

Kort om klorerte hydrokarboner — Anvendelse, egenskaper og skadevirkninger

Av Jon Knutzen

Jon Knutzen er cand.real. og ansatt som forsker ved Norsk institutt for vannforskning (NIVA).

Betegnelsen inkluderer et stort antall syntetiske forbindelser, samt en del uønskede biprodukter ved industrielle prosesser. Forholdsvis få klorerte hydrokarboner dannes naturlig (i marine rødalger og brunalger). Naturlig forekommende representanter for stoffgruppen har en enkel oppbygging og brytes lett ned, i motsetning til mange av de syntetiske forbindelsene.

I det følgende behandles også enkelte kjemikalier som faller utenom begrepet klorerte hydrokarboner i streng forstand, men som det ut fra sammenhengen er rimelig å inkludere.

Anvendelse

Klorerte hydrokarboner representerer en av grunnstammene i moderne kjemisk industri, med en rekke anvendelser, men allmenn oppmerksomhet vakte stoffgruppen først på grunn av bruken mot insekter og andre skadeorganismer i landbruket. Eksempler på klorforbindelser med slik bruk er DDT (Diklordifenyltrikloreten), aldrin, endrin, endosulfan, dieldrin, mirex, lindan, methoxyklor, klordan og toxafen.

De mest kjente av industrikjemikaliene ut fra miljøvern hensyn er formodentlig PCB (polyklorerte bifenyl), med et variert anvendelsesområde:

- isolerende, ikke brennbar olje i transformatorer, kondensatorer og kabler
- tilsetning i hydrauliske oljer og maling
- mykner i plast.

Etter at produksjon og anvendelse av PCB ble sterkt begrenset i de fleste land,

har gruppen klorerte parafiner vært benyttet for mange av de samme formål, dessuten som tilsetning i smøre-, skjære- og boreoljer.

Blant en rekke andre viktige klororganiske forbindelser med hygienisk og/eller miljøvernsmessig betydning bør nevnes vinylklorid (utgangspunkt for PVC-plast), en rekke løsnings- og avfettingsmidler, freon (klor-fluorforbindelse, drivgass på spraybokser), pentaklorfenol (soppmiddel) og heksaklorbenzen (soppmiddel, flammedemper) og de klorerte fenoksysyrene (ugressmidler, 2,4—D og andre.)

Alminnelig risiko for dannelselse av forskjellige klorerte hydrokarboner foreligger blant annet ved kontakt mellom kull og klor (særlig i oppvarmet atmosfære), ved forbrenning av PVC-plast og når PCB-holdig materiale antennes.

Store mengder av klororganiske avfallstoffer (klorfenoler o.l.) dannes ved klorbleking i celluloseindustrien. Ved klorering av vann med betydelig innhold av organisk stoff kan drikkevann få betenkelig konsentrasjon av blant annet kloroform.

Egenskaper

Lavmolekylære klorerte hydrokarboner er flyktige og som regel lite bestandige. De kan ha betydelige hygieniske konsekvenser (vinylkloridproduksjon/lever-kreft, løsemiddelskader, sniffing, kloroform i drikkevann), men representerer mest uhellrisiko i forhold til naturmiljøet.

Forbindelser med midlere molekylstørrelse (≤ 600 — 1000) og et høyt innhold av klor, utgjør den største risikogruppen. Fysisk/kjemisk karakteriseres de ved lav flyktighet, høy løselighet i fett, lav vannløselighet og med stor bestandighet under vanlige naturforhold. Blant annet PCB forbrenner først ved meget høy temperatur og spres derfor ofte uendret ved søppelfor-brenning.

Biologiske virkninger

Giftvirkningen av klorerte hydrokarboner har ofte vært vanskelig å klargjøre på grunn av

- innblanding av små mengder foruren-sende stoffer med sterkere giftvirkning enn hovedsubstansen
- komplekse blandinger i brukskjemika-liene
- gruppebetegnelser som omfatter kjemisk meget beslektede stoffer, men med ulikt skadepotensiale (f.eks. klorerte dioksiner, ulike isomere innen samle-betegnelsene PCB, toksafen, klordan, klorerte parafiner)
- mangelfull analyseteknikk.

Disse forhold gjør seg fremdeles gjeldende og bidrar til en uoversiktlig situasjon og ledsagende usikker bedømmelse.

På tross av disse forbehold er det klarlagt en del grunnleggende fenomener med til dels urovekkende konsekvenser.

Stoffer som DDT, toksafen, klordan, enkelte PCB og klorerte parafiner, har på grunn av sin motstandskraft mot kjemisk og biologisk nedbrytning lang oppholdstid når de først er spredd i naturen. Varierende etter forholdene (klima, jordsmonn, mikrobeflora o.a.) kan bestandigheten angis ved en biologisk halveringstid i jord på 1—10 år (eller i ekstreme tilfeller

mer). Den langsomme nedbrytningen har som konsekvens spredning via atmosfæren og havstrømmer over hele jorden.

Organismers svake evne til å bryte ned disse stoffene medfører opphoping ved stadig eksponering. På grunn av fettløselig-heten skjer denne akkumulering vesentlig i fettholdig vev (næringsopplag, nervevev o.a.).

Fettløseligheten og en ofte passende molekylstørrelse har flere viktige konsekven-ser:

- Lett gjennomtrenging av cellemembra-ner (motsatt vannløselige forbindelser)
- Dermed gjennomtrengning av det som ellers er en barriere mellom blodet og hjernen, videre mellom livmoren og fosteret
- Binding til cellemembraner.

Tilknytningen til cellemembraner og endring av membranenes egenskaper har sær-lig betydning ved at funksjonen svekkes hos nerveutløpere, sanse- og muskelceller. Dette betyr i prinsippet påvirkning av alle former for sansing og bevegelse, f.eks. næringsopptak, utholdenhet, orienterings-evne. Slike forstyrrelser av livsfunksjonene kan skje i forbindelse med kritiske livs-stadier fordi disse ofte ledsages av at fett-deponier (og dermed de tilknyttede klo-rerte hydrokarboner) mobiliseres ved lang-varig anstrengelse (fugletrekk) eller man-gel på fødeinntak (dvale).

De mest alvorlige kroniske giftvirkninger som er observert kan likevel skyldes forskjellige former for forstyrrelse av hormon-balansen. Klorerte hydrokarboner induserer økt produksjon av enzymer som er nød-vendige for nedbrytning av fremmedstoffer. Disse enzymer er de samme som kontrol-lerer mengden av blant annet kjønnshormo-ner. Virkningen kan være forskjelligartet, og mekanismene er ikke fullt avdekket,

men det er eksperimentelt påvist eller sannsynliggjort bestandstruende reduksjon i forplantningen hos mink, oter og sel (Østersjøen, Nederland, USA) på grunn av PCB-eksponering. Siden PCB o.l. har lang oppholdstid i kroppen, vil økt produksjon og nivå av enkelte enzymer vedvare over betydelig tid. Forstyrrelse av forplantingsatferd og forplantingsrytme er nærliggende følger.

Slik direkte virkning på kjønns hormonene er imidlertid ikke tilstrekkelig forklaring på alle tilfeller av nedsatt forplantningsevne og andre forgiftningssymptomer. Blant andre virkningsmekanismer som er påvist eller sannsynlig kan nevnes:

- Direkte virkning på hormonproduserende kjertler
- Forstyrrelse av blodsirkulasjonen (konstatert for PCB og toksafen)
- Transport over morkaken og opphoping i fosteret til dødelige eller subletale effekter (som eventuelt viser seg hos avkommet først etter en tid).

Fortynning av eggeskall hos fugl ved DDT-påvirkning kan skyldes innvirkning på konsentrasjon og aktivitet av flere enzymer som dirigerer omsetning og transport av kalsium og karbonat mellom ulike vev, og over cellemembraner.

Blant mulige skadetyper må også tilføyes at blant annet DDT og PCB er angitt å innvirke på arvestoffet og å være kreftfremkallende.

Oppkonsentrering langs næringskjeder, dvs. økte konsentrasjoner for hvert trinn, har vist seg å være mest aktuelt for dyr som belastes med fremmedstoffene via føden. Fisk og vannledende organismer lengre ned i næringskjeden har ofte noenlunde likt innhold av klorerte hydrokarboner angitt på fettbasis. Hovedmekanismen for akkumulering synes med andre

ord å være en enkel fysisk/kjemisk fordelingsreaksjon av stoffene mellom organismer og vann. Men for fisk kan også andre forhold spille en modifierende rolle: alder, fødevalg o.a.

Bortsett fra et tyvetalls arter av sjøfugl/rovfugl og hos sel, oter og mink, er det få sikre eksempler på kronisk giftvirkning som har gitt skade på bestandsnivå. På grunn av naturlige svingninger er slike effekter også vanskelig å påvise.

Blant annet fordi ulike arter har forskjellig ømfintlighet, kan vi stort sett ikke konkretisere forventet skade ut fra påviste nivåer av klorerte hydrokarboner. Analysetekniske problemer og sannsynlig samvirke mellom en blanding av mange og ukjente stoffer, bidrar til at årsak/virkning-sammenhengen også i overskuelig fremtid bare vil la seg beskrive og forutsi i generelle ordelag. Slik sett er det berettiget å si at snikforurensningen er en realitet som vi ikke kjenner konsekvensene av verken med hensyn til omfang eller tidsperspektiv.

I Norge er det en viss anvendelse av enkelte klorerte hydrokarboner i landbruk og skogbruk. Etter generelt forbud i 1970 brukes f.eks. DDT bare til dypping av granplater mot gransnutebiller (ca. 1,5 tonn pr. år). Forholdsvis betydelige mengder lindan (opp til 5—10 tonn pr. år) sprøytes på tømmeropplag mot granbarkbiller. Industrielle punktkilder er så vidt vites få: (Kristiansandsfjorden, Frierfjorden, klorblekerier). Det kan derfor antas at mer eller mindre diffuse kilder dominerer (større industristeder, søppelanlegg, forurenset nedbør, havstrømmer). Informasjon om nivåene i det vannlige miljø er sparsomme, og det er behov for regionale referansedata. Likeledes er det ønskelig med kartlegging av tilførsler, både fra kommunalt og industrielt avløpsvann, søppelavrenning og forurensete vassdrag.