



FFI-rapport 2013/02530

Helse- og miljørisikovurdering av militære røyksatser



Øyvind Voie



Helse- og miljørisikovurdering av militære røyksatser

Øyvind Voie

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

19. mars 2014

FFI-rapport 2013/02530

116901

P: ISBN 978-82-464-2354-8

E: ISBN 978-82-464-2355-5

Emneord

Militære røysatser

Pyroteknikk

Helse

Miljø

Risikovurdering

Farlighet

Godkjent av

Kjetil Sager Longva

Prosjektleder

Janet M. Blatny

Avdelingssjef

Sammendrag

Formålet med denne studien var å foreta en litteraturgjennomgang for å samle inn informasjon om stoffer i røyksatser og deres reaksjonsprodukter og rangere røyksatsene med hensyn på farlighet for helse og miljø. Røyksatsene inkludert i studien var HC-røyk (heksakloretan/sink), hvitt fosfor, titan tetraklorid, rødt fosfor, titandioksid. For hver av røyktypene ble det beregnet flere risikokvotienter (RQ) basert på iboende helse- og miljøfarlighet. En risikokvotient indikerer uakseptabel risiko dersom den er > 1 , og akseptabel risiko dersom den < 1 . Det ble beregnet RQ for følgende aspekter; inhalasjon av røyk, oralt opptak av forurenset jord (mennesker), inntak av forurensete planter (mennesker), forurensning av vann (vannlevende organismer), og fare for brann (selvantenning). Røyksatsene ble rangert med hensyn til farlighet for helse og miljø som følger; HC-røyk $>$ hvitt fosfor $>$ titan tetraklorid $>$ rødt fosfor $>$ titandioksid, hvor den farligste er HC-røyk. Det viktigste miljøaspektet for alle røyksatsene er effekten på human helse ved inhalasjon av røyk. Det er derfor generelt viktig å unngå at militært personell oppholder seg i røyk. Problemet med forurensning av jord ser ikke ut til å være signifikant med unntak av hvitt fosfor, som historisk har forgiftet fugler i våtmarksområder. På grunn av høyt nivå av sink i HC-røyk kan deponering av sink på planter og i vann være et problem, da sink kan ha effekt på planteetere og akvatiske organismer. Hvitt fosfor er forventet å kunne forårsake branner som følge av selvantenning. Det er fare for at rødt fosfor kan gjøre det samme, ettersom denne kan antennes på nytt etter at brannen i røyksatsen er slukket, da temperaturen fortsatt kan være høy.

English summary

The aim of this study was to collect and review information about known military obscurants in order to rank their relative hazard in respect to human health and the environment. The obscurants included in the study were HC-smoke (hexachloroethane/zinc), white phosphorus, red phosphorus, titanium tetrachloride, and titanium dioxide. Risk Quotients (RQ) were calculated for each obscurant. A RQ indicates a risk if the $RQ > 1$, and no risk if the $RQ < 1$. RQs were calculated for the following aspects; inhalation of smoke, oral uptake of soil (humans), intake of edible plants (humans), contaminated water (aquatic organisms), and risk of fire (autoignition). The obscurants were ranked as follows in respect to inherent environmental hazard; HC-smoke > white phosphorus > titanium tetrachloride > red phosphorus > titanium dioxide, where the most hazardous was HC-smoke. The most significant environmental aspect for all obscurants was inhalation of smoke by military personnel. Military personnel should therefore avoid smoke exposure. Contamination of soil seemed to be of less concern, except for white phosphorus that historically has poisoned birds in wetlands. HC-smoke contains zinc, and deposition of zinc on plants and water can be a problem, since zinc can have an effect on herbivores and aquatic organisms. White phosphorus is the only smoke with the property of auto-ignition at outdoor temperatures. However, red phosphorus may reignite after fire is extinguished.

Innhold

1	Innledning	7
1.1	Bakgrunn	7
1.2	Formål	7
2	Metoder	8
2.1	Litteraturstudie og innsamling av parametere med relevans for helse- og miljø	8
2.2	Helse- og miljøvurderinger	8
2.2.1	Helsekonsekvenser ved opphold i røyk	9
2.2.2	Skjebne og transport	10
2.2.3	Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr	11
2.2.4	Effekter på vannlevende organismer	12
2.2.5	Selvantennelighet	12
3	Resultater og diskusjon	13
3.1	Hvitt fosfor	13
3.1.1	Generelt	13
3.1.2	Forbrenningsprodukter	13
3.1.3	Helsekonsekvenser ved opphold i røyk	13
3.1.4	Skjebne og transport	14
3.1.5	Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr	15
3.1.6	Effekter på vannlevende organismer	16
3.1.7	Selvantennelighet	16
3.2	Rødt fosfor	16
3.2.1	Generelt	16
3.2.2	Forbrenningsprodukter	16
3.2.3	Helsekonsekvenser ved opphold i røyk	17
3.2.4	Skjebne og transport	18
3.2.5	Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr	18
3.2.6	Effekter på vannlevende organismer	18
3.2.7	Selvantennelighet	18
3.3	HC-røyk	19
3.3.1	Generelt	19
3.3.2	Forbrenningsprodukter	19
3.3.3	Helsekonsekvenser ved opphold i røyk	19
3.3.4	Skjebne og transport	20
3.3.5	Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr	20

3.3.6	Effekter på vannlevende organismer	20
3.3.7	Selvantennelighet	20
3.4	Titantetraklorid	21
3.4.1	Generelt	21
3.4.2	Forbrenningsprodukter	21
3.4.3	Helsekonsekvenser ved opphold i røyk	21
3.4.4	Skjebne og transport	22
3.4.5	Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr	22
3.4.6	Effekter på vannlevende organismer	22
3.4.7	Selvantennelighet	22
3.5	Titandioksid	23
3.5.1	Generelt	23
3.5.2	Forbrenningsprodukter	23
3.5.3	Helsekonsekvenser ved opphold i røyk	23
3.5.4	Skjebne og transport	23
3.5.5	Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr	23
3.5.6	Effekter på vannlevende organismer	24
3.5.7	Selvantennelighet	24
3.6	Andre	24
4	Vurdering av røykkomponentene ved produksjon, lagring og avhending	24
4.1	Titantetraklorid	24
4.2	Hvitt fosfor	24
4.3	Rødt fosfor	25
4.4	Heksakloreten	25
4.5	Titandioksid	25
4.6	Sinkoksid	25
4.7	Fosforsyre	25
5	Konklusjon og rangering av helse- og miljøfarlighet	26
	Referanser	27

1 Innledning

1.1 Bakgrunn

Militær røyk er hyppig brukt under militære operasjoner for å redusere sikten og skjule objekter for fienden. Militært personell kan eksponeres for røyken under operasjoner og trening, og i enkelte tilfeller hvor konsentrasjonene er høye, kan helseskader oppstå. Videre er det kjent at rester av enkelte røyksatser slik som hvitt fosfor, kan forurense grunnen og utgjøre en risiko for miljøet i lang tid etter bruk. Forsvaret har behov for røyk til viktige taktiske formål og er interessert i å finne en røyktype som gir god skjerming, og som er forbundet med lav helse- og miljørisiko.

HC (heksakloretan/sink), hvitt fosfor- og rødt fosfor-røyk samt tåkeolje eller røyk basert på spredning av titantetraklorid, er kjente røyksatser benyttet det siste århundre for å kamuflere seg for fienden. Røyksatsene er mest effektive for den visuelle delen av det elektromagnetiske spekteret.

Miljøkonsekvensene av et utslipp avhenger av flere faktorer:

- Mengden av hvor mye stoff/stoffer som slippes ut
- Egenskapene til stoffet
- Hvordan stoffet slippes ut
- Miljøet som mottar forurensingen

Bruk av røyksatser til røykskjerming er normalt ikke farlig for mennesker. Røyk fra de omtalte røyksatsene kan imidlertid gi helseskader dersom konsentrasjonen er høy nok, eller man blir eksponert over en lang nok tidsperiode. Det kan være røyken i seg selv som er giftig, eller komponenter i røyken. Som oftest er dette reaktive forbindelser som kan reagere med slimhinner, hud eller andre overflater av luftveiene.

Enkelte røyksatser som rødt og hvitt fosfor gir også i visse tilfeller uomdannede rester i jord, sediment og vann som kan ha en konsekvens for dyr og mennesker som ferdes der i etterkant.

1.2 Formål

Formålet med denne studien var å foreta en litteraturgjennomgang for å samle inn informasjon om stoffer i røyksatser og deres reaksjonsprodukter og rangere røyksatsene med hensyn på farlighet for helse og miljø.

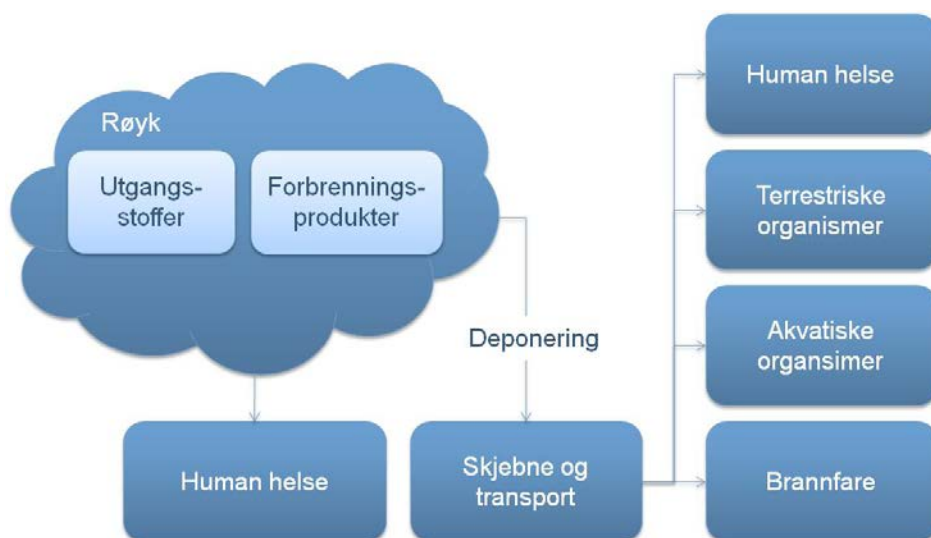
2 Metoder

2.1 Litteraturstudie og innsamling av parametere med relevans for helse- og miljø

For å kunne sammenlikne de ulike røyksatsenes iboende helse- og miljøfarlighet ble det foretatt en litteraturgjennomgang for å samle inn informasjon om stoffer i røyksatser og deres reaksjonsprodukter. Videre ble toksikologiske data om de ulike stoffene samlet inn, samt parametere som bestemmer stoffenes skjebne og transport i miljøet.

2.2 Helse- og miljøvurderinger

Bruk av røykgranater har flere helse- og miljøaspekter. I Figur 2.1 er det skissert en skjematisk oversikt over utslippsmekanismer og helse- og miljøaspekter. Først og fremst vil det under bruk av røykgranater kunne oppstå helseplager for dem som måtte befinne seg i selve røyken. Dette vil i hovedsak dreie seg om militært personell, men også sivile som befinner seg i nærheten av militære øvingsfelt, eller områder hvor militær røyk benyttes. Videre kan rester etter bruk av røykgranaten slik som forbrenningsprodukter, eller uomsatt røyksats, deponeres i grunnen. Avhengig av videre skjebne og transport kan giftige stoffer utgjøre en trussel for mennesker, landdyr og vannlevende dyr. I tillegg kan selvantennelige stoffer utgjøre en brannfare (Figur 2.1).

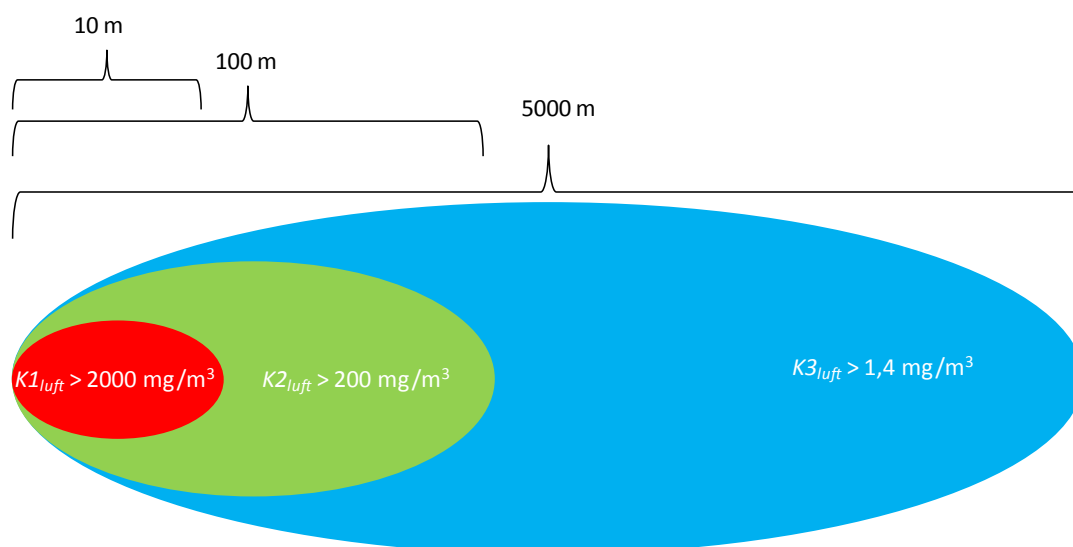


Figur 2.1 Skjematisk presentasjon av mekanismer involvert i helse- og miljøaspekter ved bruk av røykgranater

Parameterne som ble samlet inn i litteraturstudien ble systematisert etter hvilke helse- og miljøaspekter de har relevans for. Deretter ble parameterne vektet og vurdert. Tankegangen bak vektingen og vurderingen er hentet fra metoder kjent fra risikovurdering av miljøforurensing og livssyklusanalyser (se for eksempel Rosenbaum et al., 2008). Det er imidlertid gjort tilpasninger for de spesielle mekanismene for utslipp og eksponering man har i denne problemstillingen. Metodene for vekting og vurdering av ulike helse- og miljøparametere er beskrevet i kapittel 2.2.1 til 2.2.6.

2.2.1 Helsekonsekvenser ved opphold i røyk

Det er vanlig i en rangering av helsefarlighet at man tar med mengden røyk sluppet ut i et gitt luftvolum (Finnveden et al., 2010; Shinn et al., 1985). I denne studien antas det at alle røyksatsene benyttes i en artillerigranat med bristeladning. Det er derfor antatt at størrelsen på røykskyen, og konsentrasjonen i røykskyen er lik for alle røyksatsene. I umiddelbar nærhet av røykutslippet kan det være en konsentrasjon på opp til 2000 mg/m^3 (Shinn et al., 1985). I denne sammenlikningen er denne konsentrasjonen benyttet som standard for en "worst case" situasjon. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) har estimert at man ved bruk av en granat med hvitt fosfor kan eksponeres for en konsentrasjon på 202 mg/m^3 fosforsyre (gitt at alt omsettes til fosforsyre), dersom man befinner seg 100 meter unna en røyksats i vindretningen. Denne konsentrasjonen ble benyttet som standard på en konsentrasjon militært personell kan bli utsatt for i en kort periode (15 minutter). I en avstand på 5 kilometer fra røyksatsen er røyken fortennet til $1,4 \text{ mg/m}^3$ (NRC, 1999). Det er forventet at en slik konsentrasjon kan opprettholdes over et lenger tidsrom, spesielt dersom flere granater er benyttet. Disse ulike luftkonsentrasjonene omtales videre som $K1_{luft} = 2000 \text{ mg/m}^3$, $K2_{luft} = 200 \text{ mg/m}^3$ og $K3_{luft} = 1,4 \text{ mg/m}^3$ (Figur 2.2).



Figur 2.2 Konsentrasjoner i ulike avstander fra røykkilden (NRC, 1999).

I litteraturen er giftigheten av de røyktypene som er inkludert i denne studien relativt godt beskrevet. Det ble valgt å sammenlikne konsentrasjonen $K1_{luft}$ med en akutt grenseverdi for alvorlige effekter; LC_0 for rotter, hvor LC_0 er den høyeste konsentrasjonen som ikke er dødelig for rotter ved 1 times eksponering. LC_0 ble estimert fra LC_{50} basert på en metode beskrevet av Rusch et al. (2009). Ved bruk av røykgranater er det meget liten sannsynlighet for at militært personell eksponeres for så høye konsentrasjoner. Eksponering for $K2_{luft}$ kan forekomme, men bare i korte perioder. Det ble valgt å sammenlikne denne konsentrasjonen med en akutt grenseverdi for helseeffekter på militært personell ($Norm_{akutt}$) ved en eksponeringstid på 15 minutter hentet fra rapporten "Toxicity of military smokes and obscurants", vol 1 og 2 (NRC, 1997; NRC, 1999). $K3_{luft}$ som er en konsentrasjon som er forventet å vedvare under øvelse med røykgranater, ble sammenliknet med en kronisk normverdi for militært personell ($Norm_{kronisk}$).

med en eksponeringstid på 8 timer per dag 5 dager i uken (NRC, 1997; NRC, 1999). Enkelte verdier sammenfaller med normverdier for forurensning i arbeidsmiljøet (Arbeidstilsynet, 2009).

Formler (1, 2 og 3) for vekting av helsefare ved inhalasjon ble etablert fra klassisk risikokarakterisering hvor faktoren mellom miljøkonsentrasjon og grenseverdier kan indikere en risiko dersom denne faktoren er høyere enn 1. Fordelen ved å basere vekting av helse- og miljøfare på en slik risikokvotient er at man får en indikasjon på faktisk risiko ved bruk av ulike røyksatser, og at man kan rangere de ulike helse- og miljøaspektene.

$$RQ1_{luft} = \frac{K1_{luft}}{LC_0} \quad (1)$$

$$RQ2_{luft} = \frac{K2_{luft}}{Norm_{akutt}} \quad (2)$$

$$RQ3_{luft} = \frac{K3_{luft}}{Norm_{kronisk}} \quad (3)$$

$RQ1_{luft}$, $RQ2_{luft}$ og $RQ3_{luft}$ er risikokvotienten ved konsentrasjonene $K1_{luft}$, $K2_{luft}$ og $K3_{luft}$. LC_0 er den høyeste konsentrasjonen som ikke er dødelig for rotter ved en times eksponering. $Norm_{akutt}$ og $Norm_{kronisk}$ er normverdi for forurensninger i luft for militært personell ved henholdsvis akutt eksponering (15 min) og kronisk eksponering (5 dager i uken 8 timer per dag). En verdi av $RQ_{luft} > 1$ indikerer en risiko.

En del av røyksatsene produserer syrer som kan irritere hud og øyne. Det er imidlertid ikke beregnet noen grense for når disse effektene inntreffer. Derfor er det kun dokumentert om røykproduktene er irriterende og/eller korrosive.

2.2.2 Skjebne og transport

Rester av uomsatt røyksats og forbrenningsprodukter kan deponeres i grunn og utgjøre en helse- og miljørisiko på lang sikt. Det er gjort et estimat på den relative mengden av stoff/stoffer som kan deponeres fra de ulike røyksatsene. Et estimat på deponering av stoffer i røyk på vegetasjon og grunn er basert på deponeringshastighet for luftpartikler av en viss størrelse. En $V_d = 0,1$ cm/sek er et anerkjent estimat for partikler av størrelse 0,3 til 3 μm i diameter (Shinn et al., 1985). Deponeringsraten (F) ble beregnet ut fra konsentrasjon $K2_{luft}$ satt til 200 mg/m^3 ved formelen;

$$F = V_d \cdot K2_{luft} \quad (4)$$

For $K2_{luft}$ gir dette en deponering på 720 mg/m^2 ved en øvelse med varighet på en time. $K1_{luft}$ ble ikke benyttet i beregning av deponering ettersom det er forventet at en slik ekstrem konsentrasjon vil avta raskt etter detonasjon. Gitt at konsentrasjonen deponeres ned til en jorddybde på 5 cm gir $K2_{luft}$ en jordkonsentrasjon, $K2_{jord}$, på 9,4 mg/kg . For planter med en standardisert overflate på 60

m²/kg tørrvekt (Shinn et al., 1985) og et antatt innhold av tørrstoff på 20 % får man en konsentrasjon $K2_{planter}$ på 8,64 g/kg tørrvekt. For vann med dybde på 1 meter gir $K2_{luft}$ en konsentrasjon i vann på 0,72 mg/l.

Oppholdstid i miljøet (persistens) er en viktig egenskap ved miljøfarlige stoffer, ettersom det øker tidsrommet og sannsynligheten for at uønskede hendelser skal oppstå slik som forgiftninger og selvantennning. For at et stoff skal kunne gi noen effekt på miljøet må det ha en viss oppholdstid. I denne studien er ikke inkludert stoffer som omdannes i løpet av minutter.

Potensial for spredning til vann har betydning for om stoffet kan være tilgjengelig og giftig for vannlevende organismer. Egenskaper som har betydning for spredning til vann er kommentert.

Biotilgjengelighet er et begrep som kan ha flere betydninger. I problemstillinger relatert til miljøfarlige stoffer brukes begrepet gjerne om den fraksjon av et stoff som er tilgjengelig for opptak i organismer, gitt at de har tilgang på stoffet. I denne rapporten benyttes begrepet i en noe bredere sammenheng. Noen av stoffene slik som hvitt fosfor kan reagere med luft og bli omdannet til lite giftige stoffer. Det betyr at forekomster av stoffet i miljøet kun vil befinne seg der det ikke er luft, slik som i jord mettet med vann, tjern og myrer. Dette vil begrense tilgjengeligheten for mennesker og enkelte dyr og følgelig også miljøkonsekvensen. Biotilgjengeligheten til de enkelte stoffene er derfor kommentert.

Bioakkumulerbarhet er et begrep som sier noe om hvorvidt konsentrasjonen av et stoff i en organisme kan øke over tid. Eksempler på stoffer som har høy grad av bioakkumulerbarhet er PCB og dioksiner. Dersom stoffene har bioakkumulerende egenskaper er dette kommentert.

2.2.3 Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr

Mennesker og dyr kan hovedsakelig få i seg stoffer som er deponert etter bruk av røykgranater via inntak av vegetasjon, eller ved inntak av jord. For å beregne risikokvotienten ble det tatt utgangspunkt i standard risikovurderingsmetodikk for grunnforurensninger (formel 5).

$$RQ2_{jord} = \frac{K2_{jord} \cdot DI_{jord}}{KV} \cdot MTDI \quad (5)$$

Hvor $RQ2_{jord}$ er risikokvotienten ved konsentrasjonen $K2_{jord}$ av forurensningen i jord. KV er kroppsvekt for en voksen person (70 kg), og DI_{jord} er daglig inntak av jord for voksne (50 mg/dag) (SFT, 1999). $MTDI$ er maksimalt tolererbart inntak per kg kroppsvekt per dag for mennesker.

For stoffer deponert på spiselige planter er RQ gitt ved formelen;

$$RQ_{\text{planter}} = \frac{K2_{\text{planter}} \cdot F \cdot DI_{\text{planter}}}{KV} \cdot \frac{1}{MTDI} \quad (6)$$

RQ_{planter} er vektning av risiko ved konsentrasjon $K2_{\text{planter}}$ av forurensning deponert på vegetasjon. F er fraksjon av totalt inntak av grønnsaker dyrket på stedet satt til 0,3 (SFT, 1999). DI_{planter} er daglig inntak av grønnsaker = 0,058 kg tørrvekt per dag (antatt 20 % tørrstoff i grønnsakene) (SFT, 1999), KV er kroppsvekt voksne = 70 kg, og $MTDI$ er maksimalt tolererbart daglig inntak for de ulike stoffene. $K2_{\text{planter}}$ er estimert av Shinn et al. (1985) til å være 20 g/kg tørrvekt planter ved en konsentrasjon i luft på 200 mg/m³ etter 1 times deponering beregnet ved formel 4.

Dersom rester av røyken består av flere helse- og miljøfarlige komponenter kan man operere med en gjennomsnittlig RQ -verdi for de ulike komponentene.

2.2.4 Effekter på vannlevende organismer

For å beregne konsentrasjonen i vann, $K2_{\text{vann}}$, ble det tatt utgangspunkt i konsentrasjonen i luft ($K2_{\text{luft}}$), og deponeringsraten i formel 3. Det ble antatt en vanndybde på 1 meter. Dette gav en $K2_{\text{vann}}$ på 0,72 mg/l. RQ_{vann} er gitt av formel 8.

$$RQ_{\text{vann}} = \frac{K2_{\text{vann}}}{PNEC} \quad (8)$$

Hvor $PNEC$ (Predicted No Effect Concentration) er den høyeste konsentrasjonen av et stoff som ikke forventes å gi noen effekt på akvatiske organismer.

2.2.5 Selvantennelighet

Selvantennelighet er en egenskap som kan utgjøre en brannfare og er derfor blitt vektet i denne vurderingen. Selvantennelighet er kun vurdert som et problem dersom stoffet også har en viss oppholdstid i miljøet. Risikoen for selvantennning (RQ_{brann}) beregnes av den høyeste målte temperatur i Norge (35,6 ° C) dividert på den laveste temperaturen som kan forårsake selvantennning.

$$RQ_{\text{brann}} = \frac{T_{\text{luft}}}{T_{\text{selvantennning}}} \quad (9)$$

3 Resultater og diskusjon

3.1 Hvitt fosfor

3.1.1 Generelt

Hvitt fosfor som brenner, produserer en varm, tett, hvit røyk som for det meste består av fosforpentoksid. Røyken er generelt ikke farlig i de konsentrasjoner som normalt forekommer ved bruk. Eksponering for tett røyk over et lengre tidsrom, spesielt dersom man oppholder seg nær kilden for røyken, kan gi skade og til og med død (NRC, 1999). Røykpartiklene har en gjennomsnittlig diameter på 1 µm, hvor 98 % av partiklene er under 2 µm i diameter (NRC, 1999).

3.1.2 Forbrenningsprodukter

Fosforpentoksid (P₄O₁₀) er det viktigste produktet når hvitt eller rødt fosfor forbrenner i luft (se formel 10). Fosforpentoksid kan ikke oksideres videre. Fosforsyre (H₃PO₄) dannes når fosforpentoksid hydrolyseres (se formel 11). Man kan også få dannet fosforsyring (H₃PO₃) og hypofosforsyre (H₃PO₂), andre fosfater, samt 10 % uforbrent fosfor (NRC, 1999). Fosforsyring og hypofosforsyre kan dekomponere til fosforsyre, fosfin (PH₃) og hydrogen. Når hvitt fosfor forbrenner under begrenset tilgang på luft ved moderat til høy temperatur kan det dannes fosfortetroksid (P₄O₈), og fosfortrioksid (P₄O₆). Fosfortrioksid er ustabil ved høyere temperaturer, og når det reagerer med vann produseres blant annet fosfin, fosforsyre, og rødt fosfor (Spanggard et al., 1983). Fosfin (PH₃) kan dannes i oksidasjon av fosfor under forhold hvor det er støkiometriske mengder med luft i nærvær av vann (Spanggard et al., 1983). Fosfin er en gass som har en begrenset løselighet i vann. Fosfin kan forekomme i røyk fra hvitt og rødt fosfor, og i damp over fosforholdig vann (Spanggard et al., 1983).



3.1.3 Helsekonsekvenser ved opphold i røyk

Røyk basert på hvitt fosfor irriterer øyne, slimhinner i nesa, og i luftveiene ved moderate konsentrasjoner, mens ved høye konsentrasjoner kan det oppstå alvorlige lesjoner. I laboratoriestudier på dyr er det observert langtidseffekter på luftveiene, mens mindre effekter er observert på lever, nyre og utvikling av fosteret. Det er ikke rapportert om dødsfall i forbindelse med bruk av hvitt fosfor i røykgranater (NCR, 1999). Mange av de rapporterte effektene skyldes at det dannes fosforsyre. Fosforsyre kan gi forskjellige irritasjonsskader på øyne, slimhinner og luftveier, og man kan få en kraftig hoste. Disse problemene avtar så snart soldaten blir fjernet fra eksponeringen.

I inhalasjonsstudier er det funnet

- LC_{50} for rotter = 1943 mg/m^3 ved eksponering i 60 minutter (konsentrasjon uttrykt som H_3PO_4) (NRC, 1999).
- LC_0 for rotter = 648 mg/m^3 estimert som $1/3$ av LC_{50} (Rusch et al., 2009)
- LC_{50} for mus = 800 mg/m^3 ved eksponering i 60 minutter (konsentrasjon uttrykt som H_3PO_4) (NRC, 1999).

Det er ikke utviklet administrative normer for arbeidsatmosfæren for hvitt fosfor røyk, men det er gitt en norm for gult fosfor på $0,1 \text{ mg/m}^3$ gitt en eksponering på 8 timer per dag, 5 dager i uken, og 1 mg/m^3 for fosforpentoksid, og 1 mg/m^3 for fosforsyre (Arbeidstilsynet, 2009). Ved forbrenning av hvitt fosfor vil det imidlertid være mest av fosforpentoksid og fosforsyre (ATSDR, 1997a). Det er utfordringer forbundet med å vurdere giftigheten av en røyk basert på vurderinger av enkeltkomponenter. I USA er det imidlertid utført beregninger av normverdi basert på inhalasjonsstudier av total røyk. I denne studien ble det foreslått en grenseverdi på 19 mg/m^3 (uttrykt som H_3PO_4 ekvivalenter) gitt en eksponeringstid på 15 minutter. Ved gjentatt eksponering (8 timer per dag 5 dager i uken) ble det beregnet en administrativ norm på $0,09 \text{ mg/m}^3$ (H_3PO_4 ekvivalenter) (NCR, 1999). Ved å benytte formlene 1, 2 og 3 i kapittel 2.2.1 får man følgende risikokvotienter; $RQ1_{luft} = 3, 1$, $RQ2_{luft} = 10,5$, og $RQ3_{luft} = 15,5$. $RQ1_{luft}$ som er relatert til død hos rotter ved en times eksponering overskrides med en faktor på 3. Det vil være sjeldent at soldater eksponeres for de mest ekstreme røykkonsentrasjonene, og det vil aldri forekomme eksponeringer på opp til en time. Derfor er sannsynligheten for alvorlige helsekonsekvenser liten. Det er mer relevant å benytte $RQ2_{luft}$, ettersom det er mulig at soldater kan oppholde seg 100 meter fra røykkilder i 15 minutter. $RQ2_{luft}$ overskrider grensen for risiko med en faktor på 10.

Det har oppstått skader og dødsfall som en følge av bruk av hvitt fosfor ved at mennesker har fått brennende hvitt fosfor på klær og kropp. Denne egenskapen blir imidlertid dekket opp i et eget kapittel om selvantennelighet (kap. 3.1.8).

3.1.4 Skjebne og transport

Ved bruk av granater med hvitt fosfor får man ikke en umiddelbar omsetning av alt stoffet og hvitt fosfor kan deponeres i jord mettet av vann, dammer og liknende. I slike oksygenfattige områder er hvitt fosfor meget stabil og kan bli liggende over lang tid (Voie et al., 2010; Walsh et al., 1996). Også i tørr jord kan hvitt fosfor være persistent ettersom det kan dannes en skorpe på utsiden av partikler som hindrer hvitt fosfor i å reagere med luft (Spanggord et al., 1985). Opp til flere kilo med hvitt fosfor kan deponeres av gangen, og spesielt ved feilfunksjon og ufullstendig detonasjon kan mye rester deponeres. Opp til 8 % kan bli liggende igjen uforbrent som en følge av innblanding med jord, eller at det blir liggende i vann (Spanggord et al., 1985). Ved å bruke ammunisjon med hvitt fosfor i tørre områder med steinete grunn kan man imidlertid forhindre at hvitt fosfor blandes med jord, og på den måten konserveres. Dette kan man også unngå ved å bruke nærhetsbrannrør som får granaten til å detonere noen meter over bakken. Et myrlendt område skal imidlertid være brukt mye og over lang tid for at omfanget av grunn forurenset med

hvitt fosfor blir stort nok til å representere noen risiko (Voie et al., 2010). Hvitt fosfor kan i mindre grad tas opp av planter og dyr og bioakkumulere (Spanggard et al., 1983), men det er ikke påvist hvitt fosfor i matvarer som medfører noen risiko etter bruk av militær røyk. Hvitt fosfor har blitt testet som fosfat gjødsel. I nøytral og kalkholdig jord blir hvitt fosfor raskt oksidert til fosfat som kan utnyttes av planter. I surt jordsmonn er denne prosessen sen og fosfat var ikke umiddelbart tilgjengelig for plantene. De fleste forbrenningsprodukter av hvitt fosfor kan utnyttes av mikroorganismer (Spanggard et al., 1983).

På grunn av den heterogene fordelingen til hvitt fosfor er risikoen for mennesker og beitedyr vanskelig å karakterisere (Voie et al., 2010). Det er ikke mulig å beregne konsentrasjonen i jord basert på formel 4 ettersom mye av det hvite fosforet deponeres som større partikler og i krateret fra granaten. I Norge er det målt konsentrasjoner av hvitt fosfor i kratre på opp til 5,7 g/kg (Voie et al., 2010), men denne konsentrasjonen vil bare forekomme i forbindelse med kratre og er ikke representativt for forurensningen i et større område. For en gjennomsnittlig konsentrasjon av hvitt fosfor i et større areal ble det antatt at hvitt fosfor deponeres i et sirkelformet areal med en diameter på 100 m, noe som gir et areal på 31400 m². Antar man videre at 8 % av det hvite fosforet i granaten deponeres (Spanggard et al., 1985) og at granaten totalt har en hvitt fosfor mengde på 7,1 kg (Voie et al., 2010) blir den midlede konsentrasjonen av hvitt fosfor ned til 5 cm dybde 0,24 mg/kg. Denne konsentrasjonen ble benyttet som $K2_{jord}$. Det er ikke forventet at hvitt fosfor kan deponeres på planter på grunn av kontakt med luft. Ortofosforsyre kan imidlertid deponeres både på vegetasjon og grunn. Dette er det mest sannsynlige forbrenningsproduktet fra rødt og hvitt fosfor og vurderingen av miljørisiko er derfor basert på dette stoffet, noe som også ble gjort i en vurdering av Shinn et al. (1985). Når fosforsyre deponeres på jord vil fosforsyren infiltrere nedover, hvor raten er høyere ved lavere konsentrasjon. Syren vil bli nøytralisert i noen grad, men mye kan fortsette å migrere helt ned til grunnvannspeilet (TOXNET, 2010). Deponering av ortofosforsyre ble beregnet ved formel 4, med utgangspunkt i luftkonsentrasjonen $K2_{luft}$. Gitt at øvelsen gjentas med jevne mellomrom kan det opprettholdes en konsentrasjon av ortofosforsyre, $K2_{jord} = 9,4$ mg/kg i jord gitt at jordlaget som infiltreres er 5 cm (Shinn et al., 1985). Som nevnt ovenfor kan ortofosforsyre deponeres på vegetasjon og spiselige planter og bær.

3.1.5 Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr

Rester av hvitt fosfor etter bruk av granater med hvitt fosfor har gitt skader på miljøet i flere rapporterte tilfeller. I en våtmark i Alaska som ble benyttet som skyte- og øvingsfelt observerte man død av fugler 15 år etter at bruken av hvitt fosfor hadde opphørt (Walsh et al., 2006). Av virveldyr er det sjøfugler som har den høyeste forekomsten av forgiftning av hvitt fosfor (Sparling et al., 1997; Sparling et al., 1998), men død i forbindelse med hvitt fosfor er rapportert for sau (*Ovis aries*) (Steward, 1930) og moskus (*Ovibos moschatus*) (Tørnes, 1988). LD₅₀ for oralt inntak av hvitt fosfor i rotter er 3,03 mg/kg, mens den er 4,82 mg/kg for mus. I tillegg kan oralt inntak av ortofosforsyre gi effekt. LD₅₀ for ortofosforsyre er 1530 mg/kg for rotter.

Hvitt fosfor kan tas opp ved oralt inntak av jord/sediment av mennesker og dyr. På grunn av begrenset bioakkumulering i planter og dyr er eksponering via matvarer antatt å være ubetydelig.

Hvitt fosfor har en høy akutt giftighet ved oralt inntak og det er beregnet et maksimalt tolererbart daglig inntak (MTDI) for mennesker på 0,00002 mg/kg/dag (ATSDR, 1997a). Basert på konsentrasjonen $K2_{jord} = 0,24$ mg/kg ble det beregnet en $RQ2_{jord}$ på 0,0083 for hvitt fosfor ved å benytte formel 5. MTDI for fosforsyre er 70 mg/kg/dag (WHO, 1982). Ved å benytte $K2_{jord} = 9,4$ mg/kg gir dette en $RQ2_{jord}$ på $9,5 \times 10^{-8}$ ved å benytte formel 5. Av disse to stoffene er det altså uforbrent hvitt fosfor som vil styre risikoen for effekter av grunnforurensning. Det er andre forbrenningsprodukter som dannes fra hvitt fosfor slik som fosfin, men disse vil være tilstede i så lave konsentrasjoner at de ikke er forventet å bidra signifikant til risikoen. Det bør noteres at forandring i jordens pH som en følge av større mengder fosforsyre deponeres kan ha en negativ effekt på jordens økosystem ved at mikroorganismer og planter får problemer med å opprettholde produksjon og vekst. Gitt en $K2_{planter}$ på 8,64 g/kg tørrvekt beregnet i kapittel 2.2.2 får man en $RQ2_{planter}$ på 0,1 ved formel 6.

3.1.6 Effekter på vannlevende organismer

PNEC for vann styres av grenseverdien for totalt fosfor i vann. Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann opererer med en kronisk grenseverdi på 11 µg/l for totalt fosfor (SFT, 2007). En høyere konsentrasjon av fosfor i vann kan gi uønsket algevekst. I følge formel 8 gir dette en $RQ2_{vann}$ på 7,2 for ortofosforsyre. Uforbrente, eller brennende hvitt fosfor kan kastes omkring ved detonasjon av røykgranater og deponeres i vann. Imidlertid har man ikke observert høye konsentrasjoner i vannkilder i målområder hvor det benyttes hvitt fosfor granater. Dette kan skyldes den lave løseligheten i vann. Det er derfor ikke beregnet noen risikokvotient for vann for deponert hvitt fosfor.

3.1.7 Selvantennelighet

Hvitt fosfor er selvantennelig. I et fuktig område som senere tørker opp, er det en viss fare for at hvitt fosfor kan antenne vegetasjon slik at det oppstår brann. Branner i målområder for hvitt fosfor er ofte observert. Temperaturen for selvantennning av hvitt fosfor er oppgitt til å være 34°C. Dette gir en RQ_{brann} på 1,04 i følge formel 9. Selvantenneligheten til hvitt fosfor kan også være et problem dersom mennesker eller dyr får rester av hvitt fosfor i pels eller klær, eventuelt direkte på huden. Dette kan forårsake brannskader.

3.2 Rødt fosfor

3.2.1 Generelt

Rødt fosfor har blitt benyttet i stort omfang til røykskjerming, hvor røykskjermen er effektiv for deler av det elektromagnetiske spektret. Rødt fosfor er typisk blitt benyttet i artillerigranater, bombekastergranater og i røykbokser (Anthony et al., 2006).

3.2.2 Forbrenningsprodukter

Forbrenningsproduktene av rødt fosfor - butylgummi er karakterisert av U.S. Army, og er funnet å bestå av mange av de samme stoffene som ved bruk av hvitt fosfor. Partiklene består primært av forskjellige polymeriske fosforsyrer. Organiske og uorganiske gasser er kun påvist i lave

konsentrasjoner. Fosfortrioksid kan dannes, noe som er av interesse ettersom den kan reagere med vann og danne fosforsyre og fosfin. Den viktigste komponenten i røyken er fosforpentoksid som igjen danner fosforsyre (ortofosforsyre) ved hydrolyse. Kun spormengder er påvist av fosfin (NRC, 1997). Partikkelstørrelsen i røyken varierer fra 0,4 µm til 1,6 µm (NRC, 1997).

3.2.3 Helsekonsekvenser ved opphold i røyk

Røykaerosoler fra rødt fosfor virker som irriterende stoffer på grunn av det høye innholdet av fosforsyre. Irritasjon i luftveiene og inflammasjon er blitt registrert hos både dyr og mennesker. Rapporterte symptomer er pusteproblemer, nedsatt aktivitet, økt spyttproduksjon og rødhet i øyne (NRC, 1997).

Røyk av rødt fosfor gir irritasjon på pusteorganer og inflammasjon hos mennesker og dyr ved en konsentrasjon på 180 mg/m³.

- LC₅₀ for rotter ved 1 times eksponering var på 4000 mg/m³ (NRC, 1997).
- LC₀ for rotter estimert med metode beskrevet av Rusch et al. (2009)
- LC₅₀ for mus ved 1 times akutt eksponering var 853 mg/m³ uttrykt som H₃PO₄ (NRC, 1997).

Det kan se ut som det er akutt eksponering for høye konsentrasjoner og ikke moderat eksponering over tid som er viktig for dødelighet. En NOAEL (No Observable Adverse Effect Level) for rotter er funnet til å være 165 mg/m³ (NRC, 1997). Estimerer av giftighet hos mennesker antyder at konsentrasjoner på over 2000 mg/m³ i mer enn 15 min. kan være dødelig. Imidlertid er det rapportert at konsentrasjoner så lave som 100 mg/m³ føles uholdbart for mennesker (NRC, 1997).

Det er ikke utviklet administrative normer for arbeidsatmosfæren for rødt fosfor-røyk, men det er gitt en norm for gult fosfor på 0,1 mg/m³ gitt en eksponering på 8 timer per dag, 5 dager i uken, og 1 mg/m³ for fosforpentoksid, og 1 mg/m³ for fosforsyre (Arbeidstilsynet, 2009). Ved forbrenning av rødt fosfor vil det imidlertid primært være ortofosforsyre man blir eksponert for. Derfor anbefales det i ”Toxicity of Military Smokes and Obscurants” (NRC, 1997) at man benytter normverdien for fosforsyre (1 mg/m³) på røyk fra rødt fosfor. Dette studiet anbefaler også en grenseverdi på 40 mg/m³ gitt en kortere eksponeringstid på 15 minutter (NRC, 1997). Ved hjelp av formlene 1, 2 og 3 i kapittel 2.2 ble RQ_{luft} verdier beregnet. $RQ1_{luft}$ ble beregnet til 1,5, $RQ2_{luft}$ ble beregnet til 5, og $RQ3_{luft}$ ble beregnet til 1,4.

Rødt fosfor er en kraftig irritant på grunn av at rødt fosfor omdannes til ortofosforsyre. Det er observert hevelse og rødhet i øyne og hud ved konsentrasjoner på henholdsvis 22 mg/m³ og 165 mg/m³. Disse symptomene gav seg etter endt eksponering (NRC, 1997).

Selv om rødt fosfor er mindre reaktivt enn hvitt fosfor er det likevel mulig å komme i kontakt med brennende partikler i forbindelse med bruk av røykgranater. Slike brennende partikler kan antenne tøy og gi brannskader.

3.2.4 Skjebne og transport

I likhet med hvitt fosfor, kan det også bli liggende igjen rester av uforbrent rødt fosfor etter bruk av røykgranater. Rødt fosfor i ren form representerer normalt ingen signifikant helserisiko, ettersom det ikke er flyktig, uløselig i vann, og blir tatt opp i liten grad av biologiske organismer. Rødt fosfor kan imidlertid inneholde en forurensning av hvitt fosfor, som er meget giftig. Når fosforsyre blir deponert på grunnen kan det også renne av til bekker og tjern. Her kan surhetsgraden bli redusert av vannets mineraler, mens fosfatet vil være persistent.

3.2.5 Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr

Til forskjell fra hvitt fosfor er det ikke rapportert om skader på miljøet ved bruk av rødt fosfor. Dette henger nok sammen med en lav akutt giftighet for dyr hvor LD_{50} for rødt fosfor er meget lav (> 15000 mg/kg kroppsvekt). Risikoen blir derfor beregnet fra ortofosforsyre som har en LD_{50} på 1530 mg/kg. MTDI for fosforsyre er 70 mg/kg/dag (WHO, 1982). Ved å benytte $K2_{jord} = 9,4$ mg/kg gir dette en $RQ2_{jord}$ på $9,5 \times 10^{-8}$ ved å benytte formel 5. Det er andre forbrenningsprodukter som dannes fra rødt fosfor slik som fosfin og muligens hvitt fosfor, men disse vil være tilstede i så lave konsentrasjoner at de ikke er forventet å bidra signifikant til risikoen. Det bør noteres at forandring i jordens pH som en følge av at større mengder fosforsyre deponeres kan ha en negativ effekt på jordens økosystem ved at mikroorganismer og planter får problemer med å opprettholde produksjon og vekst. Gitt en $K2_{planter}$ på 8,64 g/kg tørrvekt beregnet i kapittel 2.2.2 får man en $RQ2_{planter}$ på 0,23 ved formel 6.

3.2.6 Effekter på vannlevende organismer

Kjemien til røyk fra hvitt fosfor og rødt fosfor er meget lik, og dermed også de toksiske effektene på vannlevende organismer. Man får produsert en rekke fosforsyrer som kan gjøre vannet surere enn organismene tåler. Dersom pH-endringene ikke er fatale, kan fosforet bidra til økt algevekst. PNEC for vann styres av grenseverdien for totalt fosfor i vann. Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann opererer med en kronisk grenseverdi på 11 $\mu\text{g/l}$ for totalt fosfor (SFT, 2007). En høyere konsentrasjon av fosfor i vann kan gi uønsket algevekst. I følge formel 8 gir dette en $RQ2_{vann}$ på 7,2 for ortofosforsyre.

3.2.7 Selvantennelighet

Rødt fosfor er ikke selvantennelig ved temperaturer under 260°C, og det er derfor mindre sannsynlig at det kan oppstå branner i vegetasjon lang tid etter bruk av rødt fosfor granater. Imidlertid kan det tenkes at brennende hvitt fosfor som slutter å brenne, kan antennes på nytt på grunn av høy temperatur i materialet. RQ_{brann} for rødt fosfor er 0,14 beregnet med formel 9.

3.3 HC-røyk

3.3.1 Generelt

HC-røyk har blitt benyttet i stort omfang. Røyken er grå-hvit og består av små partikler av ZnCl₂, sinkoksyklorider og saltsyre, som absorberer fuktigheten i luft. Røyken kan også inneholde spor av klorerte organiske forbindelser, fosgen, karbonmonoksid og klor.

3.3.2 Forbrenningsprodukter

Røyken dannes ved forbrenning av en mikse bestående av ca. like store deler heksakloretan og sinkoksid og ca 6 % granulært aluminium. Reaksjonen er selvutløsende og eksoterm (se formel 12). En annen mulig reaksjon produserer CO i stedet for C. ZnCl₂ forlater reaksjonen som varm damp. Når løsningen kjøles ned under kondenspunktet, formes det en aerosol som raskt absorberer vann fra atmosfæren rundt. Hydrerte ZnCl₂ partikler spredt slik at de blir synlige. På grunn av denne egenskapen er det stor sannsynlighet for at atmosfærisk ZnCl₂ er hydrert. Sinkklorid er nesten 2/3 av den totale massen HC røyk og det er denne komponenten som er den mest toksiske. Den inhaleres og kan skape akutt toksisitet.



3.3.3 Helsekonsekvenser ved opphold i røyk

Mange skadelige helseeffekter er rapportert etter bruk av HC-røyk, hvorav noen er livstruende. To soldater døde av HC-røyk eksponering i 1988, og i 1997 døde en FN soldat i Bosnia etter at en HC-røykgranat gikk av i teltet hans (Holmes, 1999). Effektene av disse forbindelsene kommer i første omgang av skader i slimhinner i øvre luftveier direkte påført av de svært reaktive forbindelsene. I andre omgang skades de nedre luftveiene av partikler av sinkklorid og fosgen (Strickland and Guth, 2002). Effekten på mennesker inkluderer kortpustethet, smerte i brystet, heshet, hvesing, hoste, slimdannelse, hosting av blod. Etter hvert kan det oppstå lungeødem, cyanose, og lungebetennelse (Gardner and Kirkpatrick, 2005; Winkler-Heil and Hofmann, 2002). Det er sannsynligvis sinkklorid som har størst påvirkning på toksisiteten, men karbonmonoksid, fosgen, heksakloretan og andre produkter påvirker også de observerte respirasjonseffektene (NRC, 1997). Gjennomsnittlig er diameteren på partiklene i røyken 0,1 µm som gjør de i stand til å nå alveolene. Studier har vist at eksponering for HC-røyk kan gi nedsatt total lungekapasitet, vitalkapasitet, og diffusjonskapasitet av CO (NRC, 1997). HC-røyk er videre vist å kunne danne en krefttype (alveolar karsinom) i mus (Marrs et al., 1988), men det er for lite data tilgjengelig til å konkludere med at sinkklorid er et humant karsinogen (NRC, 1997).

I Norge er normen for forurensning i arbeidsatmosfæren 1 mg/m³ for sinkklorid og 5 mg/m³ for sinkoksid 8 timer per dag 5 dager i uken (Arbeidstilsynet 2011). Det har forekommet ulykker med militært personell som har blitt eksponert for HC-røyk i tette rom. Terskel for lett kvalme og irritasjon av nese, svelg, og bryst fra HC-røyk eksponering er mellom 160 og 240 mg×min/m³ (oppgitt som et produkt av tid og konsentrasjon – CT produkt). Med CT produkter 1700 mg × min/m³ og over, kan effektene være alvorlige og kreve sykehusinnleggelse og behandling. LC₅₀ er 11 800 mg×min/m³ for mus (NRC, 1997). I følge Habers lov skulle dette gi en LC₅₀ ved 60

minutters eksponering på 197 mg/m^3 . LC_{50} for rotter er 333 mg/m^3 ved 1 times eksponering (Shinn et al., 1985). LC_0 for rotter blir da 111 mg/m^3 estimert etter metode beskrevet av Rusch et al. (2009).

NOAEL for sinkklorid er funnet til å være $26,6 \text{ mg/m}^3$ for gnagere med eksponering i 1 time daglig (NRC, 1997). Ved å bruke en sikkerhetsfaktor på 10 på det ufullstendige datasettet med laboratoriedyr, og en ytterligere sikkerhetsfaktor på 10 for å ekstrapolere fra dyr til menneske får man en normverdi på $0,2 \text{ mg/m}^3$ (uttrykt som mg ZnCl_2) ved eksponeringstid på 8 timer per dag 5 dager i uken (NRC, 1997). Dette er imidlertid lavere enn den administrative normen for arbeidsatmosfære for sinkklorid på 1 mg/m^3 (Arbeidstilsynet, 2010). I ”Toxicity of Military Smokes and Obscurants” anbefales det ikke å benytte denne verdien, da det er avdekket uklårheter i bakgrunnsdokumentet, samt at bruk av Habers regel for å ekstrapolere fra andre eksponeringstider indikerer en lavere normverdi (NRC, 1997). Den kroniske verdien $Norm_{kronisk}$ er derfor satt til $0,2 \text{ mg/m}^3$. Den akutte verdien for mennesker, $Norm_{akutt}$ er bestemt til 10 mg/m^3 (NRC, 1997). Ved å benytte formel 1, 2 og 3 gir dette en $R1_{luft}$ på 18, en $R2_{luft}$ på 20, og en $R3_{luft}$ på 7.

3.3.4 Skjebne og transport

Mesteparten av HC-røyk består av hovedsakelig av sinkklorid (2/3). Sinkklorid vil i form av partikler med tiden deponeres på grunn og vegetasjon. Giftigheten er relatert til tungmetallet sink, som har lang oppholdstid i miljøet. Sink deponert på vegetasjon og grunn kan tas opp av organismer som spiser plantene, og utilsiktet får i seg jordpartikler. Dersom sink deponeres i vann, kan det oppstå forhøyede konsentrasjoner slik at vannlevende organismer trues. Sinkklorid har høy løselighet i vann ($4,3 \times 10^6 \text{ mg/l}$), og er derfor forventet å kunne transporteres til vannkilder. Sinkklorid tas lett opp av vannlevende organismer, og kan bioakkumulere over tid.

3.3.5 Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr

Sink er et tungmetall som har relativ moderat giftighet sammenliknet med for eksempel bly og kobber. Sinkklorid har en LD_{50} for rotter på 350 mg/kg . Maksimalt tolererbart inntak (MTDI) for mennesker er $0,3 \text{ mg/kg/dag}$. Ved å benytte disse verdiene ble $RQ2_{jord}$ beregnet ved formel 5 til å være $2,2 \times 10^{-5}$. $RQ2_{planter}$ ble beregnet til 17 ved formel 6.

3.3.6 Effekter på vannlevende organismer

Produkter av HC-røyk inkluderer sink, kadmium, arsen, bly, aluminium, karbontetraklorid, tetrakloroetylen, og heksakloreten (Fisher, 1990). Det er imidlertid sink som utgjør den viktigste giftige komponenten (Fisher, 1990). Giftigheten av sinkklorid i vann er relativt godt kjent. For beskyttelse av vannlevende organismer for forhøyede konsentrasjoner av sink i vann er det satt en Predicted No Effect Concentration (PNEC) på $50 \text{ } \mu\text{g/l}$ (Lydersen et al., 2002). Dette gir en $RQ2_{vann}$ på 14,4 i følge formel 9.

3.3.7 Selvantennelighet

HC-røyk gir ingen selvantennelige produkter.

3.4 Titantetraklorid

3.4.1 Generelt

Røyk basert på titantetraklorid brukes til å blokkere deteksjon av lysbølger i den synlige delen av det elektromagnetiske spektret. Titantetraklorid er en fargeløs til lys gul væske med en gjennomtrengende lukt av syre. Titantetraklorid hydrolyseres ved tilstedeværelse av vann eller fukt via luft under en eksoterm reaksjon og danner hydrolytiske produkter av titantetraklorid som saltsyre, titanoksyklorid og titandioksid. Den etsende egenskapen til titantetraklorid, som har forårsaket arbeidsulykker kommer hovedsakelig av den raske hydrolysen med vann som danner saltsyre (Kapias og Griffith, 2005). Saltsyre har en korroderende effekt på humant kroppsvev, og har et potensial for å skade respirasjonsorganer, øyer og hud. Akutt inhalasjon kan forårsake hoste, heshet, inflammasjon, sårhet i luftveiene, brystmerter og lungeødem hos mennesker.

3.4.2 Forbrenningsprodukter

Titantetraklorid hydrolyseres ved tilstedeværelse av vann eller fukt via luft under en eksoterm reaksjon. Først dannes det en spredtliggende røyk. Denne røyken reagerer med fuktighet i luften og danner hydrolytiske produkter av titantetraklorid som saltsyre, titanoksyklorid og titandioksyd. Se reaksjonsmekanismer i formel (13) (Otani et al., 2007).



3.4.3 Helsekonsekvenser ved opphold i røyk

Effektene på luftveiene som forårsakes av inhalasjon, skyldes ikke alene saltsyre. Kelly (1980) har rapportert at eksponering av rotter for titantetraklorid gav høyere dødelighet enn det som er forventet ut fra dannelsen av saltsyre. Titantetraklorid var 16 ganger så giftig i forhold til det som var beregnet dersom effekten skyldtes kun saltsyre. Kelly foreslo at de fine partiklene av oksyklorid som dannes fra hydrolyse av titantetraklorid avsettes dypere ned i luftveiene, mens saltsyre i hovedsak avsettes i øvre luftveier. I dyreforsøk som er blitt utført med titantetraklorid, har man ofte eksponert organismene for titantetraklorid som har gjennomgått hydrolyse. Dette gjøres ved å sende substansen gjennom eller inn i kammer med fuktig luft før eksponering, for at det skal forekomme en hydrolyse. Det er derfor vanskelig å angi andel av miksturen som er hydrolysert. I røyk fra titantetraklorid er det også titandioksidpartikler, som regnes for å ha lav løselighet og lav toksisitet. Ultrafine titandioksidpartikler er mer skadelig enn fine titandioksidpartikler med tanke på skadelige lungeeffekter. Resultater av korttidseksponering med ultrafine titandioksidpartikler viste en økt inflammasjon sammenliknet med fine partikler (Warheit et al., 2007). Inhalasjon av gass som inneholdt titandioksid og saltsyre har vist å gi metallfeber (Otani et al., 2007). ATSDR har beregnet en normverdi for livstidseksponering (minimal risk level) på 0,0001 mg/m³ basert på effekter på luftveiene i studier på rotter (ATSDR, 1997b).

Administrative normer for titantetraklorid i arbeidsatmosfære er ikke satt i Norge, men "The American Industrial Hygiene Association's Workplace Environmental Exposure Limits (WEEL) Committee" har anbefalt en verdi på 0,5 mg/m³ (AIHA, 1994). Ved fastsettelse av normverdien er

det tatt høyde for at man blir eksponert for mellomprodukter og stoffer som saltsyre og titandioksid. Det er derfor anbefalt å benytte denne verdien som $Norm_{kronisk}$. En akutt verdi for 15 minutters eksponering er beregnet basert på et arbeid av Kelly (1980). Denne ble bestemt til 37 mg/m³ (AIHA, 2007) og er benyttet som $Norm_{akutt}$. LC₀ for rotter ble beregnet som 1/3 av LC₅₀ (1337 mg/m³) basert på en metode av Rusch et al. (2009). Ved å benytte formlene 1, 2 og 3 ble $RQ1_{luft}$ beregnet til 4,5, $RQ2_{luft} = 5,4$, og $RQ3_{luft} = 2,8$.

3.4.4 Skjebne og transport

Det er hovedsakelig to restprodukter av titantetrakloridrøyk som vil deponeres på bakken. Det ene er titandioksidpartikler som kan deponeres på grunn og på vegetasjon. Det andre er saltsyre som i vann vil dissosiere til klorid- og hydroniumioner, noe som kan redusere pH i vannet.

3.4.5 Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr

Det eneste produktet som vil forurense grunnen etter bruk av granater med titantetraklorid er titandioksid. Titandioksid er meget lite giftig dersom det tas opp oralt, og LD₅₀ > 25 g/kg. Titandioksid har derfor ingen MTDI verdi, noe som gjør at $RQ2_{jord}$ og $RQ2_{planter}$ ikke får noen reell verdi, men er satt lik 1E⁻⁹ bare for å gi disse et lavt tall.

3.4.6 Effekter på vannlevende organismer

Giftigheten av saltsyre for akvatiske organismer er gitt: Eksponering i 72 timer gir en EC₅₀ for *Selenastrum capriornutum* på pH 5,1 (0,780 mg/L) for biomasse, og pH 5,3 (0,492 mg/L) for vekstrate. Eksponering i 72 timer har gitt en NOEC på pH 6,0 (0,097 mg/L) for biomasse og vekstrate. En eksponering i 48 timer har gitt en EC₅₀ for *Daphnia magna* på pH 5,3 (0,492 mg/L) basert på immobilisering (OECD, 2002). Farligheten til saltsyre for miljøet skyldes den forsurende effekten. Derfor avhenger effekten av saltsyre på vannlevende organismer av bufferkapasiteten av det akvatiske systemet. Denne er svært variabel og det er derfor ikke hensiktsmessig å etablere en PNEC for saltsyre. Som regel vil buffringkapasiteten ikke føre til en signifikant endring av pH som følge av deponering av saltsyre (OECD, 2002). Maksimal konsentrasjon av saltsyre fra bruk av røyksats vil være 0,72 mg/l tilsvarende en pH på 5,1. Til sammenlikning er det anbefalt at pH bør ligge over 5,5 for å beskytte det akvatiske miljøet (SFT, 1997). Ettersom det er forventet at en naturlig bufferkapasitet vil holde pH innenfor normalen er $RQ2_{vann}$ satt = 0,9 (5,1/5,5).

3.4.7 Selvantennelighet

Titantetraklorid og restproduktene til røyken er ikke selvantennelige.

3.5 Titandioksid

3.5.1 Generelt

En røyksats bestående av titandioksid er utviklet til en øvelsesgranat for U.S. Army (NRC, 1999). Titandioksid er et ikke brennbart krystallinsk fast stoff. De vanlige krystallinske formene kalles "anatase" eller "rutile", hvor den sistnevnte er den mest stabile formen. Titandioksid kan eksistere som fine eller ultrafine partikler. Fine partikler er definert som materiale hvor individuell partikkeldiameter er 0,1 til 2,5 μm mens ultrafine er $<0,1 \mu\text{m}$

3.5.2 Forbrenningsprodukter

I denne røyksatsen benyttes titandioksidpartiklene i sin ordinære form uten noen form for forbrenning.

3.5.3 Helsekonsekvenser ved opphold i røyk

Ultrafine titandioksidpartikler er giftigere enn fine titandioksidpartikler med tanke på skadelige lungeeffekter. Resultater av korttidseksposering med ultrafine titandioksidpartikler viste en økt inflammasjon sammenliknet med fine partikler (Warheit et al., 2007). Inhalasjon av gass som inneholdt titandioksid og saltsyre har vist å gi metallfeber (Otani et al., 2007). Der er nylig vist at inhalert nanomateriale kan påvirke andre organer enn lungene. Partikkeltranslokasjon til blodet kan komme av fagocytose ved makrofager og/eller endocytose. Det er funnet nanopartikler i hjernen som trolig er vandret fra nasalnervene (Zhang et al., 2011). Titandioksid er nylig klassifisert som et mulig karsinogen (klasse 2 B) av International Agency for Research on Cancer (IARC), (2010). Arbeidstilsynet har satt en norm for forurensninger i arbeidsatmosfæren på 5 mg/m^3 for titandioksyd (Arbeidstilsynet, 2011). Imidlertid anbefales det i "Toxicity of Military Smokes and Obscurants" (NRC, 1997) at man benytter en normverdi på 2 mg/m^3 (NRC, 1997). Etersom dataene for de andre stoffene er hentet fra de samme dokumentene er det valgt å benytte verdien på 2 mg/m^3 som $Norm_{kronisk}$. En akutt grenseverdi for militært personell er satt til 1800 mg/m^3 (NRC, 1999). LC_0 er basert på et 4 timers eksponeringsstudie hvor LC_{50} var høyere enn den høyeste dosen som var testet. Denne er derfor mindre sammenliknbar med andre typer røyk som alle har LC_{50} verdier fra 1 times eksponering. Basert på formel 1, 2 og 3 ble følgende RQ_{luft} verdier beregnet: $RQ1_{luft} = 0,87$, $RQ2_{luft} = 0,11$, og $RQ3_{luft} = 0,7$.

3.5.4 Skjebne og transport

Titandioksidpartikler kan deponeres på grunn og på vegetasjon.

3.5.5 Effekter av grunnforurensning på mennesker og terrestriske dyr

Titandioksid er meget lite giftig dersom det tas opp oralt, og $LD_{50} > 25 \text{ g}/\text{kg}$. Titandioksid har derfor ingen MTDI verdi, noe som gjør at $RQ2_{jord}$ og $RQ2_{planter}$ ikke får noen reell verdi, men er satt lik $1E-9$ bare for å gi disse et lavt tall.

3.5.6 Effekter på vannlevende organismer

Kun nanopartikler eller ultrafine partikler av titandioksid er observert å være giftig for akvatiske organismer. En miks av ulike partikkelstørrelser gir ingen effekter på zebrafisk (Xiong et al., 2011).

3.5.7 Selvantennelighet

Titandioksid er ikke selvantennelig.

3.6 Andre

Det er også gjort forsøk med andre røyksatser. Forsøk på rotter med akutt eksponering for TiO₂-HC-røyk vist at denne var mindre giftig enn ZnO- HC-røyk (NRC, 1997). KM-røyk er benyttet av det Tyske forsvaret som en erstatning for den mer toksiske HC-røyken. KM-røyk er en amerikansk (USA) patent fra 1990 (Krone, 1990). Hensikten med dette patentet var å produsere en røykskjerm som ikke er giftig for mennesker, dyr og planter. Røyksatsen kan for eksempel bestå av 25 % magnesiumpulver (Mg), 35 % kaliumnitrat (KNO₃), 10 % kaliumperklorat (KClO₄), og 20 % kalsiumkarbonat (CaCO₃), og kaliumklorid (KCl). Røyken dekker det synlige spekteret, men kun det nærmeste infrarøde spekteret. Det er gjort vurderinger av helse- og miljørisiko uten å finne alvorlige konsekvenser (Krone, 1990).

4 Vurdering av røykkomponentene ved produksjon, lagring og avhending

Vurderingen er basert på stoffenes fare- og sikkerhetssetninger for at vurderingen av de ulike stoffene skulle være mest mulig sammenliknbar. I fare- og sikkerhetssetningene avdekkes forhold som kan være av betydning for hvor problematisk/uproblematisk det er å håndtere stoffene ved produksjon, lagring og avhending.

4.1 Titantetraklorid

Titantetraklorid reagerer voldsomt med vann, og er etsende. Egnert beskyttelsesutstyr (verneklær, -hansker og -briller) bør brukes ved håndtering. Får man stoffet i øynene skal det straks skylles med vann og lege kontaktes. Ved uhell eller illebefinnende er legebehandling nødvendig. Titantetraklorid bør oppbevares innelåst og utilgjengelig for barn, og emballasjen skal holdes tett lukket og oppbevares tørt.

4.2 Hvitt fosfor

Hvitt fosfor er meget giftig ved innånding og svelging, og er sterkt etsende. Ved utilstrekkelig ventilasjon må egnert åndedrettsvern benyttes. Får man stoffet i øynene skal det straks skylles med vann og lege kontaktes. Ved uhell eller illebefinnende er legebehandling nødvendig. Hvitt fosfor er også meget giftig for vannlevende organismer. Utslipp til miljøet må unngås, sikkerhetsdatabladet bør inneholde informasjon om avfallshåndtering.

Hvitt fosfor skal oppbevares innelåst og utilgjengelig for barn. Stoffet må oppbevares under en egnet væske som er oppgitt av den spesifikke produsenten. Hvitt fosfor er brannfarlig.

4.3 Rødt fosfor

Rødt fosfor er meget brannfarlig og er eksplosjonsfarlig ved blanding med oksiderende stoffer. Produsent eller importør skal angi korrekt brannslukningsutstyr. Stoffet bør oppbevares utilgjengelig for barn, og emballasjen skal holdes tett lukket. Rødt fosfor er skadelig for akvatiske organismer og kan forårsake uønskede langtidsvirkninger i miljøet. Utslipp til miljøet bør derfor unngås. Sikkerhetsdatabladet bør inneholde informasjon om avfallshåndtering.

4.4 Heksakloretan

Det er en mulig fare for kreft ved eksponering for heksakloroetan. Heksakloretan er giftig, og kan gi alvorlig varig helseskade ved innånding, hudkontakt og svelging. Egnede verneklær og hansker må brukes, og hudkontakt unngås. Får man stoffet i øynene, skal det straks skylles med vann og lege kontaktes. Ved uhell eller illebefinnende er legebehandling nødvendig. Heksakloroetan er giftig for akvatiske organismer og kan forårsake uønskede langtidsvirkninger i vannmiljøet. Man må derfor unngå utslipp til miljøet. Heksakloroetan er meget brannfarlig, og må holdes vekk fra antenneskilder. Emballasjen skal holdes tett lukket.

4.5 Titandioksid

Titandioksid er irriterende for øynene, luftveiene og huden. Stoffet kan være kreftfremkallende.

4.6 Sinkoksid

Sinkoksid kan irritere øynene, luftveiene og huden. Sinkoksid er meget giftig for akvatiske organismer og kan forårsake uønskede langtidsvirkninger i vannmiljøet. Både kjemikalet og emballasjen må behandles som farlig avfall. Utslipp til miljøet må unngås.

4.7 Fosforsyre

Fosforsyre er farlig ved svelging og er sterkt etsende. Egnede verneklær, -briller og hansker må brukes. Får man stoffet i øynene, skal det straks skylles med vann og lege kontaktes. Ved uhell eller illebefinnende er legebehandling nødvendig.

5 Konklusjon og rangering av helse- og miljøfarlighet

For hver av røyktypene ble det beregnet flere risikokvotienter (RQ) basert på iboende helse- og miljøfarlighet. En risikokvotient indikerer uakseptabel risiko dersom den er > 1 , og akseptabel risiko dersom den < 1 . $RQ1_{luft}$, $RQ2_{luft}$, og $RQ3_{luft}$ i Tabell 4.1 er risikokvotientene for inhalasjon av farlige stoffer for personell som oppholder seg i røyk fra røyksatsene ved 3 ulike konsentrasjoner i luft. $RQ2_{jord}$ er risikokvotienten for oralt inntak av jord hvor det er deponert farlige produkter og $RQ2_{planter}$, er tilsvarende risikokvotient for inntak av spiselige planter hvor det er deponert farlige stoffer. $RQ2_{vann}$ er risikokvotienten for vannlevende organismer når det deponeres farlige stoffer i vann. RQ_{brann} er risikokvotienten for selvantennning av rester av røyksatsen. I tillegg er det antydnet om stoffene er irritanter (Tabell 4.1). Rangering av den relative farligheten er basert på risikokvotientene. Røyksatsene ble rangert som følger; HC-røyk $>$ hvitt fosfor $>$ titantetraklorid $>$ rødt fosfor $>$ titandioksid, hvor den farligste er HC-røyk. Det viktigste miljøaspektet er effekten på human helse ved inhalasjon. Det er derfor viktig å unngå at militært personell oppholder seg i røyk fra de fleste røyksatsene. Problemet med forurensning av jord ser ikke ut til å være signifikant. På grunn av høyt nivå av sink i HC-røyk kan deponering av sink på planter være et problem samt deponering av sink i vann. Det er kun hvitt fosfor, som er forventet å kunne skape branner som følge av selvantennning ved utendørstemperaturer, men det er en liten sannsynlighet for at rødt fosfor kan antennes på nytt ved høy temperatur i materialet.

Røyksats	$RQ1_{luft}$	$RQ2_{luft}$	$RQ3_{luft}$	$RQ2_{jord}$	$RQ2_{planter}$	$RQ2_{vann}$	RQ_{brann}	irritant
HC-røyk	18	20	7	2,2E-5	17	14,4	0	Ja
Hvitt fosfor	3,1	10,5	15,5	8,6E-3	0,1	7,2	1,04	Ja
Titan tetraklorid	4,5	5,4	2,8	$<1E-9$	$<1E-9$	0,9	0	Ja
Rødt fosfor	1,5	5	1,4	9,5E-8	0,23	7,2	0,14	Ja
Titan dioksid	0,87	0,11	0,70	$<1E-9$	$<1E-9$	$<1E-9$	0	Nei

Tabell 4.1 Risikokvotienter for eksponering av mennesker for røyk ($RQ1_{luft}$, $RQ2_{luft}$, $RQ3_{luft}$), for oralt inntak av jord ($RQ2_{jord}$), for inntak av spiselige grønnsaker ($RQ2_{planter}$), for vannlevende organismer ($RQ2_{vann}$) og for selvantennning (RQ_{brann}). Risikokvotientene er beregnet basert på tre ulike konsentrasjoner av røyk i luft ($K1_{luft}$, $K2_{luft}$, og $K3_{luft}$). Tallet bak RQ forteller hvilken luftkonsentrasjon som er benyttet.

Det er utfordringer knyttet til produksjon, lagring og avhending for de stoffene som inngår i de ulike røyktypene. Stoffene er generelt meget reaktive slik at verneutstyr må benyttes for de fleste røyktypene. Hvitt fosfor er også selvantennelig og må lagres i en spesiell væske. Rødt fosfor må holdes unna antennelseskilder.

Referanser

AIHA (American Industrial Hygiene Association) (2001) Workplace Environmental Exposure Level Guide: Piperidine. In: 2001 WEELs Complete Set. AIHA Press, Fairfax, VA, USA.

AIHA (American Industrial Hygiene Association). 2002. The AIHA 2002 Emergency Response 30 Planning Guidelines and Workplace Environmental Exposure Level Guides Handbook. American 31 Industrial Hygiene Association, AIHA Press, Fairfax, VA, USA. 32 s.

Anthony, J.S., Davis, E.A., Haley, M.V., McCaskey, D.A., Kristovich, R.L. (2006) Chemical characterization of the pyrotechnically disseminated KM03 red phosphorus floating smoke pot. Edgewood Chemical Biological Center. U.S. Army Research, Development and Engineering Command. ECBC-TR-511. 45 s.

Arbeidstilsynet (2013) Veiledning om administrative normer for forurensning i arbeidsatmosfære. <http://www.Arbeidstilsynet, 2013.no/artikkel.html?tid=78880> (03.03.13).

ATSDR (1997a). Toxicological Profile for White Phosphorus. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta GA, USA, 212 s.

ATSDR (1997b) Toxicological profile for titanium tetrachloride. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta GA, USA, 109 s.

Fisher, D.J., Burton, D.T., Paulson, R.L. (1990) Acute toxicity of a complex mixture of synthetic hexachloroethane (HC) smoke combustion products: II Determination of component toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 755-760.

International Agency for Research on Cancer (2010) Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC Monograph 93, 466 s.

Kapias, T., Griffiths, R.F. (2005) Accidental releases of titanium tetrachloride (TiCl₄) in the context of major hazards-spill behaviour using REACTPOOL. *Journal of Hazardous Materials* 119(1-3), 41-52.

Krone, U. (2004) Replacement of toxic and ecotoxic components of military smokes for screening. In: *Defense Industries: Science and Technology Related to Security: Impact of Conventional Munitions on Environment and Population*. Eds. Branco, P., Schubert, H., Campos, J. *Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences* 44(3), 221-238.

Marrs, T.C., Colgrave, H.F., Edginton, J.A.G., Brown, R.F.R., Cross, N.L. (1988) The repeated dose toxicity of a zinc-oxide hexachloroethane smoke. *Archives of Toxicology* 62(2-3), 123-132.

National Research Council (NRC) (1997). Toxicity of military smokes and obscurants, volume 1. Committee on Toxicology, Commission on Life Sciences. National Academy Press, Washington D.C. USA. 178 s.

National Research Council (NRC) (1999). Toxicity of military smokes and obscurants, volume 2. Committee on Toxicology, Commission on Life Sciences. National Academy Press, Washington D.C. USA. 135 s.

OECD (2001) Ethylenediamine. OECD SIDS Initial Assessment Report For SIAM 13. UNEP Publications, Boston, USA. 166 s.

OECD (2002) Hydrogen Chloride. OECD SIDS Initial Assessment Report for SIAM 15, UNEP Publications, Boston, USA. 157 s.

OECD (2002) Sulfuryl Chloride. OECD SIDS Initial Assessment Report For SIAM 15, UNEP publications, Boston, USA. 60 s.

Otani, N., Ishimatsu, S., Mochizuki, T. (2007) Acute group poisoning by titanium dioxide: inhalation exposure may cause metal fume fever. *The American Journal of Emergency Medicine* 26(5), 608-611.

Rosenbaum, R.K., Bachmann, T.M., Gold, L.S., Huijbregts, M.A.J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., Hauschild, M.Z., (2008) USEtox-the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment* 13(7), 532-546.

Shinn, J.H., Martins, S.A., Cederwall, P.L., Gratt, L.B. (1985) Smokes and obscurants: A health and environmental effect data base assessment. Phase I report. UCID-20931. U.S. Army Medical search and Development Command. Fort Detrick, Mtd.

Spangord, R.J., Pdoll, R.T., Chou, T.W., Wilson, R.B., Backovsky, J., Roberts D. (1983) Environmental Fate of White Phosphorus/Felt and Red Phosphorus/Butyl Rubber Military Screening Smokes. Phase I – Literature Review. SRI Project LSU-4937-I, SRI International. 56 s.

Sparling, D.W., Day, D., Klein, P. (1998) Acute toxicity and sublethal effects of white phosphorus in mute swans, *Cygnus olor*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 36, 316–322.

Sparling, D.W., Gustafson, M., Klein, P., Karouna-Reiner, N.K. (1997) Toxicity of white phosphorus to waterfowl: Acute exposure in mallards. *Journal of Wildlife Diseases* 33,187-97.

Tørnes, J.A. (1988) Bestemmelse av hvitt fosfor i prøver fra Forsvarets skytefelt på Dovre, FFI/Rapport-6009.

USEPA (2006) Office of Pesticide Programs, Health Effects Division, Science Information Management Branch: "Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential" www.epa.gov

Voie, Ø.A., Johnsen, A., Strømseng, A., Longva, K.S. (2010) Environmental risk assessment of white phosphorus from the use of munitions: a probabilistic approach. *Science of the Total Environment* 408, 1833–1841.

Walsh, M.E., Collins, C.M., Racine, C.H. (1996) Persistence of white phosphorus (P-4) particles in salt marsh sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 846-55.

Walsh, M.E., Zufelt, J.E., Collins, C.M. (2006) Remedation of white phosphorus contamination in an Alaskan wetland. *Journal of Environmental Engineering and Science* 5, 87-93.

Warheit, D.B., Webb, T.R., Reed, K.L., Frerichs, S., Sayes, C.M. (2007) Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ particles: Differential responses related to surface properties. *Toxicology* 230(1), 90-104.

Xiong, D., Fang, T., Yu, L., Sima, X., Zhu, W. (2011) Effects of nano-scale TiO₂, ZnO and their bulk counterparts on zebrafish: Acute toxicity, oxidative stress and oxidative damage. *Science of The Total Environment*, 409(8), 1444-1452.

Yang, W., Peters, J.I., Williams III, R.O. (2008) Inhaled nanoparticles - A current review. *International Journal of Pharmaceutics* 356 (1-2), 239-247.

Zhang, L., Bai, R., Li, B., Ge, C., Du, J., Liu, Y., Le Guyader, L., Zhao, Y., Wu, Y., He, S., Ma, Y., Chen, C. (2011) Rutile TiO₂ particles exert size and surface coating dependent retention and lesions on the murine brain. *Toxicology Letters*. In Press.