

Kaicell YVA-ohjelma  
KAIELY/700/2017  
Yhteysviranomainen  
Kainuun ELY-keskus  
kirjaamo.kainuu@ely-keskus.fi

Lausunto 9.8.2018

Täydennys 10.8.2018 korvaa aikaisemman sähköpostissa olleen version.

Vesiluonnon puolesta ry

Jari Natunen

puheenjohtaja

Paltamon sellutehdashanke tulisi olemaan yva-ohjelman mukaan suuri suola-aineiden päästäjä  
Hankevaihtoehtojen mukaan tehdään jätevesien mukana tuleva sulfaattipäästö Oulujärven Paltaselälle olisi 13 700 – 20 800 tonnia vuodessa. *Suolojen vuosittainen päästömäärä on päiväpäästöistä laskien 47 500-55 600 tonnia. Se on 3.06-3.65- kertainen suhteessa Terrafamen (Talvivaaran kaivos) päästöihin 2017. Terrafamen suolapäästö tulee myös Nuasjärveltä Oulujärveen ja yhteisvaikutus olisi pitänyt selvittää.* Se on Paltaselän vesiympäristössä paljon. Järven päästöt vastaanottavassa osassa ei ole tasaista virtaamaa säännöstellyn Kiehimänjoen virtausten muuttumisen tähden.  
*Arviointiohjelmassa ei selvitetty riittävällä tavalla kokonais-suolapäästöjen tai yksittäisten suolakomponenttien vaikutusta Paltaselän ja Mieslahden sekä Oulujärven vesiympäristöön.*

YVAssa esitetyt päästöt ovat muita biojalostamohankkeita suuremmat

Liitteessä on laskettu tuotantomääriin suhteutetut päästöt Kaicellin YVAssa verrattuna Finnpulpin ja Äänekosken lupiin. *Suola- ja sulfaattipäästöt ovat noin kolminkertaiset Metsän ilmoittamiin Äänekosken biojalostamon lukuihin nähden (oikeellisuutta ei ole voitu varmentaa) ja myös noin 1.5-kertaiset suhteessa Finnpulpin Kuopion lupaan (Vaasan hallinto-oikeudessa). COD-, fosfori- ja AOX-päästöt ovat noin kaksinkertaiset suhteessa Finnpulpin lupaan. COD ja AOX ovat myös lähes vastaavasti selvästi suurempia kuin Äänekosken luparajat. Myös kiintoainepäästöt on arvioitu Kaicellilla noin 1,2-1,4-kertaa suuremmiksi kuin Finnpulpilla. YVAssa selvitetään laimenemista pidemmällä etäisyyksillä, mutta ei riittävästi esim. paikallisia vaikutuksia purku- ja sekoittumisvyöhykkeillä.*

*Yhteisvaikutukset: Kemiallinen ja biologinen hapenkulutus sekä hapettava kiintoainne ovat keskeisiä syvänteiden hapettomuuden aiheuttajia suolakorroosion ohella. Tämän johdosta sellutehtaiden päästöt ovat esimerkiksi Terrafamen päästöjä ongelmallisempia. Hapettomuus syvänteissä voi johtaa edelleen fosforin vapautumiseen ns.sisäisenä kuormituksena. Hapettomuus voi esiintyä sedimentin pinnan läheisyydessä niin, että sitä on vaikea havaita 1 m pohjasta tapahtuvalla mittauksella.*

k.s. Metsä Fibre biotuotetehtaan lupahakemuksen täydennys 2102014\_44434 Täydennykset 2

[https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=913520](https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=913520)

Selvitykset keskeisistä vaikutuksista ovat vaatimuksista huolimatta puutteelliset

AOX-aineet

Ongelmalliset AOX-yhdisteet ja muut luvanvaraiset aineet tulee selvittää ohjelmassa esitettyä tarkemmin ja arvioida niiden vaikutus luonnossa. AOX-yhdisteet käsittävät vaarallisia kertyviä aineita äärimmäisinä esimerkkeinä dioksiinit ja furaanit. AOX-aineet ovat orgaanisina halogeeniyhdisteinä luvanvaraisia kukin

yksitellen (YSA). YVAssa AOX-aineet myönnetään myrkyllisiksi ja kertyviksi, mutta niitä ei selvitetä yksittäin, vaan esitetään, että ne eivät olisi *välittömästi myrkyllisiä* seoksena ja olisivat keskimääräisen molekyylikoon johdosta vähemmän haitallisia. Selvitykset puuttuvat täysin kertyvien aineiden keskeisistä kroonisista/pitkäaikaisvaikutuksista. Yleisötילוaisuudessa konsultti ei osannut nimetä yhtä ainutta ”suurimolekyylliseksi” luokiteltua AOX-ainetta. Toiminnanharjoittaja ja konsultti laiminlöivät tämäkin keskeisen ongelman.

#### Raskasmetallit ja luvanvaraiset alkuaineet

Raskasmetalleista/luvanvaraisista alkuaineista esitettiin perustelematta purkuvesien pitoisuusarviot laatumormiaineille kadmium (Cd), nikkeli (Ni), elohopea (Hg), lyijy (Pb), sekä arseeni (As), antimoni (Sb) ja kupari (Cu) sekä arvioitiin näiden laimentuvan nopeasti. Selvityksestä puuttuu arvio sekoittumisvyöhykkeen koosta. *Selvityksestä puuttuu ainakin seuraavat muista selvityksistä tunnetut merkittävät/pitoisuuksiltaan poikkeukselliset aineet: sinkki, mangaani, alumiini, rauta ja boori.*

Esimerkiksi Kemijärven jalostamohankeen lupahakemuksessa on ruotsalaisten sellutehtaiden päästöjen perusteella lasketut pitoisuudet useammalle aineelle ja nikkelin ja kadmiumin pitoisuudet ovat korkeampia, katso tarkempi selvitys lopussa. Päästöistä tulee olla myös Kemijärven tavoin kuormitus, joka vaikuttaa yhteisvaikutuksina, ja vaikuttaa paikallisesti esim. syvänteissä ja sedimentteihin.

Huomioita herättää esimerkiksi *sinkin määrä, joka noin 4-kertainen Terrafame-Talvivaaran päästokiintiön nähden ja johtaa ilmeiseen yhteisvaikutus-ongelmaan.* Sinkillä on muissa maissa EU-käytäntöjen mukaan laskettuja laatumormeja, jotka ovat alhaisia Ruotsissa havaittuihin päästötasoihin nähden (330 mikrog/L). Mahdollisesti muitakin tärkeitä alkuaineita, kuten mangaani ja alumiini (mahdollinen myös jäteveden käsittelystä) puuttuu selvityksistä.

Finnpulpin ympäristölupahakemuksessa täydennyksen liitteessä 17 on taulukko, jossa esiintyy vastaavia metalleja. Tässä taulukossa Pöyry on tuonut esiin enemmän metalleja ja alkuaineita. *Huomionarvoisia ovat esimerkiksi mangaani 2800 mikrog/L, alumiini 170 mikrog/L, rauta 780 mikrog/L ja boori 52 mikrog/L* Mangaania verrataan talousveden laatusuosituksen 50 mikrog/L ja laimentuminen tuolle tasolle edellyttäisi 56-kertaista laimentumista. THLn mukaan mangaaniin liittyy hermomyrkyllisyys lapsille ja siksi normissa pysyminen on tärkeä, lapset voivat altistua veden tahattomalle nielemiselle myös uimassa. *Mangaanista, raudasta ja alumiinista aiheutuu yhteisvaikutus Terrafame-Talvivaaran päästöjen kanssa.* Terrafamelle voi tulla myös poikkeuksellisia päästöjä, kuten loppusyksystä 2017, jolloin oli ainakin merkittävä alumiinin poikkeuspäästö. (<https://www.terrafame.fi/ajankohtaista/uutiset/2017/11/purkuvedessa-luparajajilytys-lokakuussa.html> ja tarkkailu 2017)

Myös muiden Kemijärven ja Finnpulpin selvityksen alkuaineiden pitoisuudet ovat korkeita huomioiden Terrafamen ja muut yhteisvaikutuksia aiheuttavat erityisesti kaivoshankkeet, kuten Mondon nykyiset ja suljetut kaivokset, Juuan dolomiittikalkki ja sen alueen kultarikastushankkeet, sekä Otanmäen suljettu kaivos. Päästöt leviävät suolojen kanssa syvänteissä ja pohjaa pitkin erityisesti talvella, mitä ei ole huomioitu. Luvanvaraiset metallit ja alkuaineet on kohtuuttoman huonosti selvitetty lukuisista vaatimuksista huolimatta.

On myös huomattava, että selvityksissä on vaihtelua esim. nikkelin suhteen ja siten myös muissa aineissa voi olla vaihtelua myös korkeampina pitoisuuksina.

YVAssa ja muiden laitosten luvituksesta ilmenee myös seuraavia selvitettäviä aineita: reaktiivinen jäännöskloori, myrkylliset sekä erityisesti dioksiinien ja furaanien kaltaiset AOX-yhdisteet, vaahdonestoaineet, flokkulantit, rikkiyhdisteet, puun orgaaniset uuttoaineet ja prosessituotteet kuten metanoli, fenolit, sterolit, pineenit. Tarkemmin lopussa olevassa yksityiskohtaisessa selvityksessä.

### *Vesien puhdistus tertiääri- ja muilla menetelmillä*

Olisi ollut myös tarkasteltava mahdollisuuksia kiintoaineena vesiin laskettava jätteen talteenottoon ja tämän vaihtoehdon vaikutuksia tehtaan päästöihin. Menetelmiä tunnetaan ns. tertiääripuhdistusmenetelminä.

Hankkeen mahdollisessa jatkossa ja välttämättä tarvittavassa YVAN täydennyksessä tulee todella panostaa tertiääripuhdistukseen sekä muihin päästöjä alentaviin teknologioihin kohdistuen mm. seuraaviin: alkuaineet ja metallit, kiintoaine, AOX, ravinne-, hapenkulutus- ja suolapäästöt. Yksittäisten jätevesijakeiden koostumukset ja mahdollisuus puhdistaa kukin erikseen prosessikiertoon sopivaksi on selvitettävä. Esimerkiksi Arbron-prosessin vedet kannattaisi todennäköisesti haihduttaa päästöjen hallitsemiseksi ja prosessista voisi tulla hyödynnettävä hiilihydraattijae. Kiinteille ja konsentroiduille suolajakeille, kuten soodakattilan lentotuhkalle on oltavat muu käsittely kuin prosessiin kierrättäminen ja jätevesiin sekoittaminen. Valkaisuprosessin jäteveden parempi käsittely ja mahdollinen haihdutus on erityisesti selvitettävä AOX-, ravinne- ja suolapäästöjen vuoksi. Muuten hankkeen edetessä lähitulevaisuudessa syntyisi vakavia ongelmia, jotka ovat ristiriidassa Suomen ja EUn ympäristölakien kanssa.

### *Metsien käyttö ja vaikutus metsiin*

Biojalostamo suunniteltaessa tulee myös selvittää maakunnan kokonaisvaltainen metsien käytön strategia ja hankkeen vaikutukset metsiin. Vaarana ovat metsien liikakäyttö ja ekologisesti (ja ekonomisesti) raskaat hakkuut keskenkasvuisissa metsissä. *On ilmeistä, että metsien käyttö eri tavoin aiheuttaa merkittäviä päästöjä Oulujärven alueella.* Biojalostamo/sellutehdas ohjaa metsänkäyttöä kuitupuun alaharvennukseen ja mikä johtaa avohakkuihin. *Avohakkuilla on laajoja vaikutuksia biodiversiteettiin ja luontoarvoihin. Vaikutukset korostuvat kasviuoneilmiön aiheuttamien poikkeusolojen myötä.*

Hakkuumenetelmillä on vaikutus myös päästöihin. *YVasta puuttuvat esimerkiksi avohakkuiden, soisen maan uudelleen ojituksen ja mahdollisen maanmuokkauksen vaikutukset Kainuun vesistöjen sekä Oulujärven ja Oulujoen vedenlaatuun, mistä seuraisi esimerkiksi korkeita elohopean päästöjä. Kysymys on keskeinen Oulujärven kemiallisen ja ekologisen tilan säilymisen ja siten luvanmyöntämisen kannalta.* Edelleen YVasta puuttuvat näiden vaikutusten lievennysmenettelyt esimerkiksi siirtymällä jatkuvaan kasvatukseen ja yläharvennuksiin.

### ***Johtuen YVAN puutteellisuudesta ja piittaamattomuudesta lausunnonantajien ja yhteysviranomaisen lausunnoista YVA on käytännössä tehtävä keskeisten vaikutusten osalta kokonaan uudestaan.***

#### Lausuntomme huomioiminen ja myöhempiä täydennystarpeita

Hankkeen mahdollisesti jatkuessa YVAN täydennyksessä tulee käsitellä seuraavat asiat ohjelmaluonnoksen esitystä paremmin sekä tarkemmin. Seuraavat asiat vaadittiin jo YVA-ohjemaan, mutta ne ohitettiin täysin tai merkittävilta osin. Kursiivilla on esimerkkejä puuttuvista tiedoista.

1. Laitoksen prosessi tulee kuvata päästöineen sekä vedenkäsittelyn ja ilmansuojelun vaihtoehdoineen. *Jätevesikomponenttien koostumustiedot ja käsittelyvaihtoehdot puuttuvat oleellisesti. Ilmansuojelussa puuttuvat mm. paremmin suodattimien käyttö esim. meesauunille ja täsmälliset menettelyt sähkösuodattimien häiriöpäästöjen estoon, mahdollisuus rajoittaa päästöjä rikkihappotehtaan avulla, sekä laskeuman arviointi ja tarkkailutavat.*

1.1. Erityisesti tulee kuvata haitta-aineiden kuten suolaionien, ravinteiden ja AOX-yhdisteiden taseet ja päästöjen vähennysmahdollisuudet reagensseja ja prosessia muuttamalla. Prosessin natrium-, kloridi-, magnesium-, kalsium-, sulfaatti-ionit täytyy erityisesti kvantitoida prosessissa ja päästöissä muiden pääsuolaionien kanssa.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin. Yleisten suolaionein lisäksi niiden yhteydessä esiintyvien harvinaisten ja pieninä pitoisuuksina bioaktiivisten suolaionien kuten litiumin ja strontiumin pitoisuudet on selvitettävä. Myös yhteysviranomainen vaati selvityksiä ml AOX sekä sulfaattitase, jonka väitetään olevan YVAssa, mutta sitä ei löydetty pitkällisestä etsinnästä huolimatta.*

Vaikuttaa siltä, että suolajäteongelma johtuu osin soodakattilan kiinteän jätetuhkan liuottamisesta jätevesiin. Tuhkajätteiden koostumus voi olla arveluttava esimerkiksi dioksiinien tai PAH-yhdisteiden suhteen. Prosessista tulee erityisesti selvittää kaikki vaiheet, joista kiinteitä jätteitä päätyy jätevesiin. Katso YVA-ohjelma sivu 28

Soodakattilan savukaasut johdetaan sähkösuotimille, missä kiintoainepartikkelit erotetaan savukaasuista. Erotettu lentotuhka palautetaan prosessiin sekoittamalla tuhka vahvamustalipeään haihduttamalla ennen soodakattilassa polttamista. Rikki-natriumtaseen säätämiseksi tuhkaa poistetaan hallitusti liuottamalla osa jätevesiin.

Myös sivulla 41 kerrotaan vähemmän kuormittavasta prosessivaihtoehdosta Meesauunin sähkösuotimilta kerättävä kalkkipöly voidaan periaatteessa palauttaa tehtaan kalkkikiertoon. Kalkkipölyn mukana prosessista saadaan kuitenkin poistetuksi puuraaka-aineen mukana tullutta luonnon fosforia. Kalkkipölyä prosessista poistamalla voidaan jätevesiin päätyvää fosforikuormitusta alentaa. Kalkkipöly soveltuu hyvin lannoitteeksi yhdessä tuhkien kanssa.

Käytettävien reagenssien epäpuhtaudet tulee selvittää tarkoin ja niistä tulevat harvinaisempien alkuaineiden päästöt.

Soodakattilan tuhkan käyttö prosessisakin lisää suola- ja raskasmetallipäästöjä. Kuopion Finnpulpin luvan mukaan kyseessä on kiinteän jätteen vähentämistoimi. On selvitettävä tuhkan koostumus ja mahdollisuus olla laskematta sitä prosessiin ja tästä seuraava päästöjen väheneminen. Vastaavasti muiden jätefraktioiden kierrätys prosessiin on selvitettävä mukaan lukien jätteen koostumus ja sen vaikutus jätevesiin. Vaikka jätteiden purkua pidettäisiin BAT-teknologiana, voidaan sitä pitää myös jätteen hävittämisenä laimentamalla, mikä on erityisesti kielletty jätelaissa.

Laitoksen prosessi- ja jäähditysveden kulutus on kohtuuttoman suuri ja ympäristöä pilaava. Vesitase on kuvattava prosessivaiheittain ja esitettävä mahdollisuudet vedenkierrätyksen parantamiseen. Prosessivaiheet, joissa käytetään raakavettä tulee esittää perusteluineen.

*Asiat ohitettiin käytännössä täysin*

Prosessivaihtoehdot ilman klooriyhdisteiden käyttöä valkaisussa, esim. happivalkaisu, tulee esittää taloudellisine vaikutuksineen. Vaihtoehtojen vaikutukset myöskin hankaliin suolapäästöihin ja muihin päästöihin on esitettävä. Kuluttajan kannalta ympäristövaikutuksiltaan merkittävästi vähäisemmäksi sertifioitu tuote olisi houkuttelevampi, todennäköisesti tämä tiedostetaan myös Kiinassa, jopa Suomea voimakkaammin. Asia ohitettiin käytännössä täysin. Ohjausryhmälle on selvitetty, että täysin valkaistu sellu on ainoa mahdollinen kaupallinen tuote. Kuitenkin esim. Storan Oulun tehtaalla on käynnissä YVA, jossa pyritään pois kloorivalkaistun sellun tuotannosta ja valkaisemattomalle tuotteelle vaikuttaa olevan kysyntää. Oulun hankkeeseen liittyy myös merkittävä tavoite puun kulutuksen kasvattamisesta, mikä on ongelmallista metsien käytön takia, edellä metsien käyttö ja vaikutus metsiin. Stora Enson Oulun YVA:

<http://www.ymparisto.fi/fi->

[FI/Asiointi\\_luvat\\_ja\\_ymparistovaikutusten\\_arviointi/Ymparistovaikutusten\\_arviointi/YVAhankkeet/Stora\\_Enso\\_Oyjn\\_tehtaan\\_tuotantosuunnan\\_muutos\\_Oulu/Stora\\_Enso\\_Oyjn\\_tehtaan\\_tuotantosuunnan\\_\(47258\)](http://www.ymparisto.fi/fi-Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Ymparistovaikutusten_arviointi/YVAhankkeet/Stora_Enso_Oyjn_tehtaan_tuotantosuunnan_muutos_Oulu/Stora_Enso_Oyjn_tehtaan_tuotantosuunnan_(47258))

*Asiat ohitettiin käytännössä täysin*

2. Luvanvaraisten, haitallisten ja vaarallisten aineiden pitoisuudet ja päästömäärät tulee esittää luotettavalla tavalla. Näiden päästöjen vaikutukset tulee kuvata kattavasti.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

Päästöt vesiin yhteisvaikutuksineen

YVA-ohjelmasta puuttuvat täysin raskasmetallit ja metallit, joiden päästöt on esitettävä kattavasti. Metallipäästöjä on esitetty sellutehtaille esimerkiksi Äänekoskella ja Kuopiossa ja niitä tulee mitata olemassa olevien vastaavien tehtaiden päästöistä.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin*

Suolapäästöjen koostumus ja vaikutukset tulee kuvata kattavasti. Tässä on esitettävä aikaisemman selluteollisuuden vaikutukset Oulujärvellä ja ympäristön palautuminen. Vastaavien suolapäästöjen yleiset vesivaikutukset mukaan lukien Talvivaara-Terrafamen vaikutukset Laakajärvellä, Jormasjärvellä ja Nuasjärvellä, sekä erityisesti yhteisvaikutus Terrafamen päästöjen kanssa Oulujärvessä. Talvivaaran päästöt ovat johtaneet lyhyaikaisenkin kerrostumisen vuoksi kalojen elohopeapitoisuuden nousuun. Muiden tunnettujen sellutehtaiden/biojalostamoiden suolapäästöjen tunnetut vaikutukset tulee esittää.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

AOX-yhdisteitä ei voi käsitellä epämääräisenä ryhmänä aineita. Nämä orgaaniset halogeeniyhdisteet, käsittäen erityisesti klooriyhdisteitä, ovat jokainen yksittäin luvanvaraisia aineita. Näillä aineilla on merkittäviä tunnettuja terveys-, ja ympäristövaikutuksia, jotka tulee käsitellä kattavasti ja huolellisesti. Aineiden kertyminen ja niiden vaikutukset vesiekosysteemissä ja ravintoketjussa on esitettävä luotettavasti.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

Prosessista vesiin päästettävien muiden kemiallisten aineiden päästöt ja niiden vaikutukset on arvioitava. Selluteollisuuden tiedetään päästävän puuraaka-aineesta peräisin olevia aineita kuten kasvisteroleja, joilla voi olla esimerkiksi hormonien kaltaisia vaikutuksia.

*Asia ohitettiin ylimalkaisin maininnoin viitaten muualla mateilla havaittuihin ongelmiin. Ei esitetty vaikutusta kalastukseen.*

Orgaaniset hapenkulutusta aiheuttavat päästöt sekä ravinnepäästöt on esitettävä kattavasti. Mahdolliset kiintoainepäästöt on kuvattava myös pitkäaikaisine vaikutuksineen.

*Selvitys on hyvin puutteellinen.*

3. Virtausmuutosten ympäristövaikutukset tulee esittää luotettavasti ja kattavasti, mukaan lukien vaihtoehdot vaikutusten vähentämiseen. Kiintoaineen leviäminen virtausten mukana tulee selvittää ml. vaikutukset ruoppauksista ja vesirakennustoista. Virtausten vaikutukset kaloihin ja kalastukseen on erityisesti selvitettävä.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

(4. puuttuu numeroinnista)

5. Vedenoton ja jäähdytysprosessin vaikutukset vesieliöihin tulee kuvata luotettavasti ja kattavasti mukaan lukien vaihtoehdot vaikutusten vähentämiseen.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin. Britannian Hinkley-point-voimalan yhteydessä on selvitetty lämpöshokin*

*ja jäädytysysteemiin kertyvän kasvuston estossa käytettyjen kemikaalien vaikutusta kalanpoikasiin ja pieneliöihin. Tätä ongelmaa on nykyisessä lupakäytännössä huomioitu esim. PSAVIN Fennovoiman Pyhäjoen ja TVOn Olkiluodon sekä Kemin Kaidin luvituksessa.*

6. Ympäristön perustila tulee selvittää perusteellisesti kaikkien mahdollisten haitta-aineiden ja haittavaikutusten suhteen. Erityisesti tulee selvittää päästöaineiden taustapitoisuudet ml. kaikki päästöjen metalliaineet ja arseeni, yksittäiset AOX-yhdisteet, puusta tulevat orgaaniset haitta-aineet, kaikki päästöjen suolo-ionit ja harvinaisemmat suola-aineet, hengitettävien ja pienhiukkasten taustapitoisuudet sekä alkuainetausta, haisevien kemikaalien taustapitoisuudet, reagenssien epäpuhtausaineiden taustapitoisuudet.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

7. Syntyvät jätteet ja niiden käsittelyt, riskit ja vaikutukset on kuvattava kattavasti myös tapauksessa, että jätteille tai sivutuotteille ei löydy hyötykäyttöä.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

8. Sosiaaliset vaikutukset tulee kuvata luotettavasti ja kattavasti. Tämän tulee kattaa päästöjen vaikutukset sekä puun oton vaikutukset ympäristöön ja elinkeinoihin vaihtoehtoineen.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

9. Yhteisvaikutukset. Eri päästöjen yhteisvaikutukset tulee kuvata luotettavasti ja kattavasti. Tämän tulee käsittää biojalostamon omien erityyppisten päästöjen yhteisvaikutukset sekä yhteisvaikutukset muiden toimijoiden kuten Terrafame-Talvivaaran päästöjen suhteen.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

10. Hankevaihtoehdot. Suunnittelun lähtökohtana olevat päästöt ja vaikutukset ovat ilmeisen kestäättömiä. Tämän vuoksi hankevaihtoehtoihin tulee lisätä vaihtoehtoja, joissa suolojen, AOX-aineiden, raskasmetallien, sekä orgaanisten ja ravinnepäästöjen tasoja rajoitetaan merkittävästi.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin. Purkupuutken suhteen jätettiin käsittelemättä vaihtoehto purkupaikan siirtämisestä Toukansalmeen tai Oulujoen lähtökohtaa, jolloin merkittäviä vaikutuksia voitaisiin välttää.*

*Kemijärven hankkeessa yhteysviranomaisen esitti koko järven ohittamista. Myös tässä hankkeessa yhteysviranomaisen esitti ainakin yhtä kauempana oleva purkupaikkaa, mutta hakija rajoitti vaihtoehdot muutaman kilometrin päähän jolloin laimennusvaikutuksesta puuttuvat Kajaanista tulevan virtauksen vaikutukset.*

11. Vesilain intressivertailu. Hankkeen taloudellinen kannattavuus tulee esittää suhteessa aiheutettuihin haittoihin, ja näiden perusteella tulee esittää vesilain mukainen intressivertailu kaikille hankevaihtoehtoille.

*Asia ohitettiin käytännössä täysin.*

*Tarkempia selvityksiä YV:stä puuttuvista tiedoista ja vertailu muihin hankkeisiin*

## Sisällys

(Raskas)metallit on arvioitu huonosti, todennäköisiä yhteisvaikutuksia Terrafamen ja muiden kaivosten kanssa .....	8
Suolapäästö .....	9

Suolojen havaitut ympäristövaikutukset järvissä .....	10
Kaicellin kokonaissuola, vedessä Na, SO <sub>4</sub> , Cl, Ca, Mg, K .....	10
Soodakattilan tuhka on ainakin 1/3 sulfaatin ja 22% natriumin päästöstä Finnpulpilla .....	11
Suolan vaikutuksia Talvivaaran lähijärvissä, kuhat ja elohopea .....	14
Mangaanin vapautuminen uudelleen hapettuvista syvänteistä .....	16
Vastaavat vaikutukset ovat todennäköistä Kaicellin päästöissä vaarantaen Oulujärven kemiallisen ja ekologisen tilan .....	17
Pysyvä kerrostuminen .....	18
Kaicellin COD-, Fosfori- ja AOX- päästöt kaksinkertaiset suhteessa Finnpulpiin .....	18
AOX-aineet ovat kaikki luvanvaraisia .....	19
Suola- ja ravinnepäästöjen vähentäminen .....	19
Soodakattilan tuhka .....	19
Ravinteet ja kiintoaine, tertiääripuhdistus .....	23
Ympäristöluvassa huomioitavat ja selvitettävät päästöaineet .....	23
i) Jäännöskloori .....	24
ii) Rikkivety ja (orgaaniset) rikkiyhdisteet .....	24
iii) Typpiyhdisteet tarkemmin .....	24
iv) Dioksiinit ja furaanit, PCB- ja PAH-yhdisteet sekä/ tai niiden analogit .....	24
v) Selvitettäviä AOX-yhdisteitä .....	25
vi) Orgaanisia yhdisteitä .....	25
vii) Puuttuvia tai epämääräisesti kuvattuja kemikaaleja, flokkulantit ja vaahdonestäjät .....	25
Rikkihappotehdas sekä sulfaattipäästöt, myös ilmapäästöt .....	26
Lämpökuorman haitat ja ratkaisut, joilla jäähdytysveden lämpökuormaa vähennetään .....	26
LIITE 1 .....	26
Kohta A. Jäännöskloori .....	27
Kohta B. Rikkivety ja orgaaniset rikkiyhdisteet .....	29
Kohta C. Dioksiinit, furaanit, PAH, PCB tai niiden analogit, osin myös AOX .....	31
Kohta D. Selvitettäviä AOX yhdisteitä .....	40
Kohta E Tolueenin ekotoksisuusviitteitä .....	53

## (Raskas)metallit on arvioitu huonosti, todennäköisiä yhteisvaikutuksia Terrafamen ja muiden kaivosten kanssa

Kemijärven Boreal Bioref -jalostamon ympäristölupahakemuksessa kerrotaan ko. laitoksen arvioiduista raskasmetallipäästöistä perustuen ruotsalaiseen tarkkailutuloksiin. Tulosten perusteella erityisesti kadmium ja sinkki ovat ongelmallisia metalleja. Kaicellin perustelematon arvio on suppea ja siitä puuttuu useista vaatimuksista huolimatta useita haitta-aineita, kuten yleiset kromi ja sinkki, sekä kuormitusmäärät.

Kemijärven lupahakemus Liite 1 sivu 62/262.

[https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=1413420](https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=1413420)

Taulukko 2.14-2. Arviot vesistöön kohdistuvista metallipäästöistä.

Metalli	g/Adt	g/d	kg/a	Laskennallinen ug/l	Talousveden laatuvaatimukset ug/l
As	0,05	78	25	3,3	
Cd	0,06	98	31	4,1	5
Cr	0,27	419	134	17,5	50
Cu	0,55	859	275	35,8	2
Hg	0,00	5	2	0,2	1
Ni	0,29	449	144	18,7	20
Pb	0,15	233	75	9,7	10
Zn	5,09	7937	2540	330,7	

Kaicellin YVAssa metalleista/alkuaineista kerrotaan seuraavasti

Taulukko 7-14. Arvioidut metallipitoisuudet biojalostamon jätevesissä ja ympäristölaatu-  
normit ja talousveden laatuvaatimukset.

		KaiCell arvioitu jäteveden pitoisuus	Talousveden laatuvaatimus (STM 1352/2015)	EU:n ympäristölaatu- normit vuodesta 2015 alkaen (EU dir. 2013/39)	
				AA-EQS <sup>1)</sup>	MAC-EQS <sup>2)</sup>
Hg	µg/l	0,33	1	-	0,07
Cd	µg/l	3,3	5	≤0,08–0,25 <sup>3)</sup>	≤0,45–1,5 <sup>3)</sup>
Pb	µg/l	11	10	1,2 <sup>4)</sup>	14 <sup>2)</sup>
Ni	µg/l	7,1	20	4 <sup>4)</sup>	34 <sup>2)</sup>
Cu	µg/l	35	2000		
Sb	µg/l	1,7	5		
As	µg/l	3,6	10		

- 1) aritmeettisena vuosikeskiarvona ilmaistu ympäristölaatu-  
normi, liukoinen pitoisuus
- 2) sallittu enimmäispitoisuus, liukoinen pitoisuus
- 3) kadmiumin ympäristölaatu-  
normi riippuu veden kovuudesta. Oulujärven vesi on pehmeää, jolloin käytetään pienintä laatu-  
normia.
- 4) biosaatava pitoisuus

Konsultti Pöyry on kuitenkin tehnyt hyvin samannäköisen taulukon Finnulpin biojalostamon hakemuksen liitteeseen 17. Aineet ja pitoisuudet ovat samat, mutta uudemmassa Kaicellin taulukosta on poistettu



alumiini (Al), mangaani (Mn), rauta (Fe) ja boori (B). Kolme ensimmäistä ovat tärkeitä aineita yhteisvaikutuksina Talvivaara-Terrafamen kanssa sekä vesistön happamoitumisriskin takia sulfaattipitoisissa vesissä, vrt Pyhäsalmen kaivos.

Taulukko 17 - 10. Arvioidut metallipitoisuudet Finnpulpin jätevesissä sekä talousveden laatuvaatimukset ja -suositukset.

		Finnpulp arvioitu jäteveden pitoisuus	Talousveden laatuvaatimukset (STM 1352/2015)	Talousveden laatusuositus (STM 1352/2015)
Al	µg/l	170		200
As	µg/l	3,6	10	
B	µg/l	52	1 000	
Cd	µg/l	3,3	5	
Cu	µg/l	35	2 000	
Fe	µg/l	780		200
Hg	µg/l	0,33	1	
Mn	µg/l	2 800		50
Ni	µg/l	7,1	20	
Pb	µg/l	11	10	
Sb	µg/l	1,7	5	

## Suolapäästö

Kaicellin sulfaatti- ja kokonaissuolapäästöt huomioiden tuotannon koko ovat ainakin 3-kertaiset verrattuna Äänekosken Metsän biojalostamolta ilmoitettuihin päästöihin. Äänekoskelta lienee saatavissa pian mitattuja lukuja.

Talvivaaran kokonaissuolapäästö on 1,5-kertainen sulfaattipäästöön nähden. Kaicellin kokonaissuolapäästö on yli 3-kertainen suhteessa sulfaattipäästöön. Muussakin selluteollisuudessa esim. Finnpulpin luvassa kokonaissuola on ainakin 4-kertainen suhteessa sulfaatin määrään. Kaicellin kokonaissuola päästöissä on siten yli kaksinkertainen suhteessa sulfaattiin verratessa Talvivaaran(Terrafamen) päästöihin. Kun Kaicellin arvioidut sulfaattipäästöt ovat noin 1,3-2-kertaiset suhteessa Terrafamen 2017 suolapäästöihin, on kokonaissuolapäästö 3-3.6 -kertainen (tarkemmat laskelmat myöhemmin tässä dokumentissa)

Talvivaaran päästöillä on havaittuja vaikutuksia suolan väliaikaisesta kerrostumisesta johtuen. Esimerkiksi kalojen elohopeapitoisuudet ovat nousseet niin, että ahvenen EU-laaturormit ovat ylittyneet. Haittoja on myös kuhien karkoittumisessa ja esimerkiksi mangaanin ja mahdollisesti fosforin sisäisestä kuormituksesta aineiden vapautuessa syvänteissä happiolojen muuttuessa. Vaikutuksia ilmenee Finnpulpin päästöjä vastaavilla sulfaatin ja kokonaissuolan pitoisuuksilla.

Osa suolapäästöstä syntyy, kun soodakattilan lentotuhkaa tai siitä tehtyä natriumsulfaatin kiteytyksen ylijäämävettä sekoitetaan jätevesiin. Tämä ei ole välttämätöntä vaan lentotuhka tai osa sen suoloista voidaan käsitellä jätteenä tai mahdollisesti jalostaa hyötykäyttöön.

Kemijärven biojalostamohankkeessa ELY-keskus on esittänyt purkuputken johtamista jopa koko järvestä ylitse. Vastaavan biojalostamon päästöjä pidetään liian haitallisinajärveen johdettaviksi. Oulujärvellä riskit ovat merkittävästi suuremmat johtuen merkittävästi syvemmistä syvänteistä ja järven suuremmasta taloudellisesta merkityksestä mm. kalastuksen, virkistyskäytön ja vedenoton suhteen. Pidemmässä purkuputkessa on kysymys 10-20 miljoonan euron lisäinvestoinnista, joka vähentäisi haittoja ja riskejä ainakin järven osalta.

### Suolojen havaitut ympäristövaikutukset järvissä

Suoloja ei ole perinteisesti pidetty ongelmana teollisuuspäästöissä, mikäli päästö ei aiheuta pysyvää vesien kerrostumista. Havainnot Talvivaaran suolaongelmasta ovat tuoneet lisää tietoa suolaongelmista.

Väliaikaisestakin kerrostumisesta aiheutuu esimerkiksi kuhien karkoittumista ja kalojen elohopeatasojen nousua.

Oulujärvellä on kalastajilla perimätieto kuhien karkoittumisesta edellisen paperi/selluloosateollisuuden aallon aikana.

### Kaicellin kokonaissuola, vedessä Na, SO<sub>4</sub>, Cl, Ca, Mg, K

Kaicellin YVA:n luonnoksen 15.5.2018 mukaan sulfaattimäärät ovat 38-57 tonnia päivässä ja kokonaissuolamäärä 130-155 t/päivä (leike alla). Tällöin sulfaatti olisi 29.2 % – 35.5 % kokonaissuolamäärästä (jostain syystä Kaicell sanoo n. 40%) ja kokonaissuola saataisiin kertomalla 2.82-3.42 :lla, keskiarvo 3.12. Kokonais-suolapäästö olisi 47 500 - 56 600 tonnia vuodessa

Vastaavasti Äänekoski ilmoittaa päästävänsä enemmän natriumia kuin sulfaattia, ylijäävää natriumia kohden kohden on merkittävä määrä kloridia. Finnulp kertoo vastaavasti päästävänsä enemmän natriumia kuin sulfaattia, mikä tarkoittaa, että vedessä on oltava ainakin negatiivinen ioni vastaten reilua puolta natriumin määrästä. Kloorivalkaisu kuluttaa tuhansia tonneja klooraattia, josta tulee merkittävä kloridipäästö. Sellutehtaiden päästöissä on yleisesti kloridia ja kaliumia natriumin ja sulfaatin lisäksi. Kloridia ja kaliumia kerrotaan tulevan puuraaka-aineesta.

Kaicellin kokonaissuolapitoisuus YVA-luonnos 15.5.2018

### 7.5.3 Vedenlaatu

#### 7.5.3.1 Suolaisuus ja tiheyskäyttäytyminen

Kaiceilin sulfaattikuormituksen arvioidaan olevan tuotantomäärästä riippuen noin 38–57 t/d, mikä tarkoittaa jäteveden pitoisuutena noin 1200–1300 mg/l. Kokonaisuolakuorma on 130–155 t/d (3500 mg/l), joten sulfaatti muodostaa jätevesien kokonaisuolaisuudesta noin 40 %. Jätevesien sisältämä sulfaatti ja muut suolat, natrium, kloridi, magnesium, kalium ja kalsium, vaikuttavat ionimuotoisina veden suolapitoisuuteen ja lisäävät siten jäteveden tiheyttä. Sulfaatti ja muut suolat itsessään eivät ole vesiympäristössä haitallisia, mutta jotkin makean veden eliöt voivat olla niille herkkiä. Haitallisuus vesistössä johtuu pääosin epäsuorista vaikutuksista kuten suolaisuuden aiheuttamasta kerrostuneisuudesta sekä sulfaatin pelkistymisestä hapettomissa oloissa sulfidiksi. Sulfaatin pelkistymisen seurauksena syntyy rikkivetyä, joka on eliöille myrkyllistä. Sulfaattikuormituksella voi olla vaikutusta myös ravinteiden kiertoon ja siten vesistön rehevyyteen.

Soodakattilan tuhka on ainakin 1/3 sulfaatin ja 22% natriumin päästöstä Finnpulpilla

Kuulemisessa Kuopiossa 29.5.2018 Vesiluonnon puolesta ry (Jari Natunen) esitti, että soodakattilan tuhkan laimentaminen jätevesiin ”kalium- ja kloriditason” hallitsemiseksi, johtaa merkittävään sulfaattipäästöön. Finnpulpin johtaja Piilonen väitti, että soodakattilan tuhkan suolojen sekoittamisella jätevesiin ei ole merkittävää vaikutusta sulfaattipäästöön.

Seuraavan taulukon perusteella soodakattilan tuhkan välitön vaikutus on päästetyn rikin ja sulfaatin määrään  $1.509/4.547 * 100 \% = 33.86\%$  ja natriumin määrään  $4.442/19.92 * 100 \% = 22.30\%$ .

Mikäli natriumsulfaatin kierrätystä jatkettaisiin, ei kiteytyksen kuuman ja konsentroidun emäveden haihduttaminen tai muu jäte/hyötykäyttökäsittely olisi todennäköisesti kohtuuton kustannus.

On myös huomattava, että natriumsulfaatin palauttaminen prosessiin voi johtaa sen kohonneisiin päästöihin muissa vaiheissa.

Alan ammattilainen kertoi, että tarve vesipäästöille on seurausta rikin ilmapäästöjen säätelystä eli ilmeisesti vanhemmissa prosesseissa kyseinen suola päästettiin kokonaisuudessaan ilmaan ennen kuin sähkösuodattimen käyttö tuli BAT-teknologiaksi.

Täydennyksen liite 10. Sulfaatti ja natrium

[https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=1290850](https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=1290850)

Perusteltu esitys natrium- ja sulfaattipäästöistä myös mahdollisen tertiääripuhdistuksen yhteydessä

Oletetaan, että jäteveden rikki on sulfaattimuodossa viimeistään puhdistamolla. Natriumia ja rikkiä on valkaisu- ja pesujätevedessä johtuen pesuhäviöistä ja valkaisu- ja pesujätevedessä natriumhydroksidista, rikkihaposta sekä natriumbisulfiitista. Lisäksi natriumia ja rikkiä joutuu jätevesiin satunnaispäästöjen mukana ja kattilan syöttöveden valmistukseen käytettävien ioninvaihtomassojen pesusta. Lisäksi soodakattilan sähkösuotimien tuhka poistetaan klooria ja kaliumia kiteyttämällä, jolloin natriumia ja rikkiä joutuu jätevesiin emäveden mukana. Pieniä määriä on myös sekundaarilauhteen ylimäärässä. Jäteveden natrium ja rikki on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Jäteveden natrium- ja sulfaattipäästöt yhteispuhdistamolle.

	Natrium	Rikki
	kgNa/ADt	kgS/ADt
Pesuhäviö	2,718	0,601
Vuodot	0,832	0,200
Tuhkankäsittely	4,442	1,509
Sekundaarilauhte ylimäärä	0,018	0,002
Valkaisukemikaalit	11,500	2,085
Syöttöveden käsittely	0,400	0,150
<b>Yhteensä</b>	<b>19,92</b>	<b>4,547</b>
<b>Finnpulp</b>	<b>68,3 tNa/d</b>	<b>46,9 tSO<sub>4</sub>/d</b>
<b>Savon Sellu</b>	-	<b>6,8 tSO<sub>4</sub>/d</b>
Yhteensä puhdistamolle	68,3 tNa/d	53,7 tSO <sub>4</sub> /d

Taulukko 2. Finnpulpin kokonaissuola päästöarvion sekä luparajojen perusteella. Savon Sellun suhteellinen kokonaissuolapitoisuus on oletettu samaksi kuin Finnpulpin 60tonnia /vrk vaihtoehdossa.

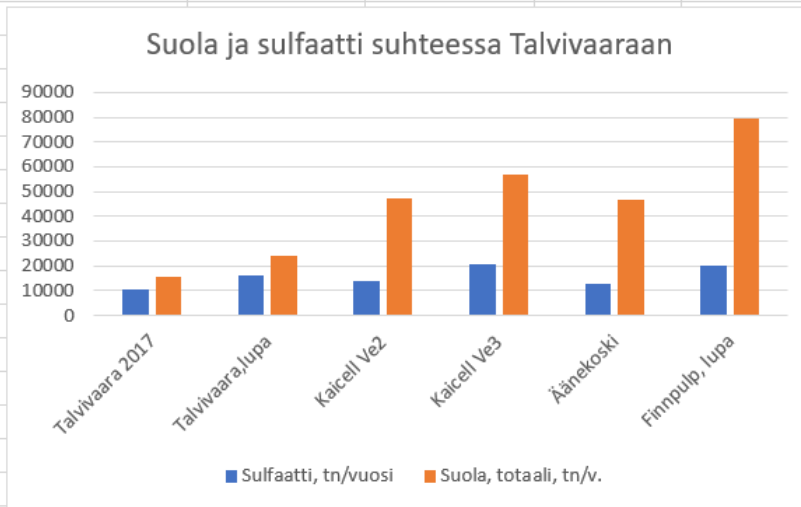
Äänekosken biojalostamon kokonais-suolapitoisuudet perustuen netissä ilmoitettuun 13000 tonnia sulfaattia ja 17000 natriumia. Kokonaissuola on laskettu oletuksella, että kloridi on toinen merkittävä anioni ja sitä on natrium sulfaatista ylijäävää natriumia vastaava määrä.

Kaicellin mukaan suolapäästöissä on myös kaliumia, kalsiumia ja magnesiumia. Kun näitä kohden tulee kloridi tai muu anioni, kuten raskaampi karbonaatti, niin kokonaissuolapäästö on vielä suurempi

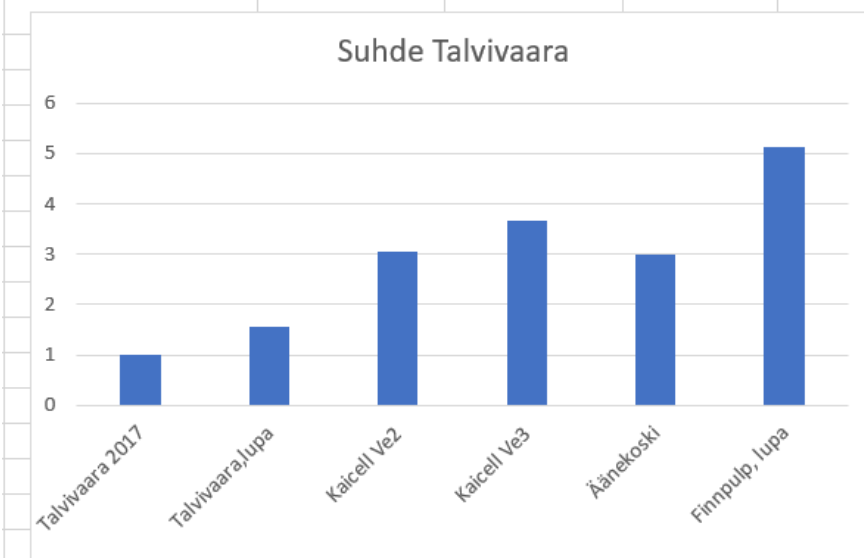
Kaicellin suolapäästöt ovat yli kolminkertainen Talvivaaran 2017 päästöihin nähden ja suhteessa tuotantoon selvästi suurempi Äänekosken ja Finnpulpin biojalostamoihin nähden

Seuraavassa on suolamääriä Talvivaara-Terrafamen 2017 tarkkailutiedoista ja voimassa olevasta ympäristöluvasta, Kaicellin YV:stä sekä Äänekosken Metsän (2015) ja Finnpulpin (2017) ympäristöluvista

	Talvivaara 2017	Talvivaara,lupa	Kaicell Ve2	Kaicell Ve3	Äänekoski	Finnpulp, lupa
Sulfaatti, tn/vuosi	10484	16300	13850	20823	13000	20075
Suola, totaali, tn/v.	15516	24124	47450	56575	46600	79497
Suhde Talvivaara	1	1,55	3,06	3,65	3,00	5,12



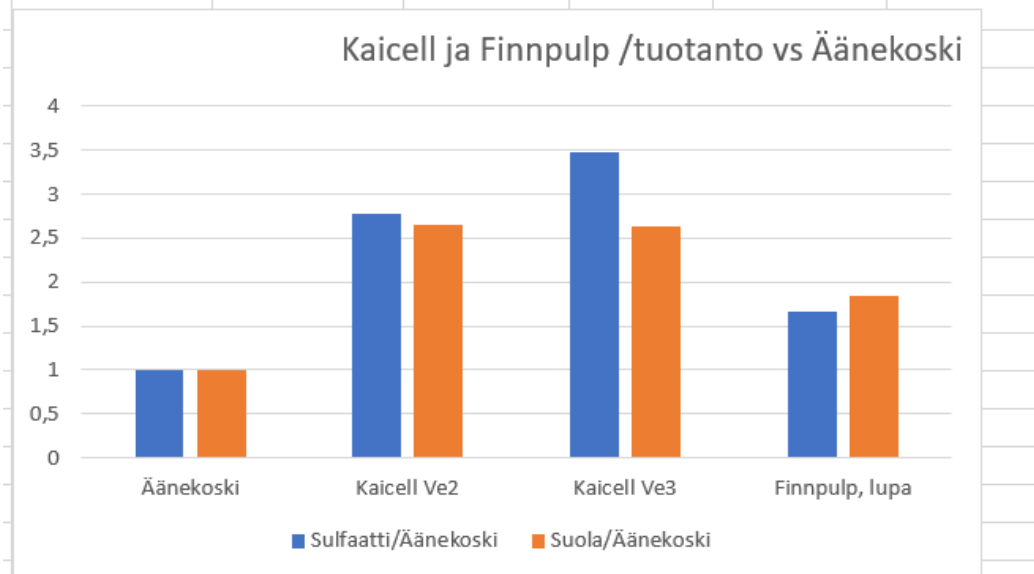
	Talvivaara 2017	Talvivaara,lupa	Kaicell Ve2	Kaicell Ve3	Äänekoski	Finnpulp, lupa
Suhde Talvivaara	1	1,55	3,06	3,65	3,00	5,12



	Äänekoski	Kaicell Ve2	Kaicell Ve3	Finnpulp, lupa
Sulfaatti, tn/vuos	13000	13850	20823	20075
Suola, totaali, tn/vuos	46600	47450	56575	79497
Sellu 1000 000 tn/vuos	1,3	0,5	0,6	1,2
Sulfaat./ Mtn sellua	10000	27700	34705	16729
Suola/ Mtn sellua	35846	94900	94292	66248
Sulfaatti/Ääneko	1	2,77	3,47	1,67
Suola/Äänekoski	1,00	2,65	2,63	1,85

	Äänekoski	Kaicell Ve2	Kaicell Ve3	Finnpulp, lupa
Sulfaatti/Ääneko	1	2,77	3,47	1,67
Suola/Äänekoski	1,00	2,65	2,63	1,85



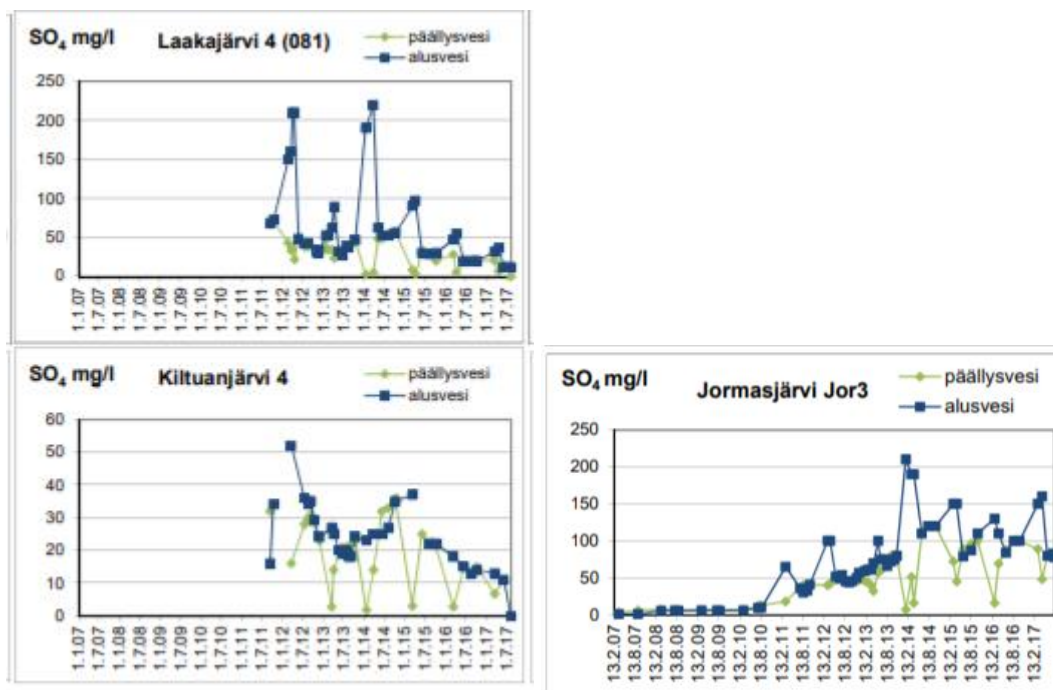
Suolat jäivät käsittelemättä Äänekosken luvassa johtuen puutteellisesta hakemuksesta.

### Suolan vaikutuksia Talvivaaran lähijärvissä, kuhat ja elohopea

Suolan aiheuttama väliaikainenkin kerrostuminen suhteellisen pienillä pitoisuuksilla johtaa väliaikaiseen hapettomuuteen syvänteiden pohjilla. Nämä pitoisuudet ovat olla luokkaa 20-200 mg/L sulfaattia Talvivaaran vesissä. Tämä olisi kokonaissuolapitoisuutena noin 60-300 mg/L.

Tästä on seurannut toistuvasti kuhien karkoittuminen Laakajärvellä ja Jormasjärvellä. Kuha on tärkeimpiä kaupallisen kalastuksen saaliskaloja. Samaan aikaan elohopeapitoisuudet ovat nousseet 2012-2015 sekä Laakajärvellä ja Kiltualla että Jormasjärvellä, tarkemmin seuraavassa kappaleessa.

Laakajärven, Kiltuanjärven ja Jormasjärven syvänteiden sulfaattipitoisuuksia



Lähde Terrafamen tarkkailu 2017 sivu 33

[https://www.terrafame.fi/media/ymparistoraportit/2017/pintavesien\\_tarkkailu\\_vuonna\\_2017\\_q3\\_terrafame.pdf](https://www.terrafame.fi/media/ymparistoraportit/2017/pintavesien_tarkkailu_vuonna_2017_q3_terrafame.pdf)

Esimerkiksi Laakajärvellä pitoisuudet ovat olleet tätä luokkaa ja seurauksena on ollut kalojen saastumista elohopealla. Tämä johtaa rikkivedyn ja metyylielohopean muodostumiseen syvänteissä. Kun vesissä on myös raskasmetalleja syvänteiden sedimentit voivat pilaantua metallisulfideilla. Biojalostamon vesipäästöissä on myös rikkivetyä, joka lisää sedimenttien pilaantumisriskiä. Toisaalta päästöjen ja sisäisenä kuormituksen muodostuvat rikkivety on Australian tietojen mukaan kaloille myrkyllistä hyvin pieninä pitoisuuksina. Se voi myös johtaa kalojen karkoittumiseen.

Metyylielohopea aiheuttaa kalojen pilaantumista. EUn laatu normi on 20 mikrogrammaa/kg mitattuna pienistä ahvenista. Puhtaan veden tausta on noin 200-250 mikrog/kg. Terrafamen EVIRAn seuranta osoittaa, että sekä Sotkamon Jormasjärvellä että Vuoksen vesistön Laakajärvellä ahvenen elohopea nousi yli myyntirajan 0.5 mg/kg. Tämä on kalastajille kestävä tilanne. Toistaiseksi metyylielohopea mittaukset ovat olleet ympäristöjärjestöjen varassa.

Toisaalta sulfaattipäästöille herkkä kuha karkoittuu mahdollisesti sulfaattipäästöistä jo tätä ennen elohopea ongelmaa. Asia on havaittu myös Oulujärvellä aikaisemman sellu- ja paperiteollisuuden yhteydessä. Alueelta on vanhemman teollisuuden lupa- ja tarkkailutietoja, joiden mukaan kuhaa ei saatu. Kuha on kalastajien tärkeimpiä saaliskaloja.

Sellutehtailla on Saimaalla merkittäviä haittavaikutuksia kaloihin ja kalastukseen. Kaipolan ympäristöluvan mukaan lähialueelta ei saa kuhaa. Muikkusaaliiden kanssa on ongelmia. Kuha- ja muikkusaaliit ovat parantuneet Kemijärvellä vanhan tehtaan lakattua.

**Hg-pitoisuudet mg/kg tuorepainoa kohti**

<b>AHVEN</b>	1	2	3	4	5
<b>Oulujoen vesistö</b>					
Jormasjärvi*	0,49	0,51	0,53	0,69	0,67
Kivesjärvi**	0,44	0,34		0,28	0,35
<b>Vuoksen vesistö</b>					
Laakajärvi*	0,25	0,55	0,37	0,79	0,72
Ukonjärvi**		0,85			0,97

Lähde EVIRAn tutkimus Talvivaaran vuodosta 2012 vuoteen 2015

[https://www.evira.fi/globalassets/yhteiset/vierasaineet/talvivaara/tiedote\\_v\\_kierros\\_ahven\\_ja\\_sarki\\_taulu\\_kot\\_oulujoen\\_ja\\_vuoksen\\_vesistot\\_hg.pdf](https://www.evira.fi/globalassets/yhteiset/vierasaineet/talvivaara/tiedote_v_kierros_ahven_ja_sarki_taulu_kot_oulujoen_ja_vuoksen_vesistot_hg.pdf)

<https://www.evira.fi/yhteiset/vierasaineet/tutkimukset-ja-projektit/talvivaaran-kaivosalueen-jatevesien-vaikutus/>

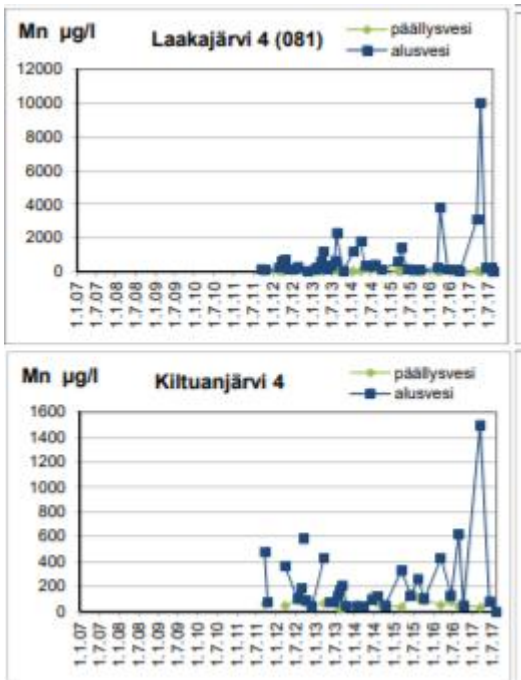
### Mangaanin vapautuminen uudelleen hapettuvista syvänteistä

Happitasapainon muutokset voivat aiheuttaa mangaanin vapautumista syvänteistä kerrostumisen päätyttyä. Syvänteestä vapautuva mangaani hetkellisesti aiheuttaa korkeita pitoisuuksia myös pintavesissä. THLn professori Hannu Komulainen on varoittanut mangaanin olevan hermomyrky lapsille ja suosittelee aikaisemmin veden värjäytymisen vuoksi määrätyn juomavesinormin 50 mikrog/L kunnioittamista, viite: <https://thl.fi/documents/10531/1449887/Uraani+ja+mangaani.pdf/28fe2ae3-b3f5-47c1-8261-83f11fee048c>

Finnpulpin hankeessa ei ole selvitetty puusta tai syvänteistä tulevia mangaanipitoisuuksia ja niiden vaikutusta Kuopion vedenottoon. Syvänteiden sedimenttien mangaani voi olla peräisin muusta kuormituksesta pidemmällä aikavälillä jopa Talvivaarasta. Hetkittäiset korkeat mangaanipitoisuudet voivat olla ongelma esim. uiville lapsille, kun uimiseen liittyy tahaton veden nieleminen. Toisaalta Talvivaaran lähijärvillä on käyttökieltoja järviveden käytölle löylyvetenä, pitoisuusrajana oli 1 mg/L perustuen THLn arvioon. Edelleen on olemassa kanadalainen raja-arvo 200 mikrog/L mangaanin kastelukäytölle

Mangaanipiikki: Laakajärvi ja sen alapuolinen Kiltuanjärvi Vuoksen vesistön Talvivaaran ”perinteisellä” purkureittillä:

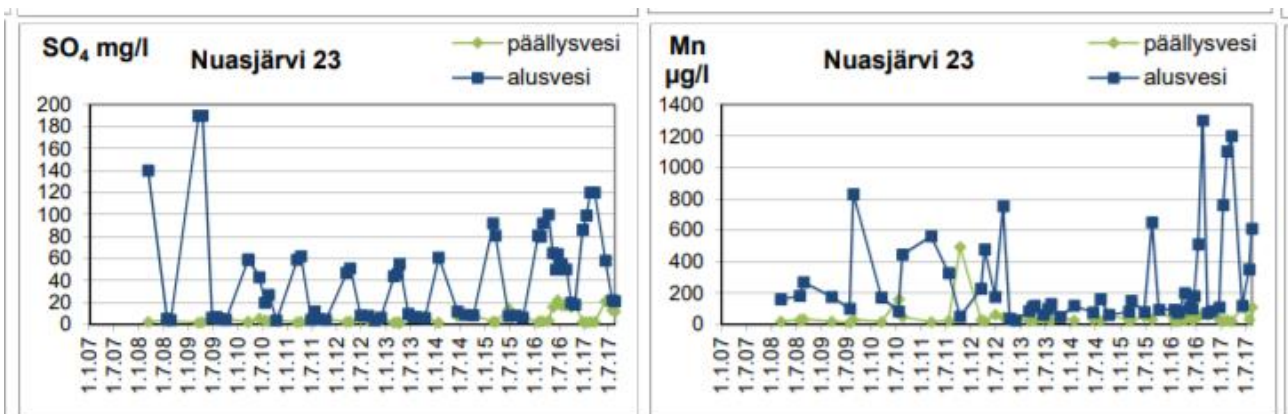




Lähde Terrafamen tarkkailu 2017 sivu 35

[https://www.terrafame.fi/media/ymparistoraportit/2017/pintavesien\\_tarkkailu\\_vuonna\\_2017\\_q3\\_terrafa\\_me.pdf](https://www.terrafame.fi/media/ymparistoraportit/2017/pintavesien_tarkkailu_vuonna_2017_q3_terrafa_me.pdf)

Nuasjärven väliaikaista sulfaattikerrostumista ja mangaanipiikkejä. Tässä syvänteessä vanhemmat päästöt johtunevat Mondon kaivoksesta.



Lähde Terrafamen tarkkailu 2017 sivu 33

Vastaavat vaikutukset ovat todennäköistä Kaicellin päästöissä vaarantaen Oulujärven kemiallisen ja ekologisen tilan

Huomioiden, että sellutehtaiden kokonaissulapäästöt ovat suhteessa sulfaattiin ainakin kolminkertaiset väliaikaisenkin kerrostuminen voi tapahtua useissa syvänteissä ja elohopean nousu petokaloissa on todennäköistä.

Elohopean nousu ahvenissa 1/10 osankin siitä mitä tapahtui Laakajärvellä tai Jormasjärvellä tarkoittaisi EU-

laatunormin (0.020 mg/kg) ylitystä ja vesistön kemiallisen laadun heikkenemistä.

Kaicellin YVAssa arvioidaan korkeimmiksi sulfaattipitoisuuksiksi 40- 100 mg/L, mikä kertoimella 3.12 (Kaicell) tarkoittaisi 124-312 mg/L kokonaisuolapitoisuutta. Nämä riittävät ainakin väliaikaiseen kerrostumiseen, kuten Jormasjärvellä, Laakajärvellä ja Nuasjärvellä 2016.

### Pysyvä kerrostuminen

Nuasjärvellä Talvivaara-Terrfamen päästöt ovat aiheuttaneet kerrostumista siten, että noin 32-35 m syvänteen kerrostuminen ei ilmeisesti ole täysin purkautunut. On syytä epäillä, että ainakin 30 metriä syvemmät syvänteet voivat kerrostua suhteellisen laimeista suolapäästöistä. Kun Kallavedellä puhutaan jopa 50 metrin syvänteistä myös pysyvän kerrostumisen riski on ilmeinen. Toisaalta väliaikaisenkin kerrostumisen tiedetään aiheuttava esimerkiksi kalojen elohopean nousua (ks edellä Talvivaaran suolojen vaikutuksista).

Yhteisvaikutusten osalta olisi tullut tarkastella kokonaisuola-päästöjen yhteisvaikutuksia. Kumuloituvat haitalliset aineet ja niiden yhteisvaikutukset mm. kalaston kannalta ovat merkittäviä.

### Kaicellin COD-, Fosfori- ja AOX- päästöt kaksinkertaiset suhteessa Finnpulpiin

Seuraavassa on laskettu tuotantomääriin suhteutetut päästöt Kaicellin YVAssa verrattuna Finnpulpin ja Äänekosken lupiin. COD-, Fosfori- ja AOX-päästöt ovat noin kaksinkertaiset suhteessa Finnpulpin lupaan. COD ja AOX ovat myös lähes vastaavasti selvästi suurempia kuin Äänekosken luparajat. Myös kiintoainepäästöt on arvioitu Kaicellilla noin 1,2-1,4-kertaa suuremmiksi kuin Finnpulpilla.

Äänekosken luparajat perustuvat aikaisemman sellutehtaan päästöihin, kun taas Kuopion päästöt on luvitettu suuren teollisuuden suhteen neitseellisempään matkailujärveen. Kaicellin korkeammat COD-päästöt voivat osin riippua Arbron tuotannosta

kg/vrk	Äänekoski	Kaicell	Kaicell	Finnpulp
		Ve2	Ve3	
COD	30000	18000	25000	24000
BOD	4000	400	600	1600
Kiintoaine	3000	500	700	1000
Tot. typpi	500	184	222	420
Tot. fosfori	35	14	18	20
AOX	500	300	400	400
Sellu Mtn	1,3	0,5	0,6	1,2
Per Mtn sellu				
COD	23077	36000	41667	20000
BOD	3077	800	1000	1333
Kiintoaine	2308	1000	1167	833
Tot. typpi	385	368	370	350
Tot. fosfori	27	28	30	17
AOX	385	600	667	333
COD/Finnpulp	1,2	1,8	2,1	1

Kiintoaine/Finnpulp	2,8	1,2	1,4	1,0
Fosfori/Finnpulp	1,6	1,6	1,8	1,0
AOX/Finnpulp	1,2	1,8	2,0	1,0

## AOX-aineet ovat kaikki luvanvaraisia

Ympäristöluvasta puuttuu AOX-yhdisteiden yksilöinti. Yhdistejoukossa tiedetään olevan esimerkiksi hyvinkin vaarallisia dioksiineja ja furaaneja muistuttavia aineita. *Kaikki orgaaniset halogeeniyhdisteet ovat luvanvaraisia aineita kukin yksitellen.* Yhtiön esittämät teoriat yhdistejoukon yleisestä vaarattomuudesta ja oktanoli-liukoisuudesta pääteltävästä biologisesta kertymisestä eivät ole tieteellisesti päteviä. Arviot molekyylikokojakaumasta ”suuriin” ja ”pieniin” ovat myös epämääräisiä ja esimerkiksi dioksiinein ja furaanien kaltaisia yhdisteitä on kloorietikkahappoja merkittävästi suurempien syklisten orgaanisten klooriyhdisteiden joukossa. Aineet kertyvät myös muiden ominaisuuksien kuin rasvaliukoisuuden johdosta. Laajalle yhdistejoukolle tehty keskimääräinen liukoisuus/ vesi-oktanoli-partitio ei kerro yksittäisen yhdisteen käyttäytymisestä.

AOX-yhdisteet ovat merkittävä selvittämätön riski Kuopion juomavedelle. THLn lausunnosta voidaan päätellä, että tunnettujenkin aineiden terveystandardien ylitykset ovat mahdollisia. AOX-yhdisteistä johtuva kalojen saastuminen ja makuhaitat ovat luvassa käsittelemättä. Seurauksena voi olla esimerkiksi Talvivaaran purkupuutteen johdosta Nuasjärvellä tapahtuneen kalan maineen menetyksen kaltaisia ilmiöitä.

## Suola- ja ravinnepäästöjen vähentäminen

### Soodakattilan tuhka

Paltamoon suunnitellun Kaicell-biojalostamon YVA-seurannassa on keskusteltu rakentavasti mahdollisuuksista vähentää sulfaatti- ja suolapäästöjä (tiedot Jari Natunen). Yksi merkittävä päästölähde on soodakattilan tuhkan sekoittaminen jätevesiin. Johtaja Vesa Mikkonen arvioi aikaisemmassa kalastajien tilaisuudessa sen olevan noin 1/3 sulfaattimäärästä. Samassa tilaisuudessa Mikkola kertoi, että suolan kuljettaminen junalla mereen laimennettavaksi olisi vaihtoehto sen laskemiselle järveen. Tuhkan käsittely ja mereen laskeminen on luvitettu ainakin Porissa. Kaicellin suolapäästöt ovat muita laitoksia korkeimmat johtuen rikkihapon käytöstä Arbron kuidun valmistuksessa.

Mikkonen esitteli teknisiä vaihtoehtoja pääasiassa natriumsulfaatista koostuvan jätteen hyötykäyttöön. Osan ratkaisuista kerrottiin olevan uutta teknologiaa. Natrium-sulfaatin kaustisointi lipeän ja kipsin tuottamiseksi olisi edistyksellinen ratkaisu. Myös elektrolyysiin perustuvia uusia ratkaisuja kannattaisi teollisuuden edelläkävijän selvittää. Kipsin hyödyntämisestä maanparannusaineena metsissä/soilla on käynnissä vilkas kehitys mm. Yaran kipsin yhteydessä ja tarvittaessa Kaicellille voidaan toimittaa tietoja. Toisaalta kipsin kuljetus pitkiä matkoja ei ole kannattavaa, joten paikalliselle kipsillä voisi tulla kysyntää. Kipsi on myös jätteenä liukoisia suoloja stabiilimpaa ja Talvivaaralla on kipsisakka-altaansa, tosin ilmeisesti merkittävästi huonolaatuisempaa raskasmetalleja ja uraani käsittävää jätettä.

Terrafame-Talvivaaran yhteydessä on pilotoitu ja testattu lukuisia sulfaatinpoistotekniikoita. Ilmeisesti osa niistä on erittäin kustannustehokkaita. Johtuen Terrafamen prosessin negatiivisesta kannattavuudesta, tekniikoita ei ole ilmeisesti otettu käyttöön mahdollisen kipsinsaostuksen optimointia lukuunottamatta. Menetelmät tähtäävät suolojen fraktiointiin ja hyötykäyttöön ja osin suolojen vaihtamiseen lannoitetuotteisiin sopiviksi. Biologinen menetelmä tuottaa rikkivetyä/natriumsulfidimateriaaleja tai rikkihappoa (rikkihappotehtaalla), ilmeisesti nämä olisivat biojalostamalla hyödynnettäviä aineita.

### Kiinteän suolan sekoittaminen jätevesiin on laitonta ja kestämatöntä

Tuhkan sekoittaminen jätevesiin on jätelain vastaista 100%:n kiinteän jätteen hävittämistä laimentamalla. Tämä olisi äärimmäisen takaperoinen ja käsittämätön menettely esimerkiksi verrattuna Terrafame-Talvivaaran ja muun teollisuuden nykyisiin pyrkimyksiin vähentää suolapäästöjä. Menettely ei mitenkään voi makean veden järven rannalla olla parasta saatavilla olevaa teknologiaa edes sillä varjolla, että sillä ”hallitaan kiinteän jätteen määrää”.

### Kemijärvellä soodakattilan tuhka ehdotetaan kaatopaikalle, meri parempi ratkaisu

Suolaongelma on myös huomioitu Kemijärven biojalostamohankeessa. Siellä veteen laimentamisen vaihtoehtoksi on esitetty jätteen laittamista kaatopaikalle. Toisaalta Kemijärvellä on varauduttu Kemijärven ohitukseen purkuputkella haittojen vähentämiseksi. Talvivaaran ongelmien jälkeen olisi johdonmukaista, että, että soodakattilan tuhkan järveen laimentaminen ei ole hyväksyttävää. Edelleen, jos se hyväksyttäisiin, hyväksyntä Vaasan Hallinto-oikeudessa on epätodennäköinen.

Kemijärvellä ei ole selvitetty natriumsulfaatin kaatopaikkaluokitusta. Perustuen Talvivaaraan lupaviranomainen on varmuudella perillä vaarallisen jätteen sulfaatin liukoisuusrajasta 25 g/kg. Kaatopaikkaratkaisu edellyttäisi siten mahdollisesti erityisen kallista ja suurta vaarallisen jätteen kaatopaikkaa, jonka pitkäaikaista turvallisuutta ei voitaisi taata.

Siten jätetuhkan kuljettaminen junalla mereen laimennettavaksi vaikuttaa lyhyellä tähtäyksellä yksinkertaisimmalta kestävimältä vaihtoehdolta. Tuhkien sekoittaminen mereen on käytössä esim. Fortumilla (Ekokem?) Porissa, jossa raaka-aineena on mahdollisesti huonolaatuisempi tuhka. Mahdollisesti Oulussa käynnissä luvitettu järjestely vastaavan jätteen mereen sekoittamiseksi. Jos tuhkaa olisi esimerkiksi 20 000 tonnia vuodessa ja kustannukset junarahdista Ouluun ja mereen laskemisesta olisivat 25 euroa tonni, niin kustannus kuljetuksesta olisi 500 000 euroa vuodessa. Hinta on todennäköisesti halvempi, kuin kaatopaikan rakentaminen ja pitkäaikainen korjaaminen ja valvominen.

Paltamon jalostamon Kaicell toi kalastajien tilaisuudessa myös esiin, että liukoisen natriumsulfaatin varastoiminen kaatopaikalle johtaisi sen vapautumiseen vesistöön ennemmin tai myöhemmin. Myös tästä lähtökohdasta hyötykäyttö tai mereen kuljetus sekoittaminen ovat tällä hetkellä parhaat vaihtoehdot. Vastapuolella ovat mm. Kemijärven kalastukselle aiheutuvat vahingot.

### Ferrovan Raahe kertoo tuottavansa natrium sulfaattia teollisuusprosessien raaka-aineeksi

Raaheen suunnitteilla oleva kuonan käsittelylaitos esittää, että natriumsulfaattia voisi tuottaa 40 000 tonnia vuodessa myytäväksi Suomeen ja Ruotsiin. Natriumsulfaatin tuottaminen teollisuusraaka-aineeksi on Ferrovanin mukaan parasta saatavilla olevaa teknologiaa verrattuna mereen johtamiseen.

Katso hakemus 25.5.2018 sivu 29

[https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=1432811](https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=1432811)

LD-kuonan lisäksi raaka-aineena käytetään SSAB:n Raahen tehtaalla muodostuvaa vanadiinipitoista, epäpuhtauksista puhdistettua konverteriroisketta. Puhdistettu konverteriroiske käsitellään ja syötetään prosessiin samaan tapaan kuin LD-kuona.

Metallituotetehtaalla valmistettavat myyntituotteet ovat:

- Ferrovanadiini 6 700 tonnia vuodessa
- Raakateräs 60 000 tonnia vuodessa
- Natriumsulfaatti 40 000 tonnia vuodessa
- Tuotteiksi jalostettavat sivutuotekuonat yhteensä 280 000 tonnia vuodessa

Raemaiseksi tuotteeksi valmistettava ferrovanadiini myydään terästeollisuudelle, joka käyttää vanadiinia seosaineena erikoislujien teräslaatujen valmistuksessa. Raemainen raakateräs myydään valimo- tai terästeollisuuden raaka-aineeksi. Valimoteollisuus tekee raakateräksestä teräsvaluja ja terästeollisuus käyttää raakaterästä teräksen valmistuksessa. Natriumsulfaatti myydään teollisuusprosessien raaka-aineeksi Suomeen ja ulkomaille.

#### Sivu 30.1

Tuotettava natriumsulfaatti on  $\geq 99,5$ -prosenttinen natriumsulfaatti, jonka kosteuspitoisuus on alle 0,4 painoprosenttia (=vedetön natriumsulfaatti). Tuotettava natriumsulfaatti on korkean laatuluokan myyntituote.

#### Sivu 37.1

Kiteytyksen ensimmäisessä vaiheessa natriumsulfaattiliuosta jäädytetään, jolloin natriumsulfaatti kiteytyy Glauber-suolaksi, joka on kidevettä sisältävä natriumsulfaattisuola. Kiteytyksen jälkeen kidevedellinen natriumsulfaatti erotetaan sentrifugilla ja sulatetaan käyttäen höyryä ja prosessissa syntyvää lauhdetta, jolloin kidevesi vapautuu ja liuottaa natriumsulfaatin. Sentrifugissa erottuva liuos palautetaan vanadiinisaostukseen ja osa (suolapitoinen liuos) poistetaan jätevesien käsittelyyn. Tämän jälkeen toisessa kiteyttimessä sulatetun liuoksen sisältämä vesi häihdutetään MVR-kiteyttimessä ja saadaan vedettömiä kiteitä, jotka erotetaan sentrifugilla ja kuivataan sähkölämmitteisessä rumpukuivaimessa. Kuivaimen poistokaasut pestään pesurissa, josta pesuliuos palautetaan kiteytykseen.

Tuotantomäärä on noin 40 000 tonnia vuodessa. Tuotettu natriumsulfaatti varastoidaan sillossa ja säkitettynä sisätiloissa tuotehallissa, jossa hygroskooppinen natriumsulfaattituote ei pääse imemään itseensä kosteutta ympäristöstä. Tuotteen myynnistä vastaa teollisuuskemikaalivälittäjä ja tuote toimitetaan tehtaalta asiakkaalle säkitettynä ja säiliörekoilla. Mahdollisessa toimitusketjun häiriötilanteessa teollisuuskemikaalivälittäjä vastaa natriumsulfaatin välivarastoinnista.

Maailmanlaajuisesti natriumsulfaatista lähes 70 prosenttia tuotetaan louhimalla kaivoksista. Hakijan tuottama natriumsulfaatti tulee olemaan kierrätysraaka-aine ja sen käyttö korvaa neitseellistä materiaalia. Natriumsulfaatin valmistaminen myyntikelpoiseksi tuotteeksi on parasta käyttökelpoista tekniikkaa ja vähentää tehtaan ympäristövaikutuksia, koska muussa tapauksessa natriumsulfaatti jouduttaisiin johtamaan jätevesien mukana mereen.

Suunniteltu natriumsulfaatin tuotantomäärä 40 000 tonnia vuodessa on noin 1,5 prosenttia Euroopan vuotuisesta kulutuksesta. Natriumsulfaatin kulutuksen uskotaan lievästi kasvavan Euroopassa vuoteen 2021 asti. Myös maailmanlaajuisen kulutuksen uskotaan kasvavan tulevaisuudessa. Natriumsulfaattia on markkinoilla erilaisina tuotelaatuina, joissa puhtaus, valkoisuus ja kosteus vaikuttavat laatuoluokkiin. Raahan metallituotetehtaalla tuotettava natriumsulfaatti luokituu korkeaan laatuoluokkaan.

## Meesauunintuhka ja fosforipäästö

Meesauunin sähkösuodattimilta kerättävä tuhka on myös merkittävä ongelma. Sen prosessiin palauttamisesta Paltamon Kaicell hankkeen mukaan syntyy vesiin fosforipäästö ja siksi ilmeisesti tuhka edullisempaa käyttää kokonaisuudessaan maanparannustuotteeksi/ lannoitteena.

Kaicell YVA-ohjelma sivu 41, <http://www.ymparisto.fi/kaicellYVA> :

Meesauunin sähkösuotimilta kerättävä kalkkipöly voidaan periaatteessa palauttaa tehtaan kalkkikiertoon. Kalkkipölyn mukana prosessista saadaan kuitenkin poistetuksi puuraaka-aineen mukana tullutta luonnon fosforia. Kalkkipölyä prosessista poistamalla voidaan jätevesiin päätyvää fosforikuormitusta alentaa. Kalkkipöly soveltuu hyvin lannoitteeksi yhdessä tuhkien kanssa.

Kemijärven lupahakemuksessa kierrosta poistetaan vain osa meesauunin tuhkasta (Liite 1 kappale 2.3.1), mikä ilmeisesti johtaa myös kiinteän jätteen sekoittamiseen järveen: "Meesauunin häiriöiden aikana meesa otetaan ulos pestynä kosteana meesana ja hyödynnetään maanparannusaineena. Meesauunin sähkösuotimilla muodostuvasta lentotuhkasta poistetaan pieni osuus prosessiin kuulumattomien aineiden rikastumisen estämiseksi. Poistettu kalkkipitoinen tuhka hyödynnetään ensisijaisesti maanparannusaineena tai voidaan läjittää kaatopaikalle, jos laatuvaatimukset jatkokäytölle eivät täyty."

## Lämpöpäästöjä torjutaan vastaavissa hankkeissa ilmeisesti edullisemmin

Lämpöpäästö rehevöittää vesiä. Se haittaa kylmän veden kalojen vaellusta ja lisääntymistä.

Lämmin vesi liikkuu järven eri kerroksissa ja voi nousta virtauksien myötä pintaan kaukanakin. Esimerkiksi Kemin Kaidin ympäristöluvassa on esitetty vaikutuksia jäihin ja sulia tai ohentuneita jäitä kilometrien päässä. Sama on havaittavissa Paltamon Kaicellin ympäristöluvassa.

Kaidin luvassa lämpöpäästö on rajoitettu noin puoleen ja jäähdytysveden lämmön nousu 12 asteeseen. Lupamääräys 21 sivu 221/294.

[https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=1330108](https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=1330108)

Kemijärven biojalostamon luvassa on selvitetty sekä jäähdytystornia että allasta lämpöpäästön rajoittamiseen. Kummankin kustannukset ovat selvästi pienemmät kuin pienistä moduuleista koostuva jäähdytystornilaitos Finnpulpin vastineessa. Lämmön hyötykäyttö on ensisijainen vaihtoehto.

Kemijärven biojalostamon vaihtoehtoiset jäähdytysratkaisut:

**Taulukko 2.14-7. Lämpökuorman vähentämistekniikoiden investointi- ja käyttökustannukset (92 MW jäähdytysteholla), jos Stora Enson jälkilammikko ei ole käytettävissä.**

	Investointi- kustannus €	Käyttö- kustan- nus €/a
Avoimet jäähdytysaltaat (Korkiasaari 55 MW ja Kiviperä 17 MW) ja märkä jäähdytystorni (20 MW)	7 500 000	17 000
Märkä jäähdytystorni (92 MW)	911 000	71 000
Kuiva jäähdytystorni (92 MW)	1 698 000	200 500

Kuten edellä todettiin, kuiva jäähdytystorni kuluttaa huomattavan paljon sähköä (noin 14 kW per 1 MW tuotettua jäähdytystehoa). Märkä jäähdytystorni kuluttaa hieman vähemmän sähköä (noin 4 kW per 1 MW tuotettua jäähdytystehoa) ja se on kuivaa tornia edullisempi sekä investointi- että käyttökustannuksiltaan. Märkämenetelmään perustuvan jäähdytystornin käyttö kylmissä talviolosuhteissa voi olla haasteellista mahdollisten jäätymisongelmien takia.

Ensisijainen ratkaisu jäähdytysveden jäähdyttämiseen on avoin allasjäähdytys. Altaiden rakentaminen vesistöön edellyttää suurta alkuinvestointia, mutta operatiiviset kustannukset jäävät huomattavasti alhaisemmiksi kuin jäähdytystorniratkaisuissa. Allasjäähdytystä voidaan pitää varmatoimisena verrattuna jäähdytystorniratkaisuihin.

t:

Leike Ympäristölupahakemus (liite 1, 6.3.2018 ) sivu 66/262 (pdf 68/264).

[https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=1413420](https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=1413420)

### Ravinteet ja kiintoaine, tertiääripuhdistus

Tertiääripuhdistus on mahdollinen ja hyödyllinen menettely päästöjen vähentämiseksi.

Äänekoskella on käytössä tertiääripuhdistuksena alumiiniin perustuva saostus.

[https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=913520](https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=913520)

Finnpulpin lupahakemuksen liitteessä useita menetelmiä mm. kiintoainetta ja fosforia poistava kiekkosuodatus.

Vesistövaikutuksia tarkastellaan kuitenkin vain alumiinisulfaattisaostuksen suhteen.

[https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia\\_ID=1290850](https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/Lisatiedot.aspx?Asia_ID=1290850)

### Ympäristöluvassa huomioitavat ja selvittävät päästöaineet

Tiedot päästöaineista ovat edelleen lupahakemuksessa hyvin suppeat. Tämän suhteen selvitysten tulee olla

kattava esim. orgaanisista päästöistä ja AOX-päästöistä. Vaarallisten aineiden lakien perusteella kaikki orgaaniset halogeeniyhdisteet ovat luvanvaraisia aineita. Niitä ei voi käsitellä yhtenä nippuna. Seuraavassa on myös vesipäästöjen aineita, joita ei ilmeisesti ollut listalla.

### i) Jäännöskloori

Reaktiivisen jäännöskloorin pitoisuus kloorioksidina ja monoklooriamiinina etc. tulee selvittää tarkoin. Reaktiiviset klooriyhdisteet ovat vesissä erityisen myrkyllisiä. Ympäristölaatusnormi voi olla esimerkiksi 0.05 mikrog/L, joten hyvinkin pienet jäämät ovat haitallisia, katso Liite 1, **kohta A**).

### ii) Rikkivety ja (orgaaniset) rikkiyhdisteet

Metsäteollisuus selvityksistä ja Pöyryn Venäjälle tekemästä YVAsta ilmenee mahdollisesti rikkivedyn ja rikkiyhdisteiden päästöt. Venäjän Bratskin sellutehtaan tarkkailussa ovat rikkiyhdisteistä: rikkivety, methylmercaptal, dimethyl sulfide, ja dimetyldisulfide. Katso sivu 47 taulukkoa 5-6  
<https://www.finnvera.fi/downloader/?cid=749>

Australiassa trigger value turvallisella tasolla voi olla luokkaa 1 mikrog/L, liite 1, **kohta B**

### iii) Typpiyhdisteet tarkemmin

Ammonium-typpi on vesissä erityisen haitallista ja pH:sta riippuen on erityisen myrkyllistä kaloille. Ilmeisesti myös nitriittityppi yhdessä klooridin kanssa voi olla haitallista pieninä pitoisuuksina.

### iv) Dioksiinit ja furaanit, PCB- ja PAH-yhdisteet sekä/ tai niiden analogit

Laitoksella poltetaan klooripitoisia orgaanisia yhdisteitä, joten dioksiini- ja furaanien vesipäästöt ovat ilmeisiä. Dioksiinit ja furaanit mainitaan vaarallisina aineina Äänekosken luvassa. Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH) ovat myös keskeisiä päästöaineita polttoprosesseista. Nämä päästöissä ilmeisten luvanvaraisten merkittävien vaarallisten aineiden päästötasot ja vaikutukset tulee selvittää.

Väitetään, että alkuaineklooriton valkaisu ei tuottaisi dioksiineja ja furaaneja vesiin. Kuitenkin todisteet tästä ovat epäselviä. Koska aineet ovat voimakkaasti kerääntyviä tulee niiden pienimmätkin päästöt selvittää.

Varsinaisten dioksiinien ja furaanien lisäksi selluteollisuuden AOX-yhdisteissä on ko. yhdisteiden analogeja, joilla oletetaan olevan vastaavia kertymisominaisuuksia. AOX-yhdisteisiin kuuluu myös PAH-yhdisteiden analogeja tai johdoksia, jotka tulee selvittää myös PAH-yhdisteinä ja osaltaan luvanvaraisina halogeeniyhdisteinä, jos ovat reagoineet kloori/halogeenien kanssa, katso liite 1 **kohta C**.



Osa haitta-aineista voi olla peräisin keittoprosessin vaahdonestossa käytetyistä orgaanisista aineita. Näistä tulee olla kattava selvitys ympäristövaikutuksineen.

#### v) Selvitettäviä AOX-yhdisteitä

Humusaineiden ja talousveden kloorauksesta tunnetaan mutageenisia ja muutoin erityisen haitallisia yhdisteitä. Katso liite 1 kohta D.

#### vi) Orgaanisia yhdisteitä

Venäjällä on Pöyryn YVAN mukaan asetettu tarkkailu seuraaville orgaanisille yhdisteille metanolille, formaldehydille, fenolille, surfaktanteille (vaahdonestäjiä ja/tai flokkulantteja?), alfa-pineenille, ”tell oil” (mäntyöljy, tall oil?) ja kloroformille. Näiden esiintyminen tulee myös selvittää Kaicellin jätevesistä.

Venäjän Bratskin sellutehdas. Katso sivu 47 taulukkoa 5-6

<https://www.finnvera.fi/downloader/?cid=749> Kanadan metsäteollisuus selvityksen mukaan päästöissä voi olla tolueenia. Tolueenin ekotoksisuusviitteitä on liitteessä 1 kohta E.

#### vii) Puuttuvia tai epämääräisesti kuvattuja kemikaaleja, flokkulantit ja vaahdonestäjät

YVasta puuttuu myös vesienselkeytyksessä käytettävän flokkulantin(flokkulanttien) koostumus ja vaikutukset, vesiin päätyvä orgaaninen flokkulantti voi olla haitallista 1mikrog/L pitoisuutena. YVAN sivulla 59 kerrotaan, että jäteveden ja lietteiden käsittelyyn käytettäisiin 50-60-tonnia ”polymeeriä”. Finnulpin luvassa ”Flokkauskemikaaleja” suunnitellaan käytettäväksi yhteensä 120 tonnia ja lisäksi 4 tonnia ”polymeeriä” luvan taulukko luvan sivu 22.

Flokkulantin haitallisuus:

*Australian vaikutusarvio vesien selkeytykseen käytettävistä orgaanisista flokkulanteista haittaa 1 mikrog/L tasolla.*

<http://www.agriculture.gov.au/SiteCollectionDocuments/water/nwqms-guidelines-4-vol2.pdf> sivu pdf 428/678 page 8.3–301

Polyelectrolyte flocculants, otherwise called organic polymeric flocculants (OPF), provide an alternative to conventional treatment with iron and aluminium salts. They are high molecular weight synthetic polymers, which can be formulated for specific applications. OPFs are characterised by a number of features (Lamberton 1995): • chemistry of the polymer • polarity (cationic, anionic, non-ionic or amphoteric) • molecular weight • charge density • physical form (solid, aqueous solution, emulsion, etc.). In Australia, most chemical groups of polymers are polyacrylamides, polydadmacs and epichlorohydrin-amine polymers (Bolto 1994). One of the major difficulties in controlling flocculant releases is that it is difficult to analyse for flocculant levels in water.

Guidelines There were insufficient data to develop guideline trigger values for OPFs, particularly given the range of polymer types. As acute effects are reported as low as 10 µg/L, polymer concentrations greater than 1 µg/L may cause environmental harm.

Luvassa mainitut yksilöimättömät vaahdonestokemikaalit voivat itsessään olla haitallisia, 250-300 ja 50-60 tonnia, taulukko sivu 59. Ne käsittävät aromaattisia yhdisteitä ja niistä arvellaan myös syntyvän dioksiineja ja furaaneja muistuttavia klooriyhdisteitä, ks AOX -selvitys tässä dokumentissa alkyl-polykloronaphthalenes, RPCN, lähtöisin öljypohjaisesta vaahdonestäjistä (oil-based defomers).

## Rikkihappotehdas sekä sulfaattipäästöt, myös ilmapäästöt

Rikkihappokonvertteri on sivulla 42 mainittu keinoksi vähentää ostorikkihapon tarvetta. Rikkihappotehtaan YVA on esitetty ainakin Terrafamen viimeisessä YVAssa ja sen lisääminen hankkeeseen olisi edullista. Rikkihappotehdas on Paltamon keskustelussa mainittu mahdollisuutena vähentää sellutehtaan päästöjä. Mahdollisissa häiriötilanteissa vapautuvat rikkivety ja muut ”haju”kaasut ja toisaalta poltosta tulevat rikinoksidit ovat merkittäviä ilmansaasteita. Ilmansaasteet ovat haitallisia ihmisille ja ympäristölle, vaikka normit eivät ylittyisikään. Rikkihappotehtaalta ne ilmeisesti päätyisivät takaisin prosessiin. Järjestelyn häiriöriskejä ei liene kuvattu.

## Lämpökuorman haitat ja ratkaisut, joilla jäähdytysveden lämpökuormaa vähennetään

Nyt ympäristöluvassa purkupaikan suhteen Kemijärvellä ollaan jäähdyttämässä kuumaa vettä altaassa (tai ehkä haihdutustornissa ennen järveen laskua). Tämä on tärkeää YVAssa ja lupahekemuksessa esitetyn lisäksi.

Lämpökuorman vähentäminen vähentäisi oleellisesti veden vaikutusta järven ekologiaan ja virtauksiin. Lämpökuormalla on mm. seuraavia vaikutuksia:

- i) Se aiheuttaa rehevöitymistä johtuen korkeammasta lämpötilasta. Rehevöityminen olisi ilmeinen riski myös johtuen lisääntyvästä ravinnekuormasta kuten typpi ja fosfori. Lämpimällä vedellä ja ravinteilla on rehevöittävä *yhteisvaikutus*.
- ii) Se aiheuttaa myös muutoksia kalojen liikkeissä mm. kohti valoisaa sulaa keväällä, mikä ilmiö tunnetaan Olkiluodon ydinvoimalasta. Ja voi haitallisesti vähentää joitakin kaloja muualla.
- iii) Toisaalta ne kalat jotka hakeutuvat valoisaan mahdollisesti kutemaan voivat saastua tai saada makuvirheitä AOX aineista, kuten kloorietikkahapoista, joiden tiedetään aiheuttavan makuvirheitä kaloihin.
- iv) Veden lämpötilan muutokset vaikuttavat kalojen ravintoketjujen ekologiaan purkualueella.
- v) Jäällä kulkeminen esim. talvikalastuksessa käy vaaralliseksi. Jäiden kuntoa tulisi valvoa laajalla alueella.

Vesiluonnon puolesta ry



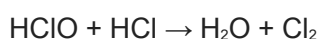
Jari Natunen  
 Biokemisti, FT  
 Tilanhoitajankaari 12 C75  
 007900 Helsinki  
 040 77 13 781  
 njarit@yahoo.com

## Kohta A. Jäännöskloori

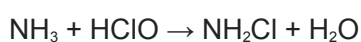
### Hypokloriitti

Hypokloriitti on eliöille myrkyllinen aine, jota käytetään desinfiointiin. Se reagoi mm. perimäainekseen eli DNAhan, valkuaisaineisiin, lipideihin, ja vaikuttaa hiilihydraattien aineenvaihduntaan.

HClO reacts with HCl to form chlorine gas:



HClO reacts with amines to form [chloramines](#) and water. Reacting with [ammonia](#):



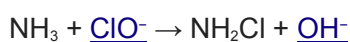
HClO can also react with organic [amines](#), forming N-chloroamines.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Hypochlorous\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Hypochlorous_acid)

### Chloramine

(Mono)chloramine on pitkäikäisempi hapettavan kloorin muoto. Sitä voi muodostua hypokloriitin ja ammonium typen reaktiossa. Chloramine on haihtuva yhdiste.

In dilute aqueous solution, chloroamine is prepared by the reaction of [ammonia](#) with [sodium hypochlorite](#).<sup>[4]</sup>



While chloramination produces fewer regulated total halogenated disinfection by-products, it can produce greater concentrations of unregulated iodinated disinfection byproducts and [N-nitrosodimethylamine](#).<sup>[13][14]</sup> Both iodinated disinfection by-products and *N*-nitrosodimethylamine have been shown to be [genotoxic](#).<sup>[14]</sup>

### **Removing from water**

Chloramines should be removed from water for [dialysis](#), [aquariums](#), [hydroponic](#) applications, and [homebrewing](#) beer. Chloramines can interfere with dialysis, can hurt aquatic animals, and can give homebrewed beer a medicinal taste by forming [chlorophenols](#). In hydroponic applications, it will stunt the growth of plants.<sup>[19]</sup>

When a chemical or biological process that changes the chemistry of chloramines is used, it falls under [reductive dechlorination](#). Other techniques use physical—not chemical—methods for removing chloramines.<sup>[citation needed]</sup>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Chloramine>

Australian trigger value kloorille (99% protection species, fresh water) on 0.4 mikrog/L

<http://agriculture.gov.au/SiteCollectionDocuments/water/nwqms-guidelines-4-vol1.pdf> ks sivu 3.4-5

Britannian viranomaiset määrittävät EU standardin mukaiset PNEC-arvot jäännös kloorille 0.05 mikrog/L akuutisti ja 0.04 mikrog/L krooniselle altistukselle. Kloori on haitallisempaa korkeassa lämpötilassa.

UK <https://www.wfduk.org/sites/default/files/Media/chlorine.pdf>

Chlorination of cooling water for industrial plants (mostly power generating stations) is commonly done in Newfoundland, Nova Scotia, Quebec, Ontario, Alberta, and British Columbia. Reactive chlorine is applied as an antifouling agent and for zebra mussel control. It is either added to the cooling water continuously at a concentration of approximately 1 mg·L<sup>-1</sup>, or intermittently (ranging from 30-min to 2-h periods in regular or irregular daily, weekly, monthly, or seasonal intervals) at concentrations of up to 3 mg·L<sup>-1</sup> to maintain a minimum reactive chlorine species level of 0.5 mg·L<sup>-1</sup> in the system (Orvos et al. 1986; Abarnou and Miossec 1992). Release of the treated cooling water is either continuous or intermittent during short time intervals, sometimes two or three times per day, and in most cases after a total chlorine application time of < 2h (Orvos et al. 1986; Meyer et al. 1995). The reactive chlorine species level at the outfall is generally below 0.4 mg·L<sup>-1</sup>, but can be as high as 3 mg·L<sup>-1</sup> (Government of Canada 1993; Meyer et al. 1995). Upon mixing with the receiving waters, site-specific conditions will determine the final concentration, composition, and further persistence. **The toxicity of such releases has been extensively documented through numerous observed fish and phytoplankton kills in the receiving waters (Mattice and Zittel 1976).**

For hypochlorous acid, the lowest reported acute toxicity studies for fish are 24-h and 96-h LC 50s for coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) of 16 and 4 µg·L<sup>-1</sup>, respectively (Rosenberger 1971), and 6-h and 11-h LC 50s for brown trout (*Salmo trutta*) of 50 and 20 µg·L<sup>-1</sup>, respectively (Pike 1971).

For monochloramine, the lowest reported acute toxicity studies for fish are 96-h LC 50s of 14–29 µg·L<sup>-1</sup> for rainbow trout (*O. mykiss*) (MDNR 1971), 57 µg·L<sup>-1</sup> for coho salmon (*O. kisutch*) (Larson et al. 1977a), and 82 µg·L<sup>-1</sup> for brook trout fry (*Salvelinus fontinalis*) (Larson et al. 1977b). An LT50 of 90 µg·L<sup>-1</sup> for channel catfish (*I. punctatus*) (Roseboom and Richey 1977) has also been observed. A 48-h LC50 (2-h exposure) of 80 µg·L<sup>-1</sup> for emerald shiners (*N. atherinoides*) (Brooks and Bartos 1984) and a 96-h LOEC for lethargic swimming behaviour, reduced growth, and delayed fry stage of 23 µg·L<sup>-1</sup> for coho salmon alevins (*O. kisutch*) (Larson et al. 1977a) have also been reported.

It should also be noted, that Bogardus et al. (1978) reported avoidance behaviour after a 15-min exposure to 2 µg·L<sup>-1</sup> for alewife (*Alosa pseudoharengus*), 10 µg·L<sup>-1</sup> for yellow perch (*Perca flavescens*), and 30 µg·L<sup>-1</sup> for rainbow smelt (*Osmerus mordax*). Avoidance behaviour, however, is not an acceptable endpoint for guideline derivation

<http://cegg-rcqe.ccme.ca/download/en/208>

## Kohta B. Rikkivety ja orgaaniset rikkiyhdisteet

### 8.3.7.12 Organic sulfur compounds

#### Carbon disulfide (CAS 75-15-0)

Carbon disulfide is a flammable, volatile liquid with unpleasant odour. It is transient in water.

#### Aquatic toxicology

Freshwater fish: 1 sp, *Lebistes reticulatus*, 96-h LC<sub>50</sub>, 4000 µg/L

Freshwater crustacean: 1 sp, *D. magna*, 48-h LC<sub>50</sub>, 2100 µg/L

Freshwater algae: 1 sp, *Chlorella pyrenoidosa*, 96-h EC<sub>50</sub> (growth), 21 000 µg/L

Marine fish: 1 sp, *Alburnus alburnus*, 96-h LC<sub>50</sub>, 62 500 µg/L

#### Guideline

The dataset for carbon disulfide was expanded using chronic QSARs, with a lowest value of 6190 µg/L. This exceeded the acute LC<sub>50</sub> for 2 species, therefore:

*A freshwater low reliability trigger value of 20 µg/L was calculated for carbon disulfide using an AF of 100. In the absence of marine data, this was adopted as a marine low reliability trigger value. These figures should only be used as indicative interim working levels.*

#### n-Propyl sulfide (CAS 111-47-7)

n-Propyl sulfide is also known as 1,1'-thiobispropane or dipropyl sulfide. Its formula is C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S and molecular weight is 118.2.

#### Freshwater toxicology

The only data available were for the fish *P. promelas*, 96-h LC<sub>50</sub> of 21 700 µg/L

#### Guideline

*A freshwater low reliability trigger value of 20 µg/L was calculated for n-propyl sulfide using an AF of 1000. In the absence of marine data, this was adopted as a marine low reliability trigger value. These figures should only be used as indicative interim working levels.*

**Propyl disulfide (CAS 629-19-6)****Freshwater toxicology**

The only data available were for the fish *P. promelas*, 96-h LC<sub>50</sub> of 2620 µg/L.

**Guideline**

*A freshwater low reliability trigger value of 3 µg/L was calculated for propyl disulfide using an AF of 1000. In the absence of marine data, this was adopted as a marine low reliability trigger value. These figures should only be used as indicative interim working levels.*

**Isopropyl disulfide (CAS 4253-89-8)****Freshwater toxicology**

The only data available were for the fish *Pimephales promelas*, 96-h LC<sub>50</sub> of 8310 µg/L.

**Guideline**

*A freshwater low reliability trigger value of 8 µg/L was calculated for isopropyl disulfide using an AF of 1000. In the absence of marine data, this was adopted as a marine low reliability trigger value. These figures should only be used as indicative interim working levels.*

**tert-Butyl sulfide (CAS 107-47-1)****Freshwater toxicology**

The only data available were for the fish *P. promelas*, 96-h LC<sub>50</sub> of 29 100 µg/L.

**Guideline**

*A freshwater low reliability trigger value of 30 µg/L was calculated for t-butyl sulfide using an AF of 1000. In the absence of marine data, this was adopted as a marine low reliability trigger value. These figures should only be used as indicative interim working levels.*

**Phenyl disulfide (CAS 882-33-7)****Freshwater toxicology**

The only data available were for the fish *P. promelas*, 96-h LC<sub>50</sub> of 110 µg/L.

**Guideline**

*A freshwater low reliability trigger value of 0.1 µg/L was calculated for phenyl disulfide using an AF of 1000. In the absence of marine data, this was adopted as a marine low reliability trigger value. These figures should only be used as indicative interim working levels.*

**Bis(dimethylthiocarbamyl) sulfide (CAS 97-74-5)****Freshwater toxicology**

Fish: 1 sp, 96-h LC<sub>50</sub>, 5300 µg/L

Crustacean: 1 sp, 48-h LC<sub>50</sub>, 2900 µg/L

Algae: 1 sp, 96-h EC<sub>50</sub> (growth), 1000 µg/L

Kohta C. Dioksiinit, furaanit, PAH, PCB tai niiden analogit, osin myös AOX

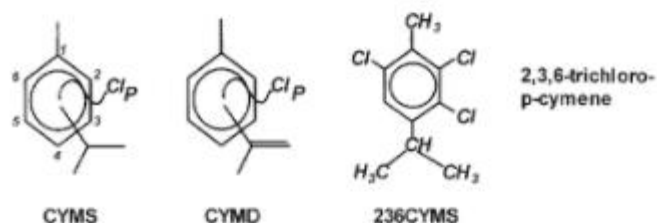
<https://books.google.fi/books?id=KgdrCQAAQBAJ&pg=PA4&lpg=PA4&dq=chloro+cymene+pulp&source=bl&ots=AaKJUD5iFr&sig=tz-7VPDVu6W4TWLA2sj2NIUKI3o&hl=fi&sa=X&ved=0ahUKewjtpv31-JnaAhWxh6YKHRBHCrYQ6AEIMzAC#v=onepage&q&f=false>

<https://books.google.fi/books?isbn=3540489150>

## 2 Chlorocymenes and Cymenenes

### 2.1 Sources, Structures, and Properties

The most abundant chlorohydrocarbons formed in the bleaching of pulp with chlorine chemicals are chlorocymenes (CYMS) and chlorocymenenes (CYMD).



Emission of chlorocymenes (CYMS) to the environment was first detected by GC/MS analysis of sulfite pulp mill effluents [6–9]. CYMS and chlorocymenenes (CYMD) were found in kraft mill effluents [6]. The latter were more abundant than CYMS [6, 10, 11]. Later, Rantio reported that CYMDs, especially dichlorocymenenes, were formed in sulfite mill bleaching as well [12]. It could be deduced that *o*-, *m*-, and especially *p*-cymenes were formed from wood extractive monoterpenes in cooking of pulp. Then, in chlorobleaching, chlorocymenes were formed. Further, formation of chlorocymenenes could be attributed to HCl loss from cymenes chlorinated to the isopropyl side chain [11].

## 2.3

### Environmental Fate

#### 2.3.1

##### *Fate-Related Properties and Toxicity*

CYMS and CYMD are major chlorohydrocarbons formed in chlorobleaching of pulp and in chlorodisinfection of waters containing dissolved organic materials. Therefore, their fate in recipient aquatic ecosystem is of concern. Their persistency was found to be high in laboratory tests against concentrated sulfuric acid [11, 17], and also in secondary biological treatment of pulp bleaching effluents [18]. For the first environmental fate predictions, some properties (listed in Table 2) of five CYMS and one CYMD have been measured [16] or estimated [25, 26]. Toxicity of CYMS and CYMD has not been reported except one series of tests with *Daphnia magna*, which gave for 2356CYMS  $LC_{50}$  of  $42 \mu\text{g l}^{-1}$  and  $370 \mu\text{g l}^{-1}$  in pure and humic water, respectively [27].

#### 2.3.2

##### *Occurrence in Sediments and Biosludges*

In a study of dated sediment layers of Central Finland 236CYMS and 236CYMD were measured and found most abundant in the near recipients of bleaching pulp mills. They were measured as significant contaminants with decreasing gradient in bottoms of the recipient watercourse lakes tens of kilometers downstream from the mill discharge points [24]. An example of the contents is shown in Fig. 1.

According to a further studies five CYMS congeners (2CYMS, 23CYMS, 25CYMS, 26mCYMS, and 236CYMS), but no CYMDs could be measured in three other pulp mill recipients of Finland in amounts of tens of nanograms per gram of dry sediment [17, 23].



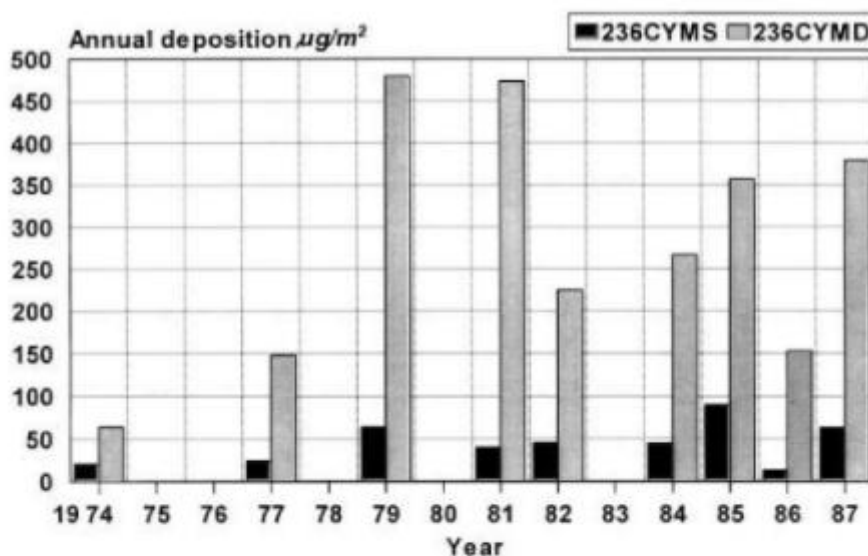


Fig. 1. Analysis results of dated sediment layers at Lake Kuhnamo 1 km downstream from pulp mill discharge at Äänekoski, Central Finland [24]

Contents of surface sediments showed a slight decreasing gradient in a marine recipient at the west coast of Finland but increasing gradient in a fast-flowing recipient river in South-East Finland (Fig. 2). The latter virtual paradox was explained by deposition of pure particles from upstream [17, 23].

23 CYMS and 25 CYMS, major components in bleaching mill discharges [12, 17, 22, 23], were found in bottom solids of Lake Baikal near pulp mill discharge point [17] and in dated sediment layers of Lake Ladoga, in accordance with the history of closed and operating pulp mills [28]. CYMS and CYMD compounds were also found to accumulate significantly to the return and waste biosludges of the activated sludge treatment plants of bleaching pulp mills [12, 17, 29]. These results indicate a high environmental persistency of CYMS and CYMD compounds. Biodegradation rates seem to vary very much depending on conditions. Activated sludge treatment reduced chlorocymenes from effluent to 30% in a Swiss mill [30] and to 3% in a sulfite mill in Finland [12]. In contrast, treatment in a Finnish kraft mill showed no reduction at all [12, 18]. Levels of CYMS and CYMD were abundant both in kraft mill biosludge (800–1500 ng g<sup>-1</sup> dw) [29] and in effluent after the activated sludge treatment [18].

Contents of SCYMS (23 CYMS + 26 mCYMS + 25 CYMS + 236 CYMS + 2356 CYMS) in surface bottom sediments of Kymijoki River, Finland, in spring 1993 were observed 8 km and 16 km downstream of kraft mill discharge point and found to be 41.4 ng g<sup>-1</sup> and 83.2 ng g<sup>-1</sup> dw [17, 25]. Fate modeling by program PPEF [31], based on measured contents in mill effluent in March 1993, predicted concentrations of discharge at 4 km and 26 km to be 12.3 ng g<sup>-1</sup> and 7.3 ng g<sup>-1</sup> dw [17, 25]. While emissions to Kymijoki River decreased steeply

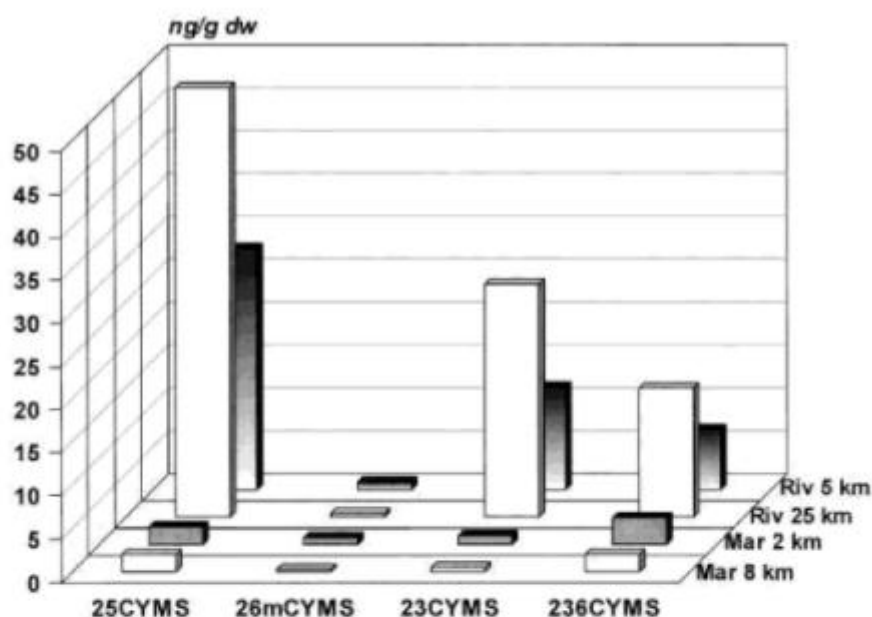


Fig. 2. Contents in surface sediments of marine coastal environment (Mar) of Pietarsaari pulp mill at West-Coast of Finland and of bottoms of the Kymijoki River (Riv) downstream of the Kuusankoski pulp mill at two distances from the discharge point [17, 23]

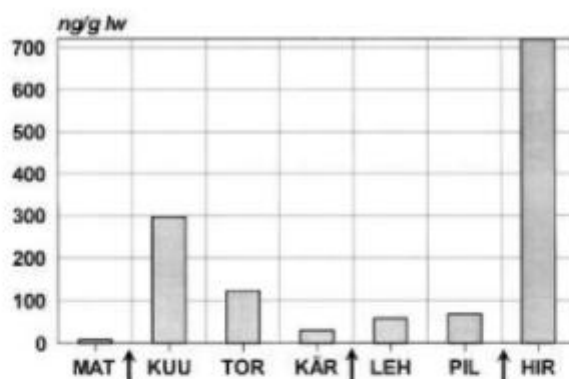
during 1990–1993, the significantly higher levels observed compared to modeled concentrations are due to earlier discharges and indicate high persistency of CYMS. Modeling with an interim version of program WATER [32] gave the same results as PPEF at Kymijoki [23] and a similar result for 236CYMS at Äänekoski watercourse [33].

### 2.3.3

#### Contents in Biota

First detection of chlorocymenes and chlorocymenenes in fish took place in a food chain study of contaminants in clean and polluted lakes of Finland [34]. Eleven roach and four pike specimens from lake Vatia 15 km downstream from a pulp mill were analyzed for persistent chlorohydrocarbons. 236CYMS and 236CYMD were identified with authentic model substances by GC/ECD at levels near to the detection limit of  $0.2 \text{ ng g}^{-1}$ . 236CYMS was detected in all fish samples and 236CYMD in three roach and one pike [34]. However, three pike from a more remote recipient and three pike from a pure reference lake also contained a trace of 236CYMS, which indicated partial air-transport [34].

Further analyses of chlorocymenes and cymenenes in kraft mill recipients were carried out on Kymijoki River perch and pike and Pietarsaari pike in 1993 [17, 23]. Perch contained  $31 \text{ ng g}^{-1}$  and  $32 \text{ ng g}^{-1}$  lw of 25CYMS and 2356CYMS,



**Fig. 3.** Mean concentrations of 236 CYMS in mussels incubated in August 1986 at seven stations of the Kymijoki basin, Finland [32]. MAT is reference station 40 km upstream of the first bleaching pulp mill in Äänekoski. Stations KUU, TOR, and KÄR are 18, 40, and 75 km downstream. LEH is 15 km downstream from another mill, where bleaching was stopped in 1981. PIL and HIR are stations of the Kymijoki River (outflow from the Lake Päijänne) upstream and downstream from additional large pulp mill. Places of discharge are indicated as *arrows*

respectively. Kymijoki pike (four in number) contained  $32 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $84 \text{ ng g}^{-1}$ , and  $220 \text{ ng g}^{-1}$  lw of 25 CYMS, 236CYMS, and 236CYMD. Pietarsaari pike (six in number) contained on average  $42 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $53 \text{ ng g}^{-1}$ , and  $56 \text{ ng g}^{-1}$  lw 25 CYMS, 23 CYMS, and 236CYMS. In addition, one Pietarsaari pike was found to contain about  $40 \text{ ng g}^{-1}$  lw of an unknown tetrachlorocymene (*o*- or *m*-) [17, 23].

Mussels (*Anodonta piscinalis*) incubated for regular monitoring each August in Finnish pulp mill recipient watercourses were, since 1985, found to accumulate significant amounts of chlorocymenes and chlorocymenenes [21, 35, 36]. Steeply degreasing gradient of contents at incubation stations downstream of pulp mill discharges (example in Fig. 3) clearly showed these chlorohydrocarbons to originate from bleaching.

In the 1980s, process improvements in pulp mills, e.g., continued cooking, transfer from free chlorine to chlorine dioxide in bleaching and including secondary wastewater treatment before discharge, caused a significant decreasing time trend of organochlorine emission from pulp mills to recipient watercourses in Finland. Such a trend is demonstrated in decrease of mean 236CYMS and 236CYMD contents in incubated mussels (Fig. 4) [21, 35, 37].

Chlorocymenes and chlorocymenenes have shown their high bioaccumulation rates in fish [17, 23] and incubated mussels [21, 35, 37]. Passive accumulation from watercourse to SPMD devices (triolein-filled polyethylene layfat tubings) in use for mussel incubation also took place at a significantly high rate [37]. Accumulation of CYMS and CYMD from effluent water to biosludge was also high [23]. Overall bioaccumulation rates of CYMS were slightly higher than those of CYMD [38]. While CYMS also have high environmental persistency and presumably potency to cause toxic effects, they must be considered as possible long-term environmental hazards from chlorination in bleaching and water disinfection processes.

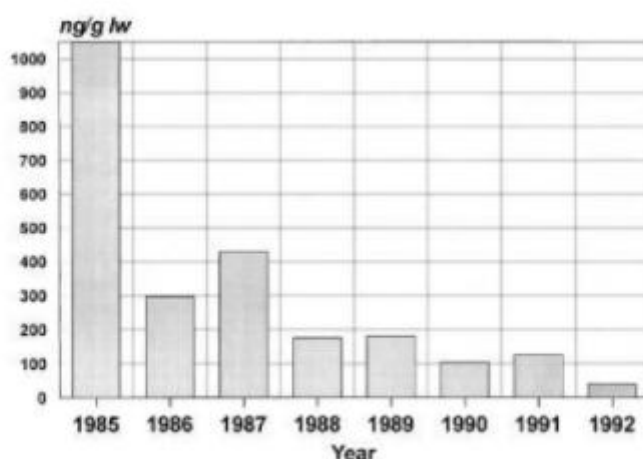


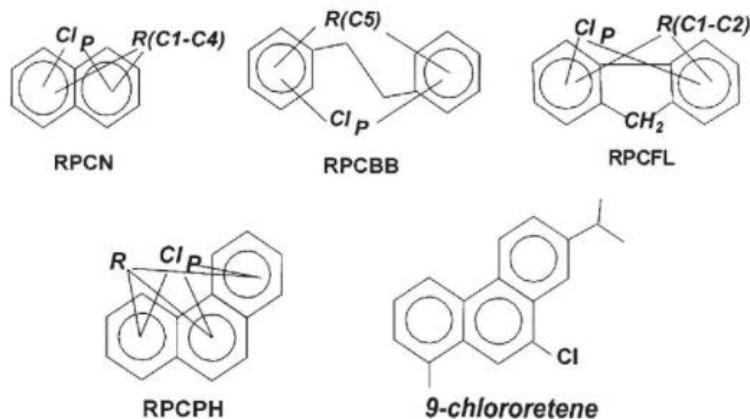
Fig. 4. Trend of the mean contents of 236CYMS in mussels incubated at station KUU in successive years 1985–1992 [33, 35]

### 3 Other Alkylaromatic Chlorohydrocarbons from Bleaching

#### 3.1

##### Structures, Syntheses, and Origin

In addition to chlorocymenes and chlorocymenenes, four groups of persistent alkylaromatic chlorohydrocarbons have been detected and characterized from chlorobleaching of pulp. They were assumed to be planar aromatic chlorocompounds (PLAC) because they were found in cleanup fractions of PCDDs and PCDFs after reversed elution with toluene from a carbon column [39]. PLAC groups were alkyl-polychloronaphthalenes (RPCN), alkyl-polychlorobibenzyls (RPCBB), alkyl-polychlorofluorenes (RPCFL), and alkyl-polychlorophenanthrenes (RPCPH). Among the latter, chlororetene is most abundant [40].



Occurrence of alkyl polychloronaphthalenes (RPCN) in spent bleach liquors was first time reported in 1979 [8]. Their structure was deduced to contain one methyl and one isopropyl group [8] which indicates origin from wood. Later analyses indicated that most common RPCNs in kraft pulp mill effluents and sludges were mono- to tetramethyl polychloro naphthalenes (C1-4PCN) [41–45]. In sludges their total contents were 28–72 ng g<sup>-1</sup> dw and in effluents only trace levels of a few ng l<sup>-1</sup> [42, 45]. Their origin was suggested to be chlorination of alkyl naphthalenes abundant in oil-based defoamers used in pulp mills [42].

No source of environmental RPCNs other than chlorination in bleaching-related processes is known. Analysis of urban air of Bordeaux showed abundant occurrence of methyl, dimethyl, and trimethyl naphthalenes (obvious oil components) and also mono- and dichloro naphthalenes (combustion products), but no traces of RPCNs [46].

C5-PCBBs were first detected as “TeCDD imposters” in analyses of coffee filter paper and pulp mill effluent by monitoring tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins in GC/LRMS/SIM with ions  $m/z = 320$  and  $322$ . Their large peaks at the TeCDD window had intensity ratio peak 320:peak 322 = 100:65 which corresponded to two chlorines in the molecule instead of the four of TeCDD.

The compounds were proposed to be dichloro C6-polychlorodibenzofurans [46]. Similar observations from pulp mill samples were done by Kuehl et al. [47]. They suggested the structures of these compounds to be chlorinated xanthenes and xanthenes. Buser et al. reported the occurrence of methyl-, polymethyl-, and alkylidibenzofurans in pulp mill sludge and sediments [48]. Later, C5-PCBBs were detected as three dichloro and four trichloro congeners in pulp mill effluents, recipient sediment, and mussels incubated in recipient water [49]. Mass spectra of these congeners ruled out the structure of alkyl polychlorodibenzofurans and supported chlorinated alkyl bibenzyls instead, which was verified by model compound syntheses of the both structure types [50–52].

The first synthetic proof of the RPCBB structures was obtained by treating alkylbenzenes with 1,2-dichloroethane in presence of AlCl<sub>3</sub> at 70 °C for 1–2 h and chlorinating the products with elemental chlorine in CCl<sub>4</sub> in the presence of FeCl<sub>3</sub> [50, 51]. A further group of alkyl-substituted diarylethanes including RPCBBs (from chloro-substituted precursors) was obtained by interaction of substituted benzaldehydes or acetophenones with substituted benzylmagnesium chlorides. Then the stilbene products were hydrogenated over Pd-C in 94% ethanol at atmospheric pressure to give 1,2-diarylethanes [52]. The origin of C5-PCBB formation in bleaching is possibly from wood raw material of pulping; possible dimerization of cymenes or cymenenes was suggested [51]. However, abundant stilbene derivatives in wood could also react in bleaching to produce RPCBBs. Other possibilities are an origin from oil-based defoamer and from alkyl 1,2-diphenylethanes patented as PCB replacement [52, 53].

The levels of RPCBBs were estimated to be 10–120 ng l<sup>-1</sup> in effluents and 5–33 ng g<sup>-1</sup> dw in biosludges from the pulp mills [43]. However, because the analysis method used was not optimized for diarylethane structures the actual contents might have been significantly higher (see below) [45].

Alkyl-polychlorofluorenes (RPCFL) were detected at sub-ng l<sup>-1</sup> levels in effluents, at a few ng g<sup>-1</sup> dw levels in biosludge and < ng g<sup>-1</sup> dw concentrations in softwood pulp product of a kraft mill. The structures were deduced from high resolution mass spectra and verified by comparison to GC/HRMS/SIM of model substance mixtures from chlorination of methyl- and dimethylfluorenes [54]. While alkylfluorenes are abundant and persistent crude oil components [55], the origin of RPCFLs in bleach liquor could be the use of oil-based defoamer in the mill.

Alkyl-chlorophenanthrenes (RPCPH) were observed by GC/MS in pulp mill originated samples in amounts comparable to those of RPCNs [42, 44, 45]. Contents of C4-PCPHs (methyl isopropyl chlorophenanthrenes), mainly chlororetenes, were 2–56 ng l<sup>-1</sup> in effluent, 0.9–8.7 ng g<sup>-1</sup> dw in pulp, and 61–72 ng g<sup>-1</sup> in biosludge of two mills [44]. Synthetic verification of the major RPCPH in bleach liquors was obtained by chlorination of retene with chlorine gas in CCl<sub>4</sub> solution [52]. The product, 9-chlororetene, was identified by HRGC/HRMS as a major component of the RPCPHs in mill effluent, sludge and pulp [42]. Nevalainen [52] suggested that abietic acid could be the precursor to chlorinated retenes (C4-PCPHs) and possibly also to alkyl chlorobiphenyls (RPCBBs).

Structure analyses of planar polychloroaromatic compounds in environment

**Article** in [Chemosphere](#) 19(1-6):149-154 · December 1989 with 7 Reads

DOI: 10.1016/0045-6535(89)90303-2

[J PAASIVIRTA](#)

[K MANTYKOSKI](#)

[J KOISTINEN](#)

[Kari Rissanen](#)

### **Abstract**

Persistent planar or coplanar aromatic chloro compounds (PLACs) with structures to fit in the dioxin receptor behave like PCDDs and PCDFs in their analytical clean up with carbon column - reversed elution. Structures of PLACs in emission and environmental samples are screened with GC/MS. IR and NMR spectrometry, GC/GC, model compound mixtures and pure model compounds are also used in structure-specific analysis methods under development. Some alkylated PCDF compounds are indicated in coffee filter paper and in pulp mill effluent. Comparison of levels in salmon and eagles in South-West Finland showed high enrichment rates of some PLACs.

*Structure analyses of planar polychloroaromatic compounds in....* Available from:

<https://www.researchgate.net/publication/231289718> Structure analyses of planar polychloroaromatic compounds in environment [accessed Apr 02 2018].

### Polychlorinated biphenyls (PCBs)

PCBs (CAS 1336-36-3) are mixtures of various isomers and congeners. The commercial name of the product is followed by an internationally accepted 4-digit code: the first 2 digits indicate that the mixture contains biphenyls (12), triphenyls (54) or both (25, 44); the last 2 digits give the percentage by weight of chlorine in the mixture. A few of the PCBs did not appear to fit this pattern.

PCBs are generally biphenyl or triphenyl structures, attached by a C-C bond, with various degrees and positions of chlorine substitution. There are 209 possible PCB congeners (Hawker & Connell 1988) and up to 132 have been identified in commercial formulations (Safe 1990). Less than 100 congeners would be of environmental significance because of their low concentrations (Niimi 1996). They have molecular weights between 292 and 361 and extremely low solubility in water (HSDB 1996), which decreases with increasing chlorine substitution (CCREM 1987). PCBs with chlorines in *para* positions or in 3, 4 or 3,4,5 positions tend to be more toxic and persistent in tissues (Eisler 1986). Coplanar congeners are of considerable toxicological significance (Tanabe 1988). The current analytical PQL for aroclor 1242 and 1254 is 0.1 µg/L (NSW EPA 2000).

Table 8.3.20 Short-term toxicity data for PCBs, considered for trigger value\* (TV) derivation (LC<sub>50</sub> or EC<sub>50</sub> values, 48–96 h, in µg/L)

Chemical CAS No.	Capacitor 21 66419-38-3	Aroclor 1016 12674-11-2	Aroclor 1221 11104-28-2	Aroclor 1232 11141-16-5	Aroclor 1242 53469-21-9	Aroclor 1248 12672-29-6	Aroclor 1254 11097-69-1	4,4'-DCB 2050-68-2	2,3,4'-TCB 38444-85-8	2,2',4,5,5'- PeCB 37680-73-2	2,4,6,2',4',6' -hexaCB 33979-03-2
<b>Freshwater</b>											
Fish	1.5–19 (n=4)	1.1–890 (n=11)	1050–1170 (n=2)	320–2500 (n=2)	15–5430 (n=3)	278–25 000 (n=3)	0.3–42 500 (n=8)	–	–	–	–
Amphibian	2.9–28 (n=3)	6–28 (n=3)	–	–	2.1–12.1 (n=3)	–	1–3.7 (n=3)	–	–	–	–
Crustacean	–	–	–	–	10–74 <sup>1</sup> (n=2)	29–52 (n=2)	9–2400 <sup>2</sup> (n=4)	100 (n=1)	70 (n=1)	210 (n=1)	150 (n=1)
TV* Fresh	0.002	0.001	1.0	0.3	0.3 (Mod; SD)	0.03	0.01 (Mod; SD)	0.1	0.07	0.2	0.15
<b>Marine</b>											
Fish	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Crustacean	–	9.1–12.5 (n=2)	–	–	13 (n=1)	–	6.1–86 (n=3)	–	–	–	–
Molluscs	–	10.2 n=1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
TV* Marine	0.002 f	0.009	1.0 f	0.3 f	0.3 f	0.03 f	0.01 f	0.1 f	0.07 f	0.2 f	0.15 f

<sup>1</sup>= aroclor 1242: insect, 1 sp, 96-h LC<sub>50</sub>, 400 µg/L; <sup>2</sup>= aroclor 1254: insect, 1 sp, 96-h LC<sub>50</sub>, 200 µg/L; \* =TVs (for *slightly-moderately disturbed systems*) based on acute toxicity only and are *Low reliability* (AF of 1000) except for those marked *Mod*. SD = Statistical distribution at 99% protection (potential bioaccumulators) recommended for *slightly-moderately disturbed systems*. These figures do not specifically protect for bioaccumulation; f = freshwater adopted for marine.

### Guidelines based on bioaccumulation

The USEPA (1997a) promulgated water quality guidance for PCBs in the Great Lakes, incorporating bioaccumulation factors (BAF) based on Oliver and Niimi (1988), with recent modifications to derive a *composite baseline* factor. This uses the sum of the concentrations of all PCB congeners in animal tissue and the sum of the concentrations of all congeners in the ambient water to calculate BAFs at each trophic level. For the trophic level including salmonids, the BAF was 3.6 x 10<sup>6</sup> and for the level including sculpins and alewife, 1.14 x 10<sup>6</sup>. This resulted in wildlife guidelines for PCB of 7.4 x 10<sup>-5</sup> µg/L to 1.2 x 10<sup>-4</sup> µg/L. Sediment is a significant sink for PCBs in water-bodies and may be a source for biological contamination.

## Dioxins

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) are formed from various synthetic or pyrolytic reactions. PCDDs are known to exist in a variety of chemicals, including pesticides, the wood preservative pentachlorophenol, and chlorinated phenols (CCREM 1987). They can be formed by combustion processes, including the burning of fossil fuels, wood and garbage. PCDDs are a group of chemicals composed of 75 chemically related compounds.

Version — October 2000

page 8.3–207

Concentrations of dioxins and related furans have been found at cleaner sites at between 1 and 5 pg/L ( $10^{12}$  g/L) and at up to 100 pg/L at more contaminated sites (Sijm & Opperhuizen 1996). Dioxins are more readily associated with sediment and the average concentration in Lake Ontario sediments prior to 1990 was 68 ng/kg (Sijm & Opperhuizen 1996). TCDD is usually less than 15% of total dioxins. The surface sediments in Homebush Bay, near historical industrial contamination, contained around 3 µg/kg of 2,3,7,8-TCDD wet weight (Thompson et al. 1992), resulting in imposition of a fish ban in the bay.

TCDD can cause delayed mortality in juvenile fish, decreased food consumption and body weight and histological lesions (Sijm & Opperhuizen 1996). Early life stage mortality from TCDD has been found at residue levels between 0.065 and 0.4 µg/kg for eggs of two species of freshwater trout (Sijm & Opperhuizen 1996). The lowest LOEC for inhibition of growth from eggs of *Oncorhynchus mykiss* is less than 0.1 ng/L, corresponding to a body burden of 0.0003 µg/kg of egg. Growth in juvenile fish may be affected at 1 ng/L (Sijm & Opperhuizen 1996). Food and sediment are likely to be more important sources of dioxin than water.

Jarvinen and Ankley (1999) report data on tissue residues and effects for 2,3,7,8-TCDD for 12 freshwater species and 1 marine species. It is not possible to summarise the data here but readers are referred to that publication for more information.

Elonen et al. (1998) reported NOEC figures for seven freshwater fish species based on TCDD concentration in eggs that caused significant decreases in survival or growth of juveniles. NOECs were between 175 and 1190 µg/kg and LOECs were between 270 and 2000 µg/kg. Lake herring, *Coregonus artedii*, were most sensitive but even these were around than 8 times less sensitive than lake trout (40 µg/kg *Salvelinus namaycush*) (Spitzbergen et al. 1991).

### Aquatic toxicology

TCDD exhibits a delayed biological response in many species, and is highly lethal at low concentrations to aquatic organisms (USEPA 1984a). The available information indicates that acute effects for some freshwater animal species exposed to TCDD occur at concentrations greater than 1.0 µg/L. Chronic concentrations are less than 0.01 µg/L, with a chronic concentration for rainbow trout of less than 0.001 µg/L (USEPA 1984a). Predicted bioaccumulation factors for TCDD ranged from 3000 to 900 000, but measured bioaccumulation factors ranged from 390–13 000 (USEPA 1984a). Elevated dioxin levels have been found in fish, shellfish and sediments in some localised urban and industrial areas in Australia (Thompson et al. 1992) and overseas (USEPA 1984a, CCREM 1987, Palmer et al. 1988).

The toxicity data, reviewed by USEPA (1984a), were not in a suitable form to derive guideline values for aquatic life. USEPA (1984a) did not derive a guideline figure but considered that water concentrations >0.00001 µg/L TCDD could lead to excessive levels of dioxin in fish and shellfish for human consumption, assuming a BCF >5000.

## Kohta D. Selvitettäviä AOX yhdisteitä

Humic- ja fulvic- happojohdokset voivat olla karsinogeenisia.

<https://www.researchgate.net/publication/222119101> Formation of mutagenic organic by-



[products and AOX by chlorination of fractions of humic water](#)

Australian alustavia normeja s 302 volume 2. Osa aineista ei mahdollisesti ole biojalostamoprosesseissa.

<http://webarchive.nla.gov.au/gov/20160109195508/http://www.environment.gov.au/water/quality/publications/australian-and-new-zealand-guidelines-fresh-marine-water-quality-volume-2>

**Table 8.3.13** Toxicity data for short-term tests conducted for guideline derivation for chlorinated alkenes: (EC<sub>50</sub>; mg/L; i.e. 1000 x µg/L; TV in µg/L)

CAS No.	Chloroethylene 75-01-4	Dichloroethylene (1,1) 75-35-4*	Trichloroethylene (1,1,2) 79-01-6	Tetrachloroethylene 127-18-4	3-chloropropene 107-05-1	1,3-dichloropropene 26952-23-8
<b>Freshwater</b>						
Fish	–	–	–	5–18.5 (n=3)	20–51 (n=4)	0.24–6.8 (n=4)
Crustaceans	–	–	–	7.5–18 (n=1)	–	0.09–6.2 (n=1)
Other invertebrates	–	–	–	30.8 (n=1)	–	–
Algae/ciliates	520 (n=1)	–	–	–	3.2–4.1 (n=2)	–
Amphibians	–	–	–	–	0.34 (n=1)	–
<b>TV Fresh Low reliability µg/L</b>	<b>100 (Q; SD)</b>	<b>700 (Q; SD)</b>	<b>330 (Q; SD)</b>	<b>70 (Q; SD)</b>	<b>3 (AF)</b>	<b>0.1 (AF)</b>
<b>Marine</b>						
Fish	–	250 (n=2)	3.1–58 (n=2)	3.5–5.5 (n=2)	–	1.8–3.3 (n=1)
Crustacean	–	224 (n=1)	–	–	–	0.79 (n=1)
Algae	–	–	–	–	–	1.0 (n=1)
<b>TV Marine Low reliability µg/L</b>	<b>100 (f)</b>	<b>700 (f)</b>	<b>330 (f)</b>	<b>70 (f)</b>	<b>3 (f)</b>	<b>0.8 (AF)</b>

\* different CAS Nos for different isomers, this refers to 1,1-isomer; Low = Low reliability TV; Q=QSAR data used; AF = Assessment Factor used; SD = statistical distribution with 95% protection (recommended for *slightly-moderately disturbed systems*); f/m = fresh/marine TV adopted; 48–96 h LC<sub>50</sub> data reported. Alternative protection levels (99%, 90% and 80% respectively) were as follows: chloroethylene 70, 140 & 200 µg/L; dichloroethylene 500, 900 & 1300 µg/L; 1,1,2-TCE 220, 400 & 600 µg/L; TeCE 40, 100 & 150 µg/L.

**2,4-dichloroaniline (CAS 55-40-07)*****Aquatic toxicology***

Freshwater fish: 5 spp, 96-h LC<sub>50</sub>, 6900–48 000 µg/L. Chronic NOEC data were available for *Gasterosteus aculeatus* (35 d, growth and mortality) of 330 & 580 µg/L respectively, giving an ACR up to 28.

Freshwater crustaceans: 1 sp, *D. magna*, 48-h LC<sub>50</sub> or EC<sub>50</sub> immobilisation 500–2700 µg/L. Chronic NOEC (16-d, growth) of 15 µg/L

Freshwater algae, diatoms and blue-green algae: 5 spp, 96-h EC<sub>50</sub> (growth) of 400–14 000 µg/L.

Marine diatom: 1 sp, 72-h EC<sub>50</sub> (population growth) of 1100 µg/L

***Guidelines***

*A freshwater moderate reliability trigger value of 7 µg/L was derived for 2,4-DCA using the statistical distribution method (95% protection) and an ACR of 32. In the absence of marine data, this figure was adopted as a marine low reliability trigger value to be used only as an indicative interim working level. This figure is around or slightly below the current analytical PQL.*

### 3,4-dichloroaniline (CAS 95-76-1)

#### **Aquatic toxicology**

Freshwater fish: 5 spp, 96-h LC<sub>50</sub>, 1800–9000 µg/L. *O. mykiss* was most sensitive. A chronic NOEC (18 d, mortality) of 20 µg/L was reported.

Freshwater crustaceans: 4 spp, 48-h LC<sub>50</sub> or EC<sub>50</sub> (immobilisation) 100–17 400. *Gammarus pulex* was least sensitive. Chronic NOECs for *D. magna* (15–21 d, reproduction, 5–10 µg/L, giving an ACR of 52), and *G. pulex* (25-d, growth of 80 µg/L).

Freshwater insects: 1 sp, 96-h LC<sub>50</sub> varied widely for *Chironomus riparius* from 4–74 000µg/L. A chronic NOEC (12-d, growth) of 760 µg/L was reported.

Freshwater molluscs: 1 sp, 96-h LC<sub>50</sub> to *Dreissena polymorpha* of 22 000 µg/L

Freshwater algae: 3 spp, 48–96 EC<sub>50</sub> (growth or biomass) of 2200–6800 µg/L

Marine fish: 4 spp, 48–96 h LC<sub>50</sub>, 2400–8500 µg/L

Marine crustaceans: 5 spp, 96-h LC<sub>50</sub>, 1220–6020 µg/L

Marine mollusc: 1 sp, *Mytilus edulis*, 96-h LC<sub>50</sub>, 9500 µg/L

Marine annelid: 1 sp, 96-h LC<sub>50</sub>, 4000–15 000 µg/L

#### **Australian and New Zealand data**

3,4-Dichloroaniline is commonly used as a reference toxicant. Some local data have been reported for water fleas *D. magna* (48-h EC<sub>50</sub> 519 µg/L; 15-d NOEC for reproduction 10 µg/L) and *Moina australiensis* (48-h EC<sub>50</sub> 236 µg/L; 9-d LOEC for reproduction 5 µg/L).

#### **Guideline**

*A freshwater high reliability trigger value of 3 µg/L was derived for 3,4-DCA using the statistical distribution method with 95% protection. This is below the current PQL (10 µg/L).*

*A marine moderate reliability trigger value of 150 µg/L was derived using the statistical distribution method with 95% protection and the default ACR.*

### 3,5-dichloroaniline (CAS 626-43-7)

#### **Aquatic toxicology**

Freshwater data were only available for *D. magna* (48-h LC<sub>50</sub>, 1120 µg/L) and the alga *Chlorella pyrenoidosa* (96-h EC<sub>50</sub>, growth, 7500 µg/L).

The only marine data were for the shrimp *Crangon septemspinosa* (96-h LC<sub>50</sub>, 2500 µg/L).

#### **Guideline**

*In absence of sufficient data to derive a guideline value for 3,5-DCA, an AF of 1000 was used to derive low reliability trigger values of 1 µg/L (freshwater) and 2.5 µg/L (marine). These should be used only as indicative interim working levels.*

## Dichlorobenzidine

Dichlorobenzidine is used in the production of dyes and pigments and as a curing agent for polyurethanes (USEPA 1980k). There are few data available on the bioconcentration and bioaccumulation of dichlorobenzidine in the aquatic environment. Dichlorobenzidine has been shown to bioconcentrate in fish to a significant degree, approximately 1150 fold (USEPA 1980k). Little information is available regarding the toxicity of dichlorobenzidine to freshwater and saltwater organisms. Acute toxicity to bluegill sunfish occurs at concentrations as low as 500 µg/L (USEPA 1980k). Dichlorobenzidine has a log  $K_{ow}$  of 3.51.

### Guideline

*It was not possible to screen the USEPA data in the current revision. An ECL value (Section 8.3.4.5) of 0.5 µg/L is suggested for both fresh and marine waters, for use as indicative interim working levels.*

**Table 8.3.16** Freshwater toxicity data considered for trigger value (TV) derivation (µg/L): Chloro (Cl)- and Fluoro (F)- substituted nitrobenzenes (NB). All TVs derived by AF method (*low reliability*).

CAS	1Cl-2NB 88-73-3	1Cl-3NB 121-73-3	1Cl-4NB 100-00-5	1Cl-2,4- DNB 97-00-7	1,2DCI- 3NB 3209-22-1	1,3DCI- 5NB 618-62-2	1,4DCI- 2NB 89-61-2	2,4DCI- 2NB 611-06-3	1,2,4,5TeCl- 3NB 117-18-0	1,5-DCI- 2,4DNB 3698-83-7	1,3,5-TCI- 2,4DNB 6284-83-9	1F-4NB 350-46-9
Fish		1200–18 000 (n=2)							370–1400 (n=3)	26–74 (n=5)	222 (n=1)	28400 (n=1)
Crustaceans: acute	24 000 (n=1)	20 000 (n=1)	6700 (n=1)	800 (n=1)	4200 (n=1)	7500 (n=1)	11 000 (n=1)	4200 (n=1)	270–1063 (n=2)			
chronic	3000 (21d: n=1)		190 (21d) (n=1)									
Other invert.									569–2337 (n=1)			
Algae	34 000–75 000 (n=1)	1900 (n=1)	4900–16 00 0 (n=2)	800 (n=1)	2900 (n=1)	600 (n=1)	2100 (n=1)	2400 (n=1)				
<b>Fresh TV Low reliab.</b>	<b>15 c</b>	<b>12</b>	<b>1 c</b>	<b>4 c</b>	<b>15 c</b>	<b>3 c</b>	<b>10 c</b>	<b>12 c</b>	<b>0.3</b>	<b>0.03</b>	<b>0.2</b>	<b>28</b>
<b>Marine TV Low reliab.</b>	<b>15 f</b>	<b>12 f</b>	<b>1 f</b>	<b>4 f</b>	<b>15 f</b>	<b>3 f</b>	<b>10 f</b>	<b>12 f</b>	<b>0.3 f</b>	<b>0.03 f</b>	<b>0.2 f</b>	<b>28 f</b>

Low = Low reliability TV; f = freshwater TV adopted; c = factor of 200 on lowest of limited chronic data.

**Table 8.3.18** Toxicity data from short-term toxicity tests considered for trigger value (TV) derivations for chlorobenzenes: monochlorobenzene (CB) to trichlorobenzenes (TCB) (All figures in µg/L). TVs recommended for *slightly-moderately disturbed ecosystems*.

CAS No.	CB 108-90-7	1,2-DCB 95-50-1	1,3-DCB 541-73-1	1,4-DCB 106-46-7	1,2,3-TCB 87-61-6	1,2,4-TCB 120-82-1	1,3,5-TCB 108-70-3
<b>Freshwater</b>							
Fish 1–4 d	660–45 500 (n=7)	1580–76 300 (n=5)	5000–9120 (n=2)	1180–35 400 (n=6)	279–3100 (n=3)	1100–6300 (n=6)	–
Crustaceans 1–2 d	585–86 000 (n=2)	740–2400 (n=1)	1300–7400 <sup>a</sup> (n=1)	700–11 000 (n=1)	1163–2180 (n=1)	1700–50 000 (n=2)	–
Other inverts. 2–4 d	–	12 000 (n=1)	–	1200–13 000 (n=2)	1700 (n=1)	930–3160 (n=2)	–
Algae or ciliate 1–5 d EC <sub>50</sub>	12 500–33 000 (n=1)	2200–76 100 (n=2)	19 000–114 000 (n=2)	1600–96 700 (n=4)	900 (n=1)	8400 (n=2)	9070 (n=1)
<b>TV Fresh (Mod reliab.)</b>	–	<b>160 (SD)</b>	<b>260 (SD)</b>	<b>60 (SD)</b>	<b>3 (SD)</b>	<b>85 (SD)</b>	–
<b>TV Fresh (Low reliab.)</b>	<b>55 (Q;SD)</b>	–	–	–	–	–	<b>8 (Q; SD)</b>
Fish	5820–10 000 (n=1)	4200–9700 (n=4)	7800–8000 (n=1)	7400 (n=1)	–	300–21 000 (n=2)	–
Crustaceans	16 300–41 000 (n=2)	1900–10 300 (n=3)	2850 (n=1)	740–69 000 (n=4)	561 (n=1)	540–2600 (n=3)	–
Other inverts	–	–	–	–	–	890–930 (n=2)	100 (n=1)
Algae	38 000–220 000 (n=1)	7600–44 200 (n=2)	5280 (n=1)	54 800 (n=1)	–	8750 (n=1)	–
<b>TV Marine (Mod reliab.)</b>	–	–	–	–	–	<b>20 (SD)</b>	–
<b>TV Marine (Low reliab.)</b>	<b>55 (f)</b>	<b>160 (f)</b>	<b>260 (f)</b>	<b>60 (f)</b>	<b>3 (f)</b>	–	<b>8 (f)</b>

a = 1 x 48-h LC<sub>50</sub> of 28 000 µg/L; AF = AF method used; SD = Statistical Distribution method, 95% protection for mono- and di-CBs and 99% for tri-CBs (potential bioaccumulators); High, Mod, Low refers to reliability of TV; Q = QSAR-derived; f = freshwater TV adopted; c = AF of 20 applied to lowest of 3 chronic; d = AF of 20 applied to *P. pelagicus* chronic (Australian)

### 8.3.7 Detailed descriptions of chemicals

**Table 8.3.19** Toxicity data from short-term tests considered for trigger value (TV) derivations for chlorobenzenes: tetrachlorobenzenes (TeCB) to hexachlorobenzene (HCB) (figures in µg/L)

CAS No.	1,2,3,4-TeCB 634-66-2	1,2,3,5-TeCB 634-90-2	1,2,4,5-TeCB 95-94-3	PeCB 608-93-5	HCB 118-74-1
<b>Freshwater</b>					
Algae	–	–	–	460–9600* (n=2)	14 (n=1)
Crustaceans	180–1080 (n=2)	860–1730 (n=1)	–	300–5300* (n=2)	Chronic (n=1)
Other invertebrates	540–730 (n=1)	–	–	230 (n=1)	–
Fish	245–1100 (n=3)	830 (n=1)	1600–10 000* (n=3)	135–250 n=2	12 000–22 000* (n=4)
<b>TV Fresh µg/L Low</b>	<b>2 (Q; SD)</b>	<b>3 (Q; SD)</b>	<b>5 (Q; SD)</b>	<b>1.5 (Q; SD)</b>	<b>0.05 (Q; SD)</b>
<b>Marine</b>					
Algae	–	830 (n=1)	7100* (n=1)	2230* (n=1)	–
Crustaceans	410 (n=1)	340 (n=1)	1480* (n=1)	87–160 (n=2)	–
Fish	–	3700 (n=1)	330–900* (n=1)	80–800 (n=1)	–
<b>TV Marine µg/L Low</b>	<b>2 (f)</b>	<b>3 (f)</b>	<b>5 (f)</b>	<b>1.5 (f)</b>	<b>0.05 (f)</b>

\* Exceeds solubility by >2 x ; (\*) upper figures exceed solubility; AF = AF method used ; SD = Statistical Distribution method, 99% protection recommended for *slightly-moderately disturbed systems*; Low = Low reliability TV for *slightly-moderately disturbed systems*; Q = QSAR-derived; f = adopted from freshwater

Formation of DBPs in the drinking water of Athens, Greece: A ten year study

**Article (PDF Available)** · January 2005 with 62 Reads

Cite this publication

[Spyros K Golfinopoulos](#)

[Anastasia D. Nikolaou](#)

The formation of Disinfection By-Products (DBPs) in drinking water results from the reaction of chlorine or other disinfectants added to the water with naturally occurring organic materials, and has raised concerns during the last decades because these compounds are harmful for human health. During the present work, the formation of different categories of DBPs was investigated in four water treatment plants (WTP) using chlorine as disinfectant, and in selected points of the distribution network of Athens, Greece, which is supplied from these four WTP, during a period of ten years. The concentrations of DBPs were generally low and the annual mean concentrations always well below the regulatory limit of the European Union (EU) for the total trihalomethanes (TTHMs). The haloacetic acids (HAAs) have not been regulated in the EU, but during this investigation they often occurred in significant levels, sometimes exceeding the levels of TTHMs, which highlights the importance of their monitoring in drinking water. Apart from THMs and HAAs, several other DBPs species were detected at much lower concentrations in the chlorinated waters: chloral hydrate, halo ketones and, in a limited number of cases, haloacetonitriles.

*Formation of DBPs in the drinking water... (PDF Download Available)*. Available from:

[https://www.researchgate.net/publication/242269324\\_Formation\\_of\\_DBPs\\_in\\_the\\_drinking\\_water\\_of\\_Athens\\_Greece\\_A\\_ten\\_year\\_study](https://www.researchgate.net/publication/242269324_Formation_of_DBPs_in_the_drinking_water_of_Athens_Greece_A_ten_year_study) [accessed Apr 02 2018].

2005 säännöt ja normit

<http://www.vce.org/ChloramineScience/Richardson.pdf>

Table 1. DBP Regulations/Guidelines<sup>a</sup>

<i>U.S. EPA Regulations</i>	
DBP	MCL (mg l <sup>-1</sup> )
Total THMs	0.080
5 Haloacetic acids	0.060
Bromate	0.010
Chlorite	1.0
<i>World Health Organization (WHO) Guidelines</i>	
DBP	Guideline value (mg l <sup>-1</sup> )
Chloroform	0.2
Bromodichloromethane	0.06
Dibromochloromethane	0.1
Bromoform	0.1
Dichloroacetic acid	0.05 <sup>b</sup>
Trichloroacetic acid	0.2
Bromate	0.01 <sup>b</sup>
Chlorite	0.7 <sup>b</sup>
Chloral hydrate (trichloroacetaldehyde)	0.01 <sup>b</sup>
Dichloroacetonitrile	0.02 <sup>b</sup>
Dibromoacetonitrile	0.07
Cyanogen chloride	0.07
2,4,6-Trichlorophenol	0.2
Formaldehyde	0.9
<i>European Union Standards</i>	
DBP	Standard value (µg l <sup>-1</sup> )
Total THMs	100
Bromate	10 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>The total THMs represent the sum of the concentrations of four THMs--chloroform, bromoform, bromodichloromethane, and dibromochloromethane. They have been regulated in the United States since 1979 (U.S. EPA, 1979), but their MCL was lowered from 100 to 80 µg l<sup>-1</sup> under the Stage 1 Disinfectants/DBP (D/DBP) Rule (U.S. EPA, 1998). WHO guidelines on THMs state that the sum of the ratio of the concentration of each THM to its respective guideline value should not exceed unity. The five haloacetic acids represent the sum of monochloro-, dichloro-, trichloro-, monobromo-, and dibromoacetic acid. These haloacetic acids, together with bromate and chlorite, were regulated for the first time in the United States under the Stage 1 D/DBP Rule (U.S. EPA, 1998). WHO guidelines can be found at [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3/en](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en). European Union drinking water standards can be found at [www.nucfilm.com/eu\\_water\\_directive.pdf](http://www.nucfilm.com/eu_water_directive.pdf).

<sup>b</sup>Provisional guideline value.

<sup>c</sup>Where possible, without compromising disinfection, EU member states should strive for a lower value. This value must be met, at the latest, 10 calendar years after the issue of Directive (November 3, 1998); within 5 years of the Directive, a value of 25 µg l<sup>-1</sup> must be met.

been quantified in drinking water are generally present at sub- $\mu\text{g l}^{-1}$  (ppb) or low- to mid- $\mu\text{g l}^{-1}$  levels. However, more than 50% of the total organic halide (TOX) formed during the chlorination of drinking water (Krasner *et al.*, 1996), and more than 50% of the assimilable organic carbon (AOC) formed during ozonation of drinking water are still not accounted for (Stevens *et al.*, 1989), and nothing is known about the potential toxicity of many of the DBPs present in drinking water. Much of the previous health effects research directed toward understanding the effects of chronic exposure to DBPs has focused on cancer or mutagenicity. There are current, ongoing concerns that the types of cancer observed in animal studies (primarily liver cancer) for the DBPs that have been tested do not correlate with the types observed in human epidemiology studies (bladder, colon cancer). It is possible that 'new' DBPs that have been identified, but have not yet been tested (due to the high costs involved for animal studies) may be linked to the effects observed in humans. In addition, new concerns have been raised by epidemiology studies about potential adverse reproductive and developmental effects, such as low birth weight, intrauterine growth retardation, and spontaneous abortion (Richardson *et al.*, 2002; Waller *et al.*, 1998; Swan *et al.*, 1998; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2000; Waller *et al.*, 2001; Kramer *et al.*, 1992; Aschengrau *et al.*, 1993; Bove *et al.*, 1995; Savitz *et al.*, 1995; Gallagher *et al.*, 1998; Magnus *et al.*, 1999; Klotz and Pyrch, 1999; Dodds *et al.*, 1999; King *et al.*, 2000; Dodds and King, 2001). A 2002 article summarized these new concerns and recent research and discusses new epidemiology and toxicology studies currently taking place (Richardson *et al.*, 2002). Also, because humans are exposed to mixtures of DBPs, rather than individual DBPs, and because the currently available single-chemical studies in experimental animals cannot by themselves explain the adverse health effects observed in some epidemiologic studies, toxicological investigations of DBP mixtures in experimental animals are needed (Simmons *et al.* 2002).

Finally, new human exposure research is revealing that ingestion is not the only important route of exposure--inhalation from showering and dermal absorption (from bathing and other activities) can provide equivalent exposures or increased exposures to certain DBPs. Therefore, these exposure routes are now being recognized in new epidemiologic studies that are being conducted. And, epidemiology studies are beginning to focus more on reproductive and developmental effects--which recent studies have been shown to be important.

As a result of all these new efforts, DBP research has entered an entirely new phase. Cancer is still important, but it is now not the only health endpoint detected in epidemiologic studies. Also, new DBPs besides the traditional regulated THMs (and HAAs) are beginning to be addressed in quantitative occurrence studies and toxicity/epidemiologic studies/risk assessments. As researchers continue to tackle this important public health issue, exciting new work is taking place. This article will discuss those new, emerging DBPs, as well as important alternative routes of exposure (beyond ingestion).



Table 2. High priority DBPs included in Nationwide DBP Occurrence Study

<u>MX and MX-Analogues:</u>	<u>Haloacetonitriles:</u>
3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)	Bromoacetonitrile
3-Chloro-4-(dichloromethyl)-2-(5H)-furanone (red-MX)	Chloroacetonitrile
(E)-2-Chloro-3-(dichloromethyl)-butenedioic acid (ox-MX)	Tribromoacetonitrile
(E)-2-Chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid (EMX)	Bromodichloroacetonitrile
2,3-Dichloro-4-oxobutenoic acid (Mucochloric acid)	Dibromochloroacetonitrile
3-Chloro-4-(bromochloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (BMX-1)	<u>Haloketones:</u>
3-Chloro-4-(dibromomethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (BMX-2)	Chloropropanone
3-Bromo-4-(dibromomethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (BMX-3)	1,3-Dichloropropanone
(E)-2-Chloro-3-(bromochloromethyl)-4-oxobutenoic acid (BEMX-1) <sup>b</sup>	1,1-Dibromopropanone
(E)-2-Chloro-3-(dibromomethyl)-4-oxobutenoic acid (BEMX-2) <sup>b</sup>	1,1,3-Trichloropropanone
(E)-2-Bromo-3-(dibromomethyl)-4-oxobutenoic acid (BEMX-3) <sup>b</sup>	1-Bromo-1,1-dichloropropanone
<u>Haloacids:</u>	1,1,1,3-Tetrachloropropanone
3,3-Dichloropropenoic acid	1,1,3,3-Tetrachloropropanone <sup>b</sup>
<u>Halomethanes:</u>	1,1,1,3,3-Pentachloropropanone
Chloromethane	Hexachloropropanone
Bromomethane (methyl bromide) <sup>a</sup>	<u>Haloaldehydes:</u>
Dibromomethane	Chloroacetaldehyde
Bromochloromethane	Dichloroacetaldehyde
Bromochloriodomethane	Bromochloroacetaldehyde <sup>b</sup>
Dichloriodomethane	Tribromoacetaldehyde <sup>b</sup>
Dibromiodomethane <sup>b</sup>	<u>Haloacetates:</u>
Chlorodiiodomethane <sup>b</sup>	Bromochloromethyl acetate
Bromodiiodomethane <sup>b</sup>	<u>Haloamides:</u>
Iodoform <sup>b</sup>	Monochloroacetamide <sup>b</sup>
Chlorotribromomethane	Monobromoacetamide <sup>b</sup>
Carbon tetrachloride	Dichloroacetamide
<u>Halonitromethanes:</u>	Dibromoacetamide <sup>b</sup>
Bromonitromethane	Trichloroacetamide <sup>b</sup>
Chloronitromethane <sup>b</sup>	<u>Non-Halogenated Aldehydes and Ketones:</u>
Dibromonitromethane	2-Hexenal
Dichloronitromethane <sup>b</sup>	5-Keto-1-hexanal <sup>c</sup>
Bromochloronitromethane <sup>b</sup>	Cyanoformaldehyde
Bromodichloronitromethane <sup>b</sup>	Methylethyl ketone (2-butanone) <sup>c</sup>
Dibromochloronitromethane <sup>b</sup>	6-Hydroxy-2-hexanone <sup>c</sup>
Tribromonitromethane (bromopicrin) <sup>b</sup>	Dimethylglyoxal (2,3-butanedione)
	<u>Volatile organic compounds (VOCs) and Miscellaneous DBPs:</u>
	1,1,1,2-Tetrabromo-2-chloroethane
	1,1,2,2-Tetrabromo-2-chloroethane <sup>b</sup>
	Methyl- <i>tert</i> -butyl ether <sup>a</sup>
	Benzyl chloride

<sup>a</sup> Not a DBP, but included because it is an important source water contaminant.

<sup>b</sup> DBP not originally prioritized (identified in drinking water after initial prioritization), but included due to similarity to other priority compounds.

<sup>c</sup> DBP not given a high priority, but included for completeness sake to provide more representation to ozone DBPs for occurrence.

[Environ Sci Technol](#). 2015 Dec 1;49(23):13749-59. doi: 10.1021/es506358x. Epub 2015 May 21.

Occurrence and Comparative Toxicity of Haloacetaldehyde Disinfection Byproducts in Drinking Water.

[Jeong CH](#)<sup>1</sup>, [Postigo C](#)<sup>2</sup>, [Richardson SD](#)<sup>3</sup>, [Simmons JE](#)<sup>4</sup>, [Kimura SY](#), [Mariñas BJ](#), [Barcelo D](#)<sup>2,5</sup>, [Liang P](#)<sup>6</sup>, [Wagner ED](#)<sup>1</sup>, [Plewa MJ](#)<sup>1</sup>.

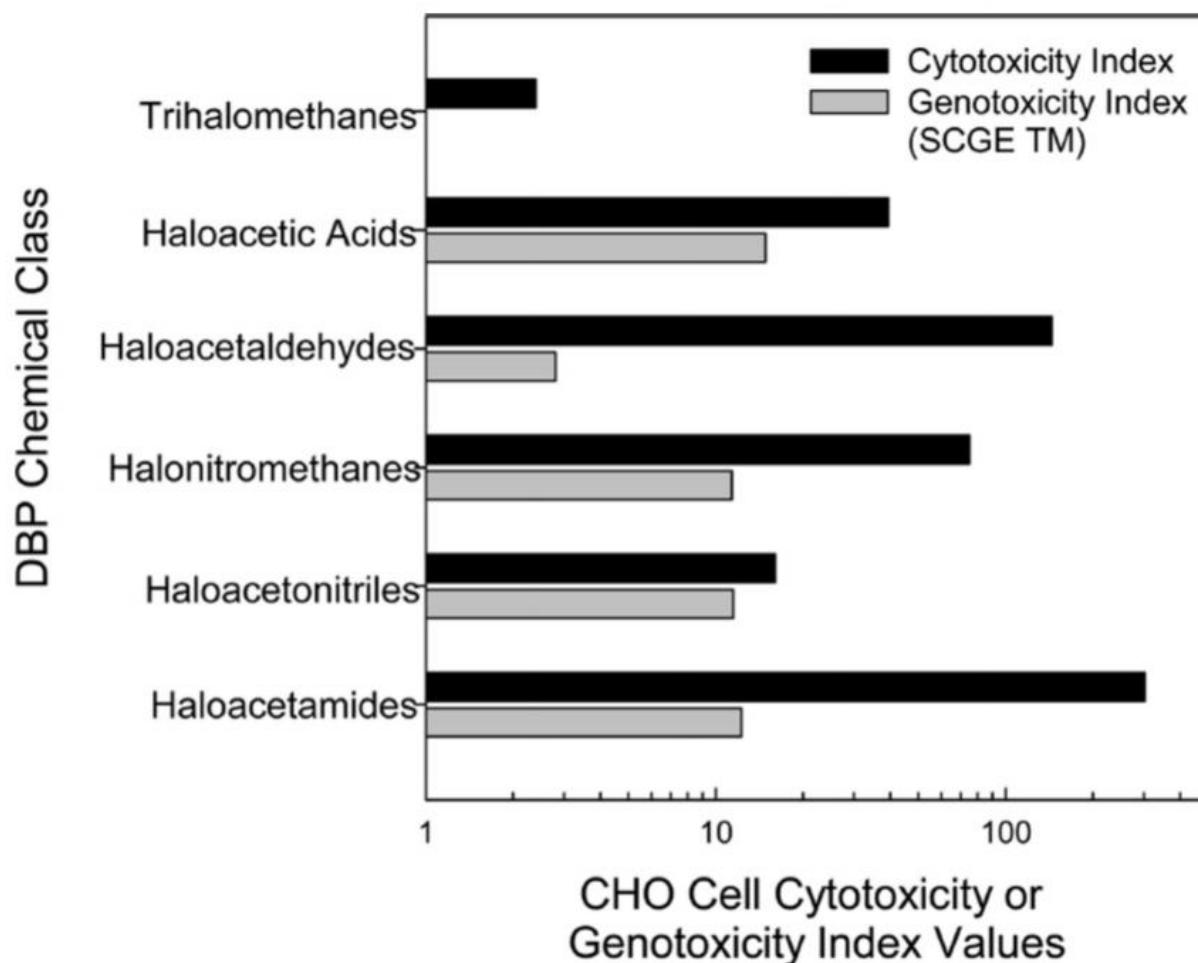
[Author information](#)

Abstract

The introduction of drinking water disinfection greatly reduced waterborne diseases. However, the reaction between disinfectants and natural organic matter in the source water leads to an unintended consequence, the formation of drinking water disinfection byproducts (DBPs). The haloacetaldehydes (HALs) are the third largest group by weight of identified DBPs in drinking water. The primary objective of this study was to analyze the occurrence and comparative toxicity of the emerging HAL DBPs. A new HAL DBP, iodoacetaldehyde (IAL) was identified. This study provided the first systematic, quantitative comparison of HAL toxicity in Chinese hamster ovary cells. The rank order of HAL cytotoxicity is tribromoacetaldehyde (TBAL)  $\approx$  chloroacetaldehyde (CAL) > dibromoacetaldehyde (DBAL)  $\approx$  bromochloroacetaldehyde (BCAL)  $\approx$  dibromochloroacetaldehyde (DBCAL) > IAL > bromoacetaldehyde (BAL)  $\approx$  bromodichloroacetaldehyde (BDCAL) > dichloroacetaldehyde (DCAL) > trichloroacetaldehyde (TCAL). The HALs were highly cytotoxic compared to other DBP chemical classes. The rank order of HAL genotoxicity is DBAL > CAL  $\approx$  DBCAL > TBAL  $\approx$  BAL > BDCAL > BCAL  $\approx$  DCAL > IAL. TCAL was not genotoxic. Because of their toxicity and abundance, further research is needed to investigate their mode of action to protect the public health and the environment.

Jeong et al.

Page 20



Formation of iodo-trihalomethanes, iodo-haloacetic acids, and haloacetaldehydes during chlorination and chloramination of iodine containing waters in laboratory controlled reactions

Author links open overlay panel [Cristina Postigo<sup>1</sup>](#) [Susan D. Richardson<sup>2</sup>](#) [Damià Barceló<sup>1,3</sup>](#)

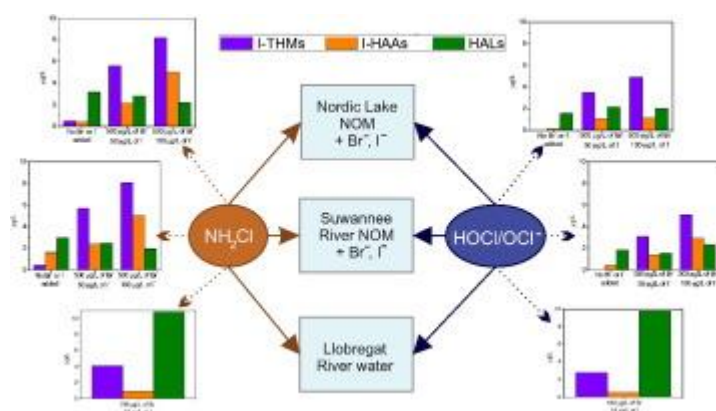
Show more

<https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.009> Get rights and content

### Abstract

Iodine containing disinfection by-products (I-DBPs) and haloacetaldehydes (HALs) are emerging disinfection by-product (DBP) classes of concern. The former due to its increased potential toxicity and the latter because it was found to be the third most relevant DBP class in mass in a U.S. nationwide drinking water study. These DBP classes have been scarcely investigated, and this work was performed to further explore their formation in drinking water under chlorination and chloramination scenarios. In order to do this, iodo-trihalomethanes (I-THMs), iodo-haloacetic acids (I-HAAs) and selected HALs (mono-HALs and di-HALs species, including iodoacetaldehyde) were investigated in DBP mixtures generated after chlorination and chloramination of different water matrices containing different levels of bromide and iodide in laboratory controlled reactions. Results confirmed the enhancement of I-DBP formation in the presence of monochloramine. While I-THMs and I-HAAs contributed almost equally to total I-DBP concentrations in chlorinated water, I-THMs contributed the most to total I-DBP levels in the case of chloraminated water. The most abundant and common I-THM species generated were bromochloriodomethane, dichloriodomethane, and chlorodiiodomethane. Iodoacetic acid and chloriodoacetic acid contributed the most to the total I-HAA concentrations measured in the investigated disinfected water. As for the studied HALs, dihalogenated species were the compounds that predominantly formed under both investigated treatments.

Graphical abstract



[Download high-res image \(178KB\)](#)

[Download full-size](#)

[J Environ Sci \(China\)](#). 2017 Aug;58:208-216. doi: 10.1016/j.jes.2017.04.014. Epub 2017 May 4.

TIC-Tox: A preliminary discussion on identifying the forcing agents of DBP-mediated toxicity of disinfected water.

[Plewa MJ](#)<sup>1</sup>, [Wagner ED](#)<sup>2</sup>, [Richardson SD](#)<sup>3</sup>.

#### [Author information](#)

#### Abstract

The disinfection of drinking water is a major public health achievement; however, an unintended consequence of disinfection is the generation of disinfection by-products (DBPs). Many of the identified DBPs exhibit in vitro and in vivo toxicity, generate a diversity of adverse biological effects, and may be hazards to the public health and the environment. Only a few DBPs are regulated by several national and international agencies and it is not clear if these regulated DBPs are the forcing agents that drive the observed toxicity and their associated health effects. In this study, we combine analytical chemical and biological data to resolve the forcing agents associated with mammalian cell cytotoxicity of drinking water samples from three cities. These data suggest that the trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids may be a small component of the overall cytotoxicity of the organic material isolated from disinfected drinking water. Chemical classes of nitrogen-containing DBPs, such as the haloacetonitriles and haloacetamides, appear to be the major forcing agents of toxicity in these samples. These findings may have important implications for the design of epidemiological studies that primarily rely on the levels of THMs to define DBP exposure among populations. The TIC-Tox approach constitutes a beginning step in the process of identifying the forcing agents of toxicity in disinfected water.

#### KEYWORDS:

[J Environ Sci \(China\)](#). 2017 Aug;58:311-321. doi: 10.1016/j.jes.2017.05.042. Epub 2017 Jun 7.

Method to assess component contribution to toxicity of complex mixtures: Assessment of puberty acquisition in rats exposed to disinfection byproducts.

[Parvez S](#)<sup>1</sup>, [Rice GE](#)<sup>2</sup>, [Teuschler LK](#)<sup>3</sup>, [Simmons JE](#)<sup>4</sup>, [Speth TF](#)<sup>5</sup>, [Richardson SD](#)<sup>6</sup>, [Miltner RJ](#)<sup>5</sup>, [Hunter ES](#)<sup>3rd</sup><sup>4</sup>, [Pressman JG](#)<sup>5</sup>, [Strader LF](#)<sup>4</sup>, [Klinefelter GR](#)<sup>4</sup>, [Goldman JM](#)<sup>4</sup>, [Narotsky MG](#)<sup>4</sup>.

#### [Author information](#)

#### Abstract

A method based on regression modeling was developed to discern the contribution of component chemicals to the toxicity of highly complex, environmentally realistic mixtures of disinfection byproducts (DBPs). Chemical disinfection of drinking water forms DBP mixtures. Because of concerns about possible reproductive and developmental toxicity, a whole mixture (WM) of DBPs produced by chlorination of a water concentrate was administered as drinking water to Sprague-Dawley (S-D) rats in a multigenerational study. Age of puberty acquisition, i.e., preputial separation (PPS) and vaginal opening (VO), was examined in male and female offspring, respectively. When compared to controls, a slight, but statistically significant

delay in puberty acquisition was observed in females but not in males. WM-induced differences in the age at puberty acquisition were compared to those reported in S-D rats administered either a defined mixture (DM) of nine regulated DBPs or individual DBPs. Regression models were developed using individual animal data on age at PPS or VO from the DM study. Puberty acquisition data reported in the WM and individual DBP studies were then compared with the DM models. The delay in puberty acquisition observed in the WM-treated female rats could not be distinguished from delays predicted by the DM regression model, suggesting that the nine regulated DBPs in the DM might account for much of the delay observed in the WM. This method is applicable to mixtures of other types of chemicals and other endpoints.

## Kohta E Tolueenin ekotoksisuusviitteitä

### Tolueenin ympäristömyrkyllisyys

Tolueenista löytyy seuraavia pitoisuusarvoja ecotox-tietokannasta: 199 mikrolitraa/litra 50% ekologinen kuolleisuus tutkittu tyynenmeren osterin munia: **Crassostrea gigas (Pacific Oyster) Viite 8621** Legore, R.S., 1974, The Effect of Alaskan Crude Oil and Selected Hydrocarbon Compounds on Embryonic Development of the Pacific Oyster, *Crassostrea gigas*, Ph.D. Thesis, University of Washington, Seattle, WA:189 p

Pienin vaikuttava pitoisuus sukusoluihin 8 mikrogrammaa/litra, vesielän **17378 Hormosira banksii (Neptune's Necklace) 85363 Kevekordes, K., 2001.** Toxicity Tests Using Developmental Stages of *Hormosira banksii* (Phaeophyta) Identify Ammonium as a Damaging Component of Secondary Treated Sewage Effluent Discharged into Bass Strait, Victoria, Australia Mar. Ecol. Prog. Ser.219:139-148.  
Salamanterin munat (30mpf) 50% tappava arvo EC50 1090 mikrogrammaa litra 5.5 päivää, 850 mikrogrammaa/litra 9.5 päivää, **2368 Ambystoma gracile (Northwestern Salamander) ja sammakko munat (30mpf) 9 vuorokautta 50%, 10 % ja 1 % tappava annos eli LC 50: 390 mikrog/litra, LC10: 10.1 mikrog/L, LC01; 0.5 mikrog/L, 5 vrk LC50 510 mikrog/L 358 Lithobates pipiens (Leopard Frog) 15418 Black, J.A., W.J. Birge, W.E. McDonnell, A.G. Westerman, B.A. Ramey, and D.M. Bruser, 1982** The Aquatic Toxicity of Organic Compounds to Embryo-Larval Stages of Fish and Amphibians  
Research Report No.133, Water Resources Research Institute, University of Kentucky, Lexington, KY:61 p.  
German Dataset, Institution Contact Information found at [http://cfpub.epa.gov/ecotox/help.cfm?help\\_id=DATASTEWARD&help\\_type=define&help\\_back=1](http://cfpub.epa.gov/ecotox/help.cfm?help_id=DATASTEWARD&help_type=define&help_back=1)

### Katkarapu

Katkarapu [**149 Crangon franciscorum (Bay Shrimp)**] 1 vrk, LC50 12 mikrol/L, 4 vrk LC50 4.3 mikrol/L  
558 Benville, P.E.Jr., and S. Korn, 1977  
The Acute Toxicity of Six Monocyclic Aromatic Crude Oil Components to Striped Bass (*Morone saxatilis*) and Bay Shrimp (*Crangon franciscorum*) Calif. Fish Game63(4): 204-209

Kalat: Nuori (juvenile) **59 Morone saxatilis (Striped Bass) 1 vrk** LC50 7.3 mikrol/L.  
**558 Benville, P.E.Jr., and S. Korn, 1977** The Acute Toxicity of Six Monocyclic Aromatic Crude Oil Components to Striped Bass (*Morone saxatilis*) and Bay Shrimp (*Crangon franciscorum*) Calif. Fish Game63(4): 204-209

Kirjolohi munat (30mpf) 1% tappava arvo LC01 1.1 mikrogrammaa/litra, 10% tappava arvo LC10 2.9

mikrog/ litra, 50% tappava pitoisuus LC50 20 mikrog/L 27 päivää, LC50% tappava pitoisuus 20 mikrog/L 23 päivää

**4 Oncorhynchus mykiss (Rainbow Trout) 15418 Black, J.A., W.J. Birge, W.E. McDonnell, A.G. Westerman, B.A. Ramey, and D.M. Bruser, 1982** The Aquatic Toxicity of Organic Compounds to Embryo-Larval Stages of Fish and Amphibians Research Report No.133, Water Resources Research Institute, University of Kentucky, Lexington, KY:61 p. German Dataset, Institution Contact Information found at [http://cfpub.epa.gov/ecotox/help.cfm?help\\_id=DATASTEWARD&help\\_type=define&help\\_back=1](http://cfpub.epa.gov/ecotox/help.cfm?help_id=DATASTEWARD&help_type=define&help_back=1)

Biologinen kertyminen kalassa pitoisuus 5-50 mikrog/L, 30 vrk kertymiskerroin BCF 1250, Lake Superiorin vesi **1 Pimephales promelas (Fathead Minnow) 152384 Brooke, L.T., D.J. Call, and P.Y. Lu, 1977** Uptake, Elimination, and Metabolism of Eight Aromatic Compounds by Fathead Minnows, University of Wisconsin-Superior, WI for U.S. EPA, Duluth, MN:17 p.