

## Torjunta-aineet. Orgaaniset ympäristömyrkyt

Torjunta-aineita käytetään ihmisen kannalta haitallisten mikrobiin, kasvien ja eläinten hävittämiseen. Torjunta-aineiden käytön tärkeimpiä tavoitteita ovat erilaisten hyötykasvien satojen parantaminen, karjan ja muiden hyötyeläinten loisten tuhoaminen ja lihan- tai maidontuotannon parantaminen sekä ohjelmat erilaisten ihmisen kannalta haitallisten tautien torjumiseksi. Jälkimmäisistä hyvä esimerkki on hyönteistorjunta-aine DDT:n käyttö malariavektoreina toimivien hyttysten tuhoamiseen. Torjunta-aineiden kehittämisessä ja käytössä tärkeää on mahdollisimman hyvä selektiivisyys, jottei samalla hävitettäisi myös hyödyllisiä lajeja tai aiheutettaisi vahinkoa ihmiselle. Eräissä tapauksissa selektiivisyyteen on päästy, mutta monissa tapauksissa aine on myrkyllinen myös sellaisille lajeille, joille sen ei toivottaisi olevan.

Torjunta-aineet on hyvin laaja ja heterogeeninen aineryhmä. Toiset näistä aineista ovat äärimmäisen toksisia myös ihmiselle, toisista ei tunneta juuri mitään haittoja normaalissa käytössä. Siksi torjunta-aineisiin ei voida yleisesti suhtautua enempää hyväksyen kuin tuomitenkaan, vaan jokainen aine on arvioitava erikseen ja huolellisesti punnittava kunkin aineen haitat sen etuja vasten. Viime vuosina ovat tärkeiksi perusteiksi arvioinnissa tulleet toksisuuden ohella aineen pysyvyys ja farmakokinetiikka, koska haittojen todennäköisyys suurenee, jos aine kumuloituu elimistöön ja on hyvin kestävä ympäristössä.

Torjunta-aineet (pestisidit) voidaan jakaa insektisideihin (hyönteismyrkkyihin) ja herbisideihin (rikkaruohojen torjunta-aineisiin), jotka ovat laajimmassa käytössä olevat ryhmät, sekä fungisideihin (homeiden ja sienten torjunta-aineisiin) ja rodentisideihin (jyrsijöiden torjunta-aineisiin, ”rotanmyrkkyyhin”). Myös kasvunsäätelyaineet, kuten kloorimekvattikloridi, lasketaan torjunta-aineisiin. Kasvunsäätelyiden tarkoitus on kasvien ominaisuuksia muuttamalla parantaa hyötykasvien satoja. Esimerkiksi kloorimekvattikloridi lyhentää viljakasvien kورتta, vähentää viljan lakoontumista ja parantaa siten viljasatoa. Tavallaan penisilliini ja muut mikrobilääkkeet ovat myös torjunta-aineita, vaikka niistä ei käytetä tätä nimitystä.

Torjunta-aineiden hyötyä ja haittaa ei useinkaan voida arvioida yhteismitallisista tekijöistä, toisin kuin antibioottien. Torjunta-ai-

- *torjunta-aineiden jako*

- *hyöty-haitta-analyysi*

## Myrkytyksistä ja toksisten vaikutusten ehkäisystä

Taulukko 75-1. Myynniltään kymmenen tonnia ylittävien (hyönteismyrkyt: 1 tonnin ylittäviin) pestisidien myynti Suomessa vuonna 1998 (Hynninen ja Blomqvist 1999). Tonni määrä ei ole kovin hyvä mitta terveysvaarojen kannalta, koska eri aineiden teho ja toksisuus ovat perin erilaiset. Siten esimerkiksi useimmat pieninä pitoisuuksina tehoavat organofosfaatit eivät tule mukaan.

Pestisidi	Tehoainetta tonnia/vuosi
<b>Hyönteismyrkyt (noin 70 valmistetta)</b>	
p-diklooribentseeni	1
dimetoaatti	15
endosulfaani	1
furatiokarbi	4
malationi	6
metyyliibromidi	4
mineraaliöljy tai parafiiniöljy	12
pyretriinit ja pyretroidit yhteensä	1
<b>Rikkakasvien torjunta-aineet (67 valmistetta)</b>	
diklooriproppi + MCPA	38
etofumesaatti + fenmedifaami	20
fenmedifaami	11
fluroksipyyri + klopuralidi + MCPA	16
glyfosfaatti (johdoksineen)	287
MCPA	218
mekoproppi + diklooriproppi + MCPA	69
metamitroni	69
trifluraliini	16
<b>Kasvitautien torjunta-aineet (34 valmistetta)</b>	
dimetomorfi + mankotsebi	12
fluatsenaami	12
karboksiini + imatsaliini	48
mankotsebi	60
mankotsebi + propamokarbi	10
prokloratsi	25
propikonatsoli	10

neiden hyödyt voivat eräissä tapauksissa olla terveyteen kohdistuvia (malarian, filariaasin, viruksenkefaliitin ym. tautien torjunta, jossa esim. DDT:n lasketaan estäneen satoja miljoonia sairastumisia) tai etenkin kehitysmaissa epäsuorasti terveyteen vaikuttavia (sadan parantamisen aiheuttama ravitsemustilan kohentuminen). Yleensä torjunta-aineiden käytöllä jo näiden aineiden määritelmänkin mukaan pyritään lisäämään hyötykasveja ja -eläimistä saatavaa taloudellista hyötyä, ts. lisäämään satoja. Lisäksi torjunta-aineiden käytöllä pyritään usein parantamaan yleistä hygieniaa ja myös viihtyvyyttä torjumalla hyönteisiä, kuten torakoita asunnoista. Torjunta-aineiden käytön tavoite on kuitenkin aina ihmisen etu, jolloin taloudellisia ja terveyteen liittyviä seikkoja on yleensä mahdotonta ja tarpeetontakin pyrkiä erottamaan toisistaan. Parantaahan ihmisen parantunut terveys edellytyksiä taloudellisen tuottavuuden lisäämiseen, ja toisaalta elintason nousulla on usein edullisia vaikutuksia myös ihmisen terveyteen varsinkin kehitysmaissa, missä ravinnon ja veden puute kuu-luvat suurimpiin terveysuhkiin.

### o *hyöty-haitta-arvion ongelmat*

Torjunta-aineiden käytön hyötyjen ja haittojen arviointi voi olla varsin ongelmallista, kun punnitaan vastakkain aineiden ihmiselle aiheuttamia terveysriskejä, epäsuorasti torjunta-aineiden käytön tuottamaa elintason ja terveyden parantumista ja varsinkin, jos arviointi otetaan usein hyvin merkittävät elinympäristöön kohdistuvat haitat.

Ekologisten haittojen merkitys on jatkuvasti lisääntynyt arvioitaessa uusien aineiden hyväksymistä tai hylkäämistä. Näin on tyypillisimmin tapahtunut DDT:n kohdalla.

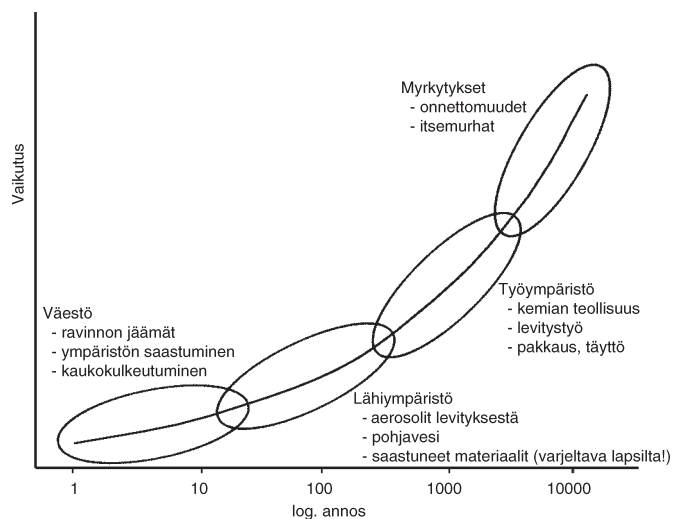
Koska useimmat torjunta-aineet eivät ole kovin selektiivisiä, on myrkytysvaara otettava usein ja etenkin työolosuhteissa huomioon. Välittömiä kuolemaan johtavia myrkytyksiä tapahtuu Suomessa muutama vuodessa, lievempiä myrkytyksiä moninkertainen määrä. Varsinaiset myrkytystapaukset liittyvät näiden aineiden käsittelyyn työympäristössä, ja aikaisemmin myös itsemurhilla ja itsemurhayrityksillä oli huomattava osuus torjunta-aineiden aiheuttamissa myrkytyksissä. Erehdyksessä nautitun torjunta-aineen aiheuttamat vakavat myrkytykset ovat tyypillisesti lasten myrkytyksiä, ja niiden syynä on usein huolimaton käyttö tai säilytys. Eräissä maissa on epidemian suuruusluokkaa olevia myrkytyksiä sattunut myös huolimattoman kuljetuksen tai varastoinnin takia (esim. sekaantumisen erehdyksessä jauhoihin, säkkien kastuminen ja aineen siirtyminen elintarvikkeisiin). Tavallisimmin tällöin ovat olleet kyseessä hyvin toksiset hyönteismyrkyt, kuten parationi tai endriini, tai viljan peittäukseen käytetyt orgaaniset elohopeayhdisteet. Säännösten mukaisessa käytössä näistä aineista kuluttajalle aiheutuva vaara on vähäinen, ja kuluttaja altistuu ehkä sadasosalle tai tuhannesosalle siitä ainemäärästä, jolle esimerkiksi ruiskuttaja saattaa altistua (kuva 75-1).

- *myrkytykset*

## Hyönteistentorjunta-aineet

### Organofosfaatit

Kaikki markkinoilla olevat hyönteismyrkyt ovat mineraaliöljyjä lukuun ottamatta hermomyrkyjä. Näistä organofosfaattien akuutti



Kuva 75-1. Eri väestöryhmien karkea suhteellinen altistuminen torjunta-aineille. Jos suuri altistus ei aiheuta haittoja, niitä ei yleensä ole odotettavissa myöskään pienemmästä altistuksesta. Poikkeuksena voivat olla pitkäaikaisvaikutukset (esim. syöpä) aineen ollessa uusi tai harvinainen vaikutus, joka näkyy vain suuressa väestössä. Altistusastot voivat mennä päällekkäin, esim. lähiympäristössä altistus voi olla joskus suurempi kuin työympäristössä.

## Myrkytyksistä ja toksisten vaikutusten ehkäisystä

myrkyvaikutus perustuu koliiniesteraasin pysyvään estoon (ks. luku 11). Organofosfaatti-insektisidejä on markkinoilla alle kymmenen tehoainetta ja lukuisia valmisteita. Niiden toksisuus vaihtelee vähäisestä (malationi, LD<sub>50</sub> rotalle noin 12 000 mg/kg) erittäin suureen (atsinfossi, LD<sub>50</sub> 13 mg/kg). Välittömiä kuolemansyitä ovat yleensä kouristukset ja tukehtuminen toisaalta keuhkoputkien supistuksen ja limanerityksen (muskariinivaikutuksia), toisaalta hengityselinten halvautumisen takia (nikotiinivaikutus).

- *altistus*

Myrky voi joutua elimistöön ruoansulatuskanavan, keuhkojen tai ihon kautta. Useat potentit aineet kuten parationi vaikuttavat ihon kautta lähes yhtä myrkyllisesti kuin suun kautta. Siksi ihokontakti on tärkeä altistustie työssä. Myrkytystapauksessa ihon perusteellinen puhdistus on silloin tärkeä. Jopa kynsien alle jäänyt organofosfaatti on pitkittänyt myrkytystä.

Kroonisessa myrkytyksessä on otettava huomioon pysyvään entsyymien estoon perustuva pitkä vaikutusaika. Uusi altistus voi provosoida esille ”piilevän” myrkytystilan. Myös lipidiliukoisten organofosfaattien kertyminen rasvakudokseen voi pitkittää myrkytystä.

Organofosfaatteja ei onneksi käytetty toisen maailmansodan aikana kemialliseen sodankäyntiin, vaikka sekä liittoutuneet että akselivallat olivat siihen varautuneet. Tällöin sodankäynnin välineinä olisi käytetty organofosfaattihermokaasuja tai ärsyttäviä yhdisteitä, kuten sinappikaasua tai fosgeenia.

- *akuutit myrkytykset*

Organofosfaatteja sisältäviä tuhoeläinten torjunta-aineita ruvettiin käyttämään Suomessa 1940-luvun lopulla. Alkuvuosina ne aiheuttivat vain yksittäisiä kuolemantapauksia. Kun sitten vuonna 1954 maamme lehdistössä kerrottiin näkyvin otsikoin, että Saksassa on parationipitoisia torjunta-aineita käytetty itsemurhamyrkyinä, alkoivat organofosfaatti-itsemurhat Suomessa lisääntyä. Niitä kutsuttiin Bladan<sup>®</sup>-itsemurhiksi erään lähinnä parationia sisältävän valmisteeseen mukaan. Näiden erittäin myrkyllisten valmisteiden rajoittamaton myynti, tiedotusvälineiden antama informaatio ja mahdollisesti jotkin psykologiset tekijät nostivat torjunta-aineilla tehtyjen itsemurhien luvut Suomessa huippuunsa 1958, jolloin niitä oli kaikkiaan 121, puolet myrkytysitsemurhien kokonaismäärästä.

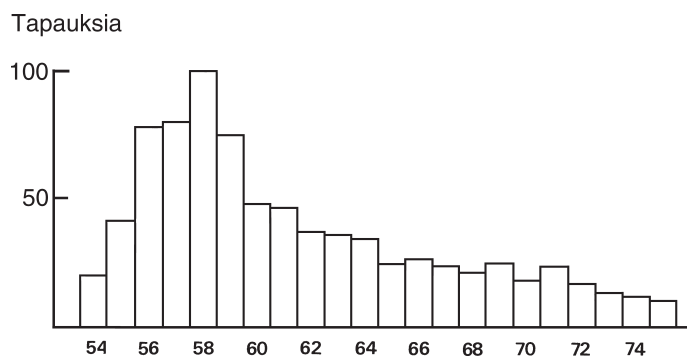
Organofosfaattimyrkytyskuolemia käsitellessään ulkomaiset oppikirjat kiinnittivät huomiota vain tapaturmariskiin. Kuitenkin Suomessa 1946–67 tapaturmaisia torjunta-ainekuolemia oli vain 2 % kaikkien kuolemaan johtaneiden myrkytystapaturmien määrästä. Samaan aikaan kuolemaan johtaneista torjunta-ainemyrkytyksistä 87 % oli itsemurhia, 11 % tapaturmia ja 1,5 % murhia. Yli 90 %:ssa kuoleman aiheuttajana oli parationi. Myrkyllisimpien torjunta-aineiden oston tultua luvanvaraiseksi kuolemantapaukset alkoivat vähetä. Kuva 75-2 esittää vuosilta 1954–75 ne kuolemantapaukset, jotka on oikeuskemiallisesti varmistettu organofosfaatin aiheuttamiksi.

- *myrkyllisyys*

Useat alkyylifosfaattiantikoliiniesteraasit ovat hyvin myrkyllisiä. Rasvaliukoisina ne lisäksi imeytyvät ihon läpi. Tetrastigmiinin LD<sub>50</sub> rotalle on suun kautta annettaessa n. 1 mg/kg ja iholle annettaessa 2,4 mg/kg. Vastaavat parationiannokset ovat 13 mg/kg ja 21 mg/kg.

Elimistössä parationin rikkiatomi korvautuu happiatomilla, ja näin syntynyt paraoksoni on varsinainen myrkyllinen yhdiste. Malationi muuttuu rikin korvautuessa hapella aktiiviseksi malaoksoniksi, mutta tämä hapettuminen on nisäkkäissä paljon hitaampaa kuin hyönteisissä. Lisäksi malaoksonin hydrolyysi tehostomiksi tuotteik-

## 75. Torjunta-aineet. Orgaaniset ympäristömyrkyt



Kuva 75-2. Oikeuskemiallisesti varmistetut organofosfaattien aiheuttamat kuolemantapaukset Suomessa vuosina 1954–75 (Alha ja Korte 1976).

si on nisäkkäissä nopea ja hyönteisissä hidas. Puhtaan malationin  $LD_{50}$  rotissa on suun kautta annettaessa n. 12 000 mg/kg ja ihon kautta annettaessa suurempi. Teknisessä malationissa oli aikaisemmin epäpuhtautena pieniä määriä isomalationia, joka lisäsi huomattavasti malationin myrkyllisyyttä. Tällaisten malationivalmisteiden  $LD_{50}$  suun kautta annettaessa rotalle oli n. 1 400 mg/kg ja ihon kautta annettaessa yli 4 500 mg/kg.

Sotilaallisiin tarkoituksiin on kehitetty niin myrkyllisiä organofosfaatteja, että vähemmän kuin 10 mg ihmisen iholle on jo hengenvaarallinen annos. Tällaisia yhdisteitä ovat mm. somaani, tabuuni, sariini sekä VX, joista ainakin tabuunia ja sariinia lienee käytetty Irakin ja Iranin sotanäyttämöillä sekä Irakin armeijan käydessä sotaa Irakin kurdivähemmistöä vastaan. Vuonna 1995 herätti suurta huomiota ja japanilaisten keskuudessa paniikkiakin uskonnollisen ”korkein totuus”-lahkon Tokion maanalaisessa tabuunihermokaasulla tekemä terrori-isku, jossa sadat sairastuivat ja yksitoista ihmistä kuoli. Vain onni pelasti suurkatsastrofiltä, jossa uhreja olisi voinut olla kymmeniätuhansia maanalaisen ruuhka-aikaan.

Tabuunilla tehty terrori-isku osoitti, että organofosfaattitaistelukaasut voivat olla jatkuva huolenaihe, koska niitä on suhteellisen helppoa valmistaa sodankäynnin tai terrorismin tarkoituksiin. Siksi taistelukaasuihin varautumisen vähimmäisvaatimus on riittävä tietämys niitä vastaan suojautumisesta. Juuri mahdollisten syntyvien kriisitilanteiden takia antikoliiniesteraasien käyttömahdollisuus tähän tarkoitukseen on edelleen pidettävä mielessä.

Organofosfaatit vaikuttavat pieninä annoksina samalla tavoin kuin ohimenevästi vaikuttavat antikoliiniesteraasit. Myrkytyksen oireita alkaa ilmetä, kun 30–50 % entsyymistä on salpautunut, ja tila on hengenvaarallinen silloin, kun jäljellä on enää 10–20 % entsyymien toiminnasta. Ensimmäisinä ilmenevät muskariinireseptorien stimulaatio-oireet (ks. taulukko 11-2). Kyynel-, sylki- ja hikirauhasten eritystoiminta lisääntyy, silmäterä pienenee ja seuraa akkommodaatiojäykkyys, bradykardia, hengenahdistus, viskeraalialueen kipuja ja ripulia. Organofosfaatit pääsevät hyvin keskushermostoon ja aihe-

- *taistelukaasut*

- *oireet*

## Myrkytyksistä ja toksisten vaikutusten ehkäisystä

uttavat päänsärkyä, sekavuustiloja ja tajuttomuutta. Dramaattisimmat organofosfaattien aiheuttamat muskariinivaikutukset ovat rajut epileptiset kouristukset, joihin liittyy aivojen lisääntynyt sähköinen aktiivisuus ja glukoosiaineenvaihdunta. Jatkuessaan organofosfaattien aiheuttamat kouristukset voivat aiheuttaa aivovaurion ja johtaa kuolemaan.

Nikotiinireseptorien stimulaatio-oireina ja osittain keskushermostoperäisinä oireina ilmenee aluksi lihasjäykkyyttä ja lihasnykäyksiä. Myrkytyskuolemaa edeltävät edellä mainitut ensi sijassa muskariinireseptoriaktivaation välittämät voimakkaat kouristukset, joita seuraa lamaustila ja hengityksen pysähtyminen. Vaikutus sympaattisiin ganglioihin voi sekoittaa tyypillisiä muskariinireseptorioireita, ja siten bradykardian sijasta voi tulla myös takykardiaa.

Kuolema voi suuren annoksen jälkeen seurata muutamassa minuutissa. Sen välitön syy ovat tukehtuminen ja samanaikaiset kouristukset, joihin johtavat muskariinivaikutuksista keuhkoputkien supistuminen ja lisääntynyt limaneritys, nikotiinivaikutuksista hengitysilihasten halvaantuminen ja keskushermostovaikutuksista hengityskeskusten lamaantuminen. Toisaalta esimerkiksi työaltistuksessa tulee epämiellyttäviä kolinergisia oireita paljon ennen hengenvaaraa aiheuttavaa myrkytystä, mikä helpottaa myrkytysoireiden havaitsemista.

- *hoito*
  - *atropiini*
  - *lääkehiili*
  - *oksiimit*
- Muskariinireseptorivaikutukset poistetaan atropiinilla, jota on annettava 2–5 mg suoneen aluksi 10 minuutin välein, kunnes vegetatiiviset oireet, esim. lisääntynyt syljeneritys, häviävät. Atropiinia on annettava sen jälkeen ihon alle jopa 50 mg ensimmäisenä päivänä ja sitten oireita seuraten muutaman tunnin välein useita päiviä. Myrkytyksen tasoa tulee seurata plasman ja punasolujen koliiniesteraasin määrityksin. Myrkytyksen alkuvaiheessa on syytä antaa lääkehiiltä ja suorittaa mahanhuuhtelu, jos potilaan tila sen sallii. Myrkyn poisto iholta saippuapesulla on tärkeää. On huomattava, että organofosfaattien aiheuttamien kouristusten päästyä vauhtiin atropiini ei ole erityisen tehokas niiden hoidossa. Tällöin kouristusten estämiseksi tulee antaa riittävän suuria annoksia bentsodiatsepiineja ja samalla varmistettava, että myrkytyksen uhrin hengitys ja hengitysteiden auki pysyminen varmistetaan erityisellä huolella. Atropiinin ja organofosfaatin yhteisvaikutus on voimakkaasti keskushermostoa lamaava, ja hoito voi koitua kohtalokkaaksi, jos siihen ilman riittävää huolenpitoa lisätään bentsodiatsepiineja.
- Eräät oksiimit reagoivat alkyylifosfaatin kanssa, ja jos niissä on sopivalla etäisyydellä esteraasin anioniosaan sopiva emäksinen ryhmä kuten pralidoksiimissa (kuva 11-9) tai obidoksiimissa, ne voivat vetää fosfaatin irti entsyymiesteraasiosan seriinistä, jolloin seurauksena syntyy tehotonta dialkyylifosforihappoa. Tämä reaktiivisuus onnistuu vain myrkytyksen alkuvaiheessa muutamien minuuttien tai tuntien aikana ennen lopullisen pysyvän sidoksen syntymistä. Oksiimia, esim. obidoksiimia, annetaan atropiinin lisäksi 250 mg

## 75. Torjunta-aineet. Orgaaniset ympäristömyrkyt

suoneen tai lihakseen, ja jos vaikutusta ei tule, annetaan 10–20 minuutin kuluttua toinen annos.

Oireenmukaiseen hoitoon kuuluu hengitysteiden pitäminen auki sekä tarvittaessa hapen ja tekohengityksen anto. Kouristuksia vastaan voi antaa diatsepaamia (2–10 mg i.v.) tai fenytoiinia, jopa perifeerisiä lihasrelaksantteja ((+)-tubokurariini, alkuroni; ei depolarisaatioaineita!) tai yleisanestesia-aineita. Hoito on vaikeaa ja kuuluu teho-osastolle.

Eräät fluoripitoiset alkyylifosfaatit kuten fluostigmiini, mipafoksi ja diisopropyylifluorofosfaatti (DFP) aiheuttavat myrkytyksen jälkeen viikkojen kuluessa perifeeristen hermojen vaurion, joka ei johdu antikoliiniesteraasi vaikutuksesta. Vaikutus kohdistuu mahdollisesti johonkin muuhun esteraasiin ja seurauksena on aksonein kuolema. Oireina on pysyvä tai hyvin hitaasti paraneva halvaustila. Samanlainen vaikutus on eräillä triaryylifosfaateilla kuten triortokresyylifosfaatilla (TOCP). TOCP on aiheuttanut joukkomyrkytyksiä, mm. Marokossa 1960 sairastui 10 000 henkilöä nautittuaan oliiviöljyä, johon oli sekoitettu lentokoneöljyä, ja USA:ssa 1929–30 kieltoain aikana 20 000 juotuaan TOCP:tä sisältävää inkivääriiniä. Aineet, joiden on osoitettu aiheuttavan tätä vauriota, ovat jääneet pois markkinoilta.

### Karbamaatit

Karbamaatti-insektisidit vaikuttavat kuten organofosfaatit, mutta niiden vaikutus asetyylikoliiniesteraasiin on ohimenevä kuten fysostigmiinin (luku 11). Myös näiden joukossa on sekä nisäkkäille suhteellisen vähän toksisia aineita (karbaryyli,  $LD_{50}$  850 mg/kg) että erittäin myrkyllisiä (aldikarbi,  $LD_{50}$  0,8 mg/kg). Useimmat läpäisevät kuitenkin ihon huonosti, joten dermaalinen toksisuus on vähäinen. Karbamaatteja pidetään hieman turvallisempina torjunta-aineina kuin organofosfaatteja, koska ensimmäisten myrkysoireiden ja tappavan annoksen väli on pitempi. Koska karbamaattien kiinnittyminen koliiniesteraasiin on ohimenevä, ei oksiimeista ole hyötyä, vaan niistä voi päinvastoin olla vahinkoa. Siksi hoito on atropiini ja oireenmukainen yleishoito.

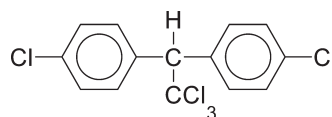
### Klooritetut hyönteismyrkyt

Klooritettuihin hyönteismyrkkyihin kuuluvat klooritetut etaani johdokset (DDT ja metoksikloori), sykloдиеенit (endriini ym., ei meillä markkinoilla) sekä heksakloorisykloheksaanit (lindaani). Näiden toksisuus vaihtelee erittäin paljon aineittain ( $LD_{50}$ -arvot: endriini 18, lindaani 90, DDT 100–200 ja metoksikloori 5 000–7 000 mg/kg). Niiden yhteinen ominaisuus on kuitenkin lipidiliukoisuus ja kestävyys luonnossa. Tässä suhteessa ne poikkeavat jyrkästi nopeasti hydrolysoituvista organofosfaateista. Tämän takia etenkin sykloдиеенit ja DDT ovat olleet jo vuosia epäsuosiossa.

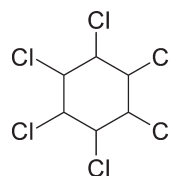
Eniten on tutkittu DDT:n ekologisia haittoja. Se kertyy vahvasti rasvakudokseen, mikä aiheuttaa kertymistä ravintoketjussa ja seu-

o *oireenmukainen hoito*

• *viivästynyt hermotoksisuus*



DDT



Heksakloorisykloheksaani  
( $\gamma$ -isomeeri = lindaani)

## Myrkytyksistä ja toksisten vaikutusten ehkäisystä

rauksena on osoitettu olleen petolintujen munien haurastuminen ja pesinnän epäonnistuminen. Ilmeisesti DDT myös nopeuttaa estrogeenien metaboliaa aiheuttamalla entsyymi-induktiota. Myös tämä vaikuttaa haitallisesti lintujen lisääntymiskykyyn. Lisäksi DDT:n metaboliitti p,p'-DDE on antiandrogeeninen, millä lienee osuutensa ekologisiin haittoihin. Vastaavanlaisia haittoja ihmiselle ei ole kyetty osoittamaan, vaikka aine eliminoituu erittäin hitaasti; puoliintumisaika on noin 6 kk. Myös DDT:n akuutti myrkyllisyys on niin vähäinen, ettei yhtään varmaa kuolemantapausta tiedetä aiheutuneen. Sen sijaan sykloдиеeneistä on aiheutunut lukuisia kuolemia.

- *vaikutusmekanismi*

Klooritettujen hyönteismyrkkujen vaikutus kohdistuu hermosolujen solukalvoon, ja mekanismi vaihtelee aineittain. DDT vähentää kaliumkanavien läpäisevyyttä ja hidastaa natriumkanavien sulkeutumista. Molemmat tekijät hidastavat palautumista depolarisaatiosta ja herkistävät tremorille ja kouristuksille. Sykloдиеeenit ja sykloheksaanit taas estävät kloridikanavien toimintaa, mikä myös johtaa kontrolloimattomaan eksitaatioon. DDT vaikuttaa pääasiassa sensorisella tasolla ja aiheuttaa parestesioita ja selkäydintason kouristuksia, sykloдиеeenit vaikuttavat ennen muuta keskushermostossa.

- *akuutti myrkytys*

DDT:n ja lindaanin aiheuttaman myrkytyksen oireet ovat ensi sijassa parestesiaa, vapinaa ja ataksiaa ja lopulta kouristuksia. Sykloдиеeenit aiheuttavat kouristuksia usein jo ensimmäisenä oireenaan, mutta usein myös motorista ärtyvyyttä ja yleisoireita kuten pahoinvointia, päänsärkyä ja huimausta. Aineet voivat aiheuttaa myös maksavaurioita.

- *hoito*

Hoito on oireenmukaista, kouristuksiin suositellaan diatsepaamia. Imeytymätön myrkkyy tulee pyrkiä saamaan pois suolistosta tai iholta.

- *pitkäaikaishaitat*

DDT:tä ja lindaania on eläinkokeiden perusteella epäilty syöpää aiheuttaviksi, mutta ihmisestä tätä ei ole voitu vahvistaa. DDT:n metaboliitti on antiandrogeeninen, ja sillä voi olla vaikutuksia hedelmällisyyteen. Lindaani saattaa aiheuttaa myös luuydinvaurioita. Hyllättäessä aineita niiden mahdollisten pitkäaikaishaittojen takia on kuitenkin muistettava kokemukset DDT:n kieltämisestä: kiellon vuoksi siirryttiin käyttämään organofosfaatteja, jotka ovat luontoa säästävämpiä, mutta jotka aiheuttivat useita satoja kuolemantapauksia akuutin myrkyllisyytensä takia. Tärkeintä kaikkien torjunta-aineiden käytössä on se, että ihmisen altistuminen jää mahdollisimman vähäiseksi.

## Kasvikunnasta saatavat hyönteismyrkyt

- *pyretriinit*

Pyretriinit ja synteettiset pyretroidit ovat suhteellisen turvallisuutensa takia tulleet nopeasti yhä yleisempään käyttöön. Niiden LD<sub>50</sub> on useita satoja milligrammoja/kg. Luonnon pyretriinit aiheuttavat kuitenkin herkästi allergisia reaktioita, ihottumia, astmaa ja



## 75. Torjunta-aineet. Orgaaniset ympäristömyrkyt

anafylaktisia reaktioita. Syntetisoimalla näiden johdoksia on haitoista pyritty eroon.

Pyretroidit jakaantuvat vaikutusmekanismin suhteen kahteen ryhmään. Tyypin I aineet (pyretriini I, permetriini) hidastavat DDT:n tapaan natriumkanavien sulkeutumista aktiopotentiaalin jälkeen etenkin presynaptisissa hermopäätteissä, mistä seuraa solukalvon natriumvirtauksen pidentyminen, repolarisaation hidastuminen ja herkistyminen toistuvalla stimulaatiolle. Tyypin II aineet (sypermetriini, deltametriini, fenvaleraatti) aiheuttavat pysyvän depolarisaation ja estävät johtumisen aksoneissa. Ero hyönteisen ja nisäkkään herkkyydessä aineille on varsin suuri ja myrkytykset harvinaisia, mutta keskushermosto-oireet ja hengityslama ovat mahdollisia massiivisten annosten jälkeen. Myös vesieläimet ovat paljon nisäkkäitä herkempiä.

Pyretroideja käytetään usein yhdessä piperonylibutoksidin kanssa. Tämä estää hyönteisten mono-oksigenaasientsyymejä ja potensoi pyretroidien vaikutuksia.

Nikotiini on vanha hyönteismyrkky, jota käytettiin yleisesti ennen organofosfaattien keksimistä. Se on kuitenkin varsin toksinen aine, ja sitä käytettäessä myrkytyksiä sattuu usein. Nikotiini imeytyy hyvin iholta ja sen takia sen käsittelyssä tulee noudattaa erityistä varovaisuutta ja käytön yhteydessä suojautua kokohaalariin, hengityssuojaimiin, käsineisiin ja saappaisiin. Rotalle LD<sub>50</sub> suun kautta annettaessa on 10–50 mg/kg. Imeytyminen on tehokasta myös iholta.

Oireita ovat tyypillisesti ganglioiden, hermo-lihasliitoksen ja keskushermoston nikotiinireseptorien kiihotusoireet (luvut 10, 11 ja 26), tyypillisimmät ovat syljeneritys, pahoinvointi, lihasheikkous ja vapina, lopuksi kouristukset ja hengityksen pysähtyminen. Hoitona on antikonvulsiivit (diatsepaami) ja muu oireenmukainen hoito.

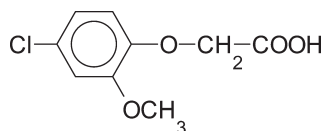
Rotenoni on yksi *Derris elliptican* monista rotenoideista, joita monet luonnonkansat ovat käyttäneet paitsi insektisidinä myös kalastukseen. Se estää NADH<sub>2</sub>-riippuvaista hapettumista mitokondrioissa, herkimmin hermosoluissa. Se ei ole kovin toksinen (LD<sub>50</sub> 100–300 mg/kg), mutta se ärsyttää limakalvoja. Suuret määrät etenkin inhalaationa voivat aiheuttaa kouristuksia. Aine ei ole meillä markkinoilla.

- *tyyppi I*
- *tyyppi II*
- *myrkytykset*
  
- *nikotiini*
  
- *rotenoidit*

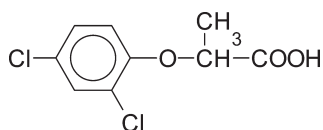
## Rikkakasvien torjunta-aineet

Koska kasvien ja nisäkkäiden fysiologian erot ovat varsin suuret, on kyetty kehittämään rikkaruohojen torjunta-aineita, joilla ei ole merkittäviä myrkkyyvaikutuksia nisäkkäille. Tämä ei ole kuitenkaan poikkeukseton sääntö, vaan osa herbisideistä on erittäin toksisia.

## Fenoksihapot

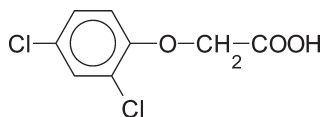


MCPA



Diklooripropi

- *akuutti toksisuus*



2,4-D

- *pitkäaikaishaitat*

Fenoksihapot ovat fenoksisietikkahapon lähisukuisia johdoksia. Meillä ovat yleisimmässä käytössä MCPA (2-metoksi-4-kloorifenoksisietikkahappo), diklooripropi (2,4-dikloorifenoksi- propionihappo), mekopropi (2-metoksi-4-kloorifenoksi- propionihappo) ja 2,4-D (2,4-dikloorifenoksisietikkahappo). Niitä käytetään leveälehtisten rikkaruohojen hävittämiseen heinäkasveihin kuuluvien viljelykasvien seasta, koska viimeksi mainitut ovat huomattavan resistenttejä. Niitä käytetään myös lehtipuuesakoiden hävittämiseen havumetsäistutuksista, tienvarsilta jne. Niiden vaikutus perustuu samankaltaisuuteen kasvien kasvuhormonin auksiinin (indolietikkahappo) kanssa. Fenoksihappojen puoliintumisaika luonnossa on 3–4 viikkoa.

Fenoksihappojen akuutti toksisuus on kohtalainen, LD<sub>50</sub> on 300–700 mg/kg. Tappavana annoksena ihmiselle pidetään 5–10 grammaa, mutta hoidossa 20 grammankin annoksen jälkeen on potilas saatu pelastetuksi. Myrkytysoireet ovat lihasjäykkyys, ataksia, paralyysi ja kooma. Koe-eläintutkimuksissa on saatu viitteitä, että fenoksihapot vaurioittavat veri-aivoestettä suurina annoksina ja sen takia aiheuttivat keskushermosto-oireita. Koska vaikutus tulee esiin vasta suurilla annoksilla, kyseessä saattaa olla epäspesifinen vaikutus, vaikka vaurion jakaantuminen aivoissa onkin fenoksihappoille tyypillinen.

Fenoksihappojen puoliintumisaika on 10–15 tuntia, mutta myrkytyksessä asidoosi pidentää sitä. Siksi hoidossa on virtsan alkalisointi tärkeää, silloin puoliintumisaika voi lyhentyä muutama tuntiin. Muu hoito on oireenmukaista.

Fenoksihappojen pitkäaikaishaitat ovat kiistanalaisia. Ne eivät ole mutageenisia. Epidemiologisissa tutkimuksissa on kuitenkin havaittu korrelaatio pehmytkudoskasvainten (sarkoomat, lymfoomat) esiintymisen ja työssä tapahtuneen fenoksihappoaltistuksen välillä. Aikaisemmin epäiltiin vahvasti, että vaikutukset johtuvat pikemmin teknisten aineiden epäpuhtautena aikaisemmin esiintyneistä dibentsodioksiineista ja dibentsofuraaneista kuin aineista itsestään (ks. jäljempänä). Useat epidemiologiset tutkimukset viittaavat kuitenkin siihen, että fenoksihappoaltistus sinänsä lisää altistuneiden työntekijöiden riskiä sairastua pehmytkudossarkoomiin ja non-Hodgkin-lymfoomaan. Koska koe-eläintutkimusten tulokset ovat olleet kiistanalaisia, ei aineiden vaikutuksia koe-eläinmalleissa tunneta riittävästi hyvin eikä niiden vaikutusmekanismia tunneta. Lopullisten päätelmien tekeminen fenoksihappojen karsinogeenisuudesta on ongelmallista, mutta aineet saattavat olla heikkoja karsinogeneja.

## Sulfonyyliureat

Fenoksihappojen tilalle leveälehtisten rikkaruohojen hävittämiseen on viime aikoina tullut useita sulfonyyliureajohdoksia, joi-

## 75. Torjunta-aineet. Orgaaniset ympäristömyrkyt

den käyttöannos on hyvin pieni, vain 10–60 g/ha (taulukko 75-2). Niiden vaikutusmekanismi on asetolaktaattisyntaasientsyymien esto. Vaikka nämä aineet ovat erittäin potentteja estämään kasvien kasvua, sekä akuutti toksisuus että pitkäaikaistoksisuus nisäkkäille ovat hyvin vähäiset. LD<sub>50</sub>-arvot jyrksijöillä ovat useita grammoja/kg suun kautta annettaessa. Ne erittyvät elimistöstä nopeasti. Uusina aineina ne on melko hyvin tutkittu ennen markkinoillepääsyä. Epäilyjä heikoista kasvaimia aiheuttavista vaikutuksista on esitetty joistakin aineista, mutta niistä ei ole voitu osoittaa merkittävää riskiä. Pienistä käyttömääristä johtuen mitattavia jäämiä ei yleensä todeta.

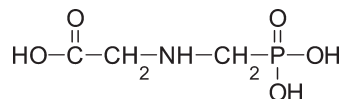
Taulukko 75-2. Sulfonyyliurea-herbisidit ("pienannosherbisidit")

Aine	Käyttömäärä g/ha
Amidosulfuroni	40–60
Kloorisulfuroni	15–30
Metsulfuronimetyyli	20–30
Rimsulfuroni	40
Tifensulfuronimetyyli	13–27
Triasulfuroni	15–30
Tribenuronimetyyli	8–15
Triflusaluronimetyyli	30

### Glyfosaatti

Glyfosaatti on yleisessä käytössä oleva systeemisesti vaikuttava herbisidi. Sen vaikutusmekanismi on kasvien aminohapposynteesiin tarvittavan entsyymien, enolipyruvyylikimaattifosfaattisyntaasin, esto. Vastaavaa entsyymiä ei ole eläimillä.

Pieneliöt hajottavat glyfosaatin nopeasti maassa, joten se ei kasaudu. Se imeytyy huonosti suun kautta ja eliminoituu nopeasti. Akuutti toksisuus on vähäinen, LD<sub>50</sub> on useita grammoja/kg suun kautta annettaessa. Myöskään pitkäaikaishaittoja ei ole todettu. Äskettäin on raportoitu kuolemantapauksia hyvin suurten annosten jälkeen glufosinaattia, glyfosaatin sukulaisainetta.



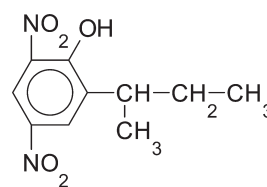
Glyfosaatti

### Dinitrofenolit

Dinitrofenolit kuten dinosebi ovat hyvin myrkyllisiä, LD<sub>50</sub> on 30–50 mg/kg. Ne imeytyvät hyvin myös ihon kautta, eivätkä edes kumivaatteet suojaa hyvin niitä vastaan. Palkokasvit kestävät niitä poikkeuksellisen hyvin, joten niitä on käytetty lähinnä apilajien herneviljelysten rikkaruohotorjuntaan.

Dinosebi aiheuttaa oksidatiivisen fosforylaation "irtikytken" ja metabolian kiihtymisen, lämmön nousua, hikoilua, verisuonten laajenemisen, nopean sykkeen, kollapsin ja kooman. Myrkytysoireet voivat tulla jopa vuorokausien kuluttua altistuksesta. Aine kertyy rasvakudokseen. Silmän sidekalvot värjäytyvät keltaisiksi ja myöhäisvaikutuksena voi tulla kaihi.

Hoidossa on tärkeää estää lämmön kohoaminen ja korvata nestehukka. Puhdistus on tärkeä. Muu hoito on oireenmukaista. Atropiini on ehdottoman vasta-aiheinen, koska se estää hikoilun. Siksi väärä diagnoosi voi olla kohtalokas.



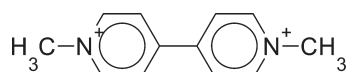
Dinosebi

### Nitriilit

Nitriilien kuten joksiliinin ja bromoksiliinin akuutti myrkyllisyys on huomattavan suuri (LD<sub>50</sub> suuruusluokkaa 100 mg/kg). Ne vaikuttavat oksidatiiviseen fosforylaatioon kuten dinitrofenolit.

## Bipyridyylijohdokset

- *parakvatti*



Parakvatti

- *hoito*

- *dikvatti*

Bipyridyylijohdoksista parakvatti on hyvin toksinen yhdiste, ja myrkytys on vaikeahoitoinen. Aine on Suomessa poistettu käytöstä, mutta muualla sitä käytetään hyvin yleisesti. Bipyridyylijohdokset ovat kosketusherbisidejä, eli ne tuhoavat kasvien vihreät osat. Vaikutusmekanismi lienee parakvatin metabolian aikana syntyvien vapaiden radikaalien muodostuminen ja näiden aiheuttama lipidiperoksidaatio ja DNA-vauriot. Yksi syy parakvatin keuhkotoksisuuden on sen kertyminen keuhkojen epi-teelisoluihin ja metaboloituminen radikaaleiksi niissä. Nämä radikaalit aiheuttanevat soluvaurioita nisäkkäissä. Parakvatin LD<sub>50</sub> rotalle on noin 125 mg/kg, mutta useimmat muut lajit ovat herkeempiä. Tyypillisiä vaurioita on keuhkoissa, maksassa ja munuaisissa. Tyypillisin vaurio on muutamien päivien kuluessa kehittyvä keuhkojen soluproliferaatio ja jälkitilana fibroosi. Kuolema keuhkoedeemaan seuraa yleensä muutamien päivien kuluttua.

Hoidossa on tärkeää sitoa nopeasti imeytymätön parakvatti ja estää imeytyminen. Mahahuuhtelu on siis tärkeä, ja hemodialyysi voi parantaa ennustetta, joka yleensä on vaikeassa myrkytyksessä melko huono.

Dikvatti ei ole akuutisti yhtä myrkyllinen, mutta suurempina annoksia sekin aiheuttaa kouristuksia, maksa- ja munuaisvaurioita.

## Muut rikkakasvien torjunta-aineet

- *karbamaatit ja ureajohdokset*
  - *triatsiinit*
- *dinitroaniliinit*

Muita rikkakasvien torjunta-aineita, joiden akuutti toksisuus on erittäin vähäinen (LD<sub>50</sub> grammoja/kg), ovat karbamaatit kuten profaami ja klooriprofaami, ureajohdokset kuten linuroni ja metoksuroni, triatsiinit kuten atratsiini, simatsiini ja terbutyyliatsiini, dinitroaniliinit kuten trifluraliini sekä fenmedifaami ja metamitroni. Niistä ei ihmiselle ole todettu haittoja satunnaisia allergioita lukuun ottamatta. Uusimmista aineista ei yleensä ole muita tietoja kuin valmistajan viranomaiselle toimittamat rekisteröintitodistukset.

## Sienitautien torjunta-aineet

Tunnetuimmat fungisidit ovat orgaanisia elohopeayhdisteitä, lähinnä alkoksialkyylilyhdisteitä. Niiden toksisuus muistuttaa metyylielohopean toksisuutta (luku 74). Orgaaniset elohopeayhdisteet ovat tehokkuutensa takia monissa maissa yhä käytössä peittausaineina, vaikka niiden pitkäaikaishaitat ovat ilmeiset.

## Benomyyli ja tiofanaattimetyyli

- *käyttö*
- Benomyyli on laajasti käytetty fungisidi, sitä käytetään sekä viljan peittausaineena että oraiden homeentorjuntaan, hedelmien ja marjojen homeentorjuntaan ja muihin vastaaviin tarkoituksiin. Se metaboloituu karbendatsiimiksi, joka lienee varsinainen aktiivinen aine ja on eräissä maissa kaupan torjunta-aineena. Myös tiofanaattimetyyli metaboloituu karbendatsiimiksi.

## 75. Torjunta-aineet. Orgaaniset ympäristömyrkyt

Sekä benomyylin että karbendatsiimin ja tiofanaattimetyylin akuutti ja pitkäaikaismyrkyllisyys ovat vähäiset, LD<sub>50</sub> on useita grammoja/kg. Benomyyliä on kuitenkin osin ristiriitaisten tutkimustulosten perusteella pidettävä mutageenisena aineena ja ilmeisesti myös heikkona karsinogeenina. Sama pätee ilmeisesti sen sukulaisaineisiin. Tämän takia benomyylin käytöstä on Suomessa luovuttu, vaikka muualla käyttö on laajaa.

- *haitat*

### Etyleenibisditiokarbamaatit

Kuten benomyyli myös etyleenibisditiokarbamaatit ovat hyvin vähän toksisia yhdisteitä (LD<sub>50</sub> 5–10 g/kg). Suomessa on markkinoilla mankotsebi, muita ovat mm. manebi ja sinebi. Niiden hajoamistuotteena syntyy etyleenitioureaa, joka on mutageeninen, karsinogeeninen ja teratogeeninen aine. Koe-eläintutkimuksissa etyleenitiourea on voimakkaasti struunaa aiheuttava ja jo pieninä annoksina varsinkin kilpirauhasen syöpää aiheuttava aine. Viimeaikaiset eläinkokeet ovat myös osoittaneet, että kanta-aineetkin, manebi, mankotsebi ja sinebi, lisäävät koe-eläinten riskiä sairastua kilpirauhassyöpään, vaikkakaan ne eivät ole yhtä vahvoja karsinogeenia kuin etyleenitiourea. Lisäksi kaikki tämän ryhmän aineet aiheuttavat koe-eläimissä struunaa. Työolosuhteissa käytännön kannalta kaikkein hankalin näiden aineiden haitta on niiden voimakas allergisoiva ja ristiallergisoiva vaikutus ihmisissä: jos allergisoituu yhdelle ryhmän aineista, allergisoituu samalla kaikille muillekin ryhmän aineille.

- *mankotsebi*
- *etyleenitioureaan synty*

- *allergia*

### Muut sienitautien torjunta-aineet

Tiraami ja siraami ovat disulfiraamin (luku 26) lähisukulaisia, joita käytetään rupi- ja hometautien torjuntaan. Molemmilla on antabus-tyyppinen yhteisvaikutus alkoholin kanssa. Ne voivat myös aiheuttaa polyneuriittia. Molemmat ovat voimakkaasti struunaa aiheuttavia aineita ja lisäävät myös koe-eläinten riskiä sairastua kilpirauhasen syöpään. Sekä siraami että tiraami ovat ihmiselle voimakkaita allergeeneja.

- *tiraami*

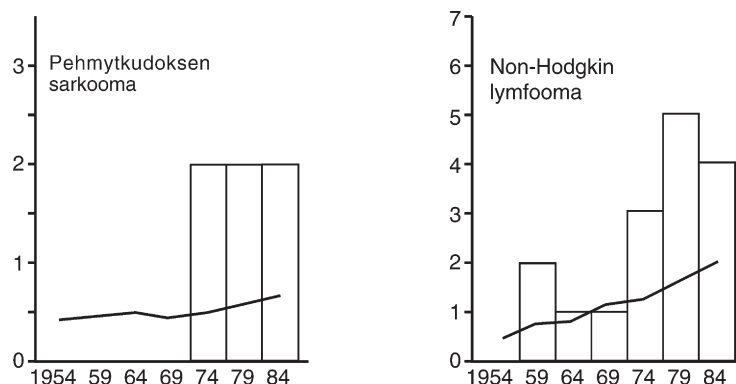
Pentakloorifenolia ja muita kloorifenoleita on käytetty lähinnä puunsuoja-aineena; Suomessa niitä ei enää ole markkinoilla. Pentakloorifenoli on varsin toksinen aine (LD<sub>50</sub> 30–100 mg/kg) ja muistuttaa akuuteilta vaikutuksiltaan dinitrofenoleita (ks. edeltä). Lisäksi se voi sisältää dibentsodioksiineja ja dibentsofuraaneja, jotka lisäävät sen toksisuutta. Suurimmat kloorifenolipitoisuudet löytyvät vanhojen sahojen maaperästä. Sieltä niitä voi joutua myös pohjavesiin.

- *kloorifenolit*

Viimeaikaiset tutkimukset ovat osoittaneet, että ympäristöperäinen altistuminen kloorifenoleille saattaa lisätä ihmisen riskiä sairastua pehmytkudossarkoomiin sekä non-Hodgkin-lymfoomiin (kuva 75-3). Tämä sopii hyvin yhteen sen kanssa, että aineet ovat

## Myrkytyksistä ja toksisten vaikutusten ehkäisystä

Kuva 75-3. Juomaveden kautta kloorifenoleille altistuneiden lisääntynyt riski sairastua pehmytkudoksen sarkoomiin ja non-Hodgkin-lymfoomiin Kärkölässä ja kahdella vertailupaikkakunnalla, joilla ei ollut altistumista kloorifenoleille. Pak-su viiva osoittaa odotuksen mukaisen syöpämäärän, pylväät havaitun määrän.



fenoksihappojen läheisiä rakenteellisia sukulaisia (ks. edellä). Lisäksi ympäristöperäinen altistuminen kloorifenoleille on aiheuttanut kloorifenoleille altistuneille erilaisia ruoansulatuskanavan oireita.

## Jyrsijöiden torjunta-aineet

Koska jyrsijät ovat fysiogialtaan lähellä ihmistä, on selektiivisen toksisuuden löytäminen vaikeaa, mutta silti aineiden vaarallisuudessa on suuria eroja. Parhaat meillä käytössä olevat rodentisidit ovat veren hyytymistä estäviä aineita, kuten kumatetralyyli ja varfariini. Varfariinin vaikutusmekanismi on esitetty luvussa 37. Turvallisuus perustuu siihen, että kerta-annos ei riitä häiritsemään riittävästi veren hyytymistä aiheuttaakseen verenvuotoja. Toistuvien annosten aiheuttamiin verenvuotoihin annetaan K-vitamiinia.

Jyrsijöiden torjuntaan on käytetty myös skillaa (merisipulin digitaalisen kaltainen glykosidi, joka on ihmiselle oksettava, mikä rajoittaa toksisuutta). Aikaisemmin käytetyt fluoroasetatti, fluoroasetamidi, tallium, strykniini, arsenikki ja keltainen fosfori ovat erittäin myrkyllisiä myös ihmiselle.

## Ympäristön muut orgaaniset aineet

Teollistuminen on lisännyt ympäristöömme lukuisia aineita, joita ei ole sinne levitetty tahallisesti kuten torjunta-aineita, vaan jotka ovat joutuneet ilmaan tai veteen eri toimintojen sivutuotteina. Niiden pitkäaikaishaitat ovat osittain tuntemattomia, ja niiden pysyvyys on haitallisuutta lisäävä tekijä, kuten torjunta-aineidenkin.

## Juomavesien halogenoidut epäpuhtaudet

Halogenoituja pienimolekyylisiä hiilivetyjä kuten kloroformia ja muita bromitettuja tai klooritettuja metaanijohdoksia on jo luonnon vesissä, mutta juomaveden klooraus lisää niiden pitoisuutta huomattavasti. Mutageenisuustutkimuksissa on käynyt ilmi, että osa talousvesistä oli Suomessa 1980-luvulla mutageenisempia kuin missään muualla maailmassa. Syynä näyttää olevan se, että noin puolet Suomen raakavesistä on pintavettä ja useimmilla paikkakunnilla sen humuspitoisuus on hyvin suuri. Humuspitoista vettä kloorattaessa humus pilkkoutuu pienimolekyylisiksi fragmenteiksi ja osa niistä kloorautuu. Eräs eristetty mutageeninen kloorautumistuote on polykloorautunut furanoni MX. Se on potentimpia tunnettuja mutageeneja ja selittää noin kolmanneksen juomavesien mutageenisuudesta.

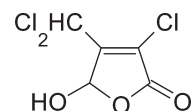
Halogenoitujen yhdisteiden määrää on vähentänyt veden parantunut puhdistus humusaineista ennen kloorausta. Otsonointi voi olla alkudesinfioinnissa kloorausta parempi, mutta toisaalta se lisää humuksen pilkkoutumista, mikä taas voi lisätä mutageenisten aineiden syntymistä. Näiden yhdisteiden haitat terveydelle eivät ole kiistattomat, mutta viimeaikaisten epidemiologisten tutkimusten perusteella juomaveden MX:lle ja sen sukulaisaineille altistuminen voi lisätä munuais- ja rakkosyöpään sairastumisen riskiä. Näin ollen talousveden raaka-aineena käytetyllä vedellä, sekä vedenpuhdistus ja -desinfektio menetelmillä saattaa olla merkitystä myös väestön syöpäsairastavuuden kannalta, vaikka vaikutus lienee varsin vähäinen. Tavoitteena on lisätä pohjaveden käyttöä varsinkin pienissä vesilaitoksissa, joissa tehokkaan puhdistuksen järjestäminen on vaikeaa.

## Aromaattiset halogenoidut hiilivedyt

Etenkin polyklooritetut bifenyyliit (PCB-yhdisteet) ovat saaneet osakseen viime vuosina runsaasti huomiota. Ne ovat palamattomia, öljymäisiä yhdisteitä, joita käytetään moniin teknisiin tarkoituksiin, mm. muuntajiin ja muihin sähkölaitteisiin. Ne ovat hyvin pysyviä luonnossa, ja rasvaliukoisuutensa takia ne kertyvät eri eliöihin. Niitä on melko suuria määriä vesistöissä, mm. Itämeressä. Myös onnettomuudet ja huono elintarvikehygieniat ovat aiheuttaneet väestön altistumista niille, mm. Belgiassa 20–40 litran PCB-öljyerän joutuessa kananrehuun vuonna 1999. Pitkäaikaishaitat ovat kiistanalaisia, mutta aineet aiheuttavat entsyymi-induktiota ja ne lisäävät syöpään sairastumisen vaaraa koe-eläimillä ja mahdollisesti myös ihmisillä. Niillä on myös estrogeeni vaikutuksia ja immunosuppressiivisia vaikutuksia eläimiin suurina annoksina.

On ilmeistä, että osa PCB-aineiden samoin kuin kloorifenolien ja fenoksihappojen toksisiksi vaikutuksiksi katsotuista vaikutuksista johtuu itse asiassa niiden epäpuhtauksista. Näistä ovat tunnetuimpia

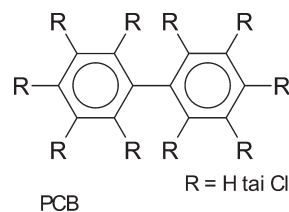
- *halogenoidut alifaattiset*



MX

- *humusperäiset mutageenit*

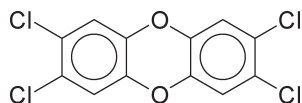
- *PCB*



- *dibentsodioksiinit ja dibentsofuraanit*

- *TCDD*

## Myrkytyksistä ja toksisten vaikutusten ehkäisystä



2,3,7,8-Tetraklooridibentsodioksiini (TCDD)

polyklooratut dibentsodioksiinit ja dibentsofuraanit, mutta myös ns. planaariset PCB-yhdisteet.

Suomessa tehtyjen tutkimusten tulokset tukevat oletusta, että syöpävaaraa voivat aiheuttaa nimenomaan kloorifenolit ja työympäristössä fenoksihapot (katso edellä), koska Suomessa kloorifenolialtistus on saatu vedestä, johon kloorifenolit hyvin liukenevat, mutta dibentsodioksiinit eivät lainkaan. Fenoksihapot taas muistuttavat kemiallisilta ominaisuuksiltaan kloorifenoleja eivätkä dibentsodioksiineja.

Dibentsodioksiinien ryhmän toksikologinen tyyppiaine on TCDD, joka on myrkyllisin tunnettu synteettinen kemikaali. Sen  $LD_{50}$  on tosin hyvin laji- ja jopa kantakohtainen, jyrksijöissä se on 0,0006–10 mg/kg. Lisäksi se on teratogeeninen, immuunijärjestelmää lamaava ja karsinogeeninen. Sen toksisuuden mekanismia ei tunneta. Tämän dioksiinin pääsy ympäristöön aiheutti satojen ihmisten evakuoimisen Sevesossa Italiassa 1976. Paitsi kemikaalien epäpuhtautena, dioksiineja ja dibentsofuraaneja syntyy myös palamisprosesseissa, erityisesti poltettaessa muovijätteitä liian matalassa lämpötilassa sekä metalliteollisuudessa.

Sekä PCB-yhdisteitä että dibentsodioksiineja ja muita ”supermyrkkijä” on nykyään pieniä määriä kaikkialla luonnossa ja jopa äidinmaidossa. Pienten määrien merkitystä terveydelle ei tiedetä, mutta koska ne ovat hyvin pysyviä ja rasvaliukoisia, ne kertyvät elimistön rasvakudokseen ja erittyvät hitaasti, ja siten on olemassa myös edellytykset niiden rikastumiselle. Siksi altistumista pyritään valvomaan ja vähentämään kaikin keinoin. Toisaalta altistumisen välttämistä ei pidä liioitella, koska mm. äidinmaidon ja kalan terveydelle myönteiset vaikutukset näyttävät kiistatta suuremmilta kuin äidinmaidosta ja kalasta saatavien dioksiinien haitat. Tällä hetkellä syöpäriski näyttää epätodennäköiseltä, mutta eräiden kehityshäiriöiden kuten hammasvaurioiden riski lapsilla saattaa olla todennäköisempi. Täsmällinen arvio riskistä pystytään tekemään vasta, kun myrkyllisyyden mekanismi selviää.

*Jouko Tuomisto*