

# NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Prosjektnr.: O-86162	Undernr.:
Løpenr.: 2668	Begr. distrib.: Åpen

<b>Hovedkontor</b> Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (47 2) 23 52 80 Telefax (47 2) 39 41 89	<b>Sørlandsavdelingen</b> Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47 41) 43 033 Telefax (47 41) 44 513	<b>Østlandsavdelingen</b> Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47 65) 76 752 Telefax (47 65) 78 402	<b>Vestlandsavdelingen</b> Breiviken 5 5035 Bergen - Sandviken Telefon (47 5) 95 17 00 Telefax (47 5) 25 78 90	<b>Akvaplan-NIVA A/S</b> Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47 83) 85 280 Telefax (47 83) 80 509
--	---	--	--	--

Rapportens tittel: Vannforurensning fra skytefelt. Del 1. Generell vurdering av bevegelighet og giftighet av tungmetaller som deponeres i militære skytefelt.	Dato: Des. 1991	Trykket: NIVA 1991
	Faggruppe: Ferskvann	
Forfatter(e): Sigurd Rognerud (NIVA) Gøsta Kjellberg (NIVA) Bjørn Boye (DKØ)	Geografisk område:	
	Antall sider: 65	Opplag: 100

Oppdragsgiver: Forsvarets Bygningstjeneste, avd. Hamar	Oppdragsg. ref. (evt. NTNF-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt: Rapporten omhandler en teoretisk vurdering av bevegelighet, biotilgjengelighet og toksisitet for bly, kobber, kadmium og sink som deponeres i militære skytefelt. Utredningen skal danne et generelt faglig fundament for del 2 og 3 av prosjektet som vil omhandle resultatene av målinger i noen av Forsvarets skytefelt. Erfaringene fra alle delprosjektene skal danne basis for et årlig overvåkningsprogram som etter planen skal starte i 1992.
---

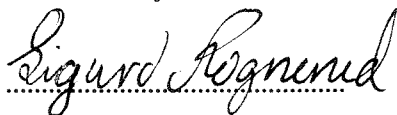
4 emneord, norske

1. Tungmetaller i skytefelt
2. Bevegelighet/biotilgjengelighet
3. Toksisitet
4. Litteraturstudie

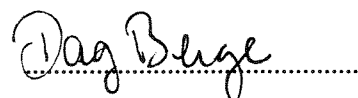
4 emneord, engelske

1. Heavy metals in shooting fields
2. Mobility/bioavailability
3. Toxicity
4. Literature review

Prosjektleder



For administrasjonen





82-577-2019-4

**O-86162**

Vannforurensning fra skytefelt  
Delprosjekt 1.

Generell vurdering av bevegelighet,  
og giftighet av tungmetaller som  
deponeres i militære skytefelt.

## FORORD

Denne rapporten er del 1 i prosjektet "Vannforurensning fra skytefelt" som NIVA utfører for Forsvaret. Den er en faglig utredning om ulike sider ved tungmetallforurensninger i skytefelt. Oversikten skal danne basis for de populariserte rapportene (del 2 og 3) fra resten av undersøkelsen (feltundersøkelsene) som blir ferdig i 1992.

Prosjektet ble kontraktfestet 21. august 1990 og Forsvarets bygningstjeneste (FBT), avdeling Hamar, har stått som oppdragsgiver. Bjørn Brønstad har vært kontaktperson i FBT og DK-veterinær major Ola Petter Borg har vært Forsvarets fagansvarlig.

Rapporten er utarbeidet av Sigurd Rognerud og Gøsta Kjellberg ved NIVA's Østlandsavd. med bidrag (kap.2) fra pensjonert oberstløytnant Bjørn Boye ved DKØ.

Ottestad desember 1991.

## INNHOLDSFORTEGNELSE

Sammendrag . . . . .	1
1. Innledning . . . . .	5
2. Militær ammunisjon . . . . .	7
2.1. Innledning . . . . .	7
2.2. Ammunisjonstyper og mengde. . . . .	7
2.3. Andre ammunisjonstyper. . . . .	7
3. Tungmetaller og forurensning. . . . .	9
3.1 Generelt . . . . .	9
3.2 Definisjoner og begreper. . . . .	11
3.3 Biotilgjengelighet, biokonsentrasjon og giftighet. . . . .	11
3.4 Inndelingskriterier og tålegrenser. . . . .	14
4. Tilstandsformer og reaksjonsmønstre i naturen . . . . .	17
4.1 Elementenes kjemiske natur og hydrolyseprodukter. . . . .	17
4.2 Betydningen av redoks-potensialet og pH. . . . .	19
4.3 Kompleksbindere og surhetsgrad. . . . .	22
4.4 Sammenfatning . . . . .	25
5. Økometri . . . . .	27
5.1 Generelt . . . . .	27
5.2 Økosystem-modell . . . . .	30
5.3 Representativitet . . . . .	32
6. Bakgrunnskonsentrasjoner. . . . .	35
7. Biologiske effekter . . . . .	37
7.1. Metallnivå i organismer, giftvirkning og økologisk betydning. . . . .	37
7.2. Effekter i akvatisk miljø (ferskvann). . . . .	40
7.3. Effekter i terrestrisk miljø . . . . .	43
8. Publiserte data om tungmetallforurensning fra militære skyte- og øvningsfelter. . . . .	49
9. Foreløpige anbefalinger for å begrense forurensningsfaren fra skytefelt. . . . .	57
9.1 Eksisterende felter. . . . .	57
9.2 Nye felter . . . . .	58
10.Litteraturliste. . . . .	59

## SAMMENDRAG

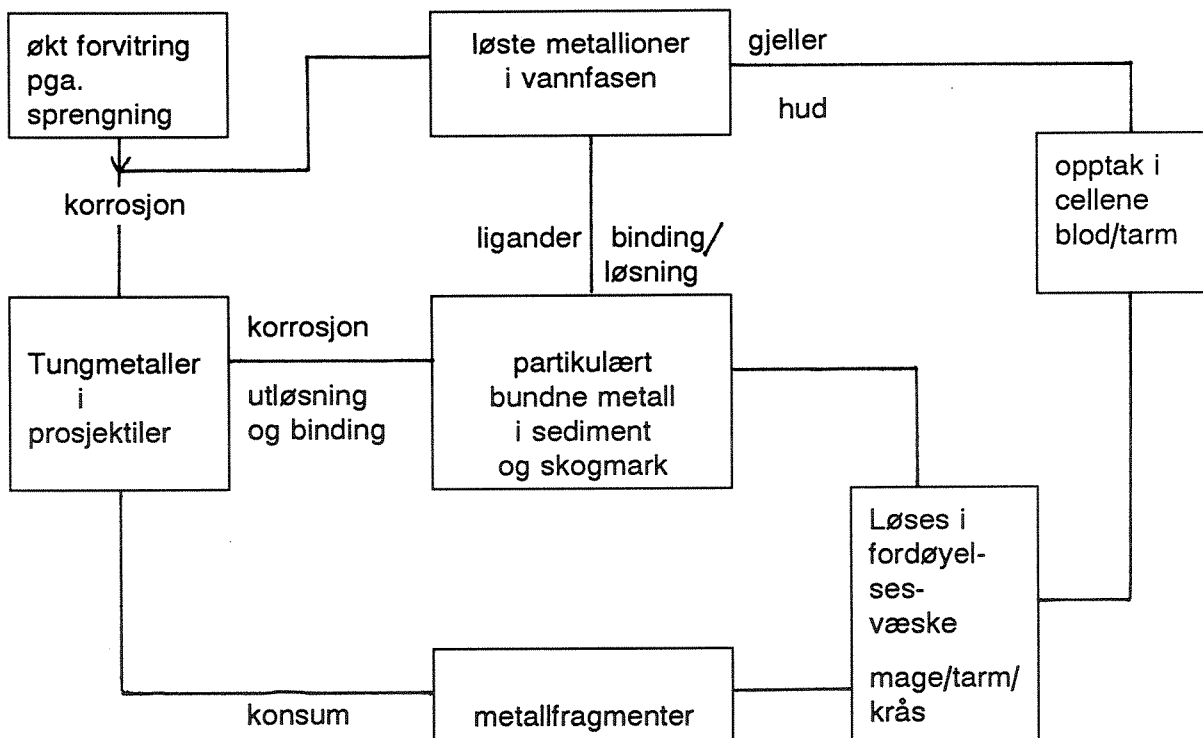
Forsvaret fikk utført en undersøkelse om forurensninger av tungmetaller i skytefelt i midten av 70-årene. Siden denne undersøkelsen har analysemetodene blitt bedre og den feltmessige skytingen har endret karakter. Dette har aktualisert nye undersøkelser som kan dimensjonere problemet knyttet til forurensning fra skytefelt. Forsvaret har siden 1984 arbeidet med ulike miljørettede tiltak i sine skyte- og øvningsområder. På den akvatiske siden har NIVA undersøkt forurensningsgraden knyttet til demolering av ammunisjon i Hjerkinnskytefelt. Dette arbeidet ble rapportert i 1988. Etter denne tid har bl.a. SFT definert kulefangervoller som spesialdeponier og myndigheter og interesseorganisasjoner har etterlyst konsekvensanalyser knyttet til tungmetaller i skytefelt. Forsvaret har derfor engasjert NIVA til å gjennomføre et større prosjekt kalt "Vannforurensninger fra skytefelt" som er delt i 3 delprosjekt der del 1 rapporteres her. Denne rapporten er en rent vitenskapelig utredning om ulike egenskaper ved de tungmetaller som skyteaktiviteten sprer i økosystemet og deres eventuelle toksiske effekter. I denne sammenheng har vi lagt liten vekt på direkte toksiske effekter på mennesker og husdyr da dette er et emne for seg. Rapporten er ment som et faglig fundament for del 2 og 3 som omhandler målinger i skytefelt og forslag til overvåkningsprogram. Disse delene skal rapporteres på en popularisert form i løpet av første halvår 1992.

Akvatiske økosystemer er spesielt følsomme når det gjelder toksiske effekter av metallforurensninger. Sentralt i denne sammenhengen er mengden og dannelseshastigheten av metallens biotilgjengelige tilstandsform. Det finnes imidlertid pr. dags dato ingen god metode som kan gi et mål på dette. Vi vet at mange organismer kan utvikle forsvarsmekanismer mot uønskede tungmetaller ved at de bindes eller inaktiveres i cellene slik at den giftige ionekonsentrasjonen blir lav i kroppsvæskene. Således vil totalkonsentrasjonen i biota i mange tilfelle gjenspeile biotilgjengeligheten og ikke toksisiteten (snarere det motsatte). Dette gjelder selvfølgelig innen visse grenser da for store doser kan ødelegge forsvarsmekanismene og gi toksiske effekter.

Selv om høye totalkonsentrasjoner i en dyregruppe ikke nødvendigvis påvirker populasjonen negativt så er det likevel sjanser for at en predator (rovfugl, rovdyr) kan påvirkes negativt f.eks. gjennom en anrikning i næringskjeden, eller at den er mer følsom ovenfor aktuelle metaller. Dette gjør at en økt metallforurensning ofte fører til strukturelle endringer i økosystemet.

Ved hjelp av organismenes naturlige forsvarsmekanismer har økosystemene tilpasset seg de naturlige geokjemiske bakgrunnskonsentrasjoner. Vi kan derfor forvente at et økosystem i områder med høgere bakgrunnskonsentrasjoner kan være mer tolerante overfor

metallforurensninger enn de med lave. Dette gjør bruken av begrepet kontamineringsfaktor ( $K_f$ ) spesielt relevant.  $K_f$  er forholdet mellom en observert konsentrasjon og den naturlige bakgrunnskonsentrasjon. Bruken av  $K_f$ -verdier på konsentrasjoner i det ytre miljø har mange fordeler. Det øker sammenlignbarheten mellom ulike metaller, og  $K_f$  faktoren er antagelig et godt mål på sjansen for at metallforurensningen skal gi biologiske effekter i økosystemet. En enhetsøkning i  $K_f$  vil representere betydelig større konsentrasjonsøkninger i områder med høge bakgrunnsverdier enn i områder med lave og således ta hensyn til økt toleranse i de førstnevnte områdene. Nedenfor har vi vist skjematisk hvilke transportveier som er mulig fra prosjektilet deponeres til de løste metallene transporteres inn i cellene.



Avgjørende for vurderingene av mulige toksiske effekter i organismene er hastigheten metallene løses ut fra prosjektilene med og hvor lang (dvs. muligheter for inaktivering) transportveien er fra utløsning i metallfragmentet til eksponering av organismen.

Den korteste, mest effektive og "farligste" vegen er dyr som får i seg metallfragmenter ved beiting (husdyr, fugl). I den sure magesaften og ved mekanisk kverning i fordøyelsessystemet (kråsen hos hønsefugl) frigjøres løste metallioner som tas direkte opp i blodet og kan forårsake alvorlige forgiftninger med død til følge. Spesielt gjelder dette blyfragmenter.

Dersom prosjektilene må gjennomgå en naturlig forvitring, er perspektivet mer langsiktig. Korrosjonshastigheten for kobbermantlede blyprosjektiler er sein og betydelig seinere enn de årlige tilførsler av prosjektiler. I skytefeltene øker derfor mengden tungmetaller i deponiene med tiden. Således representerer disse en potensiell forurensningskilde som bare øker med tiden så lenge feltet er i bruk. Utløsningen av kobber og bly vil også øke som følge av økt akkumulert mengde. De kjemiske egenskapene til disse elementene gjør at de bindes sterkt til humus og partikler i vann samt til humussjiktet i jord. Derfor vil vi den første tiden etter etableringen kun få en lokal forurensningseffekt nedstrøms skytefeltet, men over tid må en regne med at dette forurensede området øker i omfang. Skytefeltet som ligger i områder med lite humus og ionefattige vann kan forventes å være mer følsomme med hensyn til giftvirkninger av løste tungmetaller.

Bly, kobber og kadmium bioakkumuleres ikke i akvatiske næringskjeder og de høgeste konsentrasjonene måles ofte i de lavere trofinivå. Naturens tålegrenser for disse metallene er nærmest umulig å bestemme fordi variasjonen i tåleransegrenser innenfor individer og arter er svært stor og må undersøkes i hvert konkrete tilfelle. Likevel kan vi konstatere at biologiske effekter kan registreres på ferskvannsorganismer ved konsentrasjoner så lave som 1 µg/l av kadmium og ca 5 µg/l av kobber og bly.

Vi har ut fra litteraturstudier foreslått en del praktiske tiltak i skytefeltene som kan bidra til å redusere forurensningen av tungmetaller. De viktigste av disse er å hindre erosjon, kalke nedslagsfelter og banevoller, og eventuell gjenvinne (sikte ut) prosjektiler fra banevoller. Den største korrosjonen av prosjektiler vil en vanligvis ha i myrjord og sur sandjord. Disse jordtypene bør derfor unngås som nedslagsfelt for prosjektilene, eller de bør kalkes for å redusere mobiliteten av tungmetallene.

Resultatene fra delprosjekt 2 og 3 vil gi oss mer kunnskap om forurensningsgrad, omfang og hvor raskt de forurensende områdene øker i utstrekning. En overvåkningsundersøkelse vil også være nødvendig for å vurdere tidsperspektivet i denne utviklingen.





## 1. Innledning

Politiske forhold er hovedårsaken til at det er utført få undersøkelser av miljøkonsekvenser i forbindelse med militære aktiviteter (Vertegaal, 1989). Den påvirkning av miljøet som militæret forårsaker i fredstid kan være av betydning og må sammenlignes med effekter av annen samfunnsaktivitet. I militære skyte- og øvningsområder deponeres betydelige mengder tungmetaller og enkelte andre elementer som er giftige i lave konsentrasjoner.

NATO har derfor uttrykt ønske om å klarlegge forurensningsaspekter basert på undersøkelser fra flere land: "More than ever before, research into environmental impacts of military activities is necessary" (Vertegaal, 1989). De seinere årene har militæret vist økt interesse og forståelse for de miljømessige konsekvenser som er knyttet til deres aktivitet. I første rekke gjelder dette i Nordamerika og Vesteuropa (spesielt Tyskland). De fleste undersøkelsene som er utført eller er satt igang omhandler terrestriske forhold, men lite er gjort av effektstudier i akvatiske miljø.

Forsvarsdepartementets virksomhetsplan for 1990 understreker betydningen av å utforme og styre en miljøpolitikk for Forsvaret og det skal også utarbeides en "Miljøplan for Forsvaret". Planen skal være en overordnet plan for arbeidet med miljøspørsmål i Forsvaret og sikter mot å innarbeide miljøhensyn i planleggings- og beslutningsprosessen. Utdanning av "miljøoffiserer" inngår som et ledd i dette arbeidet.

I likhet med de andre NATO landene driver Forsvaret i Norge en bredt anlagt og mangeartet virksomhet. Dette har konsekvenser for miljøet på en rekke områder. Forsvarsmyndighetene skal ifølge St.meld.nr.46 (1988-1989) som hovedregel stå for gjennomføring av egne miljøverntiltak og sørge for å være kompetansemessig, organisatorisk og økonomisk rustet til dette. "Føre var"- prinsippet skal gjøre miljøvernarbeidet forebyggende. En av målsetningene er å sørge for en bærekraftig utvikling. Overvåkingen skal medvirke til at miljøet ikke ødelegges for fremtidige generasjoner. For at Forsvaret skal fylle sin militære målsetning må det drives øvelser. Denne virksomheten kan føre til såkalt "forbruk av natur". Etablering og drift av skyte- og øvningsfelter fører til ulike former for påvirkninger som bl.a. kan øke avrenningen av tungmetaller fra deponerte prosjektiler og naturlige kilder. I Norge er det store forskjeller i de naturgitte forhold. Dette viser blant annet nødvendigheten av å gi anbefalinger for hvor et skytefelt bør anlegges, ut fra ønske om en så liten miljøeffekt som mulig.

Det pågår i dag forskningsprosjekter og studier i Forsvarets regi med tanke på å avklare forurensningsfaren fra skytefelt. Forsvaret disponerer for tiden ca. 1,1 mill. dekar til skyte- og øvningsområder. En vesentlig andel av dette er imidlertid sikkerhetssoner uten store synlige inngrep. Det er kartlagt totalt 94 felt med en stor aktivitet i 22, middels i 5 og

relativt liten i 67. Forsvaret må forholde seg til miljøgifter og spesialavfall på linje med andre brukere og vurderer derfor å gjennomføre en fast programmert overvåkning av sine skyte- og øvningsfelter med tanke på skadelig avrenning til berørte vann og vassdrag inklusive grunnvann.

Målsetningen med denne rapporten er å summere i hovedtrekk dagens viten om bakgrunnskonsentrasjoner, bevegelighet, biotilgjengelighet og giftighet for de mest aktuelle tungmetallene. Dernest at disse resultatene sammen med de pågående studiene i Forsvarets skytefelt skal danne bakgrunn for en dimensjonering av miljøproblemene og gi råd om eventuelle tiltak og plassering av nye skytebaner.

## 2. Militær ammunisjon

### 2.1. Innledning

Tradisjonelt har ammunisjon til håndskyttevåpen bestått av bly-prosjektiler i fra de eldste våpen og fram til dagens håndvåpen. Omkring århundreskiftet fikk prosjektilene en kappe eller mantel av kobber rundt blykjernen. For å gjøre blykjernen noe hardere ble den legert med antimon, mens kobberet er legert med sink.

### 2.2 Ammunisjonstyper og mengde.

Mesteparten av ammunisjon til 7,62 mm NATO håndvåpen, maskingevær (mg) og mitraljøse (mitr.), alle 9 mm og noe 12,7 mm mitr. ammunisjon består av kobbermantlet blyprosjektil. Innen Hæren skytes det ca. 15 millioner skudd 7,62 mm NATO pr. år i øvingssammenheng. (Det Frivillige Skyttervesen i størrelsesorden 20-25 millioner skudd). Kobbermantlen består av kobber (Cu) legert med 10% sink (Zn). Blykjernen består av bly (Pb) legert med 11% Antimon (Sb). For 7,62 mm NATO utgjør kobbermantelen 3,08g og blykjernen 6,37g.

Hvert prosjektil inneholder da 5,67g bly, 2,77g kobber, 0,31g sink og 0,70g antimon.

I Hærens skytefelt deponeres det da årlig følgende mengder ved skyting av 7,62 mm NATO:

85 tonn bly, 42 tonn kobber, 5 tonn sink og 10 tonn antimon

Som eksempel på hva som deponeres i et enkelt felt kan det nevnes at i Terningmoen skytefelt vil Østoppland forsvarsdistrikt/Østoppland infanteriregiment nr. 5's skyting i snitt representere ca 1,2 tonn bly og 0,6 tonn kobber innenfor de aktuelle nedslagsfelt. Noe av prosjektilmassen vil bli konsentrert deponert i kulefangervoller på skoleskytebaner (200 m og pistolbaner). Skyteutdannelsen i dag drives imidlertid i hovedsak på egne baner for feltmessig skyting. Den langt overveiende prosjektilmasse fra militær øvingsvirksomhet vil derfor befinne seg innenfor områdene for de feltmessige baner.

### 2.3 Andre ammunisjonstyper.

De fleste moderne armeer er idag utrustet med pansrede stridskjøretøy. For å bygge opp et forsvar mot en slik trussel er det utviklet et arsenal av våpen med virkning mot pansrede vogner. Prinsipielt kan en dele slik ammunisjon i tre grupper:

- Høyhastighetsprosjektiler der en utnytter ren kinetisk energi i et prosjektil av hardmetall eller stål med høy hastighet. Den ekstremt høye hastigheten fører til stor slitasje på kanonløpet og en nytter derfor svært lite av denne ammunisjon i fred. I stedet skytes lettere øvingsprosjektiler - ofte av en hard aluminiumslegering- på kortere hold.
- Prosjektiler med stor eksplosiv mengde i et tynt stålskall tvinges til å detonere på vognens utside. Denne brukes også i en viss grad ved øving i fred.
- Hulladningsgranater. Dette er den helt dominerende panserammunisjon i vårt forsvar. Den består av granater til lette våpen gjerne rakett eller rekylfrie kanoner, med prosjektil som bygger på hulladningsprinsippet. Denne ammunisjonstype vil deponere tungmetaller (kobber) i naturen.

Rettede ladninger er utviklet spesielt i forbindelse med panservernvåpen. En hulladning består av en eksplosivladning og en "liner" (kon) som i dagens ammunisjon består av rent kobber (Fig.1). Ved detonasjon bygger det seg opp et meget høgt trykk som danner en jetstråle av eksplosjonsgasser og smeltet metall fra lineren. Denne jetstrålen etterfølges av endel større partikler og tilslutt restene av "linerens" som da er presset sammen til en plugg (slugg). Denne pluggen inneholder ca. halvparten av linerens masse. Bruken av "skarpe" hulladningsgranater setter strenge sikkerhetskrav til skytefeltet.

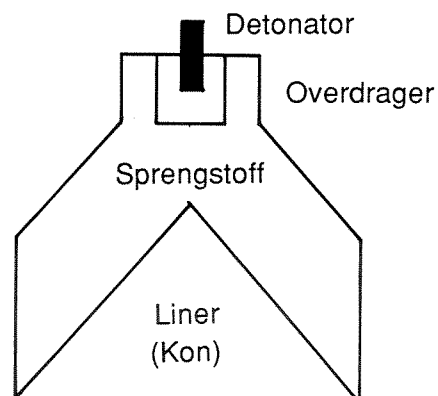


Fig.1 Hulladningsprinsippet.

Feltene vil derfor være lokalisert til avgrensede områder der en vil få anrikninger av forstøvet kobber og elementært kobber fra "sluggen".

Utover det som er nevnt foran inneholder Forsvarets ammunisjon svært lite tungmetaller. Praktisk talt all annen sprengammunisjon består av en stål eller støpejernsbøssing som omslutter en sprengladning av forskjellige typer militært sprengstoff. Reststoffene blir splinter fra granatbøssingen i størrelse fra støv-partikler og opp til fragmenter som kan bestå av vesentlige deler av granaten. Hovedmengden av splintene i moderne sprengammunisjon består av splinter på rundt 1 gr. Brannrøret som omsetter granaten, blir normalt ikke pulverisert. Dette består i hovedsak av aluminium med mekaniske deler av forskjellige materialer ofte av bronse eller messing. Imidlertid kan det i enkelte typer finnes kadmiserede bolter, stålfjærer og andre detaljer. Kadmiserede hylser skal samles inn og returneres til Forsvarets arsenal for destruksjon.

### 3. Tungmetaller og forurensning.

#### 3.1 Generelt

Tungmetaller defineres ofte som metaller med tetthet over  $5 \text{ g/cm}^3$  (Monitor 1987). I vår framstilling berøres også elementer som arsen, antimon og selen som egentlig ikke er ekte metaller. Likevel omtales ofte arsen og antimon sammen med tungmetallene bl.a. på grunn av høg tetthet. Antropogen virksomhet har skapt betydelige utslipp av tungmetaller til jord, luft og vann spesielt i vårt århundre. De atmosfæriske utslippene gjør at denne typen forurensning får et globalt perspektiv og metaller avsettes fjernt fra de opprinnelige kildene. Det er mange eksempler på alvorlige økologiske konsekvenser av tungmetallutslipp. De er som oftest knyttet til industrivirksomhet og deponeringsplasser (Håkanson & Jansson 1983). Fysiologiske effekter av ulike metaller på forskjellige organismer viser at metallene ofte gir skader på de samme organer og på de samme fysiologiske prosesser (Nybø 1991). Hos dyr er nervesystemet, nyrer og testikler spesielt følsomme for lave doser av toksiske metaller.

Det er mange årsaker til at akvatiske økosystemer er spesielt følsomme når det gjelder biologiske effekter av tungmetallforurensninger. Viktig i denne sammenheng er den direkte virkningen fra metallionet i vannet på organismen gjennom hud og gjeller. Toksiske effekter i akvatiske organismer kan derfor skyldes opptak både fra mediet og føden, mens effekter i terrestriske organismer i hovedsak skyldes opptak via føden. Strukturen på næringskjedene i vann med mange trofiske nivå og lave biomasser (i forhold til landvekster) er også forhold som bidrar til å gi forurensninger større effekter i vann enn f.eks. på landjorda (Förstner & Wittman 1970).

Det hydrologiske kretsløpet gjør at utslippene føres ut i markvannet, bekken og innsjøene der de kan akkumuleres i planter, dyr og spesielt sedimenter. En videre resuspensjon eller utløsning fra sedimentene til vannfasen kan forårsake forgiftninger på et seinere tidspunkt. Forurensninger kan derfor ha betydning for livet i vann også lenge etter at utslippene har opphørt. I forbindelse med skytefelt er det særlig forurensning av tungmetaller som er mest aktuelt. Tungmetallene er grunnstoffer som ikke kan brytes ned av biologiske eller kjemiske prosesser. Derfor kan de akkumuleres i organismer og næringskjeder. Karakteristisk for elementene er også at de oftest har stor bindingskapasitet i skogsmark og innsjøsedimenter. Dette gjør at konsentrasjonene og mengdene i disse delene av økosystemet kan øke over tid sjøl ved meget moderate utslipp (Davis 1980). Dersom bindingskapasiteten overskrides, nedbørfeltet forsures eller andre mekaniske forstyrrelser skjer i nedbørfeltet eller sedimentet, kan metallene løses ut i vannfasen og bli en trussel for økosystemet. Dyr som lever av forurenset organisk materiale i nedbørfeltet kan også utsettes for forgiftninger ved at metallene løses ut i den sure magesaften. Mange forurensninger av tungmetaller kan gi kroniske forgiftninger i de levende organismene

lenge etter eksponeringen. Dessuten er det ofte svært vanskelig å gjøre effektive mottiltak som å fjerne metallene når de først er spredt i naturen. I mange tilfeller har dette også direkte konsekvenser for oss ved en forringelse av viktige bruksområder som drikkevann, rekreasjon, fisk til konsum osv.. Alle disse forholdene gjør at en "føre var" holdning er viktig for denne typen forurensning.

De fleste tungmetaller forekommer i lave konsentrasjoner på jordens overflate. På grunn av tyngdekraften ved jordens dannelse ble de fleste tungmetallene trukket mot jordens sentrale deler. Jordskorpen består derfor i hovedsak av lettere metaller i tillegg til halvmetaller og ikke metaller (unntak finnes f.eks. jern, mangan). Vulkansk aktivitet og andre geologiske prosesser har imidlertid gitt anrikninger av tungmetaller enkelte steder. Dette gir en svært variabel fordeling av tungmetaller i jordskorpen. De fleste tungmetaller blir imidlertid hentet opp fra dype gruver og spredt på jordoverflaten og i atmosfæren. En oversikt over variasjonen i konsentrasjonene av endel tungmetaller i jord er vist i Fig.2. Spennvidden er betydelig og utslipp av de med lavest forekomst vil raskt kunne gi forurensningseffekter. Informasjonene i Fig.2 sammen med verdens forbruk gitt i tab.1 vil gi et inntrykk av hvilke elementer som har størst sjanse for å gi forurensningsvirkninger. Dersom dette kombineres med kravet om at elementene skal være "svært giftig og relativt tilgjengelig" og at vi vet noe om deres egenskaper i økosystemet har vi følgende såkalte høyrisikoelementer; etter Bowen (1979), Pendias & Pendias (1984) og NRCC (1988).

As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn.

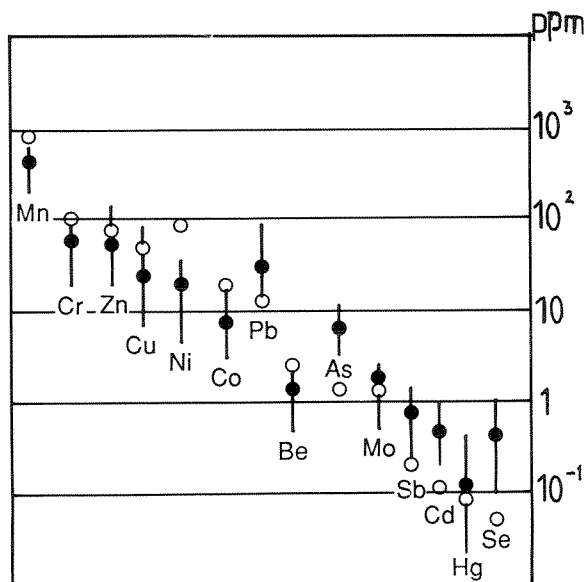


Fig.2 Sporelementer i overflatejord gitt som middelerdier (fylte sirkler) og variasjonsbredde (streker) og deres forekomst i berggrunnen gitt som middelerdier (åpne sirkler) etter Pendias & Pendias (1984).

Tab.1. Verdens forbruk (1972-75) for endel tungmetaller (Pendias & Pendias 1984).

elementer	x 10 <sup>3</sup> tonn
Fe jern	507000
Mn mangan	9500
Cu kobber	7500
Zn sink	6200
Pb bly	3600
Cr krom	2200
Ni nikkell	740
Mo molybden	88
Sb antimon	73
As arsen	45
Co kobolt	21
Cd kadmium	15
Hg kvikksølv	10
Be beryllium	4
Se selen	1

### 3.2 Definisjoner og begreper.

I litteraturen finner en ofte en stor begrepsforvirring når det gjelder prosesser knyttet til tungmetaller og biologiske effekter. Vi har valgt å bruke de definisjoner som er tilrådd av National Research Council of Canada (NRCC 1988).

Et metall betraktes som **biotilgjengelig** når det forekommer i en kjemisk tilstandsform som gjør at det kan tas opp i organismen og reagere med det metabolske systemet. Den prosessen som fører til at konsentrasjonen blir høyere i organismen enn i det omgivende medium kalles **biokonsentrasjon**, og dersom konsentrasjonen øker med alder eller størrelse brukes begrepet **bioakkumulasjon**. Dersom konsentrasjonen i organismene øker suksessivt med høyere trofinivå i næringskjeden kalles dette **biomagnifisering**. Det motsatte kalles **biominifisering**.

I denne sammenheng kan vi nevne at mange forskere bruker begrepet bioakkumulering for å beskrive den prosessen som fører til et temporært eller permanent opptak av tungmetallet fra mediet (vann eller føde) til organismen. Vektkonsentrasjonen av metallet i organismen kan følgelig bli både høyere eller lavere enn i omgivende medium.

### 3.3 Biotilgjengelighet, biokonsentrasjon og giftighet.

Dersom et tungmetall skal tas opp i organismen må det forekomme på en kjemisk tilstandsform som gjør det fysiologisk mulig å bli tatt opp via gjeller, hud eller tarmsystem. Mye av rapporten vår omhandler de ytre geokjemiske prosesser som påvirker den fraksjonen av totalkonsentrasjon som er potensielt biotilgjengelig (også kalt kjemisk tilgjengelig). Den andre siden av begrepet biotilgjengelighet har med organismens egenskaper og muligheter til å påvirke opptaket av allerede kjemisk tilgjengelige metaller.

I denne sammenheng kan det være praktisk å skille mellom to organismetyper med ulike opptaksveger for tungmetallene (NRCC 1988). **Type A** organismer lever i direkte kontakt med vann, jord eller sedimenter, men er ikke i stand til å konsumere forurenset partikulært materiale. Dette gjelder i hovedsak planter. For denne gruppen er det mediets (dvs. vannets, porevannets eller markvannets) konsentrasjon av frie metallioner eller deres hydrolyseprodukter som er de biotilgjengelige forbindelsene. Sentralt i denne sammenheng blir derfor de faktorer som påvirker metallionets skjebne i miljøet. Dette diskuteres i kap. 4. Dette resonement gjelder også **Type B** organismer, men i tillegg har disse evnen til å fordøye partikulært metallforurenset materiale i tarmsystemet. I denne gruppen finner vi vesentlig dyr. Vertebrater har sur magesaft og mange metaller blir frigjort i ioneform og tatt opp i organismen. Evertebrater tar også opp metaller via tarmsystemet selv om magesaften ikke er så sur (NRCC 1988).

Det forhold at en utstrakt grad av biokonsentrasjon registreres i mange akvatiske dyregrupper til tross for at vannets metallinnhold er svært lavt, antyder at opptak via føden er av stor betydning.

Når det gjelder metalloptak hos dyr så har det vist seg at føde med lavt innhold av næringsstoffer (Ca, Se, Fe, Zn, PO<sub>4</sub>) øker opptaket av toksiske metaller fra tarmen som kan føre til økt biokonsentrasjon og økt sannsynlighet for skader (Nybø 1991). Planter og evertebrater har også en større grad av biokonsentrasjon av toksiske metaller i næringsfattige omgivelser enn i næringsrike. Vi kan også nevne at hos dyr er utskillelsen av metallothioniner fra bukspyttkjertel, tarmmucosa og spytt med på å endre biotilgjengeligheten av metallioner i tarmen (Nybø 1991).

Biokonsentrasjonen i en organisme vil være avhengig av forholdet mellom opptak og ekskresjon. Dersom dette er større enn 1 vil konsentrasjonen i organismen øke over tid. Vevenes evne til å avgifte/immobilisere de toksiske metallene vil være avgjørende for ved hvilket nivå vi kan forvente fysiologiske forstyrrelser (gifteffekter). Protein-aggregater i cellekjerner og metallthioniner (lavmolekylære proteiner) i cytoplasma kan alle immobilisere metaller som f.eks. bly, kobber, kadmium og sink. Metallthioniner er påvist i alle dyregrupper, planter og prokaryoter (Nybø 1991). Alle vevstyper i organismen antas å kunne syntetisere disse, men i ulik grad. Metallthioninene er "metallbuffer" som antagelig under normale forhold regulerer løste konsentrasjoner av essensielle elementer som sink og kobber (Nybø 1991). Affiniteten til metaller synker i rekka Hg > Cu > Cd > Zn. Sålenge avgiftingsmekanismene virker vil derfor en økt biokonsentrasjon for en art som oftest være et uttrykk for økt biotilgjengelighet, men ikke økt giftighet. Giftighet vil først kunne opptre når avgiftningsmekanismene bryter sammen.

Lave biokonsentrasjoner kan også skyldes at organismen mangler avgiftningsmekanismer trolig fordi de naturlige konsentrasjoner er lave. Disse organismene vil være svært følsomme overfor forurensninger. Sett i en slik sammenheng vil en lav biokonsentrasjon kunne bety økte sjanser for toksiske effekter.

Selv om enkelte metaller slik som bly, kadmium og kvikksølv ikke har noen kjent biologisk funksjon, så finnes det enkelte som trengs som mikronæringsstoffer slik som f.eks. sink, kobber, kobolt, jern og mangan. Dette skillet mellom såkalte ikke essensielle og essensielle tungmetaller gjør at vi også får prinsipielt to ulike biologiske reaksjonsmønstre på metallanrikninger slik som vist i fig. 3.

Reaksjonsmønstret ved økende metallkonsentrasjoner fram til at metallet virker toksisk er forskjellig for disse to gruppene, men ved en videre økning inntreer en giftig og dødelig fase i begge tilfeller. Dette viser at alle tungmetaller er potensielle trusler mot levende organismer uansett om de er essensielle eller ikke. Det er imidlertid svært vanskelig å angi



et definert konsentrasjonsområde som virker toksisk på en bestemt organisme fordi dette avhenger av:

- metallets tilstandsform/surhetsgraden/redoks/sjansen for metylering
- konsentrasjon av andre elementer og næringssalter
- fysiske forhold (lys, temp. osv.)
- fysiske tilstand (stress), levealder, utviklingstadium og kjønn
- evne til å produsere proteiner som binder metaller (f.eks. metallthioniner som senker konsentrasjonen av frie ioner i kroppsvæsken).
- evnen til å regulere forholdet mellom opptak og ekskresjon.

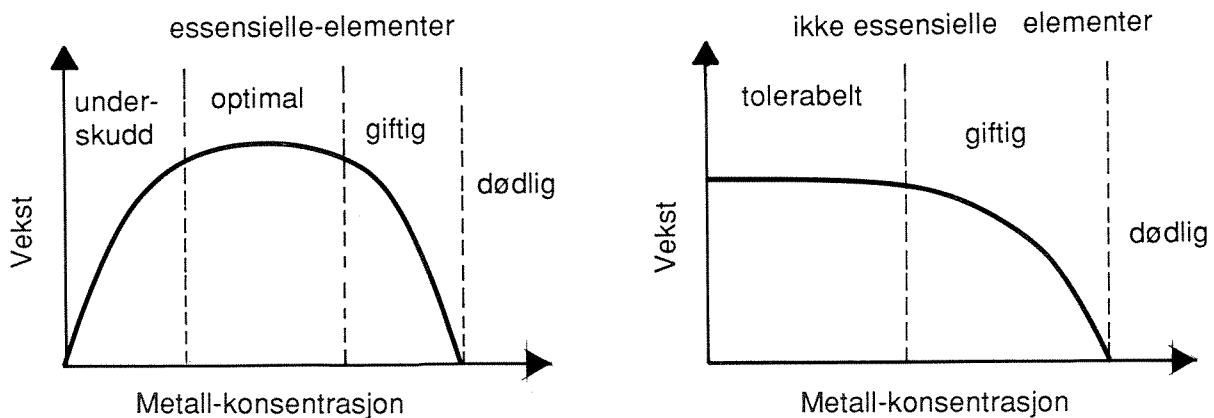


Fig. 3 Biologiske vekstmønstre for essensielle og ikke essensielle tungmetaller (etter Förstner & Wittmann 1979).

Enda mer komplisert blir dette dersom effekter på hele økosystem skal diskuteres. Vi må regne med både strukturelle og funksjonelle endringer i økosystemene ved økende metallforurensning, men å sette eksakte grenser er ofte svært vanskelig (Knutzen & Skei 1990). Toleransen overfor metaller vil være svært forskjellig. Et litteraturstudie har vist at variasjonen i "høyeste ikke effekt nivåer" og "laveste effektnivåer" var så stor at det var umulig å trekke bestemte konklusjoner (Dillon 1984). En av årsakene til dette er at økosystemer som er tilpasset et høgt bakgrunnsnivå innenfor visse grenser, vil tåle større forurensninger enn de fra områder med lavere naturlige konsentrasjoner. Disse tilpassningene består av mekanismer som begrenser opptaket, øker utskillelsen og/eller øker avgiftningen. Til slutt vil vi nevne at selv om biokonsentrasjon eller bioakkumulasjon i en populasjon ikke fører til toksiske effekter p.g.a. effektive avgiftningsmekanismer (immobilisering) så kan dette få "indirekte" konsekvenser for eventuelle predatorer lenger opp i næringskjeden. Selv beskjedne metallforurensninger av ikke essensielle elementer som f.eks. kvikksølv kan derfor føre til alvorlige konsekvenser for topp-predatorer som rovfugl.

### 3.4 Inndelingskriterier og tålegrenser.

Det er svært vanskelig å måle den kjemisk tilgjengelige delen av metallene. Dette er ikke bare et spørsmål om aktuelle konsentrasjoner av løste ioner i vann og tarmsystem, men også i høyeste grad dannelseshastigheten av fri ioner fra suspenderte kolloider eller faste partikler.

Vi vet at bare en beskjeden del av metallinnholdet i føden blir gjenstand for opptak og at denne kan variere svært mye både mellom organismer og for ulike elementer (Nybø 1991). Likevel synes metallinnholdet i føden å være viktig for biokonsentrasjonen i dyr. Alle kompleksbinderene i vannet gjør at konsentrasjonen av løste ioner er svært lav, varierer mye og er vanskelig å måle. Bruk av bioindikatorer (mose, alger) som bioakkumulerer metaller over tid i relasjon til midlere konsentrasjon av løste ioner kan være en mulig løsning (NRCC 1988).

Det er imidlertid ikke alltid at de løste ionene i like stor grad er utsatt for opptak i organismen på grunn av forhold som nevnt i kap.3.3. Det er derfor foreslått at biokjemiske/fysiologiske målinger kombinert med studier av avgiftningsmekanismer i vev må til før man kan bestemme tålegrenser for metaller (Nybø 1991). Dette kan være aktuelt for større dyr i terrestriske økosystemer, men adskillig mer problematisk for små dyr i akvatiske økosystemer.

I denne sammenheng vil vi presisere at det ikke er riktig å bare knytte forgiftningsbegrepet (effektmålet) til mennesket, større dyr eller fisk slik som det ofte gjøres. Undersøkelser har vist at mikroflora og fauna, som er svært viktige grupper i omsetningen av næringssalter, kan ta skade av metallforurensninger allerede på et tidlig stadium (Baath 1989). Ut fra et økologisk synspunkt er det heller ikke riktig å bare snakke om giftigheten for de voksne individene. Giftighet på reproduksjonstadiet kan f.eks. være viktigst for bestanden sett som helhet (Bengtsson & Tranvik 1989). Problemet knyttet til klassifikasjon av miljøkvalitet med hensyn til miljøgifter, er utførlig behandlet av Knutzen & Skei (1990). Det er mange problemer knyttet til slike klassifikasjonssystemer og alle har sine fordeler og ulemper. Det synes imidlertid ikke å framstå noe enhetlig klassifikasjonssystem i den nærmeste framtid.

På grunn av kompleksiteten i responsen på økte belastninger av tungmetaller i økosystemet har det vist seg at bruken av et relativt mål på forurensningen kan være et godt alternativ (Lithner 1989, NRCC 1988). Vi definerer derfor begrepet kontamineringsfaktor ( $K_f$ ) etter Håkanson (1984).

$$K_f = C/C_0$$

der C=observert konsentrasjon og  $C_0$ = beregnet/antatt bakgrunnskonsentrasjon.

Denne betrakningsmåte er svært relevant for de deler av økosystemet hvor tungmetallene akkumuleres. Dette gjelder biota, skogsmark og innsjøsedimenter (Håkanson 1984, Lithner 1989). Høgere  $K_f$ -verdier i sedimentet gir f.eks. en økt sjanse for at en remobilisering kan gi gifteffekter. Det har vist seg at bruken av  $K_f$ -verdier er relevant for kartlegging av forurensningseffekter for mange tungmetaller (Lithner 1989). Hovedårsaken til dette er at den tar hensyn til at organismene innenfor visse grenser er tilpasset bakgrunnsnivået. I denne sammenheng kan det derfor være lite egnet å bare bruke totalkonsentrasjoner. Den standardisering som bruken av  $K_f$ -verdier innebærer kan også øke sammenlignbarheten mellom ulike metaller med hensyn til å utøve biologiske effekter. På bakgrunn av  $K_f$ -verdiene defineres ulike forurensningsklasser ut fra en skjønnsmessig vurdering (Tab.2). Svakheten med dette systemet er at det foreløpig i de fleste tilfelle ikke har vært mulig å knytte økologiske effekter eller konsekvenser for ressursbruk til de ulike klassene (Knutzen & Skei 1990). Denne inndelingsmåten må derfor mer sees på som en gradering i sannsynligheten for at toksiske effekter i økosystemet skal oppstå. En sterk påvirkningsgrad vil ha større sjanser for å gi toksiske virkninger enn en moderat påvirkningsgrad. En annen farbar vei er å knytte  $K_f$ -verdier og forurensningsklasser til følsomhetsparametre i såkalte økometriske modeller (Håkanson 1989). Disse modellene er imidlertid foreløpig kun utviklet for kvikksølv, fosfor og radioaktivt cesium, men prinsippet og noen eksempler diskuteres i kap.5.

Tab.2 Klassifisering av forurensningsgraden av tungmetaller med bakgrunn i svenske inndelingskriterier (Lithner 1989), modifisert i henhold til norsk praksis ved bruk av betegnelser for ulik forurensningsgrad (Rognerud & Fjeld 1990).

Klasse	$K_f$	Påvirkningsgrad
1	< 1,5	ubetydelig
2	1,5 - 3	moderat
3	3 - 6	markert
4	> 6	sterk



## 4. Tilstandsformer og reaksjonsmønstre i naturen

### 4.1 Elementenes kjemiske natur og hydrolyseprodukter.

De fleste tungmetaller har svært kompliserte reaksjonsmønstre i naturen. Det blir nærmest uoverkommelig å behandle alle typer reaksjonsmønstre i alle jordtyper, vegetasjonssoner og klimaforhold. De fleste militære skytefelt ligger imidlertid i relativt nedbørrike skogsområder der podsolprofilen (fig.4) er en vanlig jordtype, men de finnes også i områder med kalkfattig jordsmonn i høgjellet. Vi vil derfor begrense utredningen til å gjelde for disse naturtypene.

Tungmetallene forekommer i mange ulike tilstandsformer. Disse har ulik betydning for viktige egenskaper som bevegelighet i økosystemet og giftighet for levende organismer. Vi skal tilnærme oss denne problematikken ved at vi først tar utgangspunkt i at prosjektilene og andre metallholdige gjenstander korroderer samt at både fysisk og kjemisk forvitring av geologisk materiale kan øke p.g.a. skyting, sprengning og andre mekaniske inngrep.

Når metallene løses ut fra mineralene eller prosjektilene er det oftest som frie ioner. Av de elementene som vi har definert som "svært giftige og relativt tilgjengelig" opptrer

Cd, Cr (III), Cu, Hg, Ni, Pb, Zn som kationer

As, Cr(IV), Se som oksyanioner.

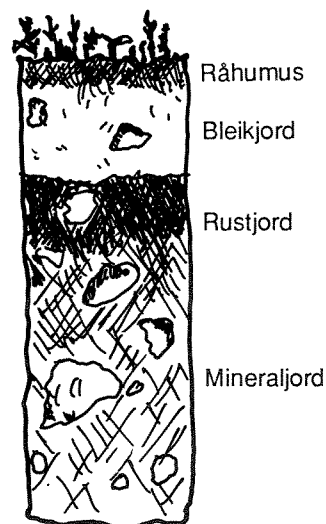


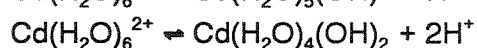
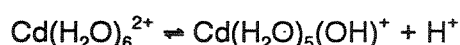
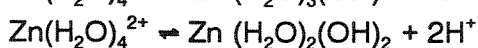
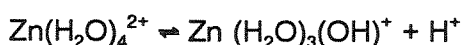
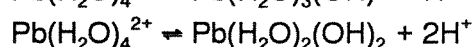
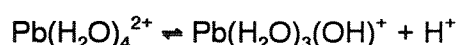
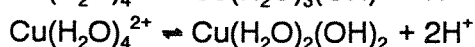
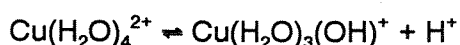
Fig.4 Podsolprofil

Bly, kobber og sink, som er de mest aktuelle elementene i skytefelt, opptrer i utgangspunktet som toverdige kationer i den mest biotilgjengelige formen. Metallionene omgis av vannmolekyler og danner såkalte **hydrater**. Hydratens skjebne er, foruten metallens kjemiske natur, svært avhengig av surhetsgraden. Protoner ( $H^+$ ) kan fjernes fra hydratets vannmolekyler og en serie hydrolyseprodukter dannes. De har ulik ladning og dette kan bety mye for metallens løselighet og bevegelighet i miljøet.

Viktige forhold for elementets kjemiske natur er hydratets *ionepotensial (IP)* og *elektro-negativitet (EN)*. IP er ladningen delt på ioneradius og EN har å gjøre med evnen til å trekke til seg elektroner og danne kovalente bindinger (Davis 1980). Høye verdier for IP og EN øker sjansen for å danne uløselige hydroksider. Generelt kan vi derfor dele elementene i følgende to grupper:

- I: De frie hydratiserte ioner dominerer ( $IP < 3$ )  
I denne gruppen finner vi:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$
- II: Ioner av elementer med stor tendens til å hydrolysere og danne uløselige hydroksider eller kompleksjoner ( $3 < IP < 12$ ).  
Her finner vi f.eks.:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$

Ut fra dette ser vi at bly, kobber, sink og kadmium, som er de viktigste elementene i vår problemstilling, alle befinner seg gruppe I. Selv om de frie hydraterne oftest dominerer danner også disse hydrolyseprodukter der enkelte kan ha betydning. Disse er:



Vannmolekylene sløyfes ofte i betegnelsen av akvaionet og hydrolyseproduktet.

$\text{Cu}^{2+}$  er det dominerende ionet ved pH verdier lavere enn 7.  $\text{CuOH}^+$  har en viss betydning rundt nøytralpunktet, mens  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dominerer ved  $\text{pH} > 7$ .

$\text{Pb}^{2+}$  dominerer ved pH-verdier lavere enn 8 og spesielt ved verdier lavere enn 6,5. Rundt  $\text{pH} = 8$  har  $\text{PbOH}^+$  like stor betydning, mens  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ikke har noen praktisk betydning (kun ved meget høye pH).

$\text{Zn}^{2+}$  dominerer når  $\text{pH} < 7.7$ , mens  $\text{ZnOH}^+$  er mer fremtredende ved  $7.7 < \text{pH} < 9.1$  og  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ved  $\text{pH} > 9.1$ .

$\text{Cd}^{2+}$  dominerer ved alle pH situasjoner som en vanligvis finner i naturen. Ved  $\text{pH} > 7.5$  har imidlertid også  $\text{CdOH}^+$  og  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en viss betydning.

De frie aquaionenes videre skjebne er avhengig av viktige variable som, redoks-potensialet og konsentrasjon av ligander.

## 4.2 Betydningen av redoks-potensialet og pH.

pH er et mål på protonaktiviteten ( $-\log H^+$ ) og redokspotensialet ( $E_H$ ) er et mål på elektronaktiviteten ( $p_e$ ).

$$E_H \text{ (millivolt)} = 59.2 \cdot p_e \quad \text{der } p_e = -\log e^-$$

Dissosiasjonen av vann til hydrogen- og oksyngengass gir nedre og øvre teoretiske grense for de redoks-forhold en kan finne i naturen (Stumm & Morgan 1970). Disse gis av følgende likninger:

$$(1) \quad p_e + pH = -1/2 \log H_2(g) \quad (2) \quad p_e + pH = 20,78 + 1/4 \log O_2(g)$$

$p_e$  og pH henger med andre ord nøye sammen og begge er nødvendig for å spesifisere redoks-miljøet. Det har vist seg at mange redoks-reaksjoner i jordsmonnet skjer ved bestemte  $p_e + pH$  verdier (Lindsay & Sadig 1980). Av likning (2) ser vi også at oksygen vil ha en avgjørende innflytelse på redokspotensialet så lenge det finnes i nevneverdige mengder. Sammenhengen mellom  $p_e$  og pH gjør at de ulike naturmiljø kan avgrensnes i såkalte pH- $E_H$ -diagram med likning (1) og (2) som yttergrenser (fig.4). De ulike "natur-typenes" plass i diagrammet viser hvilke redoks/pH-miljø metallene oftest utsettes for i ulike økosystemer.

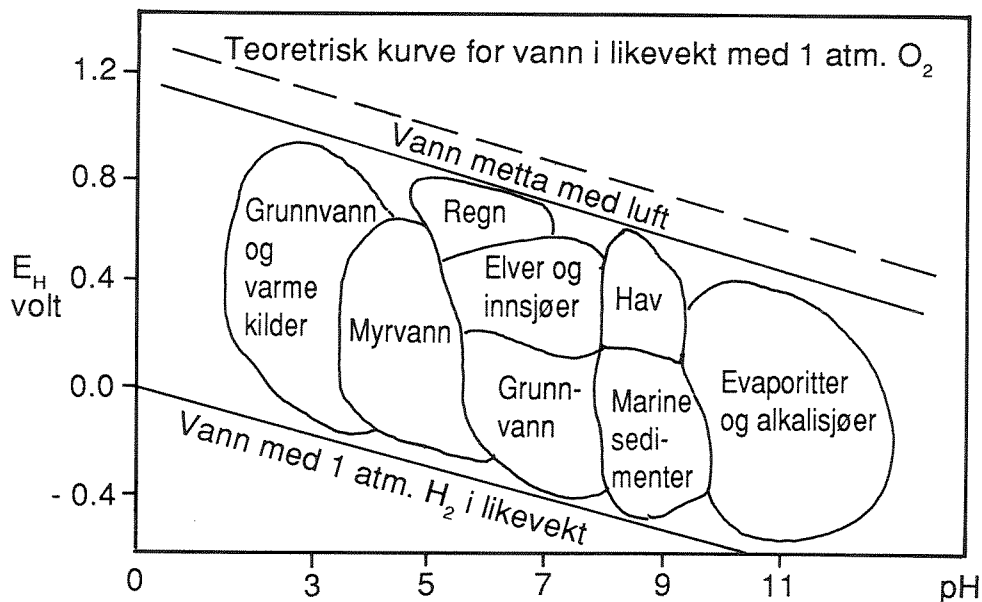


Fig.4  $E_H$ /pH diagram for vanlige vandige systemer (etter Rosenqvist 1976).

For å få en del grunnleggende informasjon om de enkelte elementenes tilstandsformer skal vi ta utgangspunkt i et forenklet system uten kolloide kompleksbindere. Dersom vi ser på løseligheten av enkelte elementer som funksjon av pH,  $E_H$ ,  $pCO_2$  og løste svovel-forbindelser kan vi beregne (ut fra likevektkonstanter) de ulike tilstandsformene (fig.5). Elementenes kjemiske natur, slik vi tidligere har behandlet, vil gjenspeiles i slike diagrammer.

Det er viktig at vi tar slike diagrammer kun som indikasjoner på hva som kan forventes av ulike tilstandsformer. I praksis er de fleste redoks-reaksjoner trege og avhengig av at mikroorganismer er tilstede i miljøet. Dessuten eksisterer sjelden likevektbetingelser og kompleksbinderne kan endre bildet fundamentalt. Grensene i diagrammet vil også være avhengig av tilstandsformen til den faste fasen (Lindsay 1979). Til tross for alle invendingene kan slike diagrammer være viktige hjelpemidler i analysen av mulige tilstandsformer (Stumm & Morgan 1970).

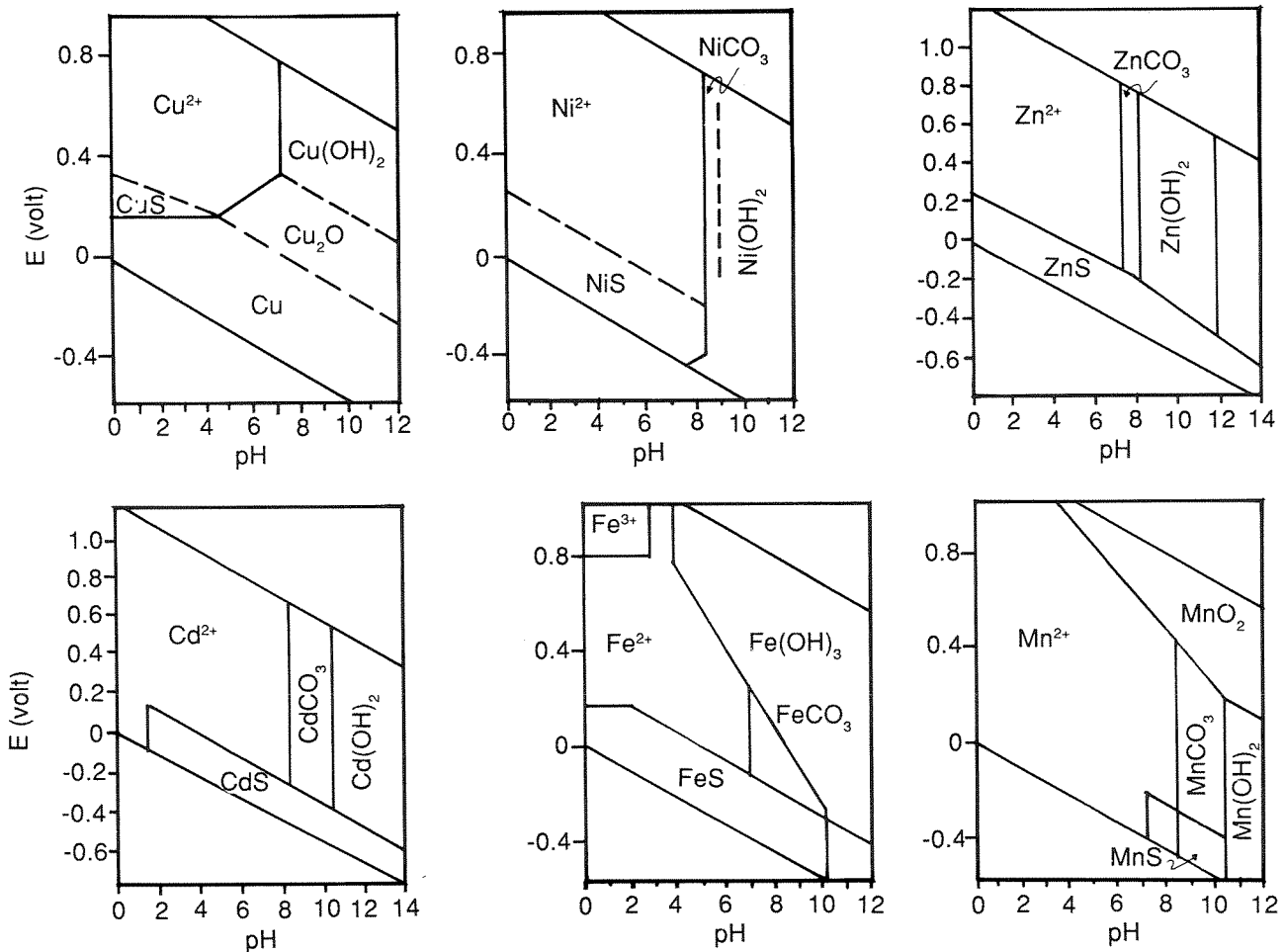


Fig.5 Tilstandsdiagram ved 1 atmosfæres trykk ( $25^{\circ}C$ ) og  $10^{-5}$  totalaktivitet av de hydratiserte ioner (—),  $CO_2$ -trykk ( $10^{-3.5}$  atm) ---, og total svovelaktivitet =  $10^{-3.5}$  (ref. Davis 1980).



De fleste skytefeltene i Norge ligger i skogs/høgfjellsområder der berggrunn, løsavsetninger og markvann/grunnvann er kalkfattig. I mange av feltene er antagelig podsolprofilen en dominerende jordtype. I slike økosystem ligger pH i vannfasen de fleste tilfeller i intervallet 4 til 7,5 og red-oks potensialet hovedsakelig mellom 0,5 og - 0,1V (Adriano 1986). På bakgrunn av denne avgrensning og elementenes pH- $E_H$  diagram har vi følgende viktige forhold:

#### *I oksidativt miljø og pH mellom 4 og 7,5*

- \* ved overgangen fra reduktivt til oksidativt miljø felles Fe som  $Fe(OH)_3$ . Noe frie  $Fe^{2+}$  kan forekomme ved lav pH. Løsningen av jern i reduktivt miljø har konsekvenser for andre tungmetallers løslighet. Dette fordi  $Fe(OH)_3$  virker som kompleksdanner (direkte og indirekte) for mange tungmetaller.
- \* ved overgangen fra reduktivt til oksidativt miljø felles Mn som  $MnO_2$ , men ved et høyere redoks-potensiale enn Fe. Derfor er det også muligheter for endel  $Mn^{2+}$  også i oksidativt miljø. Ved lave pH og  $E_H$  dominerer  $Mn^{2+}$ .
- \* for Cd, Pb, Cu og Zn dominerer de løste hydratiserte toverdige ionene eller eventuelle løste hydrolyseprodukter.

#### *I reduktivt miljø og pH mellom 4 og 7,5*

- \* Dersom sulfid er tilstede i tilstrekkelige konsentrasjoner kan de fleste metallene felles som sulfider. Dette gjelder Pb, Hg, Cu, Zn, Cd, Ni og Co. Sulfidfelling av Mn er sjelden. Tilstandsdiagrammet for S viser at konsentrasjonen av sulfid avtar raskt ved synkende pH. Selv om enkelte tungmetaller har et lavt løslighetsprodukt, så vil sjansen for sulfidfelling avta med synkende pH. Ofte bindes de hydratiserte metallionene til organiske chelatorer i porevann i sedimenter og jord slik at dette ytterligere reduserer mulighetene for sulfidfelling (Förstner & Wittman 1979). Sulfidfellinger er sjelden i jord med god drenering og fuktig klima (Adriano 1986).

Blandt elementene som er klassifisert i gruppen "svært giftige og lett tilgjengelige" er det følgende fem som direkte berøres av redoks-reaksjoner:

### **Cr, Cu, Hg, As og Se**

I tillegg må vi ta med Fe og Mn som, selv om de ikke er i samme gruppen, har en viktig indirekte betydning for alle tungmetallers skjebne i vannfasen (se kap.4.3). I tabell 3 er en rangering av de overnevnte elementenes mobilitet ved ulike oksidasjonstrinn vist.

Tab.3 Betydningen av de ulike oksidasjonstrinn for mobiliteten (NRCC 1988).

Metall	Mobilitet	Kommentarer
Fe jern	Fe(II) >> Fe(III)	Fe(III) tungt løselig
Mn mangan	Mn(II) >> Mn(IV)	Mn(IV) tungt løselig
Cr krom	Cr(III) << Cr(VI)	Cr <sup>3+</sup> sterkt adsorbent
Cu kobber	Cu(I) ~ Cu(II)	Cu(I) polariseres
Hg kvikksølv	Hg(0) > Hg(I) > Hg(II)	Hg(0) flyktig
As arsen	As(III) > As(V)	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> sterkt adsorbent
Se selen	Se(0) << Se(IV) < Se(VI)	Se(0) tilnærmet uløselig; SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> sterkt adsorbent

Som en oppsummering kan vi si at metallenes oksidasjonstrinn i mange tilfeller kan ha avgjørende innflytelse på mobiliteten og biotilgjengeligheten. Fe, Mn, Hg og As er mest mobile og biotilgjengelige i en redusert tilstand, mens det motsatte er tilfelle for Se og Cr. For de andre elementene Pb, Zn, Ni, Cd og Cu har redokspotensialet oftest ingen avgjørende betydning for mobiliteten i økosystemet så lenge de ikke er koblet til Fe/Mn-oksider.

Derimot er kompleksbinderne viktig for mobiliteten av alle tungmetaller. De viktigste er *organiske forbindelser, Fe/Mn-oksider og leireminerale*. Mindre viktig er ligander som karbonater, sulfider og andre oksider. Kompleksbinderne kan være suspendert i vannfasen som **kolloider** eller være bundet i mark og sedimenter. De har oftest en stor og avgjørende betydning for de fleste metallers bevegelighet og giftighet (Davis 1980).

### 4.3 Kompleksbindere og surhetsgrad.

I skogsøkosystemer der podsolprofilen er den vanligste jordtypen og vannet er relativt humusrikt, vil kompleksbindere som humus og delvis Fe/Mn-oksider som er omgitt av organiske avsetninger totalt dominere (Davis 1980, Bergqvist et.al.1989). Fe/Mn-oksiden kan være viktige for bevegeligheten av metallene i visse deler av økosystemet. Generelt overskygges oftest deres og leirkolloidenes betydning av humusstoffer (Davis 1980, Giesy 1983, Pendias & Pendias 1984). I følge Förstner og Wittman (1979) betår humus av:

- \* huminer : Dette er uløselige høgt polymeriserte forbindelser.
- \* humussyrer : Har noe mindre molekylstørrelse enn huminene og kan være både løste og uløste.
- \* fulvosyrer : løste polymere forbindelser
- \* gule organiske syrer : løste forbindelser som er siste stadiet i nedbrytingen av humus. Vanlig i porevann i sedimenter.

Det er også vanlig å bare skille mellom løste og uløste humussyrer. Den viktigste egenskapen til humus er at det binder metaller også i et surt medium. Årsaken er at de ofte har et høgt antall av funksjonelle grupper (spesielt  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ) som binder metaller.

Bindingskapasiteten for tungmetaller som opptrer som kationer avtar imidlertid med synkende pH vesentlig på grunn av konkurransen fra  $\text{H}^+$ , og  $\text{Al}^{3+}$  -ioner om adsorpsjons-plasser (Giesy 1983). Det viser seg også at mange tungmetaller bindes lettere til humussyrer enn fulvosyrer spesielt ved lave pH-verdier. Dette kan forklare hvorfor elementer som Pb, Cu og Hg ofte akkumuleres i skogsmarken knyttet til uløselige humussyrer eller huminer (Pendias & Pendias 1984).

Reaksjonen mellom metaller og organiske forbindelser kan ha ulik karakter slik som: ionebytting, kjemisk og fysisk adsorpsjon, chelatering, koagulering og peptidisering (Davis 1984). Dette innebærer ulik styrke i bindingsgraden. Siden løste humusforbindelser kan bestå av en kompleks blanding av ulike fraksjoner vil de vanligvis lave metall-konsentrasjonene bindes til de beste plassene først. Ved økte metallkonsentrasjoner vil også dårligere bindingsplasser tas i bruk. I praksis er det derfor nesten umulig å bestemme likevektskonstanter for metall-humus komplekser (Giesy 1983).

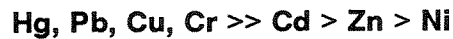
De uløste huminer og humussyrer vil binde mange metaller og gjøre de tilnærmet ubevegelige. Denne delen av økosystemet vil derfor virke som en oppsamler eller reservoar for mange tungmetaller. Nedbrytningshastigheten av disse humusforbindelsene til løste humussyrer og fulvosyrer vil bestemme bevegeligheten av metallene. Høgere temperatur og større nedbørmengder er viktige forhold som bidrar til å øke konsentrasjonen av disse metalltransportørene (Bergqvist et.al.1989).

Dersom en skal få et helhetlig bilde av metallforurensningen i skytefeltet, må derfor både konsentrasjonene og mengdene i humuslaget, vannfasen og sedimentene undersøkes. Disse resultatene må videre sees i sammenheng med eventuelle giftvirkninger på planter og dyr.

Bindingsgraden av det hydratiserte metallionet (evt. hydrolyseprodukter) til humus er for det enkelte metall avhengig av:

- \* metallkonsentrasjon
- \* humuskonsentrasjon
- \* surhetsgrad
- \* saltholdighet, evt.konsentrasjon av andre ioner. En økt saltholdighet (f.eks. i regn nær kysten) kan føre til økt bevegelighet da det kan dannes løselig kloro-metallkomplekser.

Generelt følger styrken i bindingen mellom hydratiserte metallioner og humus følgende rekke (Davis 1980):



Denne rekka gjelder også for adsorpsjon til Mn/Fe hydroksider.

Vi har illustrert dette forholdet, kombinert med de ovennevnte punktene, for tre elementer i rekka (fig.6).

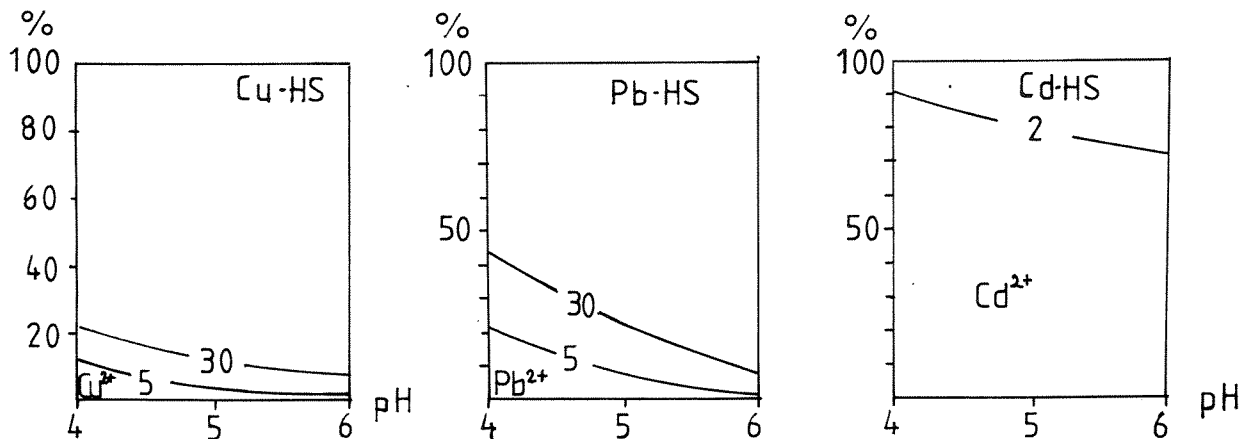


Fig.6 Prosentvis fordeling av fri ioner og metallhumuskomplekset (Me-HS) ved ulike pH og metallkonsentrasjoner med tilnærmet konstant humuskonsentrasjon (9 mg/l). Forenklet framstilling etter Bergkvist et.al. 1989.

Vi ser hvordan prosentandelen av frie hydratiserte ioner generelt øker fra Pb til Cd ved samme konsentrasjon og at løsligheten øker for alle ved lavere pH p.g.a. konkurransen fra bl.a. H<sup>+</sup> og Al<sup>3+</sup> om adsorpsjonsplass. Dessuten gir høyere metallkonsentrasjon generelt høyere andel løste ioner. Da markvann, overflatevann og ofte grunnvann i skogsøkosystemer inneholder mye humus, så vil metallens konsentrasjon og kjemiske natur være avgjørende for størrelsen av den løste fraksjonen ved en gitt pH. Vi ser også at en økt forsuring gir større andel hydratiserte ioner. Dette gjelder for de aller fleste metallene bortsett fra arsen, molybden, selen og krom (III) som opptrer som oxyanioner.

Vi skal imidlertid være oppmerksom på at metallinnholdet i vannfasen kan avta ved synkende pH-verdier dersom forsuringen også fører til en koagulering og felling av humusforbindelser (NRCC 1988). Den samme effekten kan også oppstå ved et økende saltinnhold.

Variasjoner i humusproduksjon, saltholdighet, pH og graden av felling av humusforbindelser gjør at andelen av frie metallioner i de fleste tilfeller er vanskelig å estimere. Den biotilgjengelig delen utgjør imidlertid oftest kun en liten del av totalkonsentrasjonen.

Den sterke bindingen av metallkationer til organiske forbindelser gjør at disse også oftest hindrer sulfidfellinger i anoksiske sedimenter (NRCC 1988).

Vi ser derfor hvordan et høgt innhold av viktige ligander som humus og Fe/Mn-oksider omgitt av organiske avsetninger, er med på å endre mobiliteten av metallene betydelig fra det som forventes ut fra likeveksbetraktninger i pH- $E_H$  diagram. De organiske forbindelsene står helt sentralt da de ikke bare har betydning for den løste direkte biotilgjengelig fraksjonen, men også ved at de utgjør en viktig matkilde for mange dyr. På den måten kan også de partikulært bundne metallene bli biotilgjengelig via organismenes fordøyelseskanal.

Det siste aspektet ved metallers bevegelighet i økosystemet er den økte biotilgjengeligheten som oppnås for enkelte elementer gjennom en bakteriell methylering. Enkelte mikroorganismer har evnen til å avgifte metaller ved å danne organometalliske forbindelser som i mange tilfeller er flyktige. Dette gjelder for elementer som Hg, Se og As (Förstner & Wittman 1979). Den økologiske betydningen for andre deler av økosystemet kan være svært variabel. Metylkvikksølv er svært fettløselig og akkumuleres i f.eks. fiskekjøtt og fiskespisende dyr. Dette forholdet gjør bl.a. kvikksølv til en meget alvorlig miljøgift.

#### 4.4 Sammenfatning

Metallenes bevegelighet og giftighet er ofte knyttet sammen. Metallhydratene er ofte den giftigste formen sjøl om også enkelte organometalliske (f.eks. metylikvikksølv) forbindelser kan tas opp i planter og dyr. Vi kan som en oppsummering av dette kapitlet gi følgende generelle hovedkonklusjoner.

- \* bevegeligheten av de fleste tungmetaller øker ved en forsurening (unntak Hg, As, Mo, Se og delvis Cr).
- \* økt produksjon av humussyrer og fulvosyrer øker transporten av metaller.
- \* ved økte metallforurensninger vil en større andel av totalkonsentrasjonen for de fleste metaller forbli som hydratiserte ioner.
- \* det er stor forskjell på bindingskapasiteten og derved bevegeligheten innen gruppen tungmetaller. De med lavest bindingskapasitet har størst sjanse til å utøve direkte gifteffekter via vannfasen

- \* metylering av enkelte tungmetaller kan ha stor betydning for gifteffekter i dyr
- \* tungmetaller med stor bindingskapasitet til huminer har meget stor evne til å oppsamles i skogsmark (Hg, Pb, Cu). Selv små utslipp og deponeringer fra atmosfæren fører til en sakte konsentrasjonsøkning i humussjiktet.

Denne gjennomgåelsen viser også tydelig at effektene av metallforurensninger i skytefelt kan være svært forskjellig avhengig av:

- \* naturtypen (vegetasjon, klima, jordprofil)
- \* vannkvaliteten (pH,  $E_H$ , kons. av ligander)
- \* atmosfærisk belastning av forsurende stoffer (påvirker korrosjon og forvitring)
- \* mekaniske forstyrrelser (sprengning/graving som øker erosjon og forvitring)
- \* innsjøers dyp, vannfornyelse og sedimenters karakter (resuspensjon)

De geokjemiske reaksjoner i det ytre miljø samt løsning av metallfragmenter og metallholding partikulært materiale i fordøyelsessystemet kan føre til en kjemisk tilstandsform som er tilgjengelig for opptak. I Fig.7 har vi skjematisk vist disse ulike prosessene som er behandlet i kap.4. Den videre sjebne metallet får i organismen som funksjon av ulike fysiologiske og biologiske reaksjoner diskuteres i kap.7.

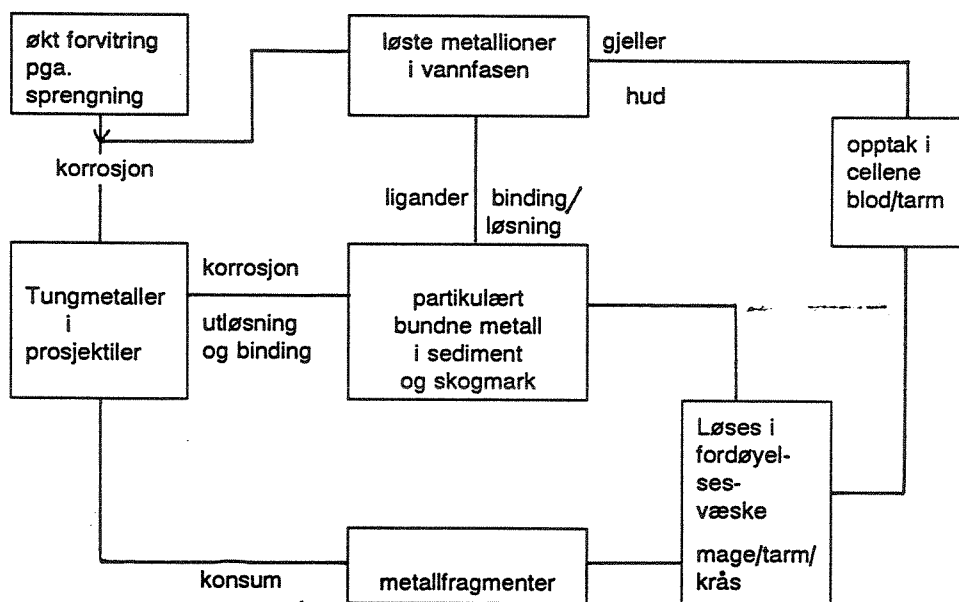


Fig.7 Skjematisk oversikt over mulige transportveier fra kilden (prosjektilet) til metallet tas opp i organismen.

## 5. Økometri

### 5.1 Generelt

I forvaltningen er det følgende hovedspørsmål en alltid ønsker svar på:

*Hvilken økologisk effekt forårsaker et gitt utslipp?*

Akvatiske økosystem kan karakteriseres av en mengde ulike biologiske, kjemiske og fysiske parametre som alle påvirker utslippets karakter. Konsekvensanalyser for miljøet kan derfor være meget komplisert (se kap.7). En gunstig måte å tilnærme seg denne problematikken på er å definere begrepene *dose - følsomhet og effekt* (Håkanson 1989).

Hovedidèen i denne analysen er at en gitt kjemisk *primærdose* modifiseres av enkelte sentrale følsomhetsparametre til en resulterende biologisk effekt. Dersom vi velger å gjøre denne analysen for tungmetaller i en innsjø, må vi også introdusere begrepet *sekundærdose* som er mengden i sedimentet. Årsaken til at sekundærdosen er viktig kommer av at metallene har en stor evne til å bindes i sedimentene hvorfra de kan frigjøres eller inngå i dietten for bunndyr. Denne kilden kan derfor bli en viktig dose for innsjøens organismer i lang tid etter de primære utslippene har opphørt (kap.4). Det første steget i å gi svar på det innledende spørsmålet er å kvantifisere de ulike bidrag til primærdosen. Dosebegrepet er skjematisk vist for en innsjø og dens nedbørfelt i fig.8.

Primærdosen ( $B_T$ ) er summen av belastningen fra nedbørfeltet ( $B_N$ ) og direkte tilførsel på innsjøoverflata ( $B_O$ )

$$(3) \quad B_T = B_O + B_N$$

$B_O$  estimeres ut fra landsomfattende undersøkelser av metallkonsentrasjoner i landmoser (Steinnes et.al. 1989). Det har vist seg at konsentrasjonen i mose for de fleste metaller stort sett er proporsjonalt med nedfallet de seineste årene (Monitor 1987) og at disse målingene er det eneste alternativet når det gjelder gode nasjonale deponeringsdata (Rognerud & Fjeld 1990). Sentralt blir derfor kvantifiseringen av  $B_N$ . Først kan det være greit å vise hele modellens struktur (fig.9).

Vi skal først ta for oss  $B_G$  og  $B_A^*$ . De fleste metallene transporteres bundet til humus (kap.4) slik at mye av metalltransporten til innsjøen skjer i de øvre jordlag. Det er derfor viktig for doseanalysen å vite om metallene i dette sjiktet har overveiende atmosfæriske eller geokjemiske årsaker. Svenske og norske undersøkelser har vist at humuslagets konsentrasjoner har overveiende atmosfæriske årsaker for elementene bly, kadmium,

kvikksølv og arsen, mens vegetasjonens rotopptak gjør at geokjemien ofte får en mer dominerende betydning for konsentrasjonene av kobber, sink, nikkel, krom og mangan i humus (Monitor 1987, Steinnes et.al.1989).

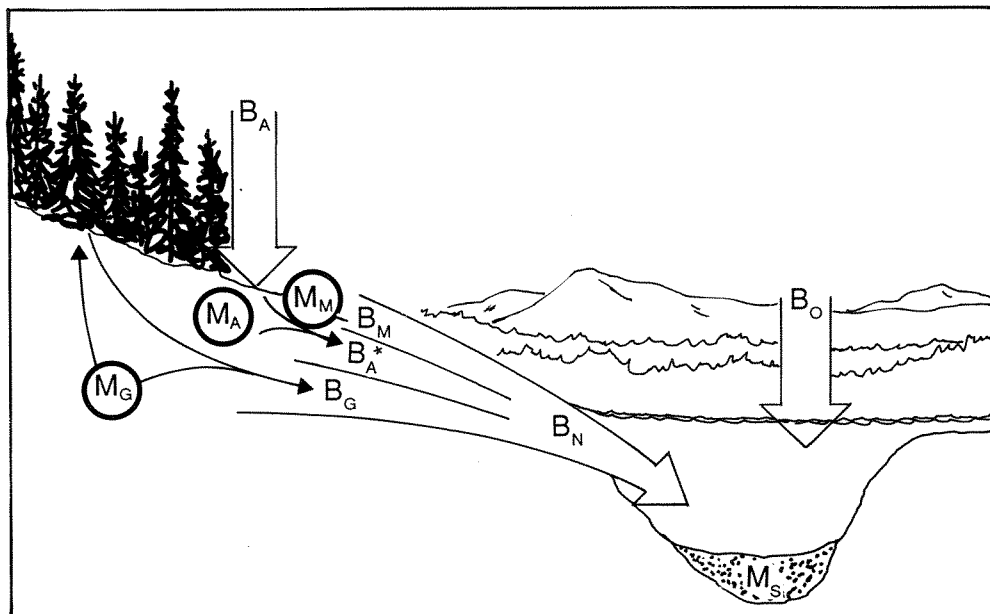


Fig.8 Dosebegrepet i økosystem-modellen.

$M$ =total mengde (0-50cm) av metallet som består av:  $M_G$ =geokjemisk,  $M_A$ =atmosfærisk,  $M_M$ =antropogent utslipp,  $M_S$ =sediment,  
 $B$ =årlig belastning som består av:  $B_O$ =atmosfærisk på innsjøoverflaten,  
 $B_A$ =atmosfærisk på nedbørfeltet,  $B_N$ =fra nedbørfeltet,  $B_G$ =fra geokjemien,  $B_A^*$ =fra atmosfæriske tilførsler (også tidligere),  $B_M$ =fra antropogene kilder

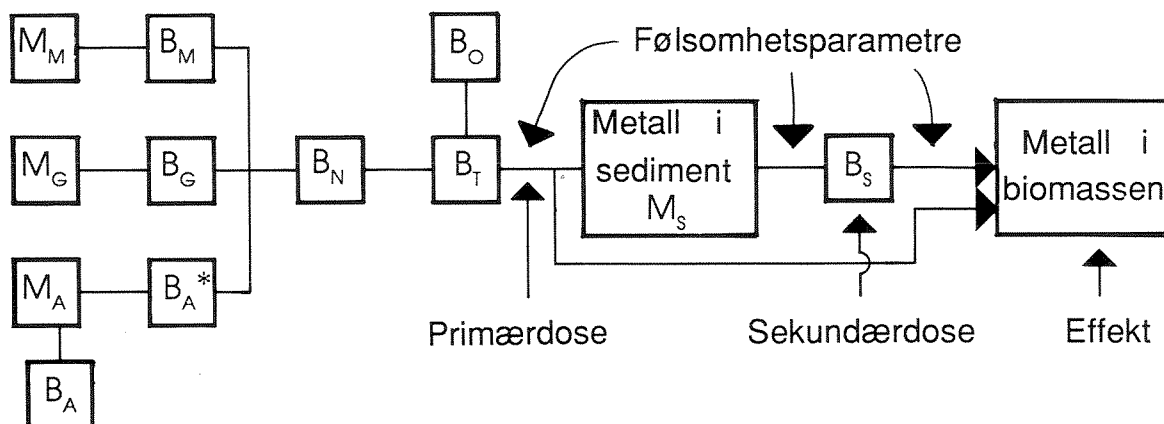


Fig.9 Økosystemmodellens struktur. Begrepene er gitt i Fig.8. Som vi ser er det mye vanskeligere å estimere  $B_N$  enn  $B_O$ .  $B_N$  er sammensatt av bidragene fra menneskelig aktivitet ( $B_M$ ), geokjemien ( $B_G$ ) og tidligere atmosfæriske kilder ( $B_A^*$ ).



Det geokjemiske bidraget fra nedbørfeltet kan vi estimere ut fra målinger i flomsedimenter eller dypereliggende sjikt i innsjøsedimentet. Et flomsediment er avsatt på elvebredden i flomperioder. De er uorganiske og gir en god indikasjon på geokjemien i nedbørfeltet (Ottesen et.al.1989). NGU har utarbeidet nasjonale kart for de fleste tungmetaller.

Norske undersøkelser av førindustrielle sedimenter viser at på den tiden var geokjemiske kilder den viktigste primærdosen også for bly og kadmium (Rognerud & Fjeld 1990). I alle tilfeller kan en kombinasjon av bruken av sedimentprofiler og flomsedimenter kvantifisere  $B_G$  og  $B_A^*$  på en tilfredstillende måte.

Det menneskelige bidraget ( $B_M$ ) vil være en funksjon av korrosjonshastigheten og mengden av prosjektiler da dette er den overveiende metallforurensner i skytefelt.

Bidraget av  $B_M$  i primærdosen estimeres som differansen mellom totalkonsentrasjonen og geokjemisk + atmosfærisk bidrag i sedimentet. Disse sistnevnte kan også estimeres i referansefelt eller på bakgrunn av utviklede modeller for enkelte elementer (Rognerud & Fjeld 1990).

Primærdosen til innsjøen modifiseres av ulike følsomhetsparametre til sekundærdosen. Følsomhetsparametre er *dynamiske* eller *statiske*. Til den førstnevnte gruppen hører vannkvalitet, sedimentkvalitet, bioproduksjon og vannutskiftning. Til den sistnevnte gruppen hører bassengform, dybde, innsjøareal etc.

## 5.2 Økosystem-modell

På bakgrunn av en landsomfattende undersøkelse ble det utviklet modeller som knytter primærdose og vannkvalitet til sedimentkonsentrasjoner av kvikksølv, bly, kadmium og nikkel. Disse kalles henholdsvis (HgSE (ng/gTV), PbSE (µg/gTV), CdSE (ng/gTV) og NiSE (µg/gTV)) (Rognerud & Fjeld 1990).

Modellene er bygd opp ved at en først introduserte primærdosen dvs. atmosfæriske deponeringer (M) og geokjemisk tilførsel (FS) dernest følsomhetsparametre som f.eks. innsjødyb (Z (m)), pH i vannfasen og sedimentets organiske innhold (OC (%)) og jerninnhold (FeSE (mg/gTV)). På denne måten får vi en logisk oppbygning av modellen ved at en gitt primærdose modifiseres av følsomhetsparametre til en resulterende effekt. Denne betraktningssmåte ga følgende modeller:

$$(3) \log \text{HgSE} = 0.359 \log \text{SbM} + 0.019 \text{OC} + 0.243 \log \text{Z} + 0.125 \log \text{FeSE} + 0.509$$

$$(4) \log \text{PbSE} = 0.623 \log \text{PbM} + 0.018 \text{OC} + 0.134 \log \text{Z} + 0.164 \log \text{FeSE} + 0.561$$

$$(5) \log \text{CdSE} = 0.814 \log \text{CdM} + 0.223 \text{pH} + 0.014 \text{OC} - 0.688$$

$$(6) \log \text{NiSE} = 0.370 \log \text{NiM} + 0.524 \log \text{NiFS} + 0.086 \text{pH} - 0.011 \text{OC} + 0.246$$

I Fig.10 er modell-prediksjonene vist for ulike nivå av pH, OC og Z. De andre variablene er her holdt konstant og lik middel-verdien. Disse modellene viser en gjennomsnittsjø uten antropogene punktkilder i nedbørfeltet. Dersom vi gjør målinger i en innsjø kan vi selvfølgelig få avvik fra modellprediksjonene. I slike tilfeller kan vi imidlertid bruke avvikende til å anslå betydningen av forurensningen fra f.eks. militær aktivitet i feltet. Dette er en mulig måte å antyde effekten av en skyteaktivitet i feltet. Den andre måten er å studere sedimentkonsentrasjoner i et upåvirkta referanseområde nær skytefeltet dersom dette finnes. Begge disse metodene har sine fordeler og ulemper, men dersom begge benyttes samtidig for hvert felt, vil sannsynligvis resultatet bli tilfredstillende.

Den videre biologiske effekten av en gitt sekundærdose og eventuelt betydningen av påslaget fra skytefeltaktiviteten kan vi illustrere ved å bruke kvikksølv som eksempel. Kvikksølv bioakkumuleres og biomagnifiseres i næringskjeden. En av de viktigste konsekvensene er at fisk kontamineres og blir uegna som matfisk sjøl ved lave primærdoser.

Dersom vi bruker fisk som effektparameter, har en større undersøkelse vist at kvikksølvmengden i ørret på 25 cm kan forutsies ut fra sekundærdosen HgSE (kons. av kvikksølv i overflatesedimentet i (ng/gTV)) og følsomhetsparametrene TOC (mg/l) og SeFS

(mg/gTV), som er vannmassenes innhold av henholdsvis totalt organisk karbon TOC og geokjemisk selen SeFS (Rognerud & Fjeld 1990).

$$\log \text{HgFI (mg/g)} = 0,563 \log \text{HgSE} + 0,960 \log \text{TOC} - 0,337 \sqrt{\text{SeFS}} - 2,538$$

Tilsvarende modeller er også utviklet for gjedde (Håkanson 1989, Verta 1990).

Ved hjelp av denne modellen er det mulig å vurdere om det er rimelig grunn til å tro at et eventuelt påslag fra skyte-aktiviteten i sekundærdosen vil ha betydning for bruken av fisk til konsum.

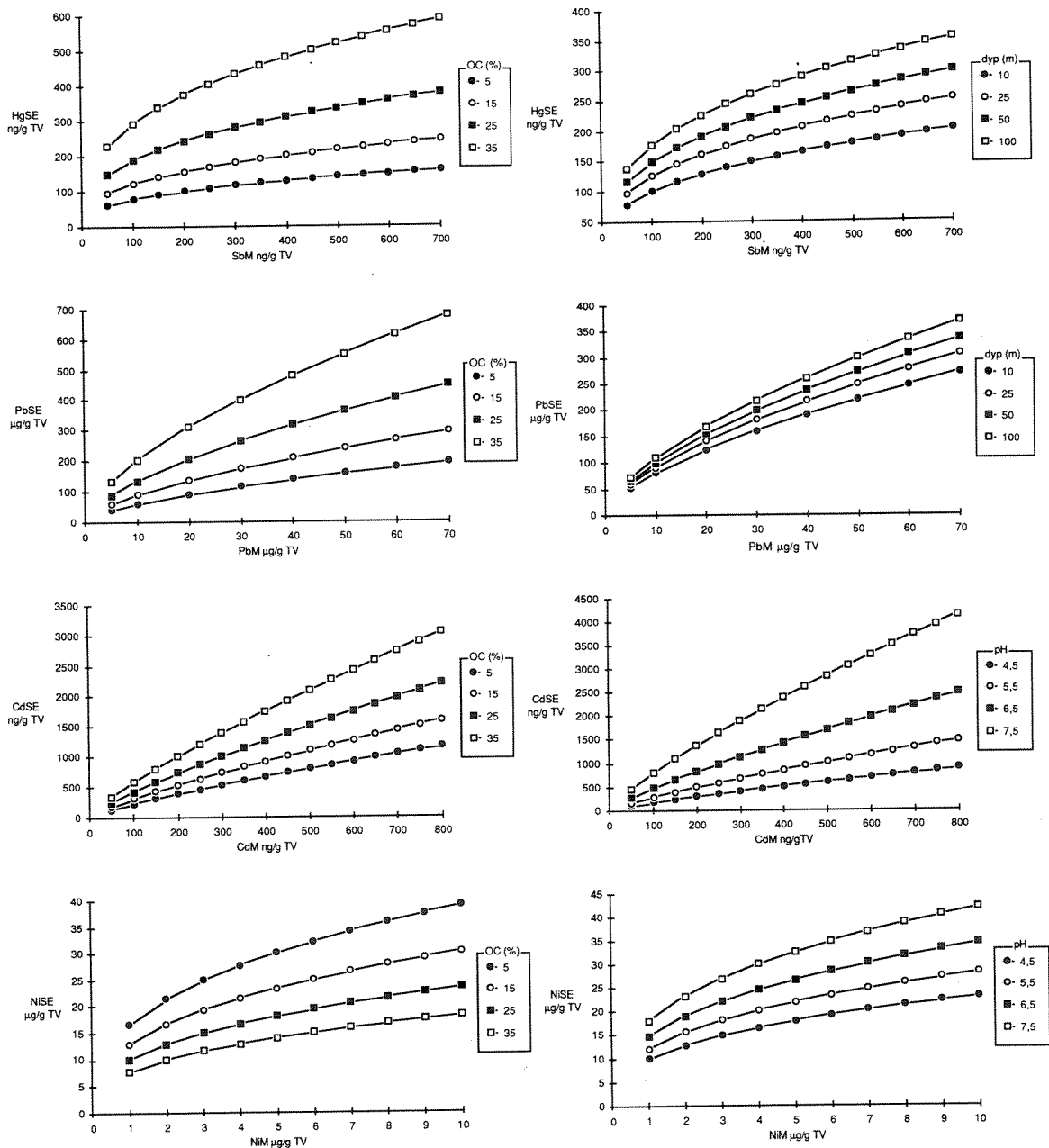


Fig.10

Modellprediksjoner basert på likning (3),(4),(5) og (6) gitt i kap.5.2. Figurene viser sammenhengen mellom primærdosen (målt i mose) og sekundærdosen (sedimentkonsentrasjoner) for de ulike verdier av OC, dyp og pH når de andre parametrene i likningene er holdt konstant lik middelverdien (etter Rognerud & Fjeld 1990).

### 5.3 Representativitet

En viktig forutsetning for bruken av økometri som virkemiddel til å forstå betydningen av ulike prosesser i naturen er at alle inngangsdata er representative middelveier for samme tidsperiode. Dette kan være en vanskelig forutsetning å oppfylle, og mange undersøkelser har alvorlige mangler på dette feltet. Hvordan en skal gå fram for å innhente representative verdier er behandlet av Håkanson (1989) og Rognerud & Fjeld (1990). Vi skal i denne sammenhengen vise endel viktig forhold for *representativiteten* av primærdosen. Spesielt gjelder dette belastningen av tungmetaller fra nedbørfeltet til innsjøen ( $B_N$ ). Disse er vist noe generalisert i fig.11, der nedbørfeltets areal er 10x større enn innsjøarealet.

Det er viktig å merke seg følgende forhold:

Den årlige transporten fra nedbørfeltet til innsjøen utgjør i størrelsesorden under 1% av feltets totale mengde (0-55 cm) for alle tungmetallene. Dette betyr at oppholdstiden (tot.mengde/årlig avrenning) for tungmetallene i nedbørfeltet er fra ca 100 år til over 1000 år (for bly). Spennvidden i de enkelte elementenes oppholdstid viser at denne kan variere betydelig. Dette skyldes nok i hovedsak variasjoner i jordprofiler, vegetasjon, klima og vannkvalitet som påvirker nedbørfeltets belastning ( $B_N$ ) til innsjøen. Dette skjer i ulik grad for de ulike elementer. Det store magasinet i forhold til de små årlige tapene gjør at prosesser i nedbørfeltet kan overskygge betydningen av små forurensninger for enkelte elementer. Dette gjelder spesielt der innsjøarealet er en liten del av hele nedbørfeltets areal.

Den årlige transporten fra nedbørfeltet ( $B_N$ ) utgjør en svært varierende andel av den atmosfæriske belastning til nedbørfeltet ( $B_A$ ) både for de ulike metallene og for hvert enkelt metall (fig.11B). For elementene bly, kvikksølv og kobber er avrenningen lavere enn tilførselen til feltene (Borg & Johansson 1989). Enda mer tydelig blir dette dersom en regner med mineralisering i feltet. Dette betyr at med dagens atmosfæriske doser fortsetter mengden av kvikksølv, bly og kobber å øke i nedbørfeltene. Hovedårsaken til dette er at disse elementene bindes godt til humus og mobiliteten endres ikke betydelig ved en eventuell forsurening av feltet (se kap.4). Elementene sink, kadmium og nikkel bindes også i en viss utstrekning i nedbørfeltene og eksporten av disse ( $B_N$ ) kan være lavere enn tilførselen ( $B_A$ ). En forsurening øker mobiliteten betydelig for disse elementene og eksporten kan overstige tilførselen (>100%) i (Fig.11B). Dette betyr at feltet kan tappes for disse metallene (negative budsjett) dersom det er tilstrekkelig forsuret. For jern og mangan er eksporten som følge av forvitring og nedbrytning mye større enn den atmosfæriske tilførselen.

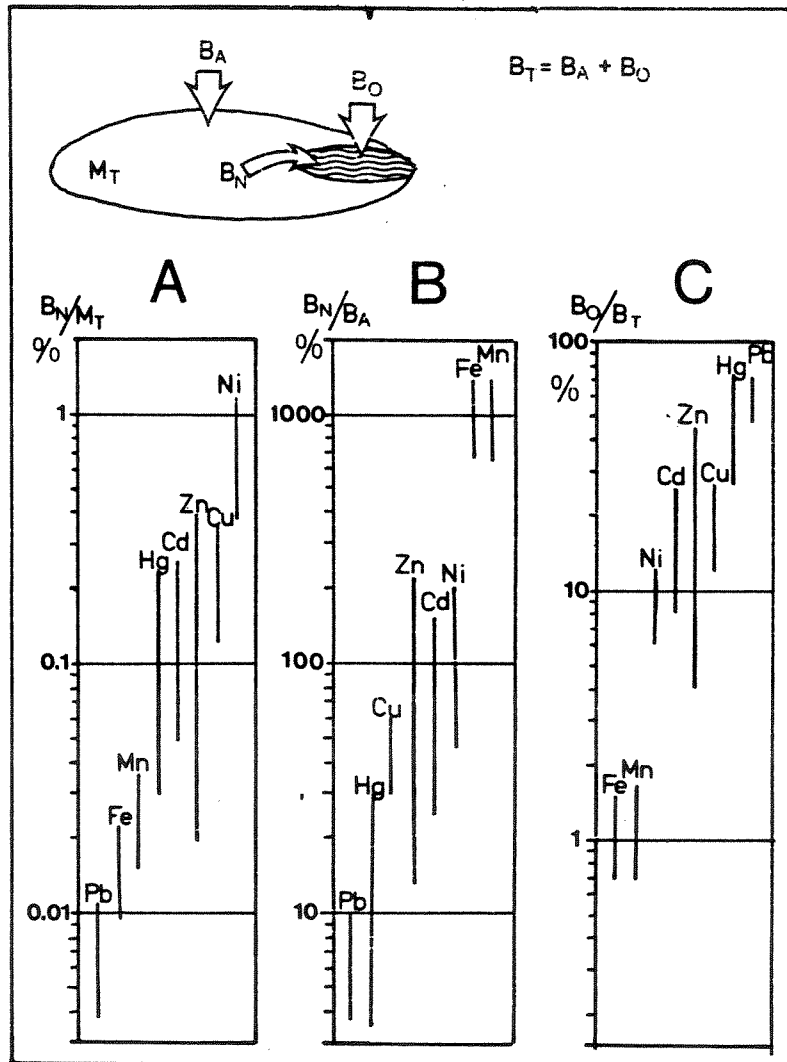


Fig.11 Forholdet mellom ulike årlige belastningskilder for en innsjø der nedbørfeltets areal er 10x arealet av innsjø-overflaten (Salomons & Förstner 1980, Monitor 1987, Borg & Johansson 1989 ).

- Forholdet i % mellom nedbørfeltets belastning til innsjøen ( $B_N$ ) og totalmengden i nedbørfeltet 0-55cm ( $M_T$ ).
- Forholdet i % mellom  $B_N$  og nedbørfeltets atmosfæriske belastning ( $B_A$ ).
- Belastningen på innsjøoverflaten ( $B_O$ ) i % av total-belastningen ( $B_T$ )

Mønsteret i Fig.11C kan vi forklare ut fra de forholdene som er nevnt i (Fig.11B) samt at elementer som bly, kvikksølv, sink og kadmium har en relativt stor andel av den atmosfæriske belastningen fra langtransporterte forurensninger. Vi ser at tilførselen direkte på overflaten ( $B_o$ ) oftest dominerer for bly og delvis kvikksølv, mens nedbørfeltets tilførsel er størst for de andre elementene. Dette har den praktiske betydning at vi kan forvente best samsvar i tid for målinger av bly fordi  $B_o$  dominerer i totalbelastningen. Likeledes vil samsvaret i tid mellom ulike målinger bli bedre når forholdet mellom nedbørfeltets areal og innsjøens areal synker. For de andre elementene der nedbørfeltet får en mer dominerende innflytelse, vil sjansen for at eldre deponeringer i feltet skal utgjøre deler av  $B_N$  øke og derved redusere representativiteten i tid. Likeledes vil en økt forsurening kunne føre til en økt forvitring og økt mobilitet av enkelte elementer. På denne måten vil den geokjemiske andelen i primærdosen kunne få økt betydning og overskygge den atmosfæriske deponering.

Som en oppsummering av dette kapitlet kan vi si at det ikke er mulig å kvantifisere betydningen av tungmetallavrenningen fra skytefeltsaktiviteter uten å ha representative data for de viktigste følsomhetsparametre og de ulike bidragene fra primærdosen. Hvert enkelt felt vil sannsynligvis være forskjellig i denne sammenheng.

## 6. Bakgrunnskonsentrasjoner.

En oversikt over bakgrunnskonsentrasjoner i vann, sedimenter og elvemose i Skandinavia er gitt i tab. 4, 5 og 6. Bakgrunnskonsentrasjoner for vann og elvemose (Fontinalis) er sammensatt av bidrag fra naturlige kilder og atmosfæriske avsetninger. Verdiene i sedimentene representerer tidsperioder med meget lite bidrag fra atmosfæriske forurensninger og er således mer representative for det en kan kalle "naturlige" bakgrunnsverdier.

De naturlige bakgrunnskonsentrasjonene er et produkt av ulike påvirkninger fra nedbørfeltets geokjemi, hydrologi, humusgrad og forsureningsgrad. Det er derfor rimelig at en finner en stor variasjonsbredde i bakgrunnsverdier. Verdiene i de ovennevnte tabellene må kun brukes til å antyde forventede nivåer på bakgrunnskonsentrasjonene. I alle tilfeller må en sørge for å ha referanseverdier fra samme nedbørfelt eller nabovassdrag for å kunne kvantifisere en forurensningseffekt. Forskjellene i bakgrunnsverdiene er altfor stor til at en generalisering kan brukes.

Konsentrasjonene av bly og kobber i vann er nær 1 µg/l, mindre enn 80 mg/kg tørrvekt i sediment og mindre enn 20 mg/kg tørrvekt i elvemose. Dersom det registreres verdier høyere enn dette er det høyst sannsynlig anomaliteter i geokjemien eller forurensninger som er årsaken.

Tab.4 Konsentrasjoner (µg/l) i overflatevann i Skandinavia sammenstilt av Steinnes (1990).

Kjemiske symboler	Norske elver  Middel	Små norske innsjøer  Variasjonsbr.	Norske innsjøer  Middel	Små svenske innsjøer Middel		Små innsjøer i nord Sverige  Variasjonsbr.	Små norske innsjøer  Middel
				S.Sverige	N.Sverige		
Pb (bly)	-	<0,5-2	-	0,67	0,42	0,1-0,8	0,78
Cu (kobber)	< 6	<0,5-2	-	0,68	0,90	0,1-2,0	1,1
Zn (sink)	20	0,5-12	6,7	11	7	<0,4-8,5	14,3
Sb (antimon)	-	-	0,032	-	-	0,05-0,2*	-
Cd (kadmium)	-	-	-	0,042	0,038	0,007-0,036	<0,1
Prøvetak.år	1971	1974	1977	1980	1980	1980	1986

Det er overveiende høgere konsentrasjoner av sink i akvatiske økosystemer enn bly og kobber. Konsentrasjonene i vann varierer i området 0,5-20 µg/l, i sedimenter 20-175 µg/l tørrvekt og i elvemose 30-400 µg/g tørrvekt.

Kadmium og antimon har lav forekomst og er svært vanskelig å måle i vannfasen. Verdier nær deteksjongrensen og stor kontamineringsfare gjør at slike analyser er svært usikre. I sedimentet er bakgrunnskonsentrasjonene for kadmium i området 0,1-0,9 mg/kg tørrvekt og i elvemose mindre enn 3 mg/kg tørrvekt.

Tab.5 Variasjon i bakgrunnskonsentrasjoner i organiske sedimenter fra akkumulasjons-sonen i Skandinaviske innsjøer (ca 20 cm sedimentdyp).

Kjemiske symboler	Elementer	Norge mg/kg tørrvekt Rognerud & Fjeld 1990	Sverige Nord-Sverige mg/kg tørrstoff Lithner 1989
Pb	bly	<10 - 80	<10 - 50
Cu	kobber	<10 - 30	<10 - 30
Zn	sink	-	<70 - 175
Cd	kadmium	0,1 - 0,9	0,2 - 0,7

Tab.6 Variasjon i bakgrunnskonsentrasjoner (inkl. bidrag fra atmosfærisk nedfall) i toppskudd av Fontinalis fra ulike elver/bekker i Skandinavia.

Kjemiske symboler	Elementer	Sverige Norrland Lithner 1989 mg/kg tørrvekt	Norge Lingsten (pers.medd.) mg/kg tørrvekt
Pb	bly	<2 - 10	3 - 5
Cu	kobber	2 - 16	15 - 20
Zn	sink	37 - 400	100 - 200
Cd	kadmium	<0,4 - 3,3	1 - 2



## 7. Biologiske effekter

### 7.1. Metallnivå i organismer, giftvirkning og økologisk betydning.

Kunnskapsnivået innen dette feltet er generelt sett dårlig, men det finnes unntak slik som for gifteffekter av kvikksølv i fugl og fisk. Enkelte andre eksempel finnes også, men for de aller fleste elementene er det problemer knyttet til realistiske vurderinger av forholdet årsak - virkning. Det er ikke utarbeidet tålegrenseverdier for tungmetaller i akvatiske økosystemer i Skandinavia. Dette gjør det vanskelig når betydningen av metallforurensninger skal inngå i en forvaltningsmessig sammenheng. I alle fall tilsier dagens sparsomme kunnskap på dette feltet at en i forvaltningen utøver en "føre - var" holdning.

Et av problemene med metaller i organismer er at biokonsentrasjon, bioakkumulering og biomagnifisering skjer på svært forskjellig måte og i ulik grad avhengig av hvilket element og organisme som behandles (Knutzen & Skei 1990).

De store forskjellene som finnes mellom arter i evnen til metalloptak, utskillelse og avgiftning via metallothioniner og andre proteiner gjør at generaliseringer i sammenheng mellom metallnivå i organismer og letale/subletale effekter er umulig. Det er klart at en slik sammenheng også vil ha større mening for enkelte arter enn andre. Vi har vist skjematisk metallenes sjebne i organismen i Fig.12.

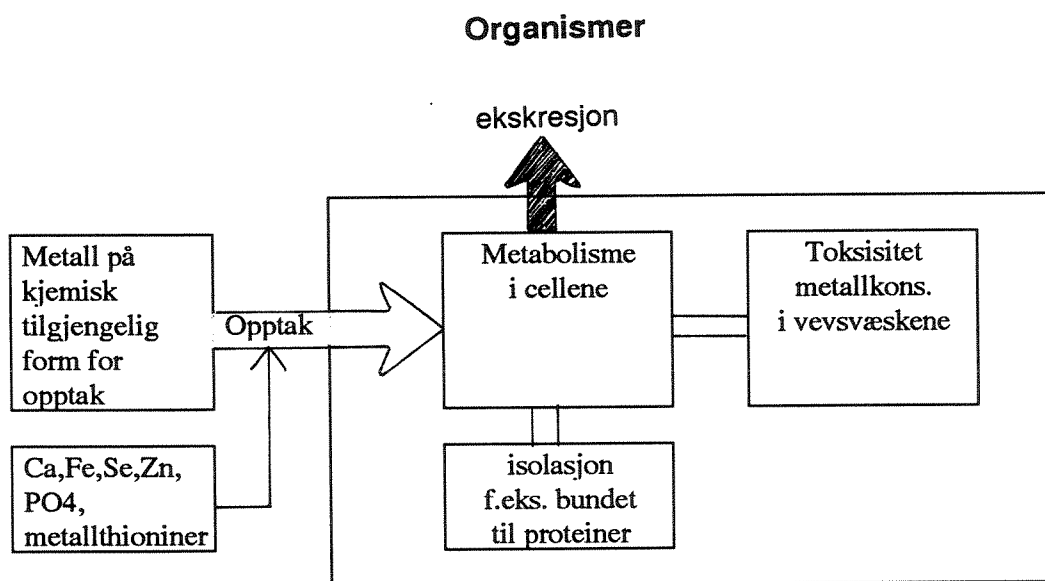


Fig.12 Skjematisk oversikt over metallens sjebne etter opptak i cellene.

Total konsentrasjonen i organismen er avhengig av forholdet mellom opptak og ekskresjon. Den toksiske effekten er avhengig av produksjon av "avgiftningsproteiner" og derved andelen av opptaket som kan bindes og gjøres utilgjengelig (isolasjon).

Et giftstoff kan virke direkte på organismenes kroppsoverflate slik som lunger, gjeller, hud og tarmepitel (primærskade). Cellemembranen kan herved skades og via disse innkomstveiene kan det transporteres med blodet til vitale kroppsdelene som nervesystem, lever og nyrer (sekundærskade). Det er dette som vanligvis skjer når det dreier seg om **akutte** forgiftningstilfeller. Akutt forgiftning skjer oftest når organismen utsettes for høye metallkonsentrasjoner over en kort tidsperiode og vi kan da som regel måle høye metallkonsentrasjoner i blod og urin hos akvatiske dyr. Videre kan giften over tid trenge inn eller aktivt tas opp i selve organismen hvor den kan biokonsentreres og/eller etter en tid forårsake forgiftning. Ved **kroniske** forgiftninger er det som regel dette som skjer. Biokonsentrasjon og bioakkumulering i planter og dyr, samt i en viss utstrekning kronisk forgiftning, er antagelig den mest aktuelle reaksjonen i forbindelse med metallforurensning i Forsvarets skytefelt. Vi kan også nevne faren som er forbundet med at fugl og drøvtyggere kan få i seg metallfragmenter (særlig bly) som løses i fordøyelsessystemet. Mange alvorlige forgiftninger med død til følge har vært rapportert i denne sammenheng. (Bellrose 1959, Dollahite et al. 1978, Custer et al. 1984 og ØKOMOD 1989).

Som gift regnes vanligvis et stoff som i små mengder virker kjemisk på organismer på en slik måte at det skader organismenes livsfunksjoner enten øyeblikkelig eller etter en tid. En toksisk effekt kan sies å være en reaksjon mellom et tilført fremmed stoff (evt. metall) og naturlige forbindelser i organismen. Det har vist seg at tungmetallene lettere enn andre metaller reagerer med metallenzymene. Ut fra et toksikologisk synspunkt er det derfor tungmetallenes reaksjoner med proteiner som er av størst betydning. Giftbegrepet blir som regel også utvidet til å gjelde stoffer som påvirker organismen på en slik måte at den er lite egnet til menneskelig konsum (Rensvik 1983). Med andre ord det foreligger en risiko for akkumulering av helseskadelige stoffer. Mange organismer kan biokonsentrere metaller til konsentrasjoner som ligger opp mot 100.000 ganger høyere enn i omgivende medie (Pendias & Pendias 1984). Metylkkvikksølv i fisk er et godt eksempel på dette. I mange sammenhenger er dette nevnt som det desidert største problemet knyttet til tungmetaller i Nordisk natur (Håkanson 1989). Kobolt, krom og jern tas også oftest effektivt opp av organismene.

Mulighet for biokonsentrering, bioakkumulering eller biomagnifisering av tungmetaller deponert i skytefelt avhenger som tidligere nevnt av metallenes tilgjengelighet, tilstandsform, bevegelighet og organismens egen mulighet til å påvirke opptaket som samlet kalles biotilgjengelighet ("bioavailability"). I denne sammenheng er det spørsmål om i hvor stor grad metallene korroderer/forvitrer til metallioner eller andre løselige forbindelser. Høye konsentrasjoner i jord og sedimenter behøver ikke å bety et høgt metallnivå i biota. Dette

er mest aktuelt for elementer med stor bindingskapasitet til organiske forbindelser som påvirkes lite av senkninger i pH som eksempelvis kvikksølv og bly (Campbell & Stokes 1985). Økte konsentrasjoner av løselige metallioner i porevann og i vassdrag øker sjansen for biokonsentrasjon og bioakkumulasjon og det er ofte en god sammenheng mellom konsentrasjon i vann og i biota for mange tungmetaller (Grimås 1974).

**Tilstandsformen** dvs. metallenes tilgjengelighet og **ytre faktorer** som temperatur, pH, O<sub>2</sub>- og CO<sub>2</sub> innhold, hardhet (Ca og Mg), saltinnhold, innhold av organisk stoff (særlig humus), suspendert materiale og forekomst av andre tungmetaller har betydning for hvor raskt metallene oppkonsentreres. Effekten av modifierende faktorer beror først og fremst på lokale geologiske og klimatiske forutsetninger i nedbørsfeltet. I tillegg kommer også det toksiko-kinetiske aspekt dvs. de ulike fysiologiske prosesser, såkalte **biologiske styrefaktorer**, inne i selve organismen som påvirkes av forhold som stress, sult, fettinnhold, kjønn og ulike stadier i livssyklus. Organismens fysiologiske tilstand har derfor mye å si for "effekten" av akkumulerte metaller. Organismene er spesielt følsomme i stressituasjoner (Eisler 1988). Målte konsentrasjoner i en organisme er derfor et produkt av eksponeringsgrad, biotilgjengelighet samt ytre og indre styrefaktorer. Videre må alltid de registrerte verdier ses i relasjon til de naturlige svingninger i bakgrunnsverdier. For eksempel kan bakgrunnsverdiene for bly i vegetasjon øke opp til 100 ganger om vinteren i en og samme plante jevnført med situasjonen i vegetasjonsperioden (Pendias & Pendias 1984). I organismen er tungmetallene enten bundet fast i makromolekyler eller til mindre molekyler som er tilgjengelig for transport. I de fleste tilfeller er det bare en liten del av metallmengden som er ansvarlig for en toksisk effekt.

Av hensyn til konsekvensene av et stadig økt metallinnhold i skytefeltene og i tilhørende vassdrag er det nødvendig å måle metallkonsentrasjonen på så mange trofiske nivå som mulig i næringskjeden. Det er viktig å fremskaffe relevante bakgrunnsverdier, dvs. lokale referanseverdier samt data over fysisk og kjemisk forhold. Samvirket (joint action) mellom ulike giftstoffer kan gå i ulike retninger og må også vurderes. Noen motvirker hverandre (antagonistiske), andre har additiv effekt (synergistisk).

Metalloptak i bakterier, alger, lav og moser skjer ved direkte opptak (sorpsjon) av metallsalter, mens opptaket i høgere planter skjer via blader og rotsystem. Dyr og mennesker kan ta opp tungmetaller og arsen direkte via respirasjon, gjeller, lunger og adsorpsjon gjennom huden samt indirekte ved fødeinntak. Ikke essensielle tungmetaller som kvikksølv, bly og kadmium anrikes (oppkonsentreres) i større grad i biota enn de essensielle som eksempelvis sink og kobber. Disse sistnevnte skiller raskere ut av organismene. Blant de metaller som er aktuelle i skytefeltene, anses følgende som essensielle: Aluminium (bare vekster), jern, kobolt, kobber og sink samt muligens også nikkel. Arsen, beryllium, kadmium, kvikksølv, antimon og bly anses som ikke essensielle.

## 7.2. Effekter i akvatisk miljø (ferskvann).

I lite eller moderat metallforurensende vannforekomster forekommer de fleste tungmetaller og arsen i meget lave konsentrasjoner (som ofte er nær deteksjonsgrensen). Årsaken til dette er at tilførte metallsalter raskt bindes til partikler som sedimenterer. De høyeste konsentrasjonene finnes derfor i bunnsedimentene. Partikulært organisk stoff er som nevnt en viktig binder av tungmetaller i sedimentet. Mikroorganismer som lever i sedimentene kan også binde betydelige mengder metaller. Sedimentene er således et reservoar for tungmetaller. Til tross for at sedimenter kan ha stort innhold av tungmetaller forårsaker de sjelden noen direkte akutt toksisk effekt overfor vannlevende organismer. Derimot utgjør de en risiko ved at metallene over tid kan resuspenderes/utløses og derved forårsake kroniske forgiftninger. Faktorer som pH, humusinnhold og vindeksponering står sentralt når det gjelder mobiliteten av tungmetaller og arsen i og fra sedimentene. De største metallkonsentrasjonene i vekster og dyr finner vi i vegetasjon som har sine røtter i direkte kontakt med metallholdig sediment og i de bunndyr som lever i og av bunnsedimenter. Særlig kvikksølv, men i visse tilfeller også arsen biomagnifiseres i den akvatiske næringskjeden. De øvrige aktuelle metaller tas opp som ioner fra vann og sedimenter samt tilføres via inntak av føde. Skadeeffekter hos makroinvertebrater og fisk er påvist når metallkonsentrasjonen overstiger 0,05 mg pr. kg tørrvekt (Salomons & Förstner 1984). Det er særlig i sure og/eller ionefattige vann med lite humus (dvs. lite kompleksbindere som er mest utsatt for metallforgiftninger (Brånin & Paulson 1971, Eisler 1985). Særlig er laksefisk spesielt følsomme (Sprague et al. 1965). Da ionefattige vann er vanlig i Norge, kan vi si at våre vassdrag generelt sett er følsomme overfor tungmetallforureninger.

For å illustrere hvordan de relative forskjeller i konsentrasjoner fordeler seg i ulike deler av et metallforurenset Skandinavisk økosystem har vi valgt og presentere en beregning for Rönnskärsområdet i Sverige (Lithner 1989). Vi ser at samtlige elementer biokonsentreres i forhold til vannfasen og at konsentrasjonen gjennomgående er høyere i undervannsvegetasjon og organiske sedimenter (Fig.13).

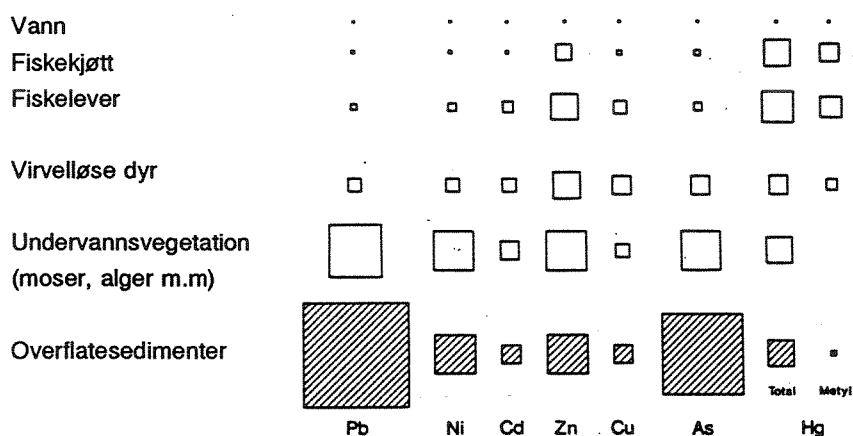


Fig.13 Relative forskjeller i konsentrasjoner av metaller i et forurenset akvatisk økosystem (Rönnskärsområdet og Emån i Sverige). Konsentrasjonene er proporsjonale med arealet av kvadratene (Lithner 1989)

## Bly

Løste blyforbindelser bindes, som før nevnt, sterkt til organiske forbindelser, og bly forekommer derfor i våre vassdrag hovedsakelig knyttet til humus i sedimenter og i vannfasen. Selv om bly er lite mobilt biokonsentreres det i vannlevende organismer. Dette gjelder særlig for de lavere trofinivå som er i direkte kontakt med sedimentene der de høgste konsentrasjonene oftest blir registrert. Undervannsvegetasjon har ofte en kontamineringsfaktor på 100-1000, mens virvelløse dyr, lever og muskulatur i fisk er lite kontaminert (Lithner 1989, Wren & Stephenson 1991). Det er også vist at planteplankton kan anrike bly med en kontamineringsfaktor på opp mot 100.000. Biotilgjengeligheten av bly i vann øker ved lav saltholdighet, lav pH og lavt innhold av organiske stoff (Eisler 1988, Wren & Stephenson 1991). Flertallet organismer kan raskt skille ut akkumulert bly (Everad & Denny 1984). Blykonsentrasjonen i organismene svarer derfor raskt på belastningsforandringer (Lithner 1989). Wren & Stephenson (1991) mener likevel at evertebrater ikke kan regulere blykonsentrasjonen i kroppen.

Gifteffekten av bly i ferskvannsorganismer er lite undersøkt, men enkelte undersøkelser har vist at fisk er mer følsom enn de virvelløse dyrene (Lithner 1989). I lite humuspåvirkede vann er det påvist gifteffekter på fisk og enkelte andre organismer ved blykonsentrasjoner mellom 1,5-10 µg/l. Denne "effektgrensen" øker betraktelig ved økende humuspåvirkning og/eller økende kalkinnhold. Alger, dyreplankton og bunndyr viser derfor som regel ikke skadeeffekter før konsentrasjonen er høgere enn 100 µg/l (Freij 1989). Mer følsomme arter som krepsdyr og visse snegl viser likevel kroniske forgiftningseffekter i området 20-30 µg Pb/l (Lithner 1989, Wren & Stephenson 1991). Organiske blyforbindelser mer giftige enn uorganiske og yngre individer i populasjonen er mer følsomme enn de eldre (Eisler 1988). Muniz & Aagaard (1990) mener at tålegrenser på rundt 5 µg Pb/l kan være realistisk, men at avstanden oppover mot konsentrasjoner der biologiske effekter opptrer da blir svært liten.

## Kobber

Løste kobberforbindelser bindes sterkt til organiske partikler og forekommer derfor oftest knyttet til humusforbindelser i vannfasen og i sedimentene. Kobber bioakkumuleres i de fleste vannlevende organismer med anrikingsfaktorer i området 100-10.000. I fiskens lever og nyrer kan det ofte registreres så høge konsentrasjoner at det tilsvarer en kontamineringsfaktor på 100-1000. Muskulaturen hos fisk er lite forurenset og det er generelt ikke betenkelig å spise kjøtt fra fisk med høge kobberverdier i nyrer og lever (Grande muntl.medd.).

Løst kobber er kjent som en meget sterk gift overfor fisk og andre vannorganismer såvel planter som dyr. Hos fisk skades gjelle-epitelet og slimet på overflaten, med påfølgende

kvelning som resultat. Mennesker og høgerestående dyr kan derimot drikke kobberholdig vann uten å ta skade (Adriano 1986). Gifteffekter av kobber er relativt godt undersøkt og skadelige effekter har blitt påvist hos alger, virvelløse dyr og fisk ved konsentrasjoner i området 2-5 µg/l (Lithner 1989). Denne "effektgrensen" øker betraktelig ved økende humus og/eller kalkinnhold. Krepsdyr som vannlopper og marflo er mest følsom blandt de virvelløse dyrene, og fisk er mer følsom enn bunndyr. Dersom kobber og sink forekommer sammen er giftvirkningen som regel tilnærmet additiv (Grande 1972). Det hevdes bl.a. at fisk kan "lukte kobber" og reagere med unvikelsesreaksjoner (Sprague 1964, Lithner 1989). Undersøkelser utført av NIVA har vist at kobber i konsentrasjoner på omkring 40-60 µg Cu/l kan forårsake akutt dødelighet av laksefisk i norske vannforekomster (Grande 1966). I forbindelse med kobbersig fra gruveaktiviteter er det vist at konsentrasjoner på mindre enn 20 µg/l ikke har medført skade på fisk eller fisket (Grande 1991).

## Sink

Løste sinkforbindelser bindes i likhet med bly og kobber i stor grad til organiske partikler, og forekommer derfor ofte knyttet til humusfraksjonen i vann og sedimenter. Ved en forsurening svekkes bindingen av sink til partikler i langt større grad enn tilfellet er for bly og kobber. Sink akkumuleres derfor lett i vannlevende organismer og i fisk. Største bioakkumulasjon skjer som regel hos alger, moser og muslinger og minst i fiskespisende fisk (Lithner 1989). Fiskelever kan i enkelte tilfeller ha høgt sinkinnhold, mens fiskekjøttet er lite påvirket (Grande muntl.medd.).

Sink er mindre giftig enn bly og kobber, og skadegrensene settes ofte noe høyere (EPA 1986, Anon 1987, Lindestrøm 1988, Lithner 1989). Planktonorganismer og da særlig krepsdyrene synes mest følsomme. Det er registrert gifteffekter allerede ved 15 µg/l (Lithner 1989) Undersøkelser utført ved NIVA har vist at konsentrasjoner i området 500-1000 µg Zn/l kan medføre dødelighet overfor yngel av laks (Grande 1966). Denne "effektgrensen" øker imidlertid ved en økende humuskonsentrasjon og/eller kalkinnhold. Fisk er generelt sett mer følsom for gifteffekter enn bunnlevende insektlarver og fisk synes å kunne unngå områder med høge sinkkonsentrasjoner (Sprague 1964). I sinkutsig fra gruveområder er det vist at konsentrasjonen må overstige 80 µg/l før det registreres nevneverdige skader på fisk (Grande 1991).

## Antimon

Oksidene av antimon er tungt løselige og elementet forekommer derfor oftest i svært lave konsentrasjoner i vann. Det finnes få opplysninger om antimon i innsjøsedimenter og vannmoser, men elementet bioakkumuleres i vannlevende organismer ofte med en faktor 100-1000 (Cushing & Rancitelli 1972). Det er få opplysninger om antimons gifteffekt i akvatiske systemer, men elementet utgjør neppe noen miljøgift av betydning. Gifteffekter hos vannlopper ble først registrert ved konsentrasjoner over 1 mg Sb/l (Biesinger & Christensen 1972).

## Kadmium

Kadmium er et relativt bevegelig element i økosystemet og det bioakkumuleres i stor grad i vannlevende organismer. Vannets surhetsgrad står her sentralt. En reduksjon i pH fra 7 til 5,5 øker opptaket av kadmium, mens en ytterligere reduksjon under 5,5 reduserer opptaket (Wren & Stephenson 1991). Bioakkumulert kadmium hos fisk lagres i hovedsak i lever, nyrer, gjeller og tarmsystemet (Bengtson 1980). Det er oftest ingen korrelasjon mellom kadmium konsentrasjon i vann og fiskekjøtt, men derimot ofte mellom alder (vekt, lengde) og konsentrasjon i hele kroppen (Håkanson 1984, Broman et al. 1988). Kadmium bio-magnifiseres ikke i akvatiske økosystemer (Wren & Stephenson 1991). Kadmium er meget giftig og skadeeffekter er registrert ved lave konsentrasjoner (<1 µg Cd/l) på samtlige trofinivå. Ferskvannsorganismer er mest følsomme og størst effekt finner vi i humus- og ionefattig vann med lav bufferevne (Eisler 1985). Kadmiumforgiftet fisk utvikler diabetes-lignende symptomer med forstyrret karbohydratomsetning og endringer i de hvite blodlegemene (Larson et al. 1986). Laksefisker er mest følsomme og da særlig de juvenile utviklingsstadier (Lithner 1989). For eksempel er det registrert total dødelighet for lakseyngel ved konsentrasjoner over 50 µg Cd/l (Grande 1966). Vi kan utifra dagens viten regne med at fisk og andre vannlevende organismer kan bli skadelig påvirket dersom kadmiumkonsentrasjonen overstiger 3 µg Cd/l (Eisler 1985).

### 7.3. Effekter i terrestrisk miljø

Løste metallioner/salter bindes som nevnt effektivt til jordpartikler og særlig til humusforbindelser og ved siden av metallholdige bergarter finner en de høyeste metallkonsentrasjoner i jord. En intensiv industri- og jordbruksaktivitet har ført til at tungmetallinnholdet i de øverste jordlag stadig har økt. Metallene foreligger i liten grad som løste ioner/salter i porvannet, men i størst utstrekning bundne til kolloider, organiske chelater, eller partikler. Jord står sentralt i denne sammenheng da den foruten å være reservoar for løslige tungmetaller også har stor betydning for metallenes videre transport til luft, vann og biota.

De fleste metaller kan tas opp og bioakkumuleres gjennom vekstenes rotsystem eller direkte via kontakt med blad og nåler. De vil også kunne oppkonsentreres i jordlevende mikroorganismer. Høyere ledd i den terrestriske næringskjeden, inklusive pattedyr og mennesker, får i hovedsak tilført tungmetaller ved fødeinntaket samt ved innånding av gasser og støvpartikler. Fødeinntaket står derfor mer sentralt i det terrestriske miljø når det gjelder bioakkumulasjon og biomagnifikasjon jevnført med det akvatiske (Adriano 1986). Metallforurensning i planter som benyttes til føde står derfor sentralt når det gjelder de helsemessige aspekter for mennesker og dyr. Tungmetallforurenset jord kan som regel gi normale avlinger, men plantene kan ha så høyt metallinnhold at de ikke er egnet som føde (Pendias & Pendias 1984). Særlig i sur jord kan visse planter inneholde betydelig mengde tungmetaller og derved bli en trussel for beitende dyr (Scheuhammer 1991). Tilførsel av kalk kan effektivt redusere bioakkumulasjonen av enkelte tungmetaller i vegetasjon. Tilførsel av fosfater kan endre adsorpsjonsmulighetene for tungmetaller og påvirke mulighetene for bioakkumulasjon som regel avtar mulighetene for bioakkumulasjon ved tilførsel av fosfor.

## Bly

De høyeste blykonsentrasjoner finnes i det øverste markskiktet på grunn av den sterke binding til organisk stoff. Ved forvitring dannes ofte relativt uløselige blyulfater, blyfosfater og blykarbonater som effektivt bindes i marken. Tilførsel av kalk reduserer blyets mobilitet vesentlig. Adsorpsjon til leirmineraler, Al-, Fe og Mn- oksider reduserer også mobiliteten av bly. I sur jord forekommer de frigjorte blyforbindelser i stor utstrekning kompleksbundet til organiske stoffer. Bly er derfor blant de minst mobile av tungmetallene, og bare små mengder er løst i markvannet. Organiske blychelater synes å være den mest mobile form for bly i marken.

Bly er ikke essensielt for vekster og dyr, men biokonsentreres og bioakkumuleres likevel i det terrestriske økosystemet. Det er vanlig å registrere konsentrasjoner i biota som er 10-100 ganger høyere enn bakgrunnsverdiene. Planter tar lett opp løste blyforbindelser via rotsystemet der også mesteparten av blyet bioakkumuleres. For de fleste planter øker blyinnholdet i løpet av høsten og vinteren. Det er ikke funnet noen rimelig forklaring på dette. En økning i jordens fosforinnhold reduserer evnen til å akkumulere blyforbindelser (Rolfe 1973).

Bly er giftig for planter ved konsentrasjoner som overstiger 100-500 mg Pb pr. kg tørr jord (Adriano 1986). Et høgt blyinnhold reduserer også aktiviteten blant jordas mikroorganismer (Mayer and Schultz 1987).

Løste blyforbindelser anrikes i kroppen (særlig i skjelettet) og er meget giftig for mennesker og dyr. Innånding av blyholdig støv og inntak av bly via føden står sentralt. For mennesker



er inntaket via føden det vanligste. Barn og fostere er den største risikogruppen.

Bly virker på en lang rekke organer, bl.a. nervesystemet, nyrene og bloddannelsen foruten intelligens og oppførsel (Hicks 1972). Det er viktig å skille mellom akutt og kronisk toksisitet. Den førstnevnte er lett å diagnostisere, ved høge blykonsentrasjoner i blodet, den sistnevnte gir en forgiftning med symptomer som er vanskelig å diagnostisere. Akutt blyforgiftning oppstår som regel når blodets blyinnhold når eller overstiger 50 µg/l. Kronisk blyforgiftning hos dyr gir opphav til carcinogene effekter i nyrene.

En økt blytilførsel til de øvre jordlag er derfor en alvorlig miljøtrussel fordi en økt blykonsentrasjon i planter, grunnvann og drikkevann utgjør en potensiell fare for dyr og mennesker. Bly er betydelig giftigere for dyr og mennesker enn for planter og mikroorganismer.

### Kobber (Cu).

Kobbersulfid forvitrer lett i surt miljø. Toverdig kobberioner ( $\text{Cu}^{2+}$ ) er den mest mobile ioneformen. Chelat og kompleksbindinger til organisk stoff og Al og Fe hydroksider, karbonater, fosfater og silikat står sentralt i de fleste jordtyper. I likhet med bly er kobber et av de minst mobile metaller i jorda. Kobber er et essensielt metall som inngår i flere enzymer, og det bioakkumuleres derfor lett i biota. Jordens mikroorganismer akkumulerer kobber effektivt. Et økt kobberinnhold i jorda gir økte konsentrasjoner i vegetasjon og kan redusere avkastningen (Adriano 1986). En konsentrasjon på 500 mg Cu/kg jord gav ved dyringsforsøk klart redusert avkastninger (Wu og Bradshaw 1972). Tilførsel av kalk reduserer bioakkumuleringen i plantene.

Et stort inntak av kobber kan gi toksiske effekter hos mennesker og dyr. Kobber i vann til husdyr kan skape store problemer. I tillegg viser det seg at noe kraftfor kan inneholde kobber. Spesielt for sau kan terskelen for tålegrensen da raskt overskrides med tap av dyr som følge. Det har vist seg at kronisk kobberforgiftning av sau skyldes for lavt inntak av det interfererende elementet molybden (Laveskog et al. 1976). Ifølge svenske undersøkelser kan en ikke utelukke en sammenheng mellom langvarige diareer hos barn og kobberholdig drikkevann. Det finns imidlertid ingen undersøkelser fra andre land som indikerer en slik sammenheng. Kobber synes ikke å framkalle kreft. For tiden råder uklarhet omkring de helsemessige aspekter som følge av økt kobberinnhold i vekster som blir benyttet til føde av mennesker og dyr.

## Sink (Zn).

Sinksulfid forvittrer særlig i surt og reduktivt miljø og frigjør mobile sinkioner ( $Zn^{2+}$ ). Frigjorte og tilførte løslige sinkforbindelser adsorberes effektivt til mineraler og organisk stoff i de øvre jordlag.

Sink er essensielt for både vekster og dyr. Metallets tilgjengelighet for vegetasjon reduseres ved en økning i pH (Laveskog et al. 1976). Sink virker antagonistisk mot kobberforgiftning (Sauchelli 1969). Sink bioakkumuleres effektivt i vegetasjon og vekstenes sinkinnhold øker i tilsvarende grad som konsentrasjonen i jorden økes. Store sink-konsentrasjoner gir redusert avkastning. De fleste vekster tåler likevel store sink-konsentrasjoner og kan derfor bioakkumulere betydelige mengder sink (Pendias & Pendias 1984). Tilførsel av kalk og økt innhold av organisk stoff reduserer sinkkonsentrasjonen i vekster.

Sink synes lite toksisk for mennesker og dyr, med unntak for store sinkmengder. Videre er det registrert sykdom hos kuer og kalver som har drukket vann med ekstremt høyt sinkinnhold (SIFF 1987). Kronisk toksisitet hos personer eksponert for sinkforbindelser i lengre tid har ikke vist noe tegn til sykdomstilstand. Det er uklart om sink kan framkalle kreft. En antar at et økt sinkinnhold i jorden kan bli et betydelig miljøproblem i fremtiden. Sink virker antagonistisk overfor flere andre tungmetaller og nedsatter terskelen for gift-effekter.

## Antimon (Sb).

Geokjemisk sett minner antimon om arsen. Løst antimon bindes lett til Fe-hydroksider. Bakgrunnsverdier for jord ligger oftest i området 0,2-10 mg Sb/kg tørrvekt. Det foreligger få data over bioakkumulasjon av antimon i vekster, men en viss evne til bioakkumulasjon foreligger (Shacklette et al. 1978). Antimon er ikke essensielt, men det tas lett opp i planter om det forekommer i løst form. Antimon akkumuleres ikke i kroppen til dyr og mennesker. En viss opplagring skjer likevel temporært i leveren (Browning 1969).

Antimon er giftig for dyr og mennesker og da særlig når det forekommer i gassform som antimontrihydrid og antimonsulfid. Blodet og sentral-nervesystemet angripes og det oppstår funksjonelle forstyrrelser på hjertet (Patty 1963).

## Kadmium (Cd).

Adsorption til organisk stoff, leirmineraler og jern- og mangan oksider er den viktigste bindingsformen av løste kadmiumforbindelser i jorda.

Til tross for at kadmium ikke er essensielt for vekster og dyr, bioakkumuleres det effektivt i biota. Kadmium bindes i organismen først og fremst til SH-grupper i proteiner. Vekster bioakkumulerer effektivt løste kadmiumforbindelser i røtter og bladverk med en anrikningsfaktor på over 100 (Pendias and Pendias 1984). Opptaket er proporsjonalt med den mengden som tilføres. Foruten tilført kadmiummengde er jordens pH av stor betydning. pH-verdier i området 4,5-5,5 gir høyest bioakkumulering (Kitagiski and Yamane 1981). Tilførsel av kalk reduserer vekstenes mulighet til bioakkumulasjon (Linnman et al. 1973). Bakgrunnskonsentrasjonen i planter er vanligvis mindre enn 1 mg/kg (Eisler 1985). Dyr og mennesker bioakkumulerer også kadmium effektivt og absorbert kadmium transporteres med blodet og lagres hovedsaklig i lever og nyrer. Eldre individer har høyere konsentrasjoner enn yngre, og dette gjelder særlig kjøttetere (Eisler 1985). Biologisk halveringstid for mennesket er trolig flere tital år. Nyrene er det kritiske organet ved kadmiumforgiftning, og stor eller langvarig eksponering for kadmium forårsaker derfor proteinuri og nyreskader som under spesielle forhold kan påvirke kalsium- og fosforomsetningen med skjelettforandringer som følge (Itai - Itai- sykdommen) (Nordberg 1974). Hos evertebrater regner vi med å finne indikasjoner på forurensning når kadmiumkonsentrasjonen i nyrer overstiger 10 mg/kg våtvekt og at skadeeffekter oppstår ved konsentrasjoner høyere enn 200 mg Cd/kg (Eisler 1985).

Det foreligger mistanker om at kadmium kan framkalle kreft hos mennesker. Økende kadmiumtilførsel til de øvre jordlag ansees som en stor risiko utifra helsemessige aspekter, da enkelte planter kan tolerere et høyt kadmiuminnhold og derved utgjør en helserisiko når det blir benyttet til føde for mennesker og dyr.



## 8. Publiserte data om tungmetallforurensning fra militære skyte- og øvningsfelter.

Forurensningsfaren i forbindelse med avrenning og sig av toksiske tungmetaller til vassdrag og grunnvann fra Forsvarets skytebaner, skytefelter og øvningsområder har generelt vært lite påaktet. Det er derfor gjort få undersøkelser som belyser dette problemet. De undersøkelser som foreligger er følgende:

- En undersøkelse fra 1973-74 utført av Norges veterinærhøyskole, Norsk institutt for vannforskning og Norges landbrukshøyskole (Havre et al. 1978). En har her undersøkt innholdet av kobber, sink og bly i jord-, vegetasjons- og vannprøver som ble tatt fra ulike stasjoner i følgende av Forsvarets skytefelt: Steinsjøfeltet, Heistadmoen skytefelt, Hengsvatn skytefelt, Bømoen skytefelt, Setermoen skytefelt og Terningmoen skytefelt.

De utførte jordanalyser viste at innholdet særlig av bly og kobber var meget høgt i prøver uttatt på steder med konsentrert nedslag av prosjektiler fra handvåpen dvs. i skytevoller og i nedslagsplassene bak målskinene. Blyinnholdet var her opp til 100 ggr. høyere og kobberinnholdet opp til 20 ggr. høyere enn referanseverdiene og overskrider verdier som har vist seg å kunne gi skader på vegetasjonen. Det store innholdet i jordprøvene viser at det foregår forvitring og utløsning av metallene fra prosjektilene. På den annen side var det bare der det var konsentrert nedslag at jordprøvene hadde store metallkonsentrasjoner.

Vegetasjonsprøvene (friskt gras og vissent fjorårsgras) viste bare forhøyet konsentrasjon i områder med stor prosjektildedponering. Innenfor nedslagsområder der hvor skytingen foregår på en slik måte at prosjektilene blir knust, kan innholdet være faretruende høyt. Elementene kobber og bly er de som har størst interesse ut fra risiko med hensyn til forgiftning.

Vannprøver tatt i selve nedslagsfeltet viste forhøyede kobber- (opp til 400 ggr.) og blyverdier (opp til 100 ggr.), mens vannsig og drenering i noen hundre meters avstand fra nedslagsfeltet var på det nærmeste upåvirket. Vi må her likevel understreke at tidligere utførte tungmetallanalyser i vann var beheftet med store usikkerheter. De høyeste konsentrasjoner for kobber, ble registrert der skytingen skjedde mot kobberholdig berggrunn som ble pulverisert. Prosjektiler eller fragmenter av disse, eller fragmenter av granater som blir liggende i sure myrvannspytter bidrar også til et forhøyet kobberinnhold.

- En undersøkelse fra 1986-87 utført av Norsk institutt for vannforskning på oppdrag av Forsvaret vedrørende eventuell vannforurensning fra demoleringsaktiviteten ved Hjerkinnskytefelt (Kjellberg 1988). Det ble undersøkt konsentrasjoner av Hg, Pb, Cu, Zn, Al, Fe og Sr i vannprøver, elvemose, bunndyr og ørret i to vassdrag som er berørt av demoleringsaktivitet på Hjerkinnskytefelt på Dovre. Undersøkelsen viste at det utvaskes kobber, sink,

bly, jern og muligens også kvikksølv og kloridioner fra den gamle demoleringsplassen i Grisungdalen. Forurensningseffekten synes å være klart avgrenset og berørte kun en mindre sidebekk til Grisungbekken som renner igjennom selve demoleringsplassen. Fortynningseffekten er redningen!

- En undersøkelse fra 1990 utført av Norsk Institutt for vannforskning på oppdrag av Harstad Kommune i Storvatn Nord (Holtan et al. 1991). Storvatn Nord er råvannskilde for Harstad vannverk og nedbørfeltet berøres av Sørlialmeningen militære skytefelt.

Det er foretatt undersøkelser av tungmetallkonsentrasjonen i vann, sedimenter, vannmose og fisk samt bunndyrforholdene i de berørte vassdrag.

Med utgangspunkt i det militære ammunisjonsregnskapet antas det en årlig deponering av ca. 2300 kg prosjektiler i nedbørfeltet. Den prosentvise andel av metaller i prosjektilene er ikke kjent.

Vannets innhold av sink, kadmium, nikkel og krom lå klart innenfor det som betraktes som naturlige bakgrunnsverdier og det var ingen eller liten variasjon i rom og tid.

Bly og kobberkonsentrasjonene i hovedvassdraget var også lave og stort sett innenfor det som kan betraktes som naturlig bakgrunnsverdier i dette området. I bekker og tjern (vannpytter) i selve skytefeltet ble det observert til dels meget høye konsentrasjoner av både bly og kobber. Metallene holdes imidlertid tilbake i feltet på grunn av adsorpsjon/kompleksdannelser med humusstoffer. Allikevel var konsentrasjonen i bekken ut fra feltet bl.a. i Tennevasselve noe høyere enn lenger nede i vassdraget. Vi må anta at innsjøene i vassdragssystemet er effektive feller for tilførte forurensninger.

Sedimentundersøkelsene i innsjøene viste at konsentrasjonen av bly og kobber var klart høyere i sedimentoverflaten enn dypere nede (avsatt for minst 100 år siden). Dette er i overensstemmelse med hva som ble funnet i en stor landsomfattende undersøkelse der årsaken ble forklart med økt atmosfærisk bidrag. Resultatene fra undersøkelsen tyder imidlertid på at tilførselene fra skytefeltet har medført en viss økning av bly og kobber i sedimentene i Furuvatn og muligens (bly) i Bottelvatn. Sedimentene i bekk fra skytefeltet hadde også relativt høye konsentrasjoner av bly og kobber. I Storvatnet synes sedimentene ikke eller i liten grad å være påvirket av tungmetaller fra skytefeltet.

Resultatene av moseundersøkelsene understøtter resultatene fra de øvrige undersøkelser. Plantene som var utplassert i Tennevasselve (nærmest skytefeltet), hadde noe høyere verdier enn de som var plassert i større avstand fra området samt i referansevassdragene.

Bly, kvikksølv og kadmiuminnholdet i fisk var lavt og i overensstemmelse med det som

antas å være naturlig bakgrunnsnivåer.

Bunndyrundersøkelsen viste samme mønster som de øvrige resultater. Det er mulig bunndyrsamfunnene i Tennevasselva var noe påvirket, men bunnssubstratets sammensetning og den generelle vannkvalitet kan ha betydning i denne sammenheng.

#### *Hovedkonklusjon basert på utførte undersøkelser.*

Skytevirksomheten i Forsvarets skyte- og øvningsfelter har allerede i mange tilfeller ført til lokale metallforurensninger i selve mål- og nedslagsområdene. Største påvirkning av de toksiske tungmetallene kobber og bly observeres når prosjektilene kommer fra håndvåpen og særlig når skytingen foregår mot mål som fører til at prosjektilene deformeres/knuses. Forurensningseffekten synes å være klart avgrenset og det er ikke funnet holdepunkter for at utvasking av tungmetaller fra disse områdene fram til i dag har ført til generell forurensning av større områder. Overvåkningsundersøkelser over tid må til for å klarlegge om dette blir et problem i framtiden på grunn av store mengder deponerte metaller og deres langsomme korrosjonshastighet og høge bindingsgrad til humus.

#### *Publiserte data om tungmetallforurensning fra sivile skytebaner.*

Ved sivil rifle- og pistolskyting deponeres og akkumuleres i hovedsak prosjektilene i skytebanevoller. Skyting på lerduebaner fører til at blyhagl spres over et større område i banens nedslagsfelt. Ved feltskyting og jakt deponeres også tungmetaller i naturen. Aktuelle tungmetaller foruten bly er kobber fra kobbermantlet blyprosjektiler samt antimon, kobolt, arsen og nikkel som blir benyttet som legeringselementer. Bly og kobber er av de elementer som SFT har prioritert for tiltak. Med hensyn til hagleammumisjon arbeides det med overgang til stålhagel. Fra og med 1991 er det forbud mot bruk av blyhagl i våtmarksområder.

Fram til i dag har diskusjonen om miljøeffekter av sivil blyammunisjon vært konsentrert til blyhagl og da særlig i forbindelse med forgiftning av andefugler og svaner i våtmarksområdene. Først i de seinere årene har også muligheten for økologiske effekter av avrenning fra skytebanevoller blitt diskutert. Det er derfor gjort få undersøkelser av miljøkonsekvenser som følge av deponering av tungmetaller i skytevoller og nedslagsfelt i sivile skytebaner. Det er imidlertid gjort noen undersøkelser i USA, England, Holland, Danmark, Sverige og Norge. Det er først og fremst blykonsentrasjoner i jord og vegetasjon på lerdurbaner som har blitt undersøkt. Det foreligger lite kunnskap om de andre aktuelle tungmetaller samt i hvilken grad dreneringsvannet fra skytebanene og berørte vassdrag blir påvirket.

## Jord

Metaller i skytefeltene deponeres i metallisk form. Dersom vi skal kunne avgjøre i hvor stor grad metallene kan få skadelige virkninger på jordsmonn, plante- og dyreliv, må vi vite noe om hvor raskt metallene korroderer til metallsalter, som kan oppløses og fordeles i jordskiktet og i biota.

Undersøkelser fra lerduebaner i Danmark (Jørgensen & Willems 1987) samt i Sverige og England (Hockim 1989) gir endel informasjon om korrosjon av blyhagl. Undersøkelsene viste at:

- blyhagl som faller på marken raskt utsettes for korrosjon og transformeres til ulike blyforbindelser som felles ut på haglets overflate og i omgivende jordlag.
- påvirkningen mellom blyhagl og omgivelser skjer på haglenes overflate ved korrosjonsprosesser i hovedsak som oksidasjon av metallisk bly til fri blyioner;  $\text{Pb} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
- bly samt legeringsstoffer som kobber antimon, nikkel og arsen fra deponerte blyhagl vil frigjøres og tilføres omgivelsene i lang tid og korrosjonsproduktene på haglenes overflate vil ikke utgjøre noen effektiv beskyttelse som på sikt kan redusere frigjørelsen av metallsalter.
- i Danmark regner en med at det tar 100-300 år for at et blyhagl helt skal forvitne, og at forvitringen går raskere i surt og vannrikt jordsmonn.
- kobberbelagt blyhagl synes mer resistent mot korrosjon enn de øvrige typer.
- blyhagl som ligger nede i jorden korroderer raskere enn blyhagl som ligger på bakken.
- jordtype og jordsmonnets surhetsgrad, kalkinnhold og innhold av organisk stoff samt til en viss grad nedbørsmengden er viktige faktorer for løsligheten av de aktuelle metallsaltene. Prosessen akselereres når  $\text{OH}^-$  bortføres ved f.eks. en forsuring.
- korrosjonsevnen hos organiske syrer er ikke direkte korrelert til pH, men til mengden organisk stoff og forekomst av oksygen.
- bly korroderes raskest i jordtyper som har mangel på oksygen og er rik på organiske syrer slik som f.eks. myrjord.



- dårlig drenert leirjord og myrjord samt sur sandjord i kombinasjon med store nedbørsmengder gav størst korrosjon av bly.
- Jørgensen & Willems (1987) har beregnet at 0,3-1,0% av blyinnholdet i prosjektilene frigjøres årlig utfra undersøkelser ved Danske skytebaner.

De refererte undersøkelser gir videre informasjon om deponerte blymengder og forekomst av bly, antimon, nikkel og arsen i jordprøver. Resultatene fra disse undersøkelsene viser at:

- blyforurensning med klart forhøyet blykonsentrasjon i jord er av lokal karakter i direkte tilknytning til selve nedslagsfeltene. Her er det også økt forekomst av antimon 2-0,5% av deponert blymengde, nikkel ca 0,15% av deponert blymengde samt arsen i små mengder.

### *Vegetasjon*

På skytebanene blir jorden i skytebanevoller og nedslagsfelter til lerduebaner det hovedsakelige reservoaret for korroderte og omsettelige tungmetallforbindelser. Jorden utgjør derfor som oftest det første nivået i den næringskjeden som transporterer tungmetaller fra omkringliggende miljø til mennesker og dyr. I selve nedslagsområdene for prosjektiler og hagl er det derfor klart at røttene til vegetasjon i dette området vil være i kontakt med jord som har til dels meget høye konsentrasjoner av tungmetaller og at en del av metallene vil forekomme i en form som kan tas opp av vegetasjon. Tidligere refererte undersøkelser fra lerduebaner i England, Sverige og Danmark gir også informasjon om blyinnholdet i vegetasjon fra selve nedslagsfeltene jevnført med relevante referansedata. Resultatene fra undersøkelsene viste at:

- jordens beskaffenhet og surhetsgrad påvirker opptaket i vegetasjonen.
- blyinnholdet i vegetasjon som ble dyrket i surt jordsmonn hadde klart forhøyde konsentrasjoner, mens vegetasjon dyrket på kalkrike jorder var lite påvirket med stort sett samme nivåer som referanseverdiene.
- ulike vegetasjonstyper påvirkes forskjellig.
- gras dyrket i nedslagsfeltene hadde et maksimalt blyinnhold på 18-95 mg Pb/kg tørrvekt, mens referanseverdiene lå i området 4-9 mg Pb/kg.
- korn dyrket i nedslagsfeltene hadde et blyinnhold av 9-160 mg Pb/kg tørrvekt, mens referanseverdiene lå i området 5-10 mg Pb/kg.

- poteter dyrket i et nedslagsfelt hadde et blyinnhold på 8 mg Pb/kg tørrvekt, mens bakgrunnsverdien var 6 mg Pb/kg.
- bønner dyrket i et nedslagsfelt hadde blyinnhold mellom 5-9 mg Pb/kg tørrvekt. Verdiene tilsvarte de en fant i kontrollprøvene.
- lyng fra nedslagsfelter hadde et maksimalt blyinnhold mellom 8-35 mg Pb/kg tørrvekt, mens bakgrunnsverdiene var 5-18 Pb/kg.
- blåbær og bartre som vokser i nedslagsfeltene viste ikke noen signifikant økt blykonsentrasjon jevnført med bakgrunnsverdiene.

### Vann

Det vil alltid skje en utvasking av metallsalter og metallforbindelser bundet til jord- og humuspartikler fra banevoller og nedslagsfelter med stort metallinnhold til berørte vann og vassdrag. Jordstruktur, perkulering av vann, jordsmonnets surhetsgrad og innhold av organisk stoff, vegetasjonstype samt muligheter for erosjon står sentralt. Vi kan for de her aktuelle metaller regne med en økt utvasking fra nedslagsfelter som består av sure myrområder eller områder som er utsatt for stor erosjon.

Vi har ikke funnet noen undersøkelser som kvantifiserer eventuelle utsig av tungmetaller fra skytevoller og nedslagsfelter til berørte vann og vassdrag. Det foreligger likevel enkelte undersøkelser hvor en har registrert økt blykonsentrasjon i vannet. Vannprøver tatt av Helserådet i Trondheim i en bekk som drenerer Trondheim Jeger- og Fiskeforenings lerduebane ved Jonsvann i Trondheim, viste klart økt blykonsentrasjon med opp til 21-71 µg Pb/l i den del av bekken som direkte ble berørt av nedslagsfeltet. Nedslagsfeltet utgjøres her av et myrområde. Ca. 300 meter nedstrøms nedslagsfeltet var blykonsentrasjonen betraktelig lavere, 7-8 µg Pb/l. Undersøkelsen som har gått over tre år viste at blyforbindelser tilføres bekken, men at de tilførte mengder pr. tidsenhet er små og at blykonsentrasjonen raskt synker som følge av sedimentering og vannførtytning. Påvirkningen synes derfor for tiden å være av lokal karakter.

*Tiltak/anbefalinger for å begrense forurensningsfaren.*

På bakgrunn av resultatene fra undersøkelsene av lerduebanene i England og Sverige har Hockin (1989) kommet med følgende anbefalinger for tiltak som kan begrense forurensningsfaren fra skytebaner:

- skyting skal foregå slik at ingen prosjekter faller utenfor nedslagsfeltene.
- randvegetasjon bibeholdes/etableres rundt skytebanene, som kan fange opp evt. rikosjetter.
- jordskiktet i banevoller og i nedslagsfeltene må ikke fjernes og brukes til fyllmasse eller lignende.
- jord med stort metallinnhold må betraktes som spesialavfall og behandles deretter.



## 9. Foreløpige/anbefalinger for å begrense forurensningsfaren fra skytefelt.

Som tidligere nevnt i kap. 2.2 er flere av de metaller som deponeres i Forsvarets skytefelt og øvningsområder klassifisert som prioriterte forurensningsstoffer av miljømyndighetene i de nordiske land og EF. Dette innebærer at de ansees som farlige substanser og forekomsten skal kontrolleres og overvåkes. Ikke bare skytebanevoller, men også nedslagsområder for prosjektilene vil derfor i framtiden høyst sannsynlig bli betegnet som spesialdeponier og behandlet deretter.

### 9.1 Eksisterende felter.

Den kontaminering som har funnet sted i et skytefelt vil være av tilnærmet permanent karakter. Dersom skytefeltet stenges, vil den samme forurensningsfare være tilstede i lang tid. Dette bør tas med i vurderingen når man overveier å oppgi et skytefelt for å etablere et nytt.

Vi vil gi følgende foreløpige anbefalinger for eksisterende felter:

- Nedslagsfeltene må avmerkes og all skyting skal foregå slik at ingen prosjektiler faller utenfor nedslagsfeltene.
- Det kan være en viss fare for beitedyr og vilt dersom dyrene får i seg metallfragmenter, salter av kobber og bly eller planter og jord med stort innhold av disse. En bør vurdere om de mest belastede nedslagsområder/banevoller bør inngjerdes.
- Randvegetasjon beholdes/etableres rundt skytefeltene som kan fange opp skudd og ev. rikosjetter som ville kunne falle utenfor skytefeltene. Vegetasjonskjermer mellom de ulike skytefelt/baner bør også opprettes. En kan også benytte jord eller sandvoller.
- Ved de større skytefelt i skogsterrang er det viktig å opprettholde tette skogsområder.
- Mest mulig av markvegetasjon og vegetasjonsdekke beholdes i nedslagsfeltene med hensikt å redusere erosjonsfaren.
- Jordbearbeidelse i selve nedslagsfeltene må unngås for å bevare jordprofilene.
- Nedslagsfelt og banevoller dreneres godt, men på en slik måte at erosjonsfaren ikke øker.

- Veier og stier i nedslagsfeltene bygges så de ikke medfører erosjon og forsumpning. **Obs!** all unødvendig kjøring må forhindres da dette som oftest bidrar til økt flom-påvirkning og erosjon.
- Forsurede eller naturlig sure nedslagsfelter/banevoller kan kalkes.
- Jord og markområder inklusive vann og vassdrag med stort innhold av toksiske metaller og metallforbindelser er å betrakte som spesialdeponier og behandles deretter. Jordskiktet i banevoller og i nedslagsfeltene må derfor ikke fjernes og brukes til dyrkningsformål, fyllmasse eller lignende.
- Muligheter for å sikte/skille ut prosjektilene fra skytebanevoller bør vurderes.
- Miljømessige konsekvenser av nytt materiale og nye stoffer må nøye vurderes innen det tas i bruk. Det gjelder bl.a. sjeldne metaller som f.eks. beryllium.
- Et overvåkningsprogram bør etableres i de mest brukte feltene slik at tungmetall-deponering og tungmetalltransport ut av feltene klarlegges.

## 9.2 Nye felter

Ved etablering av nye felter gjelder de samme anbefalinger som er blitt presentert for de eksisterende felter.

Videre tilkommer følgende anbefalinger:

- En bør unngå å skyte mot eller deponere prosjektiler i områder med tungmetallholdig berggrunn. Bly- og kobberforekomster står her sentralt.
- En bør unngå å benytte myrområder som nedslagsfelter.
- Det er en fordel med kalkholdige nedslagsfelter.
- En bør velge felter med god drenering eller gode dreneringsmuligheter (sand dvs. lite org.mat.).

Vi vil imidlertid tilslutt påpeke at alle disse tilrådingene er gitt ut fra generelle kunnskaper om metallene. Når resultatene fra de pågående undersøkelsene (del 2 og 3 i prosjektet) foreligger vil vi ha et bedre grunnlag for å gi gode tilrådingene.

## 11. Litteraturliste.

- Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York. 533s.
- Anon. 1987. Canadian water quality guidelines. Canadian Council of Resource and Environment Ministers, Inland water directorate, Ottawa.
- Baath, E. 1989. Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (A review) *Wat. Air & Soil Pollut.* 47 (3/4): 335-381.
- Bellrose, F.G. 1959. Lead poisoning as a mortality factor in waterfowl populations. III. *Nat. Hist. Surv. Bull.* 27: 235-288.
- Biesinger, K.E. & Christensen, G.M. 1972. Effects of Various metals on Survival, Growth, Reproduction and Metabolism of *Daphnia magna* J. Fish. Res. Canada 29: 1691-1700.
- Bengtsson, B.E. 1980. Kadmium och zink i sötvatten. Delrapport till Riktvärden för Vattenkvalitet. NBC Rapport 102, SNV, Brackvattentoxikologiska laboratoriet.
- Bengtsson, G. & Tranvik, L. 1989. Critical metal concentrations for forest soil invertebrates. A review of the limitations. *Wat. Air & Soil Pollut.* 47 (3/4): 381-419.
- Bergqvist, B., Folkeson, L. & Berggren, D. 1989. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Wat. Air & Soil Pollut.* 47 (3/4): 217-287.
- Borg, H. & Johansson, K. 1989. Metal fluxes to Swedish forest lakes. *Wat. Air & Soil Pollut.* 47: 427-441.
- Bowen, H.J.M. 1966. Trace Elements in Biocemistry. Academic Press, London, New York. 1966.
- Bowen, H.J.M. 1979. Environment Chemistry of the elements. Academic Press, New York. 333s.

- Broman,D., Lindqvist,L. & Lundberg,J. 1988. Kadmiun och zink i södra Bottenhavet och norra Östersjön. I blåmusslor, Mytilus edulis. SNV Rapport 3548.
- Browning,E. 1969. Toxicity of Industrial Metals, Butterworths. London 1969.
- Brånin,B. & Paulsson,C. 1971. Långtidsförsök med tungmetaller på de första utvecklingsstadierna hos lax. Meddelande från Laxforskningsinst. 2 1971.
- Campbell,P.G.C. & Stokes,P.M. 1985. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42: 2034-2049.
- Cushing,C.E. & Rancitelli,L.A. 1972. Trace Element Analyses of Columbia River Water and Phytoplankton. Northwest Science 46: 115-121.
- Custer,T.W., Franson,J.C. & Pattee,O.H. 1984. Tissue lead distribution and hematologic effects in American Kestrels (*Falco sparverius* L.) fed biologically incorporated lead. J. Wildl. Dis. 20: 39-43.
- Davis,B.E. 1980. Applied soil trace elements. John Wiley & Sons, New York. 482s.
- Dillon,T.M. 1984. Biological consequences of bioaccumulation in aquatic animals: An assessment of the current literature. Tech. Rep. D-84-2, US Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss. 69s.
- Dollahite,J.W., Younger,R.L., Crookshank,H.R., Jones L.P. & Petersen,H.D. 1978. Chronic lead poisoning in horses. Am.J.Vet.Res. 39: 961-964.
- Eisler,R. 1985. Cadmium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep. 85(1.2) 46s.
- Eisler,R. 1988. Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep. 85(1.14) 134s.
- EPA. 1986. Quality Criteria for water. US Environm. Protect. Agency, EPA 440/5-86-001.
- Everad,M. & Denny,P. 1984. The transfer of lead by freshwater snails in Ullswater, Cumbria. Environ. Pollut. 35A: 299-314.
- Freij,L. 1989. Miljöfarliga Ämnen. Rapport från kemikalieinspektionen 10/89. 303s.



- Förstner, V. & Wittmann, G.T.W. 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Verlag, Berlin. 486s.
- Giesy, J.P. 1983. Metal binding capacity of soft, acid, organic-rich waters. Toxicological and Environm. Chemistry. Vol.6: 203-224
- Grande, M. 1966. Effect of copper and zink on salmonid Fishes. Adv.Wat.Pollut.Res.3(1): 97-111.
- Grande, M. 1972. Tungmetallenes innvirkning på ferskvannsfisket. Forskningsnytt nr.1 1972: 31-34.
- Grande, M. 1991. Biologiske effekter av gruveindustriens metallforurensninger. NIVA-rapport 0-89103. L.nr.2562. 136s.
- Grimås, U. 1974. Kylvatten effekter på miljön. Statens Naturvårdsverk 1974 nr.25. 104s.
- Havre, G.N., Nygård, J.J. & Semb, G. 1978. Undersøkelse av mulige tungmetallforgiftninger i forbindelse med forsvarets skytefelt. NIVA-rapport 0-96/73. 26 s.
- Hem, J.D. 1972. Chemistry and Occurence of Cadmium and Zink in surface water and Groundwater. Water Resour. Res. 8: 661-679.
- Hicks, R.M. 1972. Air-Borne Lead as an Environment toxin. A. Review. Chem. Biol. Interactions 5: 361-390.
- Hockin, D.C. 1989. Spent shotgun shot in the countryside. An evaluation of the environmental conditions of a number of clay pigeon shooting schools in the united Kingdom and Sweden. Final report of stage one studies to British Association for Shooting & Conservation. RPS Environmental Sciences LTD. 110s.
- Holtan, H., Skjelkvåle, L., Lingsten, L., Grande, M., Aanes, K.J. & Bækken, T. 1991. Storvatnet Nord. Undersøkelse av tungmetalltilførsler fra skytefelt. NIVA-rapport 0-88065. L.nr. 2251: 32s.
- Håkanson, L. 1984. Metals in fish and sediments from River Kolbäksån water system, Sweden. Arch.Hydrobiol. 101. 3: 373-400.

- Håkanson,L. 1989. Ett operativsystem för miljökonsekvensanalys för akvatiska ekosystem. Vatten 45: 237-255.
- Håkanson,L. & Jansson,M. 1983. Principles of lake sedimentology. Springer Verlag. 316 s.
- Jørgensen,S.S. & Willems,M. 1987. The fate of lead in soils: the transformation of lead pellets in shootingrange soils. Ambio 16: 11-15.
- Kitagishi,K. and Yamane,J. Eds. 1981. Heavy Metal Pollution in Soils of Japan. Japan Science Society Press, Tokyo. 302s.
- Kjellberg,G. 1988. Vannforurensning fra skytefelt. Delprosjekt 1. Forprosjekt vedrørende eventuell vannforurensning fra demolering av ammunisjon ved Hjerkinns Skytefelt 1986-1987. NIVA-rapport 0-86162. L.nr.2183. 36s.
- Knutzen,J. & Skei,J. 1990. Kvalitetskriterier for miljøgifter i vann, sedimenter og organismer samt foreløpige forslag til klassifikasjon av miljøkvalitet. NIVA-rapport 0-862602. L.nr. 2540. 139s.
- Larsson,Å., Haux,C. & Sjöbeck,M.L. 1986. Toxiska effekter av metaller på fisk. Statens naturvårdsverk, Rapport 3166.
- Laveskog,A., Lindskog,A. & Stenberg,U. 1976. Om metaller. Statens Naturvårdsverk. Publikation 1976:7. 262s.
- Lindeström,L. 1988. Zink i miljön. Statens Naturvårdsverk. Rapport nr. 3429. 111s.
- Lindsay,W.L. 1979. Chemical equilibria in soils. Wiley-Interscience, New York. 449s.
- Lindsay,W.L. & Sadig, 1980. Use of pe + pH as a redox parameter in soils. Soil sci. soc. Am. J. 44
- Linnman,L., Andersson,A., Nilsson,K.O., Lind,B., Kjellström,T. & Friberg,L. 1973. Cadmium Uptake by Wheat from Sewage Sludge used as a Plant Nutrient Source. Arch. Environ. Health 27: 45-47.
- Lithner,G. 1989. Bedömningsgrunder for sjöar och vattendrag. Bakgrundsdokument 2. Metaller. Naturvårdsverket. Rapport nr. 3628. 80s.
- Mayer,R. & Schultz,R. 1987. Effect of soil acidification on heavy metal cycling in forest ecosystems. Int. Conf. on Heavy metals in the environment 1987.

- Monitor, 1987. Tungmetaller - förekomst och omsättning i naturen. Statens Naturvårdsverk, Stockholm. 182s.
- Muniz,I.P. & Aagaard,K. 1990. Effekter av langtransporterte forurensninger på ferskvannsdyr i Norge - virkninger av en del sporelementer og aluminium. NINA-utredning 13. 64s.
- Nordberg,G.F. 1974. Health Hazard of Environmental Cadmium Pollution. *Ambio*. 32: 55-66.
- NRCC. 1988. Biologically available metals in sediments. National Research Council of Canada. No 27694. NRCC/CNRC Ottawa. 298s.
- Nybø,S. 1991. Tungmetaller og aluminium i pattedyr og fugl. DN-notat 1991-9. 58s.
- Ottesen,R.T., Bogen,J., Bølviken,B. & Volden,T. 1989. Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. *J. Geochem. Explor.* 31: 257-277.
- Patty,F.A. 1963. Industrial Hygiene and Toxicology vol II. Interscience Publisher, 1963.
- Pendias,A.K. & Pendias,H. 1984. Trace element in soils and plants. CRC-Press Inc., Florida. 315s.
- Rensvik,H. 1983. Vurderingssystem for vannkvalitet i innsjøer og elver. NIVA-rapport 0-80007. L.nr. 1667. 75 s.
- Rolfe,G.L. 1973. Lead uptake by selected Three seedlings. *J. Environ. Qual.* vol. 2: 153-157.
- Rognerud,S. & Fjeld,E. 1990. Landsomfattende undersøkelse av tungmetaller i innsjøsedimenter og kvikksølv i fisk. SFT-rapport 426/90. 79s.
- Rosenqvist,I. 1976. Bidrag til en analyse av geologiske materialers buffervirkning overfor sterke syrer i nedbørsvann. Med eksempler fra Numedal. Rapport Geol. Inst. UiO. 124s.
- Salomons,W. & Förstner,V. 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer Verlag, Berlin, New York, Tokyo. 349s.

- Sauchelli,V. 1969. Trace Elements in Agriculture, Van Nostrand Book Corporation, New York.
- Scheuhammer,A.M. 1991. Effects of Acidification on the Availability of Toxic Metals and Calcium to Wild Birds and Mammals. In Environmental Pollution 71, ed. J.P. Dempster and W.J. Manning: 329-375.
- Shacklette,H.T., Erdman,J.A. & Harms,T.F. 1978. Trace elements in plant foodstuffs, in Toxicity of Heavy Metals in the Environments, Part I, Oehme,F.W. Ed. Marcel Dekker, New York, 1978, 25.
- SIFF, 1987. G2. Kvalitetsnormer for drikkevann. Statens Institutt for Folkehelse. 72s.
- Sprague,J.B. 1964. Avoidance of copper - zinc solutions by young salmon in the laboratory. Jour. Water Poll. Control Fed.36: 990-1003.
- Sprague,J.B., Elson P.F. & Saunders,R.L. 1965. Sublethal copper - zinc pollution in a salmon river. A field and laboratory study. Int. J. Air Water Pollution 9: 531-543.
- Steinnes,E., Solberg,W., Petersen,H.M. & Wren,C.D. 1989. Heavy metal pollution by long range atmospheric transport in natural soil of Southern Norway. Wat. Air. & Soil Pollut. 45: 207-218.
- Steinnes,E. 1990 Lead, Cadmium and other metals in Scandinavian surface waters, with emphasis on acidification and atmospheric deposition. Environ. Toxicol. & Chem. Vol 9, 7.
- Stumm,W. & Morgan,J.J. 1970. Aquatic Chemistry. Wiley-interscience, New York. 583s.
- Verta,M. 1990. Mercury in Finnish forest lakes and reservoirs: anthropogenic contributions to the load and accumulation in fish. National Board of Waters, Finland. Rep.6. 33s.
- Vertegaal,P.J.M. 1989. Environmental Impact of Dutch Military Activities. Environ. Conserv. Vol. 16 (1).
- Weideborg,M., Hongve,D. & Andruchow,E. 1988. Spormetaller i norske drikkevannskilder fra Aust-Agder, Vest-Agder. SIFF-rapport nr. 69.

- Wren,C.D., Mac Crimmon,H.R. & Loescher,B.R. 1983. Examination of bioaccumulation and biomagnification of metal in a Precambrian shield lake. *Wat. Air Soil Pollut.* 19: 277-291.
- Wren,C.D. & Stephenson,G.L. 1991. The Effect of Acidification on the Accumulation and Toxicity of Metals to Freshwater Invertebrates. In *Environment Pollution* 71, ed. J.P.Dempster & W.J. Manning: 205-241.
- Wu,L. & Bradshaw,A.D. 1972. Aerial pollution and the rapid evolution of copper tolerance. *Nature* 238:167-169.
- ØKOMOD. 1989. Garnisonsskytefelt Nordland. Hovedrapport. ØKOMOD-rapport 1989: 1H. 52s.