

Abstract

Rapporten beskæftiger sig med de arsenholdige krigskampstoffer, der blev dumpet i Bornholmerdybet efter 2. verdenskrig, og de problemer det kan medføre for havmiljøet. Vi har valgt at kigge på de arsenholdige kampstoffer, Clark I, Clark II, Adamsite og især Lewisite.

Rapporten tager udgangspunkt i et litteraturstudie skrevet ved RUC's institut for biologi og kemi, omhandlende "arsen i det marine miljø"

Derudover har vi indhentet forskellig faglitteratur omkring hydrografi, kemien bag arsenforbindelserne, toksicitet samt akkumulering.

For at give en kontinuert sammenhæng i opgaven har vi valgt at bygge teori afsnittene op på følgende måde.

Vi starter med en beskrivelse af de arsenholdige kampstoffer og derefter en beskrivelse af de nedbrydningsprodukter vi ønsker at behandle. Videre beskrives den toksiske effekt og konsekvens af arsen. Som uddybning af dette kommer vi ind på arsens påvirkning af de indre processer. Afsluttende tager vi fat på hvordan arsen akkumulere, således at vi kan klarlægge hvilke konsekvenser arsen og de andre skadelige stoffer kan have for fisk og mennesker.

Indholdsfortegnelse

Abstract.....	1
Indholdsfortegnelse	1
Forord	1
Indledning.....	3
Baggrundshistorie	5
Hvad ved vi om Østersøen?	6
Beliggenhed af bomberne	6
Kort beskrivelse om arsen :.....	9
Teori	10
Hydrografi (Rasmus)	11
???.....	11
Vandlagenes inddeling	11
Saltvands- inflow.....	13
Havbunden.....	14
Sammenfatning.....	16
Parametrenes påvirkning på opløseligheden.....	16
As(III) og As(V) som funktion af pE + pH.....	19
Uorganisk arsen i marint sediment	20
Sammenfatning.....	20
Nedbrydning af de arsenholdige kampstoffer	22
Beskrivelse af de enkelte kampstoffers nedbrydning.....	22
Kort beskrivelse af de enkelte nedbrydningsprodukter.....	23
Nedbrydningsprodukter	25
Organiske arsenforbindelser	28
Forekomsten af organisk arsen i havvand	28
Ordforklaring	29
Biokoncentrationsfaktor	30
QSAR-beregninger	30
Toksiske effekter ved arseneksponering.	31

Toksiske effekter ved uorganisk arseneksponering.....	31
Reaktioner af arsen.	31
Akkumulering af arsen i det marine miljø.....	34
ALGER/PLANKTON	34
FISK	35
MENNESKER.....	37
De indre processer.	38
Cellen.....	38
Citronsyrecyklus og proteinsyntesen.....	38
DNA	40
ATP.....	40
Glykolysen.....	41
Metyleringsprocessen.....	44
Gluthationen.....	45
Eksempel på lagers omdannelse af arsenat	45
Analyse	46
Diskussion	57

Forord

Vores mål med nærværende rapport var som udgangspunkt, at skabe fokus omkring de mange dumpede sennepsgasbomber i Østersøen. Vi opfattede umiddelbart bomberne som en meget konkret trussel mod mennesker og miljø, hvorfor vi ønskede at finde frem til den bedst mulige løsningsmodel til forebyggelse af en forestående miljøkatastrofe.

Efterhånden som vores marinetoksiologiske viden voksede, blev problemformuleringen konkretiseret til at omhandle arsen frem for sennepsgas.

Projektet påbegyndtes primo september 2000. I løbet af september og oktober arbejdede vi udelukkende med sennepsgas-problematikken. Fra november flyttede vi rapportens fokus til arsen, hvor vi naturligvis kunne anvende den diskurs vi havde tilegnet os gennem arbejdet med sennepsgas.

Vores projektgruppe gennemførte intensiv projektskrivning fra medio december indtil projektafleveringen den 20. december 2000.

Vi vil gerne takke seniorforsker Gunnar Pritzl og cand.scient. Teddy Krongaard Thorsen for faglig vejledning og stor behjælpelighed med at tilvejebringe kilder og andet relevant materiale.

Målgruppen for projektet er miljø-interesseorganisationer og beslutningstagere indenfor miljøområdet.

Vores mål med nærværende rapport var som udgangspunkt, at skabe fokus omkring de mange dumpede sennepsgasbomber i Østersøen. Vi opfattede umiddelbart bomberne som en meget konkret trussel mod mennesker og miljø, hvorfor vi ønskede at finde frem til den bedst mulige løsningsmodel til forebyggelse af en forestående miljøkatastrofe.

Efterhånden som vores marinetoksiologiske viden voksede, blev problemformuleringen konkretiseret til at omhandle arsen frem for sennepsgas.

Projektet påbegyndtes primo september 2000. I løbet af september og oktober arbejdede vi udelukkende med sennepsgas-problematikken. Fra november flyttede vi rapportens fokus til arsen, hvor vi naturligvis kunne anvende den diskurs vi havde tilegnet os gennem arbejdet med sennepsgas.

Vores projektgruppe gennemførte intensiv projektskrivning fra medio december indtil projektafleveringen den 20. december 2000.

Vi vil gerne takke seniorforsker Gunnar Pritzl og cand.scient. Teddy Krongaard Thorsen for faglig vejledning og stor behjælpelighed med at tilvejebringe kilder og andet relevant materiale.

Målgruppen for projektet er miljø-interesseorganisationer og beslutningstagere indenfor miljøområdet.

Indledning

Gruppens interesse for arsen i det marine miljø blev vakt i forbindelse med en research, vi lavede omkring sennepsgasbomber dumpet i Østersøen.

Inspireret af en artikel i Politiken ønskede vi som udgangspunkt at skrive om disse bomber. Artiklen beskrev en rapport om krigsgasser dumpet nær Bornholm, og de konsekvenser gasserne kunne få for miljøet. Artiklen var udarbejdet af en russisk forskergruppe netop hjemvendt fra en ekspedition til Bornholmerdybet i Østersøen.

Efter Anden Verdenskrigs afslutning lå Tyskland inde med en stor mængde kemiske våben. Disse våben, som på daværende tidspunkt var under allieret kontrol, skulle uskadeliggøres, hvilket man valgte at gøre ved dumpning i blandt andet "Bornholmer Dybet", Østersøen. Bomberne, som stadig ligger på bunden af Østersøen, er på nuværende tidspunkt helt eller delvist korroderet, hvilket betyder, at bombernes indhold af kemiske kampstoffer har uhindret adgang til det omgivne marine miljø.

Gennem vores arbejde med sennepsgas fik vi et godt indblik i nogle af de toksiske faktorer, der har betydning for det marine miljø. Vi fandt ud af, at det ville være interessant at koncentrere sig om sennepsgas indeholdende Lewisite, da der indgår arsen i dette stof. Dette er et tungmetal, der kan udgøre en betydelig fare for havmiljøet.

Under arbejdet med Lewisite og dermed arsen kom vi i kontakt med Gunnar Pritzl, seniorforsker på Danmarks Miljøundersøgelser (DMU). Han henledte vores opmærksomhed på fire krigsgasser, Clark I, Clark II, Lewisite og Adamsite samt nedbrydningsstoffet DORA. Disse gasser indeholder alle arsen i modsætning til ren sennepsgas.

DMU havde 4 år tidligere beskæftiget sig med forskning i disse arsenkampstoffers betydning for havmiljøet. Projektet løb tør for penge og stoppede, før end DMU opnåede egentlige resultater. Denne oplysning skærpede vores interesse, og projektet tog herefter en drejning, idet vi valgte at se bort fra sennepsgas, og i stedet koncentrerer os om de tre nye krigsgasser og deres akkumulering.

Vi kom derfor frem til følgende og gældende problemformulering:

Udgør de dumpede arsenholdige kampstoffer (Clark I, Clark II, Adamsite, Lewisite) og deres nedbrydningsprodukter en fare for havmiljøet omkring "Bornholmer Dybet" og for mennesker?

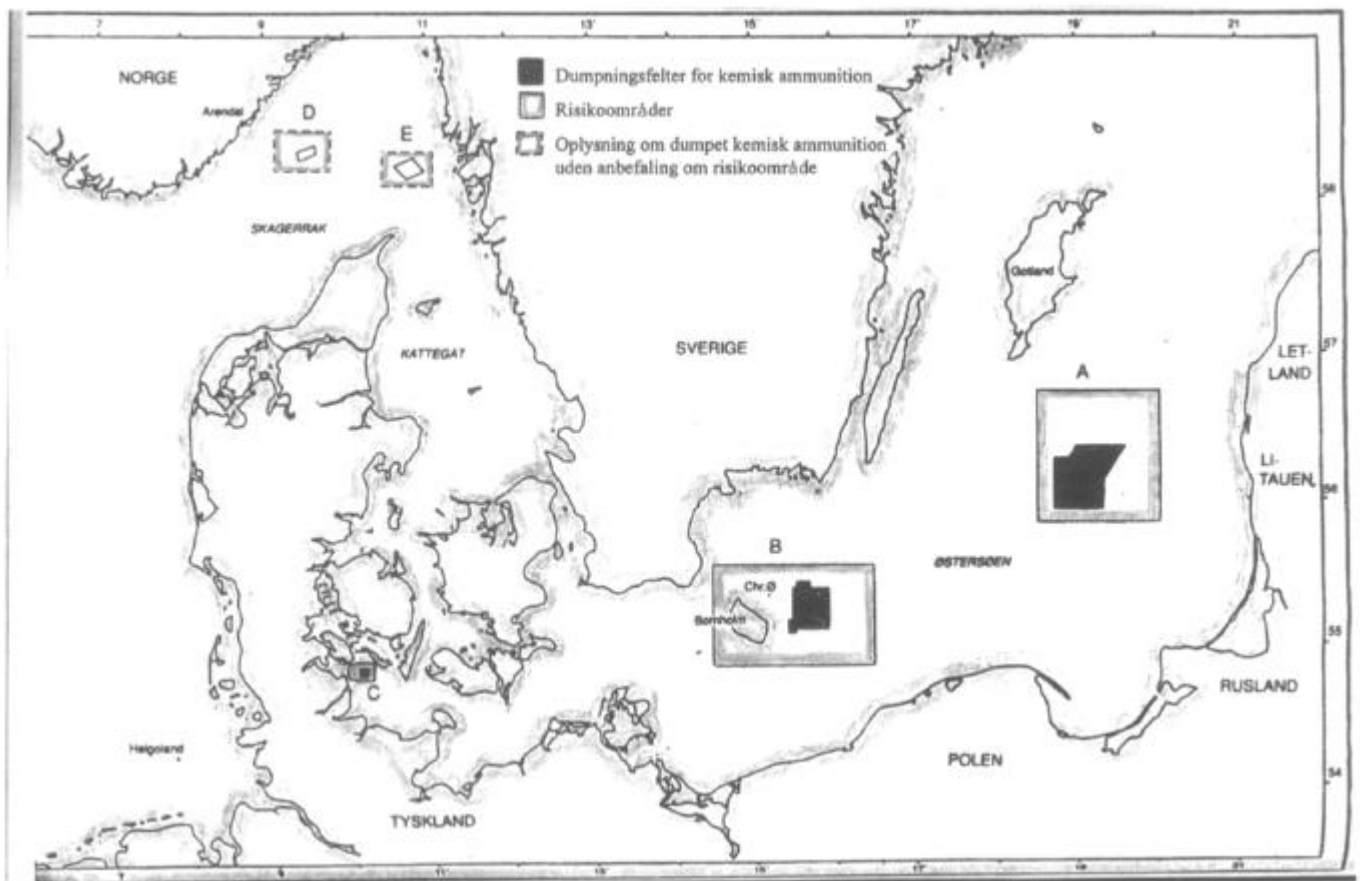
Problemstillingen vedrører en stor del af befolkningen, men vi har valgt at skrive en teknisk rapport, hvorfor målgruppen er specificeret som det fremgår af forordet.

Baggrundshistorie

Vi vil begynder med at give et uddrag af historien bag krigsgasserne. Dette vil vi gøre for at give et billede af krigsgassernes anvendelse som kemiske våben.

Da anden verdenskrig sluttede, bliver der opdaget et uløseligt problem. Alle Myndighederne i de Europæiske lande havde forberedt sig på alle disse våbnene ville befinde sig i deres land. Især i Tyskland havde alle former for krigsgas. Da 2.verdenskrig endte havde Tyskland 311,200 tons af krigsgas¹. Landet regeringen havde besluttet sig for at sænke problemerne i havet. Krigsgassen blev dumpet.

Største del af den dumpningen forgik i Østersøen, og man fandt ud af hvor risikoområder .(se fig.1)



Figur 1 Østersøen og skagerak med dumpningsfelter for kemisk ammunition, og risikoområdet .kort
er fra Hr kæld F iørøensen Miljø og Enerøiministeriet København Danmark

¹) National report of the Russian federation. Side 12 1993

A:55°50'-56°40'N&18°30'-20°00'E;B:54°50'-55°30'N&14°30'-16°30'E;

C:54°45'-54°52'N&10°00'-10°20'E;D:58°10'-58°25'N&09°10'-09°50'E;E:58°07'N&10°47'E;

Hvad ved vi om Østersøen?

Østersøen adskiller og forbinder Skandinavien og det nordlige Europa . Den centrale del af Østersøen omkranses i vest og syd af Sverige , Danmark , Tyskland , Polen og de baltiske lande , mens den langstrakte Botniske Bugt mod nord strækker sig til 50² km syd for polarcirklen ved grænsen mellem Sverige og Finland . I øst strækker Finske Bugen sig til Skt.Petersborg (Leningrad) i Rusland.

Undersøiske tærskler på havbunden inddeler havet i bækkener , og bryder strømmen af indkommende saltvand fra de danske sunde og bælter. Enorme mængder ferskvand fra elve og floder bevirker , at den nordlige del af Østersøen er langt mindre saltholdig end den sydlige. Østersøen er lavvandet , uden tidevand og i praksis omgivet af land bortset fra de smalle danske bælter , der forbinder Østersøen med Nordsøen.

Østersøen er et meget specielt hav . Omkring 200 floder og elve ³ , der om foråret svulmer af smeltene sne og is flyder ud i Østersøen. Bare en enkelt, smal åbning til det store ocean, betyder at vandet er ferskere end andre haves. Plante og dyrelivet omfatter både saltvandet-og ferskvendesarter i et økosystem, som ikke findes i andet sted i verden. Østersøen står overfor mange trusler, en af dem er dumpingerne af gas ammunition i øst øen.

Beliggenhed af bomberne

Der bliver dumpet bomber og granter der indeholder sennepsgas, viskøs sennepsgas, kemiske kampstoffer indeholdende arsen (clark I, clark II, adamsit, lewisite), og også krælstofholdigt sennepsgas, fosgen, tabun, chloroacetopheneon, cyclone .(se fig.2)

²)Fiskeri og havemiljø

³)Fiskeri og havmiljø.

3. Dumped CW agents

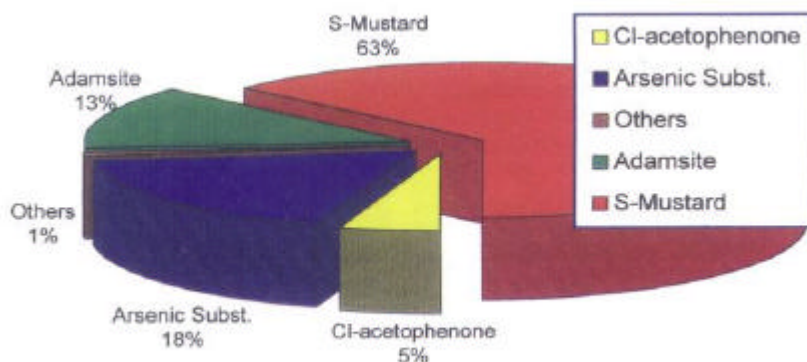


Fig. 10. Amounts (in %) of CW agents dumped in the Bornholm Basin. Cl-acetophenone is a tear gas and not really considered as a CW agent.

fig.2

Der blev dumpet meget stor mængde bomberne, der er dumpet, ved man ikke præcist. krigsgas fire steder i danske farvande, hertil kommer et ukendt antal mindre dumpninger på mange andre positioner.'

Hvor, hvor meget og hvor mange bomber som er dumpet. På dårlig vejr, begynder russerne at dumpet, uden at registrerer hvor disse dumpninger bliver foretaget. Derfor findes der nogle ukendte placeringer af gasserne⁴².

Det var en fællesoperation, vedtaget af de allierede England og USA og Sovjetunionen.- i fællesskab.

Bomberne bliver dumpet i Østersøen omkring Bornholm og sydøst for Gotland, den område var under Sovjetunionen kontrol.

⁴) Dumped chemical, side 7.1999.

De største mængde blev sendt i dybet følgende steder. Ved den sydlige indsejling til Lillebælt ca. 7 sømil sydøst for Helsingørsk havn på position 54° 48 22 "N, 10° 13 22 "E, blev der kort før afslutning af 2 verdenskrig sænket 2 skibe indeholdende nervegas og blandt meget andet VI-bomber, våbnet der skulle vende krigslykken ⁵

I 1959/1960 blev skibene hævet af de tyske myndigheder og de blev senere sænket vest for Biscayen bugten⁶. I Skagerrak, hvor briterne og USA sænkede 26 skibe krigsgas på 100 m dybde på position 25 sømil sydøst for Arendal i Skagerrak.

8 skibe blev sænket på 200m dybde på en position vest for Måseskär.(se fig.3)



fig.3.foto af Liberty skib, der blev sunket med kampstof i anden verdenskrig. Foto er fra video film "Gai'n smoke".

Mængden skønnes her at udgøre ca. 20.000 tons kemisk ammunition.

Den var på position i ca. 58° 05'-58° 25' N; 09° 15'-09° 40' E; (t) 58° 05'-58° 15' N; 10° 30'-10° 55' E se bilag 1.

2 fartøjer med 4500 tons kemisk ammunition blev sænket

i nord have på position (62° 57' N; 01° 32' E og 62° 59' N; 01° 23' E) ⁷.

⁵) Dumped chemical. Side 6.1999. og opdatering af redegørelse af 7.maj.1985.

⁶) Dumped chemical. Side 6.1999.

⁷) Dumped chemical. Side 6.1999.

Dumpninger i Bornholm og Gotland blev oplyst af lederen af sovjetoperationer (se fig 4).

Dumpningsområdet på søkort angivet med koordinaterne på $55^{\circ} 07' - 55^{\circ} 23' \text{N}$; $15^{\circ} 28' - 15^{\circ} 55' \text{E}$; $55^{\circ} 56' - 56^{\circ} 16' \text{N}$; $18^{\circ} 39' - 19^{\circ} 15' \text{E}$, henholdsvis.

Kun 4 skibe blev sænket med deres mængde på 15.000 tons af ammunition.

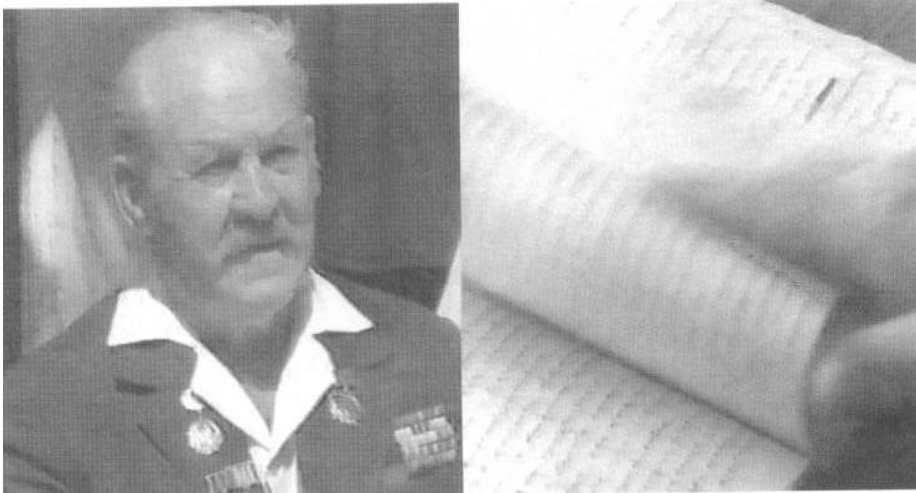


fig.4 Den russiske kaptajn P. Treskov, der ledte dumpningerne ved bornholm.

På baggrund af tyske og russiske oplysninger er det anslået, at der findes 35.000 ton ammunition dumpingsområdet øst for Bornholm. I 90m dyb, 2000 ton dumping syd for Gotland, 100 til 130 m dyb⁸.

Dumpningerne i Østersøen var ophørt slutning af 1947.

Kort beskrivelse om arsen :

Arsen er kendt allerede for oldtiden, fra 5. århundrede f.kr. og var egenskaberne af aresensulfid. Den tyske videnskabsmand Albertus Magnus (Albert von Bollstadt, 1193-1280) var den første der fortæller om arsen, som opvarmede (As_2S_3) med sæbe, men han betegne dog ikke som opdage af arsen⁹.

Østersøen får arsen fra floder, fra atomsfæren og fra Atlanterhavet ved hjælp af bælternes bundvand. Fra floderne tilføres 648 t/år, fra Atlanterhavet 170 t/år og fra atmosfæren 281 t/år,

⁸) Dumped chemical. Side 6. 1999.

⁹) Greenwood og farshaw. 1990.

hvoraf de 151 t/år tilføres med regnen. Arsen fra atmosfæren kommer fra primært fra antropogene kilder, hvor arsen fra floderne sikkert også gør.

Teori

Hydrografi (Rasmus)

???

De følgende afsnit vil beskæftige sig med nogle fysiske og kemiske parametre der er tilstede på og nær havbunden. Disse har betydning for opløseligheden og dermed forekomst og koncentration af de arsenholdige forbindelser i sedimentet og i vandet umiddelbart ovenfor. De enkelte parametre kan fra tid til anden variere i størrelse og dermed opnå begrænset eller forøget betydning for opløseligheden. Det drejer sig om følgende parametre: salinitet, strøm, temperatur, pH og redoxforhold.

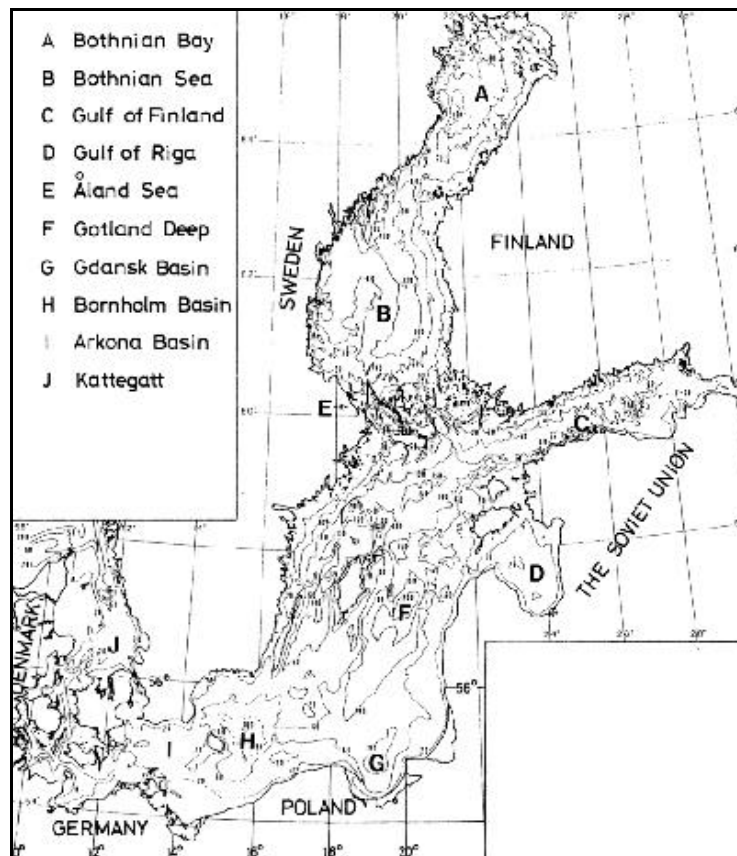
Vandlagenes inddeling

Bornholmer Dybets vand er lagdelt og består af to lag. Det øverste vandlag er dannet ved indstrømning af ferskvand fra floder. Dette vand strømmer langsomt gennem Østersøen, videre ud gennem de indre danske farvande, for til sidst at bidrage til den Norske Kyststrøm. På dets vej gennem systemet medrives mere salint vand (salt vand) fra det nedre lag, hvorved lagets salinitet stiger ud gennem systemet. I Bornholmer Dybet er overfladelagets salinitet ca. 8 ‰¹⁰, og strækker sig fra overfladen til 40-50 meters dybde¹¹.

Det nederste lag er dannet ved, at meget saltholdigt Nordsøvand (ca 34.5 ‰) trænger ind gennem de indre danske farvande, over tærsklerne Darss og Drogen, og fortsætter videre ind i Østersøen. Vandet strømmer som en tung bundstrøm gennem Arkona Bassinet, nord om Bornholm og ind i Bornholmer Dybet. Fra Bornholmer Dybet fortsætter vandet gennem Stolpe Kanalen og ind i Gotlands Dybet

¹⁰ Jakobsen, 1991

¹¹ FMHA, 1993



Figur : Kort over østersøen

. På grund af medrivningen af mindre saltholdigt overfladevand falder saliniteten i bundlaget i strømretningen, og er reduceret fra ca. 34.5 ‰ i Nordsøen til ca. 16 ‰ i Bornholmer Dybet¹². Det skal bemærkes at promille angivelserne på 8 ‰ og 16 ‰ for det henholdsvis øvre og nedre lag er gennemsnitsværdier for de respektive lag. Generelt gælder der at saliniteten er jævnt stigende jo dybere man kommer ned. Grunden til at man snakker om to specifikke lag er at der i 40-50 meters dybde sker en voldsom stigning i saliniteten inden for få meter. Efter denne overgang fra det øvre til det nedre lag stiger saliniteten igen jævnt indtil bunden. Forskellen i salinitet mellem de forskellige vandlag forhindrer udveksling af materiale imellem disse. Selvfølgelig vil der altid foregå en diffusion men den vil gå uhyre langsomt.

Mens de øverste lag er dynamiske og under konstant fornyelse, befinder de nederste vandlag sig i lange perioder i en statisk tilstand, hvor der ikke foregår fornyelse. Udskiftningen af lagene hænger direkte sammen med disses salinitet idet der gælder

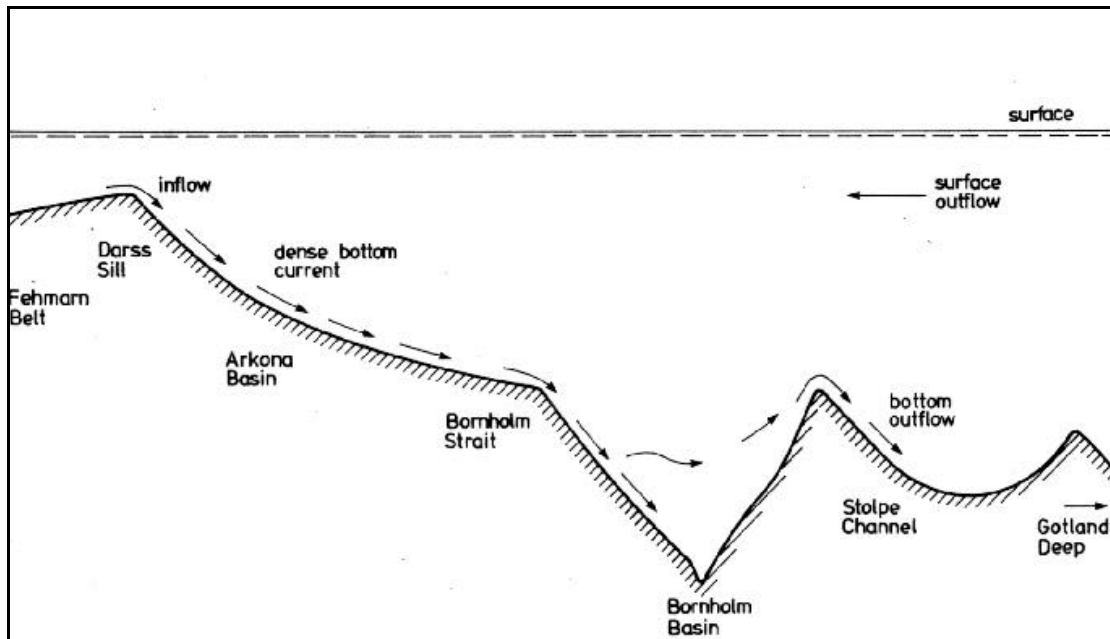
¹² Jakobsen, 1991

at jo mere salint et vandlag er desto længere tid vil der gå før det udskiftes. De allernederste lag er derfor dem der sjældnest bliver udskiftet. Perioden imellem udskiftningerne i disse lag strækker sig mellem 3 og 4 år men kan sagtens variere betydeligt idet der både kan gå kortere og længere tid imellem udskiftningerne. Udskiftningen af et vandlag er altid total og når det sker siger man at laget har været udsat for et saltvands inflow. Følgende afsnit beskriver processen i et saltvands-inflow i det nederste lag.

Saltvands-inflow

Med jævne mellemrum forekommer indstrømninger med høj salinitet til Østersøen, hvilket ofte kaldes de store indstrømninger eller saltvands-inflows. Disse optræder i forbindelse med en østen-vind, der presser vandet i Østersøen ud af denne, efterfulgt af en langvarig vesten-vind, der kan presse vand ind i Østersøen. I en sådan situation vil højsalint Nordsøvand blive presset ind gennem de indre danske farvande og over tærsklerne, hvorefter det fortsætter ind i Østersøen. Disse indstrømninger vil, i takt med at de bevæger sig fremad, langsomt synke ned til de vandlag der har den samme salinitet som dem selv. Hvis en indstrømning er salin nok vil den synke helt ned til det nederste lag hvor den vil følge bundtopografien. Da vandet er højsalint (tungt) vil det fortsætte langs bunden i stedet for at blive opblandet med det omkringliggende lettere vand. Når vandet strømmer ind i Bornholmer Dybet vil det fortrænge det gamle vand ved bunden som da presses gennem Stolpe Kanalen. Dette nye vand med høj salinitet vil forblive ved bunden til næste store indstrømning, der er i stand til at fortrænge det nu gamle højsalinie vand ved bunden. På grund af en mindre turbulensgenerering ved bunden vil vandet ved bunden langsomt blandes med højere placeret, mindre salint vand, og saliniteten ved bunden falder således langsomt. Dette bevirker, at sandsynligheden for dets udskiftning med tiden øges¹³.

¹³ Jacobsen, 1991



Figur : Skitse over topografien samt indstrømning i området omkring Bornholmer Dybet

Havbunden

Bornholmer Dybet er mellem 70 og 105 m dybt og er dækket af et 5-6 meter dybt mudderlag¹⁴. Mudderbunden, eller slambunden som den også kaldes, består af fint ler med en kornstørrelse under 0,002 mm og silt med kornstørrelser fra 0,002-0,06 mm blandet med vekslende mængder sand. I de snævre hulrum mellem kornene er der plads til bakterier og andre nedbrydende mikroorganismer der findes i millionvis pr. gram slam. De store mængder næringssalte der om foråret bliver udvasket i Østersøen medfører en stor primærproduktion af organisk materiale i de øvre vandmasser. Det organiske materiale vil i løbet af sommeren bundfældes hvilket betyder en øget aktivitet hos de bundlevende nedbrydere. Disse forbruger ilt ved nedbrydningsprocesserne så iltniveauet ved bunden vil falde i takt med at der ophobes organisk materiale på bunden¹⁵.

Der findes to typer slambund, nemlig reducerende og oxiderende slambund. Ved en reducerende slambund vil ilten blive brugt op, allerede før den når bunden. Hele sedimentet og den nederste del af bundvandet er derfor fundstændigt iltfrit. Under disse omstændigheder foregår nedbrydningen af organisk materiale anaerobt, primært

¹⁴ FMHA, 1993

¹⁵ Nørrevang og Lundø, 1979

ved hjælp af svovlbakterier. Svovlbakterierne skaffer sig ilt ved at spalte ilten fra havvandets sulfationer med organisk materiale som drivstof. Svovlet fra sulfatet sættes fri som svovlbrinte (H_2S), et ildelugtende og meget giftigt stof. Ved stærkt reducerende bundforhold bliver hele bunden sort, og svovlbrinten bobler op i vandet og kvæler alle bunddyrene.

En oxiderende slambund er en frisk slambund. Den består af et nogle millimeter tykt oxiderende sedimentlag, med et underliggende reducerende sediment. Med andre ord er grænsen mellem den reducerende og oxiderende zone (redoxklinien) rykket ned i sedimentet, hvorimod den under reducerende forhold ligger i det nederste vandlag. Iltindholdet er den faktor der primært afgør, hvilket sediment man får. Jo større tilgangen af ilt er, des dybere bliver det oxiderende sediment. Under disse forhold foregår nedbrydningen af organisk materiale af aerobe bakterier. Disse bakterier vil bl.a. danne nitrat og fosfat der begge er næringssalte og indgår i det marine stofkredsløb¹⁶.

Den primære tilførsel af ilt til det nedre lag kommer med de store indstrømninger. Eftersom bakterierne ved bunden forbruger ilten vil iltkoncentrationen efter en stor indstrømning falde med tiden og stiger først igen ved den næste store indstrømning¹⁷.

I de nedre vandlag nær dumpningsområdet er en svag østgående strøm på 0,05 m/s¹⁸.

Middeltemperaturen i det nedre vandlag er 5-6 °C med en maksimal middeltemperatur på 9 °C i begyndelsen af oktober¹⁹.

pH i rent iltholdigt havvand ligger altid omkring pH 8. Denne værdi kan dog ændres i negativ retning under reducerende forhold idet der under disse betingelser produceres sure forbindelser der er med til at sænke pH²⁰.

¹⁶ Engvall og Holm, 1978

¹⁷ Jakobsen, 1991

¹⁸ FMHA, 1993

¹⁹ FMHA, 1993

²⁰ Teddy Krongaard

Sammenfatning

I dette kapitel har vi gennemgået nogle parametre der har betydning for de enkelte arsenforbindelsers opløselighed. Det ses tydeligt at et saltvands-inflow har stor betydning for de fleste af parametrene.

Redoxforhold, salinitet og pH afhænger direkte af saltvands inflows idet tilførsel af ny ilt og salt udelukkende kommer med disse indstrømninger. Efter et saltvands inflow stiger iltkoncentrationen og saliniteten voldsomt og vil derefter være jævnt aftagende indtil næste store indstrømning. Går der mere end 3-4 år før bundvandet bliver udskiftet kan iltniveauet falde til under 0 ved bunden med svovlbrinte dannelse til følge²¹. Udskiftningen af det gamle bundlag med et nyt friskt vandlag medfører at pH vender tilbage til en værdi på 8.

Temperatur og strøm bliver også påvirket af indstrømningerne, dog vil forandringen af strøm være kortvarig idet den vender tilbage til sit normale niveau umiddelbart efter indstrømningen er passeret. Temperaturen kan både falde og stige alt afhængig om det indstrømmende vand ved et saltvands inflow er koldere eller varmere end det oprindelige bundvand²²

Parametrenes påvirkning på opløseligheden

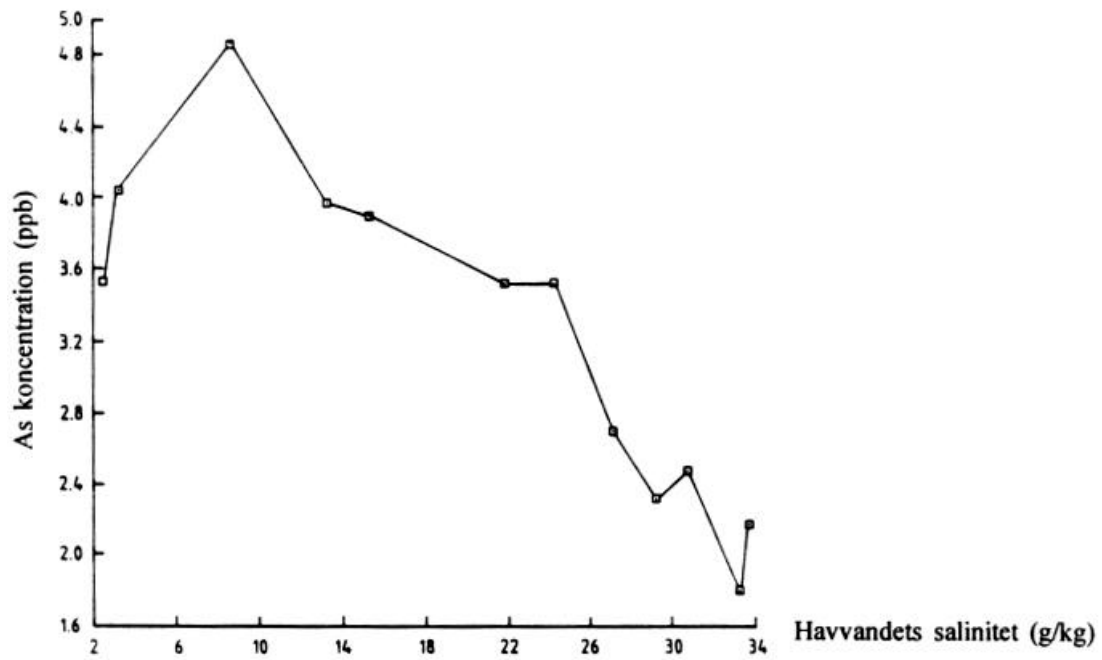
Salinitet:

Saliniteten har indflydelse på opløseligheden idet arsenkoncentrationen stiger med saliniteten indtil 10 hvorefter koncentrationen igen falder²³. Se figur ?? Reelt har det kun betydning at opløseligheden falder fra 10 ‰ og frem idet de nederste vandlag aldrig vil komme under en salinitet på 10 ‰.

²¹ Flemming Jakobsen

²² Flemming Jakobsen

²³ Jensen og Thorsen, 1993



Figur : Arsenkoncentrationen som funktion af havvandets salinitet.

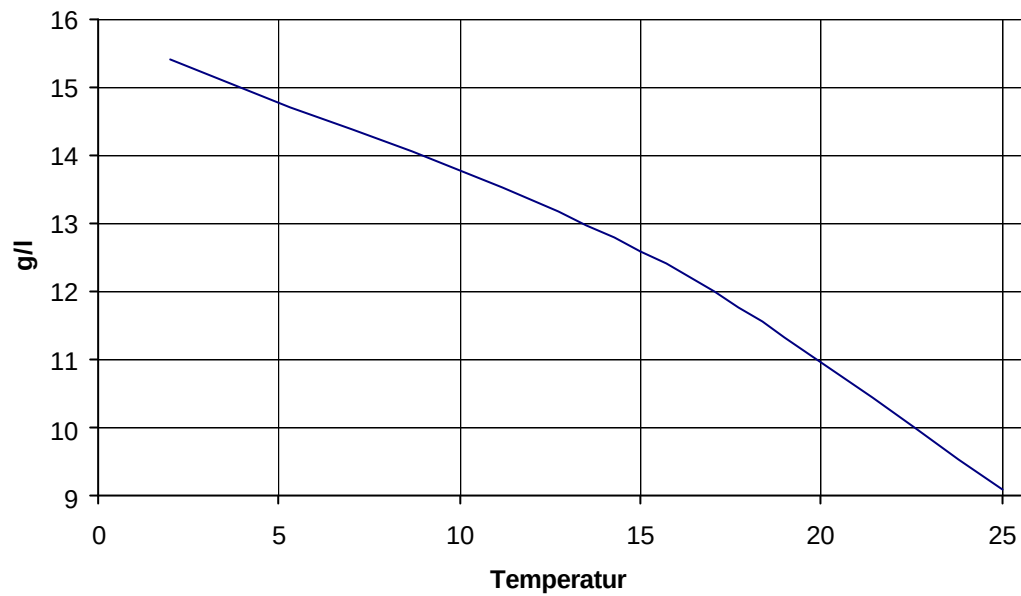
Strøm:

Generelt gælder at der jo kraftigere strømmen er desto mere arsen kan der opløses.

Temperatur:

Opløseligheden stiger med temperaturen²⁴. Se figur ??

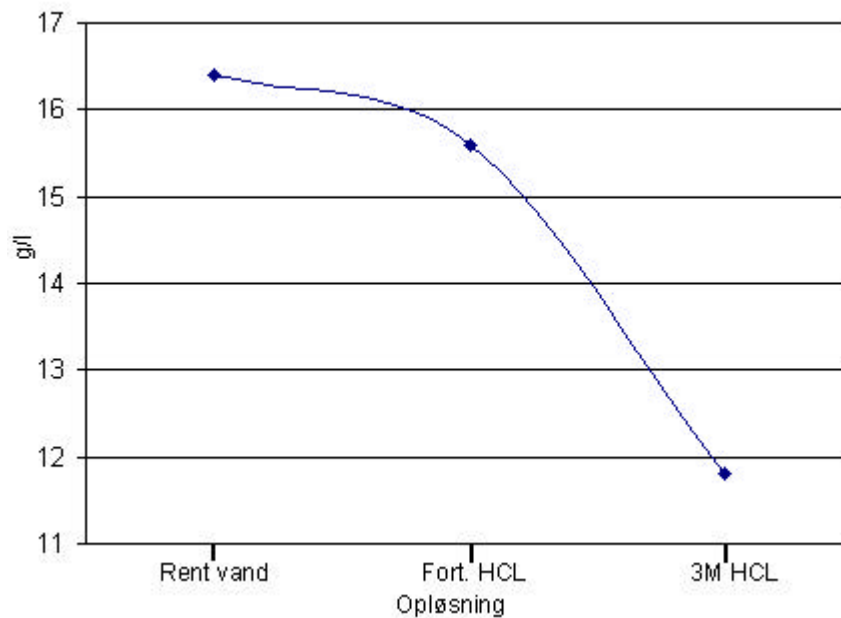
²⁴ Jensen og Thorsen, 1993



Figur : Opløseligheden af arsen som funktion af temperaturen.

pH:

Opløseligheden falder generelt med faldende pH. Se figur ???. Dette hænger sammen med at både uorganisk arsen og Fe-oxiderne (se "Redoxforhold") ved stigende pH bliver mere negative hvilket medfører en øget desorption²⁵.



Figur : Opløseligheden af arsen som funktion af opløsningens surhed

²⁵ Jensen og Thorsen, 1993

Redoxforhold:

Redoxforholdenes indflydelse på opløseligheden er ret kompliceret og afhænger af havvandets indhold af Fe-oxider, men generelt gælder at arsenkoncentrationen i vandet stiger med stigende reduktive forhold. Dette vil blive forklaret nærmere i de to følgende afsnit.

As(III) og As(V) som funktion af pE + pH

Forholdet mellem arsenit (As(III)) og arsenat (As(V)) i vandet er afhængig af pH og det elektriske potentiale (Eh). Almindeligvis udtrykkes redoxforholdene i Eh, der konventionelt korrigeres til pH 7.

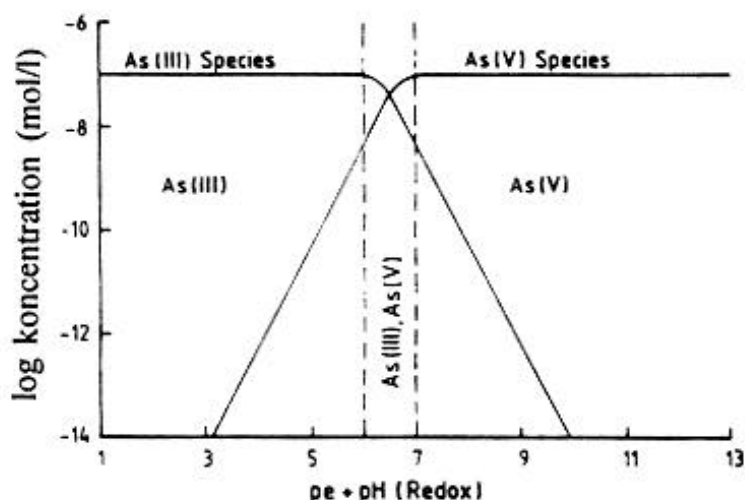
Det elektriske potentiale og pH kan imidlertid kombineres til udtrykket $pE + pH$.

Definitionen på $pE = (F/2.3RT)Eh$, hvor F er Faradays konstant, R er gaskonstanten, T er temperaturen i Kelvin og Eh opgives i volt. Det kan udtrykkes $pE = Eh(mV)/59.2$.

I naturligt miljø er $pE + pH$ begrænset af vands dissociation til enten H_2 eller O_2 .

Laveste værdi er $pE + pH = 0$, højeste $pE + pH = 21.76$. Reducerende forhold findes ved $pE + pH$ under 7, oxiderende forhold findes ved $pE + pH$ over 13²⁶.

Som illustreret i figur ?? viser thermodynamiske beregninger, at arsen i standard havvand ved $pE + pH$ større end 7 primært forekommer som As(V), mens arsen primært forekommer som As(III) ved $pE + pH$ mindre end 6.



²⁶ Jensen og Thorsen, 1993

Figur : Koncentration af As(III) og As(V) som funktion af pE + pH

Ud fra det ovennævnte må det forventes, at arsen findes som As(V) i det oxiske overfladvand og som As(III) i sedimentet (under redoxklinen). Arsen må, ved oxiderende forhold, primært forekomme som As(V) i bundvandet og det øverste lag af sedimentet mens det ved reducerende forhold primært må findes her som As(III).

Uorganisk arsen i marint sediment

Det marine sediment indeholder en totalarsenpulje, der afhængig af de fysiske og kemiske forhold enten kan frigive eller modtage arsen.

Det formodes at være adsorptions-desorptionsmekanismer der kontrollerer tilbageholdelsen af arsen fra sedimentet. Der er enighed om, at adsorption af uorganisk arsen til Fe-oxider og Fe-hydroxider er den primære mekanisme til fjernelse af arsen fra vandsøjlen, og dermed den kontrollerende faktor for opløseligheden af arsen i ukontamineret vand. As-Fe-komplekser vil adsorbere til suspenderede sedimentpartikler der med tiden bundfæles. Flere undersøgelser viser en positiv korrelation mellem Fe-oxider og arsen i sedimentet. I områder, der er kontamineret med arsen, vil der i sedimentet, som følge af underskud af Fe-oxider, være dårlig korrelation mellem Fe-oxider og arsen. Dette medfører en forholdsvis store arsenkoncentration i vandsøjlen²⁷.

Øgede reduktive forhold medfører en øget reduktiv opløsning af Fe-oxiderne med deraf følgende arsenfrigivelse. Når forholdene bliver så reducerende, at SO₄²⁻ reduceres til S²⁻ falder arsenkoncentrationen igen på grund af dannelse af tungtopløselige forbindelser mellem As(III) og sulfid²⁸.

Sammenfatning

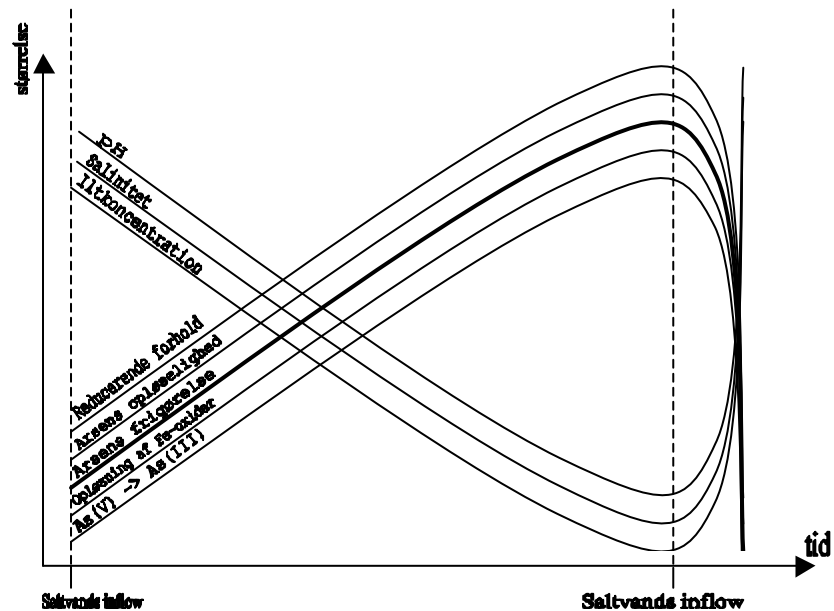
I figur ?? vises ændringen/tid mellem to saltvands inflows for de vigtigste forhold ved bunden. Det skal fremhæves at formålet med figur ?? kun er at give et overordnet

²⁷ Jensen og Thorsen, 1993

²⁸ Jensen og Thorsen, 1993

billede af om de enkelte forhold generelt er enten tiltagende eller aftagende. Præcis hvor meget de tiltager/aftager og hvornår vides ikke med sikkerhed.

De vigtigste konklusioner man kan drage ud fra figur ?? er at koncentrationen af opløst arsen i de nederste vandlag generelt er tiltagende mellem to saltvands inflows og at dette arsen med tiden i større og større grad vil findes som As(III).



Figur

Nedbrydning af de arsenholdige kampstoffer

Kampstofferne er interessante i miljømæssig sammenhæng fordi de såkaldte organoarsener (arsen hvorpå der sidder en eller flere organiske forbindelser) er mere eller mindre toksiske for levende organismer..

Kampstofferne nedbrydes med tiden til uorganisk arsen, men det sker i flere trin. Desuden forekommer det toksiske "DORA" også som nedbrydningsprodukt fra både clark I og clark II.

Beskrivelse af de enkelte kampstoffers nedbrydning.

Lewisite (dichloro-2-dichlorovinylarsin) reagerer relativt hurtigt med vand under dannelse af chlorovinylarsinoxid. Under basiske forhold, (østersøens vand er svagt basisk med en pH på omkring 8), kan denne reagere videre til arsenat og acetylen. Acetylen er en uproblematisk gas, så denne beskrives ikke nærmere. Arsenat, derimod kan indgå i det marine fødenet.

Clark I (diphenylarsinoxid) reagerer meget langsomt med vand under dannelse af bis-diphenylarsinoxid (DORA) og HCl. Saltsyren neutraliseres i havvand. Der er uenighed om opløseligheden, idet forskellige kilder giver forskellige værdier. Den er angivet til 2g/l²⁹, og 6.8×10^{-7} g/l³⁰. Ved hjælp af QSAR-beregninger er opløseligheden beregnet til 5.75×10^{-6} g/l.

Clark II (diphenylarsincyanid) omdannes i havvand til DORA (som ovenfor med clark I) og hydrogencyanid. Hydrogencyanid er toksisk men er uden betydning da den relativt hurtigt omdannes til myresyre. Dette er en svag syre som nemt neutraliseres i havvand og derfor ikke behandles yderligere. Der er også uenighed om opløseligheden af clark II. Den angives til henholdsvis 2 g/l²⁹ og 1.5×10^{-7} g/l³⁰.

Adamsite (diphenylarsinoxid) er ekstremt lidt opløselig i vand. Den hydrolyserer meget langsomt til phenarsazinoxid og HCL. Data om phenarsazinoxid forbindelsen kendes ikke i detaljer.

29 FMHA, 1993

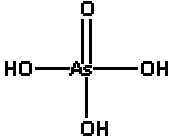
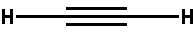
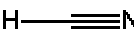
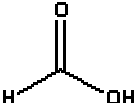
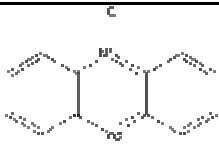
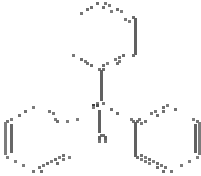
30 Ohnesorge, 1970

Bisdiphenylarsinoxid (DORA) er et hydrolyseprodukt fra Clark I & II, men også en krigsgas i sig selv. På grund af ligheden med Clark I, bliver DORA ikke detoxificeret ved hydrolyse, og må derfor anses for at være meget svært nedbrydelig³¹. Selvom nedbrydningsprocessen vil forløbe fuldstændigt vil restproduktet være en uorganisk arsenforbindelse, som ikke vil kunne nedbrydes. DORA har en beregnet $\log K_{ow}$ på 8,79 (ow står her for vand/octanol forholdet), og en beregnet biokoncentrationsfaktor på ikke mindre end 40,000,000.

Kort beskrivelse af de enkelte nedbrydningsprodukter

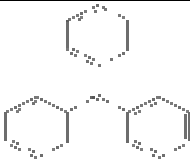
Navn	Reaktion / produkt
<i>HCL</i>	Dannes under Clark I's reaktion med vand. HCL er relativt ufarlig i de forventede koncentrationer, da den vil blive neutraliseret i havvand.
<i>Arsenat</i>	Dannes under Lewisites reaktion med vand. Arsenat er interessant da det videregår i det maritime net, og der er derfor et af de stoffer vi vil behandle omhyggeligt.
<i>Acetylen</i>	Dannes som produkt af Lewisites reaktion med vand. Acetylen er en reaktiv uproblematiske gas, og bliver derfor ikke behandlet videre.
<i>Hydrogencyanid</i>	Dannes under Clark II's reaktion med vand. Det omdannes relativt hurtigt til myresyre.
<i>Myresyre</i>	Myresyre er en svag syre, men har ellers ingen interessante egenskaber i denne sammenhæng.
<i>Phenarsazin oxid</i>	Der har ikke kunnet indhentes nogen relevant data omkring dette stof.
<i>Triphenylarsinoxid</i> <i>Triphenylarsin</i>	Begge stoffer er et biprodukt af de her behandlede kampstoffer. Stofferne bliver bl.a. brugt til at opløse andre kampstoffer. Det har ikke været muligt at indhente information omkring BCF, men det må antages at disse værdier er meget høje.

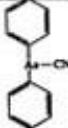
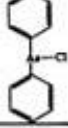
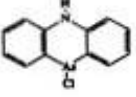
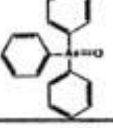
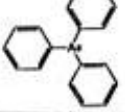
Herefter følger skemaer med strukturformlen og relevante kemiske data. Manglende værdier skyldes at det ikke har været muligt at indhente information om stoffet

Nedbrydningsprodukter						
Navn(dk)	Navn(eng)	CAS	Struktur	Reaktions produkt fra	Formel	Opløselighed g/L
Arsenat	Arsenate	15584-04-0		Lewisite	AsH ₃ O ₄	Uopløselig (?) ³²
Acetylen	Acetylene	74-86-2		Lewisite	C ₂ H ₂	Svagt opløselig ³³
Bis-diphenylarsinoxid	Bis-diphenylarsin oxide	2215-16-9		Clark 1 Clark 2		
Hydrogenchlorid	Hydrochloric acid	7647-01-0		Clark I Adamsite	HCL	Meget opløselig
Hydrogencyanid	Hydrogen Cyanide	74-90-8		Clark II	CHN	Opløselig
Myresyre	Formic acid	64-18-6		Clark II	CHOOH	Opløselig
henarsazinoxid	Phenarsazine oxide	4095-45-8		Adamsite	C ₁₂ H ₈ AsNO	
Triphenylarsinoxid	Triphenylarsine oxide	1153-05-5		(biprodukt af syntese af de behandlede kampstoffer)	C ₁₈ H ₁₅ AsO	

³²Internet (find anden kilde)

³³Chemfinder <http://www.chemfinder.com>

Triphenylarsin	Triphenylarsine	603-32-7		(biprodukt af syntese af de behandlede kampstoffer)	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{As}$	
----------------	-----------------	----------	--	---	---------------------------------------	--

forbindelse	struktur	CAS-nr.	mp°C	bp°C	damptryk mmHg ved 20°C	densi- tet g/cm ³	vandopl. g/l	QSAR-beregninger ^c			hydro- lyse hast.
								log K _{ow}	opl. g/l	BCF	
clark I diphenylarsin chlorid		712-48-1	32-40 ^a 41 ^b	307- 333 ^d 333 ^a	0,0016 ^d 0,0007 ^b	1,422 ^a	2 ^{b,d} 6,8x10 ⁻⁷ ^a	4,64	5,75x10 ⁻⁴	2500	langsom
clark II diphenylarsin- cyanid		23525-22-6	30-35 ^a 32-35 ^b	290- 346 ^d 372 ^b	4,7x10 ^{-3d} 0,0002 ^b	1,45 ^b	2 ^d 1,5x10 ⁻⁷ ^a	4,16	1,98x10 ⁻⁵	800	langsom
adamsit diphenylarsa- zinchlorid		578-94-4	195 ^a 189-195 ^b	410 ^b	2x10 ^{-13b}	1,65 ^b	2x10 ^{-4a}	3,60	2,82x10 ⁻⁴	133	meget langsom
lewisit dichloro-2- chlorovinyl arsin		541-25-3	-18-0 ^b -18 ^d	190 ^b	0,35 ^b	1,89 ^b	0,5 ^b				hurtig
DORA bis-diphenyl- arsinoxid		2215-16-9	72			1,22		8,79		40.000.000	
triphenylarsin oxid		1153-05-5	192-195			1,89					
triphenylarsin		603-32-7	57-60			1,31					langsom

Organiske arsenforbindelser

Alle de nævnte forbindelser nedbrydes med tiden til uorganisk arsen (As(III) og As(V)). Når det uorganiske arsen optages i levende organismer omdannes det til organiske arsenforbindelser. I de fleste tilfælde sker der en methylering, hvilket listen over de hyppigst forekommende forbindelser også tydeligt viser. Formålet med methyleringerne er en detoxifikation af organismen³⁴. Dog har de forskellige organiske arsenforbindelser vidt forskellig toksitet overfor forskellige organismer. Dette vil blive behandlet i andre afsnit. Et utal af forbindelser indeholdende arsen er fundet i marine organismer, her skal nævnes de hyppigst forekommende: monomethylarsin (MeAsH_2 , MMA), dimethylarsin (Me_2AsH , DMA), trimethylarsin (Me_3As , TMA), tetramethylarsonium ionen (Me_4As^+ , TMAI), monomethylarsen ($\text{MeAsO}(\text{OH})_2$, MMAA), dimethylarsensyre ($\text{Me}_2\text{AsO}(\text{OH})$, DMAA), trimethylarsenoxid, (Me_3AsO , TMAO), samt arsenobetain ($\text{Me}_3\text{As}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$, AsB), arsenocholin ($\text{Me}_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{X}^-, \text{AsC}$), arsenholdige lipider (AsLi) og kuhydratderivater (AsSu). Desuden er der i diverse biologiske systemer påvist omdannelse af af arsenit til det uorganiske arsin (AsH_3). Dette er interessant fordi arsiner er højtokiske forbindelser.

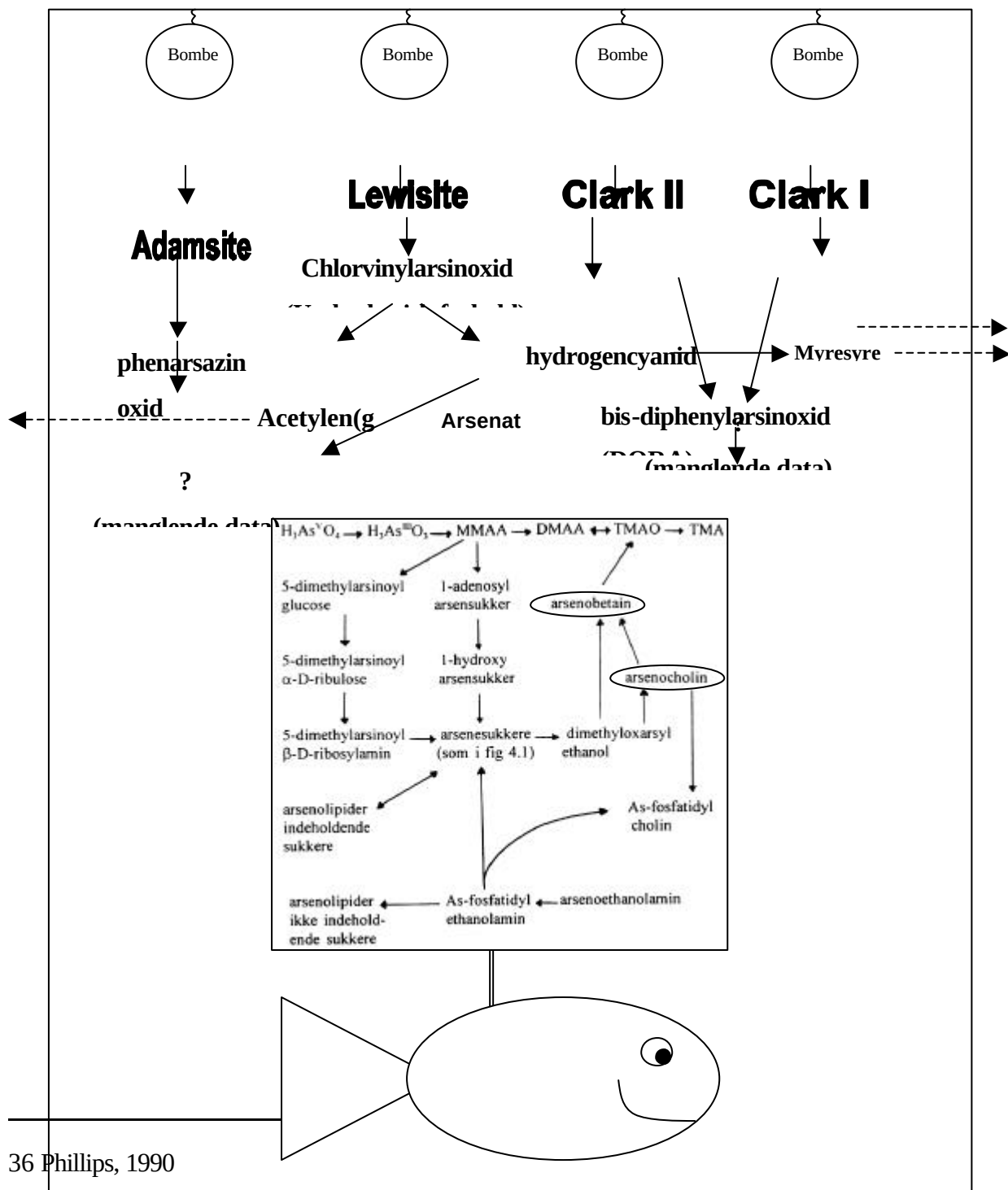
Forekomsten af organisk arsen i havvand

Totalkoncentration af arsen i ikke forurenset havvand er ca. 2 pbb, hvoraf organoarsener udgør 10%, altså 0,2 pbb. Det organiske arsen består primært af DMAA, (se ovenfor) op imod 90% og MMAA. Disse to forbindelser udskilles primært af phytoplankton og koncentrationen varierer dermed med årstiden. Under et algebloom i Chesapeake i USA blev der fundet ,at MMAA og DMAA udgjorde 60% af den totale mængde opløst arsen. Koncentrationen af MMAA og DMAA var cirka lige store³⁵. På grund af lys mangel i store dybder er forekomsten af de omtalte to forbindelser begrænset til den fotiske zone. Bundvandet indeholdte dog også organiske forbindelser svarende til 10% af totale arsenkoncentration. Det drejer sig primært om MMAA, DMAA og TMAO. Disse forbindelser stammer her fra bakterier og svampes nedbrydning af dødt organisk materiale.

34 A.K. Jensen, T.K. Thorsen, 1993

35 Sanders, 1985

Herunder er dels et skema over de forskellige kampstoffers nedbrydningsprodukter, og dels en foreslået vej til omdannelse af arsenforbindelser i biota³⁶. Det ses heraf at arsenat er det mest interessante nedbrydningsprodukt, da det videregår i det maritime net, og undervejs danner stoffer som bla. arsenobetain og arsenocholin, der begge har vist sig at være meget bioakkumulerende³⁷.



36 Phillips, 1990

37 Se afsnit om Akkumulering af arsen

Ordforklaring

Biokoncentrationsfaktor

For at beskrive i hvilken grad et stof bliver akkumuleret i et miljø kigger man på BCF³⁸. BCF beskriver i hvilken grad det pågældende stof bliver opkoncentreret i et givet miljø. I dette tilfælde er der altså tale om, at vi ønsker at se på hvor meget stof, der f.eks. bliver akkumuleret i en given fisk. Selve undersøgelsen af BCF sker ved at tilsætte en bestemt mængde stof til et miljø, og derefter undersøge forholdet imellem mængden af stof i f.eks. havet og en given fisk ved ligevægt. BCF kan f.eks. groft beskrives med brøken

$$\text{BCF} = \frac{\text{Mængde stof i fisken ved ligevægt}}{\text{Mængde stof i havet ved ligevægt}} \quad 39$$

Et stof omtales som bioakkumulerbart hvis det har en BCF på over 1000 ($\log \text{BCF} = 3$).

QSAR-beregninger

QSAR-beregninger laves ud fra kendskab til andre lignende stoffers struktur og egenskaber. Derudfra sammenligner man med det ukendte stofs kemiske opbygning, og ved hjælp af et antal af beregninger kan man sige noget om det ukendte stofs egenskaber. Denne metode har vist sig nyttig i andre sammenhænge, og vi ser at de to sidste værdier stemmer nogenlunde overens (ca. en faktor 10 til forskel), hvilket tyder på at opløseligheden af clark I er meget lille.

38 Bio Concentration Factor eller Bio koncentrations Faktor

39 Samtale med Teddy Krongaard Thorsen

Toksiske effekter ved arseneksponering.

Toksiske effekter ved uorganisk arseneksponering.

Uorganisk arsen findes hovedsageligt som As(III) og As(V). As(III) er 5-10 gange mere toksisk end As(V)⁴⁰. Toksiciteten af arsenforbindelser er generelt afhængig af forbindelsernes opløselighed og partikelstørrelse.

Reaktioner af arsen.

Arsen er nødvendigt for stofskiftet i levende organismer, men i større mængder er det yderst giftigt. Arsen optages i kroppen igennem mave/tarmkanalen, gennem lungerne og gennem huden⁴¹. Menneskers normale daglige indtagelse af arsen er mindre end 0,3 mg arsen pr. dag.

Eksponeringen af arsenforbindelser hos mennesker kan både vise sig som akutte og kroniske reaktioner. De akutte reaktioner ligner ofte forgiftningssymptomer. Primært forekommer gastrointestinale forstyrrelser (mave og tarm forstyrrelser), der viser sig som opkastning og diarre, ofte indeholdende blod. Derudover kan der forekomme kramper, og der kan udvikles smerter i hud og spiserør, efterfulgt af opkastninger (vand- og salttab). Dette vil resultere i dehydrering og i yderste tilfælde føre til kredsløbsskock. Endelig kan der forekomme væskeansamlinger i ansigtet samt hjerteabnormalitet. Hvis arsen forekommer på opløst form, kan indvirkningen indtræde indenfor 5 min. Forekommer arsen som fast stof, som i mad, kan der gå flere timer.

De kroniske lidelser som kan opstå ved eksponering af arsen, kan være træthed og vægttab. Man kan også udvikle hudcancer samt perifere karforstyrrelser, som i sidste ende kan medføre koldbrand. Disse er skader, som er observeret ved indtagelse af arsenforurenede drikkevand. Andre skader forekommer på centralnervesystemet, det kan være i form af høretab hos børn. Disse skader har de pådraget sig via mælk, som indeholder arsenforbindelser. Man har desuden observeret arbejdsskader hos folk som arbejder med høje arsenkoncentrationer. Når man indånder, luften kan man på længere sigt få cancer i luftrørene og i bronkierne. Derudover kan kræften forekomme i lever, blære samt nyrer.

40 Jensen, Anne Kjølner m. fl.: Arsen i det marine miljø – litteraturstudie, side 35

41 RUC-projekt: Arsenforurening, 1.semester 1992, side 17

Udskillelsen af absorberet arsen sker hovedsageligt gennem nyrerne. Urin er derfor den bedste indikator til at afsløre arsen i organismen ved akut forgiftning.

Symptomer ved forgiftning: tørst, svælgirritation, abdominale smerter (mavesmerter), vandige diarre med deraf følgende svækkelse og evt. koma. Hjertestop kan forekomme som følge af kredsløbssvigt pga. kraftig væskeudtrædning i vævene. Dødelig dosis for mennesker ligger mellem 70 og 180 mg. Daglig kontakt med arsen kan give kronisk forgiftning. Kroniske forgiftningssymptomer er hovedsageligt relateret til hud, slimhinder, mave/tarmkanal og nervesystem. På længere sigt forøges risikoen for hudkræft og lungekræft⁴². Lidelser på det perifere nervesystem, kommer efter skader på både de sanselige og de motoriske nerver. Man har foretaget en undersøgelse på svin, som viser, at synet er beskadiget pga. indtagelse af arsanilsyre ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-AsO(OH)}_2$). Man har samtidig fundet ud af, at As(III) og As(V) inducere kromosomale skader⁴³.

Væksthæmning sker ved 35-100 ppm, alt afhængig af hvilken organisme der er tale om.

Man kan generelt sige ved arseneksponeringen, at der findes forhøjede arsenkoncentrationer i alle vævstyper. Man ved dog, at fordelingen af arsen i vævene vil afhænge af indtagelsens varighed.

Ved enkelte kortere eksponeringer vil det være lever, nyrer, hjerte og lunger, der indeholder de største koncentrationer, men meget små koncentrationer er at finde i musklerne. Efter længere tids eksponering vil arsen i højere grad deponeres i hår, negle, hud, lever og nyrer.

Ved indhalering af arsenforbindelser, for eksempel arsenoxid, vil det meste arsen, absorberes enten i luftvejene eller gennem mave-/tarm-kanalen. Partikler med lav opløselighed, for eksempel arsentrisulfid, bliver for en stor dels vedkommende tilbageholdt i lungerne.

Forsøg viser, at 80-95% af vandopløseligt As(III) og As(V) optages fra mave/tarmkanalen. Arsen forekommer på partikler mindre end 1 μm , og er tilgængelig for optagelse via lungerne. Større partikler gemmes i de øvre luftveje. Herfra transporteres de til mave/tarmkanalen, og bidrager til arsenoptagelsen. Man kan optage arsen gennem huden ved direkte kontakt med metalgenstande indeholdende arsen⁴⁴.

42 RUC-projet: Arsenforurening, 1.semester 1992, side 18

43 Jensen, Anne Kjølner m.fl.: Arsen i det marine miljø - litteraturstudie, side 36

44 RUC-projekt: Arsenforurening, 1.semester 1992, side 17

Det er de trivalente former af arsen (As(III)), der har størst toksisk virkning på kroppen. De indvirker på mitochondriernes enzymer og på respirationen ved celleproduktion. De pentavalente former af arsen (As(V)) har kun lidt effekt på enzymaktiviteten.

I en undersøgelse af arsenforgiftede mennesker, har man kunne konstatere et øget antal kromosomafvigelser i lymfocytterne⁴⁵. I en anden undersøgelse fandt man en øget hyppighed af kromosomafvigelser blandt arbejdere, der havde været udsat for uorganiske arsenforbindelser og patienter, der tog arsenholdig medicin.

Hos nogle kvinder har man desuden observeret øget aborthyppighed, børn med lav fødselsvægt og hyppighed af misdannelser.

Man kan dog ikke konkludere, at det er arsen, som var skyld i disse defekter, da der i forsøget var andre kemiske stoffer involveret. Andre undersøgelser viser dog, at arsen har en skadelig virkning på fostre. De typiske fosterskader er på ribben, hjerne og nyrer.

Man har lavet nogle undersøgelser, som viste, at størrelsen på organismen kan medvirke på tolerencetærsklen overfor arsenforbindelser. Mindre individer af hesterejen er fundet mindre tolerable overfor arsenat end deres større artsfæller. Relationen mellem størrelse og toksicitet kan forklares ved ændring i overflade/volumen forholdet. Da det akkumulerede arsen stammer fra indtaget føde, kan det tænkes, at årsagen til de mindre individers lavere tolerance overfor arsenat, skal findes i det højere stofskifte, og dermed større næringsstofoptag de mindre individer har på grund af vækst⁴⁶.

45 En type af hvide blodlegemer; celler som dannes i lymfe kirtlerne

46 Jensen, Anne Kjølør: Arsen i det marine miljø – litteraturstudie, side 25

Akkumulering af arsen i det marine miljø.

ALGER/PLANKTON

Bioakkumulering af arsenformer sker hurtigt i visse vandige organismer. Nogle alger og tangplanter, ferskvandsalger og krebsdyr akkumulerer signifikante mængder af arsen.

Dog kan man ud fra forskellige undersøgelser se, at inkorporeringen af arsen er artsspecifik. Derfor kan man ikke sige noget generelt om Arsens akkumulering, men er nød til at se på de enkelte arter i det marine miljø.

Starter man med at se på algerne, i dette tilfælde makroalger, ser man, at de er meget sensitive over for arsenat. Deres vækst hæmmes ved koncentrationer, der ligger umiddelbart over den naturlige arsenkoncentration i havvand, som er på ca. 2 ppb [Blanck, 1989 side 22]⁴⁷. Dog er der undtagelser, nogle arter kan overleve i koncentrationer, der er hundrede gange større [Sanders og Vermersch, 1982, s. 22]⁴⁸.

Små forhøjede arsenkoncentrationer kan give et skift i den dominerende phytoplanktonart. Det er således, at et sådan forureningsfremkaldt skift kan medføre et fald i mængden af store zooplanktonarter og en stigning indenfor blandt andet hjuldyr. Et skift i artssammensætningen medfører generelt en mindre tæthed af fisk [Sanders, 1986, s. 22]⁴⁹.

Selvom en relativ høj arsenkoncentration ikke påvirker alle arter, vil det generelt være sådan, at arsenkoncentrationerne medfører skader på mikroalger, og dermed indirekte indvirkning på zooplanktonmængden, idet sammensætningen og mængden af mikroalger ændres [Blanck og Wängberg, 1988]⁵⁰.

I et **tidligere afsnit** er det beskrevet, hvorledes arsen kan gå ind i de biokemiske processer i stedet for fosfat.

Inden for de forskellige algetyper er det brunalgerne, der har den største koncentration af arsen i sig. Dette skyldes højst sandsynligt, at brunalger har et større fosfatoptag end andre alger og at mere arsen, derfor har mulighed for at indgå i denne algetypes biokemiske processer.

⁴⁷ Blanck, 1989

⁴⁸ Sanders og Vermersch, 1982

⁴⁹ Sanders, 1986

⁵⁰ Blanck og Wängberg, 1988

Det er stadig uvist, hvorledes fisk akkumulerer arsenobetaine. Forsøgsresultater viser, at havvand ikke er en væsentlig kilde til overførsel af arsen til fisk [Francesconi og Edmonds 1987 [AS-01-027]]⁵¹. I følge G. Lunde⁵² vil arsenic koncentreret i alger, blive afsat gennem fødekæden til havdyr og fisk øverst i fødekæden. Forsøgsarbejde har imidlertid ikke været i stand til at påvise arsenobetaine i havalger, til gengæld har man fundet dimethylarsinsribosides i brune alger, og dette stof kan ses som en foreløber til arsenobetaine.

Den lette omdannelse af dimethylarsinsribosides, som findes i de brune alger, til 2-dimethylarsinylethanol styrker muligheden for, at dette stof netop er forløberen for arsenobetaine. Det kræver dog mange trin, før end omdannelsen til arsenobetaine fra 2-dimethylarsinylethanol er mulig. Blandt andet kræver det reduktion, denaturering og oxidation af arsen⁽³⁾. Afhængigt af rækkefølgen af disse trin, kan omdannelsen gå via 2-dimethylarsinylacetic syre eller arsenocholine [AS-01-027]⁵³.

Omdannelsen foregår sandsynligvis under mikrobiologiske forhold, som dem der findes i sedimentet eller i tarmkanalen på havdyr.

FISK

Bioakkumulerende arsenforbindelser indkorporeres i fedtvævet. Ved forbrænding af fedtvæv afgives arsenen, og forgiftningen indtræder. De bioakkumulerende arsenforbindelser har en meget ringe vandopløselighed. Arsenen kan gives videre med dyrs æg og afkom, hvor koncentrationen ofte er større end i moderen, det vil sige, at værtsdyrets organisme forsøger at komme af med det farlige stof.

For at finde frem til hvilke arsen forbindelser der bliver akkumuleret i havdyr, har man gennemført en række forsøg med fisk. Fiskene der blev udvalgt, var et antal af 6 måneder gamle guløjede multer. Fiskene blev anvendt i forsøg, hvor man ønskede at måle arsen optag fra føde og vand over en periode på 4 uger.

⁵¹ Francesconi og Edmonds, 1987

⁵² Lunde, 1972

⁵³ AS-01-027

Man eksperimenterede med grupper af fisk på 9-12 individer. Fire grupper blev fodret med 80 stykker kødtern, hvoraf de 30 var doseret med arsen, mens en femte gruppe blev fodret med rent kød, og derved fungerede som kontrolgruppe.

Forsøget blev gentaget med 2-dimethylarsinylethanol, 2-dimethylarsinylacetic syre, 2-dimethylarsinothioylethanol, arsenobetaine, arsenocholine og arsenat. I løbet af de fire uger forsøget varede, opnåede hver fiskegruppe at blive fodret med 12 mg arsen(III). Umiddelbart inden forsøget var afsluttet og fiskene skulle undersøges, var alle fiskene stadig i live, og lod ikke til at være påvirket af forgiftningen.

Målingerne som blev foretaget fra fiskenes muskelvæv gav følgende resultater:

Fisk fodret med *2-dimethylarsinylethanol*, *2-dimethylarsinylacetic syre*, *2-dimethylarsinothioylethanol* viste ingen forøgelse i arsen(III) koncentrationen.

Fisk fodret med *arsenat* viste en lille, men tydelig forøgelse i arsen(III) koncentrationen. Disse fisk havde optaget 0,3% af den arsen(III), som de var blevet tilført.

Fisk fodret med *arsenobetaine*, *arsenocholine* havde optaget 40 gange så meget arsen(III), som fiskene fra kontrolgruppen. Disse fisk havde for *arsenobetaine* optaget 37% af den arsen(III), som de var blevet tilført, og for *arsenocholine* optaget 39% af den arsen(III), som de var blevet tilført.

Lignende resultater har været gennemført med fisken "havkat", hvor det fremgik af forsøgene, at arsenat akkumuleres i form af TMOA [Francesconi et al., 1989].

Optagelsen af arsen for fisk er altså afhængig af, på hvilken form arsenen forekommer.

Forsøg med "multer" viser, at fodring med methylerede arsenforbindelser ikke giver stigning i totalkoncentrationen i muskelvævet, mens multer fodret med arsenat udviser en lille stigning.

Fodres multerne derimod med arsenobetain og arsenocholin, ses en stigning i totalkoncentrationen i

muskelvævet på 40 gange. Omdannelsen af arsenocholin til arsenobetain foregår meget hurtigt i fisk, og er så formentlig forklaringen på arsen i fisk fodret med arsenocholin, genfindes som arsenobetain [Francesconi et al. 1989]⁵⁴.

MENNESKER

Den primære udskillelse af de fleste arsenforbindelser foregår via nyrene. Hvilken hastighed det sker med, er afhængig af den kemiske form af arsen [Pershagen og Vahter, 1991]⁵⁵. 60-75% af indtaget uorganisk arsen bliver udskilt gennem urinen [Buchet, 1981a; Hopenayn-Rich, 1993]⁵⁶. Hvilket omdannelsesprodukt arsen udskilles som, er til en vis grad afhængigt af individet. I mennesket bliver uorganisk arsen methyleret og udskilt via urinen i forholdet 20% MMAA (monomethylarsensyre), 60% DMAA (dimethylarsensyre) og 20% uorganisk arsen [Buchet, 1981b]⁵⁷. Forskellige forsøgsdyr: mus, hamster, kanin og kat udskiller samme produkter, mens rotter derimod næsten ingen DMAA udskiller via urinen [Odanaka et al., 1980]⁵⁸. Der er risiko for, at arsen kan være et potentielt sundhedsmæssigt problem navnlig i befolkningsgrupper med en relativ stor indtagelse af fisk, som for eksempel bornholmere [Ruc rapport om Arsenforurening]⁵⁹.

⁵⁴ Francesconi et al., 1989

⁵⁵ Pershagen og Vahter, 1991

⁵⁶ Hopenayn-Rich, 1993

⁵⁷ Buchet, 1981

⁵⁸ Odanaka et al., 1980

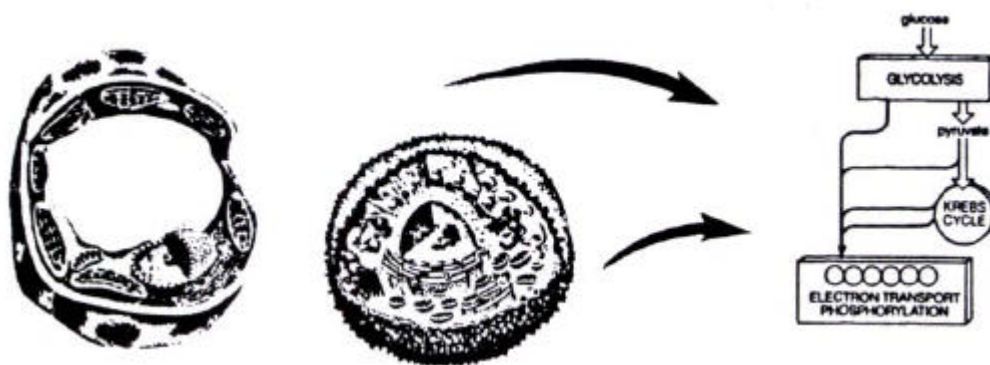
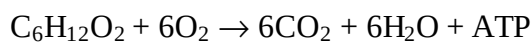
⁵⁹ Ruc rapport om arsenforurening.

De indre processer.

Cellen

Cellen (kernen og cytoplasma) er omgivet af en membran, herigennem sker en udveksling af næringsstoffer. Kernen, som er karakteristisk for alle celler undtagen bakterier, indeholder det arvelige materiale DNA. Cytoplasma indeholder en lang række membranindkapslede organeller, hvori størstedelen af cellens stofskifteprocesser foregår.

Den aerobiske respiration, er det system af kemiske reaktioner i hvilke, der under forbrug af oxygen frigøres energi (ATP).

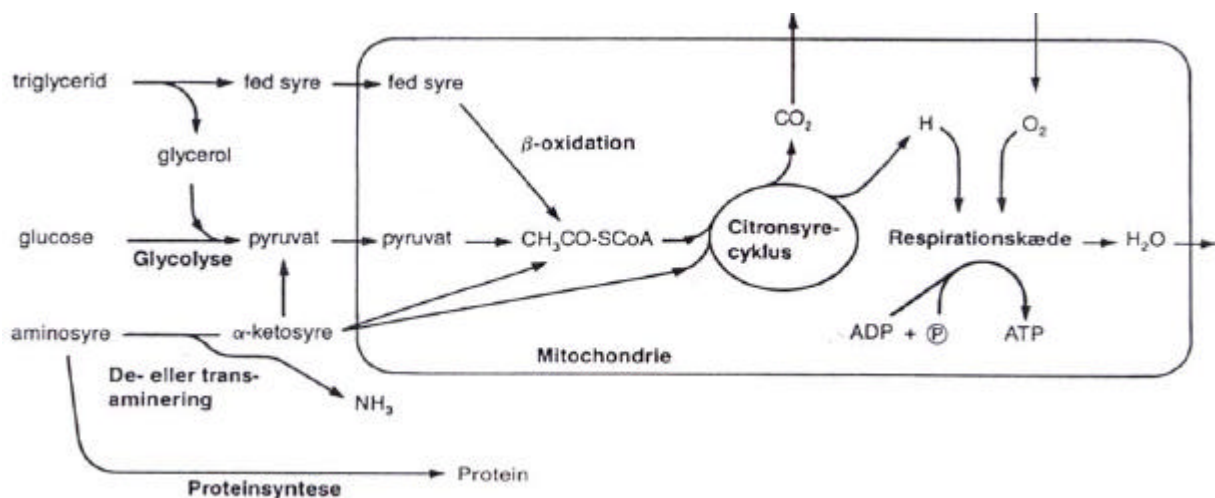


1, Tegning af en celle, man ser bl.a. cellemembran. Cytoplasma, kernelegeme, kernemembran, mitochondrie. I cellen udvikles energi gennem en række kemiske processer.

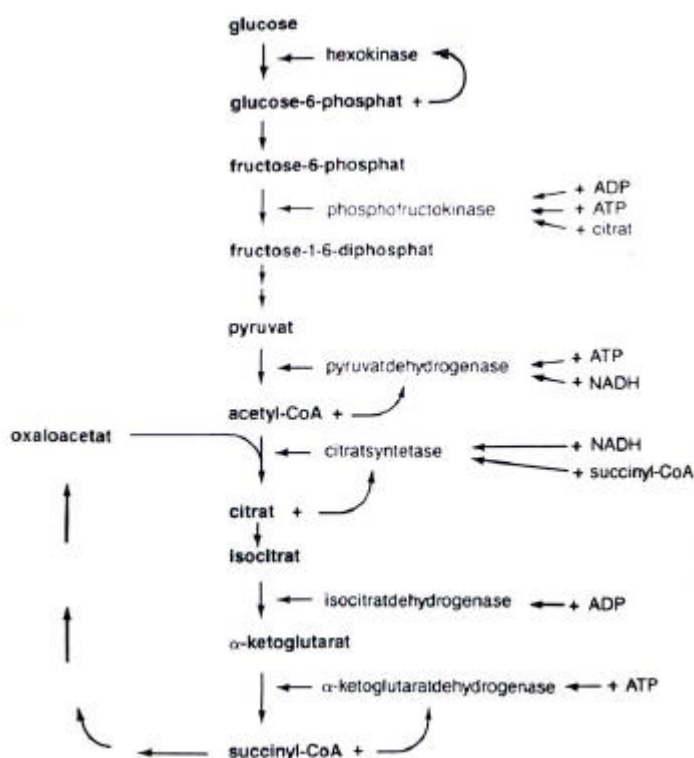
Citronsyrecyklus og proteinsyntesen

Trivalente arsenforbindelser (As(III)), organiske såvel som uorganiske, er metaboliske hæmmere. Denne hæmning er bl.a. for SH-holdige enzymer. Effekten af dette er, at de hæmmer nogle thiolafhængige enzymer i forskellige væv. Det drejer sig om: *D-aminosyre oxidase, monoamin oxidase, urease, glucose oxidase, cholin oxidase, pyruvat oxidase, alanin amino-transferase. Aspartataminitransferase, 2-glutaminsyre oxidase, fumarase, pyruvat dehydrogenase, citrat-spaltningens enveret ATPase, glutathion reductase og tiolase.*

Arsenit er også ved μM en specifik hæmmer af blandt andet citronsyrecyklusen, og af decarboxylering af α -ketosyre.



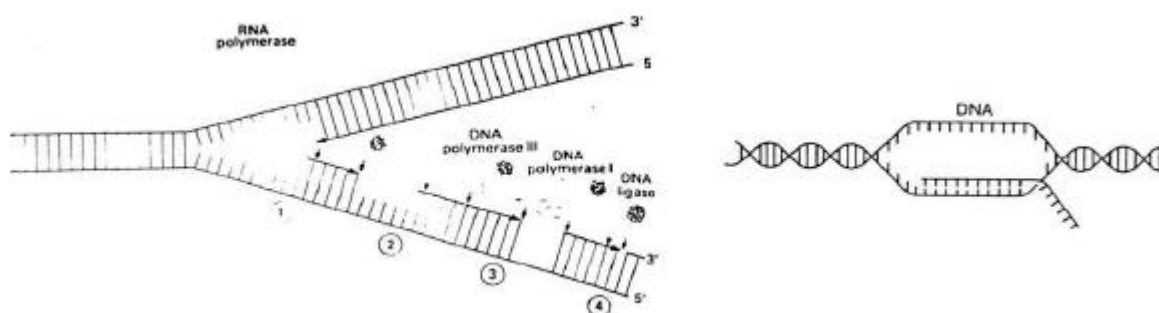
2, Oversigt over nedbrydningsprocesserne i en celle. Proteinsyntesen foregår på venstre side af cellen



3, Oversigt over vigtige steder i glycolysen og citronsyrecyklus, hvor der sker en regulering af enzymerne. Minus-tegn hæmmende modulatorer (regulative stoffer). Plus-tegn aktiverende modulatorer.

DNA

Arsenit er en af de få forbindelser, der blokerer metabolismen ved lavere koncentrationer end hvad, der skal til for at påvirke celledelingen. Arsenit indvirker derudover på DNA, både i selve syntesen og i genopbygningen. Arsenit virker angiveligt ved, at binde sig til thiolgrupperne på DNA polymerase eller indlemmes i stedet for fosfat i det nucleotid, der skal anvendes i syntetiseringen af DNA^{60,61,62}



4, a viser en transkription af en celledeling dette foregår i proteinsyntesen.

4b I princippet går de to strenge fra hinanden, og der dannes en komplementær streng til hver af de 2 oprindelige strenge. DNA polymerase er det enzym, som står for selve DNA-syntesen

ATP

Som følge af arsenats lavere affinitet til hydroxy- og thiol-grupper hæmmer arsenat færre enzymsystemet. Alligevel hæmmes nogle, som foreksempel cytochrom oxidase og glycerol oxidase⁴ (se billede af "De samlede processer")

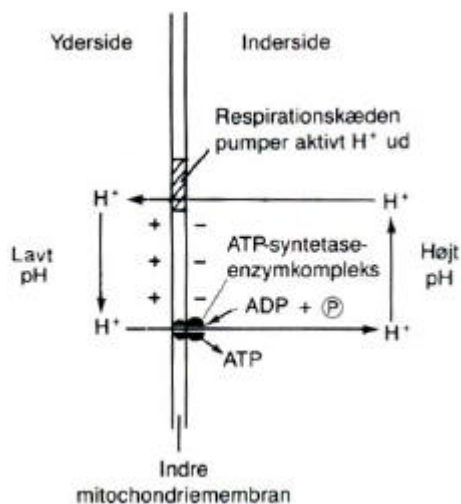
α -glycerol fosfat dehydrogenase og lactatsyre dehydrogenase². Arsenat hæmmer derudover ATP-syntesen (Se figur nr. 5). Da arsenat både i struktur og reaktivitet ligner fosfat, det betyder, at arsenat kan afkoble den oxidative fosforylering i leverens mitochondrier, der hydrolyserer spontant.

60 Leonard og Lauwerys 1980

61 Aposhian og Aposhian 1989

62 King 1992

Resultatet er, at der dannes arsenat og fosfor isomere, der ligner en forbindelse af ADP, Dermed hæmmes ATP- dannelsen⁴ (Se fidur nr. 5)

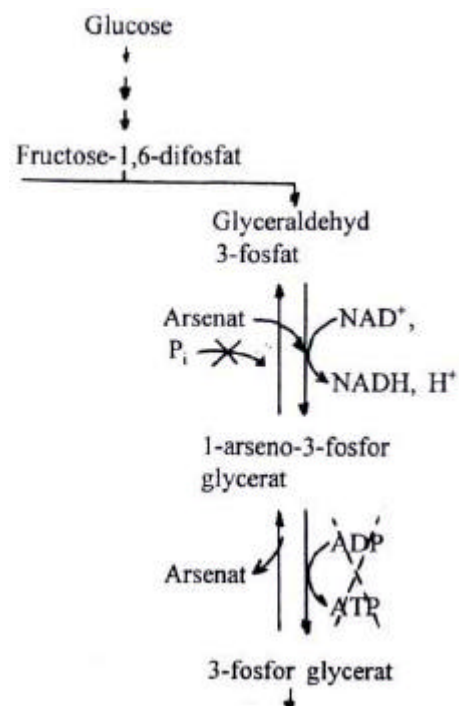


5, ATP-syntese ved den indre mitochondriemembran

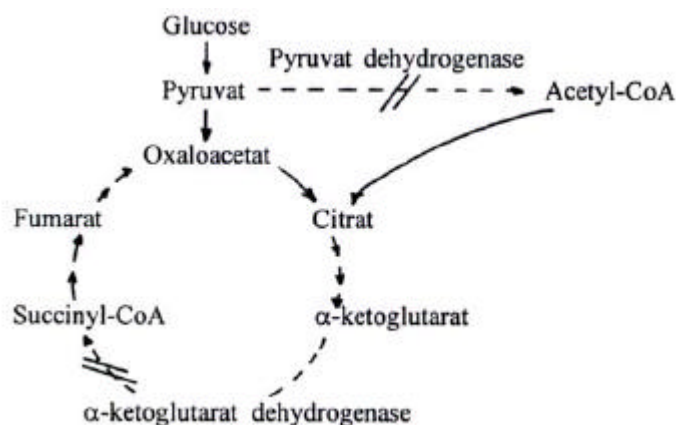
Glykolysen

Da uorganisk arsenforbindelser kan hæmme mange biokemiske processer, vil kun nogle af de vigtigste processer i det følgende blive uddybet.

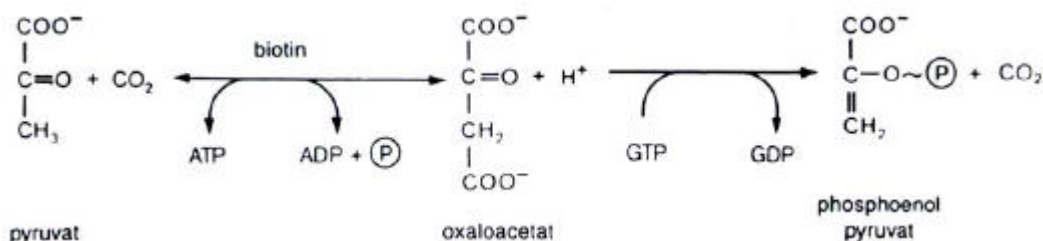
Arsenat kan erstatte fosfat i glykolysen. I stedet for en fosforylering og oxidering af glyceraldehyd-3-fosfat til 1,3-difosforglycerat reagerer glyceraldehyd-3-fosfat med arsenat, hvorved der dannes 1-arseno-3-fosforglycerat. 1-arseno-3-fosforglycerat bliver hurtigt og spontant hydrolyseret, hvilket medfører, at der ikke dannes den ATP, der ville blive dannet under normale omstændigheder.



6, De steder i glykolysen, hvor arsenat hæmmer energiprocessen.



7, Glucose-3-fosfor glycerat



8, Arsenats indvirkning på glycolysen

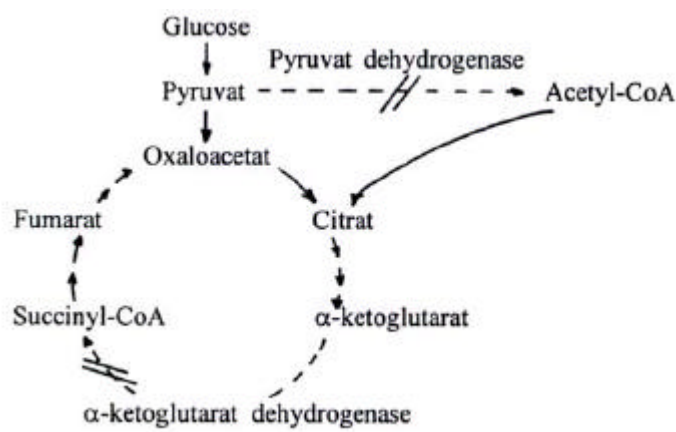
Undersøgelser på ællinger har vist, at ATP-konc. reduceres ved en dosis på 300 ppm As. Dvs. at denne nedgang i energidannelsen kan have indflydelse på ællingernes chance for at overleve i naturen⁶³.

Trivalente uorganiske arsenforbindelser, som indeholder As III, binder sig, på samme måde som trivalente alifatiske organiske arsenforbindelser. I modsætning til pentavalent uorganisk arsen (As V) og pentavalente phenylarsensyre (indeholder As V), hovedsageligt til SH-grupper, og virker dermed som enzymhæmmere^{64,63}. SH-grupper er essentielle for enzymfunktioner samt den cellulære metabolisme. Et eksempel på uorganisk trivalent arsens (As III) hæmning af disse SH-holdige enzymer, er hæmningen af citronsyrecyklusen. Enzymsystemer som indeholder SH-grupper, er vigtige i citronsyrecyklusen hvor hovedparten af energien fra nedbrydning af kulhydrater, fedt og proteiner frigøres. Arsenit hæmmer af samme årsag pyruvat dehydrogenase i

63 Camardese 1989

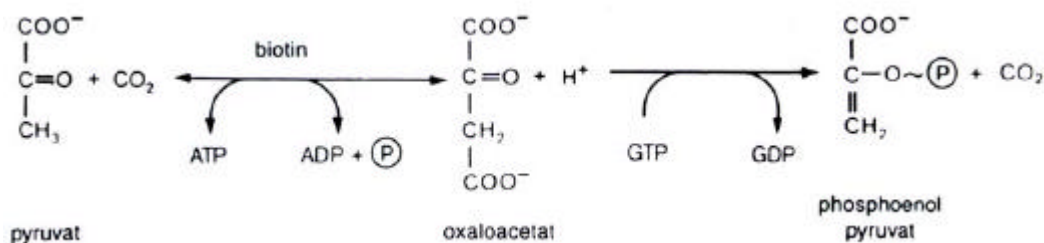
64 Bahri og Romdane 1991

mitochondriematrix, hvor pyruvat omdannes til acetylcoenzym A ved en oxidativ decarboxylering og dannelse af succinyl-CoA fra α -ketoglutarat ved hjælp af α -ketoglutarat dehydrogenase⁸



9, Skitsering af de to steder i citronsyrecyklusen, hvor uorganisk trivalent arsen har indvirkning

Undersøgelser viser, at resyntese af glucose ud fra lactat og visse aminosyre m.m., gluconeogenesisen, er mindst lige så sensitiv overfor As_2O_3 som citronsyrecyklus. Ved udsultning, er gluconeogenesisen den eneste glucosekilde til opretholdelse af blodsukkerkoncentrationen⁶⁵.

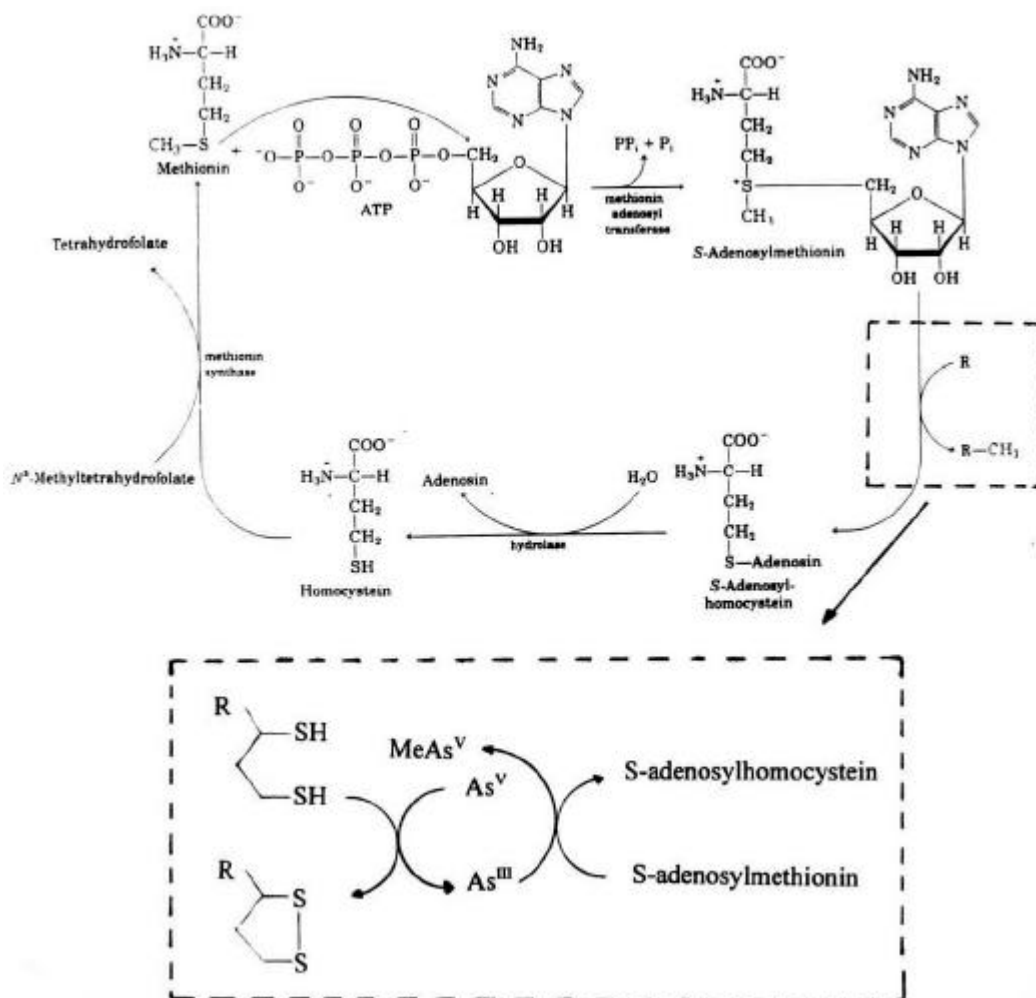


10, Skitse af Gluconeogenesisen.

Thiolase og glutathion reductase påvirkes ligeledes af trivalent arsen. Thiolasen er det sidste led i oxidationen af fede syrer. β -oxidationen i mitochondrierne er oxidative nedbrydning, hvor acyl-CoA fra fedtsyrer med et lige antal C-atomer omdannes til acetyl-CoA. Acetyl-CoA indgår herefter i citronsyrecyklusen (se billede af citronsyrecyklus)

Methyleringsprocessen

95-99% af det indtaget uorganiske arsen findes i de røde blodlegemer bundet til globin i hæmoglobin, heri reduceres arsenat As(V) til arsenit As(III) ⁶⁶. Arsenforbindelserne udskilles inden 24 timer igen fra blodet og fordeles i andre dele af kroppen, hvor methylering finder sted⁶⁷. Uorganisk arsen methyleres til monomethylarsensyre (MMAA) og dimethylarsensyre (DMAA)⁶⁸. Methyleringen finder hovedsagelig sted i leveren. Methyleringsprocessen er en detoxifikation. De methylede former for arsen har dels lavere slægtskab overfor væv¹ og dels lavere toksicitet end de trivalente uorganiske arsenforbindelser.



11, Samlet reaktionsmodel for methylering af arsen, hvor selve methyleringsdeelen er forstørret.

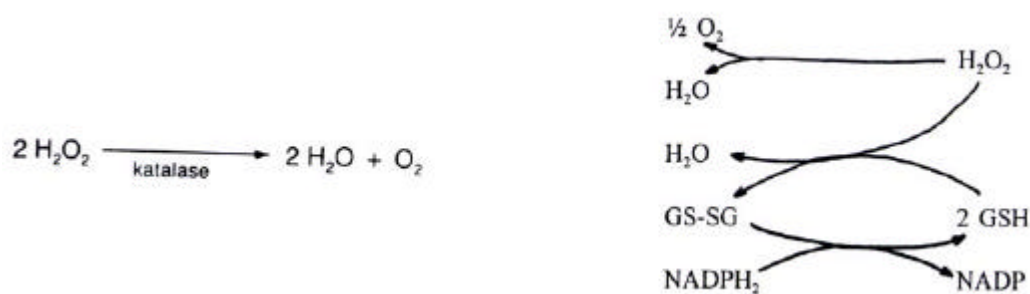
66 Vather og Marafante, 1985

67 Oehme, 1972

68 Tam et al., 1979

Gluthationen

Gluthathion reductase indgår i eliminationen af hydrogenperoxid (H_2O_2). Arsen blokerer leverens glutathion (GSH) samt andre tioler ved kompleksbinding til SH-gruppen⁶⁹. Blokering af leverens GSH bevirker en hæmning af H_2O_2 -elimination. I cellerne fjernes H_2O_2 normalt ved omdannelse til O_2 og H_2O katalyseret af katalase og dels ved omdannelse til H_2O katalyseret af glutathion peroxidase. H_2O_2 -produktionen, hvoraf det meste stammer fra de oxidasekatalyserende processer, fører til et GSH-forbrug, GSH regenereres dog normalt af glutathion reductase⁷⁰



12, Arsens blokering af glutathion reductase medfører at elimination af hydrogenperoxid blokeres

Eksempel på lagers omdannelse af arsenat

Arsen optages af alger som arsenat, reduceres til arsenit, og udskilles blandt andet som MMAA og DMAA^{71,72} og Arsenoribosider⁷³. Der er dog stor forskel på de arsenforbindelser, som alger udskiller. For eksempel kan ikke alle alger udskille arsenoribosider. Nogle alger kan udskille arsenat, mens andre kun har en langsom frigivelse af arsenforbindelser. Dette skyldes at det i stedet bindes til algernes proteiner⁶².

Det er uvidst hvordan alger og højere forbindelser, udskiller arsenforbindelserne. A. Benson antager, at arseholdige lipider ikke blot er et mellemprodukt i metabolismen af uorganisk arsen til arsenobetain men, at lipiderne direkte indgår i udskillelsen af arsen i cellen.

69 NRCC 1978

70 Zubay 1989

71 Philips 1990

72 Sanders 1985

73 Benson 1998

De arsenholdige fosforlipider indbygges i de ydre membranlipider hos alger, højere planter og i gæller. Med ”arsenenden” stikkende ud af cellen kan der ske en hydrolytisk spaltning med fraspaltning af demethylarsenoribosylglycerol, eller der kan ske en oxidation med frigivelse af DMAA⁶³.

Det betyder, at arsen ikke blot blokerer for diverse biokemiske processer, men at organismen er i stand til, ved hjælp af en detoksifikationsmekanisme, at indbygge arsen i lipider og via den vej udskille arsen. Det er af stor interesse, idet det ikke kan udelukkes, at der kan dannes cancerogene mellemprodukter⁶⁴.

Det er fundet flere forskellige arsenholdige lipider og sukkerderivater i biologiske processer. Forekomsten af dem kan med tiden være med til at forklare de eksakte metaboliske processer.

Analyse

Hypotese: arsen fra bomberne er skadeligt for mennesker. Risikoen for direkte opfiskning af bomber er dog minimal, da der har været meget få opfiskninger de seneste år, og der er fiskeriforbud i og omkring Bornholmer Dybet. Det er sjældent, at disse bomber indeholder arsen, da det hovedsageligt er sennepsgas, der opfiskes. At der alligevel fiskes i området, er dokumenteret gennem undervandsoptagelser af bunden i Bornholmer Dybet. Ved opfiskning af bomber vil der blive spredt giftige stoffer ud i nærmiljøet, når bomberne går i nettet, revner eller knækker de måske. Derfor mener vi, ligesom Danmark miljøundersøgelser, at man ikke skal begynde at tage bomberne op, men i stedet cementere dybet, som Gunnar Pritzel foreslog. På den måde vil, man kunne undgå, at de farlige arsenforbindelser spredes i havmiljøet.

Vi formoder, at det er mere sandsynligt, at skader på mennesker forekommer indirekte gennem indtagelse af arsenkontaminerede fisk.

Da arsen fra bomberne ved saltvands-inflow skylles ud af bornholmerdybet til områder, hvor der både er fisk og alger, er det sandsynligt, at man kommer til at indtage fisk, der er forurenede med arsen. Dette er betænkeligt, da fisken akkumulerer arsen, og derfor kan indeholde relativt høje koncentrationer. Det faktum, at vi i dette tilfælde er det sidste led i fødekæden, betyder, at vi får en koncentration, der er mange gange større end koncentrationen i fisk. Selvfølgelig afhængig af hvilke mængder vi spiser. Vi kan da gå ud fra, at beboere på Bornholm er mere udsatte end den øvrige danske befolkning. Da bornholmere spiser en del flere fisk end folk fra det øvrige Danmark.

DORA er som tidligere nævnt ekstremt bioakkumulerbar, og indeholder fisken blot minimale mængder, vil vi på længere sigt optage det i os. Afhængigt af mængden der er tale om, kan det medfører kroniske skader. Da DORA er yderst persistent, grundet dens kemiske struktur, vil det ikke være muligt for kroppen at omdanne denne forbindelse til noget mindre toksisk. Mængden af DORA på bunden af Bornholmer Dybet må, formodes at være ganske betragtelig, da DORA forekommer som hydrolyseprodukt fra både Clark I og Clark II. Den samlede mængde ren arsen i Bornholmer Dybet er angivet til 1.100-1.300 t. Tallet er beregnet på baggrund af general B.T. Surikov's oplysninger. General Surikov er den russiske general, der ledede dumpninger i Bornholmer Dybet. Udover DORA indtages arsen af mennesker gennem fisk som f.eks. arsenobetain, MMAA eller DMAA. Mængden af arsenat må, formodes at være lille, da fisken omdanner indtaget arsenat til arsenobetain. Da arsenat ikke tilbageholdes i organismen i nævneværdig grad (jf. forsøg med fisk), og kun tilføres i små mængder ad gangen, er det sandsynligvis uden humantoksikologisk interesse. Arsenobetain er ikke særligt toksisk men mere akkumulerbart end arsenat (se afsnit om fisks akkumulering). Generelt kan man sige, at de trivalente former for arsen er mere toksiske end de pentavalente. Det er ydermere interessant, at arsenobetain kan omdannes til TMAO og derefter videre til det toksiske TMA. Dette foregår i tarmkanalen hos fisk og hos bakterier i sedimentet. Denne proces er interessant, da det ser ud til, at det er en generel mekanisme i fisk omdanner arsenat til arsenobetain, som er udgangsstoffet for dannelsen af TMAO og TMA.

Som tidligere nævnt bliver de arsenholdige forbindelsers opløselighed kontrolleret af en række fysiske og kemiske parametre. Det ses tydeligt at et saltvands-inflow har stor betydning for de fleste af parametrene:

Redoxforhold, salinitet og pH afhænger direkte af saltvands inflows idet tilførsel af ny ilt og salt udelukkende kommer med disse indstrømninger. Efter et saltvands inflow stiger iltkoncentrationen og saliniteten voldsomt og vil derefter være jævnt aftagende indtil næste store indstrømning. Går der mere end 3-4 år før bundvandet bliver udskiftet kan iltniveauet falde til under 0 ved bunden med svovlbrinte dannelse til følge⁷⁴. Udskiftningen af det gamle bundlag med et nyt friskt vandlag medfører at pH vender tilbage til en værdi på 8.

⁷⁴ Flemming Jakobsen

Temperatur og strøm bliver også påvirket af indstrømningerne, dog vil forandringen af strøm være kortvarig idet den vender tilbage til sit normale niveau umiddelbart efter indstrømningen er passeret. Temperaturen kan både falde og stige alt afhængig om det indstrømmende vand ved et saltvands inflow er koldere eller varmere end det oprindelige bundvand⁷⁵

Ud fra figur ?? må det forventes, at arsen findes som As(V) i det oxiske overfladvand og som As(III) i sedimentet (under redoxklinen). Arsen må, ved oxiderende forhold, primært forekomme som As(V) i bundvandet og det øverste lag af sedimentet mens det ved reducerende forhold primært må findes her som As(III).

I figur ?? vises ændringen/tid mellem to saltvands inflows for de vigtigste forhold ved bunden. Det skal fremhæves at formålet med figur ?? kun er at give et overordnet billede af om de enkelte forhold generelt er enten tiltagende eller aftagende. Præcis hvor meget de tiltager/aftager og hvornår vides ikke med sikkerhed.

De vigtigste konklusioner man kan drage ud fra figur ?? er at koncentrationen af opløst arsen i de nederste vandlag generelt er tiltagende mellem to saltvands inflows og at dette arsen med tiden i større og større grad vil findes som As(III).

I følge G. Lunde⁷⁶ vil arsen koncentreret i alger, blive afsat gennem fødekæden til havdyr og fisk øverst i fødekæden. Forsøgsarbejde har imidlertid ikke været i stand til at påvise arsenobetaine i havalger, til gengæld har man fundet dimethylarsinsribosides i brune alger, og dette stof kan ses som en foreløber til arsenobetaine.

Bioakkumulerende arsenforbindelser indkorporeres i fedtvævet. Ved forbrænding af fedtvæv afgives arsenen, og forgiftningen indtræder. De bioakkumulerende arsenforbindelser har en meget ringe vandopløselighed. Arsenen kan gives videre med dyrs æg og afkom, i det nogle fiskearter forsøger at komme af med giften ved at overføre større mængder til ynglen end ellers. Derfor finder man ofte, at koncentrationen er størst hos handyr, fordi de som bekendt ikke lægger æg.

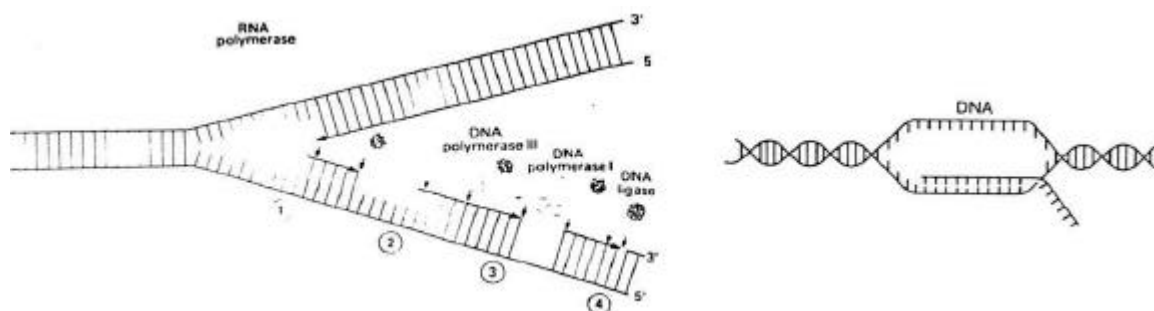
Selv små mængder har betydning, idet væksten hos makroalger og phytoplankton hæmmes ved koncentrationer umiddelbart over den naturlige arsenkoncentration i havvand, som er 2 ppb. Dette

⁷⁵ Flemming Jakobsen

⁷⁶ Lunde, 1972

favoriserer mindre arter, som er uønsket føde for planteædende. Et sådant skift i phytoplankton kan resultere i et fald i mængden af zoo-planktonarter og en stigning indenfor bl.a. hjuldyr. Skift i artssammensætningen vil medføre en generelt mindre tæthed af fisk.

Af de to typer arsenforbindelser der forefindes i havvandet ,arsenat (As(V)) og arsenit (As(III)), er arsenit den mest toksiske. Arsenit er en af de få forbindelser, der blokerer metabolismen ved lavere koncentrationer end hvad, der skal til for at påvirke celledelingen. Arsenit indvirker derudover på DNA, både i selve syntesen og i genopbygningen. Arsenit virker angiveligt ved, at binde sig til thiolgrupperne på DNA polymerase eller indlemmes i stedet for fosfat i det nucleotid, der skal anvendes i syntetiseringen af DNA^{77,78,79}



4, a viser en transkription af en celledeling dette foregår i proteinsyntesen.

4b I princippet går de to strenge fra hinanden, og der dannes en komplementær streng til hver af de 2 oprindelige strenge. DNA polymerase er det enzym, som står for selve DNA-syntesen

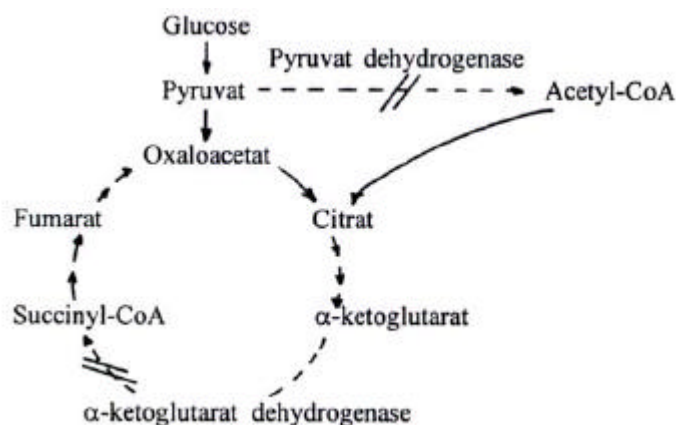
Da uorganisk arsenforbindelser kan hæmme mange biokemiske processer, vil kun nogle af de vigtigste processer i det følgende blive uddybet.

Arsenat kan erstatte fosfat i glycolysen. I stedet for en fosforylering og oxidering af glyceraldehyd-3-fosfat til 1,3-difosfoglycerat reagerer glyceraldehyd-3-fosfat med arsenat, hvorved der dannes 1-arseno-3-fosfoglycerat. 1-arseno-3-fosfoglycerat bliver hurtigt og spontant hydrolyseret, hvilket medfører, at der ikke dannes den ATP, der ville blive dannet under normale omstændigheder.

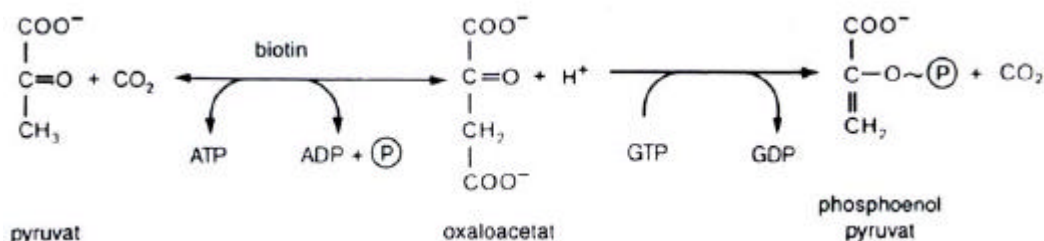
77 Leonard og Lauwerys 1980

78 Aposhian og Aposhian 1989

79 King 1992



7, Glucose-3-fosfor glycerat



8, Arsenats indvirkning på glycolysen

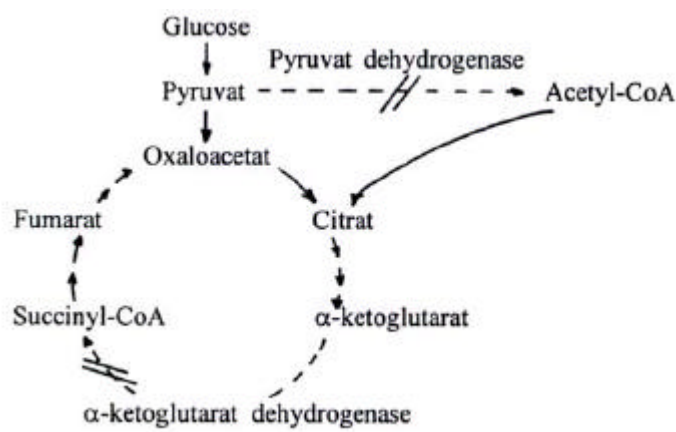
Undersøgelser på ællinger har vist, at ATP-konc. reduceres ved en dosis på 300 ppm As. Dvs. at denne nedgang i energidannelsen kan have indflydelse på ællingernes chance for at overleve i naturen⁸⁰.

Trivalente uorganiske arsenforbindelser, som indeholder As III, binder sig, på samme måde som trivalente alifatiske organiske arsenforbindelser. I modsætning til pentavalent uorganisk arsen (As V) og pentavalente phenylarsensyre (indeholder As V), hovedsageligt til SH-grupper, og virker dermed som enzymhæmmere^{81,63}. SH-grupper er essentielle for enzymfunktioner samt den cellulære metabolisme. Et eksempel på uorganisk trivalent arsens (As III) hæmning af disse SH-holdige enzymer, er hæmningen af citronsyrecyklusen. Enzymsystemer som indeholder SH-grupper, er vigtige i citronsyrecyklusen hvor hovedparten af energien fra nedbrydning af kulhydrater, fedt og proteiner frigøres. Arsenit hæmmer af samme årsag pyruvat dehydrogenase i

80 Camardese 1989

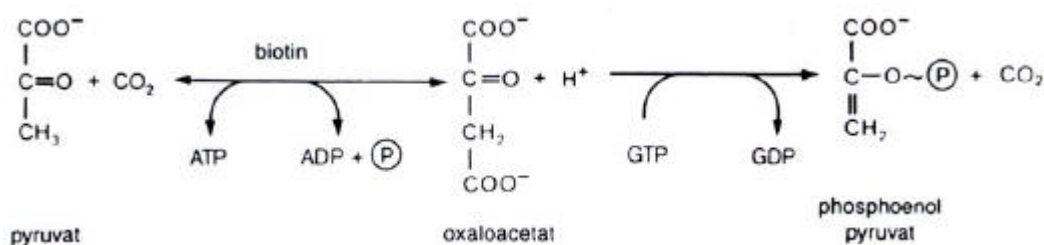
81 Bahri og Romdane 1991

mitochondriematrix, hvor pyruvat omdannes til acetylcoenzym A ved en oxidativ decarboxylering og dannelse af succinyl-CoA fra α -ketoglutarat ved hjælp af α -ketoglutarat dehydrogenase⁸



9, Skitsering af de to steder i citronsyrecyklen, hvor uorganisk trivalent arsen har indvirkning

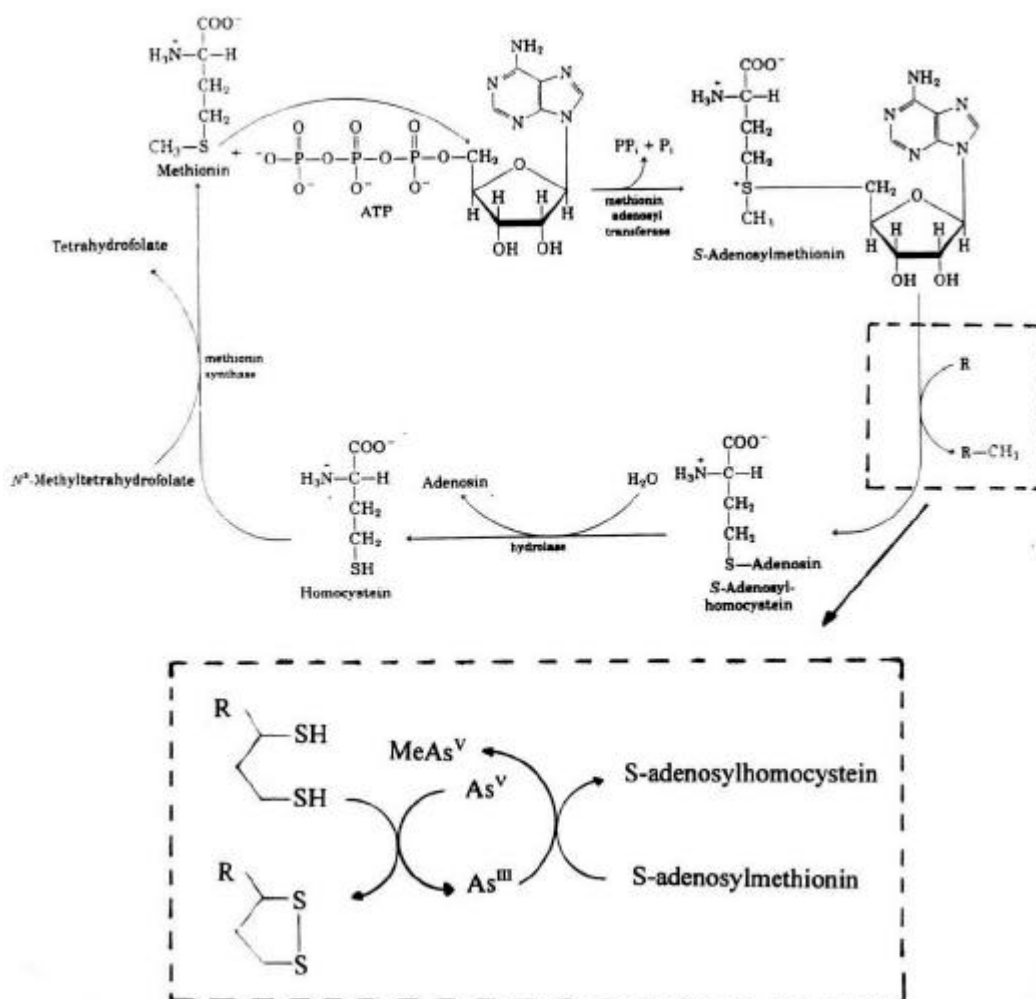
Undersøgelser viser, at resyntese af glucose ud fra lactat og visse aminosyre m.m., gluconeogenesisen, er mindst lige så sensitiv overfor As_2O_3 som citronsyrecyklus. Ved udsultning, er gluconeogenesisen den eneste glucosekilde til opretholdelse af blodsukkerkoncentrationen⁸².



10, Skitse af Gluconeogenesisen.

Thiolase og glutathion reductase påvirkes ligeledes af trivalent arsen. Thiolasen er det sidste led i oxidationen af fede syrer. β -oxidationen i mitochondrierne er oxidative nedbrydning, hvor acyl-CoA fra fedtsyrer med et lige antal C-atomer omdannes til acetyl-CoA. Acetyl-CoA indgår herefter i citronsyrecyklen (se billede af citronsyrecyklus)

95-99% af det indtaget uorganiske arsen findes i de røde blodlegemer bundet til globin i hæmoglobin, heri reduceres arsenat As(V) til arsenit As(III) ⁸³. Arsenforbindelserne udskilles inden 24 timer igen fra blodet og fordeles i andre dele af kroppen, hvor methylering finder sted⁸⁴. Uorganisk arsen methyleres til monomethylarsensyre (MMAA) og dimethylarsensyre (DMAA)⁸⁵. Methyleringen finder hovedsagelig sted i leveren. Methyleringsprocessen er en detoxifikation. De methylede former for arsen har dels lavere slægtskab overfor væv¹ og dels lavere toksicitet end de trivalente uorganiske arsenforbindelser.



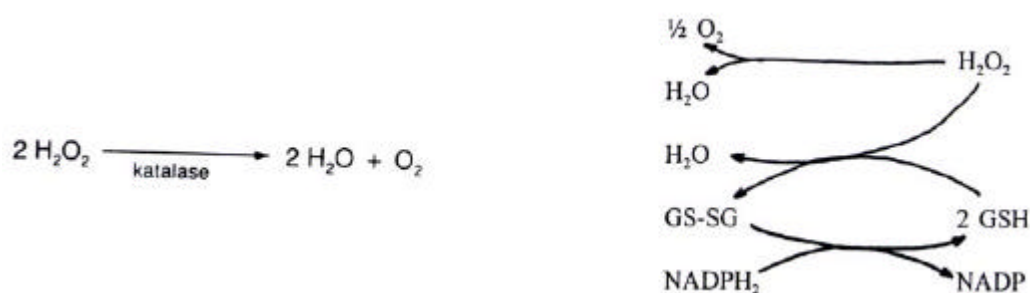
11, Samlet reaktionsmodel for methylering af arsen, hvor selve methyleringsdeelen er forstørret.

83 Vather og Marafante, 1985

84 Oehme, 1972

85 Tam et al., 1979

Glutathion reductase indgår i eliminationen af hydrogenperoxid (H_2O_2). Arsen blokerer leverens glutathion (GSH) samt andre tioler ved kompleksbinding til SH-gruppen⁸⁶. Blokering af leverens GSH bevirker en hæmning af H_2O_2 -elimination. I cellerne fjernes H_2O_2 normalt ved omdannelse til O_2 og H_2O katalyseret af katalase og dels ved omdannelse til H_2O katalyseret af glutathion peroxidase. H_2O_2 -produktionen, hvoraf det meste stammer fra de oxidasekatalyserende processer, fører til et GSH-forbrug, GSH regenereres dog normalt af glutathion reductase⁸⁷



12, Arsens blokering af glutathion reductase medfører at elimination af hydrogenperoxid blokeres

Arsen optages af alger som arsenat, reduceres til arsenit, og udskilles blandt andet som MMAA og DMAA^{88,89} og Arsenoribosider⁹⁰. Der er dog stor forskel på de arsenforbindelser, som alger udskiller. For eksempel kan ikke alle alger udskille arsenoribosider. Nogle alger kan udskille arsenat, mens andre kun har en langsom frigivelse af arsenforbindelser. Dette skyldes at det i stedet bindes til algernes proteiner⁶².

Det er uvidst hvordan alger og højere forbindelser, udskiller arsenforbindelserne. A. Benson antager, at arsenholdige lipider ikke blot er et mellemprodukt i metabolismen af uorganisk arsen til arsenobetain men, at lipiderne direkte indgår i udskillelsen af arsen i cellen.

De arsenholdige fosforlipider indbygges i de ydre membranlipider hos alger, højere planter og i gæller. Med "arsenenden" stikkende ud af cellen kan der ske en hydrolytisk spaltning med

86 NRCC 1978

87 Zubay 1989

88 Philips 1990

89 Sanders 1985

90 Benson 1998

fraspaltning af demethylarsenoribosylglycerol, eller der kan ske en oxidation med frigivelse af DMAA⁶³.

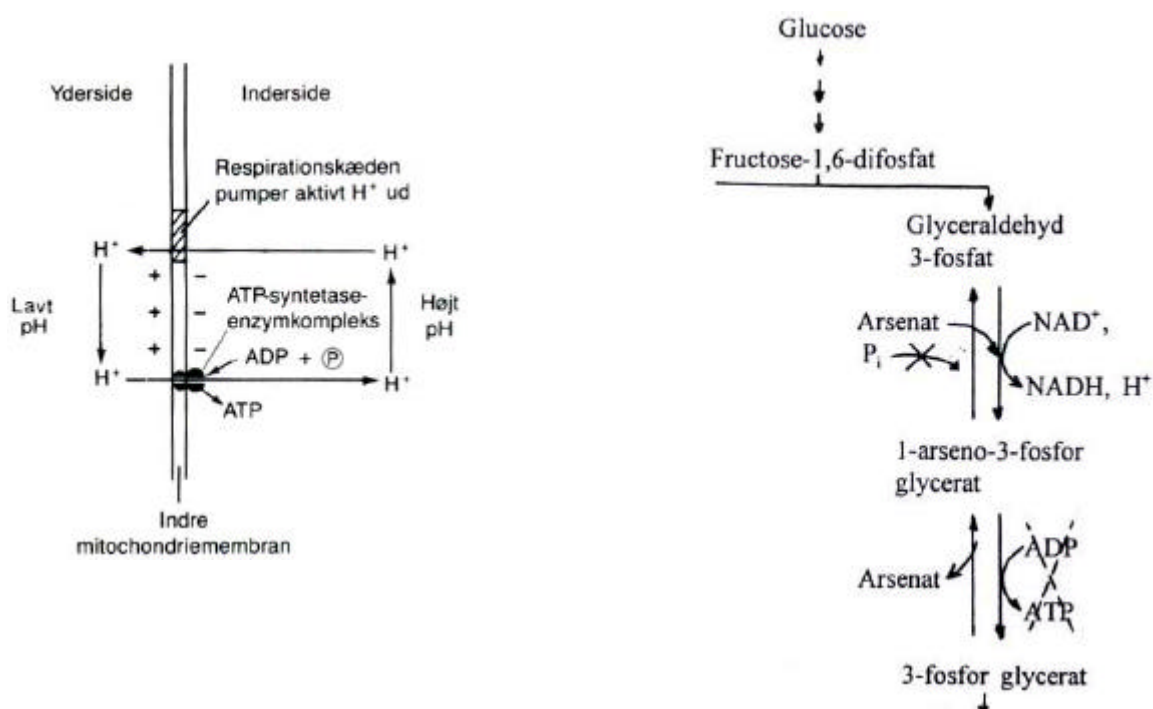
Det betyder, at arsen ikke blot blokerer for diverse biokemiske processer, men at organismen er i stand til, ved hjælp af en detoksifikationsmekanisme, at indbygge arsen i lipider og via den vej udskille arsen. Det er af stor interesse, idet det ikke kan udelukkes, at der kan dannes cancerogene mellemprodukter⁶⁴.

Det er fundet flere forskellige arsenholdige lipider og sukkerderivater i biologiske processer. Forekomsten af dem kan med tiden være med til at forklare de eksakte metaboliske processer

Som følge af arsenats lavere affinitet til hydroxy- og thiol-grupper hæmmer arsenat færre enzymsystemet. Alligevel hæmmes nogle, som foreksempel cytochrom oxidase og glycerol oxidase (se billede af "De samlede processer")

α -glycerol fosfat dehydrogenase og lactatsyre dehydrogenase Arsenat hæmmer derudover ATP-syntesen (Se figur nr. 5). Da arsenat både i struktur og reaktivitet ligner fosfat, det betyder, at arsenat kan afkoble den oxidative fosforylering i leverens mitochondrier, der hydrolyserer spontant.

Resultatet er, at der dannes arsenat og fosfor isomere, der ligner en forbindelse af ADP, Dermed hæmmes ATP- dannelsen (Se figur nr. 5)



Brunalger er den algetype, der har den største koncentration af arsen i sig. Grunden til dette er formentlig, at brunalgerne har et større fosfatoptag end andre alger. Arsen ligner fosfat, og vil indgå i de biokemiske processer, hvor arsen vil hæmme energiproduktionen, da den indgår i dannelsen af ATP i stedet for fosfor. Problemet for den dannede arsen-**ATP** er, at den ikke kan anvendes som energitransportør, hvilket hæmmer væksten og medfører nedsat aktivitetsniveau. Altså vil selv brunalger, der gror væk fra Bornholmer Dybet, have et indehold af de skadelige stoffer i større mængder end normalt.

Da brunalger kun findes på højst 30 m's dybde, lever de ved kysten maximalt 5-10 km fra land. Derfor er brunalger ikke i første omgang i kontakt med vandet fra Bornholmer Dybet og dermed de skadelige stoffer. Men ved et saltvands-inflow vil stofferne transporteres med vandet ud af Bornholmer Dybet.

I alger bliver der dannet 2-demthykarsinylethanol, som man mener, er en forløber for arsenobetain. Man ved ikke, hvordan fisk akkumulerer arsenobetain, men forsøg med fisk der blev fodret med arsenobetain viste, at 40% blev tilbageholdt i fiskene. Arsenobetain er dermed langt mere bioakkumulerbart end arsenat. I et tilsvarende forsøg med arsenat fandtes, at kun 0,03% blev tilbageholdt i fiskene efter forsøget afslutning. Arsenobetain er også langt mindre toksisk end

arsenat, derfor skal der store koncentrationer til for, at det udgør en direkte fare for marine organismer. Vores vurdering er, at arsenobetain dermed ikke har toksisk betydning for marint liv. I fisk og i sedimentet kan arsenobetain, omdannes til TMAO og videre til den toksiske TMA. Denne omdannelse foretages af bakterier i fiskens tarmflora og bakterier i sedimentet. Det betyder, at fisk kan blive udsat for store koncentrationer af TMA, idet arsenobetain er den forbindelse, som findes i størst mængde hos fisk.

Nogle svampe arter kan omdanne arsenit til TMA ved reducerende og oxiderende forhold. Det vil sige, at Bornholmer Dybet altid har en vis koncentration af TMA, der kan akkumulere. Der er dog ingen målinger, der kan dokumentere dette.

Der dannes hele tiden skadelige stoffer i Bornholmer Dybet. Det drejer sig om forbindelser som Arsenit, Arsenat og DORA. DORA er det absolut mest bioakkumulerbare stof, da det har en beregnet BCF på 40.000.000. Det nedbrydes meget langsomt på grund af dets struktur. Det dobbeltbundene oxygen er godt gemt, og er dermed svært tilgængeligt for eventuelle nedbrydere. Der har aldrig været eksperimenteret med nedbrydningen af DORA. De fakta, der findes er ren teoretiske. Derfor ved ingen, hvilke skader DORA kan forårsage på havets bund. Vores teori er, at når vi i dag har en fisk fra Østersøen på spisebordet, er der en stor sandsynlighed for, at den indeholder DORA. Koncentrationen af DORA må udfra almene betragtninger, formodes at være størst i kødædende fisk. Ikke alene er de langt oppe i fødekæden, men sandsynligheden for at de vælger en forgiftet fisk som bytte, er også større end valget af en ikke forgiftet, da den forgiftede er klart det letteste bytte. På den måde får kødædende fisk relativt hurtigt en betydelig mængde DORA ind i kroppen. Dette gælder der ud over for Arsenit, der ligeledes påvirker de indre processer. Forsøg er foretaget med ællinger, der blev fordret med arsenit. Ved tilførslen af arsenit bliver der dannet mindre mængder ATP end normalt. Man kan deraf formode at ællinger ude i naturen ville have meget ringere mulighed for at overleve, på grund af manglende energi, da ATP jo er en energitransportør.

Diskussion

Ser man på spørgsmålet om hvorvidt de arsenholdige kampstoffer er farlige eller ej, er der ikke noget entydigt svar. På den ene side står Miljøstyrelsen, der på baggrund af Helsinki Kommissionen's (HELCOM) undersøgelser [1] konkluderer, at der ikke umiddelbart er nogen miljømæssige problemer forbundet med kampstofferne. På den anden side findes flere undersøgelser, blandt andet russiske, der viser det modsatte.

Miljøstyrelsen er opmærksom på, at bomberne ikke er uskadelige, men mener, at hvis bomberne i Bornholmer Dybet får lov at ligge uforstyrret, da vil de efter en længere periode synke ned i sedimentet, hvorved de indkapsles og ligger forholdsvis sikkert. Dette vejer de op imod konsekvenserne af en eventuel bjergning af bomberne. Miljøstyrelsen mener, at det vil gøre mere skade end gavn, da bomberne er så gennemtærede, at man ricikerer at kampstofferne lækker 100% under processen, hvorved måde bjergningsmandskab og havet udsættes for et koncentreret masseudslip.

Sennepegassen, som udgør hovedparten af de dumpede kampstoffer, er det midst skadelige, da den ved udslip hurtigt hydrolyseres til mindre skadelige stoffer. Miljøstyrelsen mener derfor ikke, at en langsom gennemtæring af bomberne bør anses som en overhængende trussel mod miljøet.

Vi fremlagde for Miljøstyrelsen, at uofficielle beregninger viser, at der er dumpet op til 10 gange større mængder kampstof, end hvad der fremgår af HELCOM's rapporter. Hertil svarede man, at det ville gøre situationen mere alvorlig, hvis der var dumpet så store mængder kampstof, men man ville i Miljøstyrelsen ikke forholde sig anderledes til situationen, da en naturlig indkapsling i sedimentet stadig ansås som en tilfredsstillende løsning.

Dora findes ikke som rekvirerbart test-stof i Danmark, hvorfor man må tage til udlandet, hvis man ønsker at undersøge det. Der er ikke umiddelbart foretaget laboratorieforsøg med DORA, hvorfor alle de data vi har arbejdet med er beregnet på baggrund af matematiske modeller (QSAR-beregninger). Hvorvidt de anvendte beregnings-modeller svarer til virkeligheden savner vi grundlag for at kunne forholde os til. QSAR-beregning er en metode til at bestemme egenskaber ved et ukendt stof udfra kendskab til lignende stoffer. Alle erfaringer med denne beregningsmetode viser dog, at den i langt de fleste tilfælde er pålidelig.

Det er kritisabelt, at der ikke foreligger forsøg med flere forskellige arsenforbindelser end tilfældet er. DORA har en høj beregnet BCF, men dens eksakte opførsel i biokemiske processer er endnu ikke klarlagt. Det samme kan man sige om triphenylarsin og triphenylarsenoxid. Det er blot angivet i FMHA, 1993 at BCF for disse forbindelser sandsynligvis er høje. Der foreligger ingen forsøg med levende organismer for nogen af de ovennævnte forbindelser. Alle disse ting er bygget på antagelser, og det må understreges at ingen sikre konklusioner kan drages uden at yderligere undersøgelser foretages.

De undersøgelser der er foretaget omkring mennesker, bygger hovedsageligt på hvilke toksiske effekter uorganisk arsen har på mennesker. Dette er ikke dækkende for at vurdere konsekvenserne af indtagelse af de forskellige organiske arsenforbindelser. Desuden ved vi ikke, hvorvidt man kan gå ud fra at al arsen, der er i fisken, optages i mennesker. Noget passerer sikkert lige igennem tarmkanalen uden at blive optaget. Hvor stor denne andel er, er i høj grad afgørende for hvor store mængder arsen der akkumuleres i mennesker. Derudover beskæftiger vi os mest med de akutte skader på som vi ikke umiddelbart vil komme til at se, da der under alle omstændigheder er tale om så små koncentrationer, at der ikke vil indtræde akut forgiftning. Det er dog uvist hvilke mængder der skal til, for at give skader på længere sigt. Eksempelvis ved vi at arsen, selv i små koncentrationer inducerer kromosomale skader og hæmmer ATP-syntesen.