



O-89218

Økotoksikologisk vurdering av

DIPIKRYLAMIN-
AVFALL



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Hovedkontor

Postboks 333
0314 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80

Sørlandsavdelingen

Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen

Breiviken 2
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 25 97 00

Prosjektnr.: 0-89218
Undernummer:
Løpenummer: 2351
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Økotoksikologisk vurdering av dipikrylamin-avfall	Dato: 12.01.90
	Prosjektnummer: 0-89218
Forfatter (e): Morten Laake	Faggruppe: Analyse
	Geografisk område: Frierfjorden
	Antall sider (inkl. bilag): 9

Oppdragsgiver: HYDRO PORSGRUNN A/S	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt: Dipikrylamin-avfall fra Hydro Porsgrunn, som i 1958 ble dumpet i Frierfjorden innpakket i trekasser, er blitt vurdert utfra tilgjengelige data om løselighet og økotoksikologiske egenskaper. Avfallet har høy akutt giftighet overfor fisk og er moderat bioakkumulerende. Det er langsomt nedbrytbart. Tilgjengeligheten antas å være lav i den form det eventuelt fremdeles foreligger. Av denne grunn antas det ikke å medføre økologiske skader av betydning.


4 emneord, norske:

1. DIPIKRYLAMIN
2. TOKSISITET
3. BIOLOGISK NEDBRYTBARHET
4. KJEMISK INDUSTRI

4 emneord, engelske:

1. DIPICRYLAMINE
2. TOXICITY
3. BIODEGRADABILITY
4. CHEMICAL INDUSTRY

Prosjektleder:



Morten Laake

For administrasjonen:



ISBN 82-577-1634-0

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

ØKOTOKSIKOLOGISK VURDERING AV

DIPIKRYLAMIN-AVFALL

0-8 9 2 1 8

Saksbehandler:
Morten Laake

1. Innledning

På anmodning fra Norsk Hydro har vi gjennomgått tilsendt materiale om Frierfjorden 18. juli 1958. I tillegg bygges det på NIVAs tidligere undersøkelser i resipienten, datasøkning i ECDIN-databasen, nyere litteratur om risikovurdering av kjemikalier, samt vurdering av data om kjemisk beslektede stoffer. Det skal understrekes at det ikke er utført analyser fra resipienten eller økotoksikologiske tester med avfallet i sammenheng med oppdraget.

Vurdering av miljøfarlighet bør bygge på informasjon om:

1. Økotoksikologiske egenskaper
2. Eksponeringsforhold i resipienten
3. Analyse av forekomst og skader i resipienten

Da saken gjelder en 30 år gammel dumping som oss bekjent ikke har gitt direkte indikasjoner på at stoffet har medført økologiske skader i påvisbart omfang, er det forsvarlig å vurdere punkt 1 og 2 teoretisk innen det eventuelt blir aktuelt å gjøre praktiske undersøkelser.

2. Økotoksikologiske egenskaper

For klassifisering av stoffets miljøfarlighet er resultatene fra et mangeårig utviklingsarbeid innen Norden og OECD lagt til grunn. En systematisk vurdering av ulike vurderingsmodeller er nylig publisert (Lundgren 1989), og anbefalt modell og kriterier er gjengitt i fig.1. Da eksponering i terrestrisk miljø ikke er aktuelt i denne sammenheng, kan kriteriene for toksisitet ved oralt inntak (LD50 rotte) og inhalasjon (LC50 rotte) utelates.

Datagrunnlaget er dessverre dårlig, da dipikrylamin ikke har vært testet i overensstemmelse med OECD Guidelines for nedbrytbarhet, bioakkumulerbarhet eller toksisitet overfor akvatiske organismer. Det finnes ikke relevante data i ECDIN databasen og vi kjenner ikke til andre publiserte undersøkelser om stoffet.

Vi er blitt forelagt en upublisert rapport forfattet av P.M.L. Tammes, arkivert hos Hydro 9. okt. 1953, fra en bredt opplagt undersøkelse av opptak, utskillelse og effekter av dipikrylamin hos flere arter av fisk, strandkrabbe og saltkreps. Den er beheftet med alvorlige metodiske svakheter og resultatene er ikke tilfredsstillende behandlet. Likevel inneholder den mye relevantinformasjon, og de data som er rapportert om letalitet, gir grunnlag for følgende estimater:

Letal konsentrasjon for fisk: LC50 = 0.05 - 0.15 mg/l

Biokonsentrasjonsfaktor i fisk: BCF = 300 - 1000

Angivelser av overlevelsestider hos Tammes (1953) spesielt for guppy (Lebistes reticulatus) og stikling (Pungitius pungitius) gir sikre holdepunkter for estimatet av LC50-verdiene. Opptaket skjer raskt via gjellene og stoffet fordeles via blodsystemet innen metabolisering, inntil det innstilles likevekt mellom opptak og utskillelse etter 3 - 4 døgn. Avfarging tyder på at en metabolsk betinget reduksjon av nitrogrupper finner sted innen utskillelse.

Nitrosaminer må utfra den generelle toksikologi for nitro-substituerte aromater anses som sannsynlige metabolitter. Det kan forklare den høye toksisiteten som er observert av Tammes. Symptomene hos fisk tyder likevel på forstyrrelser av osmoreguleringen eller sentralnervesystemet som primær effekter. Sekundært er skader på bloddannende organer, lever og arvestoff mulige effekter, som kan inntre ved langt lavere konsentrasjoner enn LC50. Det finnes imidlertid ikke holdepunkter i det foreliggende materialet til å vurdere dette mer detaljert.

Biokonsentrasjonsfaktoren er estimert utfra forholdet mellom letal dose ved injeksjon (ca. 50 mg/kg) og ved korttids eksponering hos fisk, idet man kan anta at kroppsdosen som medfører død er noenlunde den samme i begge tilfeller. Dette er imidlertid en usikker metode, da eksponeringssituasjonene kan påvirke toksisiteten, men neppe dårligere enn å vurdere BCF utfra løselighet i vann, som forutsetter at opptaket alene skjer ved fase likevektsfordeling.

Vannløseligheten er svært variabel og avhengig av hvilket kation som sitter på aminet. Ammonium-, jern(II)- og kaliumsalter er lite eller moderat vannløselig, mens kalsium- og magnesium-salter er løselige til 3 % (Kolthoff og Bendix 1939). Som hydrogenert amin er stoffet stabilt i vann og en relativt sterk syre ($pK_a = 2.67$). Løseligheten er derfor sterkt pH-avhengig, men kan beregnes til ca. 1500 mg/l i ved pH 8 (vanlig pH i sjøvann) og ca. 15 mg/l ved pH 6 (vanlig i kalkholdig grunnvann) (Hydro 1988). I disse beregningene er det imidlertid ikke tatt hensyn til tilgjengeligheten av andre kationer i sjøvann eller grunnvann.

Reelle data for vannløselighet og stabiliteten av aktuelle salter i sjøvann er vi ikke kjent med, men dipikrylamin er blitt benyttet for utfelling og ekstraksjon av kalium fra sjøvann av bl.a. Norsk Hydro.

Det synes derfor rimelig å anta at stoffet vil reagere til et stabilt og lite vannløselig kaliumsalt. Dannelse av udissoierte salter kan forklare dets relativt høye tendens til bioakkumulering i fisk. Lite vannløselige og nøytrale stoffer har sterk tendens til bioakkumulering og selvom tilgjengeligheten er lav, kan eksponering medføre anrikning. Stoffets sannsynligvis høye biologiske reaktivitet vil bidra i samme retning ved å fikserer opptatte stoffmengder i f.eks. proteinkomplekser.

Anaerobt vil det være overskudd av jern(II) tilstede som kan stabilisere dipikrylamin som et tungtløselig jernsalt. Høye ammoniumverdier kan også bidra. Under permanent anoksiske forhold vil tilgjengeligheten for opptak i fisk eller bunndyr naturlig nok være betinget av transporten til oksiske vannmasser.

Med henvisning til figuren gjengitt etter Lundgren (1989), er dipikrylamin "Very toxic" og må utfra dette kriteriet alene klassifisert som "Hazardous" for vannmiljøet. Det kan også klassifiseres som "Bioaccumulating".

Data for biologisk nedbrytbarhet mangler imidlertid. Beslektede stoffer og mulige nedbrytningsprodukter, som p-nitroanilin og dinitrotoluen-isomere, er klassifisert som ikke lett nedbrytbare (data listet hos Lundgren 1989). Tammes (1953) observerte imidlertid kraftig soppvekst på vannløsninger med 10 g/l dipikrylamin, og utfra stoffets struktur er det sannsynlig at det finnes mikroorganismer som kan benytte dipikrylamin alene som karbon-, energi- og nitrogenkilde. Nitro-substituerte aromater er generelt meget langsomt nedbrytbare i miljøet, men neppe persistente over flere ti-år.

Som eksempel nevnes stoffet p-nitrofenol. Det er grundig studert av Spain et al. (1984), som påviste nedbrytning i ferskvann etter lang tids tilvenning (adaptasjon) hos den stedlige mikroflora. Når dette først var skjedd, var omsetningen rask og fullstendig. I sjøvann er imidlertid stoffet blitt testet av flere uten at det har vært mulig å påvise tilsvarende adaptasjon (Nyholm, pers.med.).

Konklusjonen er derfor på teoretisk grunnlag at dipikrylamin og/eller primær-metabolitter er svært tungt nedbrytbare og trolig kan være stabile over lang tid (måneder - år) selv i oksygenrikt sjøvann.

Forholdene kan imidlertid være vesentlig forskjellige i oksygenfritt miljø, hvor det teoretisk kan skje en reduksjon av nitro-grupper og avspaltning som kan gjøre ringstrukturene lettere angripelige. Mulighetene er imidlertid også tilstede for dannelse av giftige og

stabile nedbrytningsprodukter, og som dessuten kan ha høyere BCF-verdier enn dipikrylamin. Lav løselighet i form av tungtløselig kalium- eller jern(II)-salter vil redusere tilgjengeligheten for mikrobiell nedbrytning vesentlig. Forholdene kan ikke vurderes sikkert uten nærmere undersøkelser i laboratoriet.

3. Eksponeringsforhold i resipienten

Norsk Hydro har i notatet av 20.01.88. (Hydro 1988) vurdert fortynningsforholdene ved langsom utvasking fra emballasjen (avsnitt 3) og sannsynligheten for at konsentrasjonen av dipikrylamin i bunnvannet kan nå terskelverdier for påvisbare akutt-effekter på fisk (avsnitt 4). Med de forutsetninger som er lagt til grunn er det vår oppfatning at utvaskingsforhold og eksponeringsforhold er beskrevet korrekt.

Derimot skal det påpekes at endel forutsetninger er svært usikre eller bør endres:

3.1 Null-effekt-nivået bør settes til 0.001 mg/l, eller 1:100-del av den midlere estimerte LC50-verdien for fisk. En sikkerhetsfaktor på 100 for kroniske effekter er vanlig ved slike vurderinger og medfører 10 ganger lavere skadeterskel enn angitt av Hydro.

3.2 Løseligheten kan under de rådende forhold være betydelig lavere enn angitt ved at det dannes tungtløselige jern(II)-, ammonium- eller kalium-salter. pH er generelt noe lavere i anaerobe sedimenter enn i sjøvann. Det er også angitt i tidligere rapporter fra Hydro at fuktig kalium-salt danner en leiraktig substans. Det bør alt i alt regnes med at løseligheten kan være så lav som 1.5 mg/l, eller inntil 1000 ganger lavere enn angitt av Hydro.

3.3 Nedbrytningen av lignin og cellulose i trematerialer skjer svært langsomt i anoksisk miljø, og spesielt hvis kasse-emballasjen er dykket ned i løssedimentene er det overveiende sannsynlig at den fremdeles er intakt som diffusjonsbarriere. Ved ompakningen i 1951 ble det dessuten benyttet en foring med parafinert papir (Pergamyn).

Endres forutsetningene for Hydros egne vurderinger i denne retningen vil imidlertid endringene motvirke hverandre. Konsentrasjonen i bunnvann antas å kunne være vesentlig lavere enn forutsatt. Lavere terskelnivå for kronisk toksisitet slår derfor ikke ut i en høyere risiko for at kritisk eksponering vil kunne nås.

4. Konklusjoner

4.1 Dipikrylamin er svært giftig overfor akvatiske organismer. Terskelverdien for å unngå kroniske skader antas å være 0.001 mg/l.

4.2 Dipikrylamin opptas effektivt i fisk i udisosiert form og sannsynligvis også som udisosierte salter. Biokonsentrasjonsfaktoren antas å ligge i området 300 - 1000.

4.3 Stoffet er moderat bioakkumulerende, men metaboliseres såvidt raskt i fisk at anrikning gjennom næringskjeder ikke anses sannsynlig.

4.4 På grunn av sedimentenes beskaffenhet i Frierfjorden og tyngden i jern og betong som emballasjen var sikret til, er det overveiende sannsynlig at hele lasten er neddykket i oksygenfritt bunnslam.

4.5 Forholdene for diffusjon og nedbrytning av stoffet og emballasjen er såvidt dårlige at dipikrylamin-lasten fremdeles kan være intakt, men samtidig medføre at konsentrasjonene i bunnvann og sedimenter ligger vesentlig under skadelige nivåer i Frierfjorden.

4.6 Utover helt lokale effekter antas giftdepotet ikke å forårsake påvisbare akutte eller kroniske skader på fisk eller skaldyr nå eller i fremtiden, eller å medføre fare for konsumenter, forutsatt at konsentrasjonene i bunnvann utover 10 m radius fra depotet er lavere enn antatt skadegrense på 0.001 mg/l.

4.7 På grunn av emballasjens usikre beskaffenhet vil en eventuell såvidt heving medføre stor risiko for en massiv korttidsbelastning på Frierfjorden. Det frarådes derfor å heve depotet uten videre undersøkelser av depotets tilstand.

4.8 For å kontrollere riktigheten av konklusjonene 3.5 og 3.6 bør det gjennomføres kontrollanalyser av sediment og bunnvann for om mulig å påvise dipikrylamin eller mulige primære nedbrytningsprodukter.

4.9 For sikrere å kunne vurdere fremtidige mulige skader bør det utføres testing av løselighet og biologisk nedbrytbarhet i oksisk og anoksisk sjøvann.

5. Litteratur

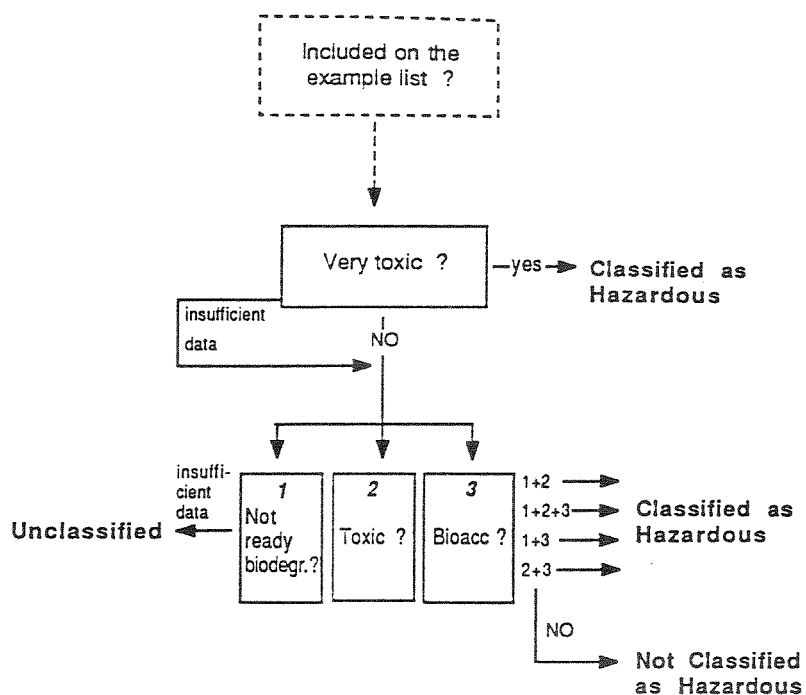
A. Lundgren (1989): Comparison of different models for environmental hazard classification of chemicals. Status report from the joint Nordic project "Guidelines for Environmental Hazard Classification of Chemicals". KEMI Report No 9/89, The Swedish National Chemicals Inspectorate, Science and Technology Department.

J.C. Spain, P.A. van Veld, C.A. Monti, P.H. Pritchard og C.R. Cripe (1984): Comparison of p-nitrophenol biodegradation in field and laboratory test systems. *Appl. Envir. Microbiol.* 48:944-950.

I.M. Kolthoff og G.H. Bendix (1939): Determination of potassium with hexanitrodiphenylamine (Dipikrylamine) reagent. *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* 11:94-98.

P.M.L. Tammes (1953): Observations on the effect of temperature on the balance between entry of a poison and the process of detoxification. Zoological Station, Den Helder (manuskript).

Hydro (1988). Vedrørende bruk og disponering av dipikrylamin (DK). Notat (Miljø og Sikkerhet, I.Sanderud:EDa, 20.01.1988).



Threshold values:

	Very toxic	Toxic	Bioaccumulating
Oral LD ₅₀	≤ 25 mg/kg	≤ 200 mg/kg	BCF ≥ 100 or K _{ow} ≥ 1000
Inhal LC ₅₀	≤ 0,5 g/m ³	—	Not ready biodegradable
Fish LC ₅₀	≤ 1,0 mg/l	≤ 100 mg/l	As defined in OECD Guidelines or
Daphnia EC ₅₀	≤ 1,0 mg/l	≤ 100 mg/l	BOD ₅ /COD < 0,5
Algae EC ₅₀	≤ 1,0 mg/l	≤ 100 mg/l	

Figure 3. The classification model (N12) recommended by the Scientific Advisory Group.

Fig. 1. Klassifisering av kjemiske stoffer (etter Lundgren 1989).