

MILJÖGIFTER med KLOR

**Halokarboner, CFC, Kylmedier, Klorkolväten, Lösningsmedel
Klorblekning, Klorfenoler, PCB, Dioxiner, PCDF, PCDD
Fenoxysyror, DDT, Flamskyddsmedel, PBDE**

Miljögifter förknippas ofta med ämnen som innehåller klor och brom. Sådana ämnen är oftast naturfrämmande och har i flera fall fått katastrofala följder för miljö och människor. Detta gäller både reaktiva och svårnedbrytbara ämnen.

Dokumentet svarar mot kap 13 (10 s) i kursboken Kemisk Miljövetenskap. Boken publiceras under 2008 på nätet i tolv delar som alla nås via denna översiktslänk.

<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/72639.pdf>

Göran Petersson, Professor i Kemisk Miljövetenskap
Kemi- och Bioteknik, Chalmers, 2008

KLOR- OCH BROMFÖRENINGAR

PBT:	CMR:
Persistenta	Cancerogena
Bioackumulerande	Mutagena
Toxiska	Reproduktionstörande

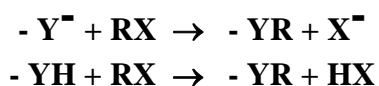
Naturfrämmande värstingar

Många klor- och bromföreningar förknippas med särskilt allvarliga miljö- och hälsoeffekter. Dessa inkluderar effektkategorier som enligt rutan ovan kort brukar betecknas PBT och CMR. Teknisk användning avvecklas eller begränsas för alltför många ämnesgrupper med dessa effekter såväl i Sverige som internationellt.

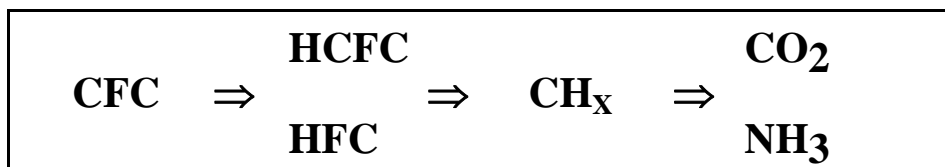
Naturfrämmande ämnen: De flesta antropogena halogenföreningar och särskilt sådana med flera halogenatomer är nästan helt naturfrämmande. Biogena lågsubstituerade ämnen med få klor- eller bromatomer har visats förekomma i vissa miljöer, men då i mycket låga halter.

Biocider: Klorföreningarna innefattar ett stort antal bekämpningsmedel och många klassiska miljögifter. Oftast är de högt klorsubstituerade och därmed persistenta. I kombination med lipofila egenskaper leder detta till anrikning i organismer och näringskedjor. Såväl akuta toxiska effekter som hormonimiterande och andra *reproduktionsskadande* effekter har påvisats för många arter i såväl land- som vattenkosystem.

Genotoxiska effekter: Klor- och brominnehållande alkaner och alkener är *alkylerande* och därmed genotoxiska med risk för mutationer och initiering av cancer. Alkylgruppen (R) i ett halogenkolväte (RX) binds till en elektronegativ atom (Y) som N, S eller O i t ex DNA. Alkylering är en nukleofil substitution som kan formuleras på följande två alternativa sätt.



Globala hot: Klorföreningar i form av främst klorfluorkarboner (CFC) utgör också det främsta hotet mot stratosfärens ozonskikt. Långlivade flyktiga *halokarboner* bidrar dessutom effektivt till växthuseffekten. Även mer svårflyktiga klorinnehållande *biocider* har visats få en global spridning i gasform eller med partiklar.



Avveckling av halokarboner

Under 1990-talet avvecklades eller minskades användningen av halokarboner framgångsrikt inom en rad teknikområden. Drivkraften har varit en stark opinion för skydd av stratosfärens ozonskikt.

Alternativ till CFC: Figuren ovan visar en utvecklingslinje med allt bättre miljöanpassade alternativ till klorfluorkarboner inom områden som drivgaser, plastskumning och kylmedier. Klorfluorkolväten (HCFC) och fluorkolväten (HFC) lanserades först som ersättningar för CFC, men de ger liksom CFC en stark växthuseffekt och är liksom CFC naturfrämmande. Användning av i naturen vanligt förekommande ämnen som *koldioxid* och *ammoniak* ligger däremot nära målet för miljöanpassad teknik.

Blåsmedel och isolergaser: Ett stort användningsområde för CFC 11 och CFC 12 har varit som blåsmedel för framställning av *skumplaster* av polystyren och polyuretaner. Kolväten som pentan infördes som alternativ, men luft och koldioxid är förstås miljömässigt betydligt bättre. När skumplaster har en värmeisolerande funktion som i kylskåp, kan gaser med hög molekylvikt och därmed låg värmeledningsförmåga vara fördelaktiga (butaner, pentaner, argon, koldioxid).

Kylmedier: Värstingarna bland CFC och särskilt CFC 12 (CF₂Cl₂) har varit standard som köldmedier i kylar och frysar i decennier. De finns också i stora mängder i värmepumpar. Utbyte mot HFC och HCFC med lägre ozonfaktor har varit ett första otillräckligt steg för miljöanpassning. Propan och ammoniak är möjliga och miljömässigt principiellt överlägsna alternativ. Fokusering från bl a Greenpeace på freoner i kylskåp har gjort miljöanpassning till både en nödvändighet och ett konkurrensmedel för företag som Elektrolux. Freoner från såväl kylmedium som skumplastisolering i skrotade kylskåp tas numera ut i centrala anläggningar för destruktion.

Struktur	Namn	Halveringstid i luft (dagar)	Användning
CHCl ₃	triklormetan (kloroform)	100	
CH ₂ Cl ₂	diklormetan (metylenklorid)	100	avfettning
CH ₃ Br	brommetan	100	biocid
CH ₃ CCl ₃	1,1,1-trikloreten	1000	avfettning
CH ₂ ClCH ₂ Cl	1,2-dikloreten (etylendiklorid)	100	PVC-framställning
CH ₂ = CHCl	kloreten (vinylklorid, VCM)	5	PVC-framställning
CHCl = CCl ₂	trikloreten (trikloretylen)	10	avfettning
CCl ₂ = CCl ₂	tetrakloreten (perkloretylen)	100	kemtvätt

Avveckling av klorkolväten

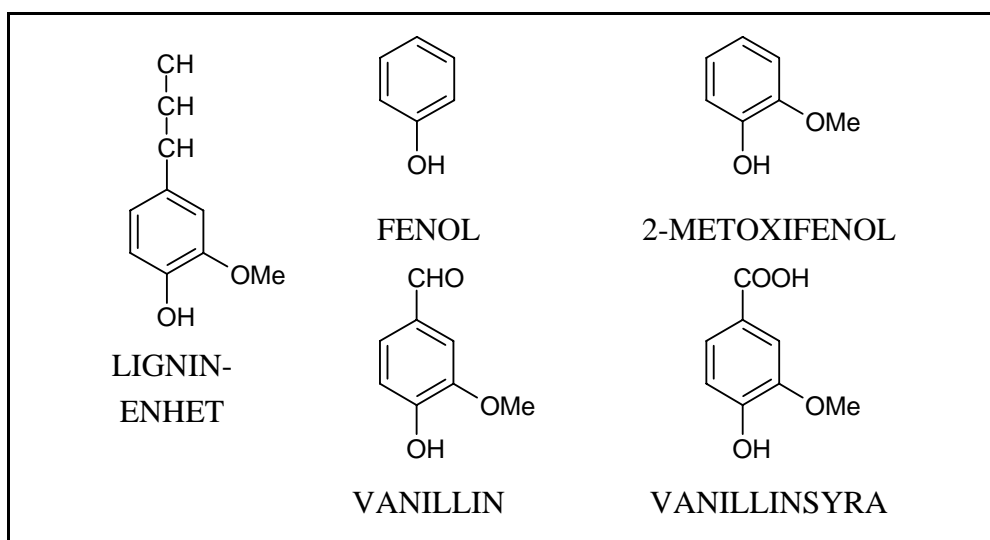
Påvisade genotoxiska hälsorisker är ett huvudskäl till stora insatser för att avveckla flyktiga klorkolväten. För 1,1,1-trikloreten har ozonskiktseffekten varit avgörande.

Lösningsmedel: Diklormetan, tetrakloreten och särskilt *trikloreten* har haft en omfattande teknisk användning som lösningsmedel. Tusentals ton har släppts ut till luft årligen i Sverige. Under 1990-talet genomfördes en omfattande *avveckling*, men vissa tidsbegränsade dispenser gavs. Användningen av tetrakloreten för kemtvätt är ett exempel. Metaboliter av kloralkener kan reagera alkylerande med åtföljande *cancerrisker*.

PVC: Dikloreten och kloreten (vinylklorid) är mellanprodukter vid framställning av PVC och hanteras alltså fortfarande i miljontals ton. Monomeren *vinylklorid* orsakar en speciell cancerform som ledde till starkt skärpta *arbetsmiljökrav*. Små rester av vinylklorid finns i PVC-produkter. Dikloreten med två alkyleringspositioner bedöms egentligen vara starkare cancerogen. Stora mängder *dikloreten* transporteras bl a med fartyg mellan PVC-industrier. Avveckling av dikloreten och vinylklorid är beroende av avveckling av PVC.

Bensintillsatser: De alkylerande och cancerogena ämnena *dikloreten* och *dibrometan* fanns av tekniska skäl tillsammans med alkylyly i bensen innan blytillsatsen avvecklades.

Vattenklorering: Triklormetan (CHCl₃) kallas *kloroform* och är ett flyktigt genotoxiskt ämne ungefär lika cancerogent som vinylklorid, trikloreten och tetrakloreten. Det bildas vid klorering av organiskt material i vatten och har uppmärksammats som en hälsofara i luft i simhallar och duschutrymmen. Problemet elimineras när vattenklorering avvecklas.



Klorfenoler från cellulosaindustrin

Det största enskilda industriella skandinaviska miljögiftsproblemet för vattenmiljöer har varit utsläpp av klororganiska ämnen bildade vid *blekning av pappersmassa* med klorgas (Cl_2) och i viss mån klordioxid.

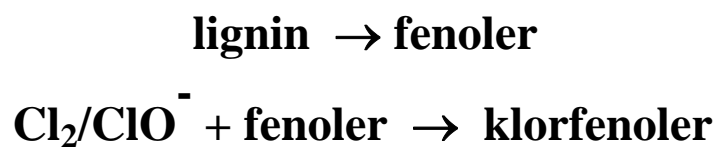
Lignin: Lignin är en komplex högmolekylär biopolymer uppbyggd av fenypropansenheter. I barrved är dessa till stor del 4-hydroxi-3-metoxisubstituerade. Figuren visar strukturen för några vanliga fenoler som frigörs främst vid massakokning.

Klorsubstitution: Blekning går i hög grad ut på att avlägsna ligninrester från pappersmassa. Vid klorblekning kopplas kloratomer till bensenringarna samtidigt som klorfenoler frigörs och går i lösning. Ökande antal kloratomer ökar oftast klorfenolernas miljöfarlighet.

Massablekning: Miljömotiverade krav på pappersprodukter framställda utan klorblekning fick ett snabbt genomslag omkring 1990. Pappersmassa som framställs utan klorgasblekning betecknas ECF (elementary chlorine free).

Klordioxid: Blekning med ClO_2 ger mindre klororganiska utsläpp, och klorfenoler med färre antal kloratomer. Kloreringen sker genom att ClO_2 vid blekning reduceras till klorid via Cl_2 . Pappersmassa från blekning utan varken Cl_2 eller ClO_2 betecknas TCF (total chlorine free).

AOX: Som mått på utsläpp av klororganiskt material används AOX (adsorberbart organiskt halogen). Typiska värden för klorblekning av pappersmassa är 0-1 kg per ton massa.



Vattenföroreningar

Toxicitet: Klorfenoler med en bensenring och flera kloratomer har visat sig ha särskilt hög toxicitet. Skador på fisk påvisades i vattnen utanför *blekeriutsläpp*. Strukturvariationen för blekningsfrigjorda fenoler med flera bensenringar är stor, men dessa upptas i mindre grad av organismer och anses mindre toxiska.

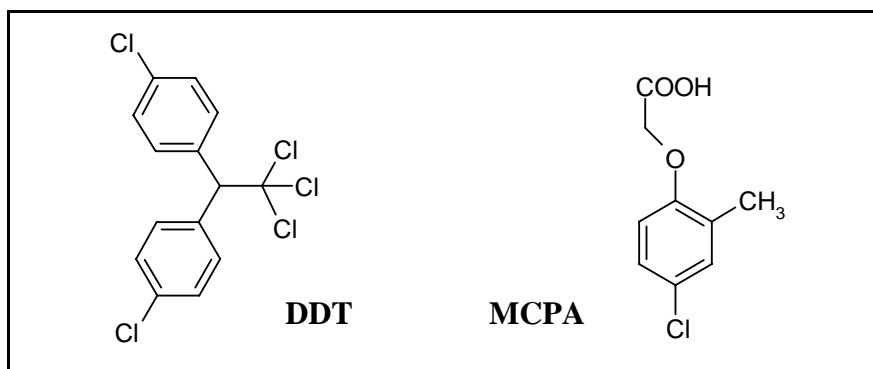
Sediment: Huvuddelen av det utlösta ligninmaterialet från blekning är högmolekylärt och hamnar i sediment. Ungefär hälften av massaindustrins samlade utsläpp av klororganiskt material bedöms ligga i sediment. Nedbrytning frigör successivt både lågmolekylära toxiska klorfenoler och dioxiner under decennier efter det att klorblekningen har upphört.

Dricksvatten: Vid många svenska vattenverk behandlas fortfarande dricksvattnet med klor. Lågklorerade illasmakande fenoliska föreningar från bl a humusämnen kan då bildas i vattenverk eller dricksvattenledningar. Alternativa desinfektionsmetoder baserade på t ex ozon introduceras alltmer.

Avloppsvatten: Rengöringsmedel innehållande klor (Cl_2) eller *hypoklorit* (ClO^-) kan ge bildning av klororganiska ämnen i avlopp. Hypoklorit är den alkaliska jämviktsformen av Cl_2 och övergår till Cl_2 då pH sjunker. I reningsverk ansamlas klorfenoler i slammet och försvårar dess hantering.

Kemprodukter: Miljömotiverade kampanjer har drivits för att få bort rengöringsmedel och andra kemprodukter som innehåller Cl_2/ClO^- . Uppmärksammat motstånd kom länge från representanter för det hypokloritbaserade rengöringsmedlet Klorin. En biocid som tidigare använts direkt som träsnyddsmiddel är pentaklorfenol.

Lakvatten: Toxiska effekter på fisk i vattnekosystem med utläckage från bl a reningsverk och tippar har uppmärksamats mycket men varit svåra att direkt koppla till specifikt avfall. Hormonimiterande ämnen och läkemedelsrester är nya misstänkta ämnesgrupper.



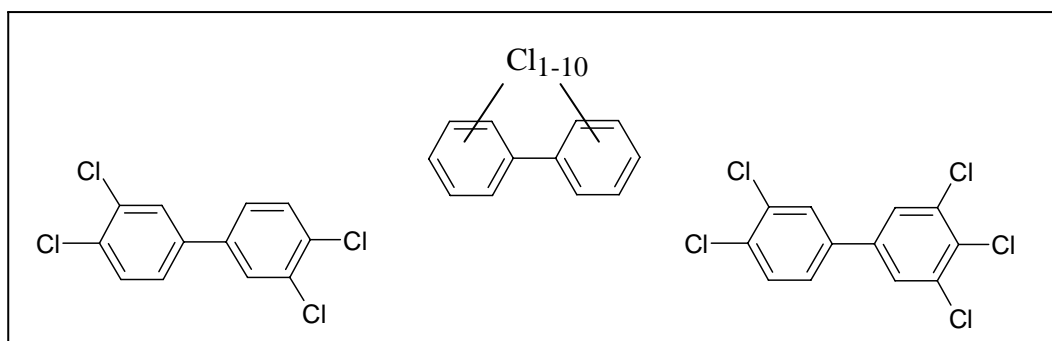
Klorbiocider

Högklorerade insekticider: Den klassiska insekticid som startade miljögiftsmedvetandet i USA på 1960-talet var *DDT* (diklordifenyltrikloretan). Minskningar av fågelpopulationer kopplades då till DDT. Senare har följt en uppsjö av andra högklorerade insekticider som fortfarande används i stora mängder, särskilt i utvecklingsländer. Dessa insekticider har som regel en ospecifik toxisk effekt. De slår hårdast mot insekter som har en stor upptagsyta i relation till sin biomassa.

Spridning och kontroll: De persistenta och lipofila insekticiderna anrikas i fettvävnad och *näringskedjor*. Till skillnad från DDT utgörs de flesta av kemiskt komplexa och mycket svåranalyserade blandningar av isomerer och andra likartade ämnen. Detta gäller t ex för *toxafen* som är en blandning av högklorerade monoterpener. Även lågflyktiga ämnen sprids långt med luft så att miljögifter som inte används i Sverige kan påvisas i våra ekosystem. Persistenta lipofila miljögifter kondenserar ut i kalla polarområden och drabbar livet där.

Fenoxisyror: De *herbicider* som brukar kallas fenoxisyror orsakade heta miljökonflikter under 1970- och 1980-talen. Ovan visas strukturen för MCPA (*2-metyl-4-klorfenoxiättiksyra*) som sannolikt är den syntetiska biocid som använts i störst mängd i Sverige. Fenoxisyrorna slår hårt mot tvåhjärtbladiga örter, medan enhjärtbladiga gräs som sädeslagen klarar sig.

Spridning och skadeeffekter: Fenoxisyroras struktur gör dem relativt hydrofila och de sprids inom en växt efter upptaget. De har också visat sig spridas ut i olika vattenmiljöer. Fenoxisyran 2,4,5-T (*2,4,5-triklorfenoxiättiksyra*) användes under 1970-talet mycket för lövslybekämpning både i svenska barrskogsplanteringar och under krigföringen i Vietnam. Efterhand rapporterades fosterskador och ökad cancerfrekvens som kopplades främst till dioxinförekomst i just 2,4,5-T. Efter flera miljöskandaler vid tillverkning och användning avvecklades successivt fenoxisyror.



Polyklorbifenyl (PCB)

Polyklorbifenyl är en klassisk grupp av miljögifter som trots användningsförbud finns i alla levande organismer inklusive människan (något milligram per kg kroppsfett för svenskar).

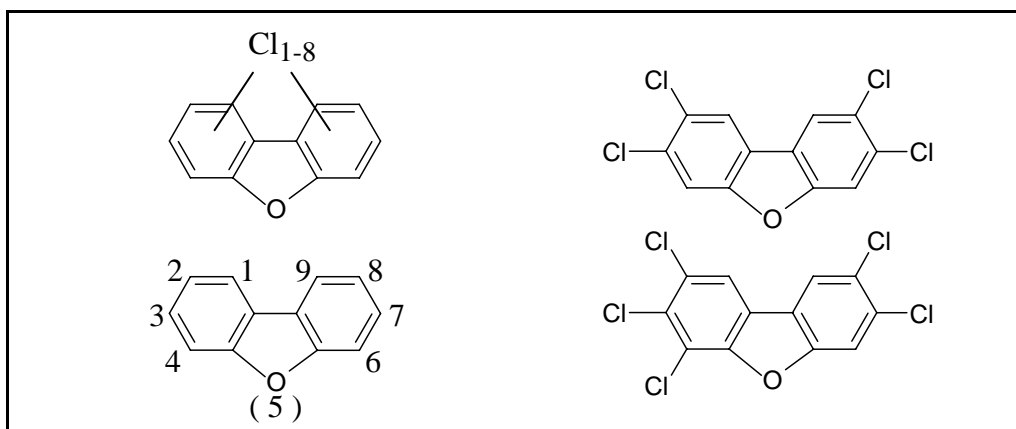
Kemisk struktur: Hundratals enskilda ämnen med olika antal och position för kloratomerna och varierande egenskaper och miljöfarlighet gör ämnesgruppen svårstuderad.

Teknisk användning: Högklorerade PCB har hög termisk stabilitet, är svårbrännbara och tekniskt bra som medium i *kondensatorer* och *transformatorer*. I Sverige har PCB använts för kanske 100 000 kondensatorer. Som tillsats har PCB förekommit särskilt ofta i *hydraulolja*, *båtbottenfärger* och *kabelplast*. En tidigare omfattande användning av PCB i fogmassor vid husbyggnad ger nu mycket svåra miljöförorenings- och saneringsproblem.

Spridning i ekosystem: På grund av utpräglat lipofila egenskaper upptas PCB effektivt av organismer. Persistensen ökar med kloreringsgraden och särskilt PCB med 4-10 kloratomer anrikas effektivt i såväl landekosystemens som vattenekosystemens näringskedjor.

Skadeeffekter: *Östersjöns sälar* har länge drabbats hårt av PCB-förgiftning. Hormonbalans, fortplantningsmekanismer och *fertilitet* påverkas av PCB för däggdjur. Föroreningshalterna är högre i Östersjön än i Nordsjön, och som toppkonsumenter av fet fisk som strömming är sälarna särskilt utsatta. Östersjöfisk ifrågasätts också som människoföda.

Plana PCB: Plana PCB saknar kloratomer i de fyra positionerna närmast bindningen mellan bensenringarna. Toxiciteten för plana PCB med 4-6 kloratomer har uppvärderats och anses nu jämförbar med den för de högtoxiska dioxinerna. En viktig skillnad är att PCB har spridits med olika produkter medan dioxiner har bildats som föroreningar.

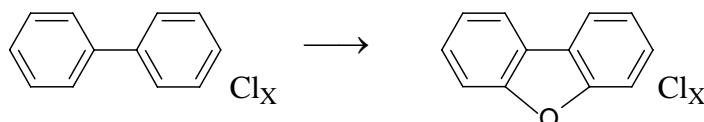


Polyklordibensofuraner (PCDF)

Den högtoxiska ämnesgruppen PCDF med mer än 100 enskilda ämnen är nära besläktad med och skiljs ofta inte från motsvarande egentliga *dioxiner* (PCDD). Viktiga skillnader finns dock inte bara i grundstruktur utan också i uppkomst och förekomst.

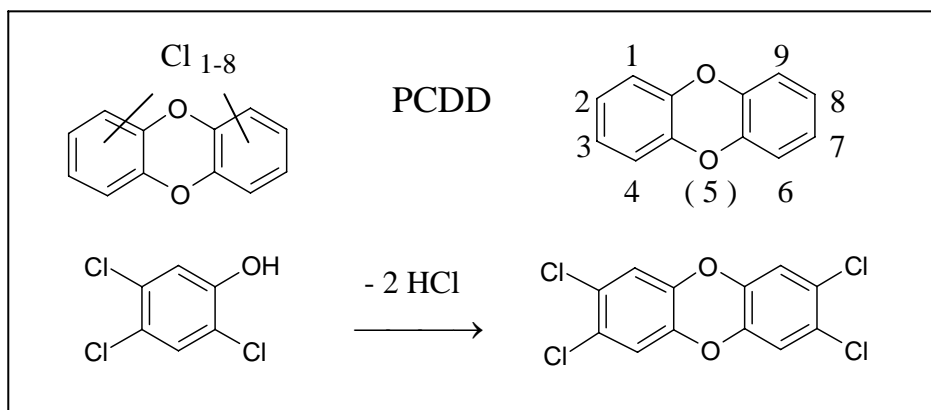
Värstingar: Figurens 2,3,7,8-tetraklordibensofuran är tillsammans med ett par PCDF med fem kloratomer de mest toxiska. Alla dessa har kloratomer i positionerna 2,3,7 och 8. Andra PCDF med färre, fler eller annorlunda placerade kloratomer har varierande lägre toxicitet.

Bildning från PCB: Vid överhettning av PCB i t ex kondensatorer och transformatorer bildas PCDF som förorening genom oxidation med syre. Bränder på ställen där PCB finns, såsom i elektrisk utrustning, kan ge mycket allvarlig bildning och spridning av PCDF.



PCB-Haltiga oljor: Restoljor är ofta förorenade med PCB och skall som miljöfarligt avfall då gå till högeffektiv avfallsförbränning. Oseriös hantering kan leda till att restoljor säljs till annan förbränning vilket medför bildning av PCDF och spridning av miljögiften via luft.

Ospecifik bildning: Miljö- och hälsofarliga PCDF kan bildas vid ofullständig *förbränning av klorinnehållande material*. Bland många utsläppskällor kan nämnas avfallsförbränning, soptippsbränder, byggnadsbränder, eldning i villapannor och bränder då PVC-plast och klor i andra former finns med i det som brinner.



Polyklordibensodioxiner (PCDD)

Ett sjuttioal olika PCDD tillsammans med ännu fler PCDF brukar gemensamt betecknas dioxiner. Det mest kända enskilda ämnet är *2,3,7,8-tetraklordibensodioxin* (TCDD).

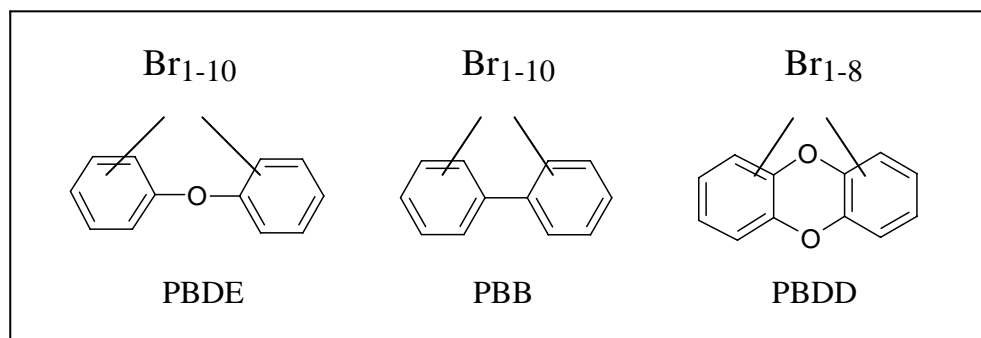
Spridning: Dioxinerna är lipofila och sprids i såväl terrestra som akvatiska näringskedjor. En stor del av människans intag kommer via fet fisk och feta mejeriprodukter. Halterna i fet *Östersjöfisk* är fortfarande så höga att fisken inte klarar de nya europeiska gränsvärdena för livsmedel. Spädbarns exposition via *bröstmjolk* är kritisk. I människan återfinns främst ett tiotal av de högttoxiska dioxinerna medan de övriga bryts ned.

Halter och doser: För människan kritiska doser motsvarar endast några ng (10^{-9} g) per kilo kroppsvikt av de mest toxiska dioxinerna. Mängder och halter av dioxiner (PCDF, PCDD och ibland plana PCB) anges vanligen omräknade till *TCDD-ekvivalenter*. Varje enskilt ämne viktas då i förhållande till sin dioxineffekt, varvid endast 10-20 av de mest toxiska enskilda ämnena med 4-5 kloratomer, varav fyra i ytterpositioner, får egentlig betydelse.

Effekter: Dioxinerna kopplas till hormonella effekter, fosterskador, cancer och onormal enzymbildning. De är dödliga i mycket låga doser för vissa djur.

Strukturspecifik bildning: Särskilt ökad är den ovan schematiskt illustrerade bildningen av den supertoxiska dioxinen TCDD från 2,4,5-triklorfenol. Flera miljöskandaler är kopplade till utsläpp av TCDD vid framställning av fenoxisyran 2,4,5-T (Seveso, Teckomatorp) och till spridning av TCDD som förorening i 2,4,5-T.

Utsläpp från klorblekning: Från massaindustrins klorblekning frigörs klorfenoler som släpps ut tillsammans med från klorfenolerna bildade dioxiner. Minskad kloranvändning minskar effektivt bildningen av de högt klorsubstituerade extremitoxiska dioxinerna.



Bromföreningar och flamskyddsmedel

Bromorganiska ämnen har liknande och ibland värre miljögiftsegenskaper än motsvarande klororganiska ämnen. Högt bromsubstituerade föreningar har använts i stor omfattning som flamskyddsmedel.

Polybrombifenyl (PBB): Bromföreningarna uppmärksammades som miljögifter genom en olycka i USA där flamskyddsmedlet PBB av misstag kom in i djurfoder. Effekterna på djur och människor visade sig likna dem från klormotsvarigheten PCB men var ännu värre.

Polybromdifenyletrar (PBDE): Denna grupp av ämnen har använts i stor omfattning som flamskyddsmedel i kretskort och i konstruktionsplast (ofta ca 10 %) för datorer, telefoner, TV-apparater och annan hemelektronik och särskilt kontorselektronik. Omfattande spridning har påvisats i såväl vattensystem (sill, säl, sillgrissla, sediment) som landekosystem (älg, ren). Höga och ökande halter i *bröstmjök* har medfört särskilt starka *avvecklingskrav*. Dessa gällde först särskilt toxiska PBDE med 4-5 kolatomer, men senare även fullt ut substituerad deka-PBDE som sprids på liknande sätt.

Andra flamskyddsmedel: Många andra högbromerade och högklorerade flamskyddsmedel har använts och används. Ansvarsfulla tillverkare övergår till andra alternativ, men de finns fortfarande i många produkter från mindre nogräknade företag.

Textilier: Inredningstextilier är ett stort användningsområde för riskabla flamskyddsmedel som kan komma i direktkontakt med människor. Vissa allvädersplagg har ytbehandlats med högfluorerade persistenta ämnen som spridits i miljö och organismer ungefär som PBDE.

Dioxiner: Analogt med bildning av PCDF från PCB vid bränder, finns risk för bildning från PBB och PBDE av de extremtoxiska ämnesgrupperna polybromdibensofuraner (PBDF) och polybromdibensodioxiner (PBDD).