

VITBOK

- Om Bly och Alternativ till Bly
i Ammunition vid Skytte



Foto: Peter Norberg

Ulf Qvarfort
Per Leffler
FOI NBC Skydd
Umeå

Produktion: Frivilliga skytterörelsen, Skytterörelsens Ungdomsorganisation,
Svenska Pistolskytteförbundet, Svenska Sportskytteförbundet

Tryckning: DAUS Tryck & Media 2006

Förord

För den svenska skytterörelsen är det självklart att analysera de eventuella miljökonsekvenser som dess utövande kan medföra med tillbörligt allvar. Detta förutsätter en saklig debatt i ämnet. Förslag till åtgärder måste grundas på vetenskap och beprövad erfarenhet.

En av de mest diskuterade frågorna under senare år har varit blyammunition i olika former. Den politiska debatten har varit livlig med krav på förbud.

Den här föreliggande skriften skall ses mot denna bakgrund. Är bly i ammunition miljöfarligt? Gäller det alla former av blyammunition och skytte? Kan eventuella problem reduceras eller elimineras? Finns det fullgoda alternativ till bly i ammunition?

Dessa och närrelaterade frågor förtjänar att noga diskuteras. Eventuella åtgärder måste grundas på fakta. Svensk skytterörelse är beredd att delta i detta arbete med de kunskaper och den samlade erfarenhet som den har.

Vi hoppas med denna skrift tillföra blydiskussionen material som måste tas i beaktande i en seriös debatt i ämnet. Skriften riktar sig till alla som berörs, skyttar, jägare, forskare, administratörer och inte minst politiker. Skälet är ett enda: Debatt och beslut syftande till realistiska och långsiktiga ståndpunktsåtaganden som förklarar en önskan om en god miljö med bra förutsättningar för svenskt skytte.

John Landin
Styrelseordförande
Frivilliga skytterörelsen

Magnus Gustafsson
Styrelseordförande
Skytterörelsens Ungdomsorganisation

Anders Björck
Förbundsordförande
Svenska Pistolskytteförbundet

Kerstin Bodin
Styrelseordförande
Svenska Sportskytteförbundet

Författarna

Ulf Qvarfort

Docent i Miljögeologi vid Uppsala Universitet sedan början av 1980-talet. Efter mer än 30 års tjänstgöring vid universitetet med kortare avbrott för anställningar vid Sveriges Geologiska Undersökning, enheten för Hydrogeologi, är han numera Laborator vid Totalförsvarets forskningsinstitut (FOI) NBC-skydd i Umeå, inom ämnesområdet, Försvarsspecifika föroreningar i Mark och Grundvatten. Detta innebär att han bl a arbetar med Försvarsmaktens miljöproblem och då speciellt med blyfrågor. Bland övriga meriter kan nämnas ledamot av Naturvårdsverkets och på sin tid Bygghälsöforskningsrådets forskningskommittéer. Han deltog även i Naturvårdsverkets grupp som utarbetade MIFO modellen. Medverkat i ett 150-tal rapporter och vetenskapliga publikationer.

Per Leffler

Per Leffler har en doktorsexamen i yrkes- och miljömedicin med inriktning på metallers toxikologi. Avhandlingsarbetet omfattade såväl experimentella studier om njurskador av kadmium, som fältstudier av njurskadors förekomst hos sorkar i kraftigt metallförorenade områden. Efter drygt 20 år som universitetslärare inom miljö- och hälsoskyddsområdet, arbetar han nu som seniorforskare vid Totalförsvarets forskningsinstitut (FOI) med inriktning på toxikologisk hotanalys. Bland andra meriter kan nämnas Europakommissionsstipendiat vid EU's Miljöinstitut i Italien 1995-1996, Civilingenjörsförbundets Miljöpris 1997, medlem av en internationell kommitté angående 'Bioavailability of Soil Pollutants and Risk Assessment' sedan 2003.

Innehållsförteckning

<i>Förord</i>	3
<i>Författarna</i>	4
<i>Sammanfattning</i>	6
<i>Bakgrund</i>	8
Lösta metaller utgör största hotet	10
Upptag i djur och växter	12
Viktiga toxikologiska mål	14
<i>Miljö- och hälsorisker med ammunitionsmetaller</i>	16
Bly (Pb)	16
Antimon (Sb)	18
Järn/Stål (Fe)	20
Koppar (Cu)	21
Zink (Zn)	23
Volfram (W; eng. Tungsten) och Molybden (Mo)	25
Tenn (Sn)	26
Nickel (Ni)	27
Vismut (Bi)	28
Blyfri ammunition	30
Bly i tändsatser och krut	30
<i>Diskussion och sammanfattande slutsatser</i>	32
Tekniska aspekter på några ammunitionstyper	32
Miljö- och hälsoaspekter	35
Sammanfattande slutsatser	40
<i>Tack</i>	41
<i>Litteratur</i>	41

Sammanfattning

På senare år har de miljömässiga aspekterna av bly uppmärksammats i samband med skytte. Enligt en kommande lag inträder ett förbud mot bly i ammunition från år 2008, undantagandes det skytte som sker mot miljökulffång eller liknande. Som ersättning för bly har föreslagits olika lösningar där andra metaller ingår, ofta i olika blandningar. I föreliggande rapport görs en jämförelse mellan bly i ammunition och några alternativa material med innehåll av antimon, tenn, nickel, volfram, vismut och järn (stål). Flera av dessa metaller ingår inte ensamma i projektiler, utan ofta som en legering när en teknisk anpassning till ballistiska krav måste göras. Jämförelsen sker utifrån tekniska, miljömässiga och toxikologiska aspekter.

Om bly ska ersättas i ammunition så kommer det att ske med andra metaller av vilka flera kan vara giftiga för organismer både i mark- och vattenmiljön. Skogsmarkens mikroorganismer kan hämmas på ett sådant sätt att nedbrytningen av organiskt material begränsar frisatta näringsämnen, vilket får konsekvenser för skogens växter. Även i jordbruksmark kan giftiga metaller ge liknande konsekvenser. Metallerna koppar, zink, krom och nickel är i jonform giftiga eller mycket giftiga för vattenlevande organismer som alger, djurplankton och fisk.

Både för bly och eventuella ersättningsmaterial i skytteammunition finns en osäkerhet vid bedömningen av den potentiella miljö- och hälsoriskerna. Generellt gäller att den största kunskapen finns för bly men är otillräcklig för ersättningsmaterialen. Bland alternativen har främst nämnts koppar, volfram och järn. De tekniska och miljömässiga kvaliteterna hos alternativ ammunition varierar och stora kunskapsluckor kan identifieras. Pistolskyttet och det frivilliga skyttet förbrukar ca 161 ton bly undantagandes det skytte som sker mot lerduvor. Av detta innebär fältskjutning att 25 ton bly fördelas över en avgränsad yta på ca 50 000 ha. Den miljötillgängliga andelen av detta kan uppskattas till 0,48 g/ha och år. Tändsatser beräknas ge ett tillskott på ytterligare ca 0,05 g/ha och år. En tredjedel av detta skytte sker på skjutfält. Detta tillskott (ca 0,53 g/ha och år) ska jämföras med blytillskottet från luftnedfall där den miljötillgängliga andelen utgör ca 9 g/ha och år.

För en avveckling av bly i ammunition talar:

- Att bly är en miljö- och hälsorisk redan vid låga exponeringsnivåer.
- Att det finns dokumenterade effekter från direktintag av bly i fåglar.
- Att samhället vill avveckla bly tillsammans med kadmium och kvicksilver i varor och produkter.

Mot en avveckling av bly i ammunition talar:

- Att ammunitionsbly utgör en liten del av det totala blyflödet i samhället.
- Att oavsiktligt direktintag av ammunitionsbly är försumbart för människa.
- Att ett fullgott alternativ till bly saknas även om vissa ammunitionstyper kan ersättas.
- Att skytteammunition i internationella sammanhang innehåller bly.
- Att flertalet av de föreslagna alternativen är ofullständigt studerade avseende miljö- och hälsofara.
- Att volfram har rapporterats cancerframkallande i studier på djur och i cellkultur från människa.
- Att blyhanteringen inom skytteverksamheten idag kan ske med god kontroll på grund av den kunskap om blyets farlighet som uppnåtts.

1. Bakgrund

Tungmetallernas uppträdande som förorening eller som miljögift bestäms i hög grad av metallernas egna egenskaper och av miljön där de uppträder. Koppar och zink kan inverka menligt på den naturliga näringsomsättningen i skogsmark, men utgör i måttliga mängder ett välkommet tillskott till åkermarken. Blyhalten har varit relativt hög i stadsluft genom den omfattande spridningen via bilavgaser men har nu kraftigt reducerats. Förändringar av markens blyinnehåll medför däremot knappast något problem när det gäller grödornas blyhalt.

Diskussionen om miljöeffekter av tungmetaller kretsar mycket kring frågan om hur stora förändringar en viss förorening innebär jämfört med det ”naturliga” tillståndet i miljön. Ett problem är här att redan det naturliga tillståndet av metaller varierar inom vida gränser. De flesta metaller förekommer i större eller mindre utsträckning överallt i miljön och mängderna varierar beroende på naturliga variationer, som inte minst har med berggrunden att göra. Utöver dessa naturliga variationer kommer metallens kemiska egenskaper att vara viktiga för hur den uppträder i naturen. Här finns stora skillnader mellan metallerna men också en och samma tungmetall kan förekomma i mer eller mindre miljöovänliga former.

Ett klassiskt exempel är en jämförelse mellan metalliskt bly å ena sidan och bly i bensin å andra sidan. Metalliskt bly är tämligen svårösligt under normala betingelser i naturen. Det är bara vid riktigt låga pH-värden som blyjoner frigörs från metallen och blir tillgängliga i miljön. I blyad bensin däremot är bly bundet i en kolförening (s k organisk form; tetraetylbly) tillsatt som antiknockningsmedel. Detta tetraetylbly kan inandas med avgaserna och orsakar därför klart förhöjda blodhalter av bly. Av denna anledning följde ett förbud mot blyad bensin och en successiv utfasning från marknaden följde mellan åren 1978 och 1994. Halten av bly i blod har under den perioden fallit med ca 60 % enligt en ny studie (Strömberg et al, 2005). Från 1994 är blyad bensin, undantagandes flygbensin, förbjuden och det är intressant att notera hur halten av bly i blod fortsätter att sjunka i närapå samma takt. Det är därför inte troligt att det finns någon annan större föroreningskälla som bidrar till att åter höja halten av bly i blod.

Bly har varit känt mellan 6 000 och 9 000 år och var en av de första metaller som människan lärde sig att använda. När det för 5 000 år sedan upptäcktes att små mängder silver kunde utvinnas som biprodukt ur blyet kom produktionen igång på allvar. Introduktionen av silvermynt för omkring 2 500 år sedan satte ytterligare fart på produktionen. Bly omnämns i egyptiska skrifter redan 2 000 år före Kristus och förekommer också på flera ställen i Gamla testamentet. Bly användes inte bara

i Medelhavsområdet, utan även i Indien, Kina och i Amerika före Columbus. Det finns beskrivningar av hur bly användes när man byggde Babylons hängande trädgårdar.

Bly och blyhaltiga mineral har brukats till de mest skiftande ändamål, som ammunition, vattenledningar, smycken, kosmetika, medicin och till och med i matlagningen. Då det gäller ammunition har bly använts sedan lång tid tillbaka. En av orsakerna har varit metallens goda egenskaper för bearbetning, dess stora beständighet och höga densitet. Det har vidare varit lätt att framställa expanderande projektilkuler med goda ballistiska egenskaper som möjliggör att avliva jaktbart vilt snabbt och effektivt.

Användningen av bly i ammunition har emellertid ifrågasatts och en lag finns som innebär att användningen av bly i ammunition förbjuds från år 2008. Ett undantag utgör skytte mot miljökuflång eller liknande.

Som ersättning har föreslagits olika lösningar där andra metaller ingår ofta i olika blandningar. I föreliggande rapport görs en jämförelse mellan bly i ammunition och några alternativa material med innehåll av antimon, tenn, nickel, volfram, vismut och järn (stål). Flera av dessa metaller ingår inte ensamma i kulor utan ofta som en legering när en teknisk anpassning till ballistiska krav måste göras t ex med avseende på skillnader i täthet (densitet, tyngd per volym) metallerna emellan vilket framgår av tabell 1 nedan.

Tabell 1. Några diskuterade alternativa metaller för ammunition (data från Jan Kjellberg, Pistolskytteförbundet).

Material	Kemisk förkortning	Täthet g/cm ³	Anmärkning
Bly	Pb	11,34	Projektil
Koppar	Cu	8,93	Projektil
Järn/stål	Fe	7,86	Projektil/Hagel
Volfram	W	19,3	Projektil
Vismut	Bi	9,8	Hagel
Tenn	Sn	7,31	Legeringsmetall
Nickel	Ni	8,9	Legeringsmetall
Zink	Zn	7,14	Legeringsmetall
Antimon	Sb	6,69	Legeringsmetall
Brons	90 % Cu, 10 % Sn	8,4	Legering
Mässing	63 % Cu, 37 % Zn	8,3	Legering
Tombak	90-95 % Cu, 5-10 % Zn	8,6	Legering
Volframsprojektiler	91 % W, 6 % Ni, 3 % Co *	18,4	Legering

* från Kalinich et al, 2005

Utgångspunkten för rapporten har varit att redovisa de miljömässiga aspekterna av bly i jämförelse med alternativmaterialen gällande egenskaper som korrosion, transport i mark och vatten samt miljötillgänglighet och humantoxikologi. I rapporten används konsekvent begreppet korrosion i stället för begreppet vittring. Detta sammanhänger med att det främst är metaller som studeras och som i en första fas bildar korrosionsprodukter vilka i sin tur eventuellt kan påverka miljön.

I föreliggande rapport behandlas enbart de aktiviteter som är förknippade med skytte med kulammunition. Inga former av jakt med kula och hagel behandlas. Samma förhållande gäller sportskyttet med hagel och det militära skyttet. Detta innebär bl.a. att hagelskytte på våtmarker inte tas upp mer än som exempel. Sammanfattningsvis kan därför miljöeffekterna beskrivas enligt följande:

- Korta och långa miljöeffekter genom korrosion (metallupplösning) och överföring av metalljoner till biota. Därtill kommer miljöeffekterna av bly i tändsatser.

Då det gäller skyttet kan påverkansområdena delas in i olika delar som sinsemellan har olika egenskaper då det gäller möjligheten för metallkorrosion och vidaretransport:

- Skytte där kulorna samlas upp i någon form av kulfång.
- Skytte i terrängen.

Först i rapporten redovisas vissa allmänna fakta om miljötillgänglighet och upptag av metaller i växter, djur och människa, samt en redovisning av viktigare miljötoxikologiska effekter av dessa metaller. Därefter följer en genomgång och jämförelse av de olika metallerna som kan bli aktuella i ammunition.

Lösta metaller utgör största hotet

Det tycks råda ett visst samband mellan ett ämnes riklighet i naturen och dess ”nytthet” även om det finns undantag från denna regel exempelvis aluminium. Ju vanligare ett ämne är i jordskorpan desto större är sannolikheten för att det genom årsmiljonerna utvecklats ett förhållande mellan levande organismer och omgivningens kemiska miljö. Bland de i jordskorpan förekommande metallerna finns därför några som är livsnödvändiga för att uppehålla viktiga funktioner i den biologiska processen. Till dessa hör bl.a. koppar och zink även om en för stor tillförsel kan orsaka skada.

Det finns vidare några metaller för vilka man inte känner till någon nödvändig funktion hos levande organismer. Exempel på dessa är kvicksilver och bly.

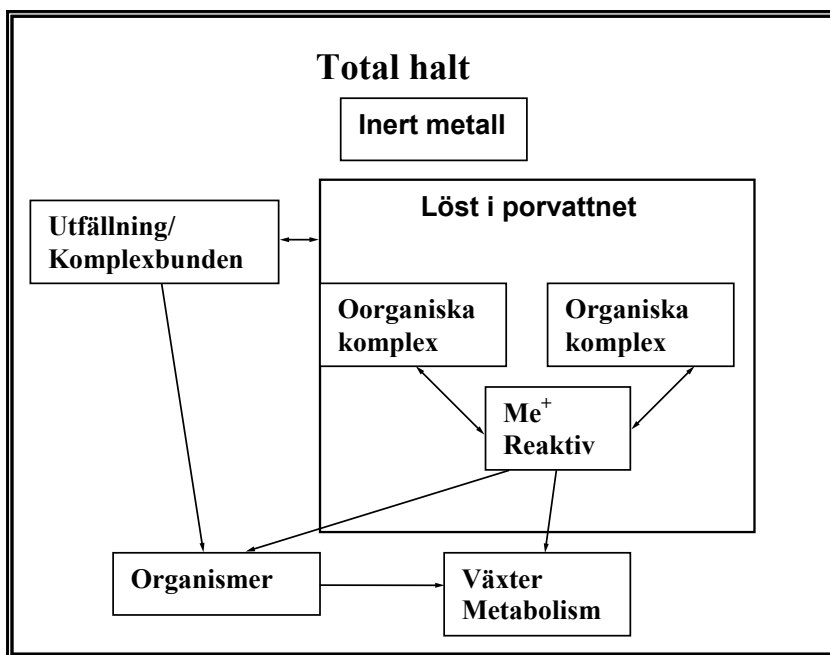
Metaller kan förekomma med olika oxidationstal i naturliga miljöer och förekomsten är ofta fördelad mellan löst, kolloidal och partikulär fas. Omfördelningen

mellan dessa faser sker genom adsorption, desorption, utfällning och upplösning. Det visades redan i slutet av 1970-talet att biologiska effekter av många spårmetaller på akvatiska organismer var relaterade till aktiviteten av den fria jonen (Me^{2+}) och inte till metallernas totala koncentration. I en omfattande och kritisk genomgång av denna s.k. "free-ion activity model" (FIAM) visas att bl.a koppar är den vanligaste metallen i de studier som påvisat den fria metalljonens biologiska betydelse (Campbell, 1995).

Tillgängligheten i miljön är således ett centralt begrepp när man ska studera effekterna av metaller. Förhöjda koncentrationer i jord och vatten indikerar därför inte alltid att en skadlig effekt kan uppstå. Miljötillgängligheten är själva kopplingen mellan koncentration och effekt. Vid en riskvärdering är det därför viktigt att kunna bestämma den miljötillgängliga andelen eftersom uppmätta resultat annars kan övervärdera giftigheten med flera tiopotenser (Lanno et al, 2004). I föreliggande rapport kommer andelen lösta metalljoner fortsättningsvis att benämnas som den "miljötillgängliga andelen" i stället för den mer kontroversiella termen biotillgänglig.

Miljötillgängligheten kontrolleras av ämnets kemiska egenskaper, lokala fysikaliska och kemiska förhållanden och de fysiologiska egenskaperna hos olika växter och djur. Ett exempel på ett ämnes kemiska karaktär är att koppar binds starkare till löst organiskt material och därför inte kommer att uppträda i fri jonform. Zink visar däremot det omvända förhållandet. Koppar är således mindre miljötillgängligt än zink under förutsättning att de fria jonerna representerar den tillgängliga andelen (Peijnenburg and Jager, 2003). Vattnets pH kan vidare bestämma hur stor andel av metallerna som uppträder i jonform och som således är mera miljötillgängliga. Samma förhållanden kan gälla i jordar med olika fysikaliska och kemiska egenskaper.

Metaller i miljön kan antas förekomma i olika former som mineral, föreningar eller lösa joner. Totalandelen kan bestämmas genom extraktion med en stark syra medan delmängderna representerar olika förekomstformer av vilka en eller flera är miljötillgängliga. Det har föreslagits att den andel som representerar de fria jonerna ska antas utgöra den miljötillgängliga andelen. De fria jonerna förekommer främst i porvattnet (det vatten som förekommer i jorden). Processer som jonbyte, adsorption, utfällning och komplexbindning bestämmer ofta förhållandet mellan de olika andelarna (Baker et al, 2003). De olika andelarna som kan tänkas förekomma i jord/sediment redovisas i figur 1.



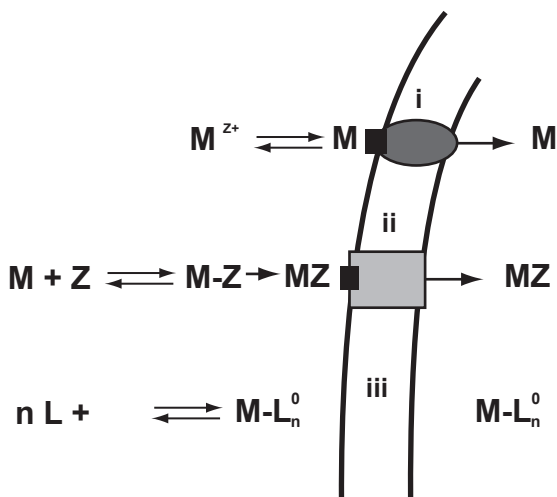
Figur 1. Metallerens olika förekomstformer i jord/sediment. Figuren modifierad efter FFI (2005).

Upptag i djur och växter

Mekanismer

Mekanismen för upptag av metaller genom cellmembranen reglerar förståelsen för metallernas miljötilgænglighet. Denna mekanism är den förhärskande för alla växter och djur. Cellmembranet utgör den barriär som metallen måste passera för att kunna tas upp av organismen. För att metallerna ska kunna passera cellmembranen måste det ske en interaktion mellan metalljonerna och proteinerna i cellmembranen. Hur detta kan ske har exemplifierats i figur 2.

Mekanismen (i) i figuren antas vara dominerande för upptag genom cellmembranen hos växtplankton. I vissa fall kan det också förekomma en transport genom att metallen är bunden till en ligand (ii), eller passiv diffusion om metallen som är bundna till en fettlöslig (lipofil) ligand (iii) (Cambell et al, 2002). Detta resonemang tycks gälla för många jordlevande organismer, till exempel hos mask där ett passivt hudupptag från omgivande porvatten visats dominera över tarmupptag från jordpartiklar (Vijver et al, 2003).



Figur 2. Mekanismer som beskriver hur metaller kan penetrera den levande cellen.

(i) transport av katjoner; (ii) transport av metallkomplex med en ligand; (iii) passiv diffusion av ett lipofilt metall-ligand komplex. Figuren från FFI (2005).

Hos däggdjur kan upptag av metalljoner vara mer komplicerat och växtplanktonmodellen otillräcklig. Huvudprincipen är att essentiella metalljoner tas upp aktivt genom specifika mekanismer (t ex kalcium, järn, koppar, zink). Icke-essentiella metalljoner tas upp antingen ospecifikt, genom passiv diffusion, eller i flera fall genom att utnyttja specifika mekanismer som utvecklats för essentiella metalljoner, t ex blyjoner istället för järn, kadmiumjoner istället för kalcium (Friberg et al, 1986).

Det finns även flera andra tänkbara mekanismer som kan bestämma metallernas transport genom cellmembranen. Exempelvis kan bindningen till organiskt material sänka toxiciteten eller det omvända. I det senare fallet skulle diffusionsmekanismen överväga (Campbell et al, 2002).

Möjliga vägar för upptag

För att ett upptag ska kunna ske i djur eller växter måste den betraktade metallen som nämnts ovan förekomma i jonform. Detta betyder att metallen först måste producera metalljoner vilket i ett initialt skede sker genom bildandet av korrosionsprodukter. Ett undantag är de fall där ett direktintag sker av metallen och där omvandlingen kan ske i magsäcken eller tarmen. Upptag genom huden och inandning kan också förekomma.

Metallförekomsten inom en skjutbana eller skjutfält kan tas upp av växter, djur

och organismer på olika sätt. Direkt intag via jordpartiklar är vanligast speciellt för betande djur. Upptaget har beräknats motsvara ca 60 % av totalintaget (jordpartiklar och gröda) (Abrahams and Steigmajer, 2002). Det finns försök med husdjur som betat på skjutbanor och där resultatet visat att intaget av metaller kan orsaka en akut förgiftning och död (Braun et al, 2000). Betande husdjur kan även ta upp tungmetaller indirekt genom växter. Detta intag har beräknats till mindre än 40 % av totalintaget (Abrahams and Steigmajer, 2002).

Fåglar som lever i våtmarker, speciellt andfåglar, har sedan länge varit exponerade för ammunition, speciellt hagel. Det är främst haglet som orsakar förgiftningar eftersom fåglarna får i sig bly via föda. Änder, gäss och svanar som betar på botten av sjöar eller strandängar, men även måsfåglar och vadare, är speciellt utsatta för blyförgiftning. Detta förhållande har sedan länge dokumenterats och har varit den övervägande orsaken till restriktioner vid användandet av hagel inom våtmarksområden (Peakall and Burger, 2003). Det är även dokumenterat att rovfåglar indirekt får i sig bly från bytesdjuren (Mörner, 2005)

Jordlevande organismer som exempelvis maskar kan få i sig metaller genom huden men också från jordpartiklar i tarmsystemet (Peijnenburg and Jager, 2003). För vattenlevande djur som exempelvis fiskar sker upptaget genom gälarna medan upptaget i blötdjuren huvudsakligen sker genom huden (Peijnenburg and Jager, 2003). Hur upptaget sker hos insekter är mer eller mindre okänt.

I växter sker upptaget i princip enligt de mekanismer som redovisats i figur 2. Det huvudsakliga upptaget sker genom rötterna. Speciellt majs och åkersenap har generellt en benägenhet att kunna ta upp stora mängder metaller (Campbell et al, 2002).

De olika vägarna till upptag för metaller har beskrivits ovan. Med kännedom om de enskilda metallernas korrosion och transport går det delvis att förutsäga deras miljötillgänglighet. Påpekas bör att detta gäller varje enskild metall medan samverkan mellan olika metaller sällan är känd. Det måste betonas att alla metaller inte är omedelbart tillgängliga för upptag i alla organismer. Den största tillgängligheten för metallerna har betande djur och fåglar eftersom dessa genom ett direktintag kan få i sig metallfragment. Flera däggdjur med en tendens att söka föda nära marken har studerats i metallförorenade områden för att uppskatta metallupptag, t ex lokalt betande hästar (Elinder, 1992) samt sork (Leffler et al, 1996). För jordlevande och vattenlevande organismer och växter är upptaget avhängigt att metalljoner förekommer i exempelvis porvattnet eller grundvattnet och eventuellt i ytvattnet.

Viktiga toxikologiska mål

Kunskap om dispositionen av metaller i ekosystem (ekodisposition) och i organism (biodisposition) utgör en bas för att förutsäga transportflödet till olika toxikologiska

mål. Varje metall kan generellt sägas ha en tendens att ansamlas i vissa trofiska nivåer i ekosystemet och där i vissa nyckelorganismer och därigenom utöva sin giftverkan efter kontakt med vissa biologiska strukturer på molekylär nivå t ex proteiner, gener, receptorer. Akuta förgiftningseffekter uppkommer efter exponering för höga doser av ett kemiskt ämne under kort tid. Kroniska effekter uppstår vid låga doser som tillförs under lång tid. De akuta effekterna är enkla att upptäcka, ofta på grund av den dramatik som uppstår kring förgiftningssituationer. De kroniska effekterna är svårare att upptäcka och därmed också betydligt vanligare eftersom fler individer kan drabbas innan exponeringen avbryts. Miljötoxikologin har genomgått en omfattande utveckling och studerar numera förgiftningsmekanismer vid exponeringsnivåer som inleder utvecklingen av förgiftningsskador. Syftet är att klargöra de kritiska moment när skadeutvecklingen startar på cellnivå och därmed ge möjlighet att förhindra skadans uppkomst. En kritisk effekt utgörs av den förgiftningseffekt som uppträder vid lägsta dos och som tycks vara avgörande för en populations välmående i relation till ett kemiskt ämne. I framställningen nedan har medvetet undvikits de klassiska akuta förgiftningssymptomen för respektive metall. För en genomgång av akuteffekter hänvisas till andra omfattande verk (Friberg et al, 1986; Goyer et al, 2002).

Föreliggande rapport har koncentrerats till sådana kroniska effekter som i dagsläget är kända för de aktuella metallerna.

2. Miljö- och hälsorisker med ammunitionsmetaller

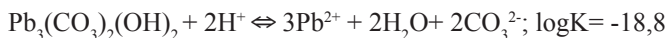
Bly (Pb)

Ekodisposition

När en blykula träffar marken påbörjas en korrosion. Detta resulterar i att kulans yta efter en tid omges av ett skikt av sekundära blyföreningar. I de fall kulan träffar ett kulfång är sannolikheten stor att den träffar andra kulor vilket innebär att den fraktioneras i mindre blyfragment vilket innebär en ökad tillgänglig yta för korrosion.

Blykorrosion i jord har undersökts av Korrosionsinstitutet bl a genom fältförsök. Resultaten visade mycket låg korrosionshastighet (1-1,5 µm/år) samt att transporten av bly från objektet i mark var liten (Linder, 2004). Det finns också en studie som undersökt den atmosfäriska korrosionen på orgelpipor. Resultaten visade att det var förekomsten av myr- och ättiksyra som främst påverkade korrosionen. Syrorna kom från träkonstruktionen. (Niklasson, 2005). Flera andra undersökningar har behandlat korrosionen av bly främst i kulfång och funnit bitvis mycket varierande korrosionshastigheter på mellan 0,1-50 %. Det är dock tveksamt om man undersökt korrosionsprodukter eller de blyföreningar som bildas när kulan träffar vallen. Detta innebär att man i regel övervärderat korrosionshastigheten i förhållande till det som händer med en blykula i jord (Qvarfort & Waleij, 2002; Qvarfort & Waleij, 2004).

Det metalliska bly som förekommer innanför det sekundära lagret är inte miljö-tillgängligt (Baker et al, 2003). Under de flesta förhållanden inom vilket pH varierar mellan 4 och 7,5 kommer de viktigaste sekundära föreningarna att utgöras av hydrocerrusit ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), samt mindre mängder av cerrusit (PbCO_3), anglesit (PbSO_4), pyromorfit ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), masicot ($\beta\text{-PbO}$), och platnerit ($\alpha\text{-PbO}_2$) (Knechtenhofer et al, 2003). Tillsammans med andra mineral är vattenlösligheten stor för hydrocerrusit och ökar med sjunkande pH enligt formeln;



Förhöjda koncentrationer av bly kan således förekomma i jordar som innehåller blyfragment och med ett sekundärt lager av hydrocerrusit (Knechtenhofer et al, 2003). Även om halterna är höga kommer blykoncentrationerna snabbt att reduceras eftersom blyjoner (Pb^{2+}) etablerar en stark bindning med organiskt material. Förekomsten av järn och manganhydroxider kommer vidare att bilda blykomplex som gör att tillgängligheten minskar. Speciellt i jordar som innehåller fosfor och

sulfat kan bly falla ut som sekundära föreningar vilka har en mycket låg löslighet. Även förekomsten av rötter kan immobilisera bly genom adsorption till cellmembranen (Knechtenhofer et al, 2003). Sammanfattningsvis kan således konstateras att vidaretransporten av bly från exempelvis ett kulfång är mycket marginell under normala förhållanden. Det finns emellertid exempel på att vattnet kan följa kanaler eller sprickor i marken vilket innebär att en viss blytransport kan ske. Detta inträffar främst under perioder med hög nederbörd (Knechtenhofer et al, 2003).

Förekomsten av löst organiskt material och oorganiska ligander ökar koncentrationen av bly i porvattnet men dessa är enligt Baker et al (2003) inte miljötillgängliga. På samma sätt medför förekomsten av kalciumjoner, humus, fulvosyror och dött organiskt material låg miljötillgänglighet (Peakall and Burger, 2003). Förändringar i miljötillgänglighet kan också undersökas genom toxicitetstester som ett komplement till kemisk analys. Undersökningar i alkaliska miljöer där bly förekommer som $PbCO_3$, PbS , $PbSO_4$, $PbCl_2$ visade liten toxicitet (Thorton et al, 2001). Man har vidare inte kunnat påvisa någon biomagnifiering av bly i akvatiska ekosystem vilket tyder på att upptaget via födan inte är viktigt (Barwick and Maher, 2003).

Miljötoxikologi

Exponering för bly i naturen är ett väl studerat faktum. Ett omfattande atmosfäriskt nedfall med nederbörden har konstaterats. Det bidrag som kan härledas till kulammunition är inte väl kvantifierat men ingår i den gemensamma pool av bly som omsätts i ekosystemen. Bidrag från identifierade källor som trafik är visserligen under utfasning men dess bidrag till bly-poolen kan antagligen inte räknas bort ännu. En väsentlig aspekt är skillnaden i kemisk form mellan de organiska blyformerna från trafiken och de oorganiska blyformerna från t ex gruvavfall och kulammunition. Dessa olika kemiska former har avsevärda skillnader i upptag och toxikologiska mål. Organiskt bly upptas lätt via lunga och hud och fördelas till nervsystemet medan oorganiskt bly främst upptas via magtarmkanal och drabbar blodbildningen i benmärg (Elinder et al, 1988). En omvandling från organiskt till oorganiskt bly i mark och i kroppen gör dock att gränserna suddas ut mellan de olika typiska mönstren för blyförgiftning.

Det är tämligen väl klarlagt att ammunition med blyhagel inte bör användas i våtmarksmiljöer eftersom flera fågelarter misstar dessa för småstenar vilka normalt deltar i födans bearbetning i krävan. Bly kan i dessa fall effektivt lösas ut till blyjoner med fatala akutförgiftningar som följd (se t ex De Francisco et al, 2003).

Viktiga toxikologiska effektmål för bly är:

- Hem-syntes
- Nervfunktion
- Fortplantning

Den viktiga rollen för 'hem' i hemoglobin är att binda och transportera syrgas från lunga till alla kroppens celler. Störningar i syntesen av 'hem'-gruppen har konsekvenser för syreförsörjningen i kroppens alla vävnader och nervsystemet är ett kritiskt organsystem vad gäller syrebrist. Gruppen 'hem' syntetiseras från byggstenen aminolevulinsyra under inverkan av flera enzymer varav två är särskilt känsliga för bly – aminolevulin dehydras (ALAD) och ferrokelatase (Goyer et al, 2002). ALAD störs i sin aktion när två molekyler aminolevulinsyra ska kopplas samman till ett förstadium till hem-gruppens molekylära skelett, något som leder till en 'hem'-brist. Ferrokelatase störs i sin aktion när järnjoner (Fe^{2+}) ska placeras in i hem-skelettet, vilket leder till att ofullständiga former av 'hem' bildas som kommer att cirkulera med blodets röda blodkroppar. I båda fallen sänks blodets förmåga att transportera syrgas och kroppens vävnader kommer kontinuerligt att ligga på gränsen eller över gränsen till syrebrist. Miljökoncentrationer som ger ca 800-1000 μg bly/l blod ger anemi, ca 400 μg bly/l blod bedöms ge ökad risk för störning på hem-syntesen medan effekter på ALAD uppstår vid ca 100 μg /l blod.

Bilden är något oklar rörande blyets inverkan på nervfunktionen. En förhöjd blodhalt av bly har förknippats med sänkt nervledningshastighet hos vuxna människor. Därtill kommer att bly har en störande effekt på ALAD i nervceller. En sämre kognitiv utveckling har rapporterats för nyfödda upp till 18 månaders ålder vid förhöjd blyhalt i navelsträngsblod (Bellinger, 1987). Miljökoncentrationer som ger ca 10-15 μg /l blod bedöms ge ökad risk för störning på intelligensutvecklingen.

Implantationen av befruktade ägg i livmoderslemhinnan är ett viktigt steg i utvecklingen av ett växande embryo. I toxikologiska laboratorieexperiment har bly visats kunna störa implantationen av befruktade ägg i livmoderslemhinna hos mus (Wide et al, 1977). Exponeringar som ger ca 6,6 mg/l blod bedöms ge ökad risk för störning på implantationen av befruktade ägg i livmoderslemhinna hos möss (Wide, 1980). Blyexponering kan ge störd fruktsamhet även hos kvinnor (Borja-Aburto et al, 1999).

Antimon (Sb)

Ekodisposition

I ammunition används ibland antimon i legering med bly för att reglera kulans hårdhet. Antimon har ett brett spektrum av toxikologiska och biologiska effekter.

Antimon ingår inte i de svenska miljöövervakningsprogrammen för metaller och ingår sällan i recipientkontroller eller andra undersökningar. Dataunderlaget för antimon i svensk miljö är därför begränsat. Miljöministeriet i Danmark har utfört en riskanalys av antimon främst baserad på litteraturstudier. I Danmark används ca 2 ton antimon i ammunition vilket motsvarar 0,4 % av den totala förbrukningen. Beräkningen är baserad på att antimon används som legeringsmetall

tillsammans med bly och tenn och omfattar allt skytte (Kjölholt et al, 2004).

I naturen uppträder antimon i två oxidationstal, Sb(V) och Sb(III), varav Sb(V) är den stabila formen i aeroba miljöer. Även Sb(III) har detekterats i många aeroba miljöer (se Filella et al, 2002), vilket kan bero på biologisk reduktion av Sb(V), på antropogen spridning av Sb(III), eller eventuellt på fotoreduktion av Sb(V). Kinetiken för omvandling mellan de två oxidationstalen är sparsamt undersökt. I naturliga vatten anses Sb(V) uppträda som Sb(OH)_6 medan Sb(III) troligen uppträder som Sb(OH)_3 . Båda dessa molekyler har låg laddningstäthet och följaktligen är antimon nästan inert i marin miljö. Detta medför lång uppehållstid i akvatiska system, och därmed stor spridningspotential. I likhet med många andra metaller som uppträder som oxyanjoner är halterna i marina vatten något högre än i många sötvatten

Metylerade antimonföreningar anses kunna bildas biologiskt huvudsakligen via mikroorganismer (t ex Jenkins et al, 1998). Vissa av föreningarna är flyktiga. Mycket höga halter (tiotals $\mu\text{g}/\text{m}^3$) har uppmätts i gas från en avfallsdeponi och vid rötning av reningsverksslam. I Östersjön utgör metylerade former ca 10 % av totalt löst antimon (Andreae och Froelich, 1984).

Antimon har ingen känd biologisk funktion. Toxiciteten är inte lika välstuderad som för den snarlika halvmetallen arsenik. Antimon tas upp långsammare än arsenik i celler och det är huvudsakligen Sb(III) som tas upp (Gebel, 1997). Antimon bioackumuleras svagt och uppvisar därför heller ingen risk för biomagnifikation i den akvatiska näringskedjan.

De metylerade Sb-föreningarnas toxicitet är oklar och särskilt saknas studier om de metylerade antimonföreningarnas ekotoxicitet. För arsenik är dock akvatisk akuttoxicitet lägre för vissa av de metylerade formerna jämfört med de oorganiska formerna (Knauer et al, 1999).

Svenska gränsvärden för antimon i miljön finns för grundvatten och havssediment (Naturvårdsverket, 1999). Gränsvärdena för grundvatten är hälsobaserade och halter $<10 \mu\text{g}/\text{l}$ räknas som mindre allvarligt och halter $>100 \mu\text{g}/\text{l}$ som mycket allvarligt.

Miljötoxikologi

Exponering för antimon i naturen är ofullständigt studerat. Arbetsmiljörelaterad exponering via luft och direkt hudkontakt är känd. Även en exponering via födan kan ge mag-tarm irritation (Goyer et al, 2002).

Viktiga toxikologiska effektmål för antimon är:

- Lunga
- Hud
- Cancer

Inandning av partiklar med antimon i arbetsmiljön kan ge akuta besvär som rinnsnuva och även akut lungödem. Kronisk inandning kan ge inflammationer i svalg och övre luftvägar samt bronkit, dammlunga (pneumokonios) med obstruktiv lungsjukdom och emfysem vid längre exponeringar (Goyer et al, 2002). I djurförsök har en tydlig tendens till ackumulering av antimon i lungvävnad dokumenterats (Leffler et al, 1984). Kronisk arbetsmiljöexponering kan ge tillfälliga fläckvisa frätskador där hudkontakten varit intensiv (Elinder et al, 1986).

Några antimonföreningar har klassats som carcinogena av IARC (1989). Det råder emellertid osäkerhet om detta eftersom antimonexponering oftast sker parallellt med kända mutagena och carcinogena ämnen.

Järn/Stål (Fe)

Ekodisposition

Järnet har de senaste 5000 åren haft stor betydelse för människans utveckling. Det är den ekonomiskt och tekniskt viktigaste metallen vi använder främst därför att den är relativt vanlig och billig att framställa. Det rena järnet får man genom många olika processer beroende på i vilken form järnet är bundet. Järnbehandling står för 14 % av Sveriges industris energiomsättning.

De största miljöproblemen med järnhanteringen och förädlingen är förknippad med framställningen. Några mer omfattande miljöproblem med järn i miljön är inte kända.

Miljötoxikologi

Järn är ett essentiellt grundämne och har en noga kontrollerad koncentration i kroppen. Förgiftningar är därmed sällsynta och förekommer vanligtvis bara vid mycket höga intagsdoser.

Viktiga toxikologiska effektmål för järn är:

- Väteperoxidkatalys
- Lever
- Lunga

Järnjonernas roll i Fenton-reaktionen är väl dokumenterad (se t ex Sandstrom et al, 1995) där järn katalyserar spjälkningen av väteperoxid till ytterst reaktiva hydroxylradikaler. I en senare fas kan dessa skada cellmembran genom sk fettperoxidering och ge upphov till celledöd och störd organfunktion som vid t ex sideros i levern.

Abnorma intag av järn kan leda till upplagring av järn främst som hemosiderin, i lever, bukspottkörtel och hormonkörtlar. Ett sjuktillstånd kallat sideros uppkom-

mer med kliniska symptom som störd leverfunktion, diabetes, hormonstörningar och hjärtkärleffekter (Goyer et al, 2002).

Upphettning av järnmetall kan leda till upplagring av järnpartiklar i lunga och ett tillstånd som liknar silikos (Goyer et al, 2002).

Koppar (Cu)

Ekodisposition

Koppar är en av de första metaller som människan började använda. Debatten om användning av koppar i samhället har intensifierats under senare år, och har delvis fokuserats på diffusa spridningskällor. Detta torde bero på att koppar är ett essentiellt ämne för alla levande organismer men kan också bli starkt toxiskt vid ökad exponering. Det kemiska uppträdandet av koppar i naturliga miljöer är komplicerat, vilket försvårar en bedömning av hur miljötillgängligt koppar är i en viss miljö (Landner & Lindeström, 1998).

Korrosionsinstitutet har tittat mycket på koppar- och zinkbaserade utomhuskonstruktioner samt på rostfritt stål. Forskningen handlar mycket om att kartlägga metallens väg från det att den löser ut, till exempel från tak eller byggnadskonstruktioner, samt vad som påverkar denna utlösning och dess miljöpåverkan. Några mera omfattande korrosionsstudier i mark verkar dock inte ha skett.

SKB (Svensk Kärnbränslehantering) har inom ramen för kärnkraftsavfallens inneslutning och placering studerat korrosion av koppar. Potentiella risker för säkerheten är förekomsten av hål i behållarna uppkomna genom gropfrätning eller av whiskers som växer in i kopparn. Baserat på observationer i litteraturen, tillsammans med teoretiska diskussioner av mekanismerna för gropfrätning och whiskersbildning bedöms att risken för uppkomst av hål i behållarna är liten. En fastsittande och skyddande film av kopparsulfid har observerats på kopparföremål nerbäddade i anaeroba marina sediment.

Större emissionsrisk föreligger för koppar som är exponerad för vatten och luft och därmed korroderar. Korrosion leder till att koppar sprids med dagvatten till sjöar och vattendrag. Tillsammans med avloppsvatten och eventuella industriella källor belastar dagvatten även reningsverken. Spridning av slam från reningsverk kan leda till långsiktig upplagring av koppar i jordbruksmark, vilket kan få negativa konsekvenser.

Spridningen av koppar är emellertid främst ett stadsproblem. Exempelvis uppvisar sedimenten i Stockholm en medelhalt på 350 mg/kg jämföra med en förindustriell halt om ca 20 mg/kg (Naturvårdsverket, 1999). Även grundvattnet i Stockholmsregionen har starkt förhöjda halter jämfört med genomsnittet i landet (Miljöförvaltningen, 1997). Generellt anses däremot halterna av koppar i svensk

åkermark inte ökat nämnvärt under 1900-talet, även om lokal påverkan förekommer (Andersson, 1992).

Från vägtrafiken sprids koppar till luft, vatten och mark (Miljöförvaltningen, 1998). Vattenledningsrör av koppar kan vara en mycket betydande källa av koppar till reningsverk. Korrosionshastigheten av kopparledningsrör beror på vattnets korrosivitet. I områden med hårt vatten är korrosion av kopparrör särskilt intensiv och kopparhalterna i avloppsslammen mycket höga (t ex Andersson och Nilsson, 1995).

Koppar korroderar också vid exponering i atmosfären. Exempelvis korroderar koppartak och löst koppar transporteras vidare med nederbörd till mark och vatten. Avrinningen av koppar från koppartak styrs bl.a. av nederbördsmängden (He et al, 2000). Då koppar exponeras för Stockholmsluft är avrinningshastigheten i genomsnitt 1,3 g/m²/år för ny koppar och 2 g/m²/år för äldre koppar (He et al, 2000).

Det finns anledning att misstänka att koppar som sprids via atmosfären initialt har hög miljötillgänglighet eftersom regnvatten torde ha relativt låg förmåga att komplexbinda koppar. I regnvatten som passerat över en kopparplåt förelåg 60-92 % som fria kopparjoner (Cu²⁺) (Naturvårdsverket, 1999). Denna andel minskar sannolikt under transport i naturliga media. Till mark sprids koppar även från träimpregnering (mycket lokalt), stallgödsel och handelsgödsel.

Då det gäller koppars användning i projektiler och därtill relaterade miljöeffekter finns mycket få undersökningar. En projektil består av en blykärna omgiven av en mantel som i flertalet fall består av koppar och zink. Det finns även projektiler av massiv koppar. Koppar kommer liksom bly att genom korrosion bilda sekundära föreningar varvid det också kan bildas fria kopparjoner. Koppar förekommer framförallt med oxidationstalet II+ i naturliga miljöer och är fördelat mellan löst fas, kolloidal och partikulär fas. I reducerande miljöer förekommer även Cu(I+). Den lösta fasen är av störst biologisk betydelse på grund av dess högre miljötillgänglighet.

Studier med sekventiella extraktioner visade att i en jord med höga kopparhalter var 28 % av kopparn bunden till organiskt material, 20 % var bundet till järn- och mangan-oxider, medan 10 % var bundet till karbonater. Restfraktionen (39 %) bildade andra föreningar. Den utbytbara andelen var 5 %. På samma sätt som bly kan koppar bilda olika komplex med anjoner, varför kalkning kan medföra att koppar blir mindre tillgängligt. Utfällningar av hydroxider, oxider och hydrokarbonater är möjliga om pH är över 6. På grund av sin förmåga att bilda komplex och genom adsorption har det antagits att koppar har liten mobilitet i jord. I mera alkaliska jordar kan dock kopparjonerna bilda lösliga komplex vilket ökar möjligheten till transport. Dessa komplex är emellertid stabila vilket innebär liten miljötillgänglighet. I rinnande vatten förekommer koppar ofta i formen (Cu(H₂O)₆)²⁺. Förekomsten av andra ligander som hydroxid (OH⁻) eller sulfat (SO₄²⁻) kan resultera i en komplexbildning som exempelvis Cu(OH)⁺(H₂O)₅ eller CuSO₄(H₂O)₅. Dessa kom-

plex är relativt ostabila vilket medför en möjlighet till upptag i organismer. Kopparjonen kan också bilda föreningar med organiska ligander som exempelvis fulvosyror. Dessa komplex tenderar till att öka stabiliteten hos komplexen vilket i sin tur medför en minskad miljötillgänglighet. Toxicitetstester (på vattenloppa, *Daphnia magna*) har visat att den miljötillgängliga andelen av koppar är låg när koppar förekommer i komplex med HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, men högre när koppar förekommer i formen Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Andrew et al, 1977). Hårdare vatten sänker koppars miljötillgänglighet, möjligen på grund av förekomsten av kalcium och magnesium (Tao et al, 2000).

Bioackumulering till nivåer som kan vara skadligt för människor har påvisats i bl a musslor (Barwick and Maher, 2003).

Miljötoxikologi

Koppar är ett essentiellt grundämne och har en noga kontrollerad koncentration i kroppen. Förgiftningar är därmed sällsynta och förekommer vanligtvis vid mycket höga intagsdoser. Exponeringar via dricksvatten från kopparrör i försurade landsområden är kända.

Viktiga toxikologiska effektmål för koppar är:

- Mag-tarm-kanal
- Lever

Experimentella studier på människa visar att dricksvatten med kopparhalter >3 mg/l ger förgiftningseffekter från mage-tarm-kanal som illamående, kräkningar och diarré (Pizzaro et al, 1999).

Förtäring av stora mängder kopparsalter har visats leda till vävnadsdöd i lever och eventuellt död (Goyer et al, 2002).

Zink (Zn)

Ekodisposition

Stora mängder zink används i det moderna samhället. Den största spridning av zink i stadsmiljön är partiklar från bildäck och lakvatten från förzinkade metallkonstruktioner. Zink förekommer vanligen som ZnS (zinksulfid) och kommer under oxiderande förhållanden att bilda lösligt Zn^{2+} . Zink är en essentiell metall även för växter och djur som behöver zink för att leva. Zink fyller här samma funktion som hos människan, dvs stimulerar de hormoner och enzymer som styr olika livsfunktioner. Ju högre en organism står i näringskedjan, desto större är dess förmåga att reglera zinkupptaget. Hos människor, däggdjur och fåglar är regleringen så effektiv att onormalt hög zinklagring aldrig sker i vävnaderna. Hos växter lagras ett eventuellt överskott i vävnaderna för att användas vid ett senare tillfälle.

Hos människa ingår zink i över 300 hormoner och enzymer, vilka bl a styr sår-läkning, matsmältning, fortplantning, syn, sockerbalans och njurfunktioner. En vuxen person behöver ca 15 mg zink per dag. Zink har generellt sett en låg toxisk effekt på däggdjur. Sötvattenlevande organismer tycks dock vara relativt känsliga för förhöjda zinkhalter; en koncentration på 25 µg/l har föreslagits som gränsvärde.

I sura aeroba jordar har zink låg mobilitet p g a jonbytesreaktioner med lermine-ral och organiskt material. Vid högre pH kommer adsorptionen till oxider, alumini-umsilikater och komplexbildningen med organiskt material att minska mobiliteten. I jordar som är kontaminerade med stora mängder zink kommer utfällningar av zinkoxider, zinkhydroxider eller hydrokarbonater att begränsa mobiliteten vid ett pH värde som är 6 eller högre. I en studie av förorenad jord visade det sig att 39 % av totalandel zink var bundet till järn- och manganoxider, 28 % till karbonater medan 19 % var utbytbart eller bundet till organiskt material. Zink uppvisar en liten komplexbindning till organiskt material men större till oorganiskt. Zink är dessut-om den mest tillgängliga metallen då det gäller upptag i växter. Den mest bety-dande miljöpåverkan är effekten i mark på exempelvis mask (Peakall and Burger, 2003). Toxicitetstester visar att de föreningar som förekommer i alkaliska miljöer som exempelvis ZnCO₃ och ZnS har låg toxicitet.

Miljötoxikologi

Zink är ett essentiellt grundämne och har en noga kontrollerad koncentration i kroppen. Förgiftningar är därmed mycket sällsynta och förekommer vanligtvis vid mycket höga intagsdoser. Zink är ofta ett bristämne som vid bristtillstånd ger försämrad syntes av skyddsfaktorer i kroppen t ex av metallothionein (Nord-berg, 1998), som i sin tur skyddar mot förgiftning från flera kemiska substansklas-ser.

Viktiga toxikologiska effektmål för zink är:

- Mag-tarm-kanal
- Lunga

Störd magtarmfunktion och diarré har rapporterats vid intag av drycker förva-rade i zinkburkar (Goyer et al, 2002).

Upphetning av zinkmetall, som vid svetsning, genererar ultrafina partiklar av zinkoxid. Vid inandning av sådana partiklar kan uppstå sk metallröksfeber, ett känt tillstånd som sannolikt uppstår när metallen ger akuta skador i lungvävnaden som leder till en inflammation med symptom som feber, svettning och allmän svaghet (Goyer et al, 2002).

Volfram (W; eng. Tungsten) och Molybden (Mo)

Ekodisposition

Volfram och molybden är två grundämnen i samma grupp i det periodiska systemet. De har också ett liknande uppträdande i naturen och förekommer båda i jordskorpan i en koncentration av ca 1,5 mg/kg. Molybden är ett essentiellt näringsämne för djur och växter. Molybden kan även vara toxiskt vid höga koncentrationer, vilka ibland kan förekomma i t ex lakvattnet från askor. Baserat på djurförsök har det visats att molybden och dess föreningar är toxiska. Det finns även uppgifter om vissa hälsoeffekter bland arbetare som utsatts för långvarig exponering vid några ungerska smältverk (Thornton et al, 2001).

Volfram är en viktig industriell metall. Den bryts vanligen från förekomster av scheelit, CaWO_4 , och volframit, $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$. Utsläpp av volfram till miljön förekommer på grund av t.ex. dess användning i dubbade vinterdäck och ammunition. Volframs uppträdande i miljön är dåligt känt. I miljön återfinns molybden och volfram huvudsakligen som anjonerna molybdat, MoO_4^{2-} , och volframat, WO_4^{2-} , samt dessas odissocierade, och polymeriserade former. Vid syrefria förhållanden (t ex i sjöars bottensediment) kan dock andra former uppträda då molybden och volfram reduceras till lägre oxidationstal.

Sedan lång tid tillbaka är det känt att molybdat och volframat kan bindas till järn- och aluminiumoxider i mark och sediment, och att denna process ofta är avgörande för ämnenas benägenhet att lösa sig i vattnet. Mycket få studier har dock gjorts för att kvantifiera detta. Vidare finns det flera indikationer på att molybden och volfram på något sätt kan bindas till organiskt material.

Volfram har föreslagits som ersättning för bly i olika typer av ammunition både för civilt och militärt bruk. Volframsprojektiler (WHA) består främst av volfram (88-95 %) med varierande inblandning av järn, nickel och kobolt. Mindre tillsatser av koppar och magnesium kan också förekomma.

För att undersöka de miljömässiga aspekterna vid utveckling av framtida projektiler fokuserade en studie (CES, 2005) på följande delar:

- Utvärdering av mobiliteten av WHA från fragment och kulor i jorden och dessas lösliga andelar i mark- och grundvatten
- Miljötillgängligheten av WHA-komponenter
- Toxiciteten av WHA
- Förekomsten och transporten av kolloidala WHA-komponenter och dess uppträdande i mark och grundvatten
- Utvärdering av möjlig teknik för rening och återställning av WHA-kontaminerade kulfång/skjutfält

De huvudsakliga slutsatserna var följande:

- Höga halter av volfram förekom i vatten som exponerades för WHA-fragment eller delar av projektiler.
- Volfram uppvisade en hög inbindning i lermineral och organiska jordar.
- Experiment utförda i skjutvallar visade att pH förhållandet som delvis styr utläckage var omvänt då det gäller bly och volfram. Detta innebär att läckaget för volfram är högre under ”normala” pH förhållanden i jord än vad som är fallet för bly.
- Volfram är inget inert material i miljön och kan ge kraftiga toxiska effekter vid höga halter, sådana som företrädesvis kommer att råda i en skjutvall.
- Vissa preliminära resultat tyder också på att volfram hämmar den bakteriella tillväxten. Samma förhållanden gäller vissa växter.

Miljötoxikologi

Exponering för volfram i naturen är för närvarande ofullständigt studerat. Betydelsen av volfram innehållande enzymer har visats i studier på värmetåligena archaeobakterier. En uttömmande forskning om dess toxicitet hos däggdjur har efterlysts.

Viktiga toxikologiska effektmål för volfram är:

- Molybdeninnehållande enzym
- Fortplantning
- Tumörframkallande effekter

Effekter på embryo/foster har dokumenterats in vitro vid volframhalter jämförbara med in vivo situationen (Domingo, 2002). Volfram som metallpulver har vid djurförsök visat sig vara delvis toxiskt. I en studie fann man att försöksdjur som matades med volfram fick anorexia och därmed följande viktförlust. I en annan studie, där fragment av en volfram-legering placerats in i muskulatur på råttor, erhöles tumörer i samtliga djur inom sex månader (Kalinich et al, 2005). Materialet innehöll också kobolt och nickel vilket tillsammans med data från andra studier på human cellkultur (Miller et al, 2001) antyder att en synergism mellan volfram-kobolt-nickel kan orsaka tumörer. Dessa data är nya och oroande eftersom användningen av volfram kan öka som ersättningsmaterial i kulor samtidigt som en viss osäkerhet råder om tolkningen.

Tenn (Sn)

Ekodisposition

Tenn är en av de tidigast kända metallerna. Man har funnit tenn i bronser från 3 500 f Kr. Sedan mitten av 1600-talet har man kunnat behandla plåt genom tennöver-

drag. Livsmedel konserverade i plåtburk kan innehålla förhöjda halter tenn. I övrigt är tennhalten i föda och dricksvatten låg.

Tenn har haft stor betydelse som korrosionsskydd för jämplåt speciellt i konservindustrin samt vid förtenning av kopparkärl. Andra användningsområden är som legeringsmetall och till lödning. Organiska tennföreningar har använts som fungicider (bekämpningsmedel mot svamp) och till båtbottnfärger. Inom detta område finns det relativt god kunskap om tenns förekomst i biologiska media och de negativa effekterna.

Miljötoxikologi

Exponering för tenn i naturen är ofullständigt kartlagd. Både oorganiskt tenn och organiskt bundet tenn förekommer och med tanke på stora skillnader i toxikologiska egenskaper är det väsentligt att hålla isär formerna. Upptag sker främst via hud och mage-tarm för båda formerna. Organiska tennföreningar är mycket giftiga. De orsakar centralnervös påverkan med symptom som t ex krampanfall och hallucinationer.

Endast för organiska tennföreningar finns det gränsvärden. De kritiska effekterna är påverkan på det centrala nervsystemet och slemhinneirritation. Nivågränsvärdet (för tenn) är 0,1 mg/m³ i luft.

Viktiga toxikologiska effektmål för tenn är:

- Lunga
- Hjärna – centrala nervsystemet (CNS)
- Immunsystemet

Oorganiskt tenn i partikelform kan ge viss upplagring i lunga och en lättare irritation (pneumokonios) (Goyer et al, 2002). Tennhydrid, SnH₄, inandas som gas genom lunga är giftigare än arsin i försöksdjur, men effekten av tennhydrid är direkt på centrala nervsystemet och utan effekter på blodceller.

Exponering i yrkesmiljön för vissa organiska tennföreningar (trimetyltenn, trietyltenn) ger CNS-effekter som hjärnödemed, huvudvärk, visuella defekter, EEG-förändringar (Goyer et al, 2002).

Trifenyltenn har visats vara immunosuppressivt (immunförsvärsdämpande) och tributyltenn har visats suppressivt mot NK-celler ('natural killer') hos möss (Goyer et al, 2002).

Nickel (Ni)

Ekodisposition

Nickel förekommer som två typer av malmer, oxidisk vittringsmalm och som sulfidmalm. Nickel används i en mängd olika produkter men det är främst inom stål-

industrin som den största användningen finns. Nickel har sedan länge också använts i ackumulatorer tillsammans med järn eller kadmium. Walterson (1999) har redovisat en uppskattning av det totala nickelflödet i landet och funnit följande mängder:

Från punkttällor:	61 ton/år
Total mänsklig aktivitet:	> 100 ton/år
Naturliga flöden:	> 109 ton/år.

Fördelningen av nickel i marken är relaterad till organisk substans eller amorfa järn- och manganoxider. I vattenmiljön uppträder nickel företrädesvis som Ni^{2+} -joner. Vid pH-värden mellan 5-9 förekommer nickel huvudsakligen i form av hexahydratjoner.

Eftersom nickel är ett essentiellt spårämne för ett flertal organismer har växter och djur utvecklat ett system för reglering av upptag och utsöndring. Av det tillgängliga materialet som presenteras i Walterson (1999) beträffande nickelhalterna i mark och vatten framgår att det knappast föreligger någon risk för negativa effekter, undantagandes närområdet till några större utsläppskällor. Det finns inte heller i något fall observationer om negativa effekter i den svenska miljön.

Miljötoxikologi

Exponering för nickel i naturen är ovanligt men exponeringssituationer uppstår genom inandning av luft med låga bakgrundsnivåer av nickel samt vid hudkontakt med nickelinnehållande föremål.

Viktiga toxikologiska effektmål för nickel är:

- Lunga
- Hud

Nickel anses som cancerframkallande i andningsvägarna efter yrkesexponering (Goyer et al, 2002). Exponering för nickelkarbonylföreningar kan bli fatal.

Nickel ger upphov till allergisk hudinflammation (dermatit). Sensibilisering uppstår genom kontakt med vardagliga nickelinnehållande föremål och sannolikt genom födointag med nickel (Goyer et al, 2002).

Vismut (Bi)

Ekodisposition

Vismut är en relativt sällsynt metall. Medelhalten i jordskorpan är ca 0,2 mg/kg. Vismut har länge använts inom medicinen. Det finns inga dokumenterade uppgifter om att vismut skulle utgöra någon miljörisk. De uppgifter som föreligger anger att

vismut är mindre toxiskt än bly varför det har föreslagits som ersättning för bly i ammunition främst för hagel. Som grund för detta ligger vissa studier på fåglar. Försök som för övrigt genomfördes redan på 1920-talet. I dessa försök gavs duvor bl.a. metallisk vismut och bly. Den letala dosen för bly bestämdes till mellan 0,6-2,28 g/kg kroppsvikt. Bland de duvor som fick vismut inträffade inget dödsfall vid en medeldos på 1,39 g/kg kroppsvikt (Hanzlink & Preskov, 1923). I en senare studie gavs hagel i form av bly, järn, vismut och en blandning av vismut och järn till gräsänder. Av total 40 gräsänder som fick blyhagel eller en blandning av vismut/bly dog 95 % med en medellivslängd av 15 dagar. Bland de änders som fick järn eller vismuthagel inträffade inget dödsfall inom 30 dagar (Sanderson et al, 1992). Man undersökte även halten av bly, järn och vismut i blodet hos änderna. Resultaten redovisas i tabell 2 nedan.

Tabell 2. Metallkoncentrationen i blod hos gräsänder efter 30 dagars exponering. Tabellen från Sanderson et al (1992).

Exponering	Blyhalt i blod mg/kg	Järn i blod mg/kg	Vismut i blod mg/kg
Kontrollgrupp	<0,750	490	<3,00
Blyhagel	6,53	198	<3,00
Järnhagel	<0,750	471	<3,00
Vismuthagel	<0,750	455	<3,00

Det finns även en svensk studie av gräsand. I denna undersöktes effekterna vid intag av bly- och järnhagel. Resultaten visade liknande resultat med förhöjda blyhalter i lever, blod och njure även om inga dödsfall kunde konstateras efter 30 dagar. Ett av syftena med undersökningen var även att studera silverpläterade hagel. Resultaten visade att plätningen inte hade någon effekt jämfört med normala blyhagel (FOA, 1993).

Miljötoxikologi

Exponering för vismut i naturen är i stort sett ett okänt kapitel med undantag för experimentella studier från tidigt 1900-tal (Hanzlink et al, 1923). Det är önskvärt att dessa studier upprepas med modern teknik på grund av den osäkerhet som finns om den kemiska formen för vismut i dessa äldre studier. Den direkta toxiciteten av vismut har beskrivits som låg hos råttor (Sano et al, 2005) som fann vismut avsevärt mindre giftigt än bly.

Olika kemiska former av vismut har fått en ökad användning i läkemedel mot diarréer och infektion med magsårsbakterier (*Helicobacter pylori*). Sådan mediciner har upphört i Sverige men sker fortfarande vid behandling av *H. pylori* i England och vid diarré-behandling i USA. I sådana fall ges vismut som salter av citrat eller salicylat (Lambert, 1991), kemiska former som sannolikt inte uppstår

spontant i naturen och därför sannolikt inte når människa. Andra studier indikerar att metylerade vismut-föreningar (t ex trimetylvismut) kan uppstå i naturen genom mikrobiell enzymaktivitet (Bentley et al, 2002) och på så sätt nå en näringsväv som även berör människa.

Viktiga toxikologiska effektmål för vismut är:

- Könskörtlar och könshormon

Könskörtlar tycks vara en känslig målvävnad för vismut och bildningen av manligt könshormon (testosteron), i testikelns Leydigceller, kan störas genom inflammationsprocesser som resulterar efter vismutexponering hos råtta (Hutson, 2005). Även om den störningen inte direkt drabbade Leydigcellerna kan dessa hypotetiskt ha skyddats eftersom däggdjurceller har visats kunna motstå vismutexponering genom skyddsproteinet metallothionein (Magnusson et al, 2005).

Blyfri ammunition

FFI (2002) har studerat effekterna av blyfri ammunition. Studien skedde på Nordic ammunition company (NAMMO) som har tagit fram en ammunition 7,62 mm (NATO) kallad "non toxic ammunition". Projektilen består av en mantel av koppar och zink med en invändig stålkärna. Den borde därför snarare heta blyfri i stället för "non toxic". Under alla förhållanden uppfyller ammunitionen de kvalitetskrav som gäller vid den Norska Försvarsmakten och inom NATO. En viktig del av studien var att undersöka vad som sker i äldre skjutvallar vid övergång till blyfri ammunition. Huvuddelen av testerna utfördes i laboratoriet.

Laktester genomfördes dels på blyhaltig sand dels på sand som innehöll blyfri ammunition. Resultaten visade att koncentrationen av lösligt bly och antimon minskade i de kolonner där man tillsatte blyfri ammunition (stålkärna).

Den sammanfattande slutsatsen blev att det är en fördel att övergå till projektiler med stålkärna, speciellt om den används på äldre skjutvallar. En av orsakerna till detta är att korrosionsprodukterna från järn har en förmåga att reducera de lösliga andelarna av bly och antimon i porvattnet. Detta skulle också minska möjligheten för infiltrerat regnvatten att vidaretransportera bly och antimon till grundvattnet. En annan fördel är att övergången skulle reducera tungmetallanvändningen med ca 70 %.

Bly i tändsatser och krut

För att antända en krutladdning i moderna enhetspatroner förekommer i huvudsak två alternativa tekniker: central- respektive kantantändning. Tändsatser innehåller förutom krut en eller flera blyföreningar. En normal vikt på tändsatsen är 0,035 g.

Blytricinat, blydioxid och blyazid är exempel på blyföreningar som kan ingå i tändsatsar. Blyet i tändsatsen förångas när denna detonerar. Blyångorna följer till viss del med krutgaserna ur pipan samtidigt som en del kondenserar i pipan eller sipprar ut baktill när vapnet avfyras, eller vid omladdningen. Eftersom det är känt att skytte inomhus ger förhöjda blodhalter av bly kan man på goda grunder anta att huvuddelen av blyet i tändsatsen vid avfyrningen blir biologiskt tillgängligt. Risken med exponeringen är dock beroende av ventilationen. Blymängden i en tändsats kan överslagsmässigt sättas till 5 mg. Denna mängd bly kommer vid avfyrning att fördelas mellan "naturen" och skytten. Eftersom skyttet huvudsakligen sker utomhus torde blyexponeringen vara försumbar.

Det finns en blyfri tändhatt som tillverkas av Dyno Nobel AG, som används av Försvarmakten. Denna medför dock problem vid antändning vid låga temperaturer liksom dålig funktion efter lagring. Dessa problem åtgärdas genom att hylsan har konstruerats om. En uppfattning som bl a framförts av Sven Eric Johansson, ballistisk chef för Bofors Eurenco, är att en allmän övergång till blyfria tändhattar för gevärs- och pistolammuntion kommer att kräva en förändrad hylskonstruktion alternativt att man hittar en ny, inte idag känd substans som kan ersätta blyföreningarna.

Fram till 1990-talet impregnerades nitrocellulosan som användes som bas vid kruttillverkningen med bly. Avsikten var att bly som till viss del kondenserar i pipan legerar med de kopparrester som vid kulans passage genom loppet fastnar i pipan. Detta minskar mantelresterna i pipan. Idag tillsätts tenn till nitrocellulosan av samma anledning.

3. Diskussion och sammanfattande slutsatser

På senare år har de miljömässiga aspekterna av bly uppmärksammats i samband med skytte. En kommande lag gör att ett förbud att använda bly i all ammunition inträder 2008. Efter detta datum måste om lagen träder i kraft bly ersättas med annat lämpligt material. Ett undantag utgör skytte mot miljöskuldfång eller liknande.

Då det gäller ett lämpligt material i ammunition bör man komma ihåg att om bly ska ersättas så kommer det att ske med en annan metall eller metallegering. Denna bör som ett minimikrav uppfylla följande kriterier:

- Lämpligt för ammunition i alla relevanta patrontyper
- Ammunitionen ska vara användbar i alla idag förekommande vapen
- Teknisk genomförbarhet i nivå med bly
- Kostnader
- Miljö- och hälsoaspekter bättre än bly

Tekniska aspekter på några ammunitionstyper

Nedan beskrivs ammunitionens- och projektiltyper med utgångspunkt från dess användning. Följande uppdelning anses vara av intresse för såväl beskrivning av alternativa material som för konsekvensen av förbudet mot användning av bly alternativt krav på miljöskuldfång. I beskrivningen nedan har sådan ammunition uteslutits som huvudsakligen använts för jakt, tjänsteutövning samt militärt. Utöver omnämnda ammunitionssorter finns specialammunition av olika slag med en så begränsad användning att de inte bedömts vara av intresse i denna sammanställning. För några ammunitionstyper finns inget idag känt ersättningsmaterial. Någon ersättning som täcker alla ammunitionstyperna finns således inte.

Kantantänd ammunition för tränings- och tävlingsskytte med gevär och pistol-/revolver .22 LR

Skyttet med vapen i .22 LR är de skytteformer jämte luftvapenskyttet som är mest utbredda. Flertalet tävlingsformer förekommer internationellt och med mycket höga precisionskrav. Projektilerna är tillverkade av bly som försetts med en vaxhinna eller via elektrolyt gets en tunn yta av koppar/mässing för att möjliggöra högre fart utan att ge kraftiga blyavlagringar i pipan. Alternativa material saknas på grund av ammunitionens och vapens konstruktion.

Gevärsammunition för tränings- och tävlingsskytte på avstånd från 80 meter till 600 (1000) meter

Med något undantag är precisionskraven på denna ammunitionstyp extrema och de skytteformer där de används är i flertalet fall internationella. Dessa projektiler är idag tillverkade med en tombakmantel (90-95 % Cu och 5-10 % Zn) och en kärna av bly som eventuellt härdats med upp till 1,5 % antimon. Kulan är vanligen av typen hålspets vilket innebär att manteln är öppen framtill och hel baktill. Även s k helmantelkulor förekommer på vilka manteln är hel framtill och öppen baktill.

Alternativa material är främst homogena projektiler i koppar eller tombak. Den lägre specifika vikten hos koppar gör att projektiler med motsvarande vikt blir betydligt längre än projektiler med blykärna och svårare att rotationsstabilisera.

Projektiler av ren koppar eller med mantel av ren koppar orsakar en kraftig beläggning av kopparrester d v s att rester av projektilen fastnar i pipan. Detta innebär en kraftigt ökad användning av kopparlösande solventer för att undvika höga gastryck (hylssprängningar). För att minska beläggning av kopparrester förekommer ytbeläggning med bl a molybdendisulfid.

Som material i manteln förekommer stål som pläteras med någon av kombinationerna tombak eller kopparnickel. Precisionen är acceptabel för flertalet nationella skyttediscipliner, men ett hårdare mantelmaterial ger en snabbare förslitning av pipan.

Som material i kärnan kan teoretiskt en kombination av volfram och polymer användas. Kostnaden för denna typ av kulor (finns en modell för jakt - Barnes MRX) omöjliggör användning till tränings- och tävlingsskytte.

Ett annat alternativt kärnmaterial är järn (mjukt stål) i en tombak- eller kopparmantel liknande konstruktionen av den militära miljöpatronen för 5,56 NATO. Precisionen tycks möta de militära kraven, men potentialen som tävlingspatron är inte känd men sannolikt mindre god. Den i relation till bly låga specifika vikten hos järn medför samma konsekvenser avseende längd och kulvikt som för projektiler i homogen koppar. Ammunition laddad med denna typ av projektil får också icke önskvärda pansarbrytande egenskaper.

Blyföreningen blyselenid (clausthalit) är också ett alternativt kärnmaterial där blyet kemiskt är fast bundet. Ämnet är dock sprött och svårarbetat.

En annan konstruktion med järnkärna, är underkalibriga projektiler vilka försetts med en s k sabot (krage) av nylon (används till försvarets prickskyttevapen). Saboten och järnkärnan separerar framför mynningen. Utgångshastigheten är mycket hög och den pansarbrytande förmågan mycket stor. Speciella tillstånd krävs för innehav av sådan ammunition. Dagens målmateriel och kulfång är inte avsedda för denna typ av ammunition.

Pistol-/revolverammunition med omantlade (homogena) projektiler för tränings- och tävlingsskytte

I pistolammunition med omantlade projektiler består projektilen av bly som normalt är legerat med antimon eller zink. En stor del av dessa projektiler gjuts av skyttarna själva. För skytte på mycket korta skjutavstånd kan materialet i kulan ersättas med zink eller med tenn som legerats med antimon.

För speciella ändamål, t ex närstridsträning mot stålmål, förekommer pistolammunition laddad med projektiler av sintrat järnpulver som pläterats med koppar, projektiler av sintrat koppar-/tennpulver, projektiler av kopparpläterad vismut, projektiler av polymer fylld med koppar och volfram samt keramiska projektiler.

Pistol-/revolver-/Kpistammunition med mantlade projektiler för tränings- och tävlingsskytte på skjutavstånd från 25 till 200 meter

Mantlade projektiler för pistol/revolver och Kpist, är normalt tillverkade av en tombakmantel som är öppen baktill (helmantelprojektil) eller framtill (hålspets eller blyspets) med en kärna av rent eller legerat bly. Materialet i manteln kan ersättas av järn som pläterats med tombak eller kopparnickel. Stålmantlade helmantelprojektiler kan få en icke önskvärd pansarbrytande effekt (jfr Kpistammunition m/39B).

För kortare skjutavstånd kan blykärnan ersättas av en kärna av tenn som legerats med antimon. Alternativ till mantlade pistolkulor är homogena projektiler i koppar. Dessa är dock för dyra för att användas vid tränings- och tävlingsskytte.

I de fall man önskar sig en expanderande pistolkula, till exempel vid vissa polisiära insatser, uppnås detta vanligen på samma sätt som för gevärskulor för jakt. Kulan har en tombakmantel som är öppen framåt vilken är fylld med en blykärna. På grund av den relativt låga anslagshastigheten som pistolpatroner ger har dessa kulor en stor öppen hålspets. Alternativ är en helkopparkula med stor öppen hålspets och försvagningar i kulans främre del.

Luftvapenprojektiler för tränings- och tävlingsskytte på avstånd från 10 till 50 meter

Projektiler till luftvapen för målskjutning är tillverkade av bly. För precisionsskytte finns inga kända acceptabla alternativa material. För jakt med luftvapen finns stålprojektiler omgivna av en nylonkrage som inte separerar från järnkärnan. Dessa kulor ger inte samma precision som stålkulor och kan heller inte användas till de kulfång som används vid tränings- och tävlingsskytte med luftvapen.

Luftvapenprojektiler för enklare målskytte samt för jakt (skydds jakt)

Luftvapenprojektiler för informellt målskytte är normalt tillverkade av bly. För

slätborrade luftvapen används återanvändbara stålpilar med en textiltofs som tätning. Till jakt används vanligen projektiler i bly, men som nämnt ovan förekommer även projektiler i olika metaller med eller utan gördel i ett mjukare material.

Projektiler för svartkrutsskytte

Vid skytte med mynningsladdade svartkrutsvapen används rena blyprojektiler. Något realistiskt alternativ till bly finns inte eftersom projektilen måste vara så mjuk att den kan stötas ned med en laddstake i den räfflade pipan. För bakladdade svartkrutsvapen skulle i vissa fall kulor av zink eller en legering av bly och zink kunna användas. Detta är dock ej tillåtet enligt det internationella tävlingsreglementet.

Hagelammunition för jaktstygsskytte

Jaktstygsskytte bedrivs mot plåtfigurer försedda med träffområden i form av en mindre pappskiva vilken byts för varje skytt. På grund av rikoschetriskn kan inte patroner laddade med stålhagel användas. Realistiska alternativa hagelmaterial saknas på grund av kostnadsbilden.

Hagelpatroner för nationellt lerduveskytte

Sedan förbud infördes mot nationellt lerduveskytte med blyhagel, har patroner laddade med stålhagel använts. På grund av att utvecklingen av stålhagelpatroner kommit långt har acceptansen för användning vid lerduveskytte varit god. En tävlingsform där de ifrågasatts är 'sporting' (simulerar realistiska jaktsituationer) på grund av att denna skytteform till stor del sker i skogsterräng, med virkesskador som följd, samt att stålhagelpatronerna ger kortare skjutavstånd.

Hagelpatroner för internationellt lerduveskytte

Internationella regler för lerduveskytte förutsätter användning av blyhagel. På grund av skillnaden i specifik vikt mellan stål och blyhagel kan skyttar som tävlar i dessa discipliner inte träna med patroner laddade med stålhagel, som inte ger samma framförhållning och längsta skjutavstånd.

Miljö- och hälsoaspekter

En lång rad egenskaper spelar in på valet av lämpligt material för ammunitionskulor. Bly har en hävdvunnen position som kulmaterial och har mycket väl avvägda tekniska egenskaper som gör materialet mycket lämpligt i kul- och hagelammunition. De miljömässiga egenskaperna har emellertid blivit ifrågasatta. Detta har ofta skett på en felaktig grund eftersom man betraktat blyets toxicitet oberoende av förening och förekomstform. Bly i bensin var i sin helhet organiskt och hade således en annan "giftighet" och spridningsbild än metalliskt bly som förekommer i

ammunition. Vid en bedömning av blyets miljömässiga effekter är det därför av största vikt att man beaktar dess förekomstform och korrosionsgrad.

Bland alternativen till bly i ammunition har främst nämnts koppar, volfram och järn. Övriga metaller ingår främst som legering i större eller mindre utsträckning. Alla dessa material är emellertid inte ensamt lämpliga i ammunition (kärna och mantel (projektil) samt tändsats). En sammanställning av viktiga egenskaper för bly och ovan nämnda alternativ ses i tabell 3. De tekniska och miljömässiga kvaliteterna av sådana kulor varierar och stora kunskapsluckor kan identifieras.

Tabell 3. Sammanfattning av metallers egenskaper enligt en 4-gradig skala. I tabellen representerar siffran 1 till 4 följande indelning: liten/små, medel, stor/hög och mycket stor/hög.

Material	Korrosions egenskaper	Miljötillgänglighet	Humantox*	Allmän farlighet enligt MIFO**	Marknads tillgång	Pris USD/ Kg (2005)
Bly	1	1	3	4	4	1,2
Koppar	2	2	1	3	4	4,8
Zink	3	3	1	2	3	2,3
Nickel	3	3	3	3	3	14,8
Antimon	2	3	3	3	2	3,3
Tenn	2	2	2	2	3	7,9
Vismut	2	3	3	2	1	6
Volfram	2	2	3	3	2	6,4
Järn (stål)	3	3	1	1	4	0,5

* Bedömningen baseras på nuvarande kunskap om kroniska förgiftningseffekter (ej akuta) som t ex cancer, fortplantningsstörning.

** MIFO klassningen bygger på en samlad bedömning av ämnena oberoende av förekomstform t ex bly bedöms här även utifrån andra förekomstformer än metalliskt bly.

Metallers rörlighet i mark och därmed deras potential att tillföras det biologiska systemet styrs av många olika markfaktorer, som textur, surhetsgrad, redoxförhållanden och organisk halt. Av de undersökta metallerna så är zink tämligen rörligt medan antimon, vismut, koppar och tenn är föga rörliga. Bly är vanligtvis mycket immobilt eftersom det binds till organiskt material och lerpartiklar. Hur förhållandet är för volfram (tungsten) är inte fullt känt men det finns indikationer på stor lakbarhet.

De olika metallernas utsläpp till luft kommer delvis att bestämma vilken belastning på miljön som sker i jämförelse med skyttet. Denna påverkan kommer både från lokala och mera perifera källor och styrs inte av ammunitionshanteringen.

Om man studerar kvantitativa utsläpp till luft finner man data för ett begränsat antal metaller:

- Utsläppen av bly till luft har genom åren minskat för att 1995 vara ca 420 ton. Det största bidraget till denna minskning står avvecklingen av bly i bensin för. Även de industriella utsläppen har minskat markant under denna tidsperiod. Huvuddelen av depositionen av bly från luften i södra Sverige kommer till ca 80 % från utländska källor (Johansson et al, 2000).
- Punktutsläppen av koppar till luft och vatten beräknades år 1995 vara 10 respektive 50 ton. Utsläppen till luft dominerades av metallverk och förbränning. Utsläppen till vatten dominerades av gruvavfall. De största diffusa emissionerna av koppar står vägtrafiken för, främst genom slitage av däck och bromsbelägg. Den totala kopparspridningen från vägtrafiken har uppskattats till ca 90 ton per år varav bromsbeläggen står för ca 75 ton (Landner & Lindeström, 1999).
- Koppar frigörs också via korrosion från tak, fasader och vattenledningssystem. Takten på frigörelsen är bl a beroende av förekomsten av föroreningar i regnvatten respektive den kemiska sammansättningen av dricksvattnet. Den sammanlagda tillförseln av koppar från dessa källor till ytvatten har av Landner och Lindeström (1999) uppskattats till runt 7 ton per år. Därutöver bidrar dessa källor till kopparhalterna i slam från reningsverken. Bara i Stockholms stad beräknas ca 4 ton koppar från tappvattensystemet nå slam varje år (Bergbäck et al, 2000).
- Punktutsläppen av zink år 1995 var 140 ton till luft och 580 ton till vatten. De största källorna till utsläppen till luft var verkstadsindustrin följd av förbränning (industriellt och i bostäder) och järn- och stålverk. Den helt dominerande källan för utsläpp till vatten var gruvavfall (Landner och Lindeström, 1998).
- De diffusa emissionerna av zink kan uppskattas till runt 1 000 ton per år. Den dominerande källan till diffusa utsläpp är korrosion och avrinning från produkter av galvaniserat stål. Andra betydelsefulla källor är förknippade med vägtrafiken (Landner och Lindeström, 1998).
- Beträffande utsläppen av nickel så är beräkningen grundad på relativt få mätningar. En uppskattning visar att utsläppen år 1990 var ca 22 ton till luft. (Walterson, 1999).

De toxikologiska effekterna av bly som dokumenterats har kunnat kopplas till vissa bestämda exponeringsvägar eller exponeringssätt, snarare än en diffust utbredd bakgrundsexponering för bly. Två frågeställningar tycks då vara avgörande för blyets användning inom tävlingsskytte:

- Är bly i ammunition en försumbar källa till utsläpp?
- Är alternativen mindre farliga än bly?

Om man summerar de mängder som idag används för frivilligt skytte och pistol-skytte finner man en förbrukning enligt sammanställningen i tabell 4.

Tabell 4. Följande beräkningar baseras på insänt underlag från respektive skytteförbund baserat på 2004/2005 års verksamhet.

Antal lossade skott/blymängd (miljoner/ton)					
	Inomhus	Banskytte	Fältskytte	Lerduvor	Summa
SPSF	5,7/2,9	13,9/50,7	3,9/18,0	-	23,5/71,6
FSR	15,9/8,4	5,3/23,5	1,1/6,9	-	22,3/38,8
Skytte UO	6,9/3,5	3,5/12,2	-	-	10,4/15,7
SSF	36,4/18,7	5,4/16,5	-	13,3/86,4 *	55,0/121,6 **
Totalt	64,9/33,5	28,1/102,9	5,0/24,9	13,3/86,4	111,2/247,7

* *Lerduveskyttet sprider dessutom 235 ton stål på mark där det tidigare skjutits bly*

** *I antalet lossade skott ingår även sådana lossade av icke medlemmar (oorganiserade eller medlemmar i Jägareförbundet mfl) på banor som drivs av klubbar anslutna till SSF.*

Idag förbrukar ovan angivna verksamheter ca 161 ton till vilket ska adderas ca 86 ton hagel för lerduveskytte. Fältskjutningen innebär att 25 ton bly fördelas över en yta på ca 50 000 ha, vilket medför en tillförsel på 500 g/ha eller 0,05 g/m². En tredjedel av detta skytte sker på skjutfält. Den redovisade belastningen är bara till en mindre del miljötillgänglig. Påpekas bör även att belastningen inte sker jämt över ytan utan i regel är koncentrerad till mindre områden.

Om bly ska ersättas i ammunition så kommer det att ske med andra metaller. Dessa metaller är i flertalet fall giftiga för organismer både i mark- och vattenmiljön. I skogsmark kan mikroorganismer hämmas på ett sådant sätt att nedbrytningen av organiskt material ger en långsammare omsättning av näringsämnen som i sin tur får konsekvenser för skogens växter. Även i jordbruksmark kan metaller störa de marklevande organismerna eller ha en direkt toxisk verkan på växter. Många metaller är farliga för vattenlevande organismer. De vanligaste metallerna koppar, zink, krom och nickel, är i jonform giftiga eller mycket giftiga för vattenlevande organismer t ex alger, djurplankton och fisk.

Sett i detta perspektiv är det tveksamt om det går att finna ett "miljövänligt alternativ" som i det samlade perspektivet är bättre än bly. I det sammanhanget har nämnts koppar, vismut och volfram. På grund av en misstänkt cancerframkallande effekt har volfram för närvarande tappat i trovärdighet. Även om tillgängliga uppgifter talar för att koppar och vismut är något mindre farliga än bly för människan och miljön, skulle en ersättning betyda att ett antal 100-tal ton skulle spridas varje år i naturen och på skjutbanorna. Ingen kan idag förutsäga vilka skador som då kan

uppstå i framförallt för den mikrobiella miljön i marken. Eftersom all forskning pekar på att blypåverkan i skogsmark och i skjutvallar är marginell, är det tveksamt om ett utbyte mot ett annat ”metallalternativ” gynnar miljön. Bristerna i kunskap om teknisk såväl som miljömässig kvalitet i alternativ ammunition, talar för att branschen ännu inte är mogen för en substitution.

Både för bly och eventuella ersättningsmaterial som har sitt ursprung i skytte, finns en osäkerhet vid bedömningen av den potentiella miljörisken. Generellt gäller att den största kunskapen finns för bly men saknas för ersättningsmaterialen. Om vi strikt håller oss till olika ämnen i metallisk form så är för det *första* korrosionsprocessen av en kula och den sammanhängande uttransporten från denna inte fullt känd för något material. För det *andra* är metallspecieringen vanligen okänd för metallerna i den omkringliggande marklösningen, vilket är en kritisk fråga vid bedömningen av lösligheten. För det *tredje* förekommer inga direkt statistiska jämvikter i jorden varför flertalet av processerna är fastställda kinetiskt i stället för termodynamiskt. Olyckligtvis är nästan inget känt om kinetiken vid korrosion och transportprocesserna i mark. Sammanfattningsvis kan sägas att det idag inte finns några säkra möjligheter att förutsäga korrosionen av bly eller metallalternativ i jord och den därmed sammanhängande utlakningen och riskvärderingen. Detta sammanhänger främst med att varje undersökningsområde har unika förhållanden. Detta gör allmänna generaliseringar mer eller mindre omöjliga att genomföra. Huvuddelen av de genomförda undersökningarna är också genomförda på skjutvallar eller hagelskyttebanor där förhållandena är annorlunda än på normal skogsmark.

I Sverige är bakgrundshalten av bly i humus 26 mg/kg i skogsmark. Ett uppskattat förindustriellt bakgrundsvärde för bly i jord är sannolikt 10 mg/kg. Medelhalten av bly i nederbörden i sydvästra Sverige var under 1990-1994 i genomsnitt 2,5 µg/l eller uttryckt i deposition 2,4 mg/m² och år. Motsvarande värden för norra Sverige är 0,85 µg/l resp 0,39 mg/m² och år. Med ledning av detta ger en grov uppskattning ett nedfall på 420 ton/år över landet. Detta innebär drygt 0,9 mg bly per år och m² som genomsnitt för hela landet vilket motsvarar 9 g/ha. Detta bly är till övervägande delen miljötillgängligt.

Bly i kulor förekommer i metallisk form vilket i sig inte är miljötillgängligt annat än vid direktintag. En överföring till miljötillgänglig form innebär att en korrosion sker som omvandlar delar av det metalliska blyet till jonform. Korrosionshastigheten är som nämnts tidigare inte fullt undersökt annat än i skjutvallar. En av de få studier som behandlat kulors korrosion är Sjöström & Qvarfort (2006) och Qvarfort (2002). Baserat på undersökningar av mer än 300 år gamla kulor från slagfält fann man att korrosionen av bly till miljötillgänglig form var ca 1/1000 del av kulans ursprungsvikt per år, vilket innebär att man vid spridningsberäkningar bör korrigera för detta.

Pistolskyttet och det frivilliga skyttet förbrukar årligen ca 161 ton, till vilket ska

adderas ca 86 ton hagel för lerduveskytte och ca 34 ton för inomhusskytte. Av detta skjuts ca 25 ton i terrängen, vilket innebär att 25 ton bly fördelas över en yta på ca 50 000 ha. En tredjedel av fåltskyttet sker på avgränsade skjutfält. Enligt vad som redovisas ovan skulle den miljötillgängliga andelen vara 0,5 g/ha och år. *I jämförelse är således blytillförseln från luftnedfall (miljötillgänglig andel 9 g/ha och år) nära 20 gånger större än den blytillförsel som kommer från skytteverksamhet (0,5 g/ha och år).*

Sammanfattande slutsatser

För en avveckling av bly i ammunition talar:

- Att bly är en miljö- och hälsorisk redan vid låga exponeringsnivåer.
- Att det finns dokumenterade effekter på direktintag av bly i fåglar.
- Att samhället vill avveckla bly tillsammans med kadmium och kvicksilver i varor och produkter.

Mot en avveckling av bly i ammunition talar:

- Att ammunitionsbly utgör en liten del av det totala blyflödet i samhället.
- Att oavsiktligt direktintag av ammunitionsbly är försumbart för människa.
- Att ett fullgott alternativ till bly saknas även om vissa ammunitionstyper kan ersättas.
- Att skytteammunition i internationella sammanhang innehåller bly.
- Att flertalet av de föreslagna alternativen är ofullständigt studerade avseende miljö- och hälsofara.
- Att volfram har rapporterats cancerframkallande i djurstudier och i cellkultur från människa.
- Att blyhanteringen inom skytteverksamheten idag kan ske med god kontroll på grund av den kunskap om blyets farlighet som uppnåtts.

Tack

Följande källor har bidragit med viktig information och värdefulla synpunkter under arbetets gång: SPSF och dess Miljövetenskapliga råd, Jan Kjellberg, Peter Norberg (PN konsult) angående ammunitionstyper, Professor Gunnar Nordberg (Umeå universitet), Dr Rune Berglind och Annica Waleij (FOI).

Litteratur

Abrahams PW, Steigmajer J (2003) Soil ingestion by sheep grazing the metal enriched floodplain soils of Mid-Wales. *Environmental Geochemistry and Health* 25, 17-24.

AFRRI (Armed Forces Radiobiology Research Institute), 2005: Embedded Weapons-Grade Tungsten Alloy Shrapnel Rapidly Induces Metastatic High-Grade Rhabdomyosarcomas I F334 Rats. *Environmental Health Perspectives*.

Andersson A. (1992) Trace elements in agricultural soils. Naturvårdsverket rapport 4077.

Andersson P.-G. och Nilsson P. (1995) Slamspridning på åkermark. Naturvårdsverket.

Andrew R W, Biesinger K E, and Glass G E (1977) Effects of inorganic complexing on the toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Water Research* 11, 309-315.

Baker S, Herrchen M, Hund-Rinke K, Klein W, Kördel W, Peijnenburg W, Rensing C (2003) Underlying issues including approached and information needs in risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 6-19.

Barwick M, Maher W (2003) Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary. *Marine Environmental Research* 56, 471-502.

Bellinger D, Leviton A, Waternaux C, Needleman H, Rabinowitz M. 1987. Longitudinal analyses of prenatal and postnatal lead exposure and early cognitive development. *The New England Journal of Medicine* 316:1037-43.

Bentley R, Chasteen TG. Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiol Mol Biol Rev.* 2002 Jun;66(2):250-71.

Bergbäck, B. (1998) Bly – förekomst och flöden i Sveriges teknosfär samt belastning på miljön. Del 1 av Bly i samhället och miljön. KemIPM 8/98.

Borja-Aburto VH, Hertz-Picciotto I, Rojas Lopez M, Farias P, Rios C, Blanco J. Blood lead levels measured prospectively and risk of spontaneous abortion. *Am J Epidemiol.* 1999 Sep 15;150(6):590-7.

Braun U, Pusterla N, Ossent P (1997) Lead poisoning of calves pastured in the target area of a military shooting range. *Schweizer Archiv Fur Tierheilkunde* 139, 403-407.

Campbell P.G.C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. i *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems* (red. A. Tessier och D.R. Turner). Wiley Publications.

Campbell P G C, Errecalde O, Fortin C, Hiriart-Baer V P, Vigneault B (2002) Metal bioavailability to phytoplankton – applicability of the biotic ligand model. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 133, 189-206.

CES 2005. Stevens Institute for Technology. Tungsten Alloys Utilized in Munition Applications in Soil Environments DoD, US Army TACOM/ARDEC.

De Francisco N, Ruiz Troya JD, Aguera EI. Lead and lead toxicity in domestic and free living birds. *Avian Pathol.* 2003 Feb;32(1):3-13.

Domingo JL. Vanadium and tungsten derivatives as antidiabetic agents: a review of their toxic effects. *Biol Trace Elem Res.* 2002 Aug;88(2):97-112.

Elinder CG, Friberg L. 1986. Antimony. In: Friberg et al (eds), *Handbook on the toxicology of metals*, Vol II. Elsevier, Amsterdam, Holland.

Elinder CG, Gerhardsson L, Oberdörster G. 1988. Biological monitoring of toxic metals, pages 123-32. In: Clarkson TW, Friberg L, Nordberg GF, Sager PR (eds), *Biological monitoring of toxic metals*. Plenum Press, New York, USA.

Elinder CG, 1992. Cadmium as an environmental hazard. In: Nordberg GF, Herbert RFM, and Alessio L, *Cadmium in the human environment: Toxicity and carcinogenicity*. IARC, Lyon, France.

FFI/RAPPORT-2002/00818 (STRØMSENG Arnljot Einride, LJØNES Marita) MILJØMESSIGE VURDERINGER AV BLYFRI AMMUNISJON – Utvaskingsforsøk med forurenset jord.

FFI/RAPPORT-2005/00443. (Voie, Øyvind Albert) Biotillgänglighet av tungmetaller fra ammunisjon.

Filella M, May P M (2003) Computer simulation fo the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony (V) in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(21), 4013-4031.

FOA, (1993). Toxikologisk undersökning av bly och järnhagel på gräsand. Projekt rapport FOAtox 3005.

Friberg L, Nordberg GF, Vouk V. (eds) 1986. *Handbook on the toxicology of metals*, Vol I. Elsevier, Amsterdam, Holland.

- Gebel, T (1997). Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chem, Biol. Interactions*. 107, 131-144.
- Goyer R, Clarkson T. 2002. Toxic effects of metals. In: Klaassen C, Casarett & Doull's Toxicology – The basic science of poisons, 6th Ed. McGraw-Hill, China. Grenoble, 8-13 February 2004.
- Hammel W, Debus R, Steubing L (2000) Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere* 41, 1791-1798.
- Hanzlink, P., and Presko, E. (1923): Comparative toxicity of metallic lead and other metals for pigeons. *J. Pharmacol. Exp. Thera.*, 21(2) 145-150.
- He W., Odnevall-Wallinder I. och Leygraf C. (2000) A comparison between corrosion rates and runoff rates from new and aged copper and zinc as roofing material. Accepted for publ. in *Water, Air, Soil Poll.*
- Hutson JC. Effects of bismuth citrate on the viability and function of Leydig cells and testicular macrophages. *J Appl Toxicol*. 2005 May-Jun;25(3):234-8.
- Jenkins, R.O. et al (1998). Biomethylation of inorganic antimony compounds by aerobic fungus: *Scopulariopsis brevicaulis*. *Environ. Sci. Technol.* 32, 882-885.
- Johansson, K., Andersson, A. och Andersson, T. (1995) Regional accumulation pattern of heavy metals in lake sediments and forest soils in Sweden. *The Science of the Total Environment*, 160/161 (1995) 373–380.
- Johansson, K., Bergbäck, B. och Tyler, G. (2000) Impact of atmospheric long range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment- Review and conclusions.
- Kalinich JF, Emond CA, Dalton TK, Mog SR, Coleman GD, Kordell JE, Miller AC, McClain DE. (2005) Embedded weapons-grade tungsten alloy shrapnel rapidly induces metastatic high-grade Rhabdomyosarcomas in F344 rats. *Environ Health Perspect* 113, 729-734.
- Kjölholt, J., Pedersen, A.R., Libak, C., Lassen, C., Mikkelsen, H and Lauridsen. F. Miljöprojekt Nr. 892 2004. Miljöstyrelsen. Danmark.
- Kletzin A, Adams MW. Tungsten in biological systems. *FEMS Microbiol Rev*. 1996 Mar;18(1):5-63.
- Knauer, K., Behra R and Hemond H. (1999) Toxicity of inorganic and methylated arsenic to algal communities from lakes along an arsenic contamination gradient. *Aquat. Toxicol.* 46. 221-230.
- Knechtenhofer L A, Xifra I O, Scheinost A C, Flühler H, Kretzschmar R (2003) Fate of heavy metal distribution and its relation to preferential water flow. *Journal*

of Plant Nutrition and Soil Science 166, 84-92.

Lambert JR. Pharmacology of bismuth-containing compounds. Rev Infect Dis. 1991 Jul-Aug;13 Suppl 8:S691-5.

Landner, L. och Lindeström, L. (1998) Zink in society and in the environment. Miljöforskargruppen, Stockholm.

Landner, L. och Lindeström, L. (1999) Copper in society and in the environment: An account of the facts on fluxes, amounts and effects of copper in Sweden. 2nd Revised Edition. Miljöforskargruppen, Stockholm.

Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., Basta, N (2004) The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. Ecotoxicology and Environmental Safety 57, 39-47.

Leffler P, Gerhardsson L, Brune D, Nordberg G. 1984. Lung retention of antimony and arsenic in hamsters after the intratracheal instillation of industrial dust. Scand J Work Environ Health 10(1984):245-251.

Leffler PE and Nyholm E. 1996. Nephrotoxic effects in free-living bank voles in a heavy metal polluted environment. Ambio 25:417-20.

Linder B. (2004) Corrosion of lead in soil. Results of research in Sweden. World Symposium on Lead in Ammunition. Symposium Proceedings. 9-10 september 2004, Rome, Italy.

L'vov NP, Nosikov AN, Antipov AN. Tungsten-containing enzymes. Biochemistry (Mosc). 2002 Feb;67(2):196-200.

Magnusson NE, Larsen A, Rungby J, Kruhoffer M, Orntoft TF, Stoltenberg M. Gene expression changes induced by bismuth in a macrophage cell line. Cell Tissue Res. 2005 Aug;321(2):195-210.

Miljöförvaltningen (1992) Tungmetaller i tappvatten. Rapport från Stockholms miljöförvaltning.

Miljöförvaltningen (1997) Grundvatten i Stockholm. Rapport från Stockholms miljöförvaltning.

Miljöförvaltningen (1998) Metallemmission från trafiken i Stockholm – slitage av bromsbelägg. Rapport från Stockholms miljöförvaltning.

Miller AC, Mog S, McKinney L, Luo L, Allen J, Xu J, Page N. (2001) Neoplastic transformation of human osteoblast cells to the tumorigenic phenotype by heavy metal-tungsten alloy particles: induction of genotoxic effects. Carcinogenesis 22, 115-125.

- Mörner, T. 2004. Tillåt bly i ammunition-på rätt sätt. Debatt i Svensk Jakt.
- Naturvårdsverket (1999) Bedömningsgrunder för miljö kvalitet: sjöar och vattendrag. Rapport 4913.
- Naturvårdsverket (1997) Molybden, vanadin, vismut. – Förekommande halter och effekter på miljö och hälsa. Rapport 4762.
- Niklasson A.(2005) Atmospheric Corrosion of Lead. The Influence of Organic acid Vapours and Inorganic Air Pollutants. Thesis for the degree of licentiate. of Philosophy. Department of Chemical and Biological Engineering. CTH.
- Nordberg M, 1998. Metallothioneins: Historical review and state of knowledge. *Talanta* 46:243-254.
- Peakall D. Burger J. (2003) Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 110-121.
- Peijnenburg WJGM, Jager T (2003) Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 63-77.
- Pizzaro FM, Olivares M, Uauy R et al, 1999. Acute gastrointestinal effects of graded levels of copper in drinking water. *Environmental Health Perspectives* 107:117-121.
- Qvarfort U (2002). Kulan som missade Karl XII – ett inlägg i blydebatten. *Tidningen Grundvatten* nr 1/02 Sveriges Geologiska Undersökning. Uppsala.
- Qvarfort U, and Waleij A., (2002). "Bly i skjutvallar. Fördelningen av bly i olika sandfraktioner vid skjutning med 7,62 mm ammunition." Teknisk rapport FOI-R-0614-SE.
- Qvarfort U, and Waleij A, (2004) Bly- Förekomst och miljöeffekter till följd av militära och andra vapenrelaterade aktiviteter. Totalförsvarets Forskningsinstitut (FOI). FOI rapport FOI-R-1178-SE.
- Sanderson G., Wood S., Foley G., and Brawn.J.(1992): Toxicity of bismuth shot compared with lead and steel shot in game-farm mallards – In *Trans. 57th N.A. Wildl.& Nat.Res.Conf.*, Charlotte NC.
- Sandstrom BE, Granstrom M, Vezin H, Bienvenu P, Marklund SL. 1995. A comparison of four assays detecting oxidizing species. Correlated reactivity of Fe(III)-quin2, but not Fe(III)-EDTA, with hydrogen peroxide. *Biol Trace Elem Res.* Jan-Mar;47(1-3):29-36.

Sano Y, Satoh H, Chiba M, Okamoto M, Serizawa K, Nakashima H, Omae K. Oral toxicity of bismuth in rat: single and 28-day repeated administration studies. *J Occup Health*. 2005 Jul;47(4):293-8).

Scheinost A C, Rossberg A, Hennig C, Vantelon D, Kretzschmar R, Johnson A (2004) Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy and iterative transformation factors. 14th ESRF Users Meeting.

Sjöström J & Qvarfort U (2006) Undersökning av en 300 årig muskötkula. Manuskript.

Strömberg U, Lundh T, Schütz A, Skerfving S, (2005) Yearly measurements of blood lead in Swedish children since 1978: an update on the petrol lead free period 1995-2001. *Occup Environ Med*, 60, 370-372.

Tao S, Li H, Liu C, Lam K C (2000) Fish uptake of inorganic and mucus complexes of lead. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 46, 174-180.

Tao S, Liang T, Cao J, Dawson RW, Liu C (1999) Synergistic effect of copper and lead uptake by fish. *Ecotoxicology and environmental safety* 44, 190-195.

Thornton. I., Rautiu, R and Brush, S. 2001. Lead, the facts. Report IC Consultants Ltd. London.

Vijver MG, Vink JPM, Miermans CJH, van Gestel CAM. (2003). Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earth worms. *Soil Biol Biochem*, 35, 125-132.

Walterson E (1999). Krom, Nickel och molybden i samhällen och miljö. En fakta-redovisning av flöden, mängder och effekter i Sverige. Miljöforskargruppen.

WHO, 1995. IPCS ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 165. INORGANIC LEAD. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Wide M, Nilsson O. 1977. Differential susceptibility of the embryo to inorganic lead during periimplantation in the mouse. *Teratology*. Dec;16(3):273-6.

Wide M. 1980. Interference of lead with implantation in the mouse: effect of exogenous oestradiol and progesterone. *Teratology*. Apr; 21(2):187-91.

Kontaktinformation:



Frivilliga skytterörelsen
tel: 08-553 414 80
epost: kansli@fsrskytte.se



Skytterörelsens Ungdomsorganisation
tel: 08-663 63 50
epost: kansli@skytteuo.se



Svenska Pistolskytteförbundet
tel: 08-553 401 60
epost: kansli@pistolskytteforbundet.se



Svenska Sportskytteförbundet
tel: 08-449 95 90
epost: office@sportskytte.se