0	5.7	15.0	8.1	0.9	6.2
- puupitoinen		78.7	21.3	11.7	94.1	9.9	14.0
Kartonki	tot.	21.5	5.8		51.8	5.5	
- puuvapaa		6.7	1.8	8.2	27.8	2.9	33.7
- puupitoinen		13.6	3.7	12.2	14.5	1.6	13.0
- flutting		1.2	0.3	2.0	9.5	1.0	15.0
Kuitulevy		7.7	2.1	14.4	19.7	2.0	36.8
Yhteensä		369.3	100.0		947.8	100.0	

Taulukko 2.2 Massa- ja paperitehtaiden keskimääräisiä jätevesi-kuormituksia eräiden summaparametrien avulla ilmaistuna 1: NEVALAINEN 1967, 2: EKONO, 3: SSVL 1973, 4: KUUSELA 1976

TEHDAS	Ref.	Kiinto- aines	kg/t massaa			KHT	BHK ₅	Väri
			Liukoinen aines org. epäorg.	org.	yht.			
<u>Si-tehdas</u>	1	70	330	370	700	700	170	
(sis. haihduttamon ja polton)								
"-	4	21						
<u>Sa-tehdas</u>	1	45	88	112	200	220	56	
(mukaan lukien kuorimo)								
<u>Valkaisematon Sa-massa</u>	2							
- vanhat tehtaot		30					50	
- uudet tehtaot		10					18	
<u>Valkaistu Sa-massa</u>	2							
- vanhat tehtaot		60					80	
- uudet tehtaot		18					17	
Kuorimo		4		2			1	
Keittämö							3	
Haihduttamolauhteet		3			30		5	20
Pesemö-lajittamo		15			40		15	20
Valkaisimo		2			198		16	280
Kuivaamo		1						
yhteensä		25			270		40	320
<u>Sa-massaa tuottava ja käyttävä paperitehdas</u>								
(valkaisematon)	2							
Kuorimo		4		2			1	
Keittämö							1	
Haihduttamolauhteet		3			28		5	17
Pesemä-lajittamo		15			36		14	18
Paperitehdas		8			14		4	5
yhteensä		30			80		25	40
<u>Valkaistu Sa-massa</u>	3		Ligniini + sen haj. tuott.				BHK ₇	Väri
Keittämö-pesemö-lajittamo			5				4.5	15
Lauhteet							2.5	
Valkaisimo			44				13	165
Satunnaispäästöt			3				3	10
yhteensä			52				23	190

Taulukko 2.3 Käyttöveden tarve, kuormittava vaikutus ja eräiden myrky-
aineiden päästöt sellu- ja paperiteollisuudessa ilmoitettu-
na tuotettua selluloosa- tai paperitonnia kohden
1: SEPPOVAARA 1976, 2: RENNERFELT 1976, 3: SSVL 1973,
4: LANDNER 1976, 5: WONG 1977, 6: WALDEN 1975, 7: LIND-
STRÖM ja NORDIN 1976, 8: ORIVUORI ja NEVALAINEN 1969,
9: KUUSELA 1976

Kohde / aine / parametri				määrä/t sellua tai paperia	Ref.
Käyttöveden tarve	valkaisimo	mänty-Sa		74 (66- 88) m ³	1
"	"	koivu-Sa		76 (53-118) "	1
"	"	paperi-Si		108 (77-132) "	1
"	1967, 17 tehdasta: Si-selluteollisuus			520 "	8
"	1967, 16 tehdasta: Sa-selluteollisuus			365 "	8
"	1967, 28 tehdasta: Paperi- ja kartonkiteollisuus			97 "	8
"	1974 (Suomessa keskimäärin): Si-selluteollisuus			450 "	8
Kokonaisjätevesi	valkaisimo	mänty-Sa	BHK ₇	10.6 kg O ₂	1
"	"	koivu-Sa	"	6.9 "	1
"	"	Sa	"	12.6 "	2
"	"	Si	"	11.6 "	2
"	Sa-tehdas yhteensä		"	23 "	3
"	Si-tehdas yhteensä		"	112 "	9
Jätevesijae	Sa: keitto + pesu + lajittelu		"	4.5 "	3
	kondensaatit		"	2.5 "	3
	valkaisu		"	13 "	3
	tilapäispäästöt		"	3 "	3
"	mekaaninen ja termomek:		"	18-30 "	2
"	mekaaninen: -hieke		"	9-16 "	5
	" -kuumahierre		"	15-20 "	5
	mekaaninen ja termomek:	KHK		35-59 "	2
Kokonaisjätevesi	valkaisimo	mänty-Sa	Väri	123 kgPt	1
"	"	koivu-Sa	"	53 "	1
Jätevesijae	Sa: keitto + pesu + lajittelu		"	15 "	3
	valkaisu		"	165 "	3
	tilapäispäästöt		"	10 "	3
Valkaisimojätevesi:		C-vaihe	metanoli	5 kg	4
		E-vaihe	"	0.3 "	4
	C-vaihe	ei-haihtuvia	yht.	20 "	4
		hiilihydraatit		0.4 "	4
	E-vaihe	ei-haihtuvia	yht.	52 "	4
		hiilihydraatit		2.8 "	4
		hartsihappoja		50 g	4
		kloorattuja fenoleja		8 "	4
		ja guajakoleja			
		kloorattuja fenoleja ja		6 "	4
		katekoleja			
Mänty-Sa C-E-H-H-D-E-D		kloorattuja fenoleja		10-50 "	4
Sa-valkaisimon jätevesi (E)		triklooriguajakoli		10-60 "	6
		tetraklooriguajakoli		10-40 "	6
		monoklooridehydroabietii-		10-70 "	6
		nihappo			
		diklooridehydroabietiini-		10-40 "	6
		happo			
		epoksisterariinihappo		30-180 g	6
		trikloorifenoli		1.8 "	7
		triklooriguajakoli		3.2 "	7
		tetraklooriguajakoli		2.2 "	7
		tetrakloorikatekoli		0.9 "	7
(C)		trikloorifenoli		0.9 "	7
		trikloorikatekoli		3.6 "	7
		tetrakloorikatekoli		1.6 "	7

2.1. Kemiallinen ja puolikemiallinen massa

Raaka-aineena käytetään sekä havu- (mänty ja kuusi) että lehtipuuta (Pohjoismaissa lähinnä koivu). Massan keittovaiheessa liuotetaan noin 50 % puuaineksesta pois. Poistuva osa sisältää mm. ligniiniä, hemiselluloosaa, orgaanisia happoja, alkoholeja ja hiilihydraatteja. Puolikemiallisessa tekniikassa keitto on lievempää. Sitä seuraa mekaaninen käsittely pehmenneitten kuitusidosten irrottamiseksi. Jätevesilähteet puolikemiallista tekniikkaa käyttävistä tehtaista ovat osittain samat kuin kemiallisistakin. Keitto- ja valkaisukemikaalit sisältävät epäpuhtauksia, jotka voivat liueta käyttöveteen ja näin joutua jätevesiin.

Valkaisematonta Si-massaa käytetään mm. sanomalehtipaperin ja muun painopaperin selluloosakomponenttina. Sanomalehtipaperin pääkomponentti (n. 80 %) on mekaaninen massa (hieke ja hierre). Valkaisematonta Sa-massaa käytetään voimapaperiin sekä aaltopahvin päällyskerrokseen. Puolikemiallista massaa käytetään etenkin aaltopahvin poimukerrokseen.

2.1.1. Sulfiittimassa (Si)

Jätevesijakeet voivat olla seuraavat:

- (a) Kuorimon jätevedet (taulukko 2.4 ja 2.11.) sisältävät kuorifragmentteja, joista osa kolloidaalisesti liuenneina ja uuteaineita, joista osa on myrkyllisiä (esim. hartsihappoja). Jätevedet käsitellään tavallisesti mekaanisesti, jolloin pääosa kiintoaineesta saadaan poistetuksi. On todettu, että karkean kuoren erotuksen jälkeen kiintoaineksesta lähes puolet on erittäin hienojakoista (keskimääräinen halkaisija 70 μm). Vesiliukoisten yhdisteiden osuus puun kuoressa voi olla jopa 20 % kuivasta kuoresta laskettuna (MATTINEN 1976).

Taulukko 2.4 Kuorimon jätevesissä esiintyviä aineksia ja yhdisteitä (1: MARIER 1973, 2: MATTINEN 1976)

Aines tai yhdiste	Ref.
parkki ja oksat	1
neulaset	1
sahajauho	1
lastut	1
kuidut	1
hartsihappoja	1
muita uuteaineita	1
- tanniineja	2
- polyfenolityyppisiä kuoriligiinejä	2
- hiilihydraatteja	2
Na-pentakloorifenolaatti (homeentorjunta)	1

- (b) Sulfiittijäteliemen talteenotto on toteutettu kaikissa Suomen Si-tehtaissa. Haihduttamon lauhteissa on samoja haihtuvia yhdisteitä kuin laihaliemessäkin - mm. metanolia, etikkahappoja, muurahaishappoa ja furfuraalia (OKSUM 1976).
- (c) Happamassa Si-keitossa eivät puun, joka pääasiassa on kuusta ja poikkeuksellisesti mäntyä sahajätteenä sekä koivua, hartsi- ja pihka-aineet liukene samassa määrin kuin Sa-keitossa, vaan niitä jää valkaisemattomaan massaan. Pääasiallisesti ne ovat massan hienoimmassa jakeessa ns. nollakuidussa. Lajittamon jätevesi sisältää Si-jäteliemestä peräisin olevia liuennutaineita kuten sokereita, ligniiniä ja sen hajoamistuotteita, metanolia, etikkahappoa, furfuraalia ja sulfiitteja (taulukko 2.5.).
- (d) Satunnaisvuodot pesemöstä, lajittamosta ja muualta sisältävät kuituja ja Si-jäteliemen aineksia. Tilapäisiä häiriöitä kartoitettaessa on todettu, että satunnaisvuodot ovat merkittäviä verrattaessa kokonaispäästöihin (KUUSELA 1976).
- (e) Valkaisimon jätevedet (ks. 2.1.3.); kirjallisuudessa on Sa-massan valkaisuun verrattuna niukasti tietoja Si-massan valkaisujätevesien sisältämistä komponenteista.

Taulukko 2.5 Valkaisematonta Si-sellua tuottavan laitoksen jätevesien aineita (lähinnä lajittamojätevesissä esiintyviä) (1: MARIER 1973, 2: MÄENPÄÄ ym. 1968)

Aine	pitoisuus jätevedessä mg/l	Ref.
bisulfiitteja		
Ca, Na, Mg, NH ₄		1
arabinoosi		1
fruktoosi		1
galaktoosi		1
glukoosi		1
mannoosi		1
ksyloosi		1
etikkahappo		1
muurahaishappo		1
asetoni		1
furfuraali		1
lignosulfonihappoja		1
HARTSIHAPOT:		
- dehydroabietiinihappo (pääkomponentti), abietiinihappo ym. yhteensä		
Lajittamo	0.9	2
Valkaisimo (E-vaihe)	2.7	2
Kok. jätevesi	2.1	2

2.1.2. Sulfaattimassa (Sa)

Jätevesijakeet voivat olla seuraavia:

- (a) Kuorimon jätevedet ovat luonteeltaan samanlaisia kuin Si-tehtaissa, mutta mäntypuun käytöstä johtuen pihkaisempia. Ne puhdistetaan tavallisesti mekaanisesti.
- (b) Emäksisessä keitossa puun hartsi- ja pihka-aineet liukenevat keittoliemeen täydellisemmin kuin Si-menetelmässä. Keittämöstä ja pesemöstä peräisin oleva laiha mustalipeä (laihaliemi) haihdutetaan keittokemikaalien talteensaamiseksi. Tällöin muodostuva lauhde sisältää monia laihalieimen haihtuvia yhdisteitä mm. metanolia, etanolia, ketoneita, terpeenejä sekä orgaanisia ja epäorgaanisia rikkiyhdis-

teitä kuten metyylimerkaptaania ja rikkivetyä (taulukko 2.6 ja 2.7). Lipeähöyrylauhteet saattavat sisältää vaihtelevia määriä mustalipeää (SILANDER 1976). Skandinaviasa usein otetaan mustalipeän rasva- ja hartsihappoja talteen sivutuotteena mäntyöljyerotuksessa.

- (c) Lajittamosta viemäroidään kiertovesi, joka sisältää keitossa ja pesussa liuenneita puusta ja keittokemikaaleista peräisin olevia aineita kuten rasvahappoja, hartsihappoja, terpeenejä, alkoholeja, hemiselluloosaa, ligniiniaineita ja sulfideja sekä kuituja (taulukko 2.7 ja 2.8).

Taulukko 2.6 Sulfaattisellutehtaan lauhteissa esiintyviä orgaanisia yhdisteitä (HRUTFIORD ym. 1973 ref. LANDNER 1976)

ALKOHOLEJA

metanoli
etanoli
1-propanoli
2-propanoli
butanoli
2-metyl-1-propanoli

KETONEITA

asetoni
2-butanoni
3-pentanoni
3-metyl-2-butanoni
4-metyl-2-pentanoni
2-heptanoni

FENOLEITA

guajakoli
fenoli
syringoli
o-kresoli
m-kresoli
p-kresoli
asetovanilloni

RIKKIPITOISIA YHDISTEITÄ

metyylimerkaptaani
dimetyylisulfidi
dimetyylidisulfidi
tiofeeni

TERPEENEITÄ YMS. YHDISTEITÄ

α -pineeni
kamfeeni
 β -pineeni
myrseeni
 Δ^3 -kareeni
 α -fellandreeni
 α -terpineeni
limoneeni
 β -fellandreeni
 δ -terpineeni
terpinoleeni
renkoni
linalooli
fenkyylialkoholi
terpineeni-4-ol
 α -terpineoli
2-metyylifuraani
tolueeni
4(p-tolyli)-1-pentanoli

Taulukko 2.7 Valkaisematonta Sa-sellua tuottavan tehtaan jätevesien aineita (mukaanlukien lajittamon kiertovesi) 1: LEACH ja THAKORE 1973, 2: WERNER 1963, 3: MARIER 1973, 4: MÄENPÄÄ ym. 1968, 5: WARREN ja MARWELL 1961 ref. 1.
tr = jälkiä aineesta

Aine	pitoisuus jätevedessä mg/l	Ref.
rikkivety		2,3
dimetyylisulfidi		2,3
dinatriumsulfidi		3
metyylimerkaptani		2,3
terpeenejä		3
suopaa ja sen komponentteja		3
Na-isopimaraatti	5.62	1
Na-abietaatti	5.73	1
Na-dehydroabietaatti	2.15	1
Na-sandrakopimaraatti	0.60	1
metyyli-isopimaraatti	tr	1
metyyliabietaatti	tr	1
Hartsihapot yhteensä (Kanada)	13.06	1
"- (Suomi)	2.6	4
Na-linolaatti	3.57	1
Na-oleaatti	1.53	1
Na-linolenaatti	1.08	1
Na-palmitoleaatti	1.02	1
Na-lauraatti	tr	1
Na-myristaatti	tr	1
Na-palmitaatti	1.89	1
Na-stearaatti	1.02	1
Na-arakhidaatti	0.80	1
Na-beheniaatti	tr	1
4-(p-tolyyli)-1-pentanol	(?)	5

(d) Satunnaisvuodot etenkin pesemöstä ja lajittamosta sisältävät mustalipeän aineksia ja puukuituja. Vuodot koostuvat pääosin ylijuuksuista, tyhjennyksistä ja tiivistevuodoista (SILANDER 1976). Satunnaisesti voi myös keittokemikaalien regeneroinnissa syntyä jätevesiä.

(e) Valkaisimon jätevedet (ks. 2.1.3.).

2.1.3. Massan valkaisu

Valkaisu on ruskehtavan massan jatkokäsittelyä, jolloin siitä poistetaan jäännösligniiniä ja -uuteaineita. Tämä vaatii voimakkaiden hapettimien sekä vahvan emäksen (tavallisesti NaOH) käyttöä. Voimakkaanväriset, happamat ja emäksiset, jätevedet yhdistetään ennen edelleen johtamista. Käsittely hapettimilla aiheuttaa ligniinin hajoamista tai muuttumista, hajoamistuotteiden ja massan muiden puuperäisten aineiden (hartsihapot, fenolit) kloorautumista ja edelleenmuuttumista. Osa lisätystä kloorista joutuu jätevesiin ja voi reagoida orgaanisten yhdisteiden kanssa esim. puhdistamossa. Suomessa yleisesti käytössä olevan markkinoitavan Sa-massan valkaisu käsittää seuraavia vaihteita (esim. ARHIPAINEN 1976, SEPPOVAARA 1976):

- (a) Kloorausvaihe (C): ligniini saadaan emäsliukoiseksi. Muodostaa oman jätevesijakeen, joka viemäröidään tehtaan muihin jätevesiin. Suuri osa lisätystä kloorista sitoutuu erilaisiin orgaanisiin yhdisteisiin (LANDNER 1976, JOSEFSSON ja BJÖRSETH 1976, taulukko 2.8).
- (b) Alkalivaihe (E): klooriligniinit uutetaan emäksellä pois massasta. Muodostaa oman jätevesijakeen, joka viemäröidään muihin jätevesiin (taulukko 2.8 ja 2.9).
- (c) Hypo-vaihe (H): klooraus Na-hypokloriitilla. Muodostaa usein oman jätevesijakeen, joka viemäröidään muihin jätevesiin.
- (d) Klooridioksidi-vaihe (D): jäännösligniini hapetetaan klooridioksidilla, jätevesi voidaan johtaa esim. H-vaiheen täydennysvedeksi.
- (e) Alkalivaihe (E): toinen uutto emäksellä. Jätevedet johdetaan esim. ensimmäisen E-vaiheen käyttövedeksi.
- (f) Klooridioksidi-vaihe (D): toinen hapetus ja loppuvalkaisu klooridioksidilla. Jätevedet johdetaan esim. ensimmäiseen D-vaiheeseen.

Taulukko 2.8 Valkaistua Sa-sellua tuottavan laitoksen jätevesissä tavattuja aineita. E = valkaisun alkalivaihe. 1: ROGERS 1973, 2: LEACH ja THAKORE 1975, 3: DAS ym. 1969, 4: ROGERS ja KEITH 1976, 5: JOSEFSSON ja BJÖRSETH 1976, 6: SEPPOVAARA 1976, 7: MARIER 1973, 8: MÄNEPÄÄ ym. 1968, 9: LESLIE 1977, 10: KNUUTTINEN ym. 1977, 11: MATTINEN 1978.
tr = jälkiä aineesta

Aine	pitoisuus jätevedessä	g/l	Ref.
Hartsihapot yht.	600-2700		1,8
abietaatti	1500		1,2
dehydroabietaatti	1300		1,2
secodehydroabietaatti			1
pimaraatti			1
isopimaraatti	380		1,2
sandrakopimaraatti	170		1,2
neobietaatti	40		2
7-oksodehydroabietiinihappo	25		2
Rasvahapot yht.	300		1
myristaatti			1
palmitaatti	50		1,2
oleaatti			1
linolenaatti	60		1,2
linolaatti			1
stearaatti	9		2
9,10-dihydroksistearaatti	3		2
asetonvanilloni	6		2
dioktyyliftalaatti	15		2
tetrakloori-o-bentsokinoni			1
monoklooridehydroabietiinihappo	ND - 4300		2,5
diklooridehydroabietiinihappo	ND - 2500		2,5
4,5,6-triklooriguajakoli	E:300-1100 E:240-630, 2,5		4,2
3,4,5,6-tetraklooriguajakoli	E:43-140,E:300-1100		4, 10
tetrakloorikatekoli			4
kloorihydroksistearaatti			6
diklooristearaatti			6
epoksistearaatti	E:1500-17000		2,5
"klooriligniinejä"			7,6
klooria ja klorideja			6,
kloroformi			6
kloorifenoleita			6,10
2,6-dimetoksifenoleita			10
glyoksaali			6
asetaldehydi			6
metyylietyyliketoni			6
oksaalihappo			6
malonaatti			6
fumaraatti			6
sukkinaatti			6
maleaatti			6
kloorimaleaatti			6
kloorifumaraatti			6
fenoli			6
rauta (tot)	500 - 1550		1
kupari	22 - 31		1
sinkki	44 - 140		1
kromi	15 - 25		1
lyijy	tr - 62		1
kadmium	1 - 4		1
Hartsihapot yht.			
Mänty: dehydroabietiinihappo (pääkomponentti)			
abietiinihappo			
pimaari-, palustriini- ja neobietaanihappo			
Pesemö	115-456 mg/l		8
Lajittamo	2.6 "		8
Koivu: abietiinihappo (pääkomponentti)			
dehydroabietiinihappo			
pimaari-, isopimaari- ja palustriinihappo			
Pesemö	7.6 mg/l		8
Lajittamo	3.0 "		
puukuidut	114 mg/l		9
	< 500 "		11

Taulukko 2.9 Sa-sellun valkaisu E-vaiheen jätevedessä esiintyviä aineita ja niiden pitoisuuksia; 8 kanadalaista tehdasta, C: kloorivaiheessa. 1: WALDEN 1975, LEACH ja THAKORE 1975, 2: LINDSTRÖM ja NORDIN 1976, 3: MÄENPÄÄ ym. 1968

Aine	Pitoisuus mg/l	Ref.
monoklooridehydroabiетиinihappo	ND - 4.3	1
diklooridehydroabiетиinihappo	ND - 2.5	1
triklooriguajakoli	0.2 - 1.2 0.203	1,2
tetraklooriguajakoli	0.2 - 1.1 0.137	1
9,10-epoksisisteariinihappo	1.5 - 17	1
9,10-dihydroksisteariinihappo		1
9,10-diklooristeariinihappo		1
pihkadispersantteja - myös kloorautuneena	2.5	1
kloorautumattomia hartsihappoja	1	1
jäämäklooria	+	1
diklooriguajakoli	+	2
trikloorikatekoli	C:0.095	2
tetrakloorikatekoli	0.042, C:0.032	2
dikloorifenoli	+ C:+	2
2,4,6-trikloorifenoli	0.115, C:0.025	2
monoklooripropiovanilloni	+	2
hartsihappoja yht.	+	3

Em. sekvenssi lyhennetään C-E-H-D-E-D (esim. mänty- ja koivu-Sa:n ja Si-massan täysvalkaisu), mutta myös muita ratkaisuja on käytössä: esim. C-E-H-H (mänty-Sa:n puolivalkaisu), C-E-H-H-D-E-D (koivu-Sa:n täysvalkaisu) ja C-E-D-E-D (Si-massan täysvalkaisu). Sekvenssi vaikuttaa ratkaisevasti jätevesien laatuun. Uudemmassa teknologiassa pyritään yhä enemmän käyttämään hapettimina molekyyliarista happea ja vetyperoksidia sekä klooridioksidia jo kloorivaiheessa: esim. O-C/D-E-D-E-D, C/E-E/H-D-E-D (hypokloriittia mukana jo 1. alkalivaiheessa) ja O-C/D-E/H-D. Osalla näistä saadaan yhtä hyvä ja osalla vain vähän huonompi valkaisutulos kuin edellä mainituilla. Ne voivat pienentää biologisena ja kemiallisena hapenkulutuksena sekä värinä laskettavaa kuormitusta jopa n. puoleen (SSVL 1973).

2.2. Puolimekaaninen ja mekaaninen massa

Viime vuosina on myös Suomessa yleistynyt termo- eli kemi- mekaanisen massan valmistus. Erona mekaanisiin massoihin on puuaineksen lievähkö kemiallinen (esim. Na-sulfiitti) ja/tai terminen käsittely ennen mekaanista hajotusta. Jätevedet voivat olla esim. kiertovesiylijuoksu ja jauhimissa muodostuvan höyryn lauhde. Ne saattavat sisältää mekaaniseen massaan verrattuna merkittävästi enemmän BHK:ta, myrkyllisiä uuteaineita ja raskasmetalliepäpuhtauksia (WONG 1977). BHK-kuorma on kuitenkin huomattavasti pienempi kuin esim. Si-massaa, mutta suurempi kuin mekaanista massaa valmistettaessa.

Hioketta (groundwood) ja hierrettä (refiner pulpwood) valmistettaessa puuaines hajoitetaan yksinomaan mekaanisesti ilman lisälämmitystä. Massassa on siis runsaasti myös ligniiniä. Hiomo ja hiertämö muodostavat tavallisesti paperitehtaan kanssa yksikön, jolla on yhteinen kiertovesijärjestelmä. Kiertovedessä voi olla mm. hartsihappoja, rasvahappoja ja diterpeni-alkoholeja sekä kuitujakeita (LEACH ja THAKORE 1976, taulukko 2.10). Myös mekaaniset massat voidaan tarvittaessa valkaista. Käytössä olevia menetelmiä ovat mm. Zn- ja Na-ditioniittival-kaisu sekä Na- ja vetyperoksidivalkaisu (MANNSTRÖM 1976).

Yhteenveto: taulukossa 2.11 on eri massanvalmistusmenetelmistä ja -yksiköistä peräisin olevia kaloille myrkyllisiä aineita.

2.3. Paperi- ja kartonkitehtaat

Tavallisesti paperitehdas sijaitsee sille raaka-ainetta tuottavan massatehtaan yhteydessä jopa niin, että näillä voi olla yhteisiä kiertovesijärjestelmiä. Kokonaisjätevesien laatu (taulukko 2.12) riippuu monista eri tekijöistä, joiden merkitystä vesistövaikutusten kannalta ei tarkoin tunneta. Laitok-

Taulukko 2.10 Mekaanisen massanvalmistuksen jätevesissä (kiertovesi) esiintyviä aineita (keskiarvo ja vaihteluväli esitetty, N = analyysikertojen määrä). (1: MARIER 1973, 2: LEACH ja THAKORE 1976, 3: RENNERTFELT 1976).

Aine	Pitoisuus jäte- vedessä mg/.	vaihtelu	(N)	Ref.
kuidut				1
sinkki				1
tyydyttymättömiä rasvahappoja				1
diterpeenialkoholit				1
- pimaroli, isopimaroli				3
diterpeenialdehydit				1
- abietoli				3
- dehydroabietoli				3
juvabionit				2
- juvabioni				3
- juvabioli				3
- Δ^1 -dehydrojuvabioni				2
- Δ^1 -dehydrojuvabioli				3
HARTSIHAPPOJA yht.	28.8	14.9 - 61.8	(20)	1, 2
pimaari- + sandrakopimaarihappo	2.7	0.1 - 5.3	(20)	2
isopimaari- + palustriinihappo	10.2	4.4 - 22.4	(20)	2
palustriinihappo	3.1		(1)	2
isopimaarihappo	3.9	2.1 - 5.9	(4)	2
palustriinihappo	5.0	2.8 - 7.2	(4)	3
isopimaarihappo	1.9		(1)	2
abietiinihappo	7.5	3.2 - 16.0	(20)	2
"-	3.0		(1)	2
dehydroabietiini- + neoabietiinihappo	8.2	4.4 - 15.7	(20)	2
dehydroabietiinihappo	3.6		(1)	2
metyylihydroabietaatti				2

Taulukko 2.11 Yhteenvedo selluteollisuuden jätevesissä esiintyvistä ja kaloille (tappavan) myrkyllisistä aineista (WALDEN ja HOWARD 1977).

Kuo = kuorimo, Mek = mekaaninen massa, Sa = sulfaattimassa, Si = sulfiittimassa, Val = valkaisu

Kemiallinen yhdisteryhmä ja yhdiste	Osuus myrkyllisyydestä		
	Suuri	Keskinkertainen	Pieni
HARTSIHAPOT			
abietiinihappo, dehydroabietiinihappo,	Kuo		
isopimaarihappo, levopimaarihappo,	Mek		
paluistriinihappo, pimaarihappo, sandra-	Sa		
kopimaarihappo, neoabietiinihappo	Si		
KLOORATUT HARTSIHAPOT			
monoklooridehydroabietiinihappo		Sa+Val	
diklooridehydroabietiinihappo			
TYYDYTTYMÄTTÖMÄT RASVAHAPOT			
oleiinihappo, linolihappo,	Sa		Kuo
linoleeni- happo, palmitoleiinihappo			Mek
KLOORATUT FENOLIT			
triklooriguajakoli		Sa+Val	
tetraklooriguajakoli			
DITERPEENIALKOHOLIT JA -ALDEHYDIT			
pimaroli, isopimaroli	Mek		Kuo
dehydroabietaali, abietaali			
JUVABIONIT			
juvabioni, juvabioli, Δ^1 -dehydrojuvabioni			Mek
Δ^1 -dehydrojuvabioli, dihydrojuvabioni			
MUUT HAPPAMAT YHDISTEET			
9,10-epoksissteariinihappo, 9,10-dikloori-		Sa+Val	
steariinihappo, pihkadispersantit			
MUUT NEUTRAALIT YHDISTEET			
abienoli, 12E-abienoli, 13-epimanoli			Kuo
LIGNIININ HAJOAMISTUOTTEET			
eugenoli, transeugenoli, isoeugenoli	Si		
3,3-dimetoksi-4,4,-dihydroksistilbeeni			

set voidaan ryhmitellä esimerkiksi seuraavasti:

- (a) sellaisiin, jotka eivät käytä lainkaan tai käyttävät vain vähän paperiin lisäaineita; esim. sanomalehtipaperi, voima- ja pergamenttipaperi, ja
- (b) lisäaineita käyttäviin erilaisiin hienopaperitehtaisiin; esim. paino- ja kirjoituspaperi.

Taulukko 2.12 Kahden kanadalaisen valkaistusa Sa-sellua tuottavan ja käyttävän paperitehtaan kokonaisjäteveden (puhdistamoon laskettavan jäteveden) yhdisteitä ja niiden pitoisuuksia (KEITH 1976, vrt. taulukko 2.8).

Aine	Pitoisuus $\mu\text{g/l}$	
	Tehdas A	Tehdas B
bentsaldehydi	2	5
borneoli	275	470
α -terpineoli	645	490
o-hydroksibentsoaatti	10	
eugenoli	25	
p-metoksiasetofenoni	20	60
palmitiinihappo	70	140
homovanilliinihappo	50	90
2-merkaptobentsotiatsoli	35	
steariinihappo	25	100
oleiinihappo	470	570
linolihappo	350	450
neobietiniinihappo	105	1300
terpeeniketonit yht.	125	120
2-formyyliitiofeeni	10	
myrtenoli	10	8
anetholi	7	
bentsyylialkoholi	13	25
metyylieugenoli	2	
etyylipalmitaatti	6	

Käytettävän massan laatu vaikuttaa siten, että massan aineksia liukenee paperikoneen kiertoveteen ts. esiintyy samoja aineita mutta eri pitoisuuksina kuin massanvalmistuksessa ja -valkaisuksessa (RENNERFELT 1976). Toisen hyvin epäyhtenäisen aineryhmän jä-

tevesissä muodostavat erilaiset lisä- ja apukemikaalit. Näitä ovat mm. limantorjunta-aineet, vaahdontappoaineet, liimat, värit, täyteaineet, kuivaus-, retentioparannus-, dispergointi- ja flotaatioaineet, pehmentimet, valkaisuaineet, päällysteet, korroosionestoaineet, puhdistusaineet, kattilaveden lisäaineet ja kompleksoivat kemikaalit (LANDNER 1976). Useimpien näiden aineryhmien vaikutuksia kaloihin ei ole riittävästi tutkittu.

Nykyään käytettävien limantorjunta-aineiden tehoaineet ovat tavallisesti karbamaatteja tai orgaanisia bromi- ja rikkiyhdisteitä, joiden käyttöliuoksissa on lisäksi liuottimia ja dispergointiaineita (LANDNER 1976). Valmistajan ilmoituksen mukaan aineet ovat sinänsä melko pysymättömiä, mutta hajoamistuotteiden myrkyllisyydestä tai muista vaikutuksista eläimille tiedetään vähän. Vaikutuksia malliekosysteemikokeessa ilmeni pitoisuuksissa, jotka olivat 3 - 10 % aineen 96 tunnin LC50-arvosta (LANDNER 1976). Aiemmin käytettyjen elohopeayhdisteiden vaikutukset vesistöihin ja kalastoon saattavat edelleen jatkua. Napentakloorifenolaatin (PCP) käyttö limantorjunta-aineena lienee vähenemässä kaikissa Pohjoismaissa eläimille haitallisten vaikutustensa vuoksi. Puunsuoja-aineena käytetyn PCP:n joutumista vesistöön voidaan pienentää siirtymällä kuivakuorintaan ja maakuljetuksiin. Muita jätevesiin joutuvia haitalliseksi katsottavia komponentteja ovat mm. kuidut ja tärkkelys, joista asianmukaisilla puhdistustoimilla saadaan pääosa poistetuksi ennen vesistöön johtamista. Tuotteeseen pidättyvän tärkkelyksen määrä riippuu osaksi sen ominaisuuksista - esim. varauksesta (GOVE ja GELLMAN 1977). Käytetyistä alumiini- ja magnesiumsilikaateista, titaanioksidista ja hartsiliimoista joutuu osa vesistöihin (RUOPPA 1977).

2.4. Biotestien tarve

Teollisuusjätevesien kemiallisen monipuolisuuden vuoksi ei niiden toksikologisia vaikutuksia kaloihin tai muihin vesiorganismeihin voida yleensä ennustaa täydelliseltäkään vaikuttavan ke-

miallisen analyysin perusteella (CAIRNS ym. 1977). Useimmat myrkyllisyystiedot metsäteollisuuden jätevesistä perustuvat Kanadassa ja USA:ssa tehtyihin tutkimuksiin, eivätkä välttämättä ole sellaisinaan sovellettavissa Suomen oloihin mm. erilaisen puuraaka-aineen vuoksi. Lisäksi biologinen vaikutus riippuu ratkaisevasti jätevesiä vastaanottavan veden luonteesta mm. lämpötilasta ja elektrolyyttipitoisuuksista. Yksittäinen myrkkä saattaa myös vähentää, kumota tai vahvistaa yhden tai useamman muun jätevedessä mukana olevan aineen vaikutusta. Ainoastaan biotesteillä - ainakin toistaiseksi - voidaan jäteveden biologisia vaikutuksia arvioida. Sen sijaan esim. tappavan myrkyllisiksi tiedettyjen tai rikastuvien aineiden pitoisuuksien seuranta voi täydentää ja osittain korvata biotestejä.

3. MYRKYLLISYYDEN ARVIOIMINEN

Aineen tai jäteveden myrkyllisyys voidaan jaotella tappavaan eli letaaliin ja ei-tappavaan eli subletaaliin. Tämä määrittely ilmenee myös myrkkylain (309/69) 1 §:stä, jonka mukaan myrkyllä tarkoitetaan "ainetta, joka vähäisinäkin annoksina elimistöön jouduttuaan vaikuttaa kemiallisesti joko välittömästi tai välillisesti aiheuttaen elimistön toiminnan häiriöitä". Aineen myrkyllisyyttä vesieläimille arvioidaan tavallisimmin käyttäen kalaa koe-eläimenä. Näiden lyhytaikaisten eli akuuttien myrkyllisyydestien suoritusohjeita muunnelmieen on kirjallisuudessa (mm. APHA 1971, KATZ 1971b ja EPA 1975), mutta yhtenäisohjeita Suomen oloihin ei vielä ole hyväksytty. Tulokset ilmoitetaan usein 96 tunnin LC50-arvona (lethal concentration, 96 h LC50), jolla tarkoitetaan sitä aineen pitoisuutta (mg/l) vedessä tai sitä jäteveden laimennusta, joka tappaa puolet koe-eläimistä tarkoin määritellyissä olosuhteissa 96 tunnin aikana. Joskus käytetään myös MST-arvoa (median survival time), joka tarkoittaa aikaa jonka kuluessa puolet koe-eläimistä kuolee valitussa testipitoisuudessa.

Subletaalia myrkyvaikutusta selvittelevissä testeissä on monia muuttujia kokeiltu (ks. SPRAGUE 1971, KATZ 1971b). Kalan elimistön erilaiset biokemialliset ja hematologiset määritykset, karkotus-houkutus -käyttäytymistestit, fyysisen rasituksen sieto ja kasvu ovat olleet melko usein käytettyjä. Tarkoin kontrolloiduissa oloissa voidaan tällöin määrittää EC50-arvo (effective concentration), jolla tarkoitetaan sitä pitoisuutta tai laimennosta, joka puolessa koe-eläimistä aiheuttaa normaalikalasta poikkeavan reaktion heti tai valitun koeajan kuluessa. Subletaali myrkyllisyystesti voidaan siis tehdä joko lyhytaikaisena tai pitkäaikaisena määrittämisellä riippuen kulloinkin valitusta muuttujasta tai kriteeristä. Metsäteollisuuden jätevesien myrkyllisyyden seurantaan on, lähinnä pitkäaikaisten testien kalleuden vuoksi, tällä hetkellä olemassa tutkimustarvetta laboratorioissa suoritettavien lyhytaikaisten (esim. 6, 12 tai 24 h) subletaalien myrkyllisyystestien kehittämiseksi (WALDEN ja HOWARD 1977). Tällöin voidaan seurata myös mahdollista kuolleisuutta, muttei ainoana havainnoitavana muuttujana.

Viime vuosina on yhä enemmän tehty pitkäkestoisia "life-cycle" -myrkyllisyystestejä. Koekaloja on altistettu subletaaleissa myrkkypitoisuuksissa läpi elämän tai ohi ensimmäisen lisääntymisjakson, ja vaikutuksia on arvioitu kalan hengissäpysymisen, kasvun ja lisääntymisen perusteella. On todettu, että "life-cycle" -testi voidaan suorittaa myös "lyhennettynä" käyttäen vaiheita alkio - toukka - pikkupoikanen, ts. vaiheita, jotka useimmissa tapauksissa ovat herkimpiä (McKIM 1977). "Life-cycle" -testeillä ei tiettävästi ole metsäteollisuuden jätevesien vaikutuksia tutkittu. Sensijaan yksittäisistä aineista mm. sinkistä, kloorista ja metyylielohopeasta on tällaisia selvityksiä (McKIM 1977).

Termi "lyhytaikainen" - vaikutus tai testi - ei perustu myrkyntietynlaiseen vaikutustapaan, vaan odotettavissa olevaan tulokseen jonakin melko lyhyeksi katsottavana aikana. Koska tappava pitoisuus 96 h:n koeajan jälkeen on usein pienempi kuin lyhyemmissä testeissä, on 96 h LC50 -letaalitestin käyttö yleistynyt

(APHA 1971). Tässä kirjoituksessa lyhyt- ja pitkäaikaisuuden "rajana" altistuskokeissa käytetään n. 7 vrk perusteltuna seuraavilla seikoilla:

- (a) Satunnaispäästöt, joiden äärimmäisiä seuraamuksia kalakuolemien saattavat olla, ovat useimmissa tapauksissa lyhytkestoisia - korkeintaan muutamia tunteja. Huippupitoisuus viemäriveredessä voi kuitenkin olla tätä pitempiaikainen. Jos jätevedet käsitellään kemiallis-biologisessa puhdistamossa, saattaa puhdistustulos myrkkyyvaikutuksen vuoksi huonontua ja myrkkypitoisuus vesistöön joutuvassa vedessä olla suurempi kuin tavanomaisen puhdistustehon vallitessa (KEITH 1976).
- (b) Vesistöön joutunut jätevesi leviää - virtauksista ja virtaamista riippuen - suppeammalle tai laajemmalle alueelle. Vaikka tämän seurauksena pitoisuudet vesistössä pienenevät, voi niiden kesto jollakin vesistöalueella muodostua esim. puhdistamon kautta tulevaa päästöä pitempiaikaiseksi.
- (c) Pääosa jätevesien kokonaismyrkyllisyyden aiheuttavista aineista on suhteellisen helposti joko kemiallisesti tai biologisesti muuttuvia (detoksifikaatio), ja myrkyllisyys usein pienenee tai häviää parissa vuorokaudessa (vrt. KEITH 1976).
- (d) Useat kalan stressimuuttujat mm. veren glukoosi ja laktaatti, kudosglykogeeni sekä plasman kortisoli- ja kaliumpitoisuus (MAZEAUD ym. 1977) muuttuvat jotakuinkin samalla tavalla aineen tai tekijän laadusta riippumatta ja kehittyvät poikkeaviksi yleensä 10 min. - 2 tunnissa. Arvot pysyvät yleensä muuttuneina 1 - 3 vrk mikäli altistus päättyy (SOIVIO ja OIKARI 1976 viitteineen).

Normaalikäyntinen tuotantolaitos aiheuttaa satunnaispäästötapauksia vähäisempiä myrkkypitoisuuksia vesistössä ja ehkä lievemmän - vaikkakin jatkuvan - rasitteen kaloille ja kalastolle. Fysiologisilla sopeutumisolmiöillä on mahdollisuus kehittyä, jolloin kroonisten subletaali-ilmentymien analysointi tulee aiheelliseksi. Pitkäaikaisvaikutukset voitaisiinkin määritellä

noin viikon pituista jaksoa pitempänä aikana kehittyviksi tai ilmentyviksi muutoksiksi kalan fysiologisessa tilassa tai kemiallisessa koostumuksessa. Yksilöille pitkäaikaisvaikutukset ovat yleisimmin subletaaleja, mutta populaatioille ne voivat olla letaaleja.

4. LYHYTAIKAISEN ALTISTUKSEN VAIKUTUKSET KALOIHIN

Myrkyllisyystutkimuksissa eniten mitattu suure on koe-eläimen kuolemiseen kuluva aika. Taulukossa 4.1 on esitetty kemiallisen metsäteollisuuden jätevesistä todettujen yhdisteiden akuuttisesti kaloja tappavia pitoisuuksia. Pääosa testeistä on suoritettu staattisina tai semistaattisina (S), ts. vesi ei ole koeaikana jatkuvasti vaihtunut (C). Useimmiten on käytetty jotakin lohensukuista lajia, mutta mukaan on otettu myös ns. akvaariokaloille määritettyjä arvoja. Kun myrkyllisyys luokitellaan CLARKE:n (1974) mukaan, ovat tutkitut yhdisteet "erittäin" - "kohtalaisen suuressa määrin" myrkyllisiä¹⁾. Suoritettussa kirjallisuusselvityksessä ilmeni, ettei läheskään kaikista jätevesikomponenteista ole tietoja. Pääosasta yhdisteitä, joiden pitoisuudet jätevesissä voivat suureta tappaviksi, tunnetaan tappavien pitoisuuksien suuruusluokat. Sen sijaan erittäin vähäisinä määrinä esiintyvistä aineista (taulukot 2,6, 2.8, 2.10, 6.2 ja 6.3), joiden pitoisuus jätevesissä ei nouse tappavaksi, on tietoja niukasti. Myös nämä aineet aiheuttanevat osaltaan jätevesien sekä lyhyt- että pitkäaikaisia vaikutuksia kaloissa (ks. taulukot 4.4 ja 5.1). Ne voivat myös ajoittain esiintyessään rasittaa purkupaikan alapuolisen vesistönosan kalastoa.

1) CLARKE 1974:

	<u>Alin tappava pitoisuus</u>
I. - äärimmäisen myrkyllinen (extremely toxic)	=0.01 mg/l
II. - erittäin myrkyllinen (very highly toxic)	0.011-0.1 "
III. - hyvin myrkyllinen (highly toxic)	0.11-1.0 "
IV. - kohtalaisen suuressa määrin myrkyllinen (moderately highly toxic)	1.1-10 "
V. - kohtalaisen myrkyllinen (moderately toxic)	10.1-100 "
VI. - melko myrkyllinen (fairly toxic)	101-1000 "
VII. - hieman myrkyllinen (slightly toxic)	1000 "

Taulukko 4.1 METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESISSÄ ESIINTYVIEN YKSITTÄISTEN KOMPONENTTIEN AKUUTISTI TAPPAVAT PITOISUUDET LC50 -ARVONA ESITETTYNÄ (juv. = nuori ja ad. = sukukypsä, S = staattinen tai semistaattinen ja C = läpivirtaustesti)

1: LEACH ja THAKORE 1975, 2: ROGERS 1973, 3: LEACH ja THAKORE 1973, 4: SERVIZI ym. 1968, 5: ref. WALDEN 1975, 6: DAVIS ja HOOS 1975, 7: COHEN 1977, 8: ref. LEACH ja THAKORE 1975, 9: MCLEAY 1976, 10: ADELMAN ym. 1976, 11: NORUP 1972, 12: SMITH Jr. 1976, 13: PATRICK ym. 1968, 14: HAUDY ym. 1952, 15: SERVIZI ym. 1976, 16: ADELMAN ja SMITH Jr. 1970, 17: LANDNER 1976, 18: VUORINEN 1978.

Aine	Kalalaji	Ikä/koko	LC50 mg/l	Testi-aika (h)	Tyyppi	t°C	Ref.
3,4,5-Triklooriguajakoli	S. gairdneri	0,17-0,38 g	0,75	96	S	12 [±] 1	1
3,4,5,6-Tetraklooriguajakoli	"	"	0,32	"	"	"	1
Monoklooridehydroabietiinihappo	"	"	0,6	"	"	"	1
Diklooridehydroabietiinihappo	"	"	0,6	"	"	"	1
9,10-Epoksisteariinihappo	"	"	1,5	"	"	"	1
9,10-Diklooristeariinihappo	"	"	2,5	"	"	"	1
Isopimaarihappo	O. kisutch		0,30	"	"		2,3
Pimaarihappo	"		0,37	"	"		2,3
Tetrakloorikatekoli	O. gorbusha		0,3	"	"		4
Tetrakloori-o-bentsokinoni	S. gairdneri		0,01-0,03	"	"		5
Abietiinihappo	O. kisutch		0,56	"	"		2,1
Dehydroabietiinihappo	"		0,93	"	"		2,1
Dehydroabietiinihappo	S. gairdneri		1,1	"	"	12	5,1
Dehydroabietiinihappo	"		1,2	"	"		6
Dehydroabietiinihappo	"	0,69 g	0,77	"	"	20,5 [±] 1	9
Dehydroabietiinihappo	"	1,26-3,33 g	1,03-1,74	"	"	9,3-12,3	6
Dehydroabietiinihappo	O. kisutch	2,14-4,18 g	1,38-1,76	"	"	10,6-11,0	6
Dehydroabietiinihappo	O. nerka	1,38-1,70 g	1,38-2,14	"	"	7,5-11,6	6
Kloori	S. Salar		< 3	"	"		5
Kloori	Gambusia affinis		0,5	"	"	21 [±] 2	7
Kloori	S. gairdneri		0,014-0,029	"	C		8
Pentakloorifenoli	Pimephales promelas	0,12-0,38 g	0,21	"	"	25	10
Pentakloorifenoli	Carassius auratus	1,37-2,70 g	0,22	"	"	25	10
Pentakloorifenolaatti	S. gairdneri	0,87-2,84 g	0,048-0,100	"	S	10-12	6
Pentakloorifenolaatti	O. kisutch	2,14-4,61 g	0,037-0,096	"	"	10,3-11,0	6
Pentakloorifenolaatti	O. nerka	0,68-1,38 g	0,050-0,130	"	"	7,5-12,5	6
Pentakloorifenoli	Lebistes reticulatus		n. 2	168	"	24 [±] 0,5	11
Fenoli	Lepomis macrochirus		13,5	96	S	18 [±] 2	13
Rikkivety	"	juv.	0,0131	"	C	19,8-21,9	12
Rikkivety	"	juv.	0,0478	"	"	"	12
Rikkivety	"	ad.	0,0448	"	"	"	12
Rikkivety	"	mäti	0,0190	72	"	"	12
Sinkki	"		2,86-3,78	96	S	18 [±] 2	13
Rikkivety	O. tshawytscha	9-12 cm	0,52	120	"	12 [±] 3	14
Rikkivety	O. kisutch	7,5-11 cm	0,70	"	"	"	14
Rikkivety	S. clarkii clarkii	7,5-12 cm	0,95	"	"	"	14
Rikkivety	Esox lucius	mäti	0,037	96	C		16
Rikkivety	Esox lucius	juv.	0,026	"	"		16
Metyylimerkaptani	O. tshawytscha	9-12 cm	0,65	120	S	17,5 [±] 2	14
Metyylimerkaptani	O. kisutch	7,5-11 cm	0,95	"	"	15 [±] 1	14
Metyylimerkaptani	S. clarkii clarkii	7,5-12 cm	1,10	"	"	12 [±] 1	14

jatkuu ...

Taulukko 4.1 jatkuu s. 2

Aine	Kalalaji	Ikä/koko	LC50 mg/l	Testi- aika (h)	Tyyppi	t°C	Ref.
Na-sulfidi	O. tshawytscha	9-12 cm	2,6	120	S	12 [±] 3	14
Na-sulfidi	O. kisutch	7,5-11 cm	2,1	"	"	"	14
Na-sulfidi	S. clarkii clarkii	7,5-12 cm	1,75	"	"	"	14
Na-sulfhydraatti	O. tshawytscha	9-12 cm	2,8	120	"	12 [±] 3	14
Na-sulfhydraatti	O. kisutch	7,5-11 cm	2,9	"	"	"	14
Na-sulfhydraatti	S. clarkii clarkii	7,5-12 cm	0,7	"	"	"	14
Na-hydroksidi	O. tshawytscha	9-12 cm	37	"	"	17,5 [±] 2	14
Na-hydroksidi	O. kisutch	7,5-11 cm	15	"	"	15 [±] 3	14
Na-hydroksidi	S. clarkii clarkii	7,5-12 cm	19	"	"	12 [±] 3	14
Na-karbonaatti	O. tshawytscha	9-12 cm	62	"	"	12 [±] 3	14
Na-karbonaatti	O. kisutch	7,5-11 cm	57	"	"	"	14
Na-karbonaatti	S. clarkii	7,5-12 cm	53	"	"	"	14
Ilmastusaltaan vaahdo	O. nerka	0,2-2,25 g	2,1	"	"	4-7	15
Ilmastusaltaan vaahdon metanoliliukoinen fraktio	O. nerka	"	1,7-2,5	"	"	"	15
Ilmastusaltaan vaahdon neutr. diterpeenifraktio	O. nerka	"	2,2	"	"	"	15
Ilmastusaltaan vaahdon hartsihappofraktio	O. nerka	"	1,3	"	"	"	15
Limantorjunta-aineet:							
Karbamaattiseokset							
Busan 881	Rasbora heteromorpha		0,65	48			17
GR814 Germirex	"		0,14	"			17
Bromiyhdisteet							
Busan 90	"		1,0-1,5	"			17
Slimacide V10	S. gairdneri		1,0	24			17
Fennosan F-50	"	40,2 g	0,14	"	C	12,7	18
Fennosan F-50	S. trutta	10,9 g	0,12	"	"	12,0-13,7	18
Muut (Busan 25, Germirex 849, Slimetron K20, Chemviron, Amin J26)	Rasbora		0,6-5,8	48			17

Taulukko 4.2 Metsäteollisuuden eräiden jätevesijakeiden akuutisti tappavia laimennuksia (laim. %) LC50-arvoina ilmaistuna (ks. myös taulukkoa 4.1)

1: ROGERS ja KEITH 1976, 2: SERVIZI ym. 1976, 3: WHITTLE ja FLOOD 1977, 4: DAVIS ja MASON 1973, 5: McLEAY 1976, 6: WALDEN ym. 1970, 7: HOWARD ja WALDEN 1974, 8: ref. SPRAGUE ja McLEESE 1968, 9: HICKS ja DEWITT 1971, 10: ALDERDICE ja BRETT 1957, 11: McLEAY 1975, 12: SPRAGUE ja McLEESE 1968, 13: PARRISH ja HORTON 1971, 14: WILSON 1972, 15: GRIFFIN ja WEST 1976, 16: WONG 1977.

Jätevesi	Kalalaji	Ikä/koko	96 h LC50 % (v/v)	Testi- tyyppi	t°C	Ref.
Sa- Valkaisimo:	O. kisutch	juv.	10-18		15	1
"	O. nerka		0,01-0,02		4-7	2
(pintavaahto)						
Sa- Valkaisimo:	S. gairdneri	juv.	14-49	S	15 [±] 1	3
" , CEDED	O. kisutch	0,5-15 g	55	"	10-13	4
"	O. nerka	1-10 g	55	"	"	4
"	O. gorbusha	0,2-0,3 g	35	"	"	4
"	O. kisutch		24,5			5
(neutr. suod.)						
Sa- Valkaisimo:	O. kisutch	7,5-10 cm	39,5		11 [±] 1	6
(neutr.)						
"	O. kisutch	juv.	35,0			7
"	O. nerka	juv.	22		1	8
"	O. nerka		29-64			8
"	O. nerka	juv.	4,8			8
(ei neutr.), S = 20 o/oo						
Sa- Valkaisimo:	S. salar	juv.	14	C		8
(neutr.)						
"	O. kisutch	5,1-14,8 cm	16,8	"		9
"	O. nerka	1,19 g	6		18	10
S = 20 o/oo						
Sa- Valkaisimo:	O. kisutch	2,6 g	7,5	S	12 [±] 1	11
"	O. kisutch	4,7 g	29	"	"	11
"	S. salar	6,3-11,7 cm	15-24	"	15	12
(neutr.)						
"	Phanerodon furcatus	6,8 cm	10,6	"	19 [±] 2	13
"	Embiotoca lateralis	0,5 g	9,6			13
"	Platichthys stellatus	22,1 g	12,2	"		13
(neutr.)						
"	Parophrys vetulus	7,2 cm	8,5	"		13
"	Hexagrammos decagrammus	12,2 g	15,2	"		13
"	Rhacochilus vacca		n. 5	"		13
"	Hyperprosopon argenteum		"	"		13
Si-jäteliemi:	S. salar	6-11 cm	0,20-0,27	"	17 [±] 1	14
"	S. gairdneri		0,82			15
(neutr.)						
Mek. massa + nanomalehtipaperitehdas:	S. gairdneri		4-10			16
Mek. massa: (hieke)	"		20-34			16
Puolimek. massa: (kuumakierre)	"		16-24			16

Taulukosta 4.2 ilmenee, että eri prosesseista ja prosessivaiheista poistuvat jätevesijakeet ovat akuutisti tappavan myrkyllisiä. Niiden LC50-arvot (= laimennukset) vaihtelevat tavallisesti 5 - 60 % testattavaa jätevettä (ROW 1973, ROGERS ym. 1975, SEPPÖVAARA 1974). Myrkyllisimmäksi on osoittautunut puhdistamojen ilmastusaltaan pintavaahto lähinnä korkean hartsihappopitoisuutensa vuoksi. Hyvin usein etenkin aikaisemmassa kirjallisuudessa on mitattu vain vakiolaimennoksen MST-arvo (median survival time). Sen avulla voidaan rutiiniseurannassa melko hyvin vertailla eri jakeiden myrkyllisyyden kehittymistä ja esiintymistä. Erään kanadalaisen selvityksen mukaan (BRUYNESTEYN ja WALDEN 1972) voi jäteveden letaalimyrkyllisyys muuttua 1 - 2 tunnissa täysin myrkyttömästä hyvin myrkylliseksi. On myös todettu, että käytetty puuaines paljolti määrää myrkyllisten yhdisteiden kemiallisen luonteen, millä puolestaan voi olla ratkaiseva merkitys haitan kehittymiseen eri olosuhteissa (ROGERS ym. 1975).

Koska tuotantolaitoksen eri jätevedet usein käsitellään ennen vesistöön laskemista samassa puhdistuslaitoksessa, jolloin siis myrkyttömät jakeet laimentavat myrkyllisiä ja jolloin myös veden bioaktiiviteetti on suuri, eivät vesistöön päästettävät vedet ole likimainkaan yhtä haitallisia myrkyvaikutuksiltaan (ks. luku 6). ROGERS ym. (1975) ovat havainneet, että jäteveden neutraaliaineiden, jotka olivat etupäässä abiетиini- ja piimaarityypisiä diterpeenialkoholeja ja -aldehydejä, letaalimyrkyllisyys on täyssuolaisessa merivedessä yli kolminkertainen makeaan veteen verrattuna. Sen sijaan dehydroabiетиinihapon tappava myrkyllisyys oli merivedessä vain noin kuudnesosa makeaan veteen verrattuna. Kotimaisten tehtaiden jätevesistä ei akuuttien myrkyllisyydestien tuloksia ole riittävästi, jotta mahdollisia eroja muualla tehtyihin selvityksiin nähden voisi päätellä.

Taulukkoon 4.3 on kirjallisuudesta kerätty metsäteollisuuden jätevesissä esiintyvien aineiden (mm. pentakloorifenolin, dehydroabiетиinihapon, sinkin, kloorin, metyylielohopean ja puukuitujen) subletaaleja lyhytaikaisvaikutuksia. Kuten mm. eri

yhdisteiden kemiallisten erojen perusteella voi olettaa, eroavat niiden aiheuttamat muutokset kaloissa huomattavasti toisistaan. Pentakloorifenolin vaikutukset perustuvat ensisijaisesti aineen kykyyn kytkeä irti energia-aineenvaihdunnassa keskeinen oksidatiivinen fosforylaatio (ATP:a ei muodostu), mutta mahdollisesti myös aineenvaihduntatuotteiden rikastuminen elimistöön aiheuttaa muutoksia (ks. HOLMBERG ym. 1972). Lyhytaikaisen altistuksen seurauksena on hypermetabolinen tila, jossa kala käyttää energiavarastojaan enemmän kuin normaalisti ja menettää painoaan (HOLMBERG ym. 1972). Dehydroabiетиinihapon vaikutuksien, kuten muutokset veren hyytymisajassa, valkosolujen määrässä ja uintikoordinaatiossa (IWAMA ym. 1976), ensisijaista syytä ei tiedetä. Nopeasti kehittyvät muutokset olivat hopealohella (Oncorhynchus kisutch) selvästi vähäisempiä suuren kuin pienen uintirasituksen vallitessa (IWAMA ym. 1976), mikä viittaa siihen, että kalan kokonaisenergiankulutuksella ja myrkyksen poistonepeudella on yhteyttä toisiinsa. Sinkki vaikuttaa ensin kuduksen hengitysepiteeliin, joka akuutissa myrkytyksessä turpooa ja irtoaa pilarisolusta vaikeuttaen hengityskaasujen diffuusiota sekä aiheuttaen kudoksissa hapenpuutetta (SKIDMORE 1970, BURTON ym. 1972). Hengitys- ja verenkiertofysiologiset muutokset esim. hapenkulutuksessa, kuduventilaatiossa ja sydämen sykintänopeudessa (HUGHES ja ADENEY 1977) ovat toissijaisia ilmentymiä. Ei tiedetä miten sinkki vaikuttaa kidusepiteelisolun molekyylitasolla, mutta mahdollisesti tämä liittyy epiteelisolujen osmoregulaation häiriintymiseen, sillä myös kalan osmoottinen tasapaino muuttuu akuutissa sinkkialtistuksessa (SKIDMORE 1970). Myös veden liuenneen kloorin ensisijainen vaikutustapa kalassa on epäselvä, mutta mahdollisesti se liittyy muodostuvien peroksidien kykyyn muuttaa punasolujen fragiliteettia, joka ilmenee hemoglobiinin tai raudan pitoisuuden suurentumisena veriplasmassa (ZEITOUN ym. 1977). Hemokonsentraatio, plasman elektrolyyttitasapainon muuttuminen, suurentunut veden erityisnopeus ja kudosten hapenpuute ovat ilmeisesti toissijaisia vaikutuksia (ks. ZEITOUN ym. 1977). Metyylielohopea vaikuttaa kerta-annoksena mm. kalan maksan ja munuaisten sukkinaattidehydrogenaasin, alkalifosfataasin ja hapanfosfataasin aktiivisuuteen sekä aiheut-

taa histopatologisia muutoksia näissä elimissä (ks. KENDALL 1975, 1977). Vaikutuksen molekulaarista syytä ei tiedetä. Akuutissa metyylielohopeamyrkytyksessä kehittyvä munuaisrappio voi aiheuttaa kalan kyvyttömyyttä erittää vettä munuaisten kautta, minkä seurauksena Ictalurus nebulosuksen ruumiinonteloon kertyi epänormaalin paljon nestettä (KENDALL 1975). Puukuitujen ensisijainen vaikutus kohdistuu kiduksiin, sillä kuitujen on todettu kertyvän sekundaarilamellien väliin, lisäävän limaaerittävien solujen toimintaa ja aiheuttavan vierekkäisten lamellien yhteentarttumista (MACLEOD ja SMITH 1966). Hengityskaasujen kulkeutumisen hidastumisesta johtuu kudosten hapenpuute, minkä seurauksena mm. kalan hengitys, verenkierto, energiankäyttö ja verokuva muuttuu (MACLEOD ja SMITH 1966, HUGHES 1976). Kuituaineksen ja sinkin vaikutukset kaloissa ovat samantapaisia. - Eri aineiden pienimpien muutoksia aiheuttavien pitoisuuksien perusteella voidaan jäteveden haitallisimmille yhdisteille esittää korkeimpia sallittavia pitoisuuksia (vrt. CHRISTENSEN ym. 1977).

Taulukosta 4.4 ilmenee, että sellutehtaan jätevesien tai niiden laimennosten subletaalit lyhytaikaisvaikutukset kalassa ovat monenlaisia. Tämä on odotettavissa sekä yksittäisten jätevesijakeiden kemiallisen monipuolisuuden että niiden keskinäisten eroavuuksien perusteella. Mistään prosessijätevedestä ei voida osoittaa tiettyä ainetta (taulukko 4.3) tai aineiden yhdistelmää, josta subletaalivaikutus johtuu. Laboratoriokokein on todettu vaikutuksien olevan melko hyvin toistettavissa, joten testitulosten erot johtunevat osin jäteveden laadun vaihteluista. Valkaistua sulfaattisellua tuottavan tehtaan jätevesien akuutit subletaalivaikutukset ilmenevät mm. kalan hiilihydraattiainenvaihdunnassa, hengityksessä, uintikyvyssä ja lämpötilansiedossa sekä ns. yleisenä stressi-ilmentymänä ("general stress response", WALDEN & HOWARD 1977). Massa- ja paperitehtaan jätevesien rasitevaikutuksen määrän nopeaksi mittaamiseksi on esitetty menetelmiä, jotka perustuvat myrkkyaaltistuneen kalan

Taulukko 4.3 Metsäteollisuuden jätevesien yksittäisten komponenttien subletaaleja lyhytaikaisvaikutuksia (= alle 7 vrk:ssa ilmeneviä vaikutuksia) kaloissa (i.p. aine annettu ruumiinonteloon; ks. myös taulukkoa 4.1)

1: ref. WALDEN 1975, 2: ADELMAN ym. 1976, 3: ref. NORUP 1972, 4: HOLMBERG ym. 1972, 5: ref. LEACH ja THAKORE 1973, 6: IWAMA ym. 1976, 7: WILDISH ym. 1977, 8: BURTON ym. 1972, 9: McLEAY 1975, 10: ZEITOUN ym. 1977, 11: COHEN 1977, 12: HUGHES 1976, 13: MACLEOD ja SMITH Jr. 1966, 14: SMITH Jr. ym. 1965, 15: HINTON ym. 1973, 16: KENDALL 1975, 17: KENDALL 1977, 18: SERVIZI ym. 1976, 19: BÄCKSTRÖM 1978, julkaisematon.

Jätevesi-komponentti	Pitoisuus, aika	Kalalaji	Ikä/koko	Vaikutus	Testi- t C	Tyyppi	Ref.
Klooratut fenolit		S. gairdneri	0,5-1,1 g	Fosforylaation estyminen kiduksissa.	15±1		1
Pentakloorifenoli		Pimephales promelas Carassius auratus	juv. juv.	Oireet: lisääntynyt uinti-aktiivisuus, jota seuraa rauhoittuminen ja kuoleminen. Yleismetabolinen myrky, joka kytkee irti oksidatiivisen fosforylaation. Vaikutus ilmenee vasta joitakin tunteja ennen kuolemaa (2-4 vrk).			2
Pentakloorifenoli	0,1 mg/l, 4 d	Anguilla sp.		Kiihdytti elimestön energia- varojen käyttöä (glukoosin ja FFA:n lisääntynyt mobilisaa- tio), seurauksena painonmene- tys.			3
Pentakloorifenoli	0,1 mg/l, 4 d	Anguilla anguilla	65-130 g	Paino pieneni 3,6 %. Hematokriitti suureni 33 %. Hemoglobiinipit. suureni 20 %. Plasman kolesterolin kohomi- nen 35 %. Plasman triglyseri- dien kohoaminen 14 %, FFA:n kohoaminen 12 %. Veren glukoo- si suureni 181 %, laktaatin kohoaminen 46 %. Maksan tri- glyseridien vähentyminen 15 %, lihaksen 28 %. Muutokset sam- mansuuntaisia myös merivedes- sä (32°/oo).	12		4
Na-Dehydroabietaatti		0, kisutch	1,2 g	"Yskintää"	11	S	5
Dehydroabiетиinihappo	0,75 mg/l	0, kisutch	14 g	Keskinkertaisen ja pienen ra- situksen yhteydessä 2 vrk:n kuluttua rheotaktisia muutok- sia. Veren hyytymisaika piden- tynyt 2 vrk:n jälkeen 45 %. 1 vrk:n kuluttua valkosolujen määrä laskenut puoleen ja 2 vrk:n kuluttua 1/3:aan. Lasko, Hkr ja punasolujen lukumäärä eivät eronneet kontrollista merkittävästi.	13	C	6
Dehydroabiетиinihappo	1,1 mg/l	Clupea harengus		Preferenssiä (houkutusvaik.)			7
Sinkki	40 mg/l	S. gairdneri	100,9 g	Kidukset limoittuvat ja epi- teelisolut turpoavat, mistä seuraa kaasujenvaihdon vai- keutuminen ja kudoshypoksia. Lihaksessa ja maksassa pyru- vaatti vähenee ja laktaatti lisääntyy, mikä osoittaa ha- penpuutetta kudoksissa. Veren hapen osapaine alenee.	15±0,5		8
Sinkki	0,5-1,2x96 h LC50, 24 h	0, kisutch	7,3 g	Valkosolujen määrä alenee, pu- nasolujen määrässä ei muu- tosta.	12±1		9
Kloori	1,7-3,9 mg/l, 8-56 min	S. gairdneri	185-326 g	Plasman mineraalitasapainossa muutoksia (P, Mg, Fe, Cu, Zn, K, Ca suurenee, Na vähenee). Trioksi-fosfaattidehydrogenaasi- aktiivisuus muuttuu.	11-15		10
Kloori	0,5 mg/l	Gambusia affinis		Kidusepiteelin vioittuminen, seurauksena osmoottisia häi- riöitä. 25 % merivesi ja 0,125 % NaCl-liuos alentavat toksisuutta.	21±2		11
Kuituaine		S. gairdneri		"Yskintää" 6-kertaistuu			12

Taulukko 4.3 jatkuu ... 2

Jätevesi-komponentti	Pitoisuus, aika	Kalalaji	Ikä/koko	Vaikutus	Testi- t °C	Tyyppi	Ref.
Kuituaine	100-2000 mg/l yli 72 h	Pimephales promelas	2,2 g	Häpenottokyvyn heikkeneminen, uintikyvyn heikkeneminen. Aktiivimetabolian alentuminen. Hematokriitti suurenee. "Yskinnän" lisääntyminen. Suurimmassa pitoisuudessa 90 % kuoli.	18±0,3		13
Kuituaine	74-2000 mg/l, 96 h	Pimephales promelas	0,6 cm	Hematokriitti suureni (eri puukuiduilla eri tavoin)	13-24		14
Kuituaine	74-2000 mg/l 72 h	Stizostedion vitreum	5,9-10,6 cm	Hematokriitti suureni (eri puukuiduilla eri tavoin)			
Na-Lignosulfonaatti	0,8 mg/l	Clupea harengus		Pakoreaktioita			7
Humushappo	1 mg/l	Clupea harengus		Pakoreaktioita			
Metyylielohopea	12 mg/kg i.p.	Ictalurus punctatus	25-35 cm	Maksan ja munuaisen entsyymiaktiivisuuksissa (hapan fosfataasi, sukkiinaatti-dehydrogenaasi) muutoksia.			15
Metyylielohopea	12 mg/kg i.p.	Ictalurus punctatus	25-35 cm	1 vrk:n kuluttua kalan peräosa laajentunut sisältä-mänsä neste keräytyvän vuoksi. Suoliliepeen suonet laajentuneet ja ilmeisesti tulehtuneet. Munuaisglomeruluksissa ja -tubuluksissa rakenteellisiä muutoksia (epiteelin hajoamista ja irtoamista). Sukkiinaattidehydrogenaasi inhiboitunut. Vrk:n kuluttua munuaisen Hg-pitoisuus 200-kertaistunut ja 4 vrk:n kuluttua 57-kertaistunut kontrolliin verrattuna.	23		16
Metyylielohopea	12 mg/kg i.p.	Ictalurus punctatus	25-35 cm	1 vrk:n kuluttua maksan Hg-pitoisuus 600- ja 4 vrk:n kuluttua 1600-kertaistunut. 3 vrk:n kuluttua maksassa vaaleita nekroottisia laikkuja ja sapen akkumulaatioita. Haimassa rakenteellisiä muutoksia, muuttuu nekroottiseksi 4 vrk:ssa. Sappitehyeen epiteelin irtoamista. Maksan parenkymisoluissa vakuoleja.	23		17
Ilmastusaltaan vaahto; hartsihappoja	96 h	O. nerka	0,2-2,25 g	Pitoisuus 0,0025 % (v/v) ei aiheuttanut stressioireita. Pitoisuudessa 0,005 % (v/v) kala on "ekologisesti kuollut".	4-7	S	18
Hartsihapposeos	5 mg/l, 0,3-10 h 1 mg/l, 2-10 h 0,1 mg/l, 1-10 h	S. trutta	6-24 g	Häpenkulutuksen nopeus - suureni 40-100 % - pieneni 20 % - ei vaikutusta	14-16	C	19

- a) alentuneeseen matalahappisuuden sietoon,
- b) alentuneeseen korkeiden lämpötilojen sietoon,
- c) verensokerin kohoamiseen ja
- d) veren valkosolumäärän alentumiseen (McLEAY 1973, HOWARD 1973, ref. WALDEN ja HOWARD 1977, McLEAY ja GORDON 1977, GORDON ja McLEAY 1977).

Kalastonsuojelun kannalta on perusteltua pyrkiä suoraan eri laimennoksina testaamaan tehtaan puhdistetun kokonaisjäteveden vaikutuksia alimman vaikuttavan laimennoksen määrittämiseksi. Kriteereinä voitaisiin käyttää mm. taulukossa 4.4 esitettyjä muutujia. Suomen ja muiden Pohjoismaiden osalta ei tällaisia tuloksia ole juuri lainkaan käytettävissä, ja muualtakin hyvin niukasti.

Taulukko 4.4 Metsäteollisuuden jätevesien subletaaleja lyhytaikaisvaikutuksia (= alle 7 vrk:ssa ilmeneviä vaikutuksia) kaloissa (testipitoisuus esitetty yleensä osana 96 h:n LC50-arvosta

1: ref. DAVIS 1976, 2: JONES ym. 1956, 3: FUJIYA 1961, 4: HOWARD ja WALDEN 1974, 5: McLEAY 1977, 6: DAVIS 1973, 7: ref. DAVIS 1973, 8: WALDEN ym. 1970, 9: McLEAY 1973, 10: FUJIYA 1965, 11: McLEAY ja BROWN 1975, 12: McLEAY 1975

Jätevesi	Kalalaji	Koko	Testi- t°C	Pitoisuus	Vaikutuksen kohde	Muutos	Huom.	Ref.
Sa-tehdas (ei valk.)	S. gairdneri	20,3-25,4 cm	11	0,08	Hengitys	'Yskintä' lisääntyi	Yskintä väheni	1
"	S. gairdneri	150 µ	10	0,33	Hengitys	Valtimo-pO ₂ pieneni	Ei sopeutumista 1 vrk:n kuluessa	1
"	O. nerka	207-321 g	10,5	0,1-0,2	Hengitys	'Yskintä' lisääntyi.	Reaktio vähenee 12 h:ssa	1
"	"	"	"	0,2	"	Hengitystilavuus suureni	"	1
"	"	"	"	0,33	"	Hapenkulutus lisääntyi	"	1
"	O. nerka	3 cm	10	0,2	Käyttäytyminen	Pakoreaktioita jätevedestä	Muutos havaittavissa 1 h:ssa	1
"	O. kisutch	9,0±0,4 g	11	0,8	Energiametabolia	Maksan glykogeeni- pitoisuus pieneni	Pitoisuus laski 1/5:aan 3 vrk:ssa	1
"	"	"	"	0,8	"	Plasman glukoosi- pitoisuus suureni	Pitoisuus 3-kertaistui 4 vrk:ssa	1
"	"	"	"	0,7	"	Plasman glukoosi- ja laktaattipitoi- suus suureni, mak- san ja lihaksen gly- kogeenipitoisuus pieneni.	Rasituksen jälkeen jätevedessä	1
"	O. kisutch		13	0,20	Liikunta	Vintikyky heikkeni.	Mittaus koealtaassa	1
"	"		10	0,062-0,23	Lämpötoleranssi	Letaalilämpötilan yläraja aleni		1
"	"		"	0,148	Hengitys	'Yskintä' lisääntyi.	Adaptoitumista	1
"	S. salar	7,7-14,8 cm	17	0,006	Käyttäytyminen	Pakoreaktioita jätevedestä	Muutos vaihtelevasti havaittavissa	1
Sa-tehdas: (ei valk.)	O. nerka	juv.	8	0,4	"	Pakoreaktiot hidastuivat	Akuutin toksisuus- kokeen aikana	1
"	"	"	"	0,8	"	Rheotaktisia muutoksia	"	1
Sa-tehdas: (ei valk.)	Sparus macrocephalus				Metabolia	Nukleiinihapposyn- teesi vähentyi. Maksan RNA-pitoi- suus vähentyi, mi- kä vaikuttaa prote- iinisynteesin mää- rään. Maksan glyko- geenipitoisuus vä- hentyi. Muutoksia sappitiehyessä ja muita histologisia muutoksia. Muutoksia porttilaskimossa. Haiman RNA-pitoisuus vähentyi. Suolen pi- karisolujen erityis lisääntyi, suolen epiteelin irtoamis- ta. Epiteelin nekro- tisoituminen, sub- mucosan degeneraatio.	12-24 h 500 m:n päässä päästö- putkesta	3
"	S. gairdneri			1	Hengitys	'Yskintä' lisääntyi 35-kertaiseksi	Käsittämätön jätevesi, 5 h:n altistus	4
"	"			1	"	'Yskintä' lisääntyi 1,5-kertaiseksi	Jätevesi aerobisen mikrobiologisen toiminnan jälkeen	4

Jätevesi	Kalalaji	Koko	Testi- t°C	Pitoisuus	Vaikutuksen kohde	Muutos	Huom.	Ref.
Sa-tehdas: (ei valk.)	Mylio macrocephalus Chrysophrys major Cyprinus carpio				Histologiset muutokset kudoksissa	Maksan glykogeeni ja RNA vähentyi Sappitiehyissä ja porttilaskimossa muutoksia. Haiman RNA vähentyi ja rauhusrakenne hajosi. Prim. virtsanjohdin- ten nekroosi. Suolen epiteelisolujen li- sääntynyt erityys. Suomen epiteelisolu- jen nekroosi ja ir- toaminen. Kiduksiassa lisääntynyt limanero- tys ja solujen nekroo- sia. Yleisesti myrk- kyvaikutus tapahtuu kalan ihon läpi sekä ruoansulatuskanavan ja verenkiertoelimis- tön kautta kaikkialle elimistöön.		10
Sa- valkaisimo:	O. kisutch	juv.	12	0,04-0,16	Energiametabolia	Plasman glukoosipit. kohosi 50 % 0,5 h:ssa. Kirjoloהל- la reaktio ei ollut yhtä herkkä.	Huono testiksi ilman maksan glykohrrnipyoi- suuden määrittä- mistä. Palautu- minen 1 vrk:ssa.	5
Sa- valkaisimo:	O. kisutch			1,4	Käyttäytyminen	Rasituskesto (uinti) pieneni 1/4:aan kä- sittelemättömällä jätevedellä ja 3/4:aan sekä aktii- vilietekäsittelyn että aerobisen 5 vrk kestäneen säilytyk- sen jälkeen.		4
"	"		10	yli 0,2	Lämpötoleranssi	Letaalilämpötilan yläraja laski merkit- sevästi.		4
"	"		"	4	"	Letaalilämpötila 26,8 C:sta 21,4 C:een.	Jätevesi käsitelty mikrobiologisesti, altistus 20 h.	4
"	"			0,5	Aineenvaihdunta	Plasman glukoosi- pit. suureni 30 %.		6
"	O. nerka	207-321 g	10,5	0,2	Hengitys	Hapenottokyky heik- keni; ennen altis- tusta kala otti ve- den hapesta 43 % ja altistuksen jälkeen 32 %. Verenpaine kohosi hiukan. 'Ys- kintä', joka loppui vrk:n kuluessa. Hen- gitysveden määrä lisääntyi.	Akklimaatiota 1 vrk:n kuluttua	6
"	"	"	"	0,2	Käyttäytyminen	Levottomuuden lisään- tyminen.		6
"	"	"	"	0,33-0,47	Hengitys	Valtimoiden P ₀₂ pie- neni 42-79 %.		6
"	S. gairdneri	150 g	"	"	"	Kidusten limaneri- tys lisääntyi.		
"	O. kisutch			0,2	Rasituskesto	Uintikyky heikkeni merkitsevästi.		7
"	O. kisutch	7,5-10 cm	11	0,064	Hengitys	'Yskintä' 10-ker- taistui 3-6 h:n altistuksessa, mut- ta tasaantui 1 vrk:ssa.	0,041 LC50 pienin hengitykseen vai- kuttava pitoisuus.	8
Sa- valkaisimo:	O. kisutch	9,0 g	11	0,8	Käyttäytyminen	Reaktioherkkyys alentui.	96 h LC50 = 0,55 % (v/v)	11

Taulukko 4.4 jatkuu ... s. 3

Jätevesi	Kalalaji	Koko	Testi- t °C	Pitoisuus	Vaikutuksen kohde	Muutos	Huom.	Ref.
Sa- valkaisimo: O. kisutch		9,0	11	0,8	Energiametabolia	Maksan glykogeeni- pit. pieneni 4 vrk:ssa 80 % ja glukoosipit. suu- reni 3-5 -kertai- seksi. Plasman laktaatti lisään- tyi 2,1-kertai- seksi.		11
"	"	2,6	12	0,7	Verenkuva	1 vrk:n altistus alensi punasolujen määrää merkitse- västi ja valkoso- lujen määrää erit- täin merkitsevä- sti.	96 h LC50 = 0,75 % (v/v)	12
Lajittamon kiertovesi:	"	3,3 g	12	0,5	Verenkuva	Epäkypsien punasolu- jen määrä lisääntyi 12 h:n altistukses- sa 25 % ja 25 vrk:n aikana 51 %. Hemato- riitti ei muuttunut 12 h:ssa, mutta pie- neni 25 vrk:ssa. Trombosyyttien määrä aleni puoleen 12 h:ssa. Pienten lym- fosyyttien määrä pie- neni 1/3:aan 12 h:n altistuksessa. Neutrofiilien määrä 3-kertaistui 25 vrk:n altistuksessa.		9
"	"	7,3 g	"	0,3				
"	"		"	"	Energiametabolia	12 h:n aikana plasman glukoosi suureni, mut- ta pieneni 25 vrk:ssa.		9
Mustalipeä: O. tschawytscha juv.				2,5 % (v/v)	Käyttäytyminen	Pakoreaktioita jätevedestä	Alhaisimmat pitoisuudet hieman hokut- televia. Vain vähän pakoreak- tioita.	2
"	O. kisutch	juv.		5-10 % (v/v)	"	"	Vain vähän pakoreaktioita.	2
"	S. gairdneri	juv.		"	"	Ei pakoreaktioita		2
Si- jäteliemi	O. tschawytscha	juv.		2 g/l	"	Pakoreaktioita		2
"	O. kisutch	juv.		1-2 g/l	"	Ei pakoreaktioita		2

x) tutkitun jäteveden laimennus

5. PITKÄAIKAISEN ALTISTUKSEN VAIKUTUKSET KALOIHIN

Koetuloksia on eniten tehtaiden kokonaisjätevesien ja jätevesijakeiden, mutta vain harvojen jätevesikomponenttien vaikutuksista. Taulukossa 5.1 on esitetty metsäteollisuuden jäteveissä esiintyvien yksittäisten aineiden pitkäaikaisvaikutuksia. Voidaan todeta, että vain suhteellisen harvojen yhdisteiden vaikutuksia on tutkittu, eikä useista letaalimyrkyistä ole lainkaan tietoja. Matalimpia efektiivisiä pitoisuuksia esim. pentakloorifenolin, rikkivedyn, sinkin ja vapaan kloorin osalta voitaisiin pitää puhdistamosta poistuvan jäteveden turvallisina ohjearvoina kalaston kannalta. Toisaalta on kysyttävä, voidaanko näitä arvoja soveltaa kalastoon kohdistuvien haittojen arvioimiseen alapuolisessa vesistössä, sillä käytännössä vesistöön lasketaan monipuolinen seos eri aineita, joiden yhteisvaikutus ei ole yksittäisten aineiden perusteella ennustettavissa. Voidaankin olettaa, että puhdistamattomista tai puhdistetuista kokonais- ja osajätevesistä saatavat tulokset olisivat vesistön- ja kalastonsuojelun kannalta huomattavasti informatiivisempia ja soveltamiskelpoisempia. Tällaisia tuloksia on esitetty taulukossa 5.2, joista ilmenee, että myös pitkäaikaisen altistumisen jälkeen voidaan usein - muttei aina - todeta eroja samoissa fysiologisissa piirteissä kuin lyhytaikaiskokeissakin (taulukko 4.4). Tutkimuksia on lähinnä vain lohensukuisista lajeista, ja mm. monista taloudellisesti tärkeistä kotimaisista lajeista on tietoja huomattavasti vähemmän. Valitettavan vähän on tutkimuksia, joissa olisi seurattu havaittujen muutosten pysyvyyttä sekä saastealtistuksen jatkuessa että sen loputtua. Useissa selvityksissä on kalan veren kuvan ja energia-aineenvaihdunnan todettu pitkällisen jätevesialtistuksen seurauksena muuttuneen. Kalan kasvunopeuden on myös todettu hidastuneen altistuksen aikana. Samanlainen tulos saatiin tutkittaessa metsäteollisuuden pilaaman Äänckosken alapuolisen vesistönsosan haukien kasvua (OIKARI ym. 1978).

Vaikka eräissä tapauksissa kalan kasvun on todettu nopeutuneen (taulukko 5.2), ei tätä voida pitää metsäteollisuuden jätevesien

Taulukko 5.1 Metsäteollisuuden jätevesien komponenttien pitkäaikaisvaikutuksia (= yli 7 vrk:ssa ilmeneviä vaikutuksia) kaloissa (ks. myös taulukkoa 4.1).

1: ref. NORUP 1972, 2: SMITH Jr. 1976, 3: HERBERT ja RICHARDS 1963, 4: SMITH ja OSEID 1974, 5: ADELMAN ja SMITH Jr. 1970, 6: McKIM 1977, 7: VUORINEN ja VUORINEN 1978.

Jätevesi-komponentti	Pitoisuus, aika	Kalalaji	Ikä/koko	t °C	Vaikutus	Ref.
Pentakloorifenoli		Lepomis reticulatus			Subletaali pitoisuus heikkensi kasvua, lisäsi metaboliaa, viivästytti sukupuolisen kypsyyden saavuttamista ja lisäsi kuolevuutta.	1
Pentakloorifenoli	0,1 mg/l, 4 d	Anguilla sp.			Hypermetabolialla vielä 30 vrk:n kuluttua.	1
Kuituaine	50-150 mg/l, 190 d	Stizostedion vitreum	17-18 g	18	Hematokriitti pieneni 6 %. Kuidusten limasolujen määrä vähenyi 38 %. "Evähaavoja". Altistetut kalat 2-3 % lyhyempiä ja 6-11 % kevyempiä kuin kontrollikalat. Standardimetabolialla suureni 18 %. Aktiivimetabolialla pieneni 15 %.	2
Kuituaine	200 mg/l	S. gairdneri	juv.	13,7	Kuolleisuus lisääntyi ajan funktiona lähes lineaarisesti ja oli 50 % 14 viikon kuluttua. Pitoisuus 50 mg/l hidasti kasvua 160 vrk:ssa 24 %.	3
Rikkivety		Lepomis macrochirus		21	2,2 g/l:ssa krooninen (826 vrk) altistus aiheutti kutemattomuutta. Pitoisuus 1 g/l (97 vrk) heikkensi kutua. Pitoisuus 3,1-10,7 g/l heikkensi kasvua. Pitoisuus 8,5 g/l vähensi ravinnon kulutusta. Pitoisuus 1,4-3,1 g/l lyhensi nukuksaika MS-222:lla. Akuutissa altistuksessa herkin vaihe oli pikkupoikasvaihe, mutta kroonisessa kutevat emot.	
Rikkivety	0,4-6,9 µg/l	Pimephales promelas	ad.	23-24	Altistuminen kahden lisääntymiskauden ajan vähensi mätimunien määrää/yksilö. Suurimmassa pitoisuudessa mädin eloonjäänti 33-41 %. 2,5 vuoden altistus pitoisuudessa 1,8 g/l esti lisääntymisen kokonaan.	4
Rikkivety	" , 97 vrk	Lepomis macrochirus	ad.	22-23	Mätimunien määrä vähentyi. Korkea pitoisuus aiheutti koirilla kutemattomuutta.	4
Rikkivety	" , 76 vrk	Salvelinus fontinalis		9	Mätimunien vähentyminen.	4
Rikkivety	" , 234 vrk	Carassius auratus		22	Pitoisuus 5 g/l lisäsi kutekertoja, mutta pitoisuus 10-28 g/l vähensi.	4
Rikkivety	159 µg/l	Stizostedion vitreum		12-15	Mätimunien kuoriutumisosuus 9. Kuoriutumisaika pidentyi 22 vrk:sta 26-27 vrk:een.	4
	48 µg/l	"			Vastakuoriutuneiden eloonjäänti vähentyi, poikasissa epämuodostumia ja keskipituus 7 % kontrollia lyhyempi.	
Rikkivety	58 µg/l	Pimephales promelas		23-24	Mätimunien kuoriutumisosuus 17. Kuoriutumisaika pidentyi 6 vrk:sta 8-9 vrk:een. Vastakuoriutuneiden eloonjäänti vähentyi; poikasissa ei epämuodostumia. Keskipituus 6,3 % lyhyempi.	4
Rikkivety	35 µg/l	Lepomis macrochirus		22-23	Mätimunien kuoriutumisosuus 13. Ei vaikutusta kuoriutumisaikaan.	4
	29 µg/l	"			Mätimunien kuoriutumisosuus 12.	
Rikkivety	11 µg/l	Salvelinus fontinalis		9	Mätimunien kuoriutumisosuus 50. Kun emokalit pidettiin koko maturaation ajan 11 g/l:ssa, eivät mätimunat olleet eläviä.	4

jatkuu ...

Taulukko 5.1 jatkuu... s. 2

Jätevesi-komponentti	Pitoisuus, aika	Kalalaji	Ikä/koko	t °C	Vaikutus	Ref.
Rikkivety	47 µg/l	S. gairdneri		12	Mätimunien kuoriutumisosprosentti 4. Kuoriutuneiden keskipituus 16 % lyhyempi.	4
Rikkivety	58 µg/l	Sox lucius		13	Mätimunien kuoriutumisosprosentti 6. Vastakuoriutuneiden eloonjäänti vähentyi ja poikasissa epämuodostumia sekä keskipituus 2,4 % lyhyempi.	4
Rikkivety	65 µg/l	Catostomus commersoni		13-15	Altistetuilla suurempi eloonjäänti kuin kontrollilla, mutta poikasilla epämuodostumia ja keskipituus 9,6 % lyhyempi.	4
Rikkivety	29 µg/l	Carassius auratus		22	Vastakuoriutuneiden eloonjäänti pienentyi ja poikasilla epämuodostumia. Vaikutus pikkupoikaan haitallisempi kuin määntiin.	4
Rikkivety	32-181 µg/l	Esox lucius			Vastakuoriutuneilla poikasilla epämuodostumia. Poikaset kontrolloita pienempiä ja niiden kasvunopeus hidastunut.	5
Sinkki		Pimephales promelas			Mätimunien kuoren heikentyminen (suurin sallittu pitoisuus 30-180 µg/l).	6
Sinkki		Jordanella floridae			Aikuisten kasvun heikentymistä (suurin sallittu pitoisuus 26-51 µg/l).	6
Sinkki		Salvelinus fontinalis			Mätimunien kuoren heikentyminen (suurin sallittu pitoisuus 532-1368 µg/l).	6
Metyylielohopea		Pimephales promelas			Aikuisten kuolleisuuden lisääntymistä ja kudun häiriintymistä (suurin sallittu pitoisuus 0,07-0,13 µg/l).	6
Metyylielohopea		Jordanella floridae			Pikkupoikasten kasvun heikkeneminen ja aikuisten kudun häiriintyminen (suurin sallittu pitoisuus 0,17-0,33 µg/l).	6
Metyylielohopea		Salvelinus fontinalis			Pikkupoikasten lisääntyntä kuolleisuutta ja kasvun heikentymistä (suurin sallittu pitoisuus 0,29-0,93 µg/l).	6
Kloori		Pimephales promelas			Pikkupoikasten lisääntyntä kuolleisuutta (suurin sallittu pitoisuus 14-42 µg/l).	6
Fennosan F50 (= limantorjunta-aine)	0,1 mg/l, 17-32 d	Salmotrutta m. lacustris	220 g	10	Veren hematokriitti, hemoglobiini, glukoosi ja laktaatti sekä plasman proteiinit, ChE ja ASAT lisääntyivät. Veren MCHC pieneni. Plasman LDH:n lisääntyminen ei merkitsevä. Veriarvot eivät olleet täysin normaaleita vielä 17 d toipumisen jälkeen.	7

Taulukko 5.2 Metsäteollisuuden jätevesien pitkäaikaisvaikutuksia (= yli 7 vrk:ssa ilmeneviä vaikutuksia) kaloissa (testipitoisuus esitetty yleensä osana 96 h:n LC50-arvosta, (ks. myös taulukkoa 4.1).

1: ref. DAVIS 1976, 2: AHOKAS 1976, 3: ALDERDICE ja BRETT 1957, 4: ref. DAVIS 1973, 5: ref. McLEAY ja BROWN 1975, 6: McLEAY 1975, 7: SOIVIO ja OIKARI 1977a, 8: GREER 1976, 9: CASTREN 1977, julkaisematon, 10: GRANDE 1964, 11: OIKARI ja SOIVIO 1977b, 12: WEBB ja BRETT 1972, 13: McLEAY ja BROWN 1974, 14: HÖGLUND 1961, 15: OIKARI ja SOIVIO 1978

Jätevesi	Kalalaji	Ikä/koko	Testi- t °C	Pitoisuus	Vaikutuksen kohde	Muutos	Huom.	Ref.
Sa-tehdas: (sis. valk.)	O. nerka	2,4-2,8 g	15	0,08	Kasvu	Kasvunopeuden hi- dastuminen, ra- vintokertoimen suurentuminen	Muutos havaitta- tavissa 8 viikon kuluttua	1
"	O. kisutch	juv.	11+1	0,1	Veri	Leukosyyttien ja trombosyyttien määrän pienenemi- nen	Muutos 21 vrk:n jälkeen	1
"	"	"	11	0,25	"	Neutrofiilien mää- rän suureneminen	Muutos 200 vrk:n kuluttua	1
"	O. kisutch	"	"	0,1	Energiametabolia	Plasman glukoosin lisääntyminen	Muutos 200 vrk:n jälkeen	1
"	"	"	11+1	0,25	"	Veren ja lihaksen laktaatin lisään- tyminen	"	1
"	"	"	"	0,10	"	Lihaksen glykogee- ni: vähentyminen	"	1
"	O. kisutch	4-10 g	10-13	0,1-0,2	Kasvu	Kasvunopeuden lisääntyminen	Usean viikon ku- luttua	1
"	O. kisutch	juv.	12+1	0,25	"	Kasvunopeuden lisääntyminen	200 vrk:n ku- luttua	1
"	O. kisutch	4-10 g	10-13	0,1-0,2	Käyttäytyminen	Ravinnonoton vähentyminen	Muutos loppui 2 viikossa	1
"	O. kisutch	4-10 g	12-13	0,15	"	Kalat hidastuivat	Usean viikon ku- kuluttua	1
Sa-tehdas: (ei valk.)	O. nerka	juv.	8	0,05-0,1	Kasvu	Kasvunopeuden vä- hentyminen	Mätimunien kuori- utumisen hi- dastunut	1
"	O. gorbuscha	juv.	"	"	"	Kasvunopeuden vä- hentyminen	Mätimunien kuori- utumisen hi- dastunut	1
Sa-tehdas: (sis. valk.)	O. nerka	1,19 g	17,8	4,8 % ^{x)} (v/v)	Elinaika	Kuolevuuden li- sääntyminen	S = 20 ^o /oo Kuolevuuden li- sääntyminen ei johdu myrkkyyvai- kutuksesta vaan veden alentunees- ta happipitoi- suudesta	3
Sa + Si:	Esox lucius	500-2500 g	7,5+0,5		Detoksikaatio- kyky	In vitro vieras- aineenvaihdunnan (MFO) heikentyminen, mikä ilmentää ympäristössä ole- vien aineiden maksa- myrkyllisyyttä	Kalat pyydetty pilaantuneelta vesialueelta	2
Sa + Si:	Rutilus Rutilus	74-134 g	11-9		Aineenvaihdunta	Veren hapenkuljetus- kyvyn vähentyminen. Plasman entsyymeis- sä muutoksia.	Kalat pyydetty pilaantuneelta vesialueelta	7
"	S. gairdneri	218-352	9,5-19,0	Ligniiniä 2,8 µg/l	"	Veren hapenkulje- tuskyvyn vähenty- minen. Plasman entsyymeis- sä muutoksia	Altistus 1 ja 3 viikkoa in situ Sa + Si -tehtaan pilaam- massa vedessä	7
Sa + Si:	Esox lucius	63 cm	17		Detoksikaatio- kyky	Rasvamaksa, detoksi- kaatiokyvyn hei- kentymisen	Kalat pyydetty Sa + Si -tehtaan pilaamasta ve- destä	9

x) tutkitun jäteveden laimeus

jatkuu ...

JHtevesi	Kalalaji	Ikä/koko	Testi- t °C	Pitoisuus	Vaikutuksen kohde	Muutos	Huom.	Ref.
Sa + Si	Esox lucius	250-1410g	16		Veri	Hematokriitti ja hemoglobiini pienentyi. Plasman laktaatti ja glukooosi suurentui, proteiinipitoisuus vähentyi. Urea ja kreatiniini lisäänty.	Kalat pyydetty pilaantuneelta vesialueelta	11
Sa + Si:	S. trutta lacustris	2 v.	17,5		Veri	Hematokriitti ja hemoglobiini suureni 1 viikon altistuksessa, mutta pienentyi 1 kk:n altistuksessa. Plasman laktaatti, glukooosi ja GOT eivät muuttuneet.		11
Sa + Si:	S. trutta lacustris	105-450 g	15,5-18,0		Veri	3-4 viikon altistuksen jälkeen in situ plasman glukooosi, proteiinipitoisuus, laktaattidehydrogenaasi-, alkaalifosfaasi-, hapanfosfaasi- ja glukooosi-6-fosfaattidehydrogenaasiaktiivisuudet: eroja näissä muuttujissa. Järvi- taimenen keskisolu-hemoglobiinipitoisuus, veren laktaattipitoisuus ja plasman K -pitoisuus sekä kirjulohen hemoglobiinipitoisuus ja plasman β -glukuroni-daasiaktiivisuus erosivat tilastollisesti merkittävästi kontrollista.	Kalat altistettu pilaantuneessa järvisedessä	15
	S. gairdneri	70-560 g	"					
Sa- valkaisimo:	O. nerka	1 v	15	0,22-0,54	Kasvu	Kasvunopeuden hidastuminen		4
"	O. kisutch	juv.			Energiametabolia	Veren ja lihaksen laktaatti kohosi ja veren pyruvaatti laski 200 vrk:n altistuksessa.		5, 13
"	O. kisutch	2,6 g	12±1	0,7	Veri	Pienten valkosolujen määrä vähentyi lyhytaikaisessa altistuksessa; 25 vrk:n kuluttua ei eroa kontrolliin. Myös punasolujen määrä väheni hieman.	96 h LC50 = 0,75 % (v/v)	6
Sa- valkaisimo:	O. kisutch	8-10 cm	10-14	n. 0,3	Käyttäytyminen	Laskuveden aikana kalat hakeutuivat pois pintavedestä, nousuveden aikana heikko preferenssi (halukkuus) pintaveteen.	S = 27 ‰, LC50 = 0,2 % (v/v)	8
Sa- valkaisimo:	O. nerka	juv.	15		Kasvu Aineenvaihdunta	Pitoisuus 10 % (v/v) ei tilastollisesti merkitsevästi hidastanut kasvua eikä heikentänyt ravinnonkäyttötehokkutta, mutta ko. pitoisuus oli muutoin merkittävä. 25 % (v/v) hidasti ominaispainonli- mlystä 39 %. Altistuksen jälkeen ominaispainonlisäys oli	56 vrk	12

Taulukko 5.2 jatkuu... s. 3

Jätevesi	Kalalaji	Ikä/koko	Testi t°C	Pitoisuus	Vaikutuksen kohde	Muutos	Huom.	Ref.
						edelleen 32 % pienempi. Altistuksessa oli ravintokerroin 41 % ja altistuksen jälkeen 36 % pienempi kuin kontrollilla.		
Sa- valkaisimo:	O. kisutch	1,3 g	12±1	0,1-0,25	Kasvu	Altistettujen kalojen keskipaino suurempi	200 vrk.	13
					Energiametabolia	Veren ja lihaksen laktaatti lisääntyi, seerumin pyruvaatti vähentyi. Seerumin laktaatti-pyruvaatti -suhde kasvoi, mikä kuvaa hapenpuutetta. Plasman glukoosi lisääntyi. Glykokeenin maksalihas -suhde suuren. Elimistön proteiinipitoisuus pieneni; vesi- ja lipidipitoisuudessa ei muutosta.		
					Veri	Neutrofiilien määrä lisääntyi, muissa verisolujen määrissä ei muutoksia.		14
Sa- valkaisimo:	O. tschawytscha	1 v	7-13	0,14-0,35	Kasvu	Kasvunopeuden vähentyminen		
"	O. tschawytscha	juv.		0,1-0,3	"	Kasvunopeuden vähentyminen	13-16 vrk:n altistus	1
Si-tehdas:	S. trutta	4-7 cm	13-18	12-14%(v/v)	Käyttäytyminen ja ulkomuoto	Kalat hidasliikkeisiä ja uivat pinnassa. Evien reunat valkoiset johtuen liman koaguloitumisesta. 6 vrk:n kuluttua alkoi ilmetä kuolleisuutta; eräät kookkaat yksilöt säilyivät hengissä yli 30 vrk.	In situ	10
	S. trutta	11-21 cm	"	"				
Si- jäteliemi:	Leuciscus rutilus	1,5 g		0,1-1 mg/l	Käyttäytyminen	Välttöreaktiot ilmeisesti riippuvaisia hajuaistin kehittyneisyydestä, koska ilmenivät eri lajeilla eri pitoisuuksissa. Mudulla ja särjellä välttöreaktioita ei esiintynyt, kun niiden hajuaisti tuhottiin. Särjellä ja mudulla hyvin suuret pitoisuudet aiheuttivat välttöreaktioiden vähentämistä.		14
	Casteresteous aculeatus	1,9 g		yli 3000 mg/l				
	Perca fluviatilis			alle 100 mg/l				
	Coregonus nasus			yli 3000 mg/l				
	S. salar	0,4 g		100 mg/l				
	Phoxinus phoxinus			1-10 mg/l				

edullisena vaikutuksena. On nimittäin havaittu, että kyseiset jätevedet vaikuttavat kalan hormonaaliseen tasapainoon (WALDEN ja HOWARD 1977), millä saattaa olla vaikutusta muiden toimintojen kuten esim. kudun normaaliin onnistumiseen. DOUDOROFF (1977) painottaa koe- ja luonnontilanteen välistä eroa ravinnon saatavuudessa, sillä luonnossa ravinnon saatavuus usein rajoittaa kalan kasvua. Siksi mahdollista myrkkyyvaikutusta kalan kasvuun tutkittaessa olisi syytä vertailla myös eri ruokintamäärien vaikutuksia samassa subletaalissa jätevesipitoisuudessa. Pituus- ja painomuutosten lisäksi tulisi pyrkiä mittaamaan myös ravinnon oton, sen imeytymisen, eläimen aktiivisuuden ja painonkehityksen välisiä suhteita.

Merkittävänä tuloksena voidaan pitää eräissä selvityksissä todettua aineenvaihdunnallisen detoksikaatiokyvyn alentumista piilaantuneelta vesialueelta pyydetyissä kaloissa (taulukko 5.2). Vallitsevan käsityksen mukaan kalojen vierasainemetaboliakyky on normaalistikin paljon alhaisempi kuin esim. nisäkkäillä (DeWAIDE 1971, AHOKAS 1977), mutta toisaalta myös kaloilla tätä kykyä voidaan kokeellisesti huomattavasti lisätä erilaisten myrkkujen subletaaliannoksilla. Koska kalan detoksikaatiokyky oli metsäteollisuuden jätevesien vaikutuksesta heikentynyt (AHOKAS ym. 1976), voi seurauksena olla alentunut sopeutumiskyky muuntyyppisen myrkkyrasituksen esiintyessä samanaikaisesti, joita vaikutuksia kala kykenisi muutoin ehkä tehokkaastikin vastustamaan.

Metsäteollisuuden jätevesien subletaalien pitkäaikaisvaikutusten selvittämisessä on käytetty, kuten taulukoista 5.1 ja 5.2 ilmenee, erilaisia muuttujia. Eläimen fysiologiset reaktiot voidaan jakaa stressimuutoksiin ja sopeutumismuutoksiin. Ilman perusteellisia esitietoja on näiden erottaminen toisistaan pelkän mittaustuloksen perusteella usein vaikeaa. Stressimuutoksen kyseessä ollen on tavallista, että kalan sietokyky muiden stressitekijöiden suhteen on alentunut, vaikeivät nämä yksittäisinä tekijöinä aiheuttaisikaan kuolemaa. Esimerkiksi lohikalojen kyky sietää korkeita lämpötiloja saattaa olla heikentynyt, jos ympäristössä samanaikaisesti on metsäteollisuus-

den jätevesien sisältämiä myrkyä ja vähän happea (GORDON ja McLEAY 1977). Pitkään jatkuneen altistumisen seurauksena yksilö tai laji on ehkä sopeutunut uudentyyppeeseen ympäristöön. Tutkittava eläin on saattanut säädellysti muuttua eri aineenvaihduntatapahtumien ja/tai rakennepiirteiden puolesta. Tällaisia aineenvaihdunta-alueita voivat olla esim. kalan energiantuotto ja vierasainemetabolian veden happi- ja myrkkypitoisuuden muuttuessa (taulukko 5.2). On korostettava, etteivät sopeutumamuutokset ole kalalle patologisia ts. sairautta osoittavia, mutta silti osoittavat vesiympäristön muuttunutta tilaa. Sopeutuminen on mahdollista myös populaatiotasolla, jolloin uudentyyppeisessä ympäristössä on voinut tapahtua valintaa esim. tehokkaamman vierasainemetaboliakyvyn suuntaan (CHAMBERS ja YARBROUGH 1974, PEDERSEN ym. 1976).

Metsäteollisuuden jätevedet sisältävät aineita, joiden on todettu rikastuvan kalan kudoksiin. Toistaiseksi huomiota on kiinnitetty lähinnä tappavien ja tappavina pitoisuuksina usein esiintyvien aineiden kerääntymiseen kalassa. Ilmeisesti tätä selviytystä on estänyt ja estää analyysimenetelmien kehittymättömyys. Tunnetuin tapaus on ollut orgaanisten elohopeayhdisteiden rikastuminen vesiekosysteemissä, ja hyvin hidas poistuminen esim. kalastosta (LOCKHART ym. 1972). Hartsihapot kuten dehydroabiетиinihappo sekä klooratut fenolit ja klooratut guajakolit rikastuvat kalassa mm. maksaan, munuaisiin, kiduksiin, aivoihin ja lihakseen (MAHOOD ja ROGERS 1975, DAVIS 1976, KAISER 1977, LANDNER ym. 1977, SEPPOVAARA ja HATTULA 1977, GLICKMAN ym. 1977, WALDEN ja HOWARD 1977) myös silloin kun ne esiintyvät vedessä subletaaleina pitoisuuksina. On havaittu, että vähemmän lipofii-liset klooratut katekolit keräytyvät kalaan vähemmän kuin guajakolit (LANDNER ym. 1977). Kloorattujen hartsihappojen kuten mono- ja diklooridehydroabiетиinihapon rikastumista ei ole varmistettu, mutta tämä on luultavaa (vrt. SEPPOVAARA ja HATTULA 1977). Mainittujen aineiden mahdollista haittaa kalastolle ei tiedetä, mutta on mahdollista että kalastossa tapahtuvia muutoksia voitaisiin selittää tältäkin pohjalta mikäli fysiologisista vaikutuksista olisi rinnakkaistietoa käytettävissä. Mainittujen keräytyvien aineiden erittyminen kalasta näyttää kestävän 1 - 3

viikkoa (LANDNER ym. 1977, SEPPOVAARA ja HATTULA 1977). Tarvi-
taan siis tätä pitempi keskeytys jätevesien päästöissä, jotta
laskupaikan alapuolisen vesistön kalasto "puhdistuisi" näistä
aineista. Koska esim. viikonloppuseisokit ovat tätä lyhyem-
piä ja riittävän pitkät seisokit satunnaisia, on ilmeistä että
kalasto elää kroonisen kemiallisen rasitteen alaisena. Lisäk-
si halogenoidut orgaaniset aineet usein aiheuttavat kalan li-
han maun huononemista enemmän kuin halogenoitumattomina, mikä
laskee kalan arvoa markkinatavarana.

Yhteenvetona voidaan todeta, että metsäteollisuuden jätevesien
vaikuttaessa jatkuvasti pieninä pitoisuuksina tapahtuu kalassa
sekä ko. teollisuudelle tyypillisten aineiden rikastumista et-
tä sellaisia fysiologisia muutoksia, joiden seurauksena voi ol-
la hidastunut kasvunopeus ja alentunut kyky selviytyä mahdol-
listen lisärasitteiden ilmaantuessa.

6. JÄTEVESIEN PUHDISTAMISEN VAIKUTUKSISTA SEKÄ MYRKYLLISTEN AINEIDEN ESIINTYMISESTÄ PURKUPAIKAN ALAPUOLISESSA VESIS- TÖSSÄ

Metsäteollisuuden jätevesien puhdistamiseksi on käytössä mekaa-
nisia, (mikro)biologisia, kemiallisia ja fysikaalis-kemiallisia
menetelmiä. Taulukossa 6.1 on esitetty eri menetelmien puhdis-
tustehoja joidenkin veden laatua kuvaavien summaparametrien
avulla (NOUKKA 1976). Vaikka on tehokkaitakin menetelmiä jäte-
vesien puhdistamiseksi, joudutaan valinta usein suorittamaan
taloudellisen edullisuusvertailun pohjalta. Useimmissa tapauk-
sissa tarkoituksenmukaisiin puhdistusprosessi käsittää mekaani-
sen ja biologisen vaiheen (NOUKKA 1976). Voidaan todeta, että
metsäteollisuuden jätevesiä puhdistamalla ja päästöjä muutenkin
vähentämällä on 1970-luvulla pystytty useissa tapauksissa paran-
tamaan vesistön tilaa, esim. sen happitasetta (esim. LAPPALAINEN
1971). Vaikka vesiviranomaisten ohjeiden mukaan vesistöihin joh-
tamiskelpoisissa jätevesissä ei saa olla vesistölle haitallisia

Taulukko 6.1 Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien käsittelymenetelmiä

Käsittelymenetelmä	Puhdistusteho (%)			
	Kiintoaine	BHK	KHK	Väri
Selkeytys	60 - 90	10 - 40	10 - 30	0 - 10
Vaahdotus	70 - 95	20 - 30	10 - 40	
Stabilointi	0 - 90	10 - 40		0 - 10
Biosuodatus		20 - 50	15 - 40	0 - 10
Lammikkoilmastus		40 - 80	30 - 60	10 - 30
Aktiivilietekäsittely		75 - 95	20 - 70	10 - 30
Kemiallinen saostus + hiekkasuodatus	80 - 100	20 - 50	20 - 50	30 - 90
Aktiivihiiliadsorptio		30 - 90	50 - 90	60 - 95

määriä myrkkijä, ei Suomessa toisin kuin esim. Kanadassa ole puhdistukselta toistaiseksi käytännössä vaadittu myrkyllisyyden vähentämistä tai täydellistä poistamista. Taulukon 6.1 muuttajat eivät aina korreloidu jäteveden myrkyllisyyden kanssa, mutta usein alentunut BHK liittyy alhaiseen akuuttiin myrkyllisyyteen (HOWARD ja WALDEN 1965). Eräitä myrkkijä kuten klooria ja rikkidioksidia ei saa esiintyä mikrobitoiminnalle haitallisia määriä biologiseen puhdistukseen menevissä vesissä. Haihtuvia yhdisteitä pyritäänkin poistamaan jo esi-ilmastuksessa, jolloin muodostuva pintavaahto voi lisäksi sisältää huomattavia määriä myrkyllisiä aineita - esim. hartsi- ja rasvahappoja (taulukko 4.3). Pintavaahdon erillinen poistaminen olisi siis tarpeellista. Pelkkä jäteveden vanhentaminen alentaa akuuttia myrkyllisyyttä. Erityisesti biologisen puhdistuksen on todettu tehokkaasti muuttavan metsäteollisuuden jätevesien ainepitoisuuksia (taulukko 6.2 ja 6.3) sekä vähentävän tai poistavan niiden leptaalia myrkyllisyyttä (WALDEN ja HOWARD 1977; taulukko 6.4). Se myös heikentää subletaaleja lyhyt- ja pitkäaikaisvaikutuksia (taulukko 6.4).

Erilaisten biologisten puhdistamoratkaisujen ja niiden käyttöolosuhteiden detoksifikaatiotehoista on vähän etenkin kotimaista tietoa. Myrkyllisistä hartsihappoista dehydroabietiinihappo

Taulukko 6.2 Biologisen puhdistuksen vaikutus Sa-sellutehtaan lauhdejätevesiin; 2 puhdistamo, vaihtelu esitetty (WILSON ja HRUTFIORD 1975; tr = jälkiä aineesta).

Aine	Pitoisuus µg/l	
	Tuleva	Lähtevä
α-pineeni	30 - 430	tr - 130
kamfeeni	tr - 40	tr - 20
sabineeni	tr - 50	tr - 40
β-pineeni	10 - 1430	0 - 250
myrseeni	tr - 160	0 - 80
α-fellandreeni	tr - 310	0 - tr
limoleeni	10 - 220	10 - 60
1,8-kineoli	tr - 160	0 - 110
Δ ³ -kareeni	tr - 40	tr - 30
p-symeeni	10 - 80	0 - tr
terpinoleeni	0 - 40	0 - 10
fenkoni	0 - 100	0 - 250
kamferi	40 - 400	tr - 350
fenkyylialkoholi	100 - 560	0 - 100
terpen-4-oli	120 - 730	0 - 60
borneoli	10 - 110	0 - 10
α-terpineoli	390 - 5570	0 - 40

on melko pysyvä (GOVE ja GELLMAN 1977) muiden hävitessä nopeammin (HEMINGWAY ja GREAVES 1973). Kirjallisuudesta ei löytynyt tietoja valkaisimojätevesien sisältämien kloorattujen hartsihappojen, fenolien, katekolien ja guajakolien pysyvyydestä tai häviämisestä puhdistusprosessissa. WALDEN ja HOWARDin (1977) esittämän arvion mukaan subletaaleiltakin myrkkyyvaikutuksilta suojaava rajapitoisuus massa- ja paperiteollisuuden jätevesille olisi 5 - 10 % 96 h LC50 -arvosta, mitä siis voitaisiin pitää puhdistettujen tai laimennettujen jätevesien ohjeellisena tavoitepitoisuutena. Erään amerikkalaisen selvityksen mukaan jätevesien biologinen (tehdas A) ja kemiallis-biologinen (tehdas B) puhdistus vaikutti seuraavasti (KEITH 1976 vrt. taulukko 6.3):

- BHK-reduktio oli molemmissa tyypeissä 85 - 90 %
- Haihtuvien aineiden osuus kokonaishiilestä oli käsittelemättömässä ja käsitellyssä jätevedessä 1 - 10 %. Kokonais-

Taulukko 6.3 Puhdistustoimenpiteiden vaikutus ainepitoisuuksiin.
 A ja B = valkaistua Sa-sellua tuottava ja käytävä paperitehdas, C = valkaistua Sa-sellua tuottava tehdas (KEITH 1976, HRUTFIORD ym. 1975 ref. LANDNER 1976)

A ja C = biologinen puhdistus
 B = kemiallis-biologinen puhdistus

Aine	Pitoisuus g/l					
	TEHDAS A		TEHDAS B		TEHDAS C	
	Tul.	Poist.	Tul.	Poist.	Tul.	Poist.
etyylikarbamaatti	10	20				
dimetyylisulfoksidi			10	20		
dimetyylisulfoni	240	55	240	130		
guajakoli	2700	170	2200	35		
p-hydroksibentsaldehydi	55	25	90	5		
α -terpineoli			490	80	3680	10
p-hydroksiasetofenoni			60	10		
vanilliini	1500	410	2100	70		
asetovanilloni	420	370	820	120		
syringaldehydi	70	40	70	20		
asetosyringoni	55	50	90	5		
metyyliarakhidaatti	30	25				
metyylitrisulfidi	3	1				
fenkoni	7	15	15	< 1	50	70
kamferi	45	90	90	35	200	160
fenkyylialkoholi	65	10			310	20
terpen-4-ol	50	10	30	< 1	500	20
borneoli	275	90				
veratroli	20	8				
2-asetyyliitiofeeni	25	25	12	1		
2-propionyyliitiofeeni	25	10	20	1		
α -pineeni					200	40
β -pineeni					310	50
RASVAHAPOT yht.					1500	300
-palmitiini-, steariini-, oleiini- ja linoleenihappo						
HARTSIHAPOT yht.					3200	600
pimarihappo	245	800	1270	500		
sandrakopimarihappo	50	45	340	110		
13-abieten-18-oaatti			100	1050		
isopimarihappo	430	780	4400	800		
abietiinihappo	370	50				
dehydroabietiinihappo	1500	1000	3300	3900		
6,8,11,13-abietattetraen-18- oaatti	65	95	160	180		
muurahaishappo					18000	31000
etikkahappo					25000	11000
glykoli- + maito- + 2-hydroksivoihappo					29000	14000
sakkariinihapot					125000	4000

Taulukko 6.4 Metsäteollisuuden jätevesien puhdistamisen vaikutus myrkyllisyyteen ([Sa] ja [Si] sulfaatti- ja sulfiittisellutehtaan jäteveden pitoisuus).
1: PODORA 1967, 2: DAS ym. 1969, 3: SPRAGUE ja McLEESE 1968 b, 4: SERVIZI ym. 1976, 5: MUELLER ja WALDEN 1974, 6: NG ym. 1974, 7: WONG 1977

Puhdistustoimenpide & myrkyllisen aineen pitoisuus	Kalalaji	Ikä/koko	Vaikutus	Lisähuomioita	Ref.
Sa-jäteveden biol. puhd. Sa = 60 mg/l	Cyprinus carpio		Poikasten kuoriutumisprosentti suureni 34 %. Mädin elossasäilyminen aleni 9 %.	Karpin määti kestävin ja peledsiian herkin. Vastakuoriutuneet poikaset ovat mätiä herkempiä.	1
- " -	Osmerus eperlanus		Poikaisten kuoriutumisprosentti suureni 82 %. Mädin elossasäilyminen lisääntyi 59 %!		
Sa = 80 mg/l	Oncorhynchus sp.		Poikaisten kuoriutumisprosentti pieneni vain 6 % verrattuna kontrolliin.		
Si-jäteveden biol. puhd. Si = 200 mg/l	Coregonus peled		Puolet mädistä ja kaikki pikku-poikaset säilyivät hengissä		
Sa-jäteveden biol. puhd. Sa = 20-100 mg/l	Cyprinus carpio S. gairdneri	1 v 1 v	Ei kuolleisuutta eikä käyttäytymismuutoksia. Painonlisäys lähes kuten kontrollilla; pitoisuuden kohotessa painonlisäys hidastui, mikä vaikutus oli kirjolohella voimakkaampi. Altistuksissa valkosolujen määrä kasvoi, ja maksassa sekä sappirakossa havaittiin muutoksia.	Altistus karpilla 3-8 kk. Altistus kirjolohella 4 kk.	1
Sa-jäteveden biol. + kem. puhd.	- " -		Mädille ja vastakuoriutuneille poikasille haitallinen; aikuisiin kaloihin ei vaikutusta.	Kemiallinen puhdistus värin poistamiseksi.	1
Klooraus	S. salar	juv.	Käytetessä molekulaarista klooria muodostui toksisia hajoamistuotteita (kloorattuja guajakoleja ja katekoleja, kloori-o-bentsokinoneja ja kloorimukonihappoja). Lisäksi muodostui alifaattisia kloorattuja karboksyyli- ja karbonyylihappoja, jotka eivät ole toksisia pitoisuudessa 100 mg/l (96 h).	Klooraus olisi tehtävä ClO ₂ :lla tai HOCl:lla, jolloin ei muodostu kyseisiä myrkyllisiä aineita.	2
Klooraus + SO ₂ -käsittely	S. salar	juv.	Kloorikatekolit vielä erittäin toksisia, mutta kinonit hajoavat ja vähentävät toksisuutta.		2
Sa + valk. jäteveden säilytys 1-2 viikkoa 16-25°C + bio-oksidointi	S. salar	juv.	Viikon säilytys pidensi elinaikaa 26-kertaiseksi. 2 viikon säilytyksen jälkeen ei kuolleisuutta 7 vrk:n aikana.		3
Ilmastusaltaan vaahdon poistaminen	O. nerka	0,2-2,25 g	Vahto sisältämässä suuren hartsihappopitoisuuden vuoksi 1000 kertaa myrkyllisempää kuin jätevesi.		5
BHK:n pienentäminen	S. trutta	juv.	5 vrk:n seisosus pienentää BHK:ta 85 % (jäljellä 45 mg O ₂ /l) ja toksisuutta 98 % (hartsii- ja rasvahappoja jäljellä 1 mg/l). Kalojen keskimääräinen elinaika kaksinkertaistui.		5
Ilmastusaltaan vaahdon poistaminen	S. gairdneri O. kisutch	2,5-3 cm 2,5-3 cm	Hartsihappojen määrä pieneni 59-67 %. Taipumus vaahdin muodostumiseen vähentyi 70 %. Värin vähenemisellä ei juuri merkitystä. Kalojen keskimääräinen elinaika pidentyi.		6
Termomek. massa mek:n asemesta			Myrkyllisten aineiden määrä lisääntyi. Tästä on vähän tietoa toistaiseksi.		

hiilen reduktio oli 80 - 86 % kemiallis-biologisessa, mutta vain 60 - 65 % pelkässä biologisessa käsittelyssä.

- Haihtuvien happojen ja fenolien kokonaismäärä aleni kummasakin 75 - 80 %.
- Hartsihappojen kokonaismäärä aleni biologisella käsittelyllä 87 %, mutta pitoisuus puhdistetussa vedessä oli vielä n. 1,4 mg/l. Kemiallis-biologisen puhdistuksen jälkeen vastaavat luvut olivat 74 % ja n. 6,4 mg/l¹⁾.
- Fenolien kokonaismäärä aleni biologisella käsittelyllä 73 % ja pitoisuus puhdistetussa vedessä oli n. 0,6 mg/l. Kemiallis-biologisen puhdistuksen jälkeen vastaavat luvut olivat 94 % ja 0,2 mg/l²⁾.
- Rasvahappojen kokonaismäärä suureni 17 % (pitoisuus n. 1,6 mg/l) biologisella ja väheni 86 % (pitoisuus n. 0,2 mg/l) kemiallis-biologisella käsittelyllä²⁾. Erilaisia rasvahappoja oli enemmän käsiteltyssä kuin käsittelemättömässä jätevedessä; uusien rasvahappojen hiiliketjut olivat haaraisia ja hiiliatomien määrä parillinen.
- Terpeenien pitoisuus pieneni 90 % molemmilla menetelmillä.

Koska puhdistustoimenpiteillä ei jätevesien myrkyllisyyttä pystytä aina hävittämään, ja koska kaikkia jätevesiä ei puhdisteta, on tarpeellista tietää kuinka paljon myrkyllisiä mutta myös jätevesiperäisiä yhdisteitä tavataan vastaanottavassa vesistössä: liuenneena, planktonissa, pohjaeläimistöissä, sedimentissä, makrofytyteissä ja kalastossa. Kaloista jo edellä mainittiin, että metsäteollisuuden jätevesille tyypillisiä myrkkijä ja muita aineita rikastuu kudoksiin.

1) Nämä pitoisuudet ovat selvästi korkeampia tai suunnilleen samaa luokkaa kuin hartsihappojen 96h LC50 -arvot (taulukko 4.1).

2) Pitoisuudet ovat pienempiä kuin useimpien näiden aineiden 96h LC50 -arvot ts. subletaalivaikutusten alueella (vrt. LEACH ja THAKORE 1973). Tyydyttymättömät rasvahapot ovat myrkyllisempiä kuin tyydytetyt.

Taulukko 6.5 Valkaistua Sa-sellua tuottavan ja käyttävän paperitehtaan jätevedessä ja jäteveden leviämialueella (2 km asti) tavattuja aineita (FOX 1976 ja 1977). Vrt. taulukko 6.7, jossa on esitetty taustapitoisuuksia (+)-merkityistä aineista.

Jäteveden pääkomponentit (pitoisuus yli 100 µg/l), joita esiintyi sekä jätevedessä että sen leviämialueella:

guajakoli	lignoseriinihappo (+)
fenkyylialkoholi	oleiinihappo (+)
α-terpineoli	linolihappo (+)
asetovanilloni	isopimaarihappo
palmitiinihappo (+)	dehydroabietiinihappo (+)
steariinihappo (+)	abietiinihappo
arakhidiinihappo	sitosteroli
beheeni-happo	

Muita jäteveden komponentteja (pitoisuus alle 100 µg/l)

⊕ = tod. myös jäteveden lev. alueella

β-pineeni	pentadekanoiinihappo (+)
kamfeeni	heptadekanoiinihappo (+)
borneoli ⊕	palmitoleiinihappo ⊕ (+)
fenoli	sandrakopimaarihappo
2-metoksi-4-propylfenoli	6,8,11,13-abietattetraen-18-oaatti +
vanilloni	dimetyyliftalaatti ⊕
3,4,5-triklooriguajakoli	dioktyyliftalaatti ⊕ (+)
4-hydroksi-3-metoksifenyyliase- taatti	
epijuvabioni	
myristiinihappo ⊕ (+)	

Taulukoista 6.5 ja 6.6 ilmenee, että metsäteollisuuden jätevesistä peräisin olevia aineita, joista osa on luonnonvesille vieraita ja osa luonnossa huomattavasti suurempina pitoisuuksina esiintyviä, tavataan laajalla alueella jätevesien laskupaikan alapuolella. Osa näistä aineista on myrkkijä, jotka esiintyvät subletaaleina pitoisuuksina. Useissa kotimaisissa selvi-tyksissä on todettu, että planktinen perustuotanto on vähentynyt sellutehtaan jätevesien purkupaikan alapuolisessa vesistöissä. On siis mahdollista, että subletaali krooninen myrkkövaikutus ulottuu järviökosysteemissä useille tuotantotasolle.

Taulukko 6.6 Sellu- ja paperitehtaan jätevesien yhdisteiden pitoisuuksia vastaanottavassa vesistössä (vedestä analysoituna). 1: MÄENPÄÄ ym. 1968 Saimaa, 2: BROWNLEE ja STRACHAN 1977 Lake Superios, 3: FOX 1977 Lake Superior (ND = ei todettavissa)

Aine	Pitoisuus µg/l			Referenssi- alue	Ref.
	Etäisyys alle 1	purkupun- ken suulta, 1-2 km	5-6		
hartsihappoja yht.	ND	ND	100		1
- dehydroabietiinihappo(pääkomp.)	100	130	160		
- abietiinihappo	170	150	170		
- pimaarihappo					
- palustriinihappo					
asetovanilloni	0.3				2
7-oksodehydroabietiinihappo	0.4, 9.0	0.6	0.1		2
sandrakompimaarihappo	2.2	0.1	0.2		
palmitiinihappo	1.0, 1.5	0.2, 1.0	0.6, 0.9		
dehydroabietiinihappo	15	0.4, 10	0.1, 0.2 2.0		2
dioktyyliftalaatti	1.0	0.1, 2.0	0.3 0.5, 0.6		
asetovanilloni	1-570	ND-5		ND	3
guajakoli	2-595	ND-18		ND	3
α-terpineoli	1-430	ND-35		ND	3
sitosteroli	6-520	ND-35		ND-4	3
dehydroabietiinihappo	18-1930	12-380		1-15	3

Eräitä tehdasperäisiä myrkkyjä tavattiin Lake Superior -järvestä tehdyssä tutkimuksessa myös sedimentistä, mutta harvoin sestonista eikä lainkaan makrofytyteistä (BROWNLEE ja STRACHAN 1977). BROWNLEE ja STRACHAN (1977) esittävät, että dehydroabietiinihappo saattaa indikoida hyvin vaikutusalueen laajuutta. Tämän aineen puoliintumisajaksi vedessä arvioitiin 43 vrk ja sedimentissä 21 v (BROWNLEE ym. 1977). Vaikutusalueen laajuutta arviotaessa tulee tietenkin ottaa huomioon tarkasteltavien yhdisteiden luonnostaan esiintyvät pitoisuudet. Taulukossa 6.7 on esitetty taustatietoja Lake Superior -järven vedestä; kotimaisista vesistöistä ei tällaisia tietoja ollut.

Taulukko 6.7 Eräiden massa- ja paperitehtaiden jätevesissä esiintyvien yhdisteiden taustapitoisuuksia vastaanottavassa vesistössä (Lake Superior, FOX 1976, 1977)

Yhdiste	Pitoisuus µg/l
myristiinihappo	5 - 10
lauriinihappo	5
pentadekanoiniinihappo	5
palmitoleiinihappo	15 - 20
palmitiinihappo	30 - 40
heptadekanoiniinihappo	2 - 20
linolihappo	1
oleiinihappo	20 - 30
steariinihappo	10 - 20
2-metyylioktadekanoiniinihappo	20 - 30
N-tetrakosaani	10
arakhidiinihappo	1
dioktyyliftalaatti	10 - 15
dibutyyliftalaatti	1
lignoseriinihappo	2
diheksyyliadipaatti	2
dehydroabietiinihappo	< 1 - 5

Suomen metsäteollisuuden osalta puuttuu tietoja erilaisten jätevesipuhdistamoratkaisujen edullisuudesta myrkyllisyyden ja myrkkyjen poistamisessa. Vaikka pääosa jätevesien akuutista myrkyllisyydestä normaalisti poistetaankin, voivat jäljelle jäävät pitoisuudet laimentamattomina vielä olla haitallisia kaloille ja muille vesieliöille aiheuttamiensa subletaalivaikutusten vuoksi. Tulisi olla analyyttistä valmiutta metsäteollisuusperäisten pysyvien subletaalimyrkkyjen ja rikastuvien aineiden määrittämiseksi vedestä ja organismeista. Kloorautumattomat ja klooratut hartsihappo- ja fenolityyppiset yhdisteet ja niiden pitoisuudet tulisi näiltä osin selvittää aivan ensi vaiheessa.

7. YHTEENVETO

Lähinnä pohjoisamerikkalaisissa tutkimuksissa on kemiallisesti tunnistettu monia metsäteollisuuden jätevesien yhdisteitä, jotka voivat esiintyä jätevesissä kaloja tappavina pitoisuuksina. Lisäksi on löydetty monia sellaisia yhdisteitä, joiden pitoisuudet jätevesissä eivät ole tappavia, mutta jotka voivat osaltaan aiheuttaa puhdistettujen tai laimennettujen jätevesien subletaalivaikutuksia.

Eri jätevesien ja niiden sisältämien aineiden mahdollisia subletaalivaikutuksia kaloihin on tutkittu melko paljon, muttei kovin monipuolisesti. Eri töissä on käytetty eri lajeja, eri mitausmenetelmiä, eri muuttujia ja erilaisia ympäristötekijöitä samankin elintoiminnan mahdollisten muutosten selvittämiseen. Tämä suuresti vaikeuttaa kokonaiskuvan hahmottamista jätevesien fysiologisista vaikutuksista.

Tässä kirjoituksessa on metsäteollisuuden jätevesien ja niiden sisältämien aineiden vaikutukset ryhmitelty lyhyt- ja pitkäaikaisen testien antamiin tuloksiin. Satunnaispäästöjen keston, myrkköjen pysyvyyden ja laimenemisen sekä kalan subletaalien stressi-ilmentymien keston perusteella ovat pitkäaikaiset l. krooniset vaikutukset noin viikkoa pitempänä testiaikana kehittyviä tai ilmeneviä muutoksia kalan fysiologisessa tilassa tai kemiallisessa koostumuksessa. Äkillisiä l. akuutteja vaikutuksia ovat tätä lyhyempänä jaksona kehittyvät muutokset.

Koska monet käytetyistä muuttujista ovat koehäiriöille herkkiä, tulisi näiden vaikutukset huomioida. Vakioisuus etenkin veden lämpötilan ja vuodenaikaisvaihtelun suhteen olisi edullista, tai näiden tekijöiden vaikutukset tulisi tuntea asianmukaisen vertailun varmistamiseksi.

Kirjallisuudesta ilmeni, että:

- Metsäteollisuuden jätevesien biologis-kemiallisella puhdis-

tuksella ei aina voida vähentää jäteveden myrkyllisyyttä niin pieneksi, ettei subletaalivaikutuksia kaloihin ilmeneisi. Siksi vesistöissä vallitsevat myrkkypitoisuudet voivat aiheuttaa paikallista haittaa kalastolle subletaalivaikutuksensa vuoksi.

- Suomalalaisten tehtaiden erilaisista jätevesistä on lyhytaikaisten myrkyllisyydestien tuloksia liian vähän, että vertailu ulkomaisiin tutkimuksiin olisi mahdollista.
- Useista jätevesikomponenteista ei tiedetä akuuttia tappavaa pitoisuutta (96h LC50-arvo).
- Jätevesistä ei voida osoittaa mitään tiettyä ainetta tai aineiden yhdistelmää, josta akuutti tai krooninen subletaalivaikutus johtuu.
- Tarvitaan lisätietoja myrkyllisten jätevesikomponenttien subletaaleista pitkäaikaisvaikutuksista.
- Monissa subletaalitestissä on todettu muutoksia mm. kalan kasvussa, lisääntymisessä, verenkuvassa sekä energia-, hengitys- ja vierasaineenvaihdunnassa.
- Pohjoisamerikkalaisten massa- ja paperitehtaiden jätevesistä suoritettujen letaali- ja subletaalitestien vertailun perusteella on esitetty (WALDEN ja HOWARD 1977) ohjeelliseksi kaloja myrkyvaikutuksilta suojaavaksi jätevesipitoisuudeksi 5 - 10 % 96 tunnin LC50-arvosta.

KIIITOKSET

FK MAIJA CASTRÉN on avustanut taulukkotietojen kokoamisessa, DI SEPPO RUONALA ja DI ROLF CHRISTIANSSEN ovat avustaneet prosessitekniikkaa käsittelevissä kohdissa sekä LuK EIRA RAILO, fil. yo. PIRJO UIMONEN ja fil. yo. MATTI VILUKSELA ovat auttaneet kirjallisuuden hankkimisessa. Raportin on puhtaaksi kirjoittanut konekirjoittaja RITVA SUORTTI ja raportin viimeistelyssä on avustanut osastosihteeri PÄIVI PAJUNEN. Tekijät esittävät työhön osallistuneille lämpimät kiitoksensa.

KIRJALLISUUSVIITTEET

- ADELMAN, J.R. & SMITH Jr., L. L. 1970: Effect of hydrogen sulfide on northern pike eggs and sac fry. - Trans. Am. Fish. Soc. 99: 501-509.
- 1976: Fathead minnows (*Pimephales promelas*) and goldfish (*Carassius auratus*) as standard fish in bioassay and their reaction to potential reference toxicants. - J. Fish. Res. Bd Canada 33: 209-214.
- AHOKAS, J.T. 1977: Cytochrome P-450 and mixed function oxidase of trout, *Salmo trutta lacustris*. - Acta Univ. Oulu D20, 2,53 s.
- AHOKAS, J.T., KÄRKI, N.T., OIKARI, A. & SOIVIO, A. 1976: Mixed function monooxygenase of fish as an indicator of pollution of aquatic environment by industrial effluent. - Bull. Environm. Contam. Toxicol. 16: 270-274.
- ALDERDICE, D.F. & BRETT, J.R. 1957: Some effects of kraft mill effluent on young Pacific salmon. - J Fish. Res. Bd Canada 14: 783-795.
- APHA 197L Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA/AWWA/WPCF, New York (13. painos).
- ARHIPAINEN, B. 1976: Puumassan valkaisu. - INSKOn julkaisu 143-76 (XI), 18 s.
- BEAK, T.W. 1963: Water pollution problems of the pulp and paper industry. - Pulp Paper Mag. Canada (1): T-27 - T-32.
- BROWNLEE, B. & STRACHAN, W.M.J. 1977: Distribution of some organic compounds in the receiving waters of a kraft pulp and paper mill. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 830-837.
- , FOX, M.E., STRACHAN, W.M. & JOSHI, S.R. 1977: Distribution of dehydroabiatic acid in sediments to a kraft pulp and paper mill. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 838-843.

- BRUYNESTEYN, A., WALDEN, C.C. & HILL, D.A. 1972: Origin of toxic materials in the kraft pulping process. - Pulp Paper Mag. Canada 73 (11): 97-101.
- BURTON, D.T., JONES, A.H. & CAIRNS Jr., J. 1972: Acute zinc toxicity to rainbow trout (*Salmo gairdneri*): Confirmation of the hypothesis that death is related to tissue hypoxia. - J. Fish. Res. Bd Canada 29: 1463-1466.
- BÄCKSTRÖM, M. 1978: julkaisematon (esitietoja pro-gradu -työstä, Helsingin yliopisto, Eläintieteen laitos).
- CAIRNS, Jr. J., DICKSON, K.L. & WESTLAKE, G.F. (toim.) 1977: Biological monitoring of water and effluent quality. - ASTM STP 607, 246 s. Philadelphia.
- CASTRÉN, M. 1977: Ympäristömyrkköjen vaikutuksesta luukalan glukuronihappoaineenvaihduntaan. - Pro gradu, Helsingin yliopisto, eläintieteen laitos, 81 s.
- CHAMBERS, J.E. & YARBROUGH, J.H. 1974: Parathion and methyl parathion toxicity to insecticide-resistant and susceptible mosquitofish (*Gambusia affinis*). - Bull. Environ. Contam. Toxicol. 12: 204-208.
- CHRISTENSEN, G., HUNT, E. & FIANDT, J. 1977: The effect of methylmercuric chloride, cadmium chloride, and lead nitrate on six biochemical factors of the brook trout (*Salvelinus fontinalis*). - Toxicol. Appl. Pharmacol. 42: 523-530.
- CLARKE, R. McV. 1974: A summary of toxicity information for major effluent components from inorganic chemical industries. - Environ. Canada., Tech. rep. ser. No: GEN/T-74-9, 27 s.
- COHEN, G.M. 1977: Influence of cations on chlorine toxicity. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18(2): 131-137.
- DAS, B.S., REID, S.G., BETTS, J.L. & PATRICK, K. 1969: Tetrachloro-o-benzoquinone as a component in bleached kraft chlorination effluent toxic to young salmon. - J. Fish. Res. Bd Canada 26: 3055-3067.

- DAVIS, J.C. 1973: Sublethal effects of bleached kraft pulp mill effluent on respiration and circulation in sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*). - J. Fish. Res. Bd Canada 30:-377.
- 1976: Progress in sub-lethal effect studies with kraft pulp mill effluent and salmonids. - J. Fish. Res. Bd Canada 33: 2031-2035.
 - & HOOS, R.A.W. 1975: Use of sodium pentachlorophenate and dehydroabiatic acid as reference toxicants for salmonid bioassays. - J. Fish. Res. Bd Canada 32: 411-416.
 - & MASON, B.J. 1973: Bioassay procedures to evaluate acute toxicity of neutralized bleached kraft pulp mill effluent to Pacific salmon. - J. Fish. Res. Bd Canada 30: 1565-1573.
- DeWAIDE, J.H. 1971: Metabolism of xenobiotics. - Ph. D. thesis, Nijmegen, 164 s.
- DOUDOROFF, P. 1977: Keynote adress - reflections on pickle-jar ecology. - Teoksessa: CARNS Jr. J., DICKSON, K.L. & WESTLAKE: G.F. (toim.), Biological monitoring of water and effluent quality. - ASTM STP 607, 3-19. Philadelphia.
- EKONO: Study of pulp and paper industries effluent treatment.
- Artikkelissa: HÖGSTRÖM, C. 1974: Recipientbelastning och variationer i denna från tvättereri i sulfatmassafabrik.
 - Diplomarbete i Åbo Academi.
- EPA 1975: Methods for acute toxicity tests with fish, macro-invertebrates, and amphibians. - Environ. Protection Agency U.S. EPA-660/3-75-009, 61 s.
- FOX, M.E. 1976: Fate of selected organic compounds in the discharge of kraft paper mills into Lake Superior. - Teoksessa: KEITH, L.H. (toim.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water: 641-659. Ann. Arbor Sci. Publ. Michigan.
- 1977: Persistence of dissolved organic compounds in kraft pulp and paper mill effluent plumes. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 798-804.

- FUJIYA, M. 1961: Effects of kraft pulp mill wastes on fish. - J. Water Poll. Contr. Fed. 33: 968-977.
- 1965: Physiological estimation on the effects of pollutants upon aquatic organisms. - Teoksessa: PEARSON, C. (toim.), Advances in Water Pollution: 315-331. Proc. 2nd Int. Conf., Tokyo.
- GLICKMAN, A.H., STATHAM, C.N., WU, A. & LEIGH, J.J. 1977: Studies on the uptake, metabolism, and disposition of pentachlorophenol and pentachloroanisole in rainbow trout. - Toxicol. Appl. Pharmacol. 41: 649-658.
- GORDON, M.R. & McLEAY, D.J. 1977: Sealed-jar bioassays for pulpmill effluent toxicity: effects of fish species and temperature. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 1389-1396.
- GOVE, G.W. & GELLMAN, I. 1977: Paper and allied products. - Water Poll. Contr. Fed. 49: 1127-1152.
- GRANDE, M. 1964: Water pollution studies in the River Otra, Norway. Effects of pulp and paper mill wastes on fish. - Int. J. Air Wat. Poll. 8: 77-88.
- GREER, G.L. 1976: Avoidance by juvenile coho salmon of effluent contaminated surface waters in the vicinity of a coastal pulp mill in British Columbia. - Fish. Mar. Serv. Techn. Rep. 666, 2 s.
- GRIFFIN, J.M. & WEST, J.L. 1976: Acute toxicity of ammonia-base neutral sulfite pulp mill waste liquor to rainbow trout. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. 15: 608-612.
- HAUDY, E.P., AMBERG, H.R. & DIMICK, R.E. 1952: The effect of kraft mill waste components on certain salmonoid fishes of the Pacific northwest. - TAPPI 35: 545-549.
- HEINONEN, P. 1974: Teollisuusjätevesien vaikutuksista vesistöissä. - INSKOn julkaisu 37-74 (VI), 14 s.
- HEMINGWAY, R.W. & GREAVES, H. 1973: Biodegradation of resin acid sodium salts. - TAPPI 56: 189-192.
- HERBERT, D.W.M. & RICHARDS, J.M. 1973: The growth and survival of fish in some suspensions of solids of industrial origin. - Int. J. Air Wat. Poll. 7: 297-302.

- HICKS, D.B. & DeWITT, J.W. 1971. Effects of dissolved oxygen on kraft pulp mill effluent toxicity. - Water Res. 5: 693-701.
- HINTON, D.E., KENDALL, M.W. & SILVER, B.B. 1973: Use of histologic and histochemical assessments in the prognosis of the effects of aquatic pollutants. - Teoksessa: CAIRNS jr. J. & DICKSON, K.L. (toim.), Biological methods for the assesment of water quality. - ASTM STP 528, 194-208. Philadelphia.
- HOLMBERG, D., JENSEN, S., LARSSON, A., LEWANDER, K. & OLSSON, M. 1972: Metabolic effects of technical pentachlorophenol (PCP) on the eel *Anguilla anguilla* L. - Comp Biochem. Physiol 43B: 171-183.
- HOWARD, T.E. 1973: PhD thesis, University of Strathclyde. - Artikkelissa: WALDEN, C.C. & HOWARD, T.E. 1977: Toxicity of pulp and paper mill effluents. TAPPI 60: 122-125.
- & WALDEN, C.C. 1965: Pollution and toxicity characteristics of kraft pulp mill effluents. - TAPPI 48: 136-141.
- & - 1974: Measuring stress in fish exposed to pulp mill effluents. - TAPPI 57: 133-135.
- HUGHES, G.M. 1976: Polluted fish respiratory physiology. - Teoksessa: LOCKWOOD, A.P.M. (toim.), Effects of pollutants an aquatic organisms, 163-183. Cambridge Univ. Press., Cambridge.
- & ADENEY, R.J. 1977: The effects of zinc on the cardiac and ventilatory rhythms of rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson) and their responses to environmental hypoxia. - Water Res. 11: 1069-1077.
- HÖGLUND, L.B. 1961: The reactions of fish in concentration gradients. A comparative study based on fluvarium experiment with special reference to oxygen, acidity, carbon dioxide and sulphite waste liquor (SWL). - Rep. Inst. Freshwat. Res. Drottningholm 43, 147 s.

- IWAMA, G.K., GREER, Q.L. & LARKIN, P.A. 1976: Changes in some hematological characteristics of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) in response to acute exposure to dehydroabiatic acid (DHAA) at different exercise levels. - J. Fish. Res. Bd Canada 33: 285-289.
- JONES, B.F., WARREN, C.E., BOND, C.E. & DOUDOROFF, P. 1956: Avoidance reactions of salmonid fishes to pulp mill effluents. - Sewage Ind. Wastes 1403-1413.
- JOSEFSSON, B. & BJORSETH, A. 1976: Analysis av klorerade föreningar i blekeriavloppsvatten. - Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten. 103-112. Nordforsk publikation 1976 (2).
- KAISER, K.L.E. 1977: Organic contaminant residues in fishes from Nipigon Bay, Lake Superior. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 850-855.
- KATZ, M. 1971 a: The effects of pollution upon aquatic life. - Teoksessa: CIACCIO, L.L. (toim.), Water and Water Pollution Handbook, Vol. I: 297-328. New York.
- 1971 b: Toxicity bioassay techniques using aquatic organisms. - Teoksessa: CIACCIO, L.L. (toim.), Water and WATER Pollution Handbook, Vol. II: 762:800. New York.
- KEITH, L.H. 1976: GC/MS analysis of organic compounds in treated kraft paper mill wastewaters. - Teoksessa: KEITH, L.H. (toim.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water: 671-707. Ann. Arbor Sci. Publ. Michigan.
- KENDALL, M.W. 1975: Acute effects of methyl mercury toxicity in channel catfish (*Ictalurus punctatus*) kidney. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13: 570-578.
- 1977: Acute effects of methyl mercury toxicity in channel catfish (*Ictalurus punctatus*) liver. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18: 143-151.
- KNUUTINEN, J., PAASIVIRTA, J., LAHTIPERÄ, M., SIMPURA, E. & UKKONEN, K. 1977: Identification of chlorinated phenolic compounds in the waste water of pulp bleachery plants by glass capillary gas chromatography. - Kemia-Kemi 11: 558.

- KUUSELA, S. 1976: Sulfiittimassan valmistus. - INSKOn julkaisu 143-76 (X), 12s.
- LANDNER, L. 1976: Svårnedbrytbara, toxiska ämnen från pappers- och cellulosaindustrin. - Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten, 127-150. Nordforsk publikation 1976 (2.).
- , LINDSTRÖM, K., KARLSSON, M., NORDIN, J. & SÖRENSEN, L. 1977: Bioaccumulation in fish of chlorinated phenols from kraft pulp mill bleachery effluents. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18: 663-673.
- LAPPALAINEN, M. 1976: Päijänteen veden laadun fysikaalis-kemiallinen tutkimus vuonna 1970. - Jyväskylän hydrobiologisen tutkimuslaitos, Tiedonantoja N:o 17, 14 s.
- LEACH, J.M. & THAKORE, A.N. 1973: Identification of the constituents of kraft pulping effluent that are toxic to juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). - J. Fish. Res. Bd Canada 30: 479-484.
- 1975: Isolation and identification of constituents toxic to juvenile rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in caustic extraction effluents from kraft pulpmill bleach plants. - J. Fish. Res. Bd Canada 32: 1249-1257.
- 1976: Toxic constituents in mechanical pulping effluents. - TAPPI 59 (2): 129-134.
- LESLIE, J.K. 1977: Characterization of suspended particles in some pulp and paper mill effluent plumes. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 791-797.
- LINDSTRÖM, K. & NORDIN, J. 1976: Gas chromatography-massspectrometry of chlorophenols in spent bleach liquors. - J. Chromatography 128: 13-26.
- LOCKHART, W.L., UTHE, J.F., KENNEDY, A.R. & MEHRLE, P.J. 1972: Methylmercury in northern pike (*Esox lucius*): distribution, elimination, and some biochemical characteristics of contaminated fish. - J. Fish. Res. Bd Canada 29: 1519-1523.
- MAHOOD, H.W. & ROGERS, I.H. 1975: Separation of resin acids from fatty acids in relation to environmental studies. - J. Chromatography 109: 281-286.

- MANNSTRÖM, B. 1976: Mekaanisten massojen valmistus. - INSKOn julkaisu 143-76 (VIII), 26 s.
- MARIER, J.R. 1973: The effects of pulp and paper wastes on aquatic life with particular attention to fish and bioassay procedures for assessment of harmful effects. - Nat. Res. Council Canada, Comm. scientific criteria for environm. quality, 33 s.
- MATTINEN, H. 1976: Kuorimovedet. - INSKOn julkaisu 143-76 (VII), 18 s.
- MAZEUD, M.M., MADEAUD, F. & DONALDSON, E.M. 1977: Primary and secondary affects of stress in fish: some new data with general review. - Trans. Am. Fish. Soc. 106: 201-212.
- McKIM, J.M. 1977: Evaluation of tests with early life stages of fish for predicting long-term toxicity. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 1148-1154.
- McLEAY, D.J. 1973: Effects of a 12-hr and 25-day exposure to kraft pulp mill effluent on the blood and tissues of juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). - J. Fish. Res. B. Canada 30: 395-400.
- 1975: Sensitivity of blood cell counts in juvenile coho salmon (*Onchorhynchus kisutch*) to stressors including sublethal concentrations of pulpmill effluents and zinc. - J. Fish. Res. Bd Canada 32: 2357-2364.
- 1976: A rapid method for measuring the acute toxicity of pulpmill effluents and other toxicants to salmonid fish at ambient room temperature. - J. Fish. Res. Bd Canada 33: 1303-1311.
- 1977: Development of a blood sugar bioassay for rapidly measuring stressful levels of pulpmill effluent to salmonid fish. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 477-485.
- & BROWN, D.A. 1974: Growth stimulation and biochemical changes in juvenile coho salmon (*Onchorhynchus kisutch*) exposed to bleached kraft pulpmill effluent for 200 days. - J. Fish. Res. Bd Canada 31: 1043-1049.

- McLEAY, D.J. & BORWN, D.A. 1975: Effects of acute exposure to bleached kraft pulpmill effluent on carbohydrate metabolism of juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) during rest and exercise. - J. Fish. Res. Bd Canada 32: 753-760.
- & GORDON, M.R. 1977: Leucocrit: a simple haematological technique for measuring acute stress in salmonid fish, including stressful concentrations of pulpmill effluents. - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 2164-2175.
- MacLEOD, J.C. & SMITH Jr., L.L. 1966: Effect of pulpwood fiber on oxygen consumption and swimming endurance of the fathead minnow. - Trans. Am. Fish. Soc. 95: 71-84.
- MUELLER, J.C. & WALDEN, C.C. 1974: Biological detoxification of bleached kraft mill effluent. - Pulp Paper Mag. Canada 75(8): T274-280.
- MÄENPÄÄ, R., HYNNINEN, P. & TIKKA, J. 1968: On the occurrence of abietic and pimaric acid type resin acids in the effluents of sulphite and sulphate pulp mills. - Paperi & Puu 4a: 143-150.
- NEVALAINEN, K. 1967: Paperi & Puu 5:357. - Artikkelissa: HÖGSTRÖM, C. 1974: Recipientbelastning och variationer i denna från tvätter i sulfatmassafabrik. - Diplomarbete i Åbo Academi.
- NG, K.S., MUELLER, J.C. & WALDEN, C.C. 1974: Process parameters of foam detoxification of kraft effluent. - Pulp Paper Mag. Canada 75: T263-T267.
- NORUP, B. 1972: Toxicity of chemicals on paper factory effluents. - Water Res. 6: 1585-1588.
- NOUKKA, K. 1976: Metsäteollisuuden jätevesien käsittelyyn soveltuvat puhdistusmenetelmät. - INSKOn julkaisu 143-76 (XIII), 18 s.
- OIKARI, A. & SOIVIO, A. 1977: Physiological condition of fish exposed to water containing pulp and paper industry wastes and sewage. - Teoksessa: ALABASTER, J.S. (toim.), Biological monitoring of inland fisheries: 89-96. Lontoo.

- OIKARI, A. & SOIVIO, A. 1978: Metsäteollisuuden pilaaman Vattianjärven veden vaikutuksista järvitaimenen ja kirjolohen fysiologiaan. - Moniste, PuPro, Helsinki.
- OIKARI, A., SOIVIO, A., TUURALA, H., NYHOLM, K., KAJAVA, R. & MIETTINEN, V. 1978: Äänekosken taajaman alapuolella tehtyjä fysiologisia tutkimuksia hauesta (*Esox lucius* L.) ja tulosten soveltuvuudesta veden laadun arvioinnissa. - Vesihallituksen tiedotus (painossa).
- OKSUM, J.A. 1976: Sammansättning av kondensat fra sulfittmasseproduksjon. - NM 80 Rapport Nr 2B:1, 20 s.
- ORIVUORI & NEVALAINEN (Ins. tsto) 1969: - Artikkelissa: HÖGSTRÖM, C. 1974: Recipientbelastning och variationer i denna från tvättereri i sulfatmassafabrik. - Diplomarbete i Åbo Academi.
- PARRISH, L.P. & HORTON, H.F. 1971: Toxicity of kraft mill effluent to selected estuarine organisms from Yaquina Bay, Oregon. - Northwest Science 45(4): 244-251.
- PATRICK, R., CAIRNS Jr. J. & SCHEIER, A. 1968: The relative sensitivity of diatoms, snails, and fish to twenty common constituents of industrial wastes. - Progve Fish-Cult. 30: 137-140.
- PEDERSEN, M.G., HERSBERGER, W.K., ZACHARIAN, P.K. & JUCHAU, M.R. 1976: Hepatic biotransformation of environmental xenobiotics in six strains of rainbow trout (*Salmo gairdneri*). - J. Fish. Res. Bd Canada 33: 666-675.
- PODOBA, Z. 1967: Biologisesti käsiteltyjen jätevesien vaikutuksesta kaloihin ja muihin vesieliöihin. - Lyhennelmä esitelmästä vesiensuojelukollokviossa (13.10.1967), järj. Oy Keskuslaboratorio ja Suomen Puunjalostusteollisuuden Keskusliitto, Helsinki.
- RENNERFELT, J. 1976: Översikt över processer, källor och utsläpp av organiska svårnedbrytbara ämnen inom cellulosaindustrin. - Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten, 93-101. Nordforsk publikation 1976 (2).

- ROGERS, I.H. 1973: Isolation and chemical identification of toxic components of kraft mill wastes. - Pulp Paper Mag. Canada 74: 111-116.
- & KEITH, L.H. 1976: Identification of two chlorinated guajacols in kraft bleaching wastewaters. - Teoksessa: KEITH, L.H. (toim.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water: 625-639. Ann. Arbor Sci. Publ. Michigan.
- , DAVIS, J.C., KRUYNSKI, G.M., MAHOOD, H.W., SERVIZI, J.A. & GORDON, R.W. 1976: Fish toxicants in kraft effluents. - TAPPI 58: 136-140.
- ROW, R.A. 1973: Pulp mills and the Atlantic salmon, can they coexist. - Int. Atl. Salmon Found., Spec. Publ. Ser. 4: 349-354.
- RUONALA, S. 1976: Katsaus eri tuotantoprosessien aiheuttamaan kuormitukseen. - INSKOn julkaisu 143-76 (VI), 16 s.
- RUOPPA, M. 1977: Kemikaalien ja myrkköjen käyttöä vuonna 1974 koskeva tiedustelu. - Vesihallituksen tiedotuksia 132, 61 s.
- SEPPOVAARA, O. 1974: Toksisuustutkimukset Suomen metsäteollisuudessa. - INSKOn julkaistu 37-74 (VII), 19 s.
- 1976: Toxiciteten hos blekeriavloppsvatten i finska förhållanden. - Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten, 113-125. Nordforsk publikation 1976 (2).
- & HATTULA, T. 1977: The accumulation of chlorinated constituents from pre-bleaching effluents in a food chain in water. - Paperi & Puu 8: 489-494.
- SERVIZI, J.A., GORDON, R.W. & MARTENSEN, D.W. 1968: Toxicity of two chlorinated catechols, possible components of kraft pulp mill bleach waste. - Int. Pac. Salmon Fish. Comm. Progr. Rep. 17: 1-42.
- , ROGERS, I.H. & MAHOOD, H.W. 1976: Chemical characteristics and acute toxicity of foam on two aerated lagoons. - J. Fish. Res. Bd Canada 33: 1284-1290.

- SILANDER, R. 1976: Sulfaattimassan valmistus. - INSKOn julkaisu 14376 (IX), 27 s.
- SITRA (Suomen Itsenäisyyden Juhlavuoden Rahasto) 1970: Ympäristön pilaantuminen ja sen ehkäiseminen. III Vesi, Sarja B No 2, 278 s.
- SMITH Jr., L.L. & OSEID, D.M. 1974: Effects of hydrogen sulfide on development and survival of eight freshwater fish species. Teoksessa: BLAXTER, J.H. (toim.), The early life history of fish: 417-430. Springer Verlag, New York.
- , KRAMER, R.H. & MacLEOD, J.C. 1965: Effects of pulpwood fibers on fathead minnow and walleye fingerlings. - J. Water Poll. Contr. Fed. 37: 130-140.
- , OSEID, D.M., KIMBALL, G.L. & EL-KANDELGY, S.M. 1976: Toxicity of hydrogen sulfide to various life history stages of bluegill (*Lepomis macrochirus*). - Trans. Am. Fish. Soc. 105: 442-449.
- SOIVIO, A. & OIKARI, A. 1976: Haematological effects of stress on a teleost, *Esox lucius* L. - J. Fish Biol. 8:3197-411.
- 1977: Raportti kalafysiologisista testeistä. Helsingin yliopisto/Vesihallitus, MS, 8 s.
- SPRAGUE, J.B. 1971: Measurement of pollutant toxicity to fish. III. Sublethal effects and safe concentrations. - Water Res. 5:245-266.
- & McLEESE, E.W. 1968 a: Toxicity of kraft pulp mill effluent for larval and adult lobsters and juvenile salmon. - Water Res. 2: 753-760.
- 1968 b: Different toxic mechanisms in kraft pulp mill effluent for two aquatic animals. - Water Res. 2: 761-765.
- SSVL (Stiftelsen Skogindustriernas Vatten- och Luftvårdsforskning) 1973: Skogsindustrins miljövårdsproject: 2 Bleknig, 4 Tillfälliga utsläpp. Stockholm.
- WALDEN, C.C. 1975: Identification of the toxic constituents in kraft mill bleach plant effluents. - Ann. Rep. CPAR Project no 245, 77 p.

- & HOWARD, T.E. 1977: Toxicity of pulp and paper mill effluents. A review of regulations and research. -TAPPI 60: 122-125.
- & HOWARD, T.E. & FROUD, G.C. 1970: A quantitative assay of the minimum concentrations of kraft mill effluents which affect fish respiration. - Water Res. 4: 61-68.
- WALDICHUK, M. 1962: Some water pollution problems connected with the disposal of pulp mill wastes. - Canad. Fish Cult. 31: 3-34.
- WEBB, P.W. & BRETT, J.R. 1972: The effects of sublethal concentrations of whole bleached kraftmill effluent on the growth and food conversion efficiency of underyearling sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*). - J. Fish. Res. Bd Canada 29: 1555-1563.
- WERNER, A.E. 1963: Sulphur compounds in kraft pulp mill effluents. - Canad. Pulp Paper Industry 16:35-43.
- WHITTLE, D.M. & FLOOD, K.W. 1977: Assessment of the acute toxicity, growth impairment and flesh tainting potential of a bleached kraft mill effluent on rainbow trout (*Salmo gairdneri*). - J. Fish. Res. Bd Canada 34: 869-878.
- WILDISH, D.J., AKAGI, H. & POOLE, N.J. 1977: Avoidance by herring of dissolved components in pulp mill effluents. - Bull. Environ, Contam. Toxicol. 18(5): 521-525.
- WILSON, D. & HRUTFIORD, B. 1975: The fate of turpentine in aerated lagoons. - Pulp. & Paper Mag. Canada 76: 91-93.
- WILSON, R.C. 1972: Acute toxicity of spent sulphite liquor to Atlantic salmon (*Salmo salar*). - J. Fish. Res. Bd Canada 29: 1225-1228.
- WONG, A. 1977: Quality of effluents from mechanical pulping processes. - Pulp Paper Can. 78: 103-107.
- VUORINEN, M. & VUORINEN, P.J. 1978: Fennosan F-50-limantorjunta-aineen subletaaleista vaikutuksista järvi- ja merialueiden. Moniste, PuPro, Helsinki.

VUORINEN, P.J. 1978: Fennosan F-50-limantorjunta-aineen akustisesti tappava myrkyllisyys taimenelle ja kirjolohelle.
- Moniste, PuPro, Helsinki.

ZEITOUN, I.H., HUGHES, L.D. & ULLREY, D.E. 1977: Effect of shock exposure of chlorine on the plasma electrolyte concentrations of adult rainbow trout (*Salmo gairdneri*).
- J. Fish. Res. Bd Canada 34: 1034-1039.

**RIISTA- JA KALATALOUDEN TUTKIMUSLAITOS,
KALANTUTKIMUSOSASTO**

MONISTETTUJA JULKAISUJA

- No 3. VIHERVUORI, A. (toim.): Valtion kalanviljelyn III neuvottelupäivät 8.—9.5.1979 Laukaan Pitkäniemessä. Helsinki 1981. 90 s.
- No 4. HEIKINHEIMO-SCHMID, O.: Siian ravinnosta luonnontilaisessa ja säännöstellyssä järvessä. Helsinki 1982. 64 s.
- No 5. SEPPOVAARA, O.: Harjuksen (*Thymallus thymallus* L.) levinneisyys, biologia, kalastus ja hoitotoimet Suomessa. Helsinki 1982. 88 s.
- No 6. Suunnitelma Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen kalantutkimusosaston toiminnaksi vuodelle 1982. Helsinki 1982. 146 s.
- No 7. AUVINEN, H., TOIVONEN, J., HEIKKINEN, T. ja MANNINEN, K.: Kalastus Vuoksen vesistön eteläosissa vuonna 1979. Helsinki 1983. 16 s.
- No 8. NIEMELÄ, E. ja HYNNINEN, P. R.: Utsjoen tunturivesien kalakantojen hoitosuunnitelma. Helsinki 1983. 114 s.
- No 9. BÖHLING, P., LEHTONEN, H. ja VIITANEN, M.: Saaristomeren pohjoisosan kalatalouden nykytila. 1—85.
LEHTONEN, H., BÖHLING, P. ja HILDÉN, M.: Saaristomeren pohjoisosan kalavarat. 86—140. Helsinki 1983.
- No 10. SALOJÄRVI, K., HEIKINHEIMO-SCHMID, O. ja JUTILA, E.: Hyrynsalmen reitin kala- ja rapukannoille aiheutuneet vahingot ja niiden kompensointi. Helsinki 1983. 96 s.
- No 11. SALOJÄRVI, K., HEIKINHEIMO-SCHMID, O. ja VIHERVUORI, A.: Sotkamon reitin kala- ja rapukannoille aiheutuneet vahingot ja niiden kompensointi. Helsinki 1983. 99 s.
- No 12. WESTMAN, K., TUUNAINEN, P., JURVELIUS, J. and PURSIAINEN, M.: Country Report of Finland for the Intersessional Period 1978—1980. 1—25.
JURVELIUS, J., PURSIAINEN, M., WESTMAN, K. and TUUNAINEN, P.: Country Report of Finland for the Intersessional Period 1980—1982. 26—52. Helsinki 1983.
- No 13. Saaristomeren pohjoisosan kalatalouden kehittämissuunnitelma. Helsinki 1983. 48 s.
- No 14. VIHERVUORI, A. (toim.): Valtion kalanviljelyn IV neuvottelupäivät 9.—10.4.1980 Lammin biologisella asemalla. Helsinki 1983. 70 s.
- No 15. TOIVONEN, J., IKONEN, E., LINDSTRÖM, A., ALAPASSI, T. ja KOKKO, U.: Järvitaimenen merkittyjen poikasten istutukset Suomessa vuosina 1959—1969. Helsinki 1983. 226 s.
- No 16. Suunnitelma Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen kalantutkimusosaston toiminnaksi vuodelle 1983. Helsinki 1983. 143 s.
- No 17. VIHERVUORI, A. (toim.): Valtion kalanviljelyn V neuvottelupäivät 2.—3.4.1981 Laukaan Pitkäniemessä. Helsinki 1984. 67 s.
- No 18. KOLJONEN, M—L.: Ihmisen toiminnan vaikutus lohen perinnölliseen rakenteeseen. Helsinki 1984. 39 s.
- No 19. KEINÄNEN, A.; Konneveden kalasto ja kalastus vuosina 1969—1970. Helsinki 1984. 55 s.
- No 20. PRUUKI, V.; Peledsiian (*Coregonus peled* (Gmelin)) ja planktonsiian (*Coregonus muksun* (Pallas)) kantojen arviointi ja istutusten kannattavuus kahdessa eteläsuomalaisessa pienjärvessä. Helsinki 1984. 55 s.
- No 21. Suunnitelma Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitoksen kalantutkimusosaston toiminnaksi vuodelle 1984. Helsinki 1984. 150 s.
- No 22. NIEMELÄ, E. ja NIEMELÄ, M.: Ulkopaikkakuntalaisten virkistyskalastus Tenojoen kalastusalueella Suomen puolella vuosina 1981 ja 1982. Helsinki 1984. 70 s.

SISÄLTÖ

- VUORINEN, P.J., VUORINEN, M., NYHOLM, K., SOIVIO, A. ja OIKARI, A.: Fysiologisten menetelmien soveltaminen kalataloudellisten vahinkojen ja haittojen määrittämiseen 1—34
- VUORINEN, P.J., VUORINEN, M. ja NYHOLM, K.: Vesistöihin joutuvien aineiden haitallisista vaikutuksista kaloihin ja vaikutusten tutkimusmenetelmistä 35—118
- OIKARI, A., SOIVIO, A., VUORINEN, M., VUORINEN, P.J. ja NYHOLM, K.: Metsäteollisuuden jätevesistä ja jätevesikomponenteista sekä niiden vaikutuksista kaloihin 119—192
- VUORINEN, P.J.: Rautaruukki Oy:n Rautavaaran kaivoksen jätevesien vaikutuksesta taimenen alkionkehitykseen ja poikasiin 193—206