



FFI-RAPPORT

18/02167

Sammenlikning av metoder for å måle og modellere biotilgjengelighet av metaller i avrenningsvann fra skyte- og øvingsfelt

Jorunn Aaneby
Ida Vaa Johnsen
Espen Mariussen

Sammenlikning av metoder for å måle og modellere biotilgjengelighet av metaller i avrenningsvann fra skyte- og øvingsfelt

Jorunn Aaneby
Ida Vaa Johnsen
Espen Mariussen

Emneord

Antimonforbindelser
Avrenning
Forurensning
Måleteknikk
Skytefelt
Tungmetaller

FFI-rapport

18/02167

Prosjektnummer

531101 (542601)

ISBN

P: 978-82-464-3104-8

E: 978-82-464-3105-5

Godkjent av

Øyvind Voie, *forskningsleder*

Janet Blatny, *forskningsdirektør*

Dokumentet er elektronisk godkjent og har derfor ikke håndskreven signatur.

Opphavsrett

© Forsvarets forskningsinstitutt (FFI). Publikasjonen kan siteres fritt med kildehenvisning.

Sammen drag

Avrenningsvann fra Forsvarets skyte- og øvingsfelt kan inneholde konsentrasjoner av bly (Pb), kobber (Cu), sink (Zn) og antimon (Sb) som kan utgjøre en risiko for skadelige effekter på vannlevende organismer. Det er først og fremst den biotilgjengelige andelen av metallene som utgjør en risiko. Miljøkvalitetsstandarden for årlig gjennomsnitt av Pb ble i 2015 revidert til å gjelde biotilgjengelig konsentrasjon av metallet. I denne studien har biotilgjengelighet av Cu, Zn, Sb og Pb i avrenningsvann fra skyte- og øvingsfeltene Avgrunnsdalen, Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen blitt undersøkt med ulike målemetoder og beregningsmodeller. Tilstandsformer til metallene ble bestemt med størrelses- og ladningsfraksjonering. Det ble benyttet to passive prøvetakere, SorbiCell og DGT, som tar opp ulike fraksjoner av metallene. Beregningsmodellene PNEC-pro, Bio-met, Windward BLM, Lead EQS Screening Tool og Lead BLM Tool ble benyttet til å beregne stedsspesifikke grenseverdier for Cu, Zn og Pb i vannene. Bio-met og Lead EQS Screening Tool ble i tillegg benyttet til å estimere biotilgjengelig konsentrasjon av metallene.

Størrelsesfraksjoneringen viste at Pb i størst grad var assosiert med andre forbindelser i vannene, etterfulgt av Cu, Zn og Sb. Ladningsfraksjoneringen viste at størst andel av Zn forelå som kationer, etterfulgt av Pb og Cu, mens Sb forelå som anioner. Vannene med lavest konsentrasjon av organisk materiale hadde høyest andel kationisk Cu og Pb, og høyest andel Zn som forbindelser <10 kDa. SorbiCell tok opp alle former for Cu i vannene, men kun ladede former for Zn og Pb. SorbiCell målte for lav konsentrasjonen av Sb og for lav konsentrasjon av Cu og Zn i enkelte av vannene, sammenliknet med konsentrasjonene målt i stikkprøver. Diffusjonen av Cu, Zn og Pb i DGT viste ikke stabile resultater for testperioder <2 døgn. For DGT som sto ute 1 uke, var det godt samsvar mellom konsentrasjonen av Cu målt med DGT og Cu <3 kDa og mellom Pb målt med DGT og Pb <10 kDa. Konsentrasjonen av Zn målt med DGT var høyere enn konsentrasjonen av Zn målt i stikkprøver. Det var store forskjeller mellom de stedsspesifikke grenseverdiene beregnet med de ulike beregningsmodellene. De stedsspesifikke grenseverdiene var generelt høyere enn de generelle miljøkvalitetsstandardene fastsatt av myndighetene. Biotilgjengelig konsentrasjon av metallene beregnet med Bio-met og Lead EQS Screening Tool var lavere enn konsentrasjonene av metallene målt med de ulike målemetodene (utenom Pb <3 kDa).

For Cu og Pb kan kationiske forbindelser, forbindelser tatt opp av DGT eller forbindelser <10 kDa, tilsvare konsentrasjonen av biotilgjengelig metall. For Cu kan også forbindelser <3 kDa være et estimat på biotilgjengelig metall. Basert på dette var mellom 22 og 69 % av Cu og mellom 21 og 70 % av Pb i vannene biotilgjengelig. For Zn og Sb var det mindre variasjon mellom konsentrasjonene målt med de ulike målemetodene. Sink forelå hovedsakelig som kationer (>90 %) og forbindelser <10 kDa (70-81 %). Antimon forelå hovedsakelig som anioner (81-95 %) og forbindelser <3 kDa (81-90 %), som sannsynligvis tilsvarer Sb(OH)_6^- . Basert på undersøkelsene i denne studien anbefaler FFI at ladningsfraksjonering benyttes til å bestemme biotilgjengelig konsentrasjon av Cu, Zn og Pb i avrenningsvann fra skyte- og øvingsfelt. Både ladning- og størrelsesfraksjonering anbefales som metoder for å bestemme konsentrasjonen av Sb(OH)_6^- i avrenningsvann.

Summary

Run-off water from shooting ranges can contain concentrations of lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn) and antimony (Sb) that can pose a risk to aquatic organisms. It is mainly the bioavailable fraction of the metals that pose a risk. The environmental quality standard (EQS) for annual average of Pb was in 2015 revised to apply to the bioavailable concentration of the metal. In this study, bioavailability of Cu, Zn, Sb and Pb in run-off water from the shooting ranges Avgrunnsdalen, Hengsvann, Terningmoen and Steinsjøen has been investigated with various measurement techniques and biotic ligand models. Speciation of the metals was determined by size and charge fractioning. Two passive samplers were used, Sorbicell and DGT, which measure different fractions of the metals. The models PNEC-pro, Bio-met, Windward BLM, Lead EQS Screening Tool and Lead BLM Tool were used to calculate site-specific EQSs for Cu, Zn and Pb. Bio-met and Lead EQS Screening Tool were also used to estimate the bioavailable concentration of the metals in the waters.

The size distribution showed that Pb was largely associated with other substances in the waters, followed by Cu, Zn and Sb. The charge distribution showed that Zn primarily existed as cations, followed by Pb and Cu, while Sb existed as anions. The waters with the lowest concentration of organic matter had the largest proportion of cationic Cu and Pb, and Zn <10 kDa. SorbiCell adsorbed all forms of Cu in the waters, but only charged forms of Zn and Pb. SorbiCell showed a tendency to measure too low concentration of Sb, and too low concentration of Cu and Zn in certain waters, compared to the metal concentrations measured in the samples. The diffusion of Cu, Zn and Pb in DGT did not show stable results for test periods <2 days. For DGT that was deployed for 1 week, there was a good correlation between the concentration of Cu measured by DGT and Cu <3 kDa and between Pb measured by DGT and Pb <10 kDa. The concentration of Zn measured by DGT was higher than the concentration of Zn measured in the samples. There were large differences between the site-specific EQSs calculated by the different models. The site-specific EQSs were generally higher than the general EQSs set by the authorities. The bioavailable concentrations of the metals calculated with Bio-met and Lead EQS Screening Tool were lower than the concentrations measured by the different measurement techniques (except Pb <3 kDa).

For Cu and Pb, cationic compounds, compounds taken up by DGT or compounds <10 kDa can correspond to the concentration of bioavailable metal. For Cu, the fraction <3 kDa may also be a suitable estimate of the bioavailable metal. Based on this, between 22 and 69 % of Cu and between 21 and 70 % of Pb in the waters were bioavailable. For Zn and Sb, there was less variation between the concentrations measurement by the different methods. Zinc predominantly existed as cations (>90 %) and compounds <10 kDa (70-81 %). Antimony predominantly existed as anions (81-95 %) and compounds <3 kDa (81-90 %), which probably corresponds to Sb(OH)_6^- . Based on this study, FFI recommends charge fractioning to be used to determine the bioavailable concentration of Cu, Zn and Pb in run-off water from shooting ranges. Both charge and size fractioning are recommended as methods to determine the concentration of Sb(OH)_6^- in run-off water.

Innhold

Sammendrag	3
Summary	4
Forkortelser	7
1 Innledning	9
1.1 Bakgrunn	9
1.2 Formål	10
2 Materialer og metoder	11
2.1 Områdebeskrivelser	11
2.1.1 Avgrunnsdalen	12
2.1.2 Hengsvann	13
2.1.3 Terningmoen	14
2.1.4 Steinsjøen	15
2.2 Prøvetaking	16
2.2.1 Vannprøver og fraksjoneringsteknikker	16
2.2.2 Målte og beregnede tilstandsformer av metaller i vann	16
2.2.3 Passive prøvetakere	17
2.3 Analyser	19
2.4 Beregningsmodeller	20
2.4.1 PNEC-pro	20
2.4.2 Bio-met Bioavailability Tool	21
2.4.3 Lead EQS Screening Tool	21
2.4.4 Lead BLM Tool	21
2.4.5 Windward BLM	22
2.4.6 Oversikt over beregningsmodellene	23
3 Resultater og diskusjon	24
3.1 Vannkvalitet	24
3.2 Variasjon gjennom prøveperiodene	26
3.3 Størrelsesfordeling	28
3.3.1 Kobber	28
3.3.2 Sink	29

3.3.3	Antimon	30
3.3.4	Bly	30
3.3.5	Oppsummering av størrelsesfordelingen av Cu, Zn, Sb og Pb	31
3.4	Ladningsfordeling	32
3.4.1	Kobber	32
3.4.2	Sink	33
3.4.3	Antimon	33
3.4.4	Bly	33
3.4.5	Oppsummering av ladningsfordelingen av Cu, Zn, Sb og Pb	34
3.5	Passive prøvetakere	34
3.5.1	SorbiCell	34
3.5.2	Diffusive Gradients in Thin Films	39
3.6	Beregningsmodeller og stedsspesifikke grenseverdier	43
3.6.1	Påvirkning av inputparametere i PNEC-pro	44
3.6.2	Sammenlikning av beregningsmodeller	45
3.7	Sammenlikning av metoder for å finne biotilgjengelig konsentrasjon av Cu, Zn, Sb og Pb i avrenningsvann fra SØF	50
3.7.1	Kobber	50
3.7.2	Sink	52
3.7.3	Antimon	54
3.7.4	Bly	55
4	Oppsummering og konklusjon	57
	Vedlegg	59
	Referanser	64

Forkortelser

BLM	biotic ligand model (biotisk ligandmodell)
DGT	diffusive gradients in thin films
DOC	dissolved organic carbon (løst organisk karbon)
HC5	hazardous concentration to 5 % of unique species (skadelig konsentrasjon for 5 % av unike arter)
PNEC	predicted no effect concentration (predikert konsentrasjon for ingen effekter)
SD	standard deviation (standardavvik)
SSD	species sensitivity distribution (artsfølsomhetsfordeling)
SØF	skyte- og øvingsfelt
TOC	total organic carbon (totalt organisk karbon)
WQC	water quality criteria (vannkvalitetskriterium)



1 Innledning

1.1 Bakgrunn

Avrenningsvann fra Forsvarets skyte- og øvingsfelt (SØF) kan inneholde metallforurensninger som bly (Pb), kobber (Cu), sink (Zn) og antimon (Sb) fra ammunisjonsrester. Metallforurensningene kan utgjøre en risiko for skadelige effekter på vannlevende organismer. Bly er klassifisert som et prioritert stoff i vannforskriften og inngår i klassifisering av kjemisk tilstand til vannforekomster. Kobber og Zn betegnes som vannregionspesifikke stoffer og inngår i klassifisering av økologisk tilstand til vannforekomster (Miljødirektoratet, 2016, Vannportalen, 2015). Miljøkvalitetsstandarder for Pb er angitt i vannforskriften. Miljødirektoratet har også utarbeidet miljøkvalitetsstandarder for Cu og Zn (Miljødirektoratet, 2014). Det er ikke fastsatt miljøkvalitetsstandarder for Sb. For Pb, Cu og Zn finnes det to miljøkvalitetsstandarder; en verdi for årlig gjennomsnitt og en maksimalverdi. Verdiene er vist i Tabell 1.1.

Tabell 1.1 Miljøkvalitetsstandarder for Cu, Zn og Pb i ferskvann som gjelder i Norge.

	Maksimal konsentrasjon (µg/L)	Årlig gjennomsnitt (µg/L)
Cu	7,8	7,8
Zn	11	11
Pb	14	1,2*

* Biotilgjengelig konsentrasjon

Miljøkvalitetsstandarden for årlig gjennomsnitt av Pb ble i 2015 revidert til å gjelde den biotilgjengelige konsentrasjonen av metallet (Vannforskriften, 2006, sist endret 2015). De øvrige miljøkvalitetsstandardene gjelder konsentrasjonen av metall i filtrerte (<0,45 µm) vannprøver, jf. vannforskriften vedlegg VIII, del E, pkt. 3. Det er ikke fastsatt miljøkvalitetsstandarder som gjelder biotilgjengelig konsentrasjon av Cu og Zn i Norge. I Storbritannia er det fastsatt grenseverdier for biotilgjengelig konsentrasjon av Cu og Zn på henholdsvis på 1,0 og 10,9 µg/L (European Commission, 2014), og i Sverige er grenseverdiene for årlig gjennomsnitt av biotilgjengelig konsentrasjon av Cu og Zn henholdsvis 0,5 og 5,5 µg/L (HVMFS, 2015).

Biotilgjengelighet kan defineres på ulike måter (NRC, 2003). En definisjon av biotilgjengelighet er den andelen av et stoff som kan gjøres tilgjengelig for opptak i en organisme (Peijnenburg and Jager, 2003). Hvor biotilgjengelig et stoff er, vil blant annet avhenge av faktorer som type organisme, stedsspesifikke egenskaper i miljøet og hvilken kjemisk form stoffet er i (Paquin et al., 2002). For Cu, Zn og Pb regnes de frie ionene som de mest biotilgjengelige formene av metallene (Fairbrother et al., 2007, Peijnenburg and Jager, 2003). Kompleksbundne former av metallene vil i mindre grad tas opp i organismer. Frie metallioner og metall som er løst bundet til komplekser, samt eventuelle andre metallformer som kan tilgjengeliggjøres for opptak i en organisme, omtales som den labile metallfraksjonen (Fairbrother et al., 2007). Kationer som

Ca^{2+} og Mg^{2+} i vannet vil kunne konkurrere med metallioner om å tas opp i organismer og å bindes til komplekser i vannet, og konsentrasjonen av slike kationer i vannet vil dermed påvirke biotilgjengeligheten av metaller. For metaller som Cu, Zn og Pb, vil andelen fritt metall være høyest i vann med lav konsentrasjon av kationer og lav pH (Powell Kipton et al., 2007, Powell et al., 2013, Powell et al., 2009). Andelen kompleksbundet metall vil være høyest i vann med høy konsentrasjon av forbindelser som løst organisk materiale (DOC) og uorganiske anioniske forbindelser som kan danne komplekser med metaller. Vannkvaliteten i Norge og Skandinavia skiller seg ofte fra vann ellers i Europa ved å ha lavere konsentrasjon av Ca^{2+} , lavere pH og høyere konsentrasjon av DOC (Hoppe et al., 2015a). Dette kan gjøre at biotilgjengeligheten av metaller i norske vann skiller seg fra andre steder. Når det gjelder Sb, er det lite kunnskap om biotilgjengelighet og toksisitet av dette stoffet sammenliknet med Cu, Zn og Pb (Shtangeeva et al., 2011).

Det finnes flere ulike metoder for å måle og beregne biotilgjengelighet av metaller i vann. FFI gjennomførte i 2016 en litteraturstudie med hensikt å få oversikt over metodene som finnes (Mariussen and Johnsen, 2016). Eksempler på metoder som kan benyttes er størrelses- og ladningsfraksjonering av vannet for å bestemme tilstandsformene til metallene, dvs. en spesiering av metallene, og passive prøvetakere som tar opp en bestemt fraksjon av metallene. Teoretiske beregninger kan benyttes til å bestemme hvilke tilstandsformer metallene befinner seg i, og hva som er biotilgjengelig og/eller toksisk konsentrasjon av metallene i vannet.

1.2 Formål

Det er først og fremst den biotilgjengelige andelen av metallforurensninger i avrenningsvann fra Forsvarets skyte- og øvingsfelt som utgjør en risiko for skadelige effekter på vannlevende organismer. Ved å finne biotilgjengelig konsentrasjon av metallene, kan det gjøres en bedre vurdering av risikoen knyttet til metallforurensningene og behov for tiltak.

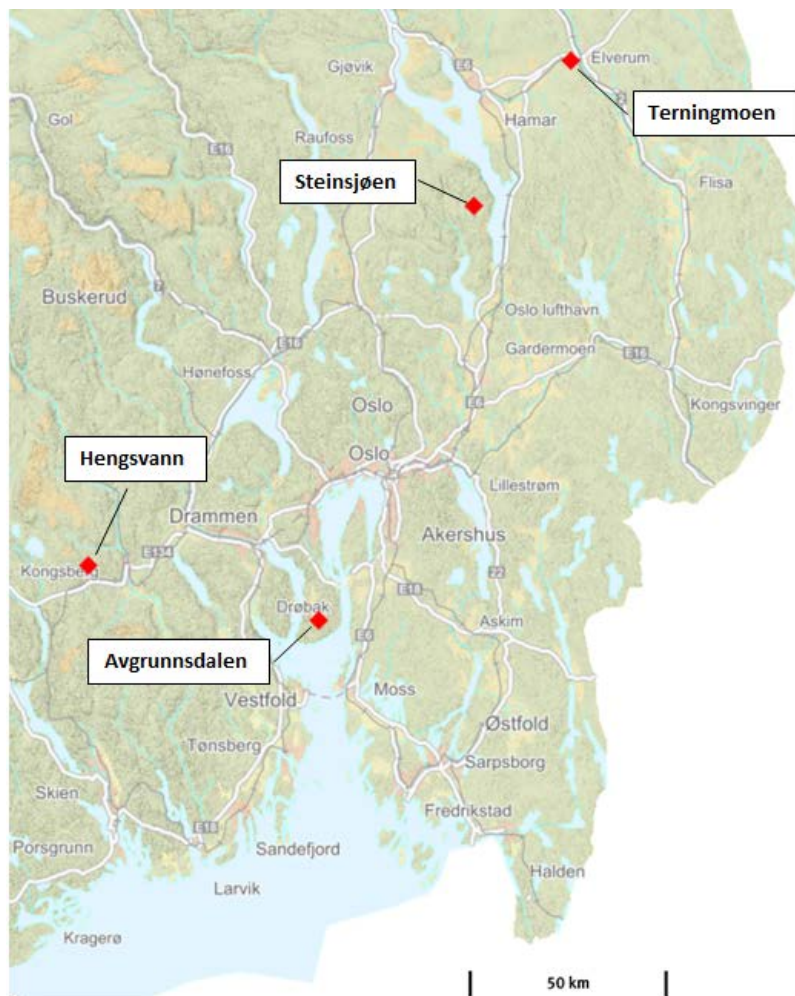
Miljøkvalitetsstandarden for årlig gjennomsnitt av Pb gjelder biotilgjengelig konsentrasjon av metallet, og dette stiller behov for en egnet metode for å måle eller beregne biotilgjengelig konsentrasjon av Pb.

I denne studien har ulike målemetoder og beregningsmodeller for å kartlegge biotilgjengelighet av Cu, Zn, Sb og Pb blitt testet ut. Metodene og modellene har blitt benyttet i avrenningsvann fra skyte- og øvingsfeltene Avgrunnsdalen, Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen. Stedene ble delvis valgt ut med tanke på at de skulle ha forskjellig vannkvalitet. Valg av metoder og modeller for å bestemme biotilgjengelig konsentrasjon av metallene bygger i stor grad på det som ble funnet i litteraturstudien av Mariussen and Johnsen (2016). Metodene som har blitt testet ut omfatter størrelses- og ladningsfraksjonering, de passive prøvetakerne DGT og SorbiCell, og ulike beregningsmodeller. Formålet med studien var å sammenlikne ulike metoder og modeller med sikte på å finne metoder som er praktisk og teoretisk egnet til å bestemme biotilgjengelighet av Cu, Zn, Sb og Pb i norske vann.

2 Materialer og metoder

2.1 Områdebeskrivelser

Avrenningsvann fra skyte- og øvingsfeltene Avgrunnsdalen, Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen ble undersøkt. Beliggenhet av feltene er vist i Figur 2.1.



Figur 2.1 Beliggenhet av skyte- og øvingsfeltene i studien.

2.1.1 Avgrunnsdalen

Avgrunnsdalen skyte- og øvingsfelt ligger i Hurum kommune i Buskerud fylkeskommune. Feltet ble benyttet av Forsvaret fra 1917 til 2003. Det ble brukt til skytetrening med håndvåpen, mitraljøser og panservernvåpen. Feltet hadde en utstrekning på omtrent 0,69 km², og lå i en dal med myr. Det renner en bekk gjennom myra langs en av de tidligere skytebanene. I 2013 ble det etablert en sedimentasjonsdam ved en av skytebanene for å redusere utlekkingen av metaller (Mariussen et al., 2016). Skytefeltet ble ferdig miljøsanert i 2014, og området er i dag et friluftsområde.

Undersøkelsene ved Avgrunnsdalen ble utført i perioden 30. november til 7. desember 2016. Prøvene ble tatt i utløpet fra sedimentasjonsdammen (UTM-sone 33: 6613061.27 nord, 246676.73 øst).

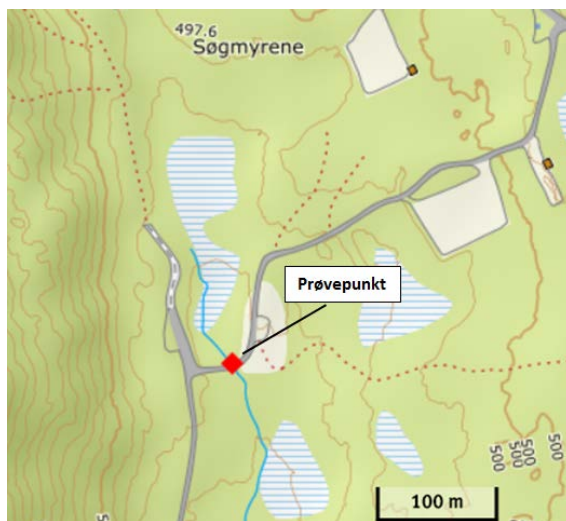


Figur 2.2 Kartutsnitt av Avgrunnsdalen skyte- og øvingsfelt med markering av prøvepunktet, og bilder fra prøvetakingen.

2.1.2 Hengsvann

Hengsvann skyte- og øvingsfelt ligger i Kongsberg og Notodden kommune i henholdsvis Buskerud og Telemark fylkeskommune. Feltet ble tatt i bruk etter 2. verdenskrig og har gradvis blitt utvidet, seneste på 1980-tallet. Feltet har et areal på omtrent 35 km². Berggrunnen i området består av sure bergarter som gneis og granitt, og det er mye skog og myr i området (Forsvarsbygg, 2014). Konsentrasjonen av Pb og Cu i avrenningsbekker fra feltet har blitt overvåket siden 1999, og det har blitt rapportert høye konsentrasjoner i enkelte av målepunktene (Rognerud, 2006).

Undersøkelsene ved Hengsvann ble utført i perioden 26. april til 3. mai 2017. Prøvene ble tatt i en avrenningsbekk fra feltet (UTM-sone 33: 6626925.39 nord, 188634.1 øst).

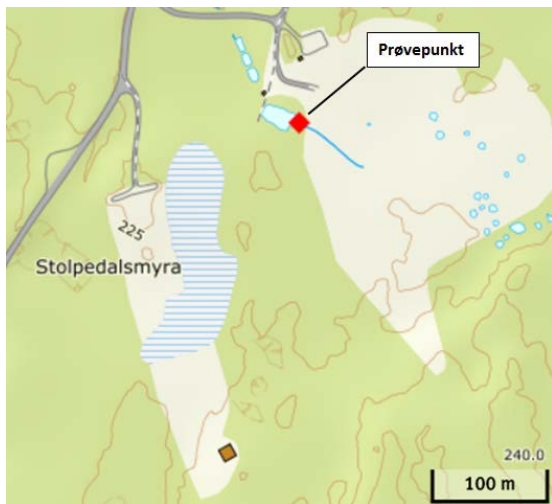


Figur 2.3 Kartutsnitt av Hengsvann skyte- og øvingsfelt med markering av prøvepunktet, og bilder fra prøvetakingen..

2.1.3 Terningmoen

Terningmoen skyte- og øvingsfelt ligger hovedsakelig i Elverum kommune i Hedmark fylkeskommune. Skyte- og øvingsfeltet er et av Forsvarets eldste skytefelt og ble etablert på slutten av 1800-tallet. Feltet har et areal på omtrent 24 km² og består av rundt 33 baner. Skytingen i feltet foregår hovedsakelig med håndvåpen, men det benyttes også raketter, granater og bombekastere. Feltet benyttes primært til militære formål, men har også baner som benyttes av sivile. Området feltet ligger i består av skog, myr og fjellgrunn. Avrenningen fra feltet skjer til flere mindre bekker som renner ut i Terninga (Forsvarsbygg, 2015).

Undersøkelsene ved Terningmoen ble utført i perioden 8. til 15. mai 2017. Prøvene ble tatt i bekeinnløpet til branddammen ved bane 27 (UTM-sone 33: 6753796.72 nord, 309982.41 øst).



Figur 2.4 Kartutsnitt av Terningmoen skyte- og øvingsfelt med markering av prøvepunktet, og bilder fra prøvetakingen.

2.1.4 Steinsjøen

Steinsjøen skyte- og øvingsfelt ligger i Østre Toten kommune i Oppland fylkeskommune. Feltet dekker et areal på 11 km². Området består av skog- og myrområder, med flere koller, tjern og små innsjøer (Forsvarsbygg, 2002). Mange av skytebanene i feltet er lagt på myr. Det har blitt målt metallkonsentrasjoner i avrenningsbekker siden 1999, og det er rapportert høye konsentrasjoner av Cu, Zn, Sb og Pb i flere av bekkene (Rognerud, 2006)

Undersøkelsene ved Steinsjøen ble utført i perioden 22. til 29. mai 2017. Prøvene ble tatt i Larsmyrbekken som er en dreneringsbekk fra flere skytebaner (UTM-sone 33: 6717362.73 nord, 285626.43 øst).



Figur 2.5 Kartutsnitt av Steinsjøen skyte- og øvingsfelt med markering av prøvepunktet, og bilder fra prøvetakingen.

2.2 Prøvetaking

2.2.1 Vannprøver og fraksjoneringsteknikker

Det ble samlet inn prøver på fire dager (dag 0, 1, 2 og 7) i løpet av en uke på hvert av stedene som ble undersøkt. Hver av dagene ble det samlet inn prøver til måling av metaller i ufiltrerte, filtrerte (<0,45 µm), ultrafiltrerte (3 kDa og 10 kDa) og ladningsfraksjonerte (anion og kation) prøver. Ioner og alkalitet ble målt i filtrerte (<0,45 µm) prøver. Organisk materiale ble målt i alle fraksjoner utenom ladningsfraksjonene (for Avgrunnsdalen ble organisk materiale også målt i ladningsfraksjonene). Temperatur, pH og ledningsevne ble målt direkte i vannene i felt, med unntak av ved Hengsvann der dette ble målt på oppsamlet prøve (total fraksjon) i etterkant. Membranfiltrering ble utført i felt ved bruk av 0,45 µm sprøytefilter. Ultrafiltrering ble utført ved bruk av sentrifugerør (Amicon Ultra-15 3K og 10 K). Ladningsfraksjonering ble utført i felt ved å utføre ionebyttekromatografi på filtrerte (<0,45 µm) prøver. Separering av positivt ladde forbindelser ble utført med kationbytter (Merck Amberlite, IR-120, 1.55966.0500, Na-form), og separering av negativt ladde forbindelser ble utført med anionbytter (BIO-RAD AG 1-X8 Resin, Cat. #140-1421, analytisk grad). En oversikt over prøvene og analysene som ble utført er vist i Tabell 2.1.

Tabell 2.1 Oversikt over antall prøver innhentet per sted per prøvedag, og analysene som ble utført.

Fraksjon	Metaller	Ioner og alkalitet	Organisk materiale	Temperatur, pH og ledningsevne
Total	3 prøver	-	1 prøve	I felt
Filtrert (0,45 µm)	3 prøver	1 prøve	1 prøve	-
Ultrafiltrert (3 kDa og 10 kDa)	3 prøver til hver fraksjon	-	1 prøve til hver fraksjon	-
Ladningsfraksjonert (anion og kation)	1 prøve til hver fraksjon	-	1 prøve til hver fraksjon (kun Avgrunnsdalen)	-

2.2.2 Målte og beregnede tilstandsformer av metaller i vann

Den totale konsentrasjonen av metaller i vann omfatter både partikkelbundet og løst metall. I denne studien ble 0,45 µm benyttet som skille mellom partikulære og løste forbindelser. Løste metallforbindelser omfatter både løste ioner og metaller assosiert til kolloider. I denne studien ble kolloider definert som forbindelser mindre enn 0,45 µm og større enn 10 kDa. Forbindelser mindre enn 10 kDa kan betegnes som lavmolekylærvektforbindelser (Heier et al., 2009), og er i denne studien delt inn i forbindelser <10 kDa og <3 kDa. Dalton (Da) er en atommasseenhet (1 Da tilsvarer 1/12 av massen til ett atom av nukliden ¹²C, dvs. $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg), og det finnes ingen entydig relasjon mellom Da og lengdeenhet da dette vil avhenge av formen på molekylet (Erickson, 2009). Som en indikasjon kan 0,45 µm tilsvare omtrent 260 000 kDa, mens 10 kDa og 3 kDa kan tilsvare henholdsvis omtrent 0,0025 µm og 0,001 µm (AISIMO, 2018). Eksempler på at 10 kDa tilsvarer 0,01 µm er også brukt (Lead and Wilkinson, 2007, Heier et al., 2004).

Tabell 2.2 viser en oversikt over målte og beregnede tilstandsformer til metaller i vann som er benyttet i denne rapporten.

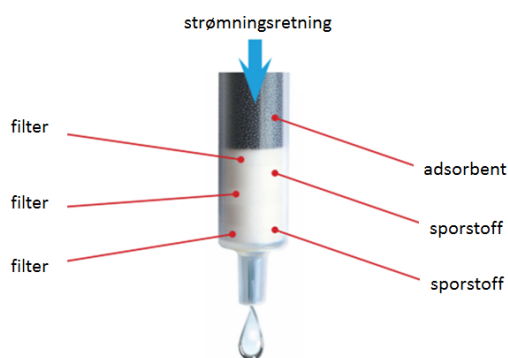
Tabell 2.2 Oversikt over målte og beregnede tilstandsformer til metaller benyttet i denne rapporten.

Betegnelse	Målemetode/beregning
Total	Konsentrasjon i ufiltrert prøve
Løst	Konsentrasjon i prøve filtrert gjennom 0,45 µm filter
Partikler	Partikler = Total – Løst
Kolloider	Kolloider = Løst – Ultrafiltrert (<10 kDa)
Ultrafiltrert (<10 kDa)	Konsentrasjon i prøve filtrert gjennom 10 kDa filter
Ultrafiltrert (<3 kDa)	Konsentrasjon i prøve filtrert gjennom 3 kDa filter
Ultrafiltrert (3-10 kDa)	Ultrafiltrert (3-10 kDa) = Ultrafiltrert (<10 kDa) – Ultrafiltrert (<3 kDa)
Kation	Kation = Løst – konsentrasjon i eluat fra kationbytterkolonne
Anion	Anion = Løst – konsentrasjon i eluat fra anionbytterkolonne
Nøytral	Nøytral = Løst – Kation – Anion

2.2.3 Passive prøvetakere

2.2.3.1 SorbiCell

SorbiCell består av en porøs engangsmodul fylt med adsorbenter designet for å binde til seg spesifikke stoffer eller stoffgrupper i vannet som passerer modulen (SorbiSense, 2012a). Gjennomsnittskonsentrasjoner av metaller i vannet beregnes på bakgrunn av innholdet av metaller som har blitt akkumulert i modulen, og vannmengden som har strømmet gjennom modulen, i løpet av prøveperioden. SorbiCell beregner vannvolumet som strømmer gjennom modulen ved at et sporstoff i modulen løses opp proporsjonalt med vannet som passerer. En skisse av SorbiCell er vist i Figur 2.6.



Figur 2.6 Skisse av SorbiCell (SorbiSense, 2012a)

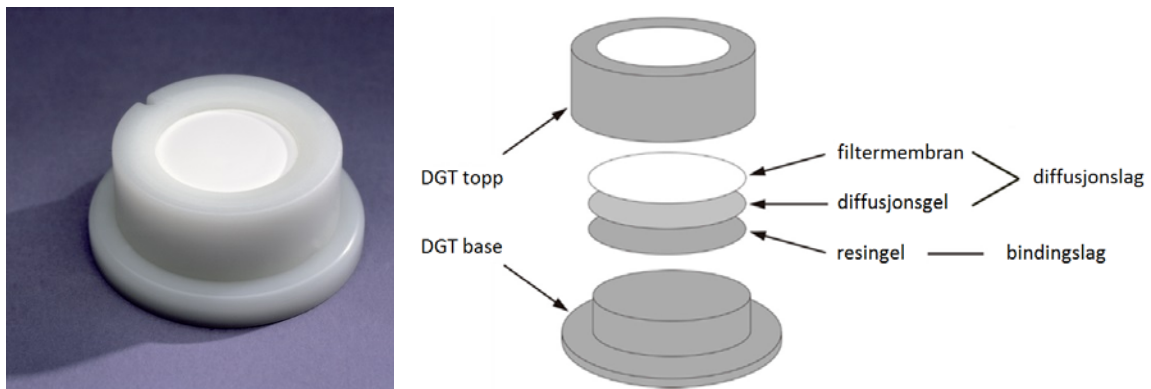
SorbiCell-CAN, egnet for måling av pesticider og tungmetaller, ble benyttet for måling av metaller ved Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen. Metoden ble ikke benyttet ved Avgrunnsdalen. Det ble benyttet tre SorbiCell på hvert prøvested. Hver SorbiCell ble plassert i en beholder av typen WW50. Beholderne er hule med en åpning i toppen der SorbiCell plasseres, og en åpning i siden der en luftslange festes. Stålplater i bunnen av beholderen gjør at beholderen fungerer som et lodd. Når beholderne er nedsenket i vannet gjør vanntrykket at vann presses gjennom SorbiCell og beholderen fylles med vann. Luft i beholderen slippes ut gjennom luftslangen (SorbiSense, 2012b). Før SorbiCell ble plassert i beholderne ble noen milliliter ionebyttet vann sprøytet gjennom modulen. Beholderne med SorbiCell ble plassert i en kurv som ble holdt på plass med en stång under prøveperioden. Prøveperioden var 1 uke på hvert sted. Etter endt prøveperiode ble SorbiCell tatt ut av beholderen, plagget i begge ender, plassert i et transportrør og sendt til analyse. Vannvolumet i beholderne ble målt opp med målesylinder.



Figur 2.7 Beholderne (WW50) med SorbiCell i kurven som ble satt ut i avrenningsvannene.

2.2.3.2 Diffusive Gradients in Thin Films

Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) er en passiv prøvetaker som kan benyttes for å måle biotilgjengelige metaller i vann (DGT Research). DGT består av et diffusjonslag som tillater diffusjon av oppløste stoffer i vannet, og et bindingslag som selektivt binder de oppløste stoffene av interesse (Davison, 2016). En skisse av DGT er vist i Figur 2.8.



Figur 2.8 Bilde og skisse av DGT (Yao et al., 2016, DGT Research).

Konsentrasjonen av et metall som tas opp i DGT er direkte proporsjonal med konsentrasjonen av metallet i vannet og diffusjonshastigheten av metallet gjennom gelen i DGT (Pesavento et al., 2009). Konsentrasjonen av metallet i vannet målt med DGT (C_{DGT}) kan beregnes ved bruk av følgende likning:

$$C_{DGT} = \frac{\text{Metall i gel} \times \text{tykkelse membran og gel}}{\text{diffusjonskoeffisient} \times \text{tid} \times \text{areal gel}} \quad (2.1)$$

LSNX-NP Loaded DGT for metaller i vann ble kjøpt fra DGT Research. LSNX-NP DGT består av en filtermembran (polyetersulfon, 0,45 μm), en diffusjonsgel («agarose crosslinked polyacrylamide», APA) og en resingel (Chelax og Metsorb (TiO_2)). På hvert prøvested ble det plassert ut DGT som sto i henholdsvis 1, 2 og 7 døgn. Det ble benyttet tre DGT for hver utplasseringstid. DGT'ene ble festet til samme kurv som beholderne for SorbiCell ble plassert i (Figur 2.7).

2.3 Analyser

Vannprøver til metallanalyse ble ved ankomst hos FFI konserverte ved å tilsette 1 % (V/V) salpetersyre (HNO_3 , Ultrapure 67-70 %). Analyse av metaller ble utført med induktivt koplet plasmamassespektrometer («inductively coupled plasma mass spectrometry», ICP-MS) (Thermo X-series II). Metallene ble kvantifisert ved å benytte en firepunkts standardkurve. Sertifiserte referansematerialer (TM-23.4, TM-25.4, AES-07 og PERADE-09, Environmental Canada) ble analysert samtidig med prøvene for å sikre nøyaktighet. En internstandard ble injisert sammen med prøvene for å sikre høy presisjon.

Analyse av fluorid (F^-), klorid (Cl^-), nitritt (NO_2^-), sulfat (SO_4^{2-}), bromid (Br^-), nitrat (NO_3^-) og fosfat (PO_4^{3-}) i prøvene fra Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen ble utført ved hjelp av ionekromatografi (IC) (ICS-5000+, Dionex). Ionene ble kvantifisert ved å benytte en firepunkts standardkurve. To av de overnevnte sertifiserte referansematerialene (PERADE-09 og AES-07)

ble analysert samtidig med prøvene. ALS utførte analyser av F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- og PO_4^{3-} i prøvene fra Avgrunnsdalen.

Analyser av totalt organisk karbon (TOC), analyse av alkalitet som $HCO_3^-/CaCO_3$ ved pH 4,5, og analyse av metaller i SorbiCell ble utført ved Eurofins Environmental Testing Norway. Metaller i vannet i beholderen for SorbiCell ble analysert ved FFI som beskrevet for vannprøver.

DGT'ene ble ved ankomst hos FFI lagret kjølig (4 °C) fram til analyse. Preparering av DGT'ene ble utført som beskrevet i www.dgtresearch.com/guides-to-using-dgt/: Resingelen ble tilsatt 2 ml HNO_3 (1 M) i en prøvebeholder. Beholderne ble påsatt lokk og latt stå i >24 timer. Prøvene ble fortynnet fem ganger og analysert for metaller som beskrevet for vannprøver. Diffusjonskoeffisientene benyttet i utregningene av metallkonsentrasjonene i vannet ble hentet fra www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients/.

Ledningsevne og pH ble målt i felt med et bærbart feltinstrument (HACH HQ 40d Multi, probe CDC401 og PH281). pH-meteret ble kalibrert i felt ved hjelp av to bufferløsninger (pH 4 og 7).

2.4 Beregningsmodeller

“Biotic ligand models” (BLM) kan predikere opptak av metaller i organismer og toksisitet av metaller i vann ved å estimere hvor mye metall som vil binde seg til en biotisk ligand (Paquin et al., 2002). En biotisk ligand er der metallet binder seg i en organisme, som for eksempel gjellene til en fisk (Di Toro et al., 2001). Beregningsmodellene tar hensyn til interaksjoner mellom metaller og organiske og uorganiske forbindelser i vannet som vil påvirke spesieringen og biotilgjengeligheten av metallene (Peijnenburg and Jager, 2003).

Noen beregningsmodeller krever kun kjennskap til noen få vannkvalitetsparametere, mens andre krever mer omfattende informasjon om vannet. En del modeller er fritt tilgjengelige, mens andre krever kjøp av lisens. I denne studien ble et utvalg fritt tilgjengelige beregningsmodeller benyttet til å vurdere biotilgjengeligheten av Cu, Zn og Pb i avrenningsvannene. Under følger en oversikt over modellene som er benyttet (se også Tabell 2.3, Tabell 2.4 og Tabell 2.5).

2.4.1 PNEC-pro

PNEC-pro V6 (www.pnec-pro.com, Deltares) beregner stedsspesifikk «predicted no effect concentration» (PNEC) for nikkel (Ni), Cu, Zn og Pb i et vann basert på BLM. PNEC tilsvarer konsentrasjonen av metallet som er predikert til ikke å gi noen skadelig effekt på organismer i vannet (Miljødirektoratet, 2014). PNEC-pro krever at konsentrasjonen av DOC i vannet legges inn. I tillegg kan verdier for pH og konsentrasjon av Ca, Mg og Na legges inn for å øke påliteligheten til resultatene. Modellen er validert for pH 5,5-8,8 for Cu og Zn, og pH 6,3-8,0 for Pb, men konsentrasjonen DOC og Ca kan påvirke nøyaktigheten av valideringsområdene. For Pb er modellen validert for konsentrasjon av Ca fra 4,8 til 84 mg/L. Det er ikke oppgitt valideringsområde for Ca for Cu og Zn.

2.4.2 Bio-met Bioavailability Tool

Bio-met bioavailability tool version 4.0 (www.bio-met.net) beregner stedsspesifikk “hazardous concentration for 5 % of the species” (HC5) for metallene Ni, Cu, Zn og Pb basert på BLM. HC5 tilsvarer konsentrasjonen av metallet som er skadelig (50 % effekt) for 5 % av unike arter (Miljødirektoratet, 2014). Hvis konsentrasjoner av metallene i vannet legges inn i Bio-met, vil modellen i tillegg oppgi biotilgjengelig konsentrasjon av metallene. Det er mulig å oppgi bakgrunnskonsentrasjon for Zn, dersom ingen verdi oppgis settes denne til 1 µg Zn/L. Modellen krever at pH og konsentrasjonene av DOC og Ca legges inn. Brukermanualen for Bio-met version 2.3 oppgir at modellen er validert for pH 6,0-8,5 og konsentrasjon av Ca fra 3,1 til 93 mg/L for Cu, og pH 6,0-8,0 og konsentrasjon av Ca fra 5 til 160 mg/L for Zn (Bio-met, 2013). Dersom pH eller Ca er utenfor valideringsområdet, vil modellen benytte passende verdier innenfor det validerte området. Det finnes foreløpig ingen oppdatert manual for den nyeste versjonen av modellen, og det antas at valideringsområdene for versjon 2.3 også gjelder versjon 4.0. Den tidligere versjonen av modellen gjaldt ikke Pb, og valideringsområdet for Pb er derfor ikke kjent.

2.4.3 Lead EQS Screening Tool

Lead EQS Screening Tool version 1.0 (<http://www.wca-environment.com/models-and-downloads/Pb-EQS-Screening-Tool>) beregner stedsspesifikk PNEC for Pb. Dersom konsentrasjonen av Pb oppgis, vil modellen i tillegg beregne biotilgjengelig konsentrasjon av Pb. Modellen tar kun hensyn til konsentrasjonen av DOC i vannet og dette er eneste parameter som kan legges inn i modellen. Det er oppgitt at modellen er validert for DOC fra 1 til 20 mg/L. Dersom konsentrasjonen av DOC er utenfor dette området, vil modellen benytte øvre eller nedre verdi i beregningene.

Lead EQS Screening Tool tilsvarer den forenklete modellen for å beregne stedsspesifikk PNEC for Pb i ferskvann, som vist i likning (2.2) (European Commission, 2014).

$$PNEC_{stedsspesifikk} = PNEC_{referanse} + (1,2 \times (DOC_{stedsspesifikk} - DOC_{referanse})) \quad (2.2)$$

I likning (2.2) er $PNEC_{referanse}$ miljøkvalitetsstandarden for biotilgjengelig Pb i ferskvann (1,2 µg/L som gitt i Tabell 1.1), og $DOC_{referanse}$ er gjennomsnittlig konsentrasjon av DOC i vannene som $PNEC_{referanse}$ er basert på (1 mg/L). Det er oppgitt at likning (2.2) er validert for $DOC < 17$ mg/L, $Ca > 5$ mg/L og pH 6,0-8,5 (European Commission, 2011a). Dette er ikke spesifisert i Lead EQS Screening Tool hvilke konsentrasjoner av Ca og pH den er validert for, men det er nærliggende å anta at den har samme valideringsområde som likningen.

2.4.4 Lead BLM Tool

Lead BLM Tool (Lead SSD Normalization Tool) version 1.0.0 (<https://www.ila-lead.org/responsibility/lead-blm-tool>) estimerer HC5 for Pb ved å kombinere informasjon om spesiering av metallet og “species sensitivity distribution” (SSD). En SSD er en statistisk fordeling som viser sammenhengen mellom konsentrasjonen av metallet og andelen arter som

påvirkes (Miljødirektoratet, 2014). Lead BLM Tool benytter to databaser; en «raw effects database» med informasjon om kroniske effekter av Pb, og en «target water database» med informasjon om 7 vann som dekker 10. og 90. prosentil av nivåene for DOC, pH og hardhet i europeiske vann. Det er mulig å endre og fjerne eksisterende data, og legge til egne data, både i «raw effects data» og «target water data». I denne studien ble det kun lagt inn informasjon i «target water data». Lead BLM Tool krever at det legges inn verdier for pH, temperatur, og konsentrasjoner av DOC, Ca, Mg, Na, K, SO_4^{2-} , Cl^- og CO_3^{2-} eller løst uorganisk karbon (DIC). Alle konsentrasjonene utenom DOC må oppgis i $\mu\text{mol/L}$. Modellen normaliserer dataene i «raw effects data» med de i «target water data» og konstruerer SSD og HC5 for hvert vann. Modellen er validert for pH 6,3-8,2, 6,0-8,0 og 6,1-8,5 og konsentrasjon av Ca fra 0,09-2,1, 0,12-3,0 og 0,09-5,1 mM for henholdsvis fisk (flere arter), alge (flere arter) og vannloppe (*C. dubia*).

2.4.5 Windward BLM

BLM Freshwater & Marine version 3.16.2.41, Windward Environmental LCC, (<http://www.windwardenv.com/biotic-ligand-model/>), heretter kalt Windward BLM, estimerer toksisitet og spesiering av metaller i vann. Modellen inneholder metall- og organismespesifikke parameterfiler for Cu, Zn, sølv (Ag), kadmium (Cd) og Pb. For hvert metall og organisme er det mulig å velge toksisitets- eller spesieringsmodus. Toksisitetsmodus estimerer mengden metall som forårsaker akutt eller kronisk toksisitet for et bestemt metall og en bestemt organisme i det aktuelle vannet. «Spesieringsmodus» estimerer spesieringen og akkumulasjon av metallet på en biotisk ligand i det aktuelle vannet. Dersom modellen skal benyttes i spesieringsmodus må metallkonsentrasjonen i vannet legges inn. For Cu er det også mulig å velge «US EPA WQC (water quality criteria) Calculation» som beregner akutt («criterion maximum concentration», CMC) og kronisk («criterion continuous concentration», CCC) grenseverdi for Cu i det aktuelle vannet. For Zn er det mulig å beregne kronisk og akutt HC5 i vannet. I denne studien ble Windward BLM kun benyttet til å beregne WQC (CCC) for Cu.

Windward BLM krever at temperatur, pH, konsentrasjon av DOC og andel humussyre av DOC, og konsentrasjoner av Ca, Mg, Na, K, SO_4^{2-} , Cl^- , alkalitet (som CaCO_3) og sulfid (S) legges inn i modellen. For humussyre anbefales det å benytte 10 % ved manglende karakterisering av vannet, og for S anbefales det å benytte en verdi nær 0 (Windward Environmental LCC, 2017). Modellen har et alternativ der det kun er nødvendig å legge inn temperatur, pH, DOC og hardhet, samt forholdstall mellom ulike ioner, og atmosfæretrykk av karbondioksid (pCO_2). For de to sistnevnte benytter modellen standardverdier for nordamerikanske forhold dersom annet ikke oppgis. Modellen er validert for pH 4,9-9,2, konsentrasjon av Ca fra 0,20 til 120 mg/L, konsentrasjon av DOC fra 0,05 til 29,65 mg/L og temperatur fra 10-25 °C.

2.4.6 Oversikt over beregningsmodellene

Tabell 2.3 Valideringsområder for beregningsmodellene.

Modell	pH	Ca	DOC	Temp.
PNEC-pro	Cu: 5,5-8,8 Zn: 5,5-8,8 Pb: 6,3-8,0	Cu: - Zn: - Pb: 4,8-84 mg/L	-	-
Bio-met	Cu: 6,0-8,5 Zn: 6,0-8,0 Pb: -	Cu: 3,1-93 mg/L Zn: 5-160 mg/L Pb: -	-	-
Lead EQS Screening Tool	-	-	Pb: 1-20 mg/L	-
Lead BLM Tool	Pb: 6,0-8,5*	Pb: 0,09-5,1 mM* (3,6-204 mg/L)	-	-
Windward BLM	4,9-9,2	0,20-120 mg/L	0,05 -29,65 mg/L	10-25 °C

- ikke oppgitt

* avhengig av art

Tabell 2.4 Parametere som kan/må legges inn i beregningsmodellene. Alle konsentrasjoner må være fra filtrerte prøver (< 0,45 µm).

Modell	DOC	pH	Temperatur	Salter	Metaller
PNEC-pro	✓	✓	✗	✓ (Ca, Mg, Na)	✓ (Cu, Pb, Ni, Zn)
Bio-met	✓	✓	✗	✓ (Ca)	✓ (Cu, Pb, Ni, Zn)
Lead EQS Screening Tool	✓	✗	✗	✗	✓ (Pb)
Lead BLM Tool	✓	✓	✓	✓ (Ca, Mg, Na, K, SO ₄ ²⁻ , Cl, CO ₃ (DIC))	✗
Windward BLM	✓ (+ % HA)	✓	✓	✓ (Ca, Mg, Na, K, SO ₄ ²⁻ , Cl, CaCO ₃ , S)	✓ (Ag, Cd, Cu, Pb, Zn)

✓ parameteren kan/må legges inn

✗ parameteren kan ikke legges inn

Tabell 2.5 Resultater som beregningsmodellene gir.

Modell	Biotilgjengelig konsentrasjon	Spesiering	PNEC	HC5	WQC
PNEC-pro	✗	✗	✓	✗	✗
Bio-met	✓	✗	✗	✓	✗
Lead EQS Screening Tool	✓	✗	✓	✗	✗
Lead BLM Tool	✗	✗	✗	✓	✗
Windward BLM	✗	✓	✗	✓ (Zn)	✓ (Cu)

✓ modellen gir resultater for dette

✗ modellen gir ikke resultater for dette

3 Resultater og diskusjon

3.1 Vannkvalitet

Tabell 3.1 viser vannkvalitetsparametere for prøvetakingspunktene i Avgrunnsdalen, Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen. Verdiene for pH, temperatur, alkalitet og ledningsevne er gjennomsnittsverdier for de fire prøvedagene ved hvert sted. Verdier for de enkelte dagene er gitt i Tabell A.1 og A.2 i vedlegg. Verdiene for TOC, DOC og ioner er gjennomsnitt av alle prøvene som ble tatt i løpet av prøveperioden.

Tabell 3.1 Vannkvalitetsparametere (gjennomsnittsverdier ($n=4$ og 12) \pm SD)

Sted	pH	Temperatur (°C)	Alkalitet (mg CaCO ₃ /L)	Ledningsevne (µS/cm)	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
Avgrunnsdalen	5,5 \pm 0,1	1,0 \pm 0,3	-	32,0 \pm 0,5	12,1 \pm 0,9	11,7 \pm 0,9
Hengsvann	6,2 \pm 0,1	2,7 \pm 0,6	4 \pm 3	20 \pm 2	7,3 \pm 0,3	7,0 \pm 0,3
Terningmoen	5,7 \pm 0,3	3,5 \pm 0,7	3,4 \pm 0,6	15 \pm 1	9,0 \pm 0,3	8,8 \pm 0,2
Steinsjøen	6,05 \pm 0,09	7 \pm 2	3 \pm 1	20 \pm 6	7,2 \pm 0,2	7,1 \pm 0,2

Tabell 3.2 Konsentrasjon av ioner (gjennomsnittsverdier ($n=12$ for kationer, $n=4$ for anioner) \pm SD)

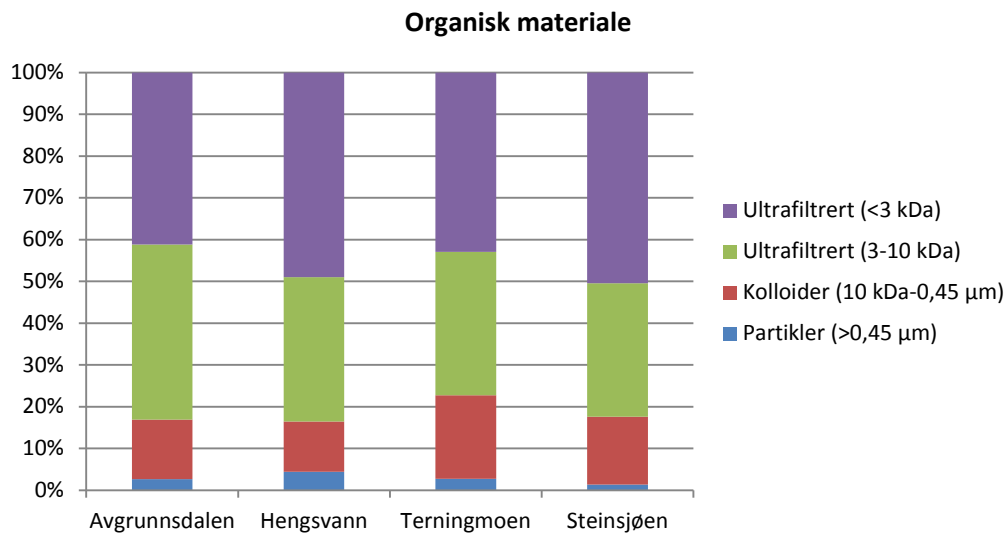
Sted	Konsentrasjon (mg/L)				
	Na	Mg	K	Ca	Fe
Avgrunnsdalen	3,2 \pm 0,2	0,43 \pm 0,03	0,24 \pm 0,01	2,0 \pm 0,1	0,40 \pm 0,02
Hengsvann	0,82 \pm 0,06	0,51 \pm 0,06	0,19 \pm 0,02	1,8 \pm 0,1	0,29 \pm 0,08
Terningmoen	0,81 \pm 0,02	0,26 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01	1,8 \pm 0,2	0,27 \pm 0,05
Steinsjøen	0,91 \pm 0,07	0,26 \pm 0,04	0,155 \pm 0,004	2,0 \pm 0,3	0,34 \pm 0,07

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Avgrunnsdalen	3,86 \pm 0,05	2,58 \pm 0,07	0,17 \pm 0,03
Hengsvann	2,2 \pm 0,5	1,37 \pm 0,07	0,07 \pm 0,05
Terningmoen	0,46 \pm 0,03	1,20 \pm 0,05	0,06 \pm 0,04
Steinsjøen	0,47 \pm 0,04	1,7 \pm 0,1	0,13 \pm 0,07

Alle stedene hadde sure (pH < 7), kalkfattige (Ca 1-4 mg/L) og humøse (TOC 5-15 mg/L) vann (Vannportalen, 2015). Avgrunnsdalen skilte seg fra de øvrige stedene med høyest konsentrasjon av organisk karbon og ioner, spesielt Na, Cl⁻ og SO₄²⁻. Den høyere konsentrasjonen av ioner i vannet i Avgrunnsdalen gjenspeiles i den høyere ledningsevnen som ble målt i dette vannet. Avgrunnsdalen og Terningmoen hadde høyest konsentrasjonen av organisk materiale av de undersøkte stedene. Disse stedene hadde også lavest pH. Organisk materiale består i stor grad av negativt ladede syrer, og det er derfor ventet at høy konsentrasjon av organisk materiale i vannet

gir lavere pH (Thurman, 2012). Forskjellene i vannkvaliteten ved de ulike stedene har sannsynligvis sammenheng med ulike typer jordsmonn i områdene.

Størrelsesfordelingen av organisk materiale ved de ulike stedene er vist i Figur 3.1.



Figur 3.1 Prosentvis fordeling av organisk materiale i ulike størrelsesfraksjoner.

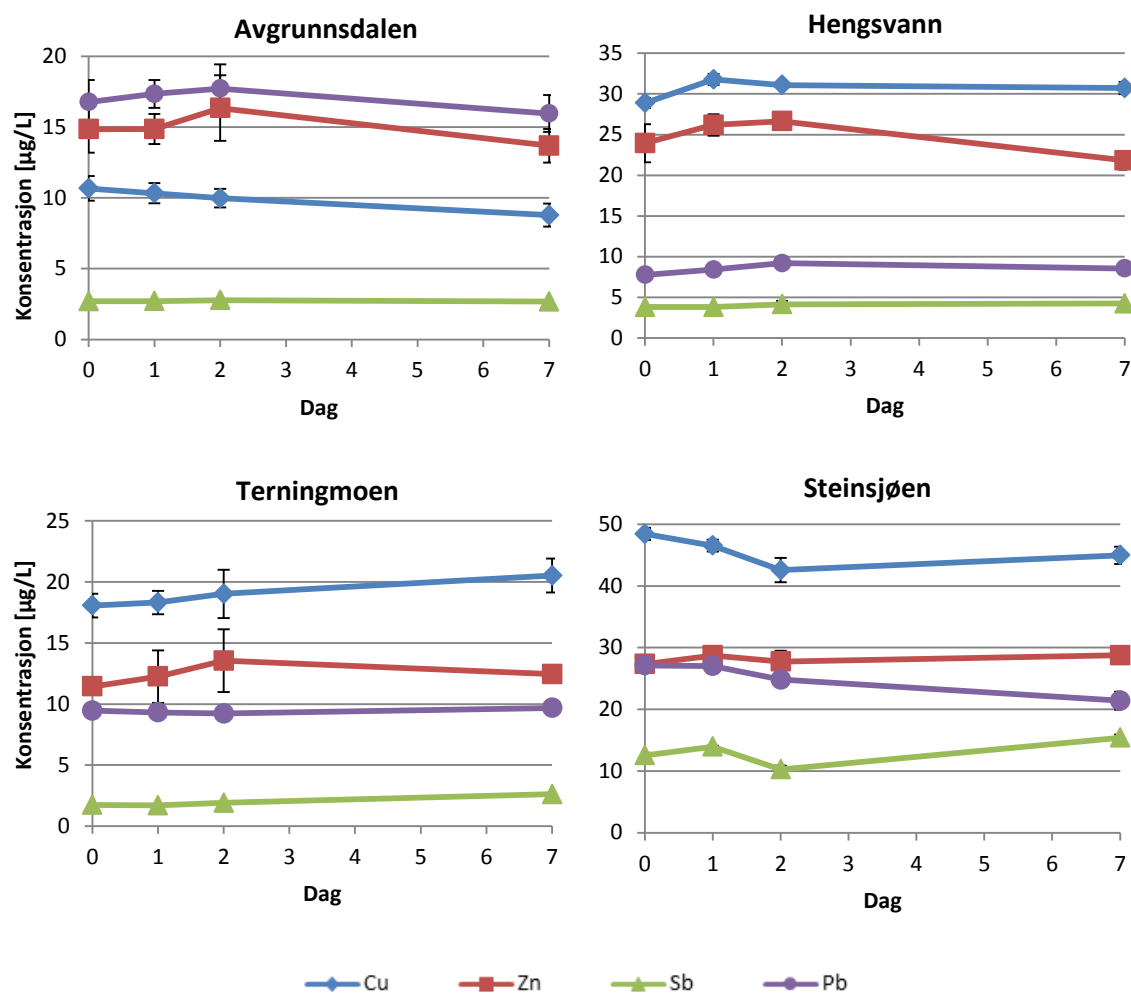
En liten andel (1-4 %) av det organiske materialet i vannene forelå som partikler. Mellom 12 og 20 % forelå som kolloider og 77-84 % forelå som forbindelser <10 kDa. Forbindelsene <10 kDa var fordelt mellom 3-10 kDa (32-42 %) og <3 kDa (41-50 %). Avgrunnsdalen hadde høyest andel organisk materiale mellom 3 og 10 kDa, og Terningmoen hadde høyest andel organisk materiale i kolloidal form. Avgrunnsdalen og Terningmoen hadde begge en mindre andel organisk materiale <3 kDa enn Hengsvann og Steinsjøen. Avgrunnsdalen og Terningmoen hadde også lavere pH enn Hengsvann og Steinsjøen. Dette tyder på at størrelsesfordelingen av organisk materiale hadde sammenheng med pH i vannene, og at lavere pH medførte at det organiske materialet forelå som større komplekser enn i vannene med høyere pH.

Sammenliknet med en tidligere studie av avrenningsvann fra Avgrunnsdalen og Hengsvann (Heier et al., 2004), hadde vannene en større andel organisk materiale <10 kDa i denne studien. Vann med lav konsentrasjon av ioner og lav ledningsevne har typisk større forbindelser av organisk materiale enn vann med høyere konsentrasjon av ioner og høyere ledningsevne (Xu et al., 2018, Amon and Benner, 1996). Forskjellene i størrelsesfordelingen av organisk materiale mellom ulike steder og ulike tidspunkter kan ha sammenheng med faktorer som påvirker konsentrasjonen av ioner i vannene, som for eksempel snøsmelting.

Ladningsfraksjonering av organisk materiale ble kun utført ved Avgrunnsdalen. Resultatene viste at omtrent 80 og 20 % forelå som henholdsvis nøytrale og anioniske forbindelser.

3.2 Variasjon gjennom prøveperiodene

Figur 3.2 viser konsentrasjonen av løst (<0,45 µm) Cu, Zn, Sb og Pb i avrenningsvannene på de fire dagene det ble tatt prøver. Dag 0 tilsvarer den første dagen det ble tatt prøver og da passive prøvetakere ble satt ut.



Figur 3.2 Konsentrasjonen av løst (<0,45 µm) Cu, Zn, Sb og Pb gjennom prøveperiodene (gjennomsnittsverdier (n=3) ± SD). Tilsvarende trender ble observert for andre prøvefraksjoner.

Det var generelt liten variasjon (SD <2,6 µg/L) i konsentrasjonen av metallene mellom de fire dagene det ble tatt prøver, og trenden var stort sett lik for de ulike metallene på samme sted. Variasjonen mellom dagene var størst for Steinsjøen, utenom for Zn, der variasjonen var størst for Hengsvann.

Det ble ikke målt nedbør eller vannføring ved noen av stedene under prøveperiodene. Nedbørsinformasjon fra nærmeste offisielle målestasjoner til stedene ble benyttet for å vurdere variasjonen i metallkonsentrasjonene gjennom prøveperiodene. Nedbørsmengdene som ble benyttet tilsvarer akkumulerte verdier målt kl. 07 for de siste 24 timer. For Avgrunnsdalen ble data fra Svelvik målestasjon (26950), 6,5 km fra Avgrunnsdalen, benyttet. Ved denne målestasjonen ble det kun registrert 0,2 mm nedbør på dag 6 og dag 7. Variasjonen mellom prøvedagene ved Avgrunnsdalen har derfor trolig ikke sammenheng med nedbør. For Hengsvann ble det benyttet data fra Kongsberg brannstasjon målestasjon (28380), 12,2 km fra Hengsvann. Her ble det registrert 0,2 mm nedbør på dag 2 og 31 mm nedbør på dag 3. Den høye nedbørsmengden på dag 3 ser ikke ut til å ha innvirket på konsentrasjonene av Cu, Sb og Pb i prøven som ble tatt på dag 7, men metallkonsentrasjonene kan ha jevnet seg ut fra nedbøren fant sted til siste prøve ble tatt. Nedgangen i konsentrasjonen av Zn fra dag 2 til dag 7 kan ha sammenheng med nedbøren på dag 3. For Terningmoen ble det benyttet data fra Ilseng målestasjon (12180), 18,6 km fra Terningmoen. Ved denne målestasjonen ble det registrert 0,2, 2,6 og 3,6 mm nedbør på henholdsvis dag 0, dag 3 og dag 4. Nedbøren ser ikke ut til å ha påvirket metallkonsentrasjonene som ble målt nevneverdig. Nærmeste målestasjon for Steinsjøen er Minnesund jernbanestasjon målestasjon (11450), 16,2 km fra Steinsjøen. Her ble det registrert 5,7, 2,9, 0,1 og 1,1 mm nedbør på henholdsvis dag 0, dag 1, dag 2 og dag 7. For enkelte av metallene ved Steinsjøen ble det målt en nedgang i konsentrasjonen fra den første prøvedagen til de to påfølgende dagene. Dette kan skyldes økt utvasking av metaller grunnet nedbør i starten av perioden.

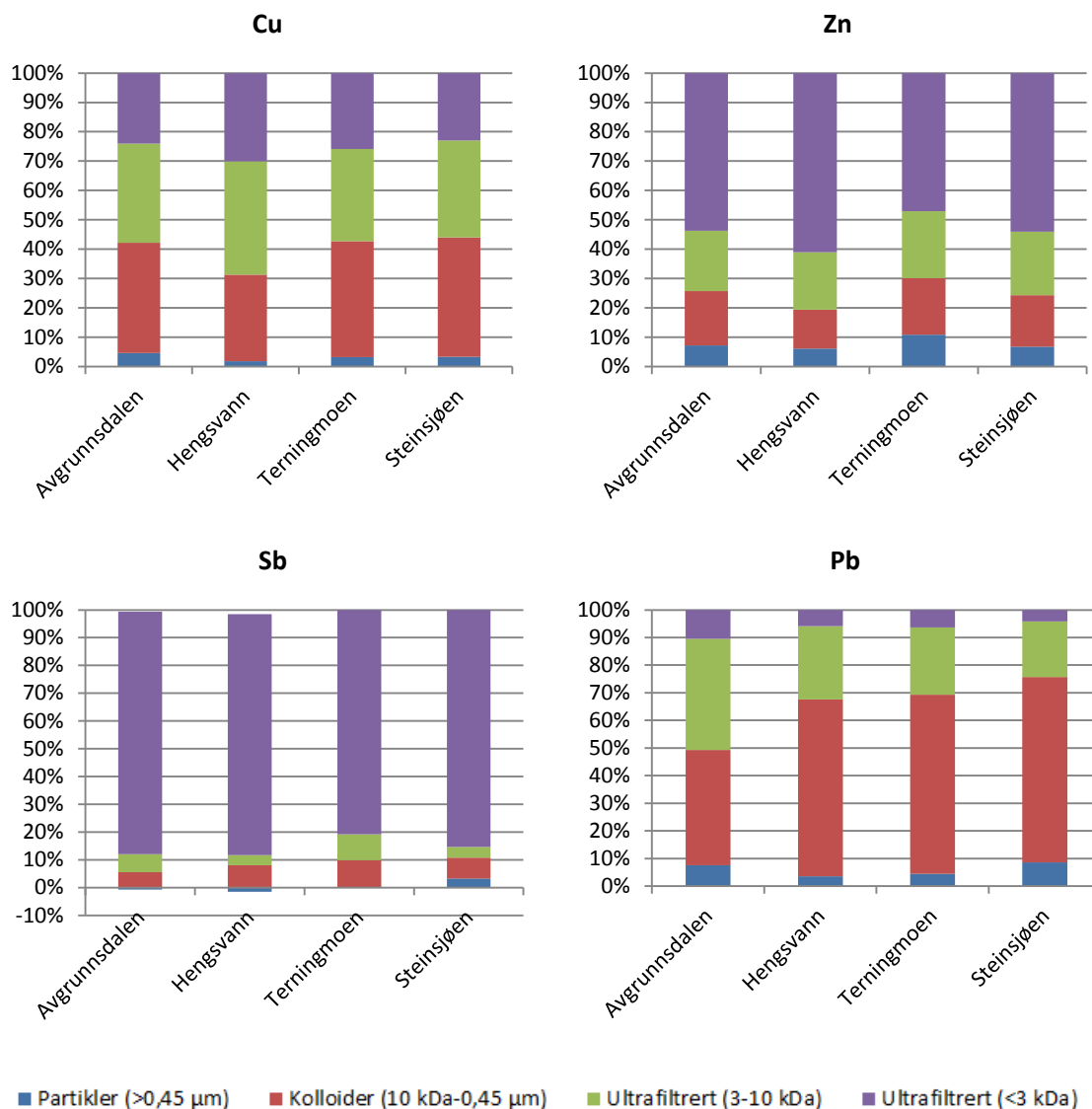
Generelt ser det ikke ut til at konsentrasjonene av metaller i vannene ble nevneverdig påvirket av nedbøren som fant sted i prøveperiodene. Mesteparten av nedbøren som kom, kom på dag 3 og 4, og eventuell påvirkning kan ha blitt utjevnet før det ble tatt prøver på dag 7. Nedbøren som ble målt ved de nærmeste målestasjonene kan også ha vært lokal slik at avrenningsvannene ikke ble påvirket. Prøvene ved Hengsvann, Steinsjøen og Terningmoen ble tatt fra slutten av april til slutten av mai, og eventuell snøsmelting og teleløsning i denne perioden kan gi økt vannføring som kan påvirke konsentrasjonen av metaller i vannene sammenliknet med øvrige sesonger.

Alle stedene, utenom Avgrunnsdalen, hadde høyest konsentrasjon av Cu, etterfulgt av Zn, Pb og Sb. Avgrunnsdalen skilte seg ut med høyest konsentrasjon av Pb, etterfulgt av Zn, Cu og Sb. Feltet i Avgrunnsdalen er av eldre dato enn de øvrige feltene i undersøkelsen. Dette innebærer at dette feltet har fått tilført mer blyholdig, og mindre blyfri ammunisjon, enn de øvrige feltene fordi Forsvaret de senere årene i stor grad har benyttet blyfri ammunisjon. Dette kan forklare hvorfor konsentrasjonen av Pb var høyere enn konsentrasjonen av Cu ved Avgrunnsdalen. Konsentrasjonen av Sb i avrenningsvannene var generelt lav (<5 µg/L), utenom for Steinsjøen der konsentrasjonen av Sb var >10 µg/L. Steinsjøen hadde høyest konsentrasjon av alle de undersøkte metallene.

På bakgrunn av liten variasjon i konsentrasjonen av metaller gjennom prøveperiodene er gjennomsnittsverdier for alle fire dager benyttet videre i rapporten.

3.3 Størrelsesfordeling

Fordelingen av Cu, Zn, Sb og Pb i ulike størrelsesfraksjoner i prøver av avrenningsvannene er vist i Figur 3.3.



Figur 3.3 Prosentvis fordeling av ulike størrelsesfraksjoner av Cu, Zn, Sb og Pb. Avvik fra 100 %/negative verdier skyldes usikkerhet i målingene.

3.3.1 Kobber

Størrelsesfordelingen viser at en liten andel (2-5 %) av Cu forelå som partikler. Metall som foreligger i form av partikler i vann er normalt ikke biotilgjengelig (Fairbrother et al., 2007). Utenom den partikulære fraksjonen, var Cu relativt jevnt fordelt mellom å foreligge som

kolloider (29-41 %), forbindelser 3-10 kDa (31-39 %) og forbindelser <3 kDa (23-30 %). Resultatene tyder på at Cu var bundet til både større organiske forbindelser og mindre uorganiske forbindelser i vannet. Noe av fraksjonen <3 kDa kan tilsvare Cu^{2+} som er den dominerende formen for Cu i surt vann uten organisk materiale (Powell Kipton et al., 2007). De undersøkte vannene var sure, men hadde relativt høy konsentrasjon av organisk materiale.

Størrelsesfordelingen av Cu ved Avgrunnsdalen, Terningmoen og Steinsjøen var relativt like hverandre. Hengsvann skilte seg noe ut ved at en mindre andel av Cu forelå som kolloider, og en større andel forelå som forbindelser <10 kDa. Dette kan ha sammenheng med lavere konsentrasjon av organisk materiale ved Hengsvann. Dette var derimot også tilfelle ved Steinsjøen, som ikke viste den samme trenden. Konsentrasjonen av Cu (og andre metaller) var lavere ved Hengsvann enn Steinsjøen, og dette kan ha påvirket hvordan Cu (og andre metaller) danner komplekser i de to vannene. I tillegg hadde Hengsvann høyere konsentrasjon av Cl^- og høyere alkalitet enn Steinsjøen. Dette kan ha bidratt til at mer Cu forelå som komplekser med Cl^- og CO_3^{2-} , og dermed som mindre komplekser, ved Hengsvann, sammenliknet med Steinsjøen.

På bakgrunn av at Cu^{2+} har høy affinitet for organisk materiale (Powell Kipton et al., 2007), var det forventet at en høyere andel Cu forelå som større komplekser i vannet ved Avgrunnsdalen enn de andre stedene. Som resultatene viser var ikke dette tilfellet. Dette kan komme av at vannet i Avgrunnsdalen også hadde høyere konsentrasjon av enkelte anioniske forbindelser, som Cl^- og SO_4^{2-} , som kan danne komplekser med Cu^{2+} av mindre størrelse enn komplekser med organisk materiale. Lavere pH i vannet ved Avgrunnsdalen kan også ha bidratt til lavere grad av kompleksdannelse i dette vannet. Størrelsesfordelingen av organisk materiale viste at en stor andel organisk materiale forelå som forbindelser <10 kDa og <3 kDa. Komplekser mellom organisk materiale og Cu forelå derfor sannsynligvis også i fraksjonene <10 kDa. Ladningsfraksjoneringen av organisk materiale i Avgrunnsdalen viste at en relativt liten andel (20 %) av det organiske materialet forelå som anioner, og det er først og fremst denne fraksjonen som er ventet å danne komplekser med kationisk metall. Det er derimot ikke kjent om tilsvarende ladningsfordeling av organisk materiale var tilfellet for de andre stedene.

Generelt vil mindre forbindelser av Cu være mer biotilgjengelige enn større forbindelser (Fairbrother et al., 2007). Basert på dette var Cu mest biotilgjengelig ved Hengsvann av de undersøkte stedene. I hvilken grad kompleksbundet Cu vil være biotilgjengelig, vil avhenge av hvor lett Cu^{2+} kan frigjøres fra kompleksene og om kompleksene i seg selv kan tas opp av organismer. Studier av alger har vist at det først og fremst er fettløselige former for kompleksbundet Cu som er giftige, mens vannløselige ligander reduserer giftigheten av Cu (Florence and Stauber, 1986).

3.3.2 Sink

Sammenliknet med Cu, forelå en større andel Zn som forbindelser <3 kDa (47-61 %) og partikler (7-11 %), og en mindre andel som forbindelser 3-10 kDa (21-23 %) og kolloider (13-19 %). Den større andelen Zn som forbindelser <3 kDa kan forklares med at Zn i mindre grad enn Cu danner komplekser med anioniske forbindelser og organisk materiale i vann (Antoniadis

and Golia, 2015, Powell et al., 2013). Dersom det legges til grunn at mindre forbindelser er mer biotilgjengelige enn større forbindelser, indikerer resultatene at en større andel av Zn ved stedene var biotilgjengelig, sammenliknet med Cu.

I likhet med Cu, skilte størrelsesfordelingen av Zn ved Hengsvann seg ut ved at en mindre andel av Zn forelå som kolloider, og en større andel som forbindelser <10 kDa, ved dette stedet. Som forklart for Cu, kan dette komme av høyere konsentrasjon av Cl^- og CO_3^{2-} , og komplekser av mindre størrelse, i vannet ved Hengsvann, selv om det er ventet at Zn danner slike komplekser i mindre grad enn Cu. For Zn, hadde også Steinsjøen en mindre andel Zn som kolloider, og en større andel som forbindelser <10 kDa. Høyere konsentrasjon av Zn som forbindelser <10 kDa ved Hengsvann og Steinsjøen kan ha sammenheng med lavere konsentrasjon av organisk materiale ved disse stedene. Resultatene indikerer at Zn var mest biotilgjengelig ved Hengsvann og Steinsjøen av de undersøkte stedene. Størrelsesfordelingen av Zn varierte noe mer mellom stedene enn den gjorde for Cu. Dette kan tyde på at fordelingen, og biotilgjengeligheten, av Zn var mer påvirket av ytre faktorer enn Cu.

3.3.3 Antimon

En svært liten andel (0-3 %) av Sb forelå som partikler. Den største andelen av Sb forelå som forbindelser <10 kDa (89-95 %), og de fleste av disse forbindelsene var også <3 kDa (81-90 %). Dette indikerer at Sb i liten grad var bundet til organiske og uorganiske forbindelser i vannet. Resultatene samsvarer med at Sb under normale avrenningsforhold primært vil foreligge som $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (Filella et al., 2002). En liten andel (6-8 %) av Sb forelå som kolloider. Dette tyder på at Sb har en viss affinitet for større molekyler. Det er vist at Sb har noe affinitet for organisk materiale, men studier tyder på at kompleksdannelse med organisk materiale i vann ikke er dominerende (Filella et al., 2002). Resultatene i denne studien samsvarer med dette. Det var generelt liten variasjon mellom størrelsesfordelingen av Sb mellom de ulike stedene. Dette kan tyde på at størrelsesfordelingen av Sb i liten grad ble påvirket av forskjellene i vannkvaliteten mellom stedene. Det finnes lite informasjon om biotilgjengelighet og toksisitet av ulike former for Sb, men tidligere studier av avrenningsvann fra skyte- og øvingsfelt, der Sb forelå som lavmolekylærvektforbindelser og på anionisk form, har vist at Sb kan akkumulere på gjeller og i lever hos fisk (Heier et al., 2009).

3.3.4 Bly

En liten andel av Pb forelå som partikler (5-9 %) og forbindelser <3 kDa (4-10 %). Den største andelen av Pb forelå som kolloider (42-67 %) etterfulgt av forbindelser 3-10 kDa (20-40 %). Resultatene indikerer at Pb i stor grad var assosiert med andre forbindelser i vannet. Dette samsvarer med at Pb^{2+} har sterk affinitet for organiske syrer og anioniske forbindelser (Powell et al., 2009). Sammenliknet med Cu og Zn, forelå en mindre andel av Pb som forbindelser <10 kDa. Dette indikerer at Pb var mindre biotilgjengelig enn Cu og Zn ved de undersøkte stedene.

En større andel av Pb forelå som forbindelser <10 kDa, og en mindre andel som kolloider, ved Avgrunnsdalen sammenliknet med de andre stedene. Dette var ikke forventet ut fra at vannet i

Avgrunnsdalen hadde høyere konsentrasjon av organisk materiale. Affiniteten til Pb^{2+} til humusstoffer vil avta med synkende pH (Powell et al., 2009), og lav pH (5,5) i vannet i Avgrunnsdalen kan ha bidratt til mindre grad av kompleksdannelse med organiske forbindelser i dette vannet. Dette burde imidlertid også vært tilfelle ved Terningmoen der vannet også hadde lav pH (5,7), og i tillegg lavere konsentrasjon av organisk materiale. Ved Terningmoen forelå derimot en høyere andel av Pb som kolloider, og mindre andel som forbindelser <10 kDa, enn ved Avgrunnsdalen. Den høyere andelen Pb som forbindelser <10 kDa i Avgrunnsdalen kan ha sammenheng med høyere konsentrasjon av Cl^- og SO_4^{2-} , og komplekser av mindre størrelse, i dette vannet. Det er også sannsynlig at det forelå komplekser mellom Pb og organisk materiale i fraksjonen <10 kDa. Størrelsesfordelingen av organisk materiale viste at Avgrunnsdalen hadde noe mer organisk materiale <10 kDa enn Terningmoen. Det var kun for Pb, og ikke for Cu og Zn, at størrelsesfordelingen ved Avgrunnsdalen skilte seg fra de andre stedene. Dette kan komme av at Pb har større tendens til kompleksdannelse enn Cu og Zn (Fairbrother et al., 2007, Reddy et al., 1995). Avgrunnsdalen var det eneste av de undersøkte stedene som hadde høyere konsentrasjon av Pb enn Cu. Dette kan også ha påvirket hvordan disse metallene dannet komplekser og størrelsesfordelingen av metallene i vannene.

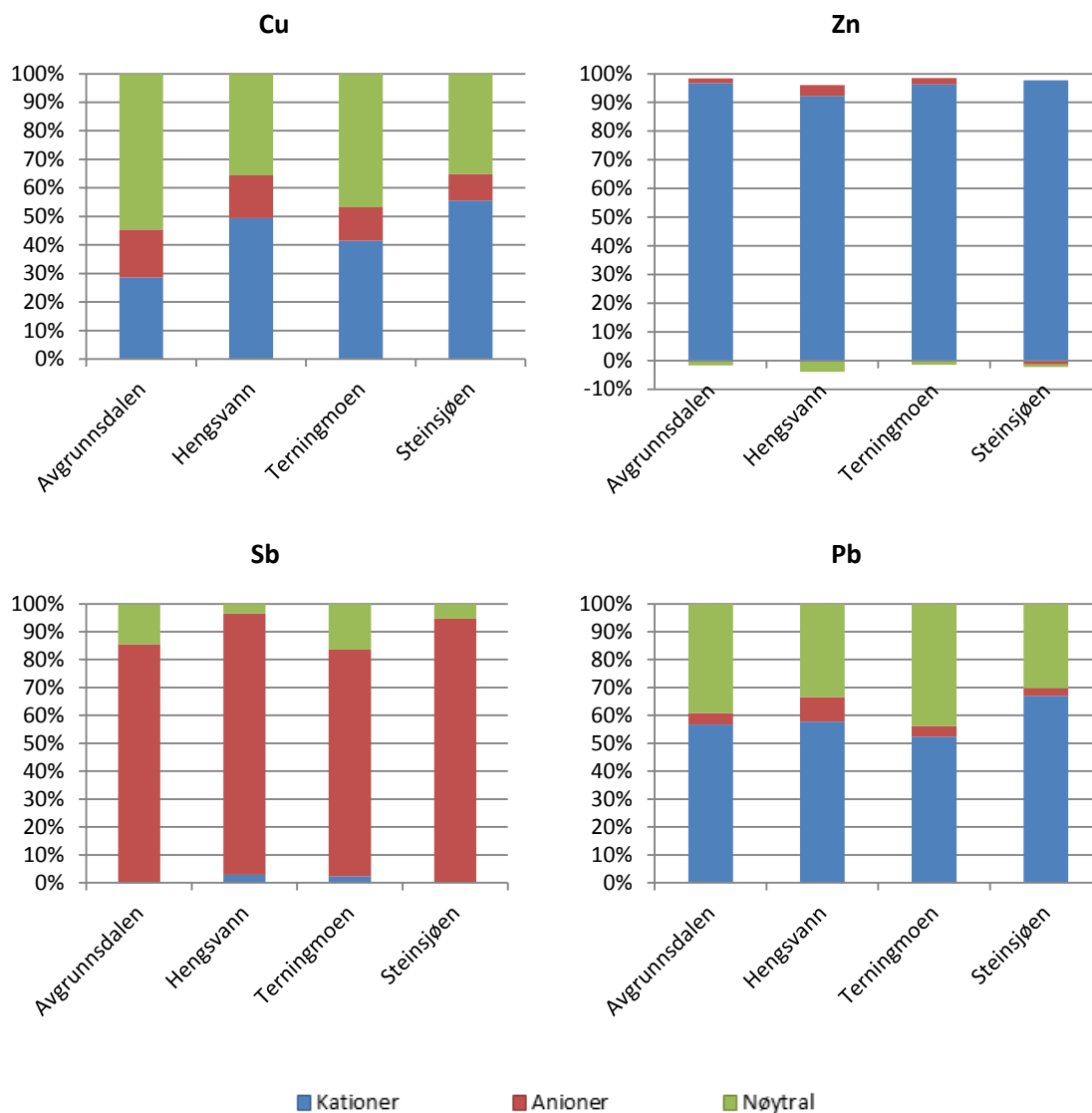
3.3.5 Oppsummering av størrelsesfordelingen av Cu, Zn, Sb og Pb

Størrelsesfordelingen indikerte at Pb i størst grad forelå som kolloider i vannene, etterfulgt Cu, Zn og til slutt Sb. Dette samsvarer med tidligere undersøkelser av størrelsesfordelingen av metallene i avrenningsvann fra SØF (Heier et al., 2004, Mariussen et al., 2017). Resultatene samsvarer også med studier som har vist at Pb i større grad enn Cu foreligger som komplekser med organisk materiale i vann (Reddy et al., 1995). Dersom det legges til grunn at mindre forbindelser er mer biotilgjengelige enn større forbindelser (Fairbrother et al., 2007), kan resultatene fra størrelsesfordelingen tolkes som at Zn var mest biotilgjengelig, etterfulgt av Cu og Pb. Kjemi til Sb skiller seg fra Cu, Zn og Pb ved at Sb hovedsakelig foreligger som anion i vann (Filella et al., 2002), og sammenliknet med Cu, Zn og Pb finnes det lite informasjon om biotilgjengeligheten av ulike former for Sb. Resultatene for Sb kan derfor ikke direkte sammenliknes med de andre metallene. For Cu, Zn og Pb samsvarer resultatene med en studie av metallene i vann, sediment og to fiskearter som indikerte at Cu og Zn var mer biotilgjengelige og i større grad akkumulerte i fiskevev, enn Pb (Vicente-Martorell et al., 2009). Akkumulering av metaller i vev vil være påvirket av både opptak og utskillelse av metallene. I motsetning til Cu og Zn, er ikke Pb et essensielt metall for organismer, og organismer har derfor ikke mekanismer som regulerer opptak og utskillelse av Pb (Amiard et al., 1987). Det har derimot blitt vist at Pb for eksempel kan tas opp gjennom Ca^{2+} -transportør (Rogers and Wood, 2004).

Det var noen variasjoner i størrelsesfordelingen av metallene mellom stedene. Hengsvann hadde størst andel Cu og Zn <10 kDa og minst andel Cu og Zn som kolloider, mens Avgrunnsdalen hadde størst andel Pb <10 kDa og minst andel Pb som kolloider. For Sb var det liten variasjon mellom stedene. Resultatene indikerer at det ikke var de samme faktorene som påvirket størrelsesfordelingen av alle metallene, og at enkelte av metallene ble mer påvirket av ytre faktorer enn andre.

3.4 Ladningsfordeling

Fordelingen av Cu, Zn, Sb og Pb i ulike ladningsfraksjoner i prøver (<0,45 µm) av avrenningsvannene er vist i Figur 3.4.



Figur 3.4 Prosentvis fordeling av ulike ladningsfraksjoner av Cu, Zn, Sb og Pb i filtrerte (<0,45 µm) prøver. Avvik fra 100 %/negative verdier skyldes usikkerhet i målingene.

3.4.1 Kobber

Ladningsfraksjoneringen viser at Cu forelås både som kationer (29-56 %) og nøytrale forbindelser (35-55 %), mens en liten andel (9-17 %) forelås som anioner. Resultatene indikerer

at Cu delvis forelå i nøytrale komplekser i vannene, og at Cu^{2+} ikke ble løst fra kompleksene ved filtrering gjennom kationbytterkolonnen. Denne formen for kompleksbundet Cu vil sannsynligvis ikke være biotilgjengelig.

Avgrunnsdalen og Terningmoen skilte seg ut ved at en høyere andel av Cu forelå som nøytrale forbindelser enn som kationer. Dette var spesielt tydelig for Avgrunnsdalen. Den høyere andelen nøytrale forbindelser ved Avgrunnsdalen og Terningmoen kan komme av at disse stedene hadde høyere konsentrasjon av organisk materiale som kan binde Cu^{2+} . Resultatene indikerer at en mindre andel av Cu ved Avgrunnsdalen og Terningmoen var biotilgjengelig sammenliknet med Hengsvann og Steinsjøen. Tilsvarende kunne ikke ses ut fra størrelsesfordelingen.

3.4.2 Sink

Over 90 % av Zn ved de undersøkte stedene forelå på kationisk form. Dette indikerer at Zn^{2+} i liten grad forelå som komplekser og/eller at Zn var løst bundet til komplekser i vannene. Dette stemmer overens med teorien til Powell et al. (2013). Resultatene indikerer at en stor andel av Zn i vannene var biotilgjengelig. Det var liten variasjon mellom fordelingen av Zn mellom de ulike stedene. Dette tyder på at ladningsfraksjoneringen av Zn i liten grad ble påvirket av konsentrasjonen av organisk materiale, ioner og pH i vannene. Til sammenlikning, viste størrelsesfordelingen av Zn større forskjeller mellom stedene.

3.4.3 Antimon

Antimon skilte seg fra de øvrige metallene ved at det primært forelå som anioniske forbindelser (81-95 %). Dette samsvarer med at Sb normalt foreligger som $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i oksygenrikt vann (Filella et al., 2002). Størrelsesfordelingen viste at 81-90 % av Sb forelå som forbindelser <3 kDa. Denne fraksjonen tilsvarer sannsynligvis den anioniske fraksjonen av Sb.

Avgrunnsdalen og Terningmoen hadde noe høyere andel av nøytrale forbindelser (12-14 %) av Sb enn Hengsvann og Steinsjøen (3-5 %). Dette tilsvarer det som ble observert for Cu. Resultatene tyder på at Sb har en viss affinitet for organisk materiale, og at andelen Sb knyttet til organisk materiale var større i vann med høyere konsentrasjon av organisk materiale. Høyere pH ved Hengsvann og Steinsjøen kan også ha bidratt til at Sb hadde lavere affinitet til organiske forbindelser ved disse stedene, fordi løseligheten av Sb er høyere ved høyere pH (Johnson et al., 2005). Størrelsesfordelingen indikerte også at en viss andel Sb var assosiert med større forbindelser i vannet, men i motsetning til ladningsfordelingen, var det liten forskjell mellom størrelsesfordelingen av Sb mellom de ulike stedene.

3.4.4 Bly

Fordelingen av Pb liknet den for Cu ved at Pb hovedsakelig forelå som kationer (52-67 %) og nøytrale forbindelser (30-44 %), og en liten andel som anioner (3-9 %). En høyere andel av Pb forelå som kationer, og en mindre andel som anioner, sammenliknet med Cu. Resultatene indikerer at Pb var mer biotilgjengelig enn Cu. Dette står i kontrast til størrelsesfordelingen som

indikerte at Pb var mindre biotilgjengelig enn Cu fordi mindre Pb forelå i fraksjonene <10 kDa og <3 kDa sammenliknet med Cu. Det er mulig at Pb var løst bundet til enkelte komplekser, slik at Pb²⁺ ble frigjort ved filtrering gjennom kationbytterkolonnen, eller at kompleksene med Pb i seg selv hadde positiv ladning og ble bundet til kationbytterkolonnen.

Tilsvarende som for Cu og Sb, skilte Avgrunnsdalen og Terningmoen seg ut ved at en høyere andel Pb forelå som nøytrale forbindelser ved disse stedene. Som for Cu og Sb, kan dette forklares med høyere konsentrasjon av organisk materiale og mer kompleksbundet metall ved Avgrunnsdalen og Terningmoen. Trenden for Pb var ikke like tydelig som for Cu. Dette kan tyde på at Pb i mindre grad forelå som komplekser og/eller at Pb var løsere bundet til kompleksene enn Cu. Dette samsvarer derimot ikke med teorien om at Pb i større grad enn Cu foreligger som komplekser i vann.

3.4.5 Oppsummering av ladningsfordelingen av Cu, Zn, Sb og Pb

Ladningsfraksjoneringen viste at størst andel av Zn forelå på kationisk form, etterfulgt av Pb og Cu, mens Sb hovedsakelig forelå som anioner. Dette samsvarer med tidligere undersøkelser av ladningsfordelingen av metallene i avrenningsvann fra SØF (Heier et al., 2004, Mariussen et al., 2017). Resultatene indikerer at Zn var mest biotilgjengelig, etterfulgt av Pb og Cu. For Zn samsvarte dette med resultatene fra størrelsesfordelingen. Størrelsesfordelingen indikerte derimot at Cu var mer biotilgjengelig enn Pb, og for Cu og Pb viste størrelses- og ladningsfraksjoneringen motsatt tendens når det gjaldt hvilke av de to metallene som var mest biotilgjengelig.

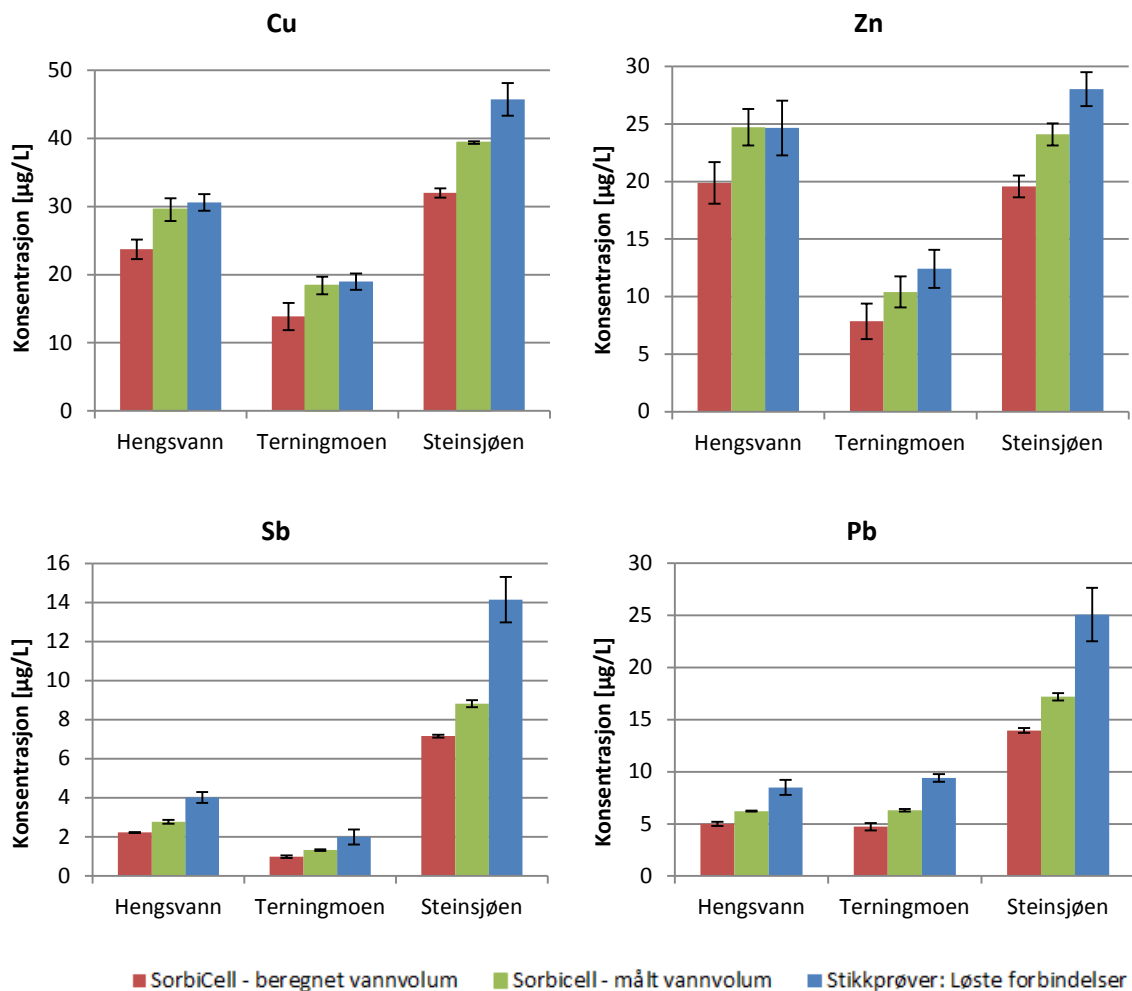
Sammenliknet med størrelsesfordelingene, var det større variasjon i ladningsfraksjoneringen mellom stedene. Variasjonen i ladningsfraksjoneringen mellom stedene var størst for Cu, etterfulgt av Pb, Sb og Zn. Generelt skilte Hengsvann og Steinsjøen seg ut ved å ha høyere andel kationisk Cu og Pb, og høyere andel anionisk Sb.

3.5 Passive prøvetakere

3.5.1 SorbiCell

3.5.1.1 Sammenlikning mellom Sorbicell og stikkprøver

Figur 3.5 viser konsentrasjonen av Cu, Zn, Sb og Pb i prøver av avrenningsvann fra Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen målt med SorbiCell. Figuren viser både konsentrasjonene basert på vannvolumet som ble beregnet ved hjelp av oppløsning av sporstoffet i SorbiCell, og konsentrasjonene basert på vannvolumet som ble samlet opp i beholderen til SorbiCell og målt manuelt. I tillegg er gjennomsnittlig konsentrasjon av løst metall (<0,45 µm) basert på enkeltprøvene (stikkprøver) som ble tatt i løpet av prøveperiodene vist i figuren.



Figur 3.5 Konsentrasjonen av Cu, Zn, Sb og Pb målt med SorbiCell og stikkprøver (<0,45 µm). Gjennomsnittsverdier (n=3 for SorbiCell, n=12 for stikkprøver) ± SD.

Vannvolumet som ble beregnet ved hjelp av oppløsning av sporstoffet i SorbiCell var 18-32 % høyere enn vannvolumet som ble målt manuelt. Dermed var konsentrasjonene av metallene basert på beregnet vannvolum 18-32 % lavere enn konsentrasjonene basert på målt vannvolum. Detaljene rundt beregningene av vannvolumet basert på oppløsning av sporstoffet i SorbiCell er ikke kjent, men det antas at temperaturen og konsentrasjonen av ioner i vannet kan ha innvirket på beregningene. Vannvolumet som samles opp i beholderen til SorbiCell og måles manuelt har relativt få feilkilder og betraktes derfor som mer pålitelig enn vannvolumet som ble beregnet. I den videre diskusjonen er metallkonsentrasjonene basert på målt vannvolum benyttet.

Det var godt samsvar mellom konsentrasjonene av Cu og Zn målt med SorbiCell og i stikkprøver ved Hengsvann og Terningmoen. For Steinsjøen var konsentrasjonene av Cu og Zn målt med SorbiCell lavere enn konsentrasjonene målt i stikkprøvene. For Sb og Pb var

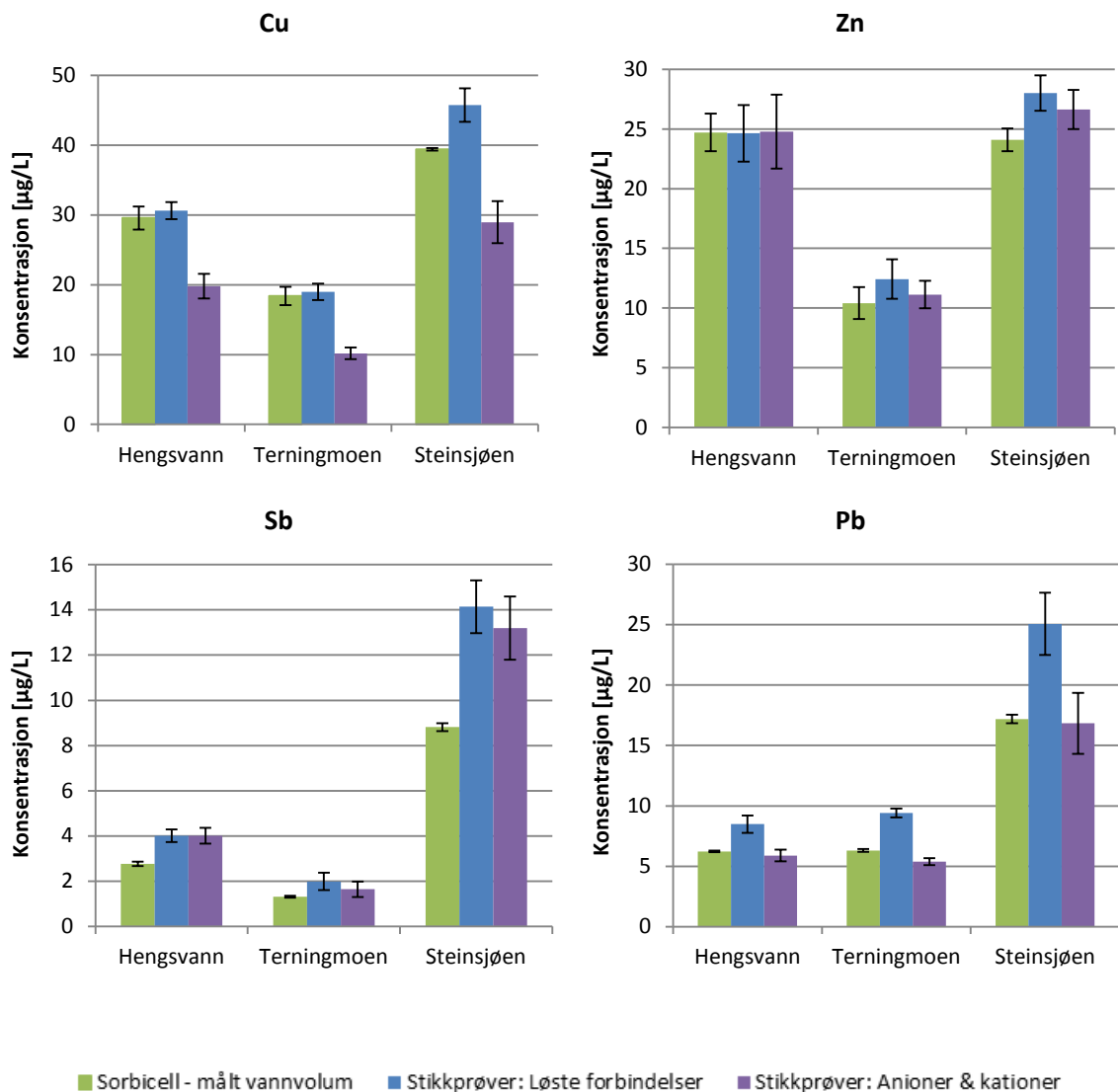
konsentrasjonene målt med SorbiCell lavere enn i stikkprøvene for alle stedene, og spesielt for Steinsjøen som hadde høyest konsentrasjon av metallene. SorbiCell tar opp metaller kontinuerlig i løpet av prøveperioden og skal på den måten gi et mer riktig gjennomsnitt enn stikkprøver. Som vist i Figur 3.2 var det relativt liten variasjon i konsentrasjonen av metallene gjennom prøveperiodene. Nedbør mellom dagene det ble tatt prøver kan likevel ha påvirket metallkonsentrasjonene som ble målt med SorbiCell. Dette samsvarer derimot ikke med at det først og fremst var ved Hengsvann og Terningmoen det ble målt betydelig nedbør i prøveperiodene, og disse stedene viste best samsvar mellom SorbiCell og stikkprøvene. Det at forskjellene mellom SorbiCell og stikkprøvene kun ses for enkelte metaller støtter at forskjellene ikke utelukkende er på grunn av naturlig variasjon gjennom prøveperiodene. Resultatene indikerer at SorbiCell hadde en tendens til å måle for lav konsentrasjon av Sb og Pb, og til dels Cu og Zn, sammenliknet med konsentrasjonene som ble målt i stikkprøvene.

Analyse av vannet som ble samlet opp i beholderen for SorbiCell viste at det inneholdt metaller (se Tabell A.8 i vedlegg). Dette indikerer at noe metall i avrenningsvannene som passerte SorbiCell ikke ble tatt opp. Summen av metallkonsentrasjonene målt med SorbiCell og i det oppsamlede vannet var derimot høyere enn metallkonsentrasjonene målt i stikkprøvene. Dette tyder på vannet i beholderen inneholdt mer metaller enn det som ikke ble tatt opp av SorbiCell. Beholderne ble skylt med ionebyttet vann før bruk, men de kan ha inneholdt metallforurensninger fra tidligere bruk.

SorbiCell har et forfilter med porestørrelse på 60-100 μm , mens stikkprøvene ble filtrert gjennom et filter med porestørrelse på 0,45 μm . Teoretisk skulle konsentrasjonene målt med SorbiCell derfor vært noe høyere enn de målt i stikkprøvene. Som vist i Figur 3.3, forelå en liten andel av metallene som partikler ($>0,45 \mu\text{m}$), og ulik porestørrelse på filterne har derfor sannsynligvis ikke hatt stor betydning på metallkonsentrasjonene som ble målt med de ulike metodene. Dersom inngangen til SorbiCell blokkeres av blader e.l. vil dette gjøre at vann ikke strømmer gjennom modulen og metaller ikke tas opp. Dette vil teoretisk redusere både vannmengden som strømmer gjennom, og mengden metaller som tas opp, men dersom dette skjer i perioder med høy vannføring og høyt innhold av metaller kan det påvirke resultatene. Det ble ikke observert noen blokkering av modulene i løpet av prøveperioden, og det er lite trolig at dette har innvirket på resultatene.

3.5.1.2 Metallkonsentrasjoner målt med SorbiCell

Sammenlikningen mellom metallkonsentrasjonene målt med SorbiCell og stikkprøvene tyder på at SorbiCell ikke tok opp alle former for metallene i vannene. I henhold til produktdatabladet til SorbiCell CAN inneholder modulen i SorbiCell en ionebytteresin designet for å tilbakeholde positive og negative ioner i vann (SorbiSense, 2012a). I Figur 3.6 er konsentrasjonene av Cu, Zn, Sb og Pb målt med SorbiCell (resultater basert på målt vannvolum, tilsvarende resultatene i Figur 3.5) sammenliknet med konsentrasjonen av summen av kationiske og anioniske metallforbindelser ($<0,45 \mu\text{m}$) i vannene (resultater basert på stikkprøver). Konsentrasjonen av løst metall ($<0,45 \mu\text{m}$) i vannene (resultater basert på stikkprøver, tilsvarende resultatene i Figur 3.5) er også inkludert i sammenlikningen.



Figur 3.6 Konsentrasjon av Cu, Zn, Sb og Pb målt med Sorbicell, og konsentrasjonen av løste og ladede forbindelser av Cu, Zn, Sb og Pb målt i stikkprøver (<0,45 µm). Gjennomsnittsverdier (n=3 for SorbiCell, n=12 for stikkprøver (løst), n=4 for anioner og kationer) ± SD.

Konsentrasjonen av Cu målt med SorbiCell var høyere enn summen av konsentrasjonen av anionisk og kationisk Cu. Dette indikerer at SorbiCell tok opp mer enn kun ladede forbindelser av Cu. Dette ble observert for alle stedene. Resultatene tyder på at resinen i SorbiCell også bandt til seg nøytrale forbindelser av Cu. Det er uklart hvorfor SorbiCell ikke tok opp all Cu ved Steinsjøen, men dette kan ha sammenheng med den høye konsentrasjonen av Cu (og andre metaller) ved dette stedet.

For Zn utgjorde de nøytrale forbindelsene en svært liten andel av de løste forbindelsene, og det var liten forskjell mellom konsentrasjonen av løst Zn og summen av anionisk og kationisk Zn. Sammenlikningen i Figur 3.6 indikerer likevel at det var noe bedre samsvar mellom konsentrasjonen av Zn målt med SorbiCell og konsentrasjonen av summen av anionisk og kationisk Zn, enn med konsentrasjonen av løst Zn. Resultatene tyder på at SorbiCell tok opp ladede forbindelser av Zn, men på grunn av den lave andelen nøytral og anionisk Zn, er det vanskelig å fastslå dette.

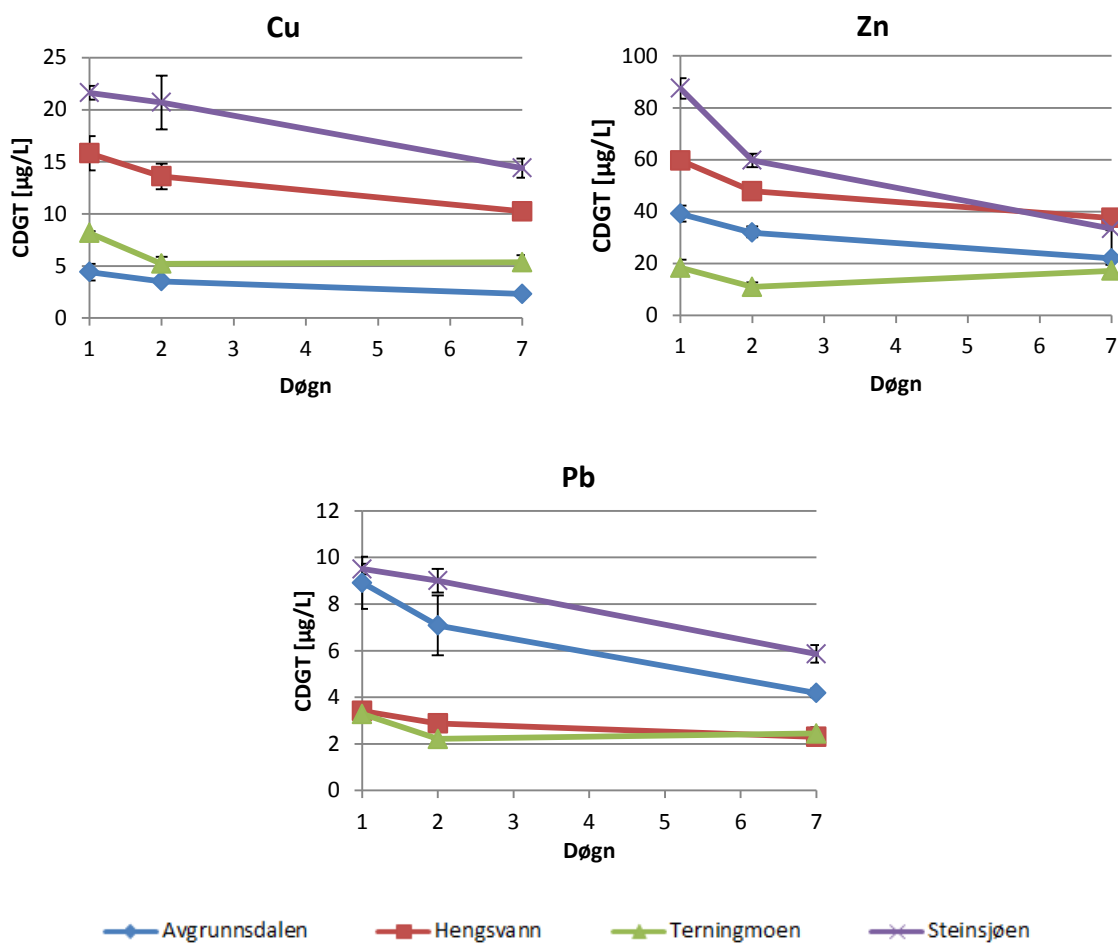
De nøytrale forbindelsene av Sb utgjorde en liten andel av de løste forbindelsene, og Sb forelå tilnærmet ikke på kationisk form. Med unntak av Terningmoen, var konsentrasjonen av Sb målt med SorbiCell lavere enn summen av konsentrasjonen av kationisk og anionisk Sb. Dette tyder på at SorbiCell ikke tok opp all Sb i vannet, selv om det forelå som ladede forbindelser.

Det var godt samsvar mellom konsentrasjonen av Pb målt med SorbiCell og summen av kationisk og anionisk Pb for alle de undersøkte stedene. Dette indikerer at SorbiCell tok opp ladede forbindelser av Pb. Dette står i kontrast til Cu, der resultatene viste at SorbiCell tok opp mer enn kun kationisk og anionisk Cu. En årsak til forskjellen kan være at Cu var svakt bundet til enkelte komplekser i vannet, slik at Cu^{2+} ble løst fra kompleksene og tatt opp av resinen i SorbiCell når vannet passerte, mens dette ikke var tilfelle for Pb. Dette samsvarer med at Cu har lavere tendens til kompleksdannelse enn Pb (Reddy et al., 1995) Det er mulig at resinene i ionebytterkolonnene som ble benyttet til ladningsfraksjoneringen hadde en annen affinitet for Cu^{2+} enn resinen i Sorbicell, og at SorbiCell derfor ikke tok opp de samme forbindelsene av Cu som ionebytterkolonnene.

3.5.2 Diffusive Gradients in Thin Films

3.5.2.1 Utplassingstid

Figur 3.7 viser konsentrasjoner av Cu, Zn og Pb målt med DGT som sto ute i henholdsvis 1, 2 og 7 døgn.

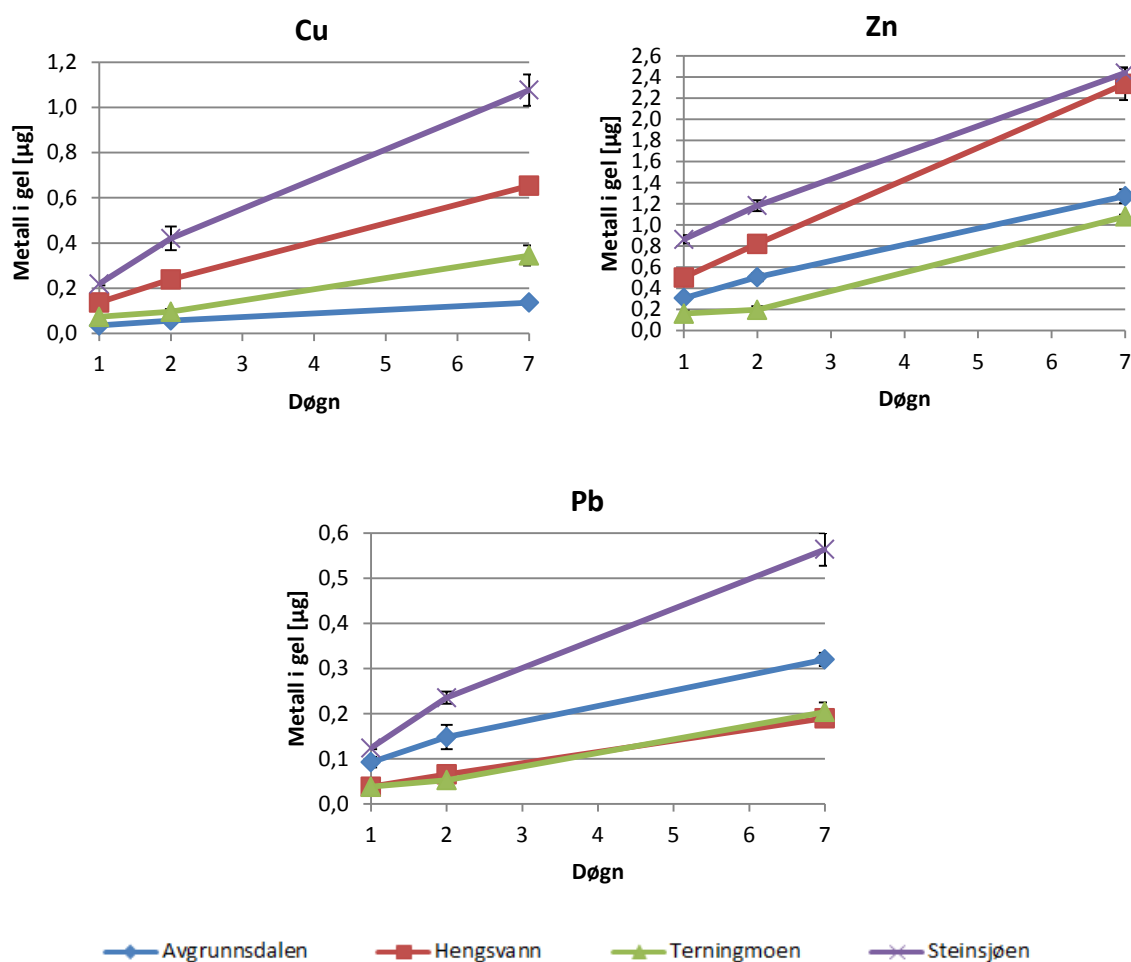


Figur 3.7 Konsentrasjon av Cu, Zn og Pb i vannene målt med DGT (C_{DGT}). Gjennomsnittsverdier ($n=3$, 2 for Terningmoen dag 2 og 7) \pm SD.

De beregnede metallkonsentrasjonene i vannene (C_{DGT}) var høyere for DGT som sto ute ett døgn sammenliknet med DGT som sto ute to døgn og en uke. For Terningmoen var konsentrasjonene målt med DGT som sto ute en uke tilnærmet lik konsentrasjonene målt med DGT som sto ute to døgn. For de øvrige stedene var konsentrasjonene målt med DGT som sto ute en uke lavere enn konsentrasjonene målt med DGT som sto ute to døgn. Differansen mellom konsentrasjonene målt med DGT som sto ute to døgn og en uke var generelt mindre enn

differansen mellom konsentrasjonene målt med DGT som sto ute ett og to døgn, med unntak av ved Steinsjøen. Steinsjøen hadde høyest konsentrasjoner av alle de målte metallene. Generelt var det størst variasjon mellom metallkonsentrasjonene for ulik utplasseringstid for høye metallkonsentrasjoner i vannet (noen unntak).

Resultatene i Figur 3.7 antyder at det ble tatt opp mer metaller i gelen den første tiden DGT sto ute, og at diffusjonen deretter avtok. Figur 3.8 viser mengden metall akkumulert i gelene for DGT som sto ute i henholdsvis 1, 2 og 7 døgn.



Figur 3.8 Mengde metall i gel for DGT som sto ute i ulik tid. Gjennomsnittsverdier ($n=3$, 2 for Terningmoen dag 2 og 7) \pm SD.

Det var en kontinuerlig økning i mengden metaller som ble akkumulert i gelene i løpet av prøveperiodene. Dette tyder på at gelene ikke ble mettet. Dette var som ventet fordi testvarigheten ikke var lengre enn anbefalt (DGT Research, Zhang and Davison, 1995). Grafene indikerer at akkumulasjonen av metaller avtok med tiden DGT sto ute. Dette gjenspeiles i lavere

beregnete metallkonsentrasjoner i vannet (C_{DGT}) for DGT som sto lengst ute, som vist i Figur 3.7.

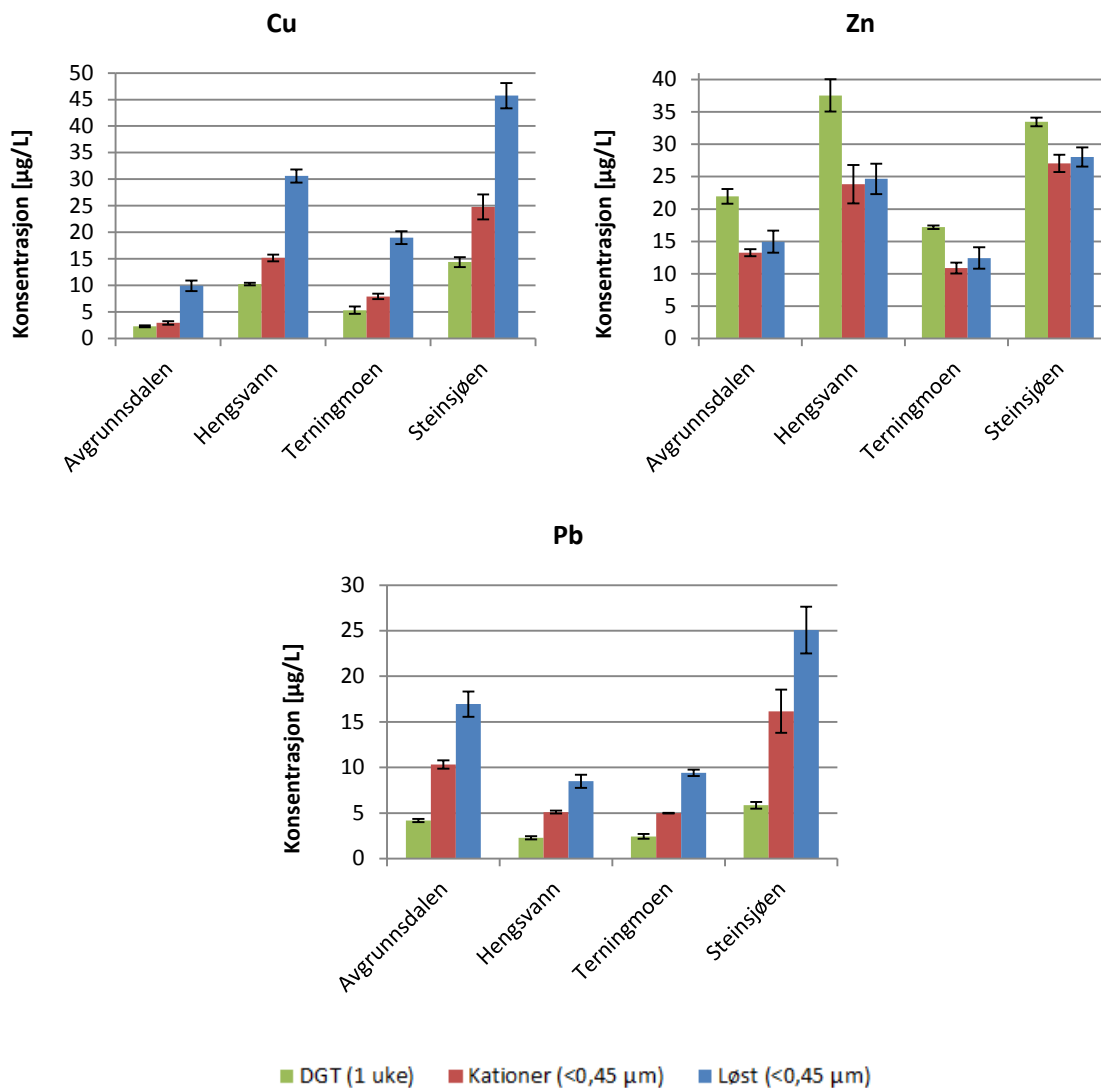
I henhold til informasjonen på DGT Research sin internettside (FAQ), er optimal tid for å måle kationiske metaller i vann mellom tre dager og tre uker. Dersom metallkonsentrasjonene i vannet er lave og det er liten indikasjon på dannelse av biofilm, kan det benyttes lengre testperioder. Prinsipielt er likningen (2.1) som benyttes i utregningen, gyldig for tidsperioder fra noen få timer til flere måneder. Det er oppgitt at kompleksdannelse i vannet kan påvirke tiden det tar for å oppnå stabil (steady state) akkumulering av metallene. Videre er det oppgitt at i vann med «lav» konsentrasjon av organisk materiale eller «veldig høye» metallkonsentrasjoner kan testperioder så korte som ett døgn brukes. Det er derimot ikke definert hva «lav» og «veldig høye» konsentrasjoner av organisk materiale og metaller tilsvarer.

Diffusjonskoeffisientene som ble benyttet til å beregne metallkonsentrasjonene i vannet basert på mengden metall tatt opp i DGT, er justert for temperaturen i vannet, men ikke tiden DGT har stått ute eller andre vannkvalitetsparametere. Det er kjent at diffusjonen gjennom gelen kan variere med vannets kjemi, som ionestyrke, pH og sammensetning (INAP, 2002). Bindingsgelen i DGT har opprinnelig bundet til seg Na-ioner som diffunderer over diffusjonslaget i DGT under bruk. Dersom vannet det måles metaller i har svært lav konsentrasjon av kationer ($<2 \times 10^{-4}$ M), kan dette medføre høyere diffusjon av Na ut av gelen, og høyere opptak av kationer fra vannet, enn det som ville vært tilfelle i hardere vann (Alfaro-De la Torre et al., 2000). Det er mulig at den relativt lave konsentrasjonen av ioner i vannene medførte høy initial diffusjon av metallene i gelene og at lengre utplasseringstider er nødvendig for å oppnå stabil diffusjon. pH i avrenningsvannene var innenfor det anbefalte intervallet for DGT på pH 5 til 9 (INAP, 2002). Resultatene i Figur 3.7 og Figur 3.8 viser at det var ulik tendens for ulike metaller, og ikke samme tendens for alle metaller på samme sted. Dette kan tyde på at det både var metall- og stedsspesifikke egenskaper som påvirket opptaket av metaller i gelene.

I den videre diskusjonen er resultatene for DGT som sto ute en uke benyttet fordi diffusjonen av metallene i DGT så ut til å ha stabilisert seg mest etter en uke, selv om dette ikke var tilfellet for alle metallene og stedene.

3.5.2.2 Metallkonsentrasjon målt med DGT

DGT tar opp labile metaller i løsning som innebærer at den både tar opp frie ioner og ioner løst bundet til komplekser. På bakgrunn av at komplekser har lavere diffusjonsrate enn frie ioner, er det forventet at komplekser ikke blir tatt opp i DGT i like stor grad som frie ioner (Davison, 2016). I Figur 3.9 er konsentrasjonen av Cu, Zn og Pb målt med DGT (resultater for DGT som sto ute en uke) sammenliknet med konsentrasjonen av kationiske og løste metallforbindelser ($<0,45 \mu\text{m}$) i vannene.



Figur 3.9 Konsentrasjon av Cu, Zn og Pb målt med DGT og konsentrasjonen av kationiske og løste forbindelser (<0,45 µm) av Cu, Zn og Pb.

For Cu og Pb utgjorde metallkonsentrasjonene målt med DGT henholdsvis 23-33 % og 23-27 % av løst Cu og Pb i vannet. Det var forventet at metallkonsentrasjonene målt med DGT var lavere enn konsentrasjonene av løst metall i vannet, fordi den løste metallfraksjonen inneholder metaller i komplekser som ikke tas opp av DGT. Avgrunnsdalen hadde lavest andel Cu (23 %) som ble tatt opp av DGT. Dette samsvarer med at dette vannet hadde høyest innhold av organisk materiale og anioner, og sannsynligvis mer kompleksbundet metall. Avgrunnsdalen hadde også lavest andel kationisk Cu av stedene. For Pb, hadde Steinsjøen lavest andel (23 %) som ble tatt opp av DGT, selv om dette stedet hadde lavest konsentrasjon av organisk materiale og høyest andel kationisk Pb av stedene. Høyest andel Cu (33 %) og Pb (27 %) ble tatt opp av DGT ved Hengsvann. Dette samsvarer med at dette stedet, sammen med Steinsjøen, hadde lavest

konsentrasjon av organisk materiale av stedene. Andre studier har også vist at opptaket av Cu og Pb i DGT var høyest i vann med lavest innhold av organisk materiale (Sigg et al., 2006).

Konsentrasjonene av Cu og Pb målt med DGT var lavere enn konsentrasjonene av kationisk Cu og Pb for alle stedene, utenom Cu for Avgrunnsdalen der konsentrasjonene var relativt like. Andelen Cu målt med DGT utgjorde 58-78 % av kationisk Cu, og andelen Pb målt med DGT utgjorde 36-39 % av kationisk Pb. Ladningsfraksjoneringen viste at en høyere andel Pb (52-67 %) forelå som kationer sammenliknet med Cu (29-56 %). Resultatene indikerer at en stor andel kationisk Pb i vannene ikke ble tatt opp av DGT. Dette kan tyde på at kompleksbundet Pb i vannet var mindre løselig enn kompleksbundet Cu og/eller at Pb forelå i større komplekser enn Cu. Dette samsvarer med resultatene fra SorbiCell som indikerte at Pb var sterkere bundet til komplekser enn Cu, og størrelsesfordelingen som viste at en større andel Pb forelå som store komplekser. Resultatene indikerer at Pb var mindre biotilgjengelig i de undersøkte vannene enn Cu. Sammenlikning av konsentrasjonen av Cu og Pb målt med DGT og konsentrasjonene av løst Cu og Pb, indikerer derimot at Cu og Pb var tilnærmet like biotilgjengelige.

Konsentrasjonen av Zn i vannene målt med DGT var høyere enn konsentrasjonen av løst Zn målt i vannene. Dette tyder på at noe har innvirket på opptaket av Zn i DGT og/eller beregning av konsentrasjonen av Zn i vannene. Resultatene i Figur 3.8 viser at mengden Zn i gelene var mer en dobbel så høy som mengdene Cu og Pb, til tross for at konsentrasjonen av Zn i vannene var mindre eller lik konsentrasjonene av Cu og Pb. Dette indikerer at diffusjonen i gelene var høyere for Zn enn for Cu og Pb. Diffusjonskoeffisientene for Cu, Zn og Pb som ble benyttet i beregning av konsentrasjonene er i omtrent samme størrelsesorden, og indikerer ikke at diffusjonen av Zn skiller seg vesentlig fra Cu og Pb. En studie av Meylan et al. (2004) viste at DGT målte henholdsvis 66 ± 17 % og 86 ± 17 % av løst Cu og Zn i vannet. Dette står i kontrast til denne studien der en lavere andel Cu (23-33 %) og høyere andel Zn (111-143 %) ble tatt opp i DGT. Vannene i studien utført av Meylan et al. (2004) hadde generelt lavere konsentrasjon av DOC, høyere pH og høyere alkalitet enn de undersøkte avrenningsvannene. Det er sannsynlig at en eller flere av disse parameterne er årsaken til forskjellene. Det ble observert størst forskjell for Zn målt med DGT for Hengsvann (143 %) og minst forskjell for Steinsjøen (111 %). Disse stedene hadde relativt lik konsentrasjon av DOC og pH, og kun små forskjeller i konsentrasjonen av ioner. Dette gjør det vanskelig å konkludere med hvilke parametere som har innvirket på opptaket av Zn i DGT. Høyere opptak av Zn enn Cu og Pb, kan ha sammenheng med at en høyere andel av Zn forelå på kationisk form og som små forbindelser enn Cu og Pb. Resultatene kan tyde på at diffusjonen av Zn i DGT ble mer påvirket av lav pH og lav ionestyrke i vannene enn det diffusjonen av Cu og Pb ble.

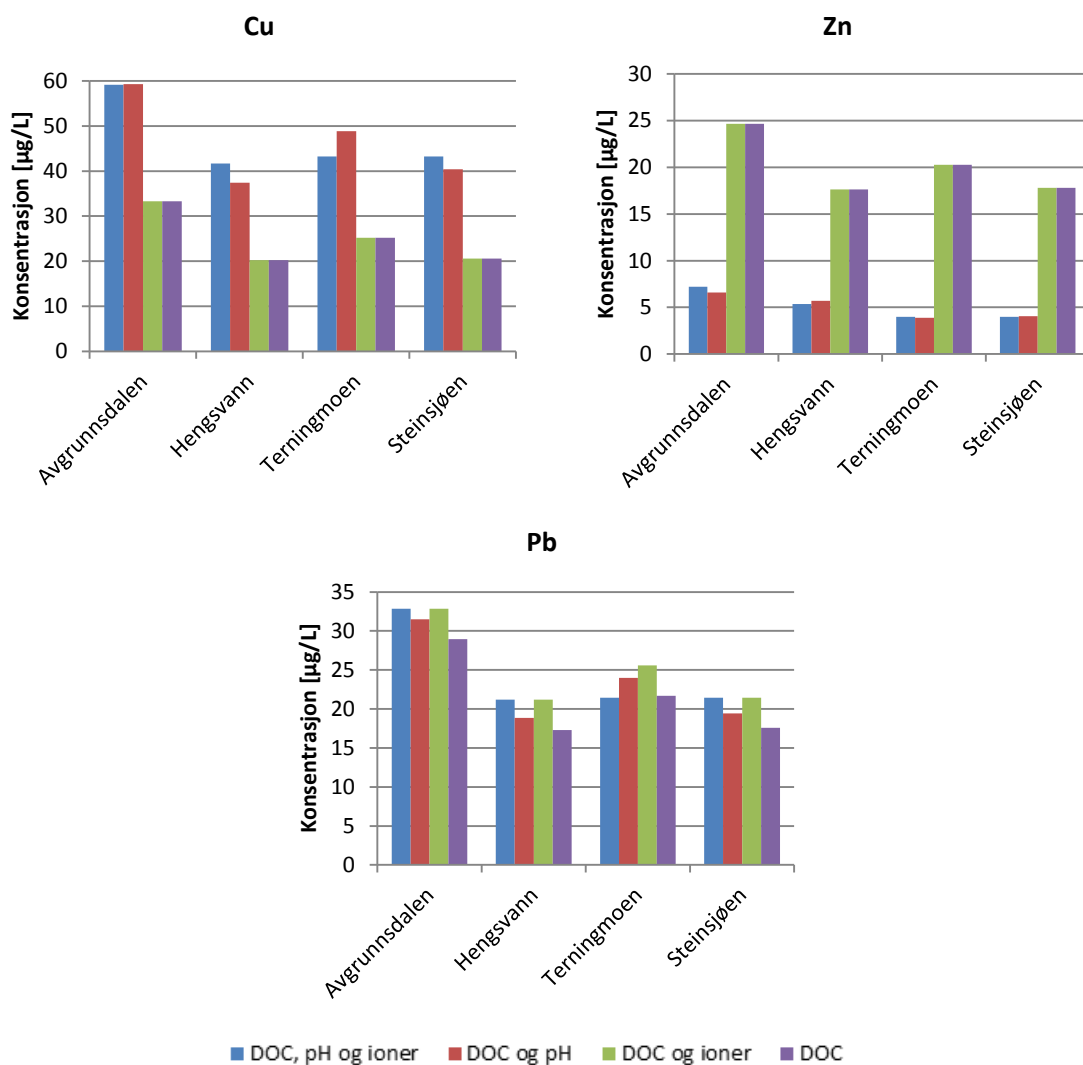
3.6 Beregningsmodeller og stedsspesifikke grenseverdier

Beregningsmodellene PNEC-pro, Bio-met, Windward BLM, Lead EQS Screening Tool og Lead BLM Tool gir resultater i form av stedsspesifikke grenseverdier. De stedsspesifikke grenseverdiene indikerer hva som er maksimal akseptabel konsentrasjon av løst (<0,45 µm) metall i det aktuelle vannet når det tas hensyn til interaksjoner som påvirker biotilgjengeligheten av metallet i vannet. Modellene Bio-met og Lead EQS Screening Tool estimerer i tillegg

konsentrasjonen av biotilgjengelig metall i vannet. Biotilgjengelig konsentrasjon av Cu, Zn og Pb beregnet med Bio-met og Lead EQS Screening Tool er vist og diskutert i sammenlikningen av de ulike målemetodene i avsnitt 3.7. De stedsspesifikke grenseverdiene beregnet av de forskjellige modellene er vist og diskutert i dette avsnittet.

3.6.1 Påvirkning av inputparametere i PNEC-pro

I modellen PNEC-pro er eneste påkrevde inputparameter DOC, mens det er valgfritt å legge inn pH og konsentrasjon av Ca, Na og Mg. I Figur 3.10 er stedsspesifikke PNEC for Cu, Zn og Pb beregnet med PNEC-pro med ulike inputparametere vist. Resultatene viser fire kombinasjoner av inputparametere; DOC, pH og ioner, DOC og pH, DOC og ioner, og kun DOC. Verdiene for DOC, pH og ioner tilsvarer de gitt i Tabell 3.1 og Tabell 3.2.



Figur 3.10 Stedsspesifikke PNEC for Cu, Zn og Pb beregnet med PNEC-pro med ulike inputparametere lagt inn i modellen.

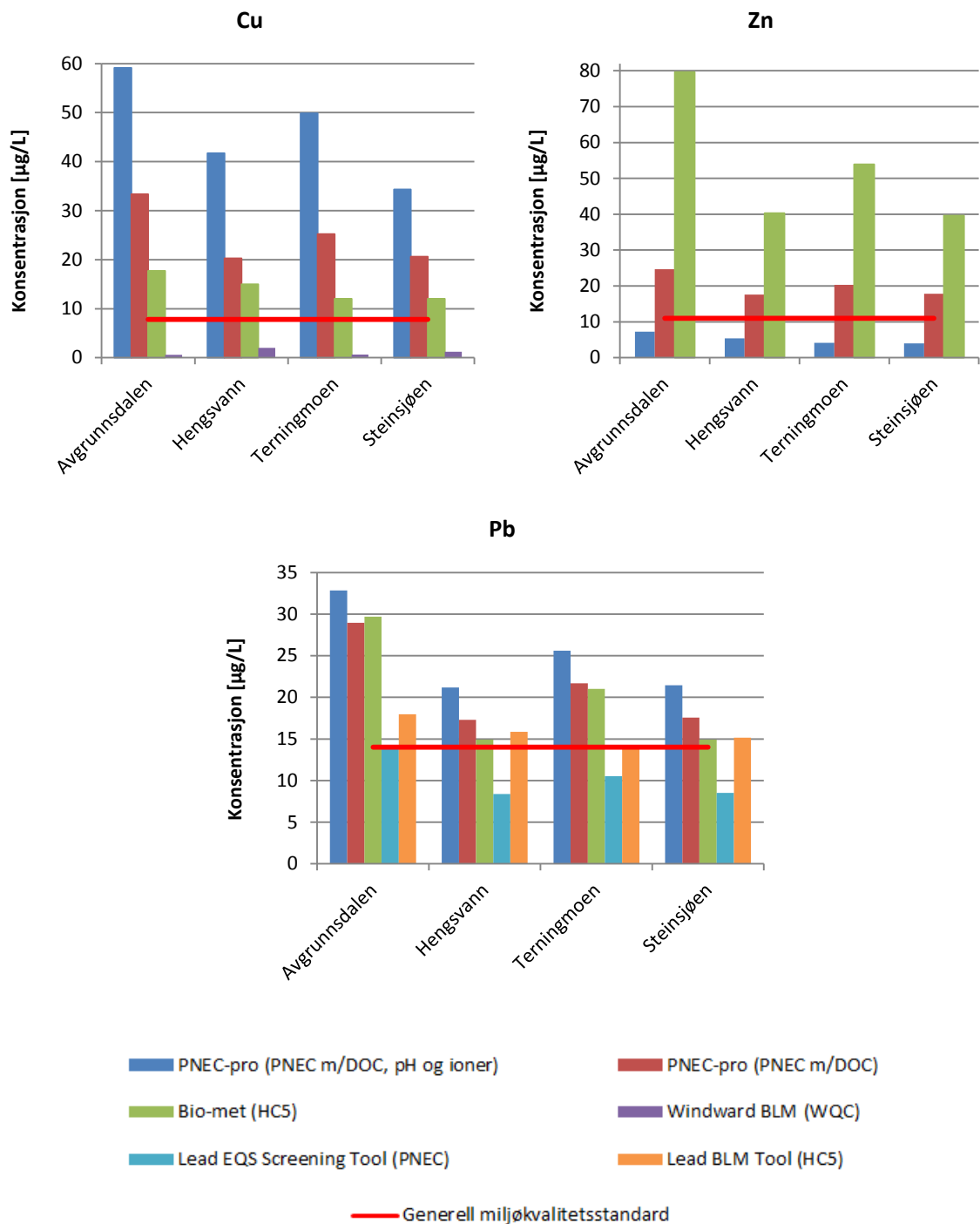
Input av pH hadde stor innvirkning på beregning av de stedsspesifikke grenseverdiene for Cu og Zn. For Cu var grenseverdiene lavere når pH ble lagt inn i modellen, mens de for Zn var høyere når pH ble lagt inn i modellen. Sammenliknet med Cu og Zn, var det mindre forskjell mellom grenseverdiene for Pb når pH ble lagt inn i modellen og ikke. Resultatene indikerer at PNEC-pro vurderte at pH hadde mindre påvirkning på biotilgjengeligheten av Pb enn Cu og Zn ved de undersøkte stedene. For Cu og Zn var det av mindre betydning om konsentrasjonen av ioner i vannene ble lagt inn i modellen, sammenliknet med pH. For Pb hadde pH og ioner omtrent like stor betydning for beregning av de stedsspesifikke grenseverdiene. For Cu og Zn var pH i de undersøkte vannene innenfor valideringsområdet for modellen. For Pb var både pH og konsentrasjonen av Ca lavere enn valideringsområdene. Det er uklart om valideringsområdet for Ca også gjelder for Cu og Zn.

Det er ikke oppgitt hvilken pH og hvilke konsentrasjoner av ioner PNEC-pro legger til grunn dersom verdier for dette ikke legges inn. Modellen er utviklet i Nederland, og det er sannsynlig at den tar utgangspunkt i typiske verdier for europeiske vann dersom stedsspesifikke verdier ikke oppgis. Vannene i Avgrunnsdalen, Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen hadde lavere pH og lavere innhold av Ca enn det som er vanlig i europeiske vann (Hoppe et al., 2015a). Lav pH og lav konsentrasjon av ioner skulle tilsi høyere biotilgjengelighet av metallene og lavere stedsspesifikke grenseverdier. Dette samsvarer med resultatene for Zn, men ikke Cu og Pb.

3.6.2 Sammenlikning av beregningsmodeller

Figur 3.11 viser stedsspesifikke grenseverdier for Cu, Zn og Pb beregnet med ulike beregningsmodeller. Modellene PNEC-pro og Bio-met er benyttet for alle metallene. Windward BLM er i tillegg benyttet for Cu, og Lead EQS Screening Tool og Lead BLM Tool er i tillegg benyttet for Pb. For PNEC-pro er både grenseverdiene beregnet med DOC, pH og ioner, og grenseverdiene beregnet kun med DOC, vist. De generelle miljøkvalitetsstandardene for Cu, Zn og Pb (gitt i Tabell 1.1) som gjelder konsentrasjonen av metallene i filtrerte prøver (<0,45 µm) er indikert med horisontale linjer i figurene. Dersom de stedsspesifikke grenseverdiene er høyere enn de generelle grenseverdiene indikerer dette at modellene vurderer metallene til å være mindre biotilgjengelige ved de undersøkte stedene sammenliknet med referansetilstanden, og omvendt.

Det er verdt å merke at Bio-met angir grenseverdier i form av HC5, PNEC-pro angir grenseverdier i form av PNEC og Windward BLM angir grenseverdier i form av WQC (WQC for kroniske effekter (CCC) er vist i sammenlikningen). HC5 tilsvarer konsentrasjonen av metallet som er skadelig (50 % effekt) for 5 % av unike arter, mens PNEC tilsvarer predikert konsentrasjonen som ikke gir effekt på artene (Miljødirektoratet, 2014). PNEC beregnes ut fra effektkonsentrasjoner eller SSD, og en sikkerhetsfaktor, og normalt vil PNEC være lavere enn HC5 (European Commission, 2011a). Miljøkvalitetsstandarder og PNEC er ikke nødvendigvis direkte sammenliknbare (European Commission, 2011b), men for en BLM bør verdiene gi et greit sammenlikningsgrunnlag.



Figur 3.11 Stedsspesifikke grenseverdier for Cu, Zn og Pb beregnet PNEC-pro, Bio-met, Windward BLM, Lead EQS Screening Tool og Lead BLM Tool. Generelle miljøkvalitetsstandarder for Cu (7,8 µg/L) og Zn (11 µg/L) (årlig gjennomsnitt og maksimal konsentrasjon), og Pb (14 µg/L) (maksimal konsentrasjon) er indikert med horisontale linjer.

3.6.2.1 *Kobber*

Bio-met beregnet lavere stedsspesifikke grenseverdier for Cu enn PNEC-pro for alle stedene. Det var størst forskjell mellom grenseverdiene beregnet med Bio-met og PNEC-pro der pH og konsentrasjonen av ioner ble lagt inn i PNEC-pro, selv om pH og ioner også ble lagt inn i Bio-met. Resultatene indikerer at Bio-met estimerte at Cu var mindre biotilgjengelig ved de undersøkte stedene enn PNEC-pro. Bio-met krever kun at konsentrasjonen av Ca legges inn, men modellen tar hensyn til konsentrasjonen av Mg, Na og alkalitet ved å estimere disse basert på pH og konsentrasjonen av Ca (Rüdel et al., 2015). Estimeringen kan ha påvirket nøyaktigheten til resultatene for Bio-met, spesielt fordi pH og Ca i de undersøkte vannene var utenfor valideringsområdet for Bio-met (utenom pH for Hengsvann og Steinsjøen).

Grenseverdiene for Cu beregnet med Windward BLM var vesentlig lavere enn grenseverdiene beregnet med PNEC-pro og Bio-met. Sammenlikning av modellene HydroQual BLM (i dag Windward BLM) og Bio-met i en studie av Hoppe et al. (2015b) i svenske vann viste også at HydroQual BLM beregnet lavere grenseverdier for Cu enn Bio-met. I studien av Hoppe et al. (2015b) var det spesielt stor forskjell mellom modellene for vann med lav konsentrasjon av Ca og høy konsentrasjon av DOC, slik som var tilfelle for vannene i denne studien.

PNEC-pro beregnet høyest grenseverdier for Avgrunnsdalen og Terningmoen og dette samsvarer med at disse stedene hadde høyest konsentrasjon av DOC. Bio-met beregnet også høyest grenseverdi for Avgrunnsdalen, men nest høyest grenseverdi for Hengsvann som, sammen med Steinsjøen, hadde lavest konsentrasjon av DOC av stedene. Windward BLM beregnet lavest grenseverdi for Avgrunnsdalen, og høyest grenseverdi for Hengsvann. Ulike trender for de ulike modellene indikerer at de vektla ulike parametere når de beregnet de stedsspesifikke grenseverdiene for Cu. Lavere konsentrasjon av Ca tilsier teoretisk høyere biotilgjengelighet av Cu, og lavere konsentrasjon av Ca ved Hengsvann enn Steinsjøen kan være en årsak til at Bio-met beregnet høyere grenseverdi for Hengsvann enn Steinsjøen. Andelen fritt Cu vil teoretisk være høyest ved lav pH. Lavere pH ved Avgrunnsdalen og Terningmoen kan være en årsak til at Windward BLM beregnet lavest grenseverdier for disse stedene. Det er verdt å merke at det for Windward BLM ble benyttet en verdi for alkalitet som liknet verdiene for de øvrige stedene fordi alkalitet ikke ble målt i Avgrunnsdalen. Dette kan ha påvirket nøyaktigheten til resultatene for Avgrunnsdalen. Det er også verdt å merke at alle de undersøkte vannene hadde lavere temperatur enn Windward BLM er validert for.

3.6.2.2 *Sink*

Bio-met beregnet høyere stedsspesifikke grenseverdier for Zn enn PNEC-pro for alle stedene. Dette var motsatt av hva som var tilfellet for Cu. I likhet med Cu, var det størst forskjell mellom grenseverdiene beregnet med Bio-met og PNEC-pro der pH og ioner ble lagt inn i PNEC-pro. Bio-met beregnet høyere stedsspesifikke grenseverdier for Zn enn Cu, mens PNEC-pro beregnet høyere stedsspesifikke grenseverdier for Cu enn Zn. Resultatene indikerer at Bio-met vurderte at Zn var mer biotilgjengelig enn Cu, mens PNEC-pro vurderte at Cu var mer biotilgjengelig enn Zn. Størrelses- og ladningsfraksjoneringen indikerte begge at Zn var mer biotilgjengelig enn Cu i de undersøkte vannene.

Motsatt trend for grenseverdiene for Cu og Zn beregnet med Bio-met og PNEC-pro indikerer at modellene vektla ulike parametere når de estimerte biotilgjengeligheten av metallene. En studie som sammenliknet stedsspesifikke grenseverdier for Cu og Zn beregnet med Bio-met og PNEC-pro i vann med høyere pH (7,5-10,9) og høyere konsentrasjon av Ca (4,1-108 mg/L) viste ikke tilsvarende store forskjeller mellom modellene (Rüdel et al., 2015). Dette kan tyde på at lav pH og lav konsentrasjon av Ca i de undersøkte avrenningsvannene er årsaken til de store forskjellene mellom grenseverdiene beregnet med Bio-met og PNEC-pro i denne studien. Hommen and Rüdel (2012) studerte påvirkningen av pH og konsentrasjon av Ca på stedsspesifikke grenseverdier for Cu og Zn beregnet med Bio-met. Grenseverdiene for Cu og Zn viste motsatt avhengighet av pH i området 6,0 til 8,5. Grenseverdiene viste også ulik grad av påvirkning av Ca, spesielt ved lav konsentrasjon av Ca (<2 mg/L). I studien av Hommen and Rüdel (2012) estimerte Bio-met generelt høyere grenseverdi for Zn enn Cu, spesielt ved pH <6,0 og >8,5 og konsentrasjon av Ca <2 mg/L. Dette samsvarer med at Bio-met beregnet høyere grenseverdi for Zn enn Cu i de undersøkte avrenningsvannene som hadde pH <6,2 og konsentrasjon av Ca <2 mg/L.

3.6.2.3 Bly

Det var mindre forskjell mellom grenseverdiene beregnet med Bio-met og PNEC-pro for Pb, enn det var for Cu og Zn. Grenseverdiene for Pb beregnet med PNEC-pro var generelt høyere enn grenseverdiene beregnet med Bio-met (ett unntak). Grenseverdiene for Cu og Pb beregnet Bio-met og PNEC-pro viste liknende trend for de ulike stedene, men forskjellene mellom grenseverdiene beregnet med de ulike modellene var mindre for Pb. Resultatene tyder på at modellene vurderte at biotilgjengeligheten av Pb ble påvirket av ytre faktorer i mindre grad enn Cu og Zn. Dette samsvarer med resultatene fra størrelses- og ladningsfraksjoneringen som indikerte på at pH hadde større påvirkning på fordelingen av Cu (ladning) og Zn (størrelse) enn Pb. PNEC-pro V6 og Bio-met version 4.0, som er benyttet i denne studien, ble lansert i henholdsvis november 2016 og april 2017. Dette er de første versjonene av modellene som omfatter Pb. Foreløpig finnes det derfor få studier som inkluderer Pb i vurderingen av disse modellene.

Både Bio-met og Lead BLM Tool angir grenseverdier som HC5. For Hengsvann og Steinsjøen samsvarte grenseverdiene for Pb beregnet med Lead BLM Tool godt med grenseverdiene beregnet med Bio-met. For Avgrunnsdalen og Terningmoen var grenseverdiene beregnet med Lead BLM Tool lavere enn grenseverdiene beregnet med Bio-met. Høyere konsentrasjon av DOC ved Avgrunnsdalen og Terningmoen ser ut til å ha hatt mindre betydning for de stedsspesifikke grenseverdiene beregnet med Lead BLM Tool, enn med de andre modellene. Lavere pH ved Avgrunnsdalen og Terningmoen kan være grunnen til at Lead BLM Tool beregnet lavest grenseverdier for disse stedene. Lead BLM Tool tar hensyn til flere parametere enn Bio-met og de andre modellene i studien, og flere parametere kan ha innvirket på resultatene. Det er også verdt å merke at pH og konsentrasjon av Ca ved de undersøkte stedene var utenfor valideringsområdet for Lead BLM Tool.

Lead EQS Screening Tool beregnet lavere grenseverdier enn de andre modellene i studien, men trenden for de ulike stedene var lik som for PNEC-pro og Bio-met. Lead EQS Screening Tool

tar kun hensyn til konsentrasjonen av DOC i vannet. Det var likevel stor forskjell mellom grenseverdiene beregnet med Lead EQS Screening Tool og PNEC-pro der kun DOC ble lagt inn i modellen. International Lead Association, som står bak Lead BLM Tool, har publisert en studie der beregningsmodellene PNEC-pro, Bio-met, Lead EQS Screening Tool og Lead BLM Tool sammenliknes i vann med ulik vannkvalitet. Resultatene viste at Lead EQS Screening Tool ga lavere stedsspesifikke grenseverdier enn de øvrige modellene, mens grenseverdiene beregnet med PNEC-pro, Bio-met og Lead BLM Tool var mer like hverandre (Chowdhury et al., 2017). Dette samsvarer med resultatene i denne studien. Studien av Chowdhury et al. (2017) viste at det hovedsakelig var DOC som hadde innflytelse på beregning av de stedsspesifikke grenseverdiene, men at pH og innhold av Ca også hadde betydning. For steder med lik konsentrasjon av DOC ble det funnet at lav pH og lavt innhold av Ca ga høyere stedsspesifikke grenseverdier. Dette samsvarer med at Lead BLM Tool beregnet høyere grenseverdier for Avgrunnsdalen og Terningmoen, som hadde lavere pH. Resultatene står i kontrast til at det er forventet at Pb er mer biotilgjengelig og toksisk ved lav pH og lav konsentrasjon av Ca (Peijnenburg and Jager, 2003, Grosell et al., 2006).

Det er ikke anbefalt å benytte PNEC-pro, Bio-met eller Lead BLM Tool til å utlede stedsspesifikke grenseverdier for Pb (Chowdhury et al., 2017). Sammenlikning av de ulike modellene indikerer at PNEC-pro, Bio-met eller Lead BLM Tool var mindre konservative enn Lead EQS Screening Tool. Dette er ikke nødvendigvis ensbetydende med at de konservative modellene gir mer riktige resultater, men dette kan ikke fastslås fra denne studien.

3.6.2.4 Sammenlikning av generelle og stedsspesifikke grenseverdier

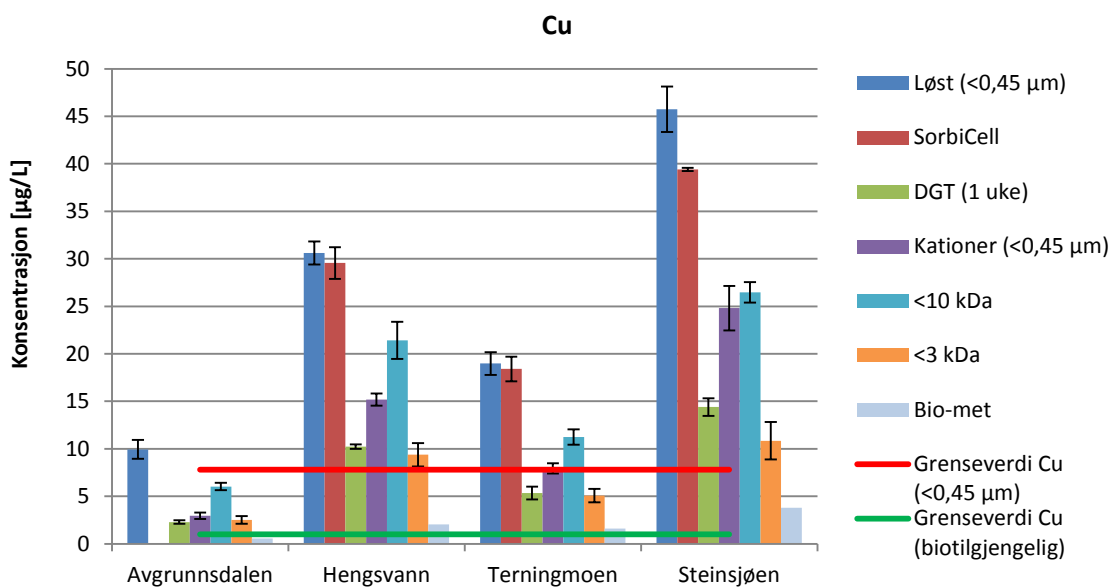
De stedsspesifikke grenseverdiene for Cu, Zn og Pb beregnet med de ulike beregningsmodellene var generelt høyere enn de generelle miljøkvalitetsstandardene fastsatt av myndighetene. Unntakene var WQC for Cu beregnet med Windward BLM, PNEC for Pb beregnet med Lead EQS Screening Tool, og PNEC for Zn beregnet med PNEC-pro der DOC, pH og ioner ble lagt inn i modellen. Høyere stedsspesifikke grenseverdier indikerer at modellene vurderte metallene til å være mindre biotilgjengelige ved de undersøkte stedene sammenliknet med en referansetilstand. Miljøkvalitetsstandardene i EUs vanndirektiv er implementert i Norge gjennom vannforskriften, og er ikke tilpasset norske forhold (Miljødirektoratet, 2014). Vanndirektivet angir ikke miljøkvalitetsstandarder for Cu og Zn, men risikovurderinger utarbeidet i EU har i stor grad blitt lagt til grunn ved utarbeidelse av miljøkvalitetsstandardene for Cu og Zn i Norge (Klif, 2012). Høyere konsentrasjon av DOC i de undersøkte vannene sammenliknet med det som er vanlig i Europa, kan være årsaken til at modellene beregner høyere stedsspesifikke grenseverdier for metallene ved de undersøkte stedene enn de generelle grenseverdiene. Lav pH og lav konsentrasjon av Ca i de undersøkte vannene ser ut til å ha hatt mindre betydning for beregning av de stedsspesifikke grenseverdiene. Konsentrasjonen av Ca og pH ved de undersøkte stedene var i stor grad lavere enn beregningsmodellene er validert for. Dette har sannsynligvis hatt betydning for resultatene.

3.7 Sammenlikning av metoder for å finne biotilgjengelig konsentrasjon av Cu, Zn, Sb og Pb i avrenningsvann fra SØF

I de påfølgende avsnittene er konsentrasjonene av Cu, Zn, Sb og Pb målt med størrelses- og ladningsfraksjonering, SorbiCell og DGT sammenliknet med hverandre. Biotilgjengelig konsentrasjon av Cu, Zn og Pb beregnet med Bio-met og Lead EQS Screening Tool er også inkludert i sammenlikningene. Resultatene er sammenliknet med grenseverdiene som gjelder konsentrasjonen av metallene i filtrerte prøver (<0,45 µm) og grenseverdiene som gjelder biotilgjengelig konsentrasjon av metallene. For Cu og Zn er grenseverdiene for biotilgjengelig konsentrasjon som gjelder i Storbritannia benyttet. De øvrige grenseverdiene er de som gjelder i Norge (gitt i Tabell 1.1). Grenseverdiene er vist for å sammenlikne resultatene fra de ulike målemetodene med de ulike grenseverdiene. Vannprøvene i denne studien ble tatt for å teste ut metoder for å estimere biotilgjengelig konsentrasjonen av metaller, og prøvepunktene ble ikke valgt ut med tanke på å være representative for vannforekomstene. Resultatene er derfor ikke nødvendigvis egnet til å fastslå om vannforekomstene overholder miljøkvalitetsstandardene, jf. vannforskriften vedlegg VIII, del E, pkt. 1 og 2.

3.7.1 Kobber

Konsentrasjonen av Cu målt med de ulike målemetodene og biotilgjengelig konsentrasjon av Cu beregnet med Bio-met er vist i Figur 3.12.



Figur 3.12 Konsentrasjon av Cu basert på ulike målemetoder og biotilgjengelig konsentrasjon av Cu estimert av beregningsmodellen Bio-met. Grenseverdien for maksimal verdi og årlig gjennomsnitt av Cu i filtrert prøve (7,8 µg/L) som gjelder i Norge, og grenseverdien for biotilgjengelig Cu (1 µg/L) som gjelder i Storbritannia er indikert med horisontale linjer.

Konsentrasjonen av Cu målt med SorbiCell var høyere enn konsentrasjonene av Cu målt med de andre måle metodene, utenom løst Cu (<0,45 µm) ved Hengsvann og Terningmoen. SorbiCell virker ikke å være en egnet metode for å måle biotilgjengelig Cu. SorbiCell kan være egnet til å måle gjennomsnittlig konsentrasjon av løst Cu i løpet av en periode, men i denne studien underestimerte SorbiCell konsentrasjonen av Cu i vannet med høyest metallkonsentrasjon.

Konsentrasjonen av Cu <10 kDa utgjorde den største fraksjonen av Cu. Ved Steinsjøen var konsentrasjonen av kationisk Cu tilnærmet like stor som Cu <10 kDa. For de andre stedene, var konsentrasjonen av Cu <10 kDa høyere enn konsentrasjonen av kationisk Cu. Dette indikerer at fraksjonen <10 kDa inneholdt Cu i komplekser som ikke lett dissosierte og ikke ble tatt opp i kationbytterkolonnen. Det ble ikke utført ladningsfraksjoneringen av fraksjonen <10 Da i denne studien, men en tidligere studie har vist at 20-70 % av Cu <10 kDa forelå på kationisk form (Heier et al., 2004). Dette støtter at fraksjonen <10 kDa inneholdt mer enn kationisk Cu. Resultatene kan tyde på at Cu <10 kDa inneholdt mer enn biotilgjengelig Cu. Konsentrasjonen av Cu <3 kDa var lavere enn konsentrasjonen av kationisk Cu for alle stedene. Dette kan tyde på at Cu <3 kDa ikke inneholdt alle former for biotilgjengelig Cu. Konsentrasjonen av kationisk Cu var høyere enn konsentrasjonen av Cu målt med DGT. Som diskutert i avsnitt 3.5.2.2, viser dette at DGT ikke tok opp alt kationisk Cu i vannene. Det var godt samsvar mellom konsentrasjonen Cu målt med DGT og Cu <3 kDa for alle stedene, utenom Steinsjøen. Resultatene indikerer at Cu som ble tatt opp av DGT var avhengig av størrelse, og at Cu >3 kDa i stor grad ikke ble tatt opp av DGT. Dette kan tyde på at Cu >3 kDa ikke var biotilgjengelig, selv om det forelå på kationisk form. Gelen i DGT har en porestørrelse på omtrent 5 nm som hindrer diffusjon av større komplekser i gelen (Zhang and Davison, 1999). Studier har vist at DGT kan ta opp forbindelser med størrelse opp til 5-10 kDa (Davison, 2016). Dette betyr at det ikke nødvendigvis var størrelsesbegrensningen i gelen som forhindret diffusjon av Cu >3 kDa.

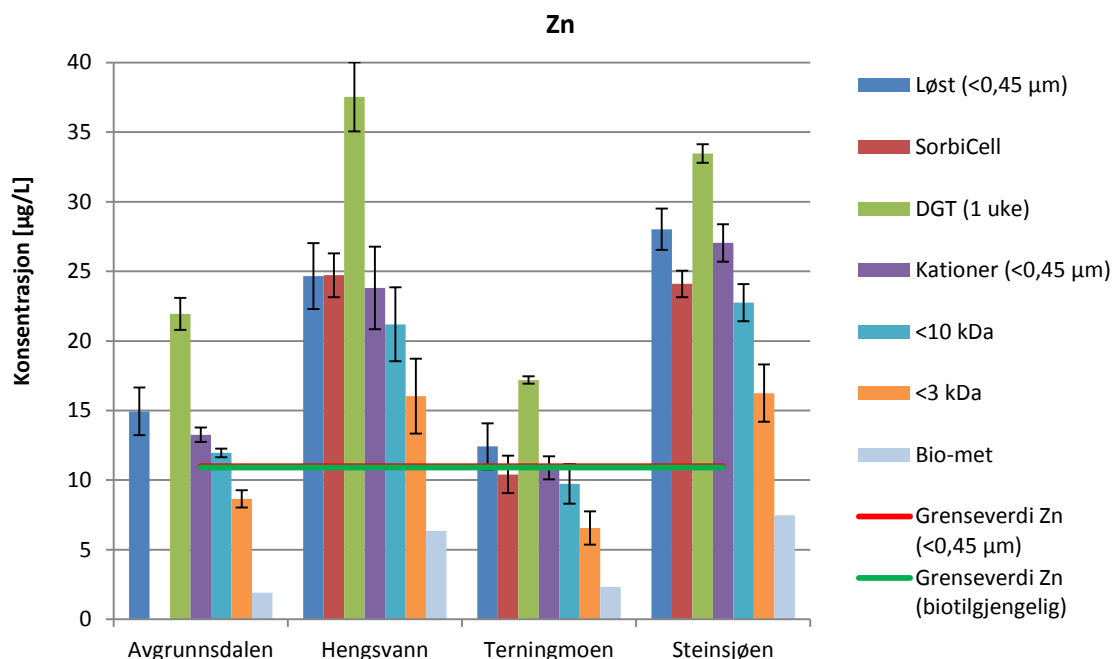
Steinsjøen var det eneste av stedene som ikke hadde samsvar mellom konsentrasjonen av Cu målt med DGT og Cu <3 kDa, og mellom konsentrasjon av Cu målt med SorbiCell og løst Cu. Steinsjøen var også det eneste stedet som ikke hadde vesentlig forskjell mellom Cu <10 kDa og kationisk Cu. Resultatene tyder på at Cu forelå i andre tilstandsformer i vannet ved Steinsjøen, sammenliknet med de andre stedene. Høyere konsentrasjon av Cu og andre metaller ved Steinsjøen kan ha påvirket tilstandsformene til metallene i dette vannet. Det er også verdt å merke at det ikke ble observert stabil diffusjon av metaller i DGT etter 1 uke ved Steinsjøen. Det er mulig beregnet konsentrasjonen av Cu i vannet basert på DGT ville blitt lavere om DGT sto ute lenger, noe som kunne gitt bedre samsvar mellom Cu målt med DGT og Cu <3 kDa.

Det er vanskelig å fastslå hvilken metode som gir best estimat på biotilgjengelig konsentrasjon av Cu basert på målingene som har blitt utført i denne studien. Konsentrasjonen av kationisk Cu, Cu <10 kDa, Cu <3 kDa eller Cu målt med DGT kan tilsvare biotilgjengelig Cu. Avhengig av hvilke måle metoder som legges til grunn, indikerer resultatene at mellom 22 og 69 % av Cu i vannene på de undersøkte stedene var biotilgjengelig. Til sammenlikning, utgjorde biotilgjengelig konsentrasjon av Cu beregnet med Bio-met mellom 5 og 8 % av konsentrasjonen av Cu i vannene. Dette kan tyde på at Bio-met underestimerte biotilgjengelig konsentrasjon av Cu i vannene.

Alle stedene hadde høyere konsentrasjon av løst Cu enn grenseverdien for Cu i filtrert prøve. Konsentrasjonen av kationisk Cu, Cu <10 kDa, Cu <3 kDa og Cu målt med DGT var også høyere enn grenseverdien for biotilgjengelig Cu for alle stedene. For disse undersøkte tilfellene, gir derfor sammenlikning av løst konsentrasjon med generell grenseverdi samme resultatet som sammenlikning av estimatene på biotilgjengelig konsentrasjon med biotilgjengelig grenseverdi. Kun biotilgjengelig konsentrasjon av Cu beregnet med Bio-met for Avgrunnsdalen var lavere enn grenseverdien for biotilgjengelig Cu.

3.7.2 Sink

Konsentrasjonen av Zn målt med de ulike målemetodene og biotilgjengelig konsentrasjon av Zn beregnet med Bio-met er vist i Figur 3.13.



Figur 3.13 Konsentrasjon av Zn basert på ulike målemetoder og biotilgjengelig konsentrasjon av Zn estimert av beregningsmodellen Bio-met. Grenseverdien for maksimal verdi og årlig gjennomsnitt av Zn i filtrert prøve (11 µg/L) som gjelder i Norge, og grenseverdien for biotilgjengelig Zn (10,9 µg/L) som gjelder i Storbritannia er indikert med horisontale linjer.

For Zn var det relativt små forskjeller mellom konsentrasjonen av løst Zn (<0,45 µm), Zn målt med SorbiCell, kationisk Zn og Zn <10 kDa. Det var størst forskjell mellom fraksjonene for Steinsjøen. Konsentrasjonen av kationisk Zn var generelt noe høyere enn konsentrasjonen av Zn <10 kDa. Dette kan tyde på at noe Zn >10 kDa var løst bundet til komplekser og biotilgjengelig. Konsentrasjonen av Zn <3 kDa var lavere enn kationisk Zn. Som for Cu, kan dette indikere at

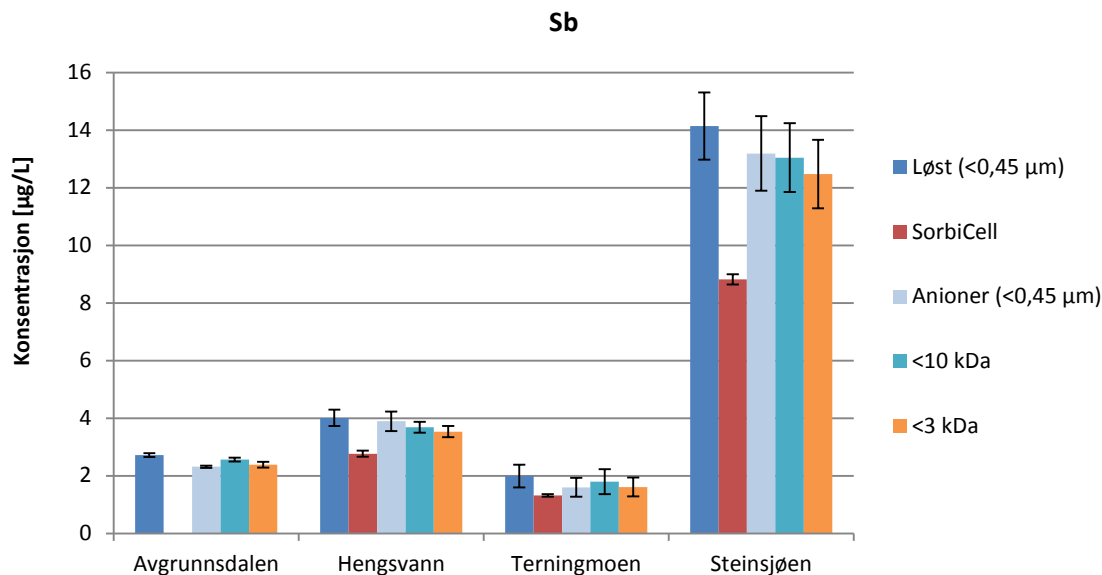
Zn <3 kDa ikke inneholdt all biotilgjengelig Zn i vannene. Konsentrasjonen av Zn målt med DGT var høyere enn konsentrasjonen av totalt Zn målt i vannene, og det er uklart hvilke forbindelser av Zn DGT tok opp.

Fraksjonen <10 kDa og kationisk Zn kan tilsvare biotilgjengelig konsentrasjon av Zn. Basert på dette var mellom 70 og 97 % av Zn i vannene biotilgjengelig. Det var relativt liten forskjell mellom konsentrasjonen av Zn <10 kDa og kationisk Zn, og konsentrasjonen av løst Zn (<0,45 µM) i vannene. Filtrering gjennom 0,45 µm filter kan derfor gi en indikasjon på konsentrasjonen av biotilgjengelig Zn. SorbiCell kan være en egnet metode for å måle konsentrasjon av løst Zn, men SorbiCell målte for lav konsentrasjon av Zn i enkelte av vannene i denne studien. Andelen biotilgjengelig Zn beregnet med Bio-met utgjorde mellom 13 og 27 % av Zn i vannene, som var vesentlig lavere enn konsentrasjonene som ble målt med de ulike målemetodene. Dette kan tyde på at Bio-met underestimerte biotilgjengeligheten av Zn i vannene. Bio-met beregnet høyere biotilgjengelig konsentrasjonen for Zn enn for Cu. Dette viser at Bio-met vurderte at Zn var mer biotilgjengelig enn Cu i de undersøkte vannene, slik som også målemetodene viste.

Alle stedene hadde høyere konsentrasjon av løst Zn enn grenseverdien for Zn i filtrert prøve. Konsentrasjonen av Zn <10 kDa og kationisk Zn var høyere enn grenseverdien for biotilgjengelig Zn for alle stedene utenom Terningmoen. Ved Terningmoen var konsentrasjonen av Zn <10 kDa og kationisk Zn noe lavere eller i samme størrelsesorden som grenseverdien for biotilgjengelig Zn. Resultatene kan tyde på at Zn i vannet ved Terningmoen utgjorde en mindre risiko når det ble tatt hensyn til biotilgjengeligheten av Zn i dette vannet. Det er derimot usikkerhet knyttet både til overskridelsen av den generelle og overholdelsen av den biotilgjengelige grenseverdien.

3.7.3 Antimon

Konsentrasjonen av Sb målt med de ulike måle metodene er vist i Figur 3.14.



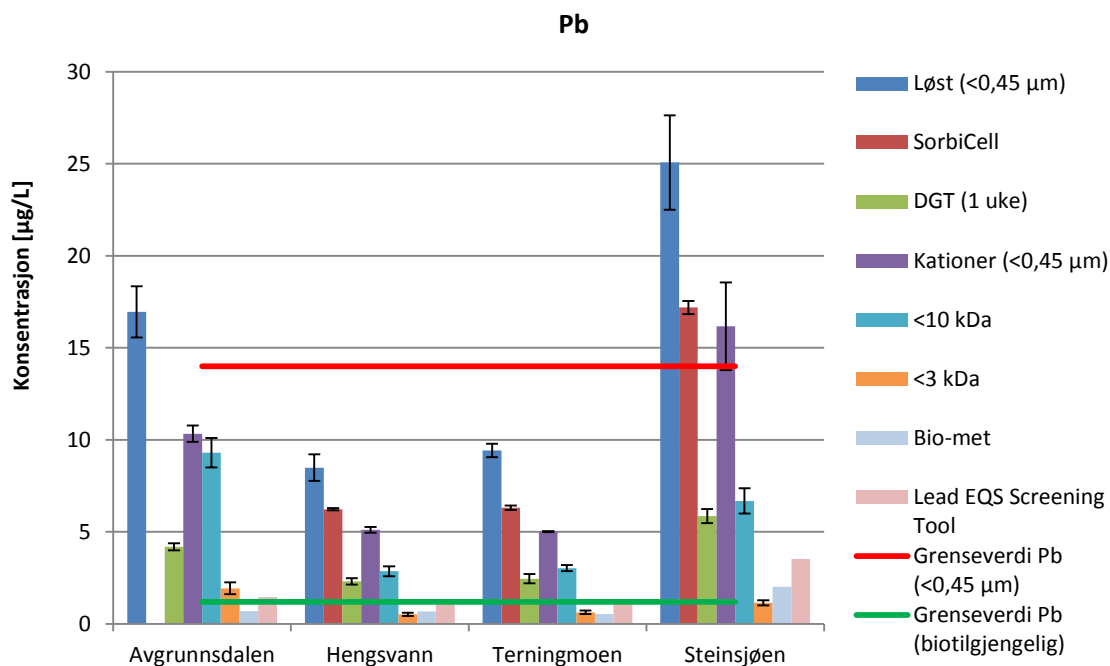
Figur 3.14 Konsentrasjon av Sb målt med ulike måle metoder.

For Sb var det liten forskjell mellom konsentrasjonen av anionisk Sb, Sb <10 kDa og Sb <3 kDa. Det var heller ikke stor forskjell mellom disse fraksjonene og konsentrasjonen av løst Sb (<0,45 µM). Liten variasjon mellom konsentrasjonen av Sb målt med de ulike måle metodene tyder på at Sb i liten grad var påvirket av parametere som innhold av organisk materiale, ioner og pH i vannene. SorbiCell målte lavere konsentrasjon av Sb enn de øvrige metodene, spesielt i vannene med høy konsentrasjonen av Sb.

Resultatene indikerer at Sb i form av $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ utgjorde mer enn 90 % av Sb i vannene. Konsentrasjonen av Sb i vann filtrert gjennom et 0,45 µm filter kan gi en indikasjon på konsentrasjonen av $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ i vannene.

3.7.4 Bly

Konsentrasjonen av Pb målt med de ulike målemetodene og konsentrasjonen av biotilgjengelig Pb beregnet med Bio-met og Lead BLM Tool er vist i Figur 3.15.



Figur 3.15 Konsentrasjon av Pb basert på ulike målemetoder og biotilgjengelig konsentrasjon av Pb estimert av beregningsmodellene Bio-met og Lead EQS Screening Tool. Grenseverdien for maksimal konsentrasjon av Pb som gjelder filtret prøve (14 µg/L), og grenseverdien for årlig gjennomsnitt som gjelder biotilgjengelig konsentrasjon (1,2 µg/L) er indikert med horisontale linjer.

Konsentrasjonen av Pb målt med SorbiCell var lavere enn konsentrasjonen av løst Pb. Som forklart i avsnitt 3.5.1.2, kommer dette sannsynligvis av at SorbiCell tok opp kationisk og anionisk, men ikke nøytrale former, for Pb. Konsentrasjonen av kationisk Pb var høyere enn Pb <10 kDa. Som for Zn, kan dette indikere at fraksjonen <10 kDa ikke inneholdt alle former for biotilgjengelig Pb. Konsentrasjonen av kationisk Pb var høyere enn konsentrasjonen av Pb målt med DGT. Som for Cu, viser dette at DGT ikke tok opp alt kationisk Pb i vannene. Alle stedene, utenom Avgrunnsdalen, hadde samsvar mellom konsentrasjonen av Pb målt med DGT og Pb <10 kDa. Resultatene indikerer at forbindelsene av Pb som ble tatt opp av DGT var avhengig av størrelse. For Cu var det samsvar mellom Cu <3 kDa og DGT, mens det for Pb var samsvar mellom Pb <10 kDa og DGT. Dette indikerer at DGT tok opp større forbindelser av Pb enn av Cu. En tidligere studie har vist at tilnærmet alt Pb <10 kDa forelå på kationisk form, mens 20-70 % av Cu <10 kDa forelå på kationisk form (Heier et al., 2004). Dette kan forklare

hvorfor nesten all Pb <10 kDa ble tatt opp av DGT, mens dette ikke var tilfellet for Cu. Resultatene tyder på at opptak av metaller i DGT er avhengig både av ladning og størrelse, og at det er forskjell mellom størrelsen som tas opp for ulike metaller. Konsentrasjonen av Pb <3 kDa var lavere enn både kationisk Pb og Pb målt med DGT, og Pb <3 kDa omfatter sannsynligvis ikke alle former for biotilgjengelig Pb. Avgrunnsdalen var det eneste stedet som hadde samsvar mellom kationisk Pb og Pb <10 kDa. Dette kan komme av høyere konsentrasjon av mindre anioniske forbindelser, og komplekser av mindre størrelse, i dette vannet. Lite samsvar mellom Pb <10 kDa og DGT i Avgrunnsdalen kan tyde på at Pb ikke var løst bundet til disse kompleksene og derfor ikke ble tatt opp av DGT.

Konsentrasjonen av Pb <10 kDa, kationisk Pb eller Pb målt med DGT kan være estimerer på biotilgjengelig konsentrasjon av Pb. Basert på dette utgjorde biotilgjengelig konsentrasjon av Pb mellom 21 og 70 % av Pb i de undersøkte vannene. Biotilgjengelig konsentrasjonen av Pb beregnet med Bio-met og Lead EQS Screening Tool utgjorde henholdsvis 4-8 og 9-14 % av Pb i vannene. Utenom Pb <3 kDa, var konsentrasjonen av biotilgjengelig Pb beregnet med Bio-met og Lead EQS Screening Tool lavere enn konsentrasjonene basert på målemetodene. Dette kan tyde på at beregningsmodellene underestimerte konsentrasjonen av biotilgjengelig Pb i vannene. En studie av akkumulering av Pb i ørret i Kyrstjønn ved det nedlagte skyte- og øvingsfeltet Gimlemoen viste klare indikasjoner på at fisken var eksponert for Pb, selv om den forenklede modellen (likning (2.2), tilsvarende Lead EQS Screening Tool) beregnet en biotilgjengelig konsentrasjon av Pb (1,1 µg/L) som var lavere enn grenseverdien for biotilgjengelig konsentrasjon av Pb (1,2 µg/L) og en stedsspesifikk grenseverdi for Pb (13,2 µg/L) som var høyere enn konsentrasjonen av løst Pb (12 µg/L) i vannet (Mariussen and Johnsen, 2016, Mariussen et al., 2017). Dette kan tyde på at Lead EQS Screening Tool underestimerte biotilgjengeligheten av Pb i Kyrstjønn. Den biotilgjengelige konsentrasjonen av Pb i Kyrstjønn beregnet med modellen var lavere enn konsentrasjonen av både kationisk Pb (6,0 µg/L) og Pb <10 kDa (2,4 µg/L) i vannet. Dette tilsvarer det som ble funnet i denne studien, og kan indikere at konsentrasjonen av biotilgjengelig Pb kan være høyere enn den beregnet med Lead EQS Screening Tool.

Kun Avgrunnsdalen og Steinsjøen hadde høyere konsentrasjon av løst Pb enn grenseverdien (maksimal konsentrasjon) for Pb i filtrert prøve. Til sammenlikning, hadde alle stedene høyere konsentrasjonen av Pb <10 kDa, kationisk Pb og Pb målt med DGT enn grenseverdien (årlig gjennomsnitt) for biotilgjengelig konsentrasjon av Pb. Dette indikerer at Pb i vannene utgjorde en større risiko når det ble tatt hensyn til biotilgjengeligheten av Pb.

4 Oppsummering og konklusjon

Biotilgjengelighet av Cu, Zn, Sb og Pb i avrenningsvann fra Avgrunnsdalen, Hengsvann, Terningmoen og Steinsjøen har blitt undersøkt med ulike målemetoder og beregningsmodeller.

Størrelsesfraksjoneringen indikerte at Pb i størst grad var assosiert med andre forbindelser i vannene, etterfulgt av Cu, Zn og Sb. Ladningsfraksjoneringen viste at størst andel av Zn forelå som kationer, etterfulgt av Pb og Cu, mens Sb forelå som anioner. Både størrelses- og ladningsfraksjoneringen indikerte at Zn var mer biotilgjengelig enn Cu og Pb i de undersøkte vannene. Størrelsesfraksjoneringen indikerte at Cu var mer biotilgjengelig enn Pb, mens ladningsfraksjoneringen viste motsatt trend. Størrelses- og ladningsfraksjoneringen indikerte begge at Sb hovedsakelig forelå som Sb(OH)_6^- .

SorbiCell tok opp alle former for Cu, men kun ladede former for Zn og Pb. Sammenliknet med måling av metallkonsentrasjoner i stikkprøver viste SorbiCell en tendens til å måle for lav konsentrasjonen av Sb i alle de undersøkte vannene, og for lav konsentrasjon av Cu og Zn i enkelte av vannene. Vannvolumet beregnet ved hjelp av oppløsning av sporstoffet i SorbiCell var lavere enn manuell måling av vannvolumet som ble samlet opp.

Diffusjonen av Cu, Zn og Pb i DGT var ikke stabil de første døgnene DGT sto ute. For DGT som sto ute en uke, utgjorde konsentrasjonene av Cu og Pb målt med DGT henholdsvis 23-33 % og 23-27 % av løst Cu og Pb i vannene, og 58-78 % og 36-39 % av kationisk Cu og Pb i vannene. For Cu var det godt samsvar mellom konsentrasjonen av Cu <3 kDa og konsentrasjonen målt med DGT, mens det for Pb var godt samsvar mellom konsentrasjonen av Pb <10 kDa og konsentrasjonen målt med DGT. Konsentrasjonen av Zn målt med DGT var høyere enn konsentrasjonen av Zn målt i stikkprøvene.

Det var store forskjeller mellom de stedsspesifikke grenseverdiene for Cu og Zn beregnet med beregningsmodellene PNEC-pro og Bio-met, mens forskjellene var mindre for Pb. For Cu og Zn ble grenseverdiene betydelig påvirket av om pH ble lagt inn i PNEC-pro eller ikke. De stedsspesifikke grenseverdiene beregnet av modellene PNEC-pro, Bio-met og Lead BLM Tool var generelt høyere enn de generelle miljøkvalitetsstandardene for metallene. Unntakene var grenseverdien for Cu beregnet med Windward BLM, grenseverdien for Zn beregnet med PNEC-pro og grenseverdien for Pb beregnet med Lead EQS Screening Tool. Biotilgjengelig konsentrasjon av Cu, Zn og Pb beregnet med Bio-met og Lead EQS Screening Tool var lavere enn konsentrasjonene av metallene målt med de ulike målemetodene (utenom Pb <3 kDa).

Stedene med lavest konsentrasjon av organisk materiale hadde høyest andel kationisk Cu og Pb. Variasjonen i ladningsfraksjoneringen mellom stedene var størst for Cu, etterfulgt av Pb, Sb og Zn. Det var mindre variasjon i størrelsesfordelingen av metallene mellom stedene, og variasjonen var størst for Zn. Stedene med lavest konsentrasjon av organisk materiale hadde størst andel Zn <10 kDa og Zn <3 kDa. For å få en bedre forståelse av hvilke vannkvalitetsparametere som påvirker tilstandsformene og biotilgjengeligheten av metallene i vann, bør vann med større forskjeller i innhold av organisk materiale, Ca og pH undersøkes.

Eventuelle nye undersøkelser bør helst utføres noe senere i sesongen for å unngå påvirkning av eventuell snøsmelting og teleløsning. Det kan også være fordelaktig at temperaturen i vannet er noe høyere. For Cu og Pb var det store forskjeller mellom konsentrasjonene målt de ulike målemetodene. Størrelsesfraksjonering med mindre intervaller mellom størrelsene, og størrelsesfraksjonering kombinert med ladningsfraksjonering, kan gi en bedre forståelse av hvilke tilstandsformer metallene foreligger på, og hva som er biotilgjengelig konsentrasjon av metallene.

Basert på undersøkelsene som har blitt gjennomført i denne studien anbefaler FFI at ladningsfraksjonering benyttes til å bestemme biotilgjengelig konsentrasjon av Cu, Zn og Pb i avrenningsvann fra SØF. Ladningsfraksjonering ved ionebyttekromatografi er en forholdsvis enkel metode å utføre og konsentrasjonen av kationisk Cu, Zn og Pb målt med ladningsfraksjonering viste samsvar med teorien når det gjaldt innhold av DOC og ioner i vannene. For Sb var det liten forskjell mellom konsentrasjonen av anionisk Sb, Sb <10 kDa og Sb <3 kDa, og både ladningsfraksjonering og størrelsesfraksjonering anbefales som metoder for å bestemme konsentrasjonen av Sb(OH)_6^- i avrenningsvann fra SØF. Filtrering gjennom et 0,45 μm filter kan gi et omtrentlig estimat på konsentrasjonen av Sb(OH)_6^- .

DGT kan også være en praktisk og egnet metode til å måle biotilgjengelig konsentrasjon av Cu og Pb i avrenningsvann fra SØF. DGT så ut til å ta hensyn til både størrelse og ladning av metallene. I tillegg gir DGT et gjennomsnitt framfor et øyeblikksbilde. Det er derimot vanskelig å anbefale DGT uten å vite mer om hvilke forbindelser DGT tok opp og om resultatene i denne studien tilsvarte stabil diffusjon av metallene. Det er også uklart hva som påvirket opptaket av Zn i DGT i denne studien, og om de samme parameterne kan ha påvirket opptaket av Cu og Pb. Det bør gjøres flere studier for å finne ut hvilke former for metaller DGT tar opp, og om det er mulig å gjøre mer pålitelige målinger av Zn med DGT. Det bør også undersøkes nærmere hvor lange testperioder som er nødvendige for å oppnå stabil diffusjon av metallene i DGT.

Vedlegg

Tabell A.1 Vannkvalitetsparametere målt på ulike dager.

Sted	Dag	Alkalitet (mg/L)		pH	Ledningsevne (µS/cm)	Vanntemperatur (°C)
		HCO ₃	CaCO ₃			
Avgrunnsdalen	0			5,50	32,20	0,90
	1			5,63	32,40	0,70
	2			5,36	32,10	0,90
	7			5,55	31,30	1,50
	Gj.snitt SD			5,51 0,11	32,0 0,5	1,0 0,3
Hengsvann	0	4,3	3,52	6,30	19,50	2,60
	1	2,4	1,97	6,34	20,24	3,30
	2	10,0	8,20	6,11	21,56	2,00
	7	3,7	3,03	6,22	17,05	3,00
	Gj.snitt SD	5,1 3,4	4,18 2,76	6,24 0,10	19,59 1,89	2,73 0,56
Terningmoen	0	4,3	3,52	5,60	13,88	2,80
	1	3,3	2,70	5,26	14,76	3,20
	2	4,1	3,36	5,90	15,10	3,60
	7	5,1	4,18	5,94	17,35	4,40
	Gj.snitt SD	4,2 0,7	3,44 0,61	5,68 0,32	15,27 1,48	3,50 0,68
Steinsjøen	0	3,3	2,70	5,99	27,80	7,55
	1	3,2	2,62	6,00	15,25	5,75
	2	3,0	2,46	6,03	16,17	6,35
	7	6,8	5,57	6,19	20,09	10,00
	Gj.snitt SD	4,1 1,8	3,34 1,49	6,05 0,09	19,83 5,71	7,41 1,88

Tabell A.2 Konsentrasjon av ioner målt på ulike dager.

Sted	Dag	Konsentrasjon [mg/L]							
		Fluorid	Klorid	Nitritt	Sulfat	Bromid	Nitrat	Fosfat	Svovel
Avgrunnsdalen	0	<0,200	3,80		2,65		0,19	<0,040	1,52
	1	<0,200	3,83		2,57		0,17	<0,040	1,75
	2	<0,200	3,91		2,61		0,19	<0,040	1,06
	7	<0,200	3,88		2,48		0,13	<0,040	1,18
	Gj.snitt SD		3,86 0,05		2,58 0,07		0,17 0,03		1,38 0,32
Hengsvann	0	0,10	2,0	0,01	1,5	0,00	0,14	na	
	1	0,08	2,5	0,00	1,4	na	0,04	na	
	2	0,11	2,7	0,00	1,4	0,01	0,05	na	
	7	0,12	1,7	0,03	1,3	na	0,06	na	
	Gj.snitt SD	0,10 0,02	2,20 0,48	0,01 0,01	1,37 0,07	0 0	0,07 0,05		
Terningmoen	0	0,25	0,49	0,01	1,4	na	0,05	na	
	1	0,24	0,48	0,01	1,3	na	0,05	na	
	2	0,22	0,43	0,01	1,2	na	0,03	na	
	7	0,24	0,43	0,01	1,3	na	0,11	na	
	Gj.snitt SD	0,24 0,01	0,46 0,03	0,01 0,00	1,29 0,05		0,06 0,04		
Steinsjøen	0	0,26	0,43	0,01	1,6	na	0,14	na	
	1	0,26	0,44	0,01	1,7	na	0,13	na	
	2	0,30	0,47	0,01	1,9	0,00	0,20	na	
	7	0,31	0,52	0,01	1,7	na	0,04	na	
	Gj.snitt SD	0,28 0,03	0,47 0,04	0,01 0,00	1,72 0,10	0 0	0,13 0,07		

Tabell A.3 *Konsentrasjoner av metaller og andre elementer i avrenningsvann fra Avgrunnsdalen. Resultatene er gjennomsnitt av de fire dagene det ble tatt prøver ved stedet.*

Fraksjon		Konsentrasjon											
		(µg/L)											(mg/L)
		Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sb	Pb	TOC
Total (n=12)	Gj.snitt	3183	434	460	236	2008	59	401	10,43	16,10	2,70	18,35	12,06
	SD	160	27	33	15	141	4	19	1,40	3,22	0,09	2,08	0,89
Løst (n=12)	Gj.snitt	3149	427	448	235	1983	58	355	9,94	14,94	2,72	16,96	11,73
	SD	207	35	40	18	183	5	31	0,99	1,70	0,07	1,39	0,92
Kation (n=4)	Gj.snitt	-	410	86	223	1882	55	35	2,95	13,26	0,00	10,33	-0,20
	SD		17	9	7	74	4	12	0,34	0,53	0,06	0,45	0,26
Anion (n=4)	Gj.snitt	72	11	45	6	58	1	44	1,72	0,23	2,31	0,76	2,19
	SD	46	4	6	8	31	1	6	0,25	0,44	0,04	0,42	0,15
Nøytral (n=4)	Gj.snitt	-	-10	301	-6	-47	-1	250	5,63	-0,23	0,39	7,13	9,61
	SD		4	22	8	32	1	13	0,45	0,44	0,08	0,75	1,16
<10 kDa (n=12)	Gj.snitt	2953	395	312	214	1756	54	160	6,04	11,95	2,56	9,30	10,02
	SD	67	12	17	16	56	4	7	0,38	0,30	0,07	0,80	0,60
<3 kDa (n=12)	Gj.snitt	2559	322	107	162	1221	41	37	2,51	8,65	2,39	1,93	4,97
	SD	93	11	15	12	61	2	5	0,40	0,62	0,11	0,32	1,16

Tabell A.4 *Konsentrasjoner av metaller og andre elementer i avrenningsvann fra Hengsvann. Resultatene er gjennomsnitt av de fire dagene det ble tatt prøver ved stedet.*

Fraksjon		Konsentrasjon											
		(µg/L)											(mg/L)
		Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sb	Pb	TOC
Total (n=12)	Gj.snitt	819	513	169	186	1784	36	295	31,18	26,27	3,95	8,80	7,30
	SD	64	63	11	22	127	11	82	1,20	5,51	0,18	0,55	0,32
Løst (n=12)	Gj.snitt	818	507	169	185	1769	35	266	30,61	24,65	4,01	8,49	6,98
	SD	56	60	14	20	112	12	71	1,22	2,37	0,28	0,72	0,26
Kation (n=4)	Gj.snitt	-	519	17	190	1821	36	125	15,18	23,81	0,12	5,11	-
	SD		69	11	22	107	15	49	0,64	2,96	0,11	0,16	
Anion (n=4)	Gj.snitt	-7	14	27	10	84	1	31	4,63	0,98	3,89	0,78	-
	SD	22	10	10	15	88	1	22	1,65	0,94	0,33	0,47	
Nøytral (n=4)	Gj.snitt	-	-13	126	-5	-74	-1	114	10,94	-1,02	0,14	2,96	-
	SD		10	24	10	87	1	42	2,61	1,34	0,12	0,53	
<10 kDa (n=12)	Gj.snitt	843	503	110	216	1786	35	119	21,42	21,19	3,68	2,86	6,10
	SD	70	65	6	29	154	11	29	1,96	2,66	0,19	0,27	0,08
<3 kDa (n=12)	Gj.snitt	775	435	34	185	1356	30	31	9,37	16,04	3,53	0,52	3,58
	SD	63	68	5	26	185	10	11	1,23	2,69	0,19	0,09	0,21

Tabell A.5 *Konsentrasjoner av metaller og andre elementer i avrenningsvann fra Terningmoen. Resultatene er gjennomsnitt av de fire dagene det ble tatt prøver ved stedet.*

Fraksjon		Konsentrasjon											
		(µg/L)											(mg/L)
		Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sb	Pb	TOC
Total (n=12)	Gj.snitt	810	258	199	128	1754	16	272	19,63	13,93	1,99	9,86	9,03
	SD	22	20	5	6	189	1	46	1,40	3,86	0,41	0,51	0,32
Løst (n=12)	Gj.snitt	811	257	195	128	1759	16	250	18,99	12,42	1,99	9,42	8,78
	SD	20	20	4	5	186	1	36	1,20	1,65	0,39	0,37	0,22
Kation (n=4)	Gj.snitt	-	259	31	127	1752	16	36	7,94	10,88	0,05	5,01	-
	SD		22	3	4	213	1	11	0,54	0,83	0,11	0,03	
Anion (n=4)	Gj.snitt	1	6	28	-4	8	0	28	2,24	0,25	1,60	0,36	-
	SD	20	9	13	5	41	1	9	0,65	0,80	0,33	0,28	
Nøytral (n=4)	Gj.snitt	-	-5	139	3	4	0	184	8,94	-0,17	0,32	4,19	-
	SD		9	12	5	41	1	56	1,35	0,80	0,10	0,39	
<10 kDa (n=12)	Gj.snitt	820	245	130	135	1635	15	93	11,25	9,73	1,80	3,02	6,98
	SD	26	23	10	8	181	1	14	0,80	1,42	0,43	0,16	0,24
<3 kDa (n=12)	Gj.snitt	743	196	49	114	1099	12	18	5,08	6,56	1,61	0,62	3,88
	SD	25	17	6	4	149	1	2	0,71	1,20	0,33	0,09	0,10

Tabell A.6 *Konsentrasjoner av metaller og andre elementer i avrenningsvann fra Steinsjøen. Resultatene er gjennomsnitt av de fire dagene det ble tatt prøver ved stedet.*

Fraksjon		Konsentrasjon											
		(µg/L)											(mg/L)
		Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sb	Pb	TOC
Total (n=12)	Gj.snitt	915	256	213	155	1976	50	335	47,33	30,08	14,61	27,45	7,20
	SD	67	39	10	4	341	9	68	2,02	2,50	1,11	1,30	0,24
Løst (n=12)	Gj.snitt	910	252	206	152	1933	49	290	45,74	28,03	14,14	25,07	7,10
	SD	71	38	12	7	346	9	35	2,39	1,48	1,16	2,57	0,24
Kation (n=4)	Gj.snitt	-	250	39	141	1906	48	111	24,81	27,04	0,01	16,17	-
	SD		46	10	7	415	11	26	2,35	1,34	0,51	2,38	
Anion (n=4)	Gj.snitt	-37	-2	18	-10	-58	-1	22	4,15	-0,39	13,19	0,66	-
	SD	28	7	15	8	50	2	10	1,87	0,95	1,29	0,89	
Nøytral (n=4)	Gj.snitt	-	2	145	16	66	1	151	15,66	-0,25	0,74	7,28	-
	SD		7	9	5	50	2	22	1,08	1,25	0,53	0,78	
<10 kDa (n=12)	Gj.snitt	861	231	115	139	1611	45	101	26,47	22,75	13,04	6,68	5,93
	SD	83	44	12	7	328	9	14	1,09	1,34	1,19	0,68	0,40
<3 kDa (n=12)	Gj.snitt	805	198	48	116	1187	38	38	10,85	16,25	12,47	1,14	3,63
	SD	105	52	4	9	366	11	12	1,98	2,06	1,39	0,13	0,35

Tabell A.7 Metall adsorbert av modulen i SorbiCell og målt/beregnet vannvolum gjennom modulen.

Sted	Parallell	Metall (µg/tube)						Vannvolum [L]		Avstand til vannspeil [cm]
		Pb	Cu	Zn	Sb	Fe	Al	Beregnet	Målt	
Hengsvann	1	1,00	4,40	3,80	0,43	25,0	45,0	0,194	0,159	20
	2	0,97	4,70	3,70	0,45	24,0	55,0	0,203	0,156	20
	3	1,00	5,00	4,30	0,44	25,0	41,0	0,197	0,162	20
	Gj.snitt	0,99	4,70	3,93	0,44	24,7	47,0	0,198	0,159	
	SD	0,02	0,30	0,32	0,01	0,6	7,2	0,005	0,003	
Terningmoen	1	0,68	2,10	1,30	0,14	14,0	30,0	0,139	0,110	30
	2	1,00	3,00	1,60	0,21	21,0	41,0	0,201	0,156	30
	3	0,90	2,40	1,30	0,19	18,0	45,0	0,208	0,142	30
	Gj.snitt	0,86	2,50	1,40	0,18	17,7	38,7	0,183	0,136	
	SD	0,16	0,46	0,17	0,04	3,5	7,8	0,038	0,024	
Steinsjøen	1	4,20	9,60	6,10	2,10	41,0	51,0	0,295	0,243	27
	2	4,20	9,80	5,80	2,20	40,0	48,0	0,304	0,250	28
	3	3,50	7,90	4,80	1,80	34,0	52,0	0,253	0,200	29
	Gj.snitt	3,97	9,10	5,57	2,03	38,3	50,3	0,284	0,231	
	SD	0,40	1,04	0,68	0,21	3,8	2,1	0,027	0,027	

Tabell A.8 Metallkonsentrasjon i vann samlet opp i beholder til SorbiCell.

Sted	Parallell	Konsentrasjon (µg/L)			
		Cu	Zn	Sb	Pb
Hengsvann	1	12,19	11,96	2,57	1,95
	2	8,93	15,04	2,55	3,45
	3	5,36	11,21	2,51	4,08
	Gj.snitt	8,82	12,74	2,54	3,16
	SD	3,42	2,03	0,03	1,10
Terningmoen	1	4,61	22,32	4,05	4,16
	2	10,50	25,94	3,08	4,93
	3	4,30	13,33	3,27	3,12
	Gj.snitt	6,47	20,53	3,47	4,07
	SD	3,50	6,49	0,51	0,91
Steinsjøen	1	-	-	-	-
	2	-	-	-	-
	3	-	-	-	-
	Gj.snitt				
	SD				

Referanser

- AISIMO. 2018. *Membrane Filter* [Online]. Available: <http://www.aisimo.com/faq/membrane-filter/85.php> [Accessed 01.03.18].
- ALFARO-DE LA TORRE, M. C., BEAULIEU, P.-Y. & TESSIER, A. 2000. In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Analytica Chimica Acta*, 418, 53-68.
- AMIARD, J. C., AMIARD-TRIQUET, C., BERTHET, B. & METAYER, C. 1987. Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 106, 73-89.
- AMON, R. M. & BENNER, R. 1996. Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 41, 41-51.
- ANTONIADIS, V. & GOLIA, E. 2015. Sorption of Cu and Zn in low organic matter-soils as influenced by soil properties and by the degree of soil weathering. *Chemosphere*, 138, 364-369.
- BIO-MET 2013. Bio-met Bioavailability Tool User Guide (version 2.3).
- CHOWDHURY, M. J., SPRANG, P. V. & VERDONCK, F. 2017. Bioavailable EQS for Lead for European Surface Waters: DOC- and BLM-Based Approaches. International Lead Association.
- DAVISON, W. 2016. *Diffusive Gradients in Thin-films for Environmental Measurements*, Cambridge University Press.
- DGT RESEARCH. www.dgtresearch.com [Online]. [Accessed 01.03.18].
- DI TORO, D. M., ALLEN, H. E., BERGMAN, H. L., MEYER, J. S., PAQUIN, P. R. & SANTORE, R. C. 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental toxicology and chemistry*, 20, 2383-2396.
- ERICKSON, H. P. 2009. Size and Shape of Protein Molecules at the Nanometer Level Determined by Sedimentation, Gel Filtration, and Electron Microscopy. *Biological Procedures Online*, 11, 32-51.
- EUROPEAN COMMISSION 2011a. Lead and its Compounds. *Lead EQS Dossier*.
- EUROPEAN COMMISSION 2011b. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Guidance Document No. 27.
- EUROPEAN COMMISSION 2014. Technical Guidance to Implement Bioavailability-based Environmental Quality Standards for Metals.
- FAIRBROTHER, A., WENSTEL, R., SAPPINGTON, K. & WOOD, W. 2007. Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicology and environmental Safety*, 68, 145-227.
- FILELLA, M., BELZILE, N. & CHEN, Y.-W. 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, 59, 265-285.
- FLORENCE, T. M. & STAUBER, J. L. 1986. Toxicity of copper complexes to the marine diatom *Nitzschia closterium*. *Aquatic Toxicology*, 8, 11-26.
- FORSVARSBYGG 2002. BM-rapport 4: Biologisk mangfold i Steinsjøen skyte- og øvingsfelt, Østre Toten kommune, Oppland.
- FORSVARSBYGG 2014. BM-rapport 8. Biologisk mangfold i Hengsvann skyte- og øvingsfelt, Kongsberg, Buskerud.
- FORSVARSBYGG 2015. Forurensning i grunn og vann i Terningmoen skyte- og øvingsfelt. *Futura rapportnr. 686/2015*.

-
- GROSELL, M., GERDES, R. & BRIX, K. 2006. Influence of Ca, humic acid and pH on lead accumulation and toxicity in the fathead minnow during prolonged water-borne lead exposure. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 143, 473-483.
- HEIER, L. S., LIEN, I. B., STRØMSENG, A. E., LJØNES, M., ROSSELAND, B. O., TOLLEFSEN, K.-E. & SALBU, B. 2009. Speciation of lead, copper, zinc and antimony in water draining a shooting range - Time dependant metal accumulation and biomarker responses in brown trout (*Salmo trutta* L.). *Science of The Total Environment*, 407, 4047-4055.
- HEIER, L. S., STRØMSENG, A. E. & LJØNES, M. 2004. Analyse og vurdering av ulike tilstandsformer til tungmetaller i avrenningsbekker fra skytebaner. FFI.
- HOMMEN, U. & RÜDEL, H. 2012. Sensitivity analysis of existing concepts for application of biotic ligand models (BLM) for the derivation and application of environmental quality standards for metals and evaluation of the approaches with appropriate monitoring data sets from German waters. *FKZ*, 363, 352.
- HOPPE, S., GARMO, Ø. A., LEPPANEN, M. T., BORG, H. & NDUNGU, K. 2015a. Soft and sour: The challenge of setting environmental quality standards for bioavailable metal concentration in Fennoscandinavian freshwaters. *Environmental Science & Policy*, 54, 210-217.
- HOPPE, S., GUSTAFSSON, J.-P., BORG, H. & BREITHOLTZ, M. 2015b. Evaluation of current copper bioavailability tools for soft freshwaters in Sweden. *Ecotoxicology and environmental safety*, 114, 143-149.
- HVMFS 2015. Havs- og vattenmyndighetens föreskrifter om ändring i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten.
- INAP 2002. Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) - A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations. *International Network for Acid Preventions*.
- JOHNSON, C. A., MOENCH, H., WERSIN, P., KUGLER, P. & WENGER, C. 2005. Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of environmental quality*, 34, 248-254.
- KLIF 2012. TA 3001/2012: Utkast til bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljø kvalitetsstandarder og klassifisering av miljøgifter i vann, sediment og biota.
- LEAD, J. R. & WILKINSON, K. J. 2007. *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, West Sussex, John Wiley & Sons, Ltd.
- MARIUSSEN, E., HEIER, L. S., TEIEN, H. C., PETTERSEN, M. N., HOLTH, T. F., SALBU, B. & ROSSELAND, B. O. 2017. Accumulation of lead (Pb) in brown trout (*Salmo trutta*) from a lake downstream a former shooting range. *Ecotoxicology and environmental safety*, 135, 327-336.
- MARIUSSEN, E. & JOHNSEN, I. V. 2016. Metoder for å måle og modellere biotilgjengelighet av ammunisjonsrelaterte metaller i jord og vann i skyte- og øvingsfelt. FFI-rapport 16/02335.
- MARIUSSEN, E., JOHNSEN, I. V. & STRØMSENG, A. 2016. Metallforurensning i skyte- og øvingsfelt på myr og effekt av fangdam på myrpåvirket avrenningsvann. In: 16/00057, F.-R. (ed.).
- MEYLAN, S., ODZAK, N., BEHRA, R. & SIGG, L. 2004. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta*, 510, 91-100.
- MILJØDIREKTORATET 2014. M-241 Kvalitetssikring av miljø kvalitetsstandarder.

-
- MILJØDIREKTORATET 2016. Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota.
- NRC 2003. *Bioavailability of contaminants in soils and sediments: processes, tools, and applications*, Washington D.C., National Academies Press.
- PAQUIN, P. R., GORSUCH, J. W., APTE, S., BATLEY, G. E., BOWLES, K. C., CAMPBELL, P. G. C., DELOS, C. G., DI TORO, D. M., DWYER, R. L., GALVEZ, F., GENSEMER, R. W., GOSS, G. G., HOGSTRAND, C., JANSSEN, C. R., MCGEER, J. C., NADDY, R. B., PLAYLE, R. C., SANTORE, R. C., SCHNEIDER, U., STUBBLEFIELD, W. A., WOOD, C. M. & WU, K. B. 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133, 3-35.
- PEIJNENBURG, W. & JAGER, T. 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicology and environmental safety*, 56, 63-77.
- PESAVENTO, M., ALBERTI, G. & BIESUZ, R. 2009. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review. *Analytica Chimica Acta*, 631, 129-141.
- POWELL KIPTON, J., BROWN PAUL, L., BYRNE ROBERT, H., GAJDA, T., HEFTER, G., SJÖBERG, S. & WANNER, H. 2007. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands Part 2: The Cu²⁺-OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*.
- POWELL, K. J., BROWN, P. L., BYRNE, R. H., GAJDA, T., HEFTER, G., LEUZ, A.-K., SJÖBERG, S. & WANNER, H. 2009. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The Pb²⁺ OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 81, 2425-2476.
- POWELL, K. J., BROWN, P. L., BYRNE, R. H., GAJDA, T., HEFTER, G., LEUZ, A.-K., SJÖBERG, S. & WANNER, H. 2013. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 5: The Zn²⁺ OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 85, 2249-2311.
- REDDY, K. J., WANG, L. & GLOSS, S. P. 1995. Solubility and mobility of copper, zinc and lead in acidic environments. *Plant and Soil*, 171, 53-58.
- ROGERS, J. T. & WOOD, C. M. 2004. Characterization of branchial lead-calcium interaction in the freshwater rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*. *Journal of experimental biology*, 207, 813-825.
- ROGNERUD, S. 2006. Overvåking av metallforurensning fra militære skytefelt og demoleringsplasser. Resultater fra 15 års overvåking. In: NIVA (ed.).
- RÜDEL, H., MUÑIZ, C. D., GARELICK, H., KANDILE, N. G., MILLER, B. W., MUNOZ, L. P., PEIJNENBURG, W. J., PURCHASE, D., SHEVAH, Y. & VAN SPRANG, P. 2015. Consideration of the bioavailability of metal/metalloid species in freshwaters: experiences regarding the implementation of biotic ligand model-based approaches in risk assessment frameworks. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 7405-7421.
- SHTANGEEVA, I., BALI, R. & HARRIS, A. 2011. Bioavailability and toxicity of antimony. *Journal of Geochemical Exploration*, 110, 40-45.
- SIGG, L., BLACK, F., BUFFLE, J., CAO, J., CLEVEN, R., DAVISON, W., GALCERAN, J., GUNKEL, P., KALIS, E. & KISTLER, D. 2006. Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environmental science & technology*, 40, 1934-1941.

-
- SORBISENSE 2012a. Produktblad SorbiCell CAN - Patenteret teknologi til passiv vandprøvetagning af metaller og næringsstoffer.
- SORBISENSE 2012b. Produktblad WW50 - Overfladebetjent montage for prøvetagning i vanddybder >50 cm.
- THURMAN, E. M. 2012. *Organic geochemistry of natural waters*, Springer Science & Business Media.
- VANNFORSKRIFTEN 2006, sist endret 2015. Forskrift om rammer for vannforvaltningen.
- VANNPORTALEN 2015. Veileder 02:2013 - revidert 2015: Klassifisering av miljøtilstand i vann.
- VICENTE-MARTORELL, J. J., GALINDO-RIAÑO, M. D., GARCÍA-VARGAS, M. & GRANADO-CASTRO, M. D. 2009. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 823-836.
- WINDWARD ENVIRONMENTAL LCC 2017. Biotic Ligand Model Windows Interface Research Version 3.16.2.41: User's Guide and Reference Manual.
- XU, H., HOUGHTON, E. M., HOUGHTON, C. J. & GUO, L. 2018. Variations in size and composition of colloidal organic matter in a negative freshwater estuary. *Science of The Total Environment*, 615, 931-941.
- YAO, Y., SUN, Q., WANG, C., WANG, P.-F., MIAO, L.-Z. & DING, S.-M. 2016. The Combination of DGT Technique and Traditional Chemical Methods for Evaluation of Cadmium Bioavailability in Contaminated Soils with Organic Amendment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13, 595.
- ZHANG, H. & DAVISON, W. 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical chemistry*, 67, 3391-3400.
- ZHANG, H. & DAVISON, W. 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398, 329-340.

About FFI

The Norwegian Defence Research Establishment (FFI) was founded 11th of April 1946. It is organised as an administrative agency subordinate to the Ministry of Defence.

FFI's MISSION

FFI is the prime institution responsible for defence related research in Norway. Its principal mission is to carry out research and development to meet the requirements of the Armed Forces. FFI has the role of chief adviser to the political and military leadership. In particular, the institute shall focus on aspects of the development in science and technology that can influence our security policy or defence planning.

FFI's VISION

FFI turns knowledge and ideas into an efficient defence.

FFI's CHARACTERISTICS

Creative, daring, broad-minded and responsible.

Om FFI

Forsvarets forskningsinstitutt ble etablert 11. april 1946. Instituttet er organisert som et forvaltningsorgan med særskilte fullmakter underlagt Forsvarsdepartementet.

FFIs FORMÅL

Forsvarets forskningsinstitutt er Forsvarets sentrale forskningsinstitusjon og har som formål å drive forskning og utvikling for Forsvarets behov. Videre er FFI rådgiver overfor Forsvarets strategiske ledelse. Spesielt skal instituttet følge opp trekk ved vitenskapelig og militærteknisk utvikling som kan påvirke forutsetningene for sikkerhetspolitikken eller forsvarsplanleggingen.

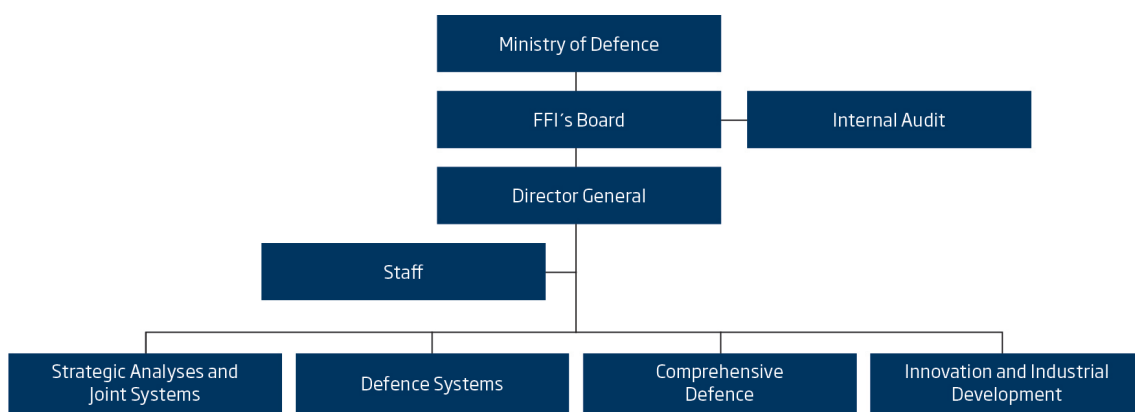
FFIs VISJON

FFI gjør kunnskap og ideer til et effektivt forsvar.

FFIs VERDIER

Skapende, drivende, vidsynt og ansvarlig.

FFI's organisation



Forsvarets forskningsinstitutt
Postboks 25
2027 Kjeller

Besøksadresse:
Instituttveien 20
2007 Kjeller

Telefon: 63 80 70 00
Telefaks: 63 80 71 15
Epost: ffi@ffi.no

Norwegian Defence Research Establishment (FFI)
P.O. Box 25
NO-2027 Kjeller

Office address:
Instituttveien 20
N-2007 Kjeller

Telephone: +47 63 80 70 00
Telefax: +47 63 80 71 15
Email: ffi@ffi.no