

biologitema

ØKOTOXIKOLOGI

Om PCB, bromerede flammehæmmere og klorerede opløsningsmidler

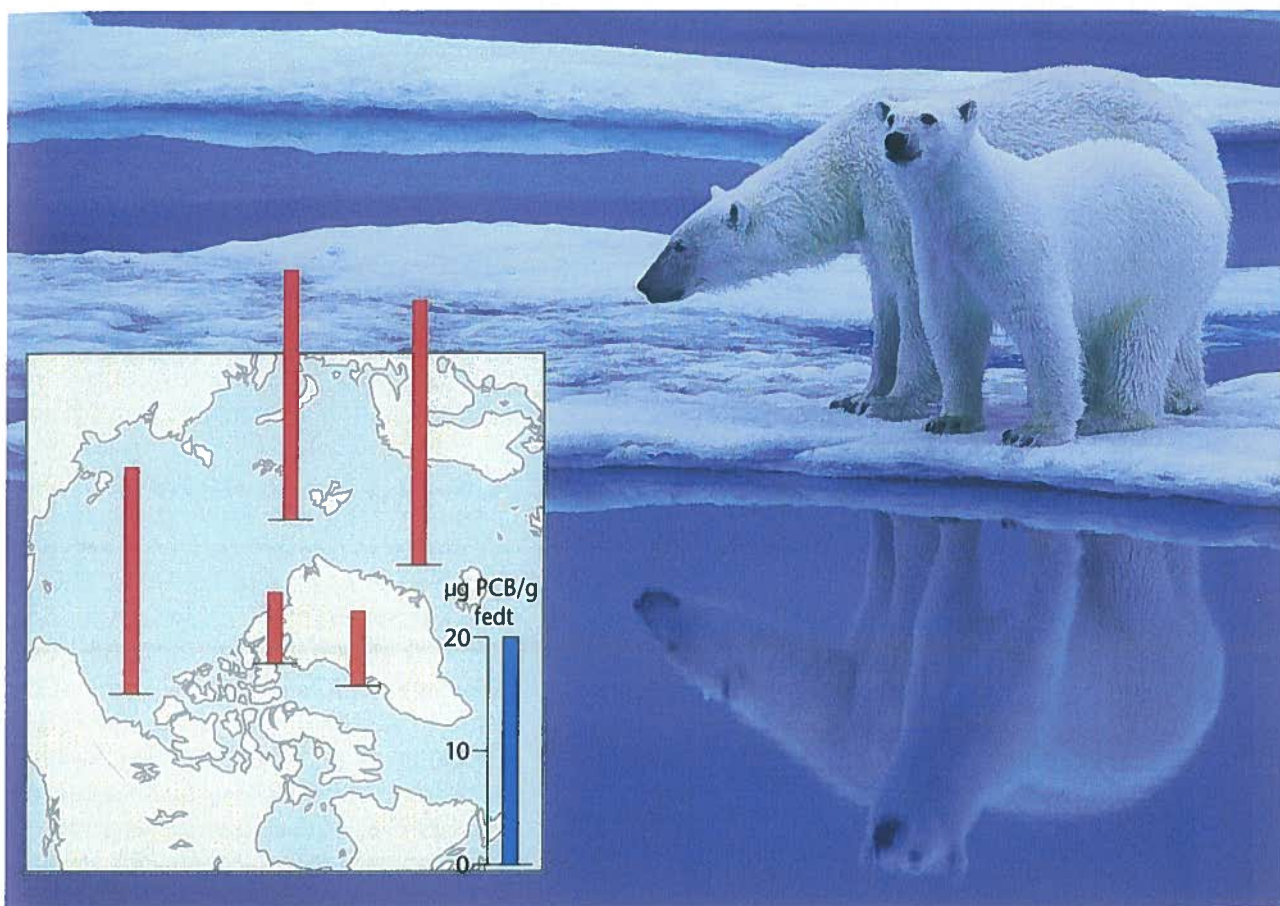
PCB s. ~~27~~ 27 - 39



Carsten Bagge Jensen

nucleus

PCB ENDER I ISBJØRNE OG MODERMÆLK



Figur 29. PCB-fund i fedtvævet fra isbjørne i det arktiske område. Et mikrogram (μg , udtales my-gram) er en milliontedel gram, dvs. 10^{-6} gram.

I bl.a. Østgrønland og på Svalbard har forskere målt rekord høje niveauer af miljøgiften PCB i fedtvævet på isbjørne, se figur 29, og PCB er også målt i høje koncentrationer i blod og modermælk hos mennesker i det arktiske område.

En undersøgelse af 99 isbjørne fra Østgrønland som er publiceret i 2006, viser at der er en sammenhæng mellem den målte kon-

centration af PCB og størrelsen af isbjørnenes kønsorganer. Man har fundet den samme sammenhæng mellem bromerede flammehæmmer (PBDE) og pesticiderne lindan og klordan og så bjørnenes kønsorganer. Resultaterne af den østgrønlandske undersøgelse viser at de mindre kønsorganer på sigt kan mindske isbjørnenes frugtbarhed og dermed udgøre en risiko for den østgrønlandske bestand af isbjørne.

Dette sker både hvis mindre kønsorganer også resulterer i at mængden og kvaliteten af sædeceller og æg falder hos isbjørnene, og hvis størrelsen af hunbjørnens livmoder og hanbjørnens penis falder yderligere.

PCB-forbindelser er kemisk set meget stabile stoffer der vanskeligt brænder. Disse egenskaber er baggrunden for PCB's anvendelse som isolator i kondensatorer og transformatorer. Anvendelsen af PCB har også haft talrige andre formål, bl.a. i maling, lim, blæk, skosvælte, tryksvælte, kølevæsker, skæreoiler og plast.

Både klor som indgår i en række kemiske forbindelser, og brom som indgår i de bromerede flammehæmmere, tilhører gruppen af halogener, se [faktaboksen 'Halogener'](#) nedenfor.

Hvordan kan PCB som industrilandene er holdt op med at bruge for en årrække siden, gå hen og blive et miljø- og sundhedsproblem i det arktiske område hvor der aldrig har været produceret PCB?

FAKTABOKS

Halogener

Halogen betyder saltdanner. Halogener er betegnelsen for fem grundstoffer: Fluor (F), klor (Cl), brom (Br), iod (I) og astat (As). De er placeret i gruppe 17 i periodesystemet. De første fire halogener er elektronegative, de danner nemt negative ioner, fx Cl⁻, og er stærkt reaktionsvillige. Halogenerne reagerer let med mange stoffer, eksempelvis med metallerne, og danner salte fx NaCl – heraf navnet. Naturligt forekommende stoffer med halogener er forholdsvis sjældne, men de der findes, har stor biologisk effekt.



Figur 30. Gamle kondensatorer fra før 1988 kan indeholde PCB. Miljøstyrelsen har udgivet en fortegnelse over de miljøfarlige typer.

PCB – en blandet stofgruppe

PCB er forkortelsen for en gruppe af nært beslægtede organiske stoffer, som hedder polyklorerede bifenyl (PolyChlorerede Bifenyl). Se [faktaboksen 'Polyklorerede bifenyl'](#), side 29.

PCB har været produceret i de industrialiserede lande siden 1929 og blev først forbudt i 1977 i USA. I Danmark har det været forbudt at producere og sælge PCB siden 1986, og siden 1994 har der også været forbud mod produkter hvori stoffet indgår.

Industrikemikaliet PCB nedbrydes langsomt, ophobes i de øverste led i fødekæderne og spredes over store afstande i naturen. Disse kendetegn har PCB til fælles med en række andre problematiske kemikalier som har været anvendt i store mængder i industri og landbrug efter 2. verdenskrig. Stofferne samles ofte under den engelske betegnelse POP som står for Persistent Organic Pollutant. Som eksempler på andre POP'er ud over PCB kan nævnes insekt-sprøjtemidlerne DDT, dieldrin og lindan samt bromerede flammehæmmere, se side 41.

PCB's spredning i naturen

Af de ca. 1,5 millioner tons PCB der totalt skønnes at være fremstillet på verdensplan, antages det at ca. 1/3 er frigivet til naturen, mens 2/3 stadig er i brug eller oplagret på land, bl.a. i affaldsdepoter. Kun ca. 40.000 tons eller 3 % af den samlede PCB-produktion antages at være nedbrudt eller forbrændt.

PCB slipper ud i naturen ved mange forskellige processer, fx affaldsforbrænding, afslidning af maling og udslip fra såkaldte lukkede produktionssystemer. Efter udslip spredes PCB via atmosfæren til hele jordkloden. Selvom produktionen af PCB er ophørt, kan der stadig måles høje koncentrationer af PCB i fedtholdige væv fra fisk, fugle og pattedyr mange steder på jordkloden.

PCB er yderst tungt opløseligt i vand og meget let opløseligt i fedt. Det er forklaringen på at PCB især findes i organismers fedtholdige væv, se også faktaboksen om klorerede opløsningsmidler side 56.

Når et stof ophobes i en organisme til en koncentration der er højere end i det omgivende miljø (vand eller jord), siger man at der er sket en *biokoncentrering* eller *bioakkumulering*. Der skelnes imellem begreberne afhængigt af optagelsesvejene.

Hvis kemikaliet optages i en fisk gennem dennes overflade eller gæller, bruges betegnelsen biokoncentration. Hvis kemikaliet er optaget i en organisme i en kombination af overflade, gæller og føde bruges betegnelsen bioakkumulering.

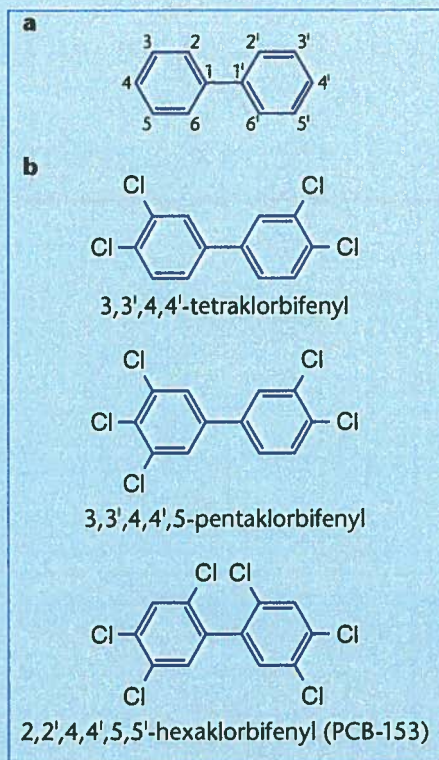
Hvis koncentrationen af stoffet stiger for hvert led i fødekæden, siger man at stoffet biomagnificeres. Dette er tilfældet for PCB og de andre POP'er.

Som det fremgår af figur 33 og 34 (side 30), foregår der en *biomagnificering* af PCB i de arktiske fødekæder, det gælder både i havet og på landjorden. Når stoffer biomagnificeres, kommer de højt op i

FAKTABOKS

Polyklorerede bifenyl

Kemisk set er PCB en blanding af forbindelser bestående af to fenylgrupper med et antal kloratomer i forskellige positioner, se figur 32 a. Et PCB-molekyle kan indeholde fra 2 til 10 kloratomer på bifenylkernen. Kommercielle PCB-produkter består teoretisk af 209 forskellige kemiske forbindelser. Lidt over 100 af PCB-forbindelserne kan genfindes i naturen. Se nogle af de almindeligste i figur 32 b.



Figur 32. PCB's grundstruktur. a. Bifenylkernens nummerering. b. Eksempler på polyklorerede bifenyl.

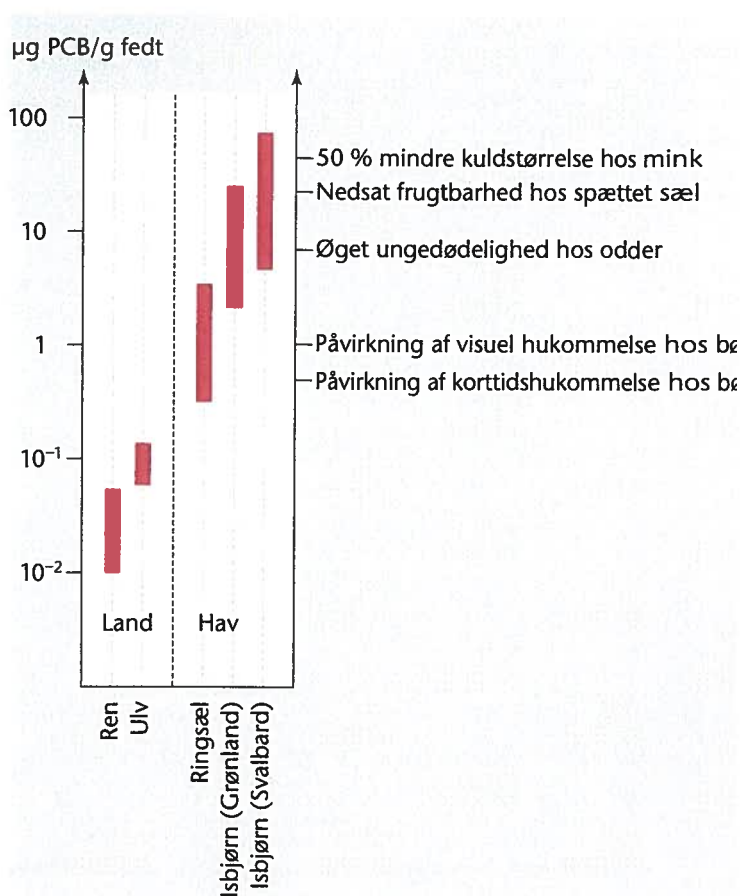
Hvis man ser nærmere på koncentrationerne af PCB i henholdsvis isbjørne og ulve på figur 35, ser man at isbjørnene har mere end 100 gange så høj koncentration af PCB i deres fedtvæv som ulvene, selvom begge dyr er sidste led i deres fødekæder. Dette kan der være mange forklaringer på. En væsentlig forklaring er at isbjørnene meget ensidigt foretrækker at spise sæler og især det fedtholdige spæk fra dem. De store mængder sælspek som isbjørnene indtager i sommerhalvåret, medfører at de i løbet af sommeren opbygger et tykt fedtlag som de senere tærer på i vinterhalvåret hvor de går i hi.

Isbjørnefostre og isbjørneunger er særligt sårbare fordi den drægtige isbjørn afgiver store mængder organiske miljøgifte i vinterhalvåret hvor hun taber sig. Når miljøgiftene, herunder PCB, frigøres fra fedtvævet til blodet, vil de via moderkagen og navlestrengen føres over i fostrene. Når isbjørneungerne er født, udskiller isbjørnehunnen yderligere sine giftstoffer ved at die sine unger som i de første mange måneder ikke får anden føde end modermælk.

Det er endnu ikke muligt at sige med sikkerhed om forureningen med PCB og de andre POP'er er skyld i de kønsforstyrrelser som er iagttaget hos nogle isbjørne i det arktiske område. De koncentrationer der er fundet i isbjørnenes blod og fedtvæv, er sammenlignelige med koncentrationer som er mistænkt for at have forårsaget nedsat frugtbarhed hos mink, spættet sæl og odder, se figur 35.

Der er påvist både østrogene og antiøstrogene effekter af forskellige PCB-forbindelser.

Læs om østrogen og antiøstrogen effekt i [faktaboksen 'Østrogen og antiøstrogen effekt'](#), side 32.



Figur 35. Koncentrationen af PCB i fedtvæv fra arktiske land- og havpattedyr. Til højre ses de PCB-niveauer som påviseligt skader andre dyr og børn.

Den arktiske befolkning og PCB

Forureningen med PCB i fisk, sæler, hvaler og isbjørne er en alvorlig sag i det arktiske område idet den traditionelle kost består af fisk, sæl- og hvalkød, i Østgrønland består den også af isbjørnekød. I figur 38, side 33, ses resultatet af en undersøgelse af PCB-indholdet i blodet hos kvinder i Canada, Grønland, Island, Norge, Sverige og Rusland. Undersøgelsen er fra 2005. De største koncentrationer fandt man hos kvinderne i det arktiske område af Canada og i Grønland. I undersøgelsen peges på

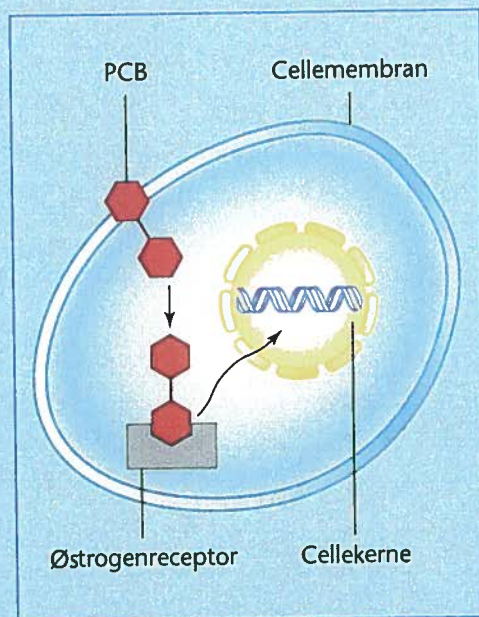
FAKTABOKS

Østrogen og antiøstrogen effekt

Der er påvist både østrogene og antiøstrogene effekter af forskellige PCB-forbindelser. PCB-forbindelser med få kloratomer virker østrogene, mens PCB-forbindelser med mange kloratomer (8-10) fortrinsvis er antiøstrogene og meget lidt nedbrydelige.

Undersøgelser har vist at PCB-forbindelser hvor kun den ene bifenyling indeholder klor, nedbrydes lettere end PCB-forbindelser som har kloratomer i begge ringe. Endvidere er det sådan at jo færre nabo-carbonatomer der er klorerede, jo lettere foregår nedbrydningen. Endelig kan kloratomernes antal og placering på bifenylingene have betydning for nedbrydningen.

Den østrogene virkning skyldes at en række omsætningsprodukter af PCB kan binde sig til celler med østrogenreceptorer, se figur 36.



Figur 36. PCB binder sig til østrogenreceptorerne i cellerne. PCB-receptor-komplekset binder sig herefter til gener i DNA i cellekernen som normalt påvirkes af østrogen. Herved starter transkription og proteinsyntese.

Normalt er temperaturen bestemmende for kønsudviklingen i skildpaddeæg idet skildpaddeæg udvikler sig til hanner hvis de udruges ved temperaturer over 26 °C, mens lavere temperaturer sætter gang i den hunlige kønsudvikling. Men i et forsøg hvor man indsmurte skildpaddeæg med PCB-forbindelser med få kloratomer, blev alle skildpadderne til hunner selvom temperaturen var over 26 °C.

Den antiøstrogene virkning skyldes til dels at PCB kan bevirke at leveren øger produktionen af nogle enzymer, der nedbryder østrogen i kroppen.

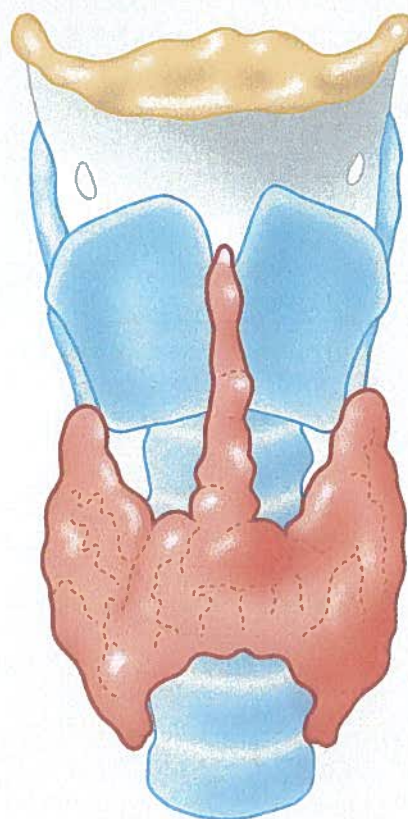
Østrogene og antiøstrogene stoffer er nærmere forklaret i afsnittet om hormonforstyrrende stoffer side 7-8.



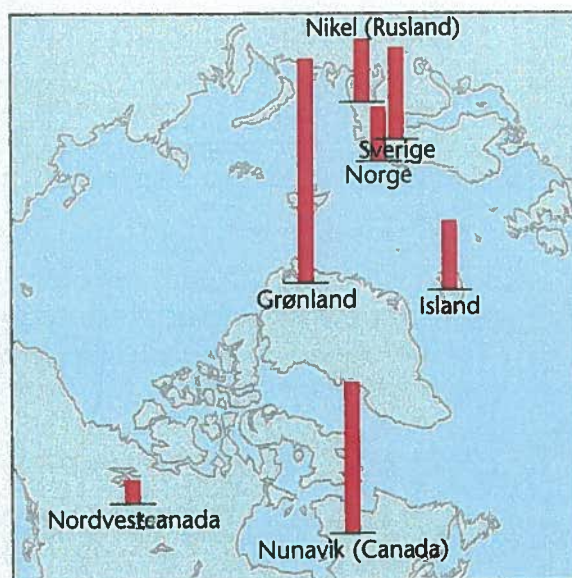
Figur 37. En landskildpadde er i færd med at lægge æg.

at de høje PCB-niveauer på 10-15 µg PCB pr. liter blod i disse områder sandsynligvis skyldes kvindernes kost som består af havpattedyr, fedtholdige fisk og havfugleæg. Undersøgelser har vist at der kan opstå adfærdssændringer (fx vanskeligheder med koncentration og indlæring) hos børn af mødre med en blodkoncentration på 10 µg pr. liter blodplasma, se også figur 35, side 31. Hvis kvinder med en høj PCB-belastning i blodet også ammer deres børn, vil de videregive PCB til børnene med modermælken. Dette skyldes at PCB-indholdet fra kvinderne hovedsageligt udskilles i mælken.

PCB's påvirkning af børnenes mentale udvikling kan bl.a. forklare ved PCB's påvirkning af hormonet thyroxin. Dette hormon produceres i skjoldbruskkirtlen, se figur 39, og har vigtige funktioner i forbindelse med kroppens vækst og hjernens udvikling. Som for andre hormoner gælder det at størstedelen af blodets indhold af thyroxin er bundet til proteiner som



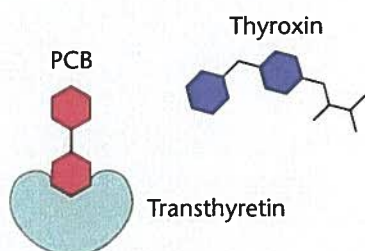
Figur 39. Skjoldbruskkirtlen sidder foran på halsen. Den producerer stofskiftehormonet thyroxin.



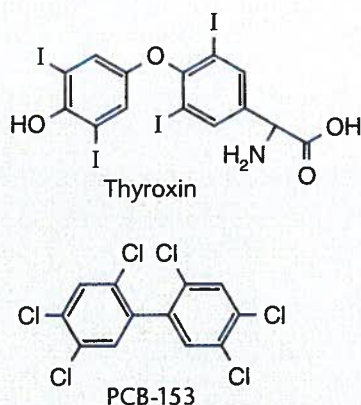
Region	µg total PCB/ L blodplasma
Nordvestcanada	1,6
Nunavik (Canada)	10,0
Grønland	14,8
Island	4,6
Norge	3,6
Sverige	6,1
Nikel (Rusland)	4,2

Figur 38. Total-PCB-indholdet i kvinders blod i arktiske områder sammenlignet med ikke-arktiske områder.

transporterer hormonet rundt med blodet. PCB er imidlertid i stand til at binde sig til det vigtigste af disse transportproteiner, transthyretin, og forhindrer derved thyroxin i at binde sig, se figur 40. Konsekvensen er at blodet får en nedsat evne til at transportere thyroxin fra skjoldbrusk-kirtlen hvor det dannes, og rundt i kroppen. Fald i den mængde thyroxin der når ud til kroppens celler, giver forstyrrelser i vækst og mental udvikling. Figur 41 viser ligheden mellem PCB og thyroxin.



Figur 40. PCB ligner thyroxin så meget at det kan bindes til det transportprotein, transthyretin, som normalt transporterer thyroxin.



Figur 41. Den kemiske lighed mellem thyroxin og et PCB-molekyle.

PCB og frugtbarhed

Man har belyst effekten af østrogenlignende stoffer på vores evne til at få børn i en stor undersøgelse. Undersøgelsen som blev gennemført i 2002-2005, omfattede 2400 gravide par fra Grønland, Sverige, Polen og Ukraine. I undersøgelsen målte man forholdet mellem PCB-indholdet i de 2400 pars blod og centrale 'fertilitetsindikatorer' som andel af bevægelige sædceller og sandsynlighed for at opnå graviditet. (Fertilitet betyder frugtbarhed).

Undersøgelsen viste at PCB-niveauet generelt er højt hos grønlænderne, og at der er stor variation inden for målingerne af PCB både i mænd og kvinder, se figur 42. Mængden af PCB i blodet er i høj grad bestemt af hvor grønlænderne bor. I Nordøstgrønland og Østgrønland hvor kosten er domineret af traditionel eskimokost (sæl, hval og isbjørn), lå niveauerne af PCB i blodet højt. Også svenske mænd og kvinder lå højt hvilket kan skyldes at alle mændene var fiskere. PCB-indholdet er generelt højere i havdyr end i landdyr.

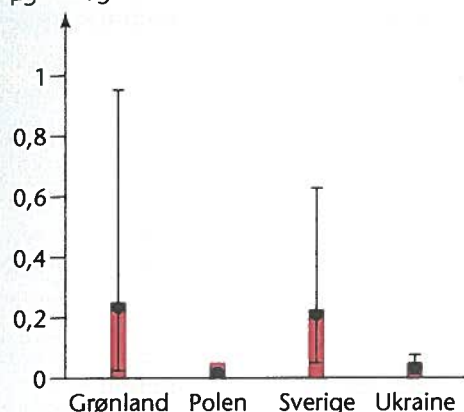
Det er i øvrigt værd at bemærke at niveauet hos de grønlandske og svenske kvinder kun er lidt over halvt så højt som hos mændene. Det skyldes sandsynligvis at kvinder udskiller PCB med brystmælken når de ammer.

Derudover viste undersøgelsen et fald i sædcellernes bevægelighed ved et højere PCB-niveau i mændenes blod i alle de fire undersøgte lande, se figur 43. De mænd der havde store mængder PCB i blodet, havde ca. 10% lavere sædcellebevægelighed. Derimod viste undersøgelsen ikke at der var en relation mellem PCB-niveauet og antal sædceller pr. mL sæd.

Undersøgelsens resultater viser endvidere at der hos de grønlandske kvinder var en

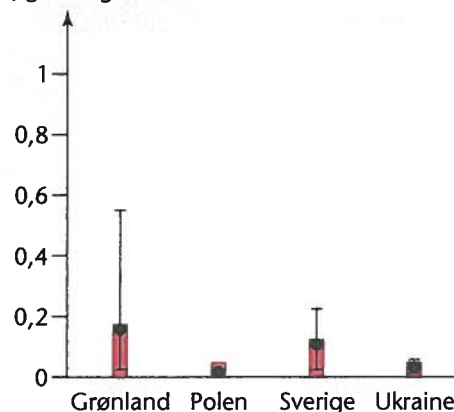
PCB i mænd

$\mu\text{g PCB/g fedt i blod}$



PCB i kvinder

$\mu\text{g PCB/g fedt i blod}$

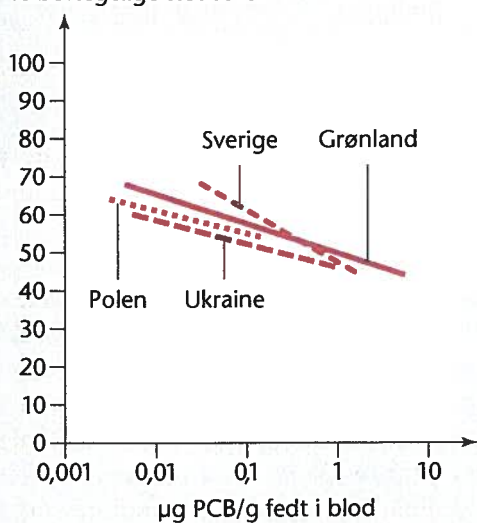


Figur 42. PCB målt i blodet. De tynde streger viser variationen.

relation mellem sandsynligheden for at blive gravid og kvindernes PCB-indhold i blodet. Som det ses af figur 44 falder sandsynligheden for at blive gravid, jo højere PCB niveauet er. De grønlandske

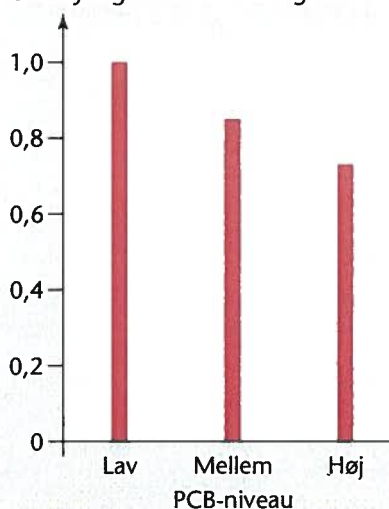
kvinder med det højeste PCB-niveau havde næsten 30% mindre chance for at blive gravide end dem med det laveste PCB-niveau. Forskerne der står bag undersøgelsen, fremhæver dog at når de grøn-

% bevægelige sædceller



Figur 43. Sammenhængen mellem PCB-niveau og andelen af bevægelige sædceller hos mænd i de fire lande i undersøgelsen.

Sandsynlighed for at blive gravid



Figur 44. Sammenhængen mellem sandsynligheden for at blive gravid og PCB-indholdet i blodet.

landske kvinders højere alder blev taget i betragtning, var forskellen ikke længere så markant. Hos kvinderne i de andre lande så forskerne kun svage sammenhænge mellem indholdet i blodet og sandsynligheden for at blive gravid. Forskellen mellem de grønlandske kvinder og kvinderne fra de tre øvrige lande kan bl.a. skyldes at de grønlandske kvinder havde ophobet den største mængde PCB i blodet, og at der er en relation mellem kvindernes alder og mængden af ophobet PCB.

Forskerne som har gennemført undersøgelserne, konkluderer at skønt PCB kan påvirke de mandlige kønsorganer, er antallet af sædceller og evnen til at gøre partneren gravid ikke markant påvirket i undersøgelsen. Forskerne har ikke entydigt kunnet fastslå at de konstaterede sammenhænge mellem PCB-indhold i blod og nedsat fertilitet skyldes hormonforstyrrende virkninger. Imidlertid vil forskerne ud fra undersøgelsens resultater heller ikke udelukke at hormonforstyrrende påvirkning har haft betydning. De fremhæver i denne forbindelse at undersøgelsen kun omfatter voksne individer, og at forplantningsevnen sandsynligvis bliver stærkere påvirket af et højt niveau af hormonforstyrrende stoffer i fostertilstanden end hos voksne individer, se side 14. Det er imidlertid vanskeligt at undersøge PCB-niveauet hos fostre og endnu vanskeligere at påvise entydige effekter på frugtbarheden mange år senere.

Forskernes vanskeligheder med at drage entydige konklusioner viser nogle af de metodiske problemer som forskningen i hormonforstyrrelser i dag står med. Dette forstærkes af at der er meget der tyder på at det ikke er det enkelte stof eller mængden man bliver udsat for, der har betydning, men snarere den samlede påvirkning af stoffer der medfører ubalance i hormonsystemet. Dette bevirker at udsættelse for flere hormonforstyrrende stoffer samtidig kan bidrage til ubalance.

Det arktiske dilemma

Selvom PCB-indholdet er foruroligende højt i de arktiske befolkningers blod og i de ammende kvinders modermælk, anbefaler sundhedsmyndighederne stadig kvinderne i det arktiske område at amme deres børn. Modermælken indeholder den rette næring for barnet, styrker barnets immunforsvar, har den rette temperatur og giver ingen problemer med fremskaffelse af rent vand og modermælkserstatning. Og amning knytter mor og barn tættere sammen.



Figur 45. Når en mor ammer sit barn, bliver fedtopløselige stoffer som PCB overført til barnet.

Sundhedsmyndighederne står også over for et dilemma når det gælder den arktiske befolknings indtagelse af den traditionelle kost af fisk, sæl- og hvalkød, samt i nogle områder isbjørnekød. Ud over indholdet af miljøgifte er den traditionelle kost meget næringsrig, og den er en vigtig del af den arktiske kultur. Den er meget sundere end den fastfood som let kan gå

hen og blive alternativet hvis sundhedsmyndighederne anbefalede den arktiske befolkning totalt at skifte kostvaner. Man anbefaler dog børn og unge kvinder i den fødedygtige alder at spise flere magre fisk og mindre fedt sæl- og hvalkød. Når det gælder sælkød og isbjørnekød, bør man især afholde sig fra gamle dyr der har opbygget gift gennem mange år.

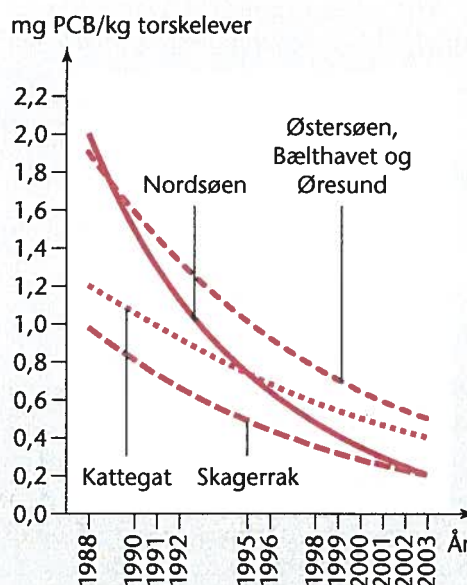
Den danske sundhedsstyrelse har fastsat det tolerable daglige indtag, TDI, for PCB til 0,1 µg pr. kg legemsvægt pr. dag. Dvs. at vi maksimalt (afhængig af vægt) bør indtage 6-9 µg pr. dag. I Danmark er PCB-indholdet i kosten så lavt at Sundhedsstyrelsen ikke har fundet anledning til at give specifikke kostråd til kvinder og piger i den fødedygtige alder. Da fede fisk indeholder en del PCB, påpeger Sundhedsstyrelsen at den danske fødevarestyrelses sædvanlige kostråd skal følges, dvs. alle danskere bør indtage 1-2 fiskemåltider (200-300 gram) ugentligt, men veksle mellem de fede fiskesorter (fx makrel og laks) og magre fiskesorter (fx fladfisk og torsk). Fødevarestyrelsen vurderer at fisk generelt bidrager med 4% af TDI. Læs mere om grænseværdier og TDI side 73 og 74.

Når en kvinde først er gravid, kan hun kun i begrænset omfang påvirke PCB-belastningen af fosteret og senere PCB-indholdet i modermælken ved at ændre kostvaner. Den største mængde PCB i hende skyldes ophobningen af disse stoffer siden hun blev født. Den mest effektive metode til at nedbringe PCB-belastningen af den arktiske befolkning, er at nedbringe udledningen af PCB til miljøet i de lande hvor PCB tidligere har været produceret og brugt. Dette kræver internationale aftaler for udledningen af PCB.

Udviklingen i PCB-belastningen

Tre spørgsmål trænger sig på: Hvordan har forureningsbelastningen med PCB udviklet sig i de danske farvande? Stiger eller falder forureningsbelastningen med PCB i de arktiske områder? Og vil de forurenende stoffer blive ved med at bevæge sig til de arktiske egne, selvom brugen begrænses eller ophører?

Undersøgelser af udviklingen i PCB-koncentrationer i torskelever fra danske farvande i perioden 1988-2003 er en god indikator, se figur 46. Selv om der er forskelle i belastningen idet Østersøen er langt mere belastet end Kattegat og Skagerrak, er der ingen tvivl om den faldende tendens. I Østersøen er indholdet af PCB i torskelever faldet fra 1,9 mg/kg til 0,5 mg/kg i perioden 1988-2003.



Figur 46. Udviklingen i koncentrationen af PCB i torskelever i danske farvande i perioden 1988-2003. Bemærk at enheden er mg/kg.

Koncentrationen af PCB er markant højere i torskelever og fede fisk. Til sammenligning ligger PCB-indholdet i sild fanget i Kattegat på 0,5 µg/g.

Fisks indhold af PCB er væsentlig på grund af fiskenes store betydning som menneskeføde. Effekterne på indholdet af PCB i modermælk er da heller ikke udeblevet. Figur 47 viser udviklingen i modermælk i Danmark i perioden 1987-2000 og i Sverige i perioden 1996-2004. Der er tale om udvalgte, særligt giftige PCB-komponenter (se faktaboksen om PCB side 29), og enheden er pg PCB/g (1 pg = 10^{-12} g). Målingen af de udvalgte PCB-komponenter angives i toksicitetsækvivalenter (TEQ). Hvis man måler den samlede sum af PCB-komponenter, vil denne ligge markant højere end målingen af de udvalgte PCB-komponenter (TEQ). Fx lå den totale gennemsnitlige samlede sum af PCB i de undersøgte danske kvinders modermælk på 442×10^3 pg/g mælkefedt, mens summen af udvalgte og

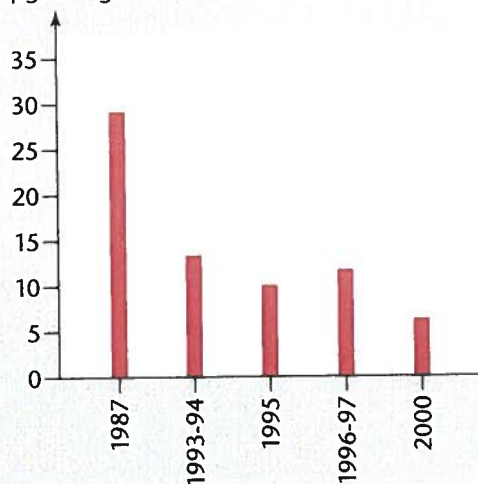
mest problematiske PCB-komponenter (TEQ) lå på 14 pg/g mælkefedt dvs. ca. 30.000 gange lavere.

Alle laboratorier anvender samme analysemetode, det gør at resultaterne kan sammenlignes.

Det er endnu uklart om faldet i PCB-koncentrationerne i de arktiske områder er lige så markant som i Skandinavien. Endvidere mangler der undersøgelser af udviklingen i belastningen hos længere levende arter som isbjørn, tandhvaler og mennesket. Hos forskerne er der imidlertid ingen tvivl om at PCB stadig er et problem i de arktiske områder på grund af de specielle livsvilkår og fødenet som eksisterer der, se figur 48. Endvidere er PCB-koncentrationerne i Skandinavien ikke faldet så kraftigt som DDT-koncentrationerne. Det viser at der stadig slippes PCB ud i miljøet. Der er således behov for yderligere at skride ind over for de mulige kilder til PCB overalt på jorden.

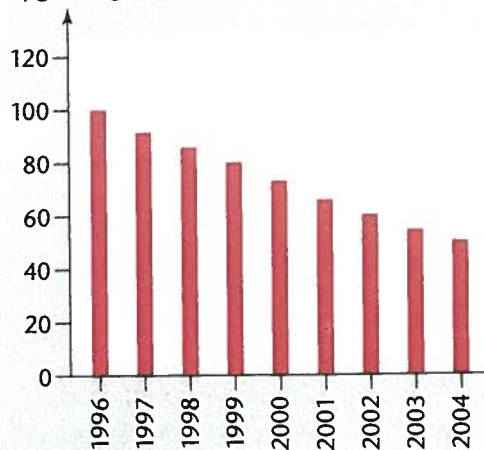
Danmark

pg PCB/g mælkefedt

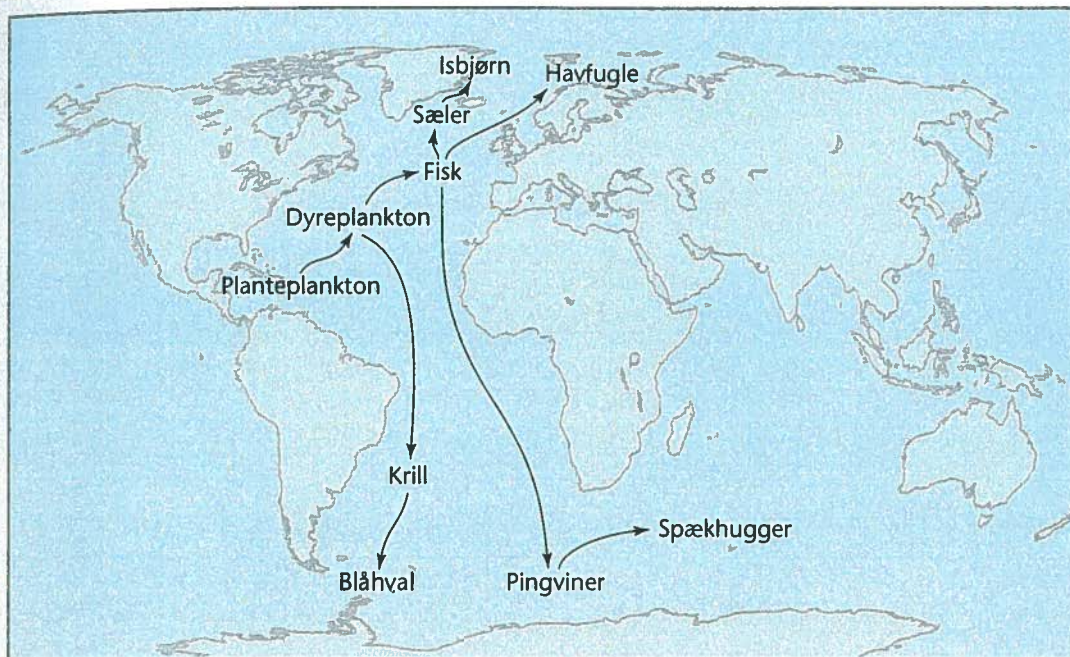


Sverige

pg PCB/g mælkefedt



Figur 47. Udviklingen i indholdet af PCB i modermælk i Danmark og Sverige. Det drejer sig om udvalgte PCB-komponenter og enheden er pg PCB/g mælkefedt. Et pikogram (pg) er 10^{-12} g.



Figur 48. Eksempel på havfødekæder.