

1



# Utfordringer med å leve i vann

Bjørn Olav Rosseland<sup>1</sup> og Torstein Kristensen<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Norges miljø- og biovitenskapelige universitet og Universitetet i Oslo, <sup>2</sup> Nord universitet

## SAMMENDRAG

Å leve i vann er utfordrende. I innledningskapittelet berøres hovedprinsippene for å forstå tilpasninger til liv i vann og menneskelige påvirkninger på vannmiljøet. Vannets fysiske egenskaper som høy viskositet og varmekapasitet, samt vannets kjemiske egenskaper som polart løsemiddel med lav gassløselighet, er styrende for design gjennom naturlig seleksjon av fiskenes morfologi og fysiologi. Ved våre breddegrader påvirker også årstidsvariasjon i solinnstråling (energi) en meget sterk rolle på vannmiljøet gjennom fysisk temperatursjiktning, isdannelse som blokkerer gassutveksling med atmosfæren, og ikke minst en betydelig temperaturvariasjon fisk må ha kapasitet til å tåle. Lav gassløselighet og motsetningsforholdet mellom lavere løselighet ved økt temperatur og fiskens økte krav til oksygen på grunn av høyere metabolisme ved høye temperaturer er sentralt for å forstå organdesign og funksjon av gjeller og sirkulasjonssystemet. Benfisk regulerer aktivt sitt indre miljø, inklusive saltinnhold. Da blir det å leve i et svært ionefattig eller ionerikt vann, og samtidig ha en stor vannkontakt-overflate (gjellene) der diffusjon av vann og salter skjer, en utfordring som må løses. Ulike kombinasjoner av aktiv (energikrevende) og passiv (diffusjon) transport i flere organer (gjelle, nyre og tarm) skjer i samspill for å opprettholde indre homeostase. Både gassutveksling og ioneregulering er essensielle prosesser som ofte påvirkes av ulike miljøgifter som tilføres miljøet gjennom menneskelig aktivitet. Mange metaller på ioneform er giftige for vannlevende organismer primært fordi de kan binde seg til negativt ladde bindingssteder på membraner og kan hemme/inaktivere sentrale enzymer som regulerer gassutveksling og ionebalanse. De fleste metaller og organiske miljøgifter kan tas opp i kroppen og har spesifikke toksiske effekter. Noen akkumulerer gjennom næringskjeden (biomagnifisering) og over individets livsløp (bioakkumulering). En del eksempler på hvordan samspillet mellom vannkjemi og miljøgifter påvirker fiskens fysiologi presenteres i kapittelet, og for enkelte metaller, også hvordan man kan avgifte disse.

## INNLEDNING

Vi har i det daglige ulike begreper for å beskrive at man har det godt eller er veltilpasset i livet og i sitt rette element; «ha det som fisken i vannet», «trives som fisken i vannet» eller «å være frisk som en fisk». Dette henspiller på den store misoppfatningen om at vannet må være et ideelt sted å være, og spesielt om man er en fisk. Realiteten er noe helt annet. Som leser av denne bok, er vi sikre på at du ønsker deg ren luft og puste i, et trygt vann og drikke, og sunn og trygg mat å spise. Har vi god økonomi, kan vi sågar velge hvor vi vil bo. Mangfoldet av fiskearter lever i en evig kamp i forhold til sitt ytre miljø, vannet. Gjennom årtusener er de genetisk og fysiologisk tilpasset til et liv i vann innenfor gitte rammer. Det kan være fast eller varierende saltholdighet, et gitt temperaturregime, et næringstilbud tilpasset livssyklus, gassforhold håndtert av respirasjonssystemer og et system for håndtering av naturlige giftige elementer dannet under ulike prosesser i miljøet. Alt vann på kloden er i dag påvirket av oss mennesker, som i vår tidsalder har forbrukt og misbrukt klodens vannkilder og brukt innsjøer, elver og hav som en dumpingplass for våre avfallsprodukter fra industri og husholdninger.

I dette kapittelet vil vi beskrive «hva vann er». Hvilke elementer i vannet som formes av et nedbørfelt, og hvilke utfordringer de ulike miljøer en fisk lever i er endret av menneskers forurensninger. Håndterer fiskens fysiologi disse forholdene, eller må det iverksettes ytre tiltak for at fisk kan forbli en del av økosystemet? Og hva skjer når fisken tvinges inn et «husdyrbruk» der et sosialt hierarki brytes ned, de genetisk tilpassede miljøer endres, og der man i ytterste konsekvens må leve med avfallsprodukter fra eget og andres stoffskifte?

## 1.1 VANN SOM MEDIUM

Vann er så vanlig forekommende og hverdagslig for oss at det er lett å glemme denne kjemiske forbindelsens egenskaper og særtrekk. I dette kapitlet skal de grunnleggende egenskaper til vann og sammensetningen av naturlig vann gjennomgå:

1. Frysepunkt, kokepunkt og varmekapasitet, viskositet
2. Egenskaper som løsemiddel: polaritet
3. Løste ioner
4. Løste gasser

Vann er essensielt for livet på jorda og så vanlig forekommende at vi nesten tar dets egenskaper for gitt. Livet på jorda startet i vann, og alt liv vi kjenner er helt avhengig av vann. Alle de biokjemiske prosesser i celler foregår i vannløsning inne i cellene eller over membranene som skiller cellenes indre miljø fra det ytre miljøet. De mange fysiske og kjemiske egenskapene vannet har er viktige å forstå, da de både legger grunnforutsetninger for design av organismer som lever i vann, og gir stor variasjon i vannmiljøet organismene skal leve i. Grovt sett kan vi dele vannets egenskaper inn i fysiske og kjemiske, selv om vi ofte kommer til å diskutere egenskapene samlet.

### 1.1.1 Vannmolekylet og vannets kjemi

Vannmolekyler består av ett oksygenatom og to hydrogenatomer ( $H_2O$ ) der to elektroner deles mellom hvert hydrogenatom og oksygenatomet i en polar kovalent binding. Dette innebærer at det er en asymmetri i hvor disse elektronene oppholder seg mesteparten av tiden, da oksygen på grunn av sin høyere elektronegativitet (tiltrekningskraft på elektroner) stort sett har de delte elektronene nærmere seg. På grunn av at oksygen i tillegg har to frie elektronpar i ytterste elektronskall, og disse tar opp plass, er vannmolekylet asymmetrisk der vinkelavstanden mellom de to hydrogenatomene er ca. 105 grader. Dette gir igjen opphav til en av vannets mest sentrale egenskaper: kombinasjonen av ujevn elektronfordeling i molekylet og vinkelforskyvning i bindingene gir en permanent ladningsforskyvning der oksygen-enden er negativt ladd, mens hydrogenendene er positivt ladd.

Dette gir opphav til det vi kaller svake kjemiske interaksjoner mellom vannmolekyler, og mellom vannmolekyler og andre stoffer løst i vann. Vann forekommer stort sett i stort overskudd i de kjemiske reaksjonene vi beskriver her, og er derfor pr definisjon løsemiddelet i disse reaksjonene. Vi beskriver vannmolekylenes interne reaksjoner først. Vann i væskeform har stor grad av svake bindinger mellom negativt ladde oksygen-ender og positivt ladde hydrogenender. Disse bindingene dannes og brytes kontinuerlig, og danner først en fast gitterstruktur når temperaturen (molekylenes egenbevegelse) blir lav nok. Da får man is, hvor disse svake kjemiske bindingene gir opphav til en fast gitterstruktur. Ganske unikt for vann, blir den faste fasen lettere enn væskefasen. Større avstand mellom molekylene i fast gitterstruktur enn i væskefase gir lavere vekt pr volumenhet. Dermed flyter is på vann.

### 1.1.2 Vannets fysikk

Vann finnes i miljøet rundt oss i alle de tre fasetilstandene: fast stoff, væske og gass-form. Hvilken fasetilstand som dominerer styres av temperatur. Enkelt forklart er temperatur egentlig et mål på hvor mye egenbevegelse (Brownske bevegelser) molekylene har, jo lavere egenbevegelse (vibrasjon), jo lavere temperatur. Vår mest brukte temperaturskala (Celsius-skalaen) tar utgangspunkt i faseovergangene (ved normalt atmosfæretrykk) til vann, og definerer 0 grader som frysepunktet (overgang fast stoff og væske) til ferskvann og 100 grader (overgang væskeform og gassform) som kokepunktet. Den faktiske temperaturen ved kokepunktet avhenger også av lufttrykket, med lavere kokepunkt med økende høyde over havet.

I væskefasen/vannfasen varierer også tetthet med temperatur, og rent vann (ferskvann) er tyngst ved 4 °C. Ved lavere og høyere temperaturer enn dette er vannet lettere. Ved økt konsentrasjon av løste ioner (salter) i vann, endres både tetthet og frysepunkt nok til at dette har stor biologisk betydning. Vann har høy varmekapasitet. Dette betyr i praksis at det skal mye energi til for å øke temperaturen i et vannvolum. Vann avgir også varme sakte, slik at oppvarming og nedkjøling av vann skjer til mindre ekstreme verdier og «henger ofte igjen» med uker og måneder i naturen sammenlignet med lufttemperaturen. Det er eksempelvis islegging av innsjøer først etter lang tid med kalde lufttemperaturer, og isgang på våren lenge etter snøsmelting på land. Sjøtemperaturene i overflaten er ofte kaldest i

mars måned langs norskekysten, selv om det da allerede er begynt å bli betydelig høyere lufttemperaturer enn midtvinters.

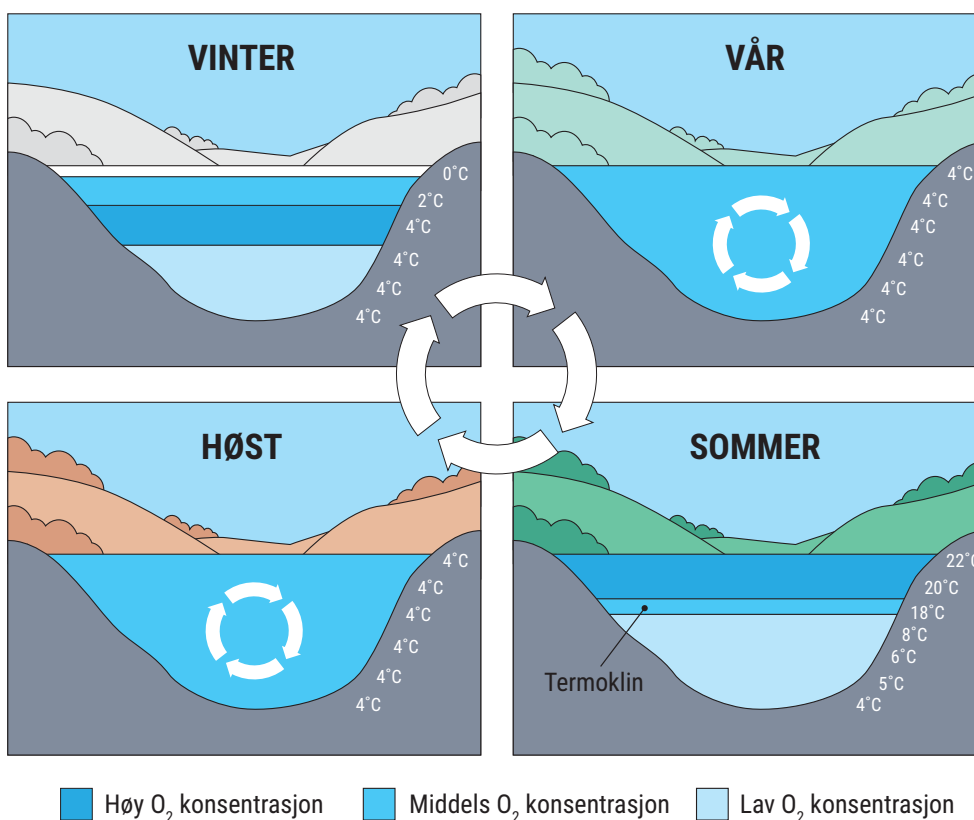
Vann kjennetegnes også av en ganske høy viskositet. Viskositet kan forstås som en væskes motstand mot bevegelse, eller litt mer folkelig uttrykt som «seighet». Viskositeten har mye å si for hvor mye og hvordan dyr av ulik størrelse og fasong klarer å bevege seg gjennom vann. Det faktum at det koster mye energi å flytte seg gjennom vann eller flytte på vann gir sterke føringer på blant annet kroppsfasong og design av organer for gassutveksling. Dyr som lever i vann har utviklet.

Fordamping fra vann og land, kondensering av vanndamp i atmosfæren og påfølgende nedbør som regn og snø utgjør vannets kretsloop på jorda. På veien tilbake til elver, innsjøer og til slutt havet, skjer det betydelig interaksjon med andre stoffer både i atmosfæren og i nedbørsfeltet. Med et nedbørsfelt mener vi her hele land- og innsjøområdet nedbør faller i som drenerer til havet. I atmosfæren skjer kjemiske reaksjoner med både gasser og partikler. Kontakt med jordsmonn og berggrunn i nedbørsfeltet tilfører i varierende grad løste ioner, organisk materiale og uorganiske partikler, avhengig av faktorer som geologi, jordprofiler og turbulens/mengde nedbør.

## 1.2 FYSISKE FORHOLD I NATURLIG VANN

### 1.2.1 Stratifisering av innsjøer:

I ferskvann har tetthetsforskjeller i vannmasser på grunn av temperatur stor sesongmessig variasjon og betydning for økosystemet. Når overflatevannet nedkjøles av lave lufttemperaturer på vinteren dannes en lagdeling med «varmere» og tyngre vann i bunnlagene. Ofte får man isdannelse på overflaten som forhindrer gassutveksling med atmosfæren og omrøring i vannmassene på grunn av vind og bølger. Ved gradvis oppvarming om våren smelter isen, og man får etter hvert en total blanding (homogenisering) av vannmassen når tetthetsforskjellene (temperaturforskjellene) er utlignet. Solinnstråling og høyere lufttemperatur gir ny lagdannelse med lettere og varmere vann i overflaten. Solenergien absorberes effektivt i de øverste vannlagene, og er innsjøen dyp nok får man fortsatt et kaldere og tyngre vannlag under overgangssjiktet som kalles termoklin, se **figur 1.1**.



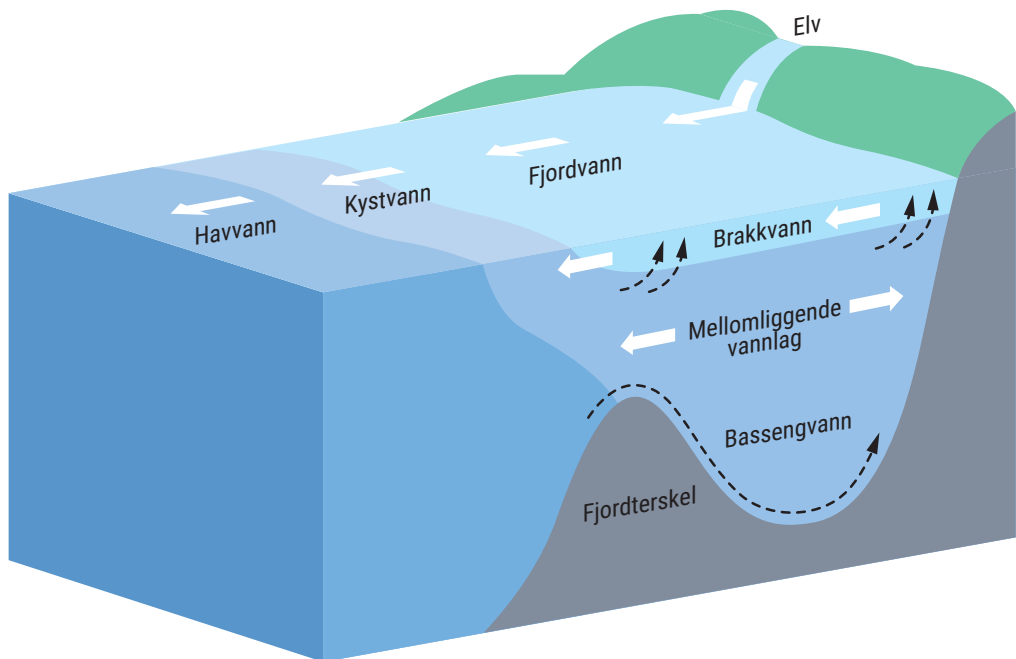
**Figur 1.1.** Årstidsvariasjon i temperatur og oksygenforhold i en typisk innsjø. Årstidsvariasjon i energi tilført gjennom solinnstråling som absorberes i øvre vannlag, kombinert med at ferskvann er tyngst ved 4°C og ved 0°C fryser til is som er lettere enn vann, gir oss sjikting av vannmassene på vinter og sommer. Oksygen kan forbrukes av organismer i dypvann og sediment, og uten utveksling med atmosfæren kan nivåene bli lave. Når hele vannmassen har homogen temperatur på 4°C vår og høst, skjer en fullstendig sammenblanding (omrøring) av vannmassene.

### 1.2.2 Stratifisering og fjorder, inklusive terskelfjorder:

Når ferskvann renner ut i havet er det betydelig lettere enn det saltholdige sjøvannet, og danner dermed et overflatelag med fersk- eller brakkvann. Mengden ferskvannstilførsel, samt tidevann, vind, strøm og topografiske forhold styrer utstrekningen av slike brakkvannslag. Tilførsel av ferskvann skaper en utgående strøm av brakkvann som setter opp en kompensierende inngående strøm av saltere og kaldere vann i dypere vannlag. Dette vises veldig tydelig i fjorder med terskeldyp og et indre dypere fjordbasseng som ofte har begrenset utskiftning av bunnvannet, se **figur 1.2**.

Sjiktning/stratifisering av vannmasser kan gi opphav til gradienter også i innhold av oksygen. Diffusjon er svært ineffektivt over større avstander, og vannmasser som ikke har kon-

**Figur 1.2.** Fjordsirkulasjon drevet av tetthets- og temperaturforskjeller mellom tilført lettere ferskvann og tyngre sjøvann. Fysiske forhold skapt under istidene, som dype og trange fjorder med grunnere terskler i ytre del, virker forsterkende på utbredelsen av slike forhold i Norge. Kyststrømmen som går nordover langs kysten er noe mindre salt enn havvann brakt til våre områder via Golfstrømmen. Avrenningsforhold varierer med årstid og menneskelig påvirkning (vannkraft), og både vinddrevet strøm og tidevannsdrevet strøm påvirker hvor fort ferskvann nedblandes i underliggende vannlag



takt med atmosfæren vil kunne bli oksygenfattige (hypoksiske) eller oksygenfrie (anoksiske) når organismenes respirasjon forbruker oksygenet i vannvolumet. Dette skjer både i en del ferskvann og i bunnvann i norske fjorder. Større havområder som Svartehavet og Østersjøen har permanent anoksiske forhold i bunnvannet, mens Rødehavet og Mexicogulften er eksempler på havområder der hypoksiske og anoksiske forhold opptrer sesongmessig og i økende grad grunnet menneskelig påvirkning hovedsakelig gjennom overgjødsling, og trolig også som følge av klimaendringer. Sesongmessig variasjon i temperatur, nedbørmengder og andre forhold gjør at både den fysiske sjiktningen av vannmassene og de økologiske konsekvensene av denne varierer betydelig i økosystemene.

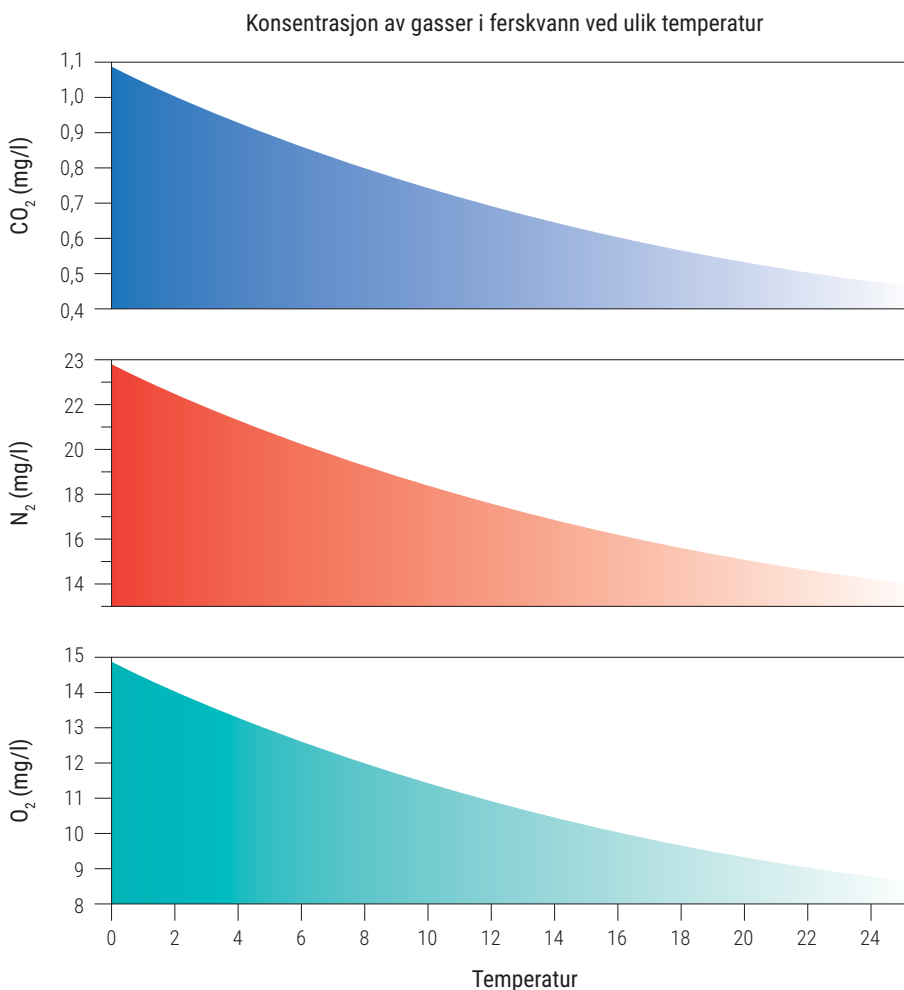
### 1.3 GASSER I VANN

Atmosfæren som omgir oss, består av ulike gasser i relativt faste mengdeforhold. Sammensetningen har variert betydelig opp igjennom jordas historie, men kan i vårt tidsperspektiv betraktes som ganske konstant. Nitrogengass ( $N_2$ ) er den vanligste komponenten, og utgjør omtrent 78% av gassmolekylene. Oksygen (O<sub>2</sub>) utgjør 21%, mens den siste prosent fordeles mellom edelgassene, karbondioksid (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>) mm. Vi vil omtale nitrogen, oksygen og karbondioksid som er de viktigste for vårt tema. Vannmolekyler på gassform, vanndamp, er i seg selv en viktig komponent av atmosfæren. Luftfuktighet uttrykt i %, sier noe om hvor mye vanndamp det er i lufta i forhold til hvor mye det maksimalt kan være ved en gitt temperatur (kapasitet for å holde vanndamp på gassform øker med økende temperatur) før vanndamp kondenserer til væskeform.

Gravitasjonen trekker på gassene i atmosfæren, og summen av gassenes vekt utgjør atmosfæretrykket (antall gassmolekyler pr volum). For trykk benyttes benevnningen Pascal (Pa), oftest som kiloPascal (kPa). Det benyttes flere andre benevninger for trykk i ulike sammenhenger, så det er viktig å være konsekvent og kunne regne mellom de ulike benevning-

gene. Pascal (Pa) er SI enheten, og den er også praktisk når det gjelder de enkelte gassers deltrykk, eller partialtrykk (andel av det totale gasstrykket). For eksempel vil partialtrykket av oksygen (21% av gassmolekylene) ved normalt lufttrykk være 21 kPa. Ved havoverflaten varierer lufttrykket rundt 101,3 kPa (eller 1013 hPa som meteorologien bruker som enhet) avhengig av om det er høytrykk eller lavtrykk. Variasjonen mellom disse er ikke stor relativt sett, men trykkforskjellene styrer likevel mye av vindretning og vær generelt. Atmosfæretrykket avtar ganske betydelig med høyde over havet, omtrent 1 kPa pr 80 m.

Gasser løses også i vannfasen, men i ulik grad for de ulike gassene avhengig av flere faktorer som vi skal komme tilbake til. En nyttig måte å visualisere dette på kan være se på atmosfæretrykket som en vekt som «presser» gassmolekyler ned i vannmassen ved diffusjon over vannoverflaten. I vannfasen er det mange molekyler pr volumenhet, og kollisjoner mellom molekyler skjer oftere. Det er dermed fysisk sett ikke plass til så mange gassmolekyler før de «tvinges» ut av løsning og over i gassfasen igjen. Ved likevekt mellom gassfase og vannfase diffunderer like mange gassmolekyler inn i som ut av vannfasen. Fra et trykk eller partialtrykkperspektiv er det likevel samme partialtrykk av en gass i vannfasen som i gassfasen når vi er i en likevektssituasjon. Dette innebærer at det i likevekt med luft er likt partialtrykk av en gass i vannfasen og i gassfasen. Dette er viktig, fordi det er forskjeller i partialtrykk som driver netto diffusjon over både vannoverflaten og over biologiske membraner. Partialtrykket ved likevekt er også likt uavhengig av vannets temperatur og ioneinnhold. Dette er ikke tilfelle for konsentrasjonene av løste gasser, se **figur 1.3**. Antall molekyler av en gass som er løst i et vannvolum i likevekt med luft minker med økende temperatur og saltholdighet. Dette, sammen med økt reaksjonshastighet for biokjemiske reaksjoner ved økt temperatur, har svært mye å si for tilpasninger hos vannpustende (og dermed også vekselvarme) dyr (se kapittelet om respirasjon).



**Figur 1.3.** Temperaturavhengig løselighet av gasser, her illustrert ved konsentrasjoner (i mg/l) i ferskvann ved økende temperatur i temperaturintervall relevant for nordlige breddegrader. Verdiene angir konsentrasjoner i likevekt med atmosfæreluft (100% metning).

### 1.3.1 Opptak og utskillelse av gasser

Oksygen (O<sub>2</sub>) har hos mange encellede og alle flercellede dyr en helt sentral funksjon som den endelige elektronakseptor i omdannelse av organisk materiale til energi. CO<sub>2</sub> er avfallsproduktet fra disse reaksjonene, som samlet sett kalles respirasjon. Andre vanlige betegnelser på kroppens energiproduksjon er metabolisme eller forbrenning. Opptak av vannløst O<sub>2</sub> og utskillelse av CO<sub>2</sub> fra kroppen er helt avgjørende for å opprettholde cellenes energiproduksjon, og dermed livsoppholdelse i seg selv. For at diffusjon av tilstrekkelig antall molekyler skal skje effektivt nok over biologiske membraner, er spesialiserte gassutvekslingsorganer og transportproteiner helt nødvendig hos store og metabolsk aktive dyr som fisk.

### 1.3.2 Diffusjon:

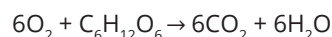
Diffusjon over en vannoverflate eller membran, og hvilke faktorer som påvirker diffusjonsraten (hvor mange molekyler som krysser membran pr tidsenhet) beskrives av diffusjonslikningen:

$$J = \frac{DA(C_1 - C_2)}{X}$$

Prinsippene for å sette dette opp som en ligning stammer fra Adolf Fick, og bærer derfor hans navn. Begrepet diffusjonsrate (J) innebærer en retning på prosessen, det vil si at det skjer en netto forflytning av molekyler i en bestemt retning over overflaten/membranen. For at netto transport skal skje må det være en konsentrasjonsgradient til stede, og jo større konsentrasjonsforskjellen (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) er, jo flere molekyler vil diffundere fra høykonsentrasjon til lavkonsentrasjon siden pr tidsenhet. Arealet (A) av overflaten diffusjon skjer over, og tykkelsen (X) av denne overflaten er også viktige variabler for diffusjonsraten. Disse variablene kan aktivt manipuleres for å oppnå ønsket kapasitet, både av fisken selv og av mennesker i design av oppdrettssystemer. Den siste faktoren, diffusjonskoeffisienten (D), er unik for hver gass, og avhenger av molekylstørrelsen. Jo lavere molekylvekt, jo hurtigere diffusjon er en grei huskeregel for denne (egentlig er D proporsjonal med kvadratroten av molekylvekten).

### 1.3.3 Oksygen

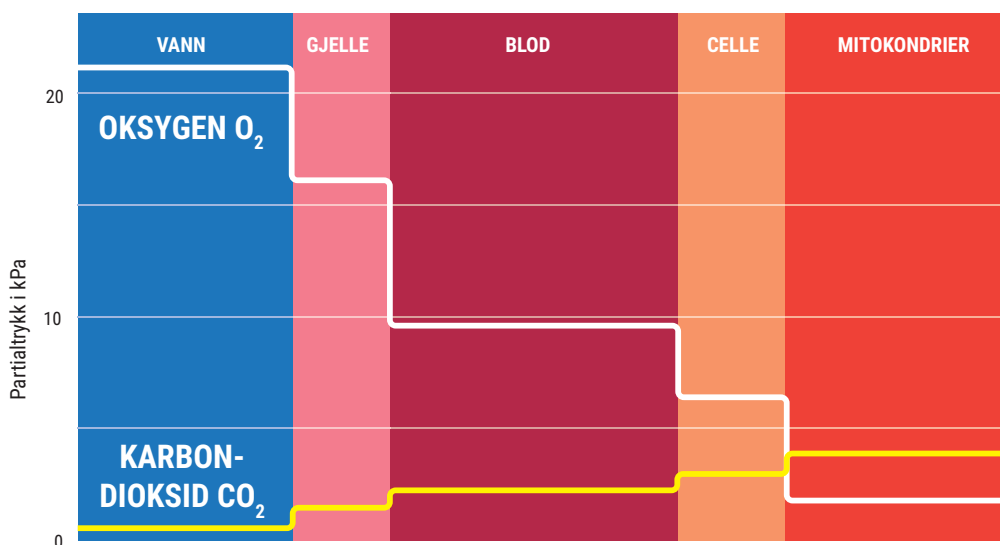
Oksygenmolekylet (O<sub>2</sub>) forekommer akkumulert i atmosfæren og i vann som følge av planter og en del prokaryoters (encellede organismer uten cellekjerne, eks. bakterier) fotosyntese, der O<sub>2</sub> er et endeprodukt og skilles ut. Dette har over tid ført til dagens nivå på omtrent 21% O<sub>2</sub> i gassblandingen som utgjør atmosfæren. Den reverserte reaksjonen som frigjør kjemisk energi lagret i biomolekyler skjer i alle celler, og oksygen forbrukes mens karbondioksid og vann produseres. Dette betegnes som respirasjon:



Som molekyl er oksygen reaktivt og reduseres (opptar elektroner) i kjemiske reaksjoner med andre stoffer, mens disse donerer elektroner til oksygen (derav betegnelsen oksidasjon). I cellenes mitokondrier omdannes elektron- og protongradienter over membraner til kjemisk tilgjengelig energi lagret hovedsakelig som adenosin trifosfat (ATP). I denne reaksjonskjeden er O<sub>2</sub> elektronakseptor for 4 elektroner og danner vann (H<sub>2</sub>O) i en trinnvis prosess.

Denne prosessen går ikke alltid helt ut til endepunktet der alle 4 elektroner overføres, og svært reaktive mellomprodukter med singlet elektroner (enkelte elektroner, ikke elektronpar i orbitaler) dannes. Kollektivt kalles disse frie radikaler (eller reaktive oksygenradikaler, ROS). Disse molekylerne er reaktive nok til å oppta elektroner fra de aller fleste biomolekyler. Ved slike overføringer av enkelte elektroner skapes en kjedereaksjon som ødelegger funksjon av proteiner, enzymer, fosfolipider (kalt harskning) mm. For å kontrollere skadepotensialet finnes spesialiserte enzymsystemer og lavmolekylære molekyler med antioksidantegenskaper (de stopper kjedereaksjonen) i cellene. Frie radikaler dannes og brukes også aktivt som signalmolekyler i celler og i immunforsvarsreaksjoner mot bakterier og virus. Oksygen er dermed en forutsetning for energiproduksjonen i kroppen, samtidig som denne har en negativ effekt ved at skadelige «oksidanter» dannes kontinuerlig og må avgiftes kontrollert.

Mitokondriene er avhengige av jevn tilførsel av oksygen for å fungere. Forbruk av oksygen gir en diffusjonsgradient der stadig nye  $O_2$  molekyler tilføres. Diffusjon av en gass løst i vann er ikke effektivt nok over større avstander til å forsyne mitokondriene, så i flercellede organismer oppstår dermed behovet for et transportsystem for oksygen, se **figur 1.4**. I sin enkleste form betyr dette å skape konveksjon, det vil si en retningsbestemt forflytning av væsken, som stadig tilfører oksygenrikt vann nært cellemembranen slik at diffusjonsavstand blir liten nok og diffusjonsgradient blir stor nok til at mitokondriene forsynes med  $O_2$ . Metabolsk aktive vev og flercellede organismer krever mer enn konveksjon for å oppfylle behovet for oksygen. Her kommer spesialiserte transportproteiner som effektivt binder  $O_2$  inn i bildet. Ved å binde  $O_2$  i svake bindinger slik at det frigjøres igjen der det trengs, kan mye mer  $O_2$  transporteres pr volum veske. Ved binding til hem (et proteinkompleks med jern (Fe) som sentralatom) i hemoglobin tas  $O_2$  molekyler ut av vannløsning, og partialtrykkforskjellen som driver diffusjon kan opprettholdes selv om antallet oksygenmolekyler pr volum blir langt høyere i blodet enn i vann. Det er likevel en praktisk grense for hvor mye  $O_2$  som kan tas opp av hemoglobin og transporteres i blodet. Hemoglobinet finnes inne i røde blodceller. Disse cellene gjør blodet mer viskøst og dermed tyngre å pumpe. Ser man på konsentrasjoner av oksygen i vannfase er antallet molekyler pr volumenhet lavt. Generelt har vann i likevekt med luft under 4% antall  $O_2$  molekyler pr volum sammenlignet med atmosfæren. Det reelle antallet molekyler man får løst avhenger som tidligere sagt av temperatur og salinitet, men det blir alltid et svært lavt forholdstall. Dette har stor betydning for utformingen av respirasjonsorganer hos vannlevende dyr. For tilstrekkelig opptak av oksygen fra en viskøs væske med lavt oksygeninnhold må den respiratoriske overflaten være stor, se kapitlet om respirasjon.



**Figur 1.4.** Endringer i partialtrykk av  $O_2$  og  $CO_2$  fra vannfasen via sirkulasjonssystemet fram til mitokondrier, der forbruk av  $O_2$  og størstedelen av  $CO_2$  produksjon skjer. Positive diffusjonsgradienter er nødvendig for diffusjon over membraner, og dermed transport inn ( $O_2$ ) og ut ( $CO_2$ ) av organismen. Binding av  $O_2$  til hemoglobin og enzymatisk omdanning av  $CO_2$  til  $HCO_3^-$  er viktige elementer av dette transportsystemet som tas opp i senere kapitler.

### 1.3.4 $CO_2$

$CO_2$  finnes i motsetning til  $O_2$  og  $N_2$  i svært lave konsentrasjoner i atmosfæren (omtrent 0,04%). Opptak i planter og inkorporering av  $CO_2$  i biomolekyler via fotosyntesen er en del av forklaringen, mens en annen delforklaring er karbonets evne til å felles fra vannløsning som karbonater (se neste kapittel for forklaring på utfellingsreaksjoner). Karbonater oppstår ved at karbonatet ( $CO_3^{2-}$ ) som eksisterer i vannløsninger under basiske forhold reagerer med toverdige kationer som  $Ca^{2+}$  og  $Mg^{2+}$  i vann. Resultatet er  $CaCO_3(s)$  og  $MgCO_3(s)$  som felles ut. Dette kan skje helt spontant i vann, spesielt ved høy temperatur og salinitet. Likevel er nok karbonatene som dannes av mikroalger og andre skallbyggende organismer som skjell viktigste mekanisme. Karbonatutfelling i tarm er også en viktig del av osmoregulering hos benfisk i sjøvann. Anioner og kationer i vannfase kan gå sammen (utfellingsreaksjoner) og danne faste forbindelser som så synker, danner sedimentlag og over tid blir omdannet til geologiske formasjoner. Forklaringen på at utfelling skjer er knyttet til tap av ladning, og dermed lav løselighet i vann.



Løseligheten til  $\text{CO}_2$  i vann er betydelig høyere enn  $\text{O}_2$  og  $\text{N}_2$ . Dette kan forklares ved at det skjer en kjemisk reaksjon med løsemiddelet (vann) som gir betydelig økt løselighet:



Denne reaksjonskjeden utgjør bikarbonat buffersystemet. Som en ser av reaksjonsligningen, er det en likevektsreaksjon der  $\text{CO}_2$  reagerer med vann og genererer syre ( $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ ) og bikarbonat. I likevektsreaksjoner oppstår det en balanse mellom reaktanter og produkter, og fordelingen mellom dem kan variere med andre vannkjemiske faktorer. I en syre-base-reaksjon betyr dette en pH-avhengig fordeling mellom reaktanter og produkter, der mer tilgjengelig  $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  skyver fordelingen mot venstre (mer  $\text{CO}_2$  og mindre  $\text{HCO}_3^-$ ), mens underskudd av  $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$  (høy pH) skyver fordelingen mot høyre (mer produkt,  $\text{HCO}_3^-$ ). Ved enda høyere pH vil bikarbonat reagere videre og avgi  $\text{H}^+$  mens karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) dannes. Hvilken form som dominerer, styres med andre ord av vannets pH, og reaksjonene i seg selv påvirker også pH.

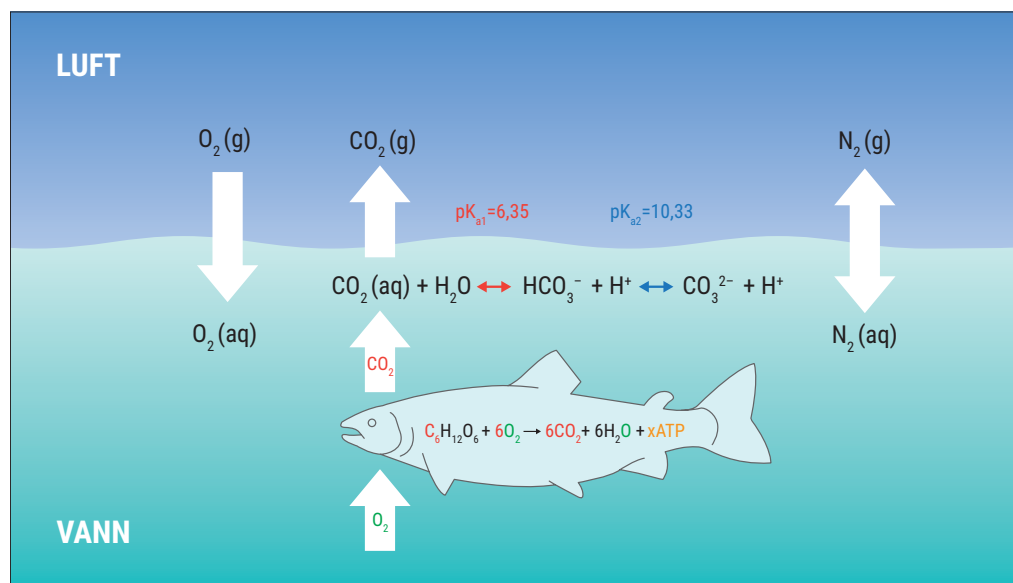
### 1.3.5 Samspillet mellom de kjemiske forbindelsene i dette systemet

Dannelse av mellomproduktet karbonsyre ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) er hastighetsbegrensende for reaksjonen mellom  $\text{CO}_2$  og  $\text{HCO}_3^-$ , og man kan litt enkelt si at reaksjonen skjer ganske tregt uten en katalysator til stede. Hovedgrunnen til denne tregheten ligger i at orienteringen til atomene i molekylet bare «passer sammen» i en bestemt romlig konfigurasjon som ikke skjer ofte. Man kan sammenligne dette med at puslespillbrikker bare passer sammen på en helt bestemt måte. Tregheten i reaksjonen har også stor betydning for vannkjemien generelt, og det samme har dette systemets evne til å bufre mot pH endringer i vannkjemisk og fysiologisk relevant pH område. Bikarbonatsystemet er derfor det viktigste uorganiske buffersystemet i naturlig vann og i kroppen, se **figur 1.5**.

### 1.3.6 Nitrogen

Den gassen det finnes absolutt mest av i atmosfæren (78%) er nitrogen ( $\text{N}_2$ ). Som en inert gass uten biologisk funksjon for dyr, er  $\text{N}_2$  mest interessant på grunn av sine fysiske egenskaper. En relativt lav molekylvekt gir også høy diffusjonshastighet, men  $\text{N}_2$  har lav løselighet i vann, og reagerer ikke kjemisk med vannmolekylene. Den mest aktuelle biologiske effekten av  $\text{N}_2$  er såkalt nitrogengassovermetning i situasjoner der økning i temperatur eller salinitet gir lavere gassløselighet i vannet uten at  $\text{N}_2$  molekylene får anledning til å gå over til luftfase ved diffusjon.

**Figur 1.5.** Gassutveksling mellom atmosfære og vann, og vann og fisk. I denne illustrasjonen går diffusjonsgradienten for  $\text{O}_2$  fra luft til vann, og motsatt for  $\text{CO}_2$ . Det kan forekomme tilfeller der disse diffusjonsgradientene er reversert, men denne framstillingen mest aktuell for systemer med stor fiskebiomasse som forbruker oksygen og skiller ut karbondioksid kontinuerlig. pKa verdiene angir omtrentlig pH der det er 1:1 fordeling mellom reaktant og produkt-sida i likevektsreaksjonene for karbonatsystemet.

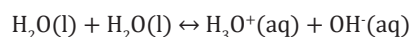


## 1.4 KJEMISK SAMMENSETNING AV VANN

pH, ioner, organisk stoff, metaller, organiske miljøgifter og temperatur.

### 1.4.1 Surt og basisk: vannets pH

Begrepene surt og basisk henger sammen med en sentral egenskap vann har til å reagere med seg selv og danner hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) og hydroksyl ( $\text{OH}^-$ ) ioner:



Denne reaksjonen skjer spontant i vann, men i veldig liten grad. Likevektskonstanten til reaksjonen ( $K_w$ ) er  $1,0 \cdot 10^{-14}$ . I rent vann er da både hydronium og hydroksyl ionekonsentrasjonen  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mol/L. Andre stoffer løst i vann som bidrar med  $\text{H}^+$  (syrer) eller  $\text{OH}^-$  (baser) endrer konsentrasjonsforholdet mellom de to, og en forhøyet konsentrasjon av det ene ionet gir en lavere konsentrasjon av det andre. Dette er en helt sentral egenskap ved likevektsreaksjoner, og beskrives av likevektskonstanten ( $K_w$ ) der produktene i en likevektsreaksjon multipliseres med hverandre. Dermed vil en økning av ett av produktene gi reduksjon i den andre

$$\text{Likevektskonstanten: } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

ved å bruke  $-\log \text{H}_3\text{O}^+$  konsentrasjonen som mål får man da pH skalaen, der 7 er nøytralt og lavere tallverdier tilsier sure (høy  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) forhold mens høyere tallverdier angir basiske (høy  $\text{OH}^-$ ) forhold. I naturlig vann er generelt regnvann surt på grunn av reaksjon med  $\text{CO}_2$  i atmosfæren, ferskvann svært variabelt avhengig av geologiske og biologiske forhold i nedbørsfeltet som vannet kommer i kontakt med, mens sjøvann er basisk på grunn av høyt karbonat/bikarbonatinnhold som følge av millioner av år med utvasking av kalkforbindelser (karbonatbergarter,  $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ ). Det er i hovedsak anionet i disse forbindelsene ( $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ) som gir vannet bufferkapasitet, dvs evne til å motstå pH endring ved tilførsel av syre eller base. Bufferkapasitet eller alkalinitet er et begrep som er svært viktig å forstå for å kunne forklare fysiologien, og ikke minst sentralt i styring av akvakultursystemer.

### 1.4.2 Løste ioner:

De høyeste ionekonsentrasjonene finner vi for de monovalente ionene  $\text{Na}^+$  og  $\text{Cl}^-$ , med langt mindre  $\text{K}^+$ . Dette reflekterer at disse er vanligst forekommende i berggrunn og svært løselige i vann. Over geologisk tid har nivået i havet bygd seg opp til dagens 30-36 ‰ nivå, bestående hovedsakelig av disse ionene. Divalente kationer ( $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$ ) forekommer i svært varierende mengder i ferskvann, avhengig hovedsakelig av om nedbørsfeltgeologien inneholder kalksteinsbergarter. Dermed henger nivået av disse ionene godt sammen med ferskvannets bufferkapasitet som styres av  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  konsentrasjonen. Andre sammensatte anioner som nitrat/nitritt, sulfat og fosfat ( $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) forekommer også i varierende konsentrasjoner, men langt lavere enn  $\text{Cl}^-$  som er det dominerende anionet. Nitrat og fosfat knyttes ofte til menneskelig aktivitet som landbruk (bruk av kunstgjødsel) og kan ha stor betydning for vannmiljøet som essensielle næringsstoffer for algevekst. Generelt er konsentrasjonen av alle de sammensatte anionene langt lavere i ferskvann enn i sjøvann. Samlet sett er det en balanse mellom positivt og negativt ladde ioner i vann. Vann er ikke (og kan ikke være) elektrisk ladd. Denne balansen virker logisk når man tenker på at alle mineraler og salter som løses i vann også består av like mye positive og negative ladde ioner ( $\text{NaCl}$  løses til  $\text{Na}^+$  og  $\text{Cl}^-$  ioner i vann). Man kan enkelt måle det totale innholdet av ioner i vann med å måle evnen til å lede en elektrisk strøm (konduktivitet/Ledningsevne, som måles som  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eller  $\text{mS}/\text{m}$ ). I Norge varierer konduktiviteten typisk mellom 0.4 – 15  $\text{mS}/\text{m}$ . Likevel er det ofte vesentlig å vite den faktiske konsentrasjonen av de ulike ionene, da deres biologiske funksjon og effekt er ulik. Dette er veldig relevant, og gjøres også ofte i ferskvann, mens sjøvann har en mye høyere og mer stabil ionesammensetning fra et fiskefysiologisk ståsted.

### 1.4.3 Organisk materiale

Som konsekvens av nedbryting av organisk materiale i og fra nedbørsfeltet, inneholder naturlig vann ofte en del tungt nedbrytbare organiske forbindelser kollektivt kalt humus. Dette observeres ofte som en brunfarging av vannet, og måles som totalt eller løst organisk materiale (TOC/DOC). Humus og fulvus-syrer er svake syrer som delvis donerer  $\text{H}^+$  og bidrar til pH-senking av vannet. Humus kan fungere som transportører av metaller

og organiske miljøgifter (mer om dette senere). Humus kan også utgjøre et praktisk problem i desinfeksjon og vannrensing i akvakultur som vi kommer inn på i senere kapitler.

## 1.5 GENERELT OM Å LEVE I VANN

Vannets fysiske og kjemiske egenskaper setter rammene for fysisk utforming og fysiologiske prosesser fisk må ha. Dermed oppstår mange felles trekk og mekanismer knyttet til respirasjon, regulering av vann og ionebalanse, forflytning i en viskøs væske (kroppform) og metabolisme (vekselvarme)

De første encellede og senere flercellede organismer oppstod og utviklet seg i et hav som var langt mindre salt enn dagens hav. Man finner igjen «arven» fra dette i at cellene hos de fleste organismer krever et lavere ioneinnhold (ca 1/3) av dagens sjøvann, og dette må reguleres og holdes stabilt. Benfisk utviklet seg i ferskvann, og måtte da utvikle mekanismer for å hindre tap av ioner til sine ionefattige omgivelser. Noen arter koloniserte senere et saltere hav enn det cellene i kroppen krever. Dermed måtte reguleringsmekanismer for å holde et lavere indre nivå enn det ytre utvikles.

Fisk kan ha veldig forskjellige utfordringer avhengig av vannets fysiske/kjemiske sammensetning. Fisk har som oss mennesker et indre likevekts (homeostatisk) system av nerver, blod, muskler og indre organer som påvirkes av det ytre vannmiljø, langt mer enn andre «ikke vannlevende organismer» påvirkes under atmosfære forhold på land. Alle fiskens celler må ha kontrollerte gassnivåer av oksygen og karbondioksid for å kunne fungere, mens konsentrasjon og sammensetning av ioner har betydning for cellenes volumregulering og nervernes evne til å styre vitale prosesser i kroppen. Alt dette må tilpasses i fysiologiske prosesser som gjenspeiler omgivelsesvannets egenskaper for at fisk skal kunne fungere optimalt.

Enkel oppdeling som ferskvann, brakkvann og sjøvann blir ofte ikke presist nok når vi skal beskrive de utfordringer fisk kan ha. Ferskvann er alt fra smeltevann fra breer, bekk- og elvevann, grunnvann, innsjøvann etc., og ikke minst blandinger av disse. Ferskvann i Norge er vesensforskjellig fra ferskvann i f.eks. sentral Europa ved at den dominerende norske geologien bidrar lite til ioner, inkludert livsviktig kalsium som kontrollerer og modifierer en rekke elementer (spesielt metaller) som kan påvirke fiskens fysiologi og overlevelse på en negativ måte. Sjøvann, i gradienter fra «sjøvannspåvirket ferskvann», gjennom brakkvann til «fullt sjøvann», byr på en ny utfordring for ferskvanns- og marine fisk, selv for de arter som har livsstadier som lever både i ferskvann og sjøvann (anadrome og katadrome arter), (se kapittel 9 Ioneregulering, kapittel 10 Smoltifisering og kapittel 21 Spesielle oppdrettsarter).

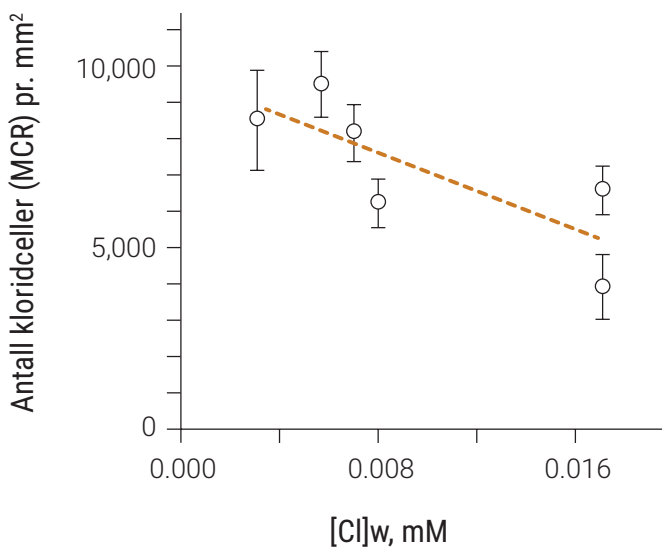
Nedbørfeltets geologi, topografi, jordavsetninger, vegetasjon og nedbørprofil er bestemmende for livsgrunnlaget for akvatiske organismer. I et «uberørt» nedbørfelt, vil vannet gjenspeile nedbørfeltets geologi og jordsmonn, og deres «kjemiske» reaksjon på nedbørkvalitet (innhold av ioner og surhetsgrad) og nedbørmengde (fortynning). Gjennom tusener av år vil biologien i vannforekomstene tilpasse seg denne vannkvaliteten, og de naturlige årlige variasjoner gjennom vår, sommer, høst og vinter. Dermed kan ulike vassdrag ha spesialtilpassede grupper av dyr, såkalt fysiologiske raser, der disse vil kunne skille seg fra samme arter i et annet vassdrag der de vannkjemiske forholdene er (fra naturens side) forskjellig. I dagens virkelighet har store endringer i nedbørfeltene vannkjemiske og avrenningsmessige forhold endret seg på grunn av menneskelige aktiviteter. Lokale bosettinger, utslipp fra landbruk og industri, kraftutbygginger med fysiske konstruksjoner, overføringer og reguleringer av vannmengder (minstevannføringer og «effektkjøringer»), fysiske hindringer for fiskevandring etc., ført til store begrensninger for villfisk. I tillegg, har den industrielle revolusjonen gjennom energiproduksjon med kull og annet fossilt brennstoff endret atmosfærens innhold av kjemiske forbindelser og påført nedbørfelt syrer (sur nedbør), metaller og organiske forbindelser som i svært stor grad har påvirket både jordsmonn og vegetasjonstyper, men ikke minst kjemien i nedbørfeltets vannforekomster.

### 1.5.1 Utfordringer med å leve i ferskvann

«Norsk ferskvann» har store lokale og regionale variasjoner, men preges av store nedbørmengder og sesongvariasjoner rundt frysepunktet, ionekonsentrasjoner er generelt lave

på grunn av geologi preget av sure bergarter som forvitrer sakte, lav bufferkapasitet og en god del metaller og organiske forbindelser som vil være utfordrende for fisk.

Ferskvannsfisk er i prinsippet "en sekk med ioner" som svømmer i et ionefattig medium. Fiskens kroppsvæske har en osmolalitet på ca. 300 mOsm (se kapittelet om osmoregulering), der ca. 75% av saltene utgjøres av  $\text{Na}^+$  og  $\text{Cl}^-$ ; mens det vannet som omgir fisken har tilnærmet fra ca. 0 - 10 mOsm. Dette medfører utfra ren osmose, at vann vil søke å trenge inn i fisken og ioner tapes via diffusjon til omgivelsene. Til tross for fiske slimets beskyttelse, og gjellemembranens store evne til å holde på salter og redusere vannopptak, trenger vann inn. For å kompensere for denne indre fortynningen, utskiller fisken vann gjennom en svært fortynnet urin. Men de salter som likevel tapes, må aktivt tas opp fra vannet. Spesielle celler på gjelleoverflaten, i hovedsak såkalte kloridceller eller mitokondrierike celler (MRC) med spesialiserte enzymsystemer ( $\text{Na}^+\text{K}^+\text{ATPase}$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{ATPase}$  og karbonsyre anhydrase), håndterer det energikrevende saltopptaket. Nøkkelfaktorer for dette er vannets innhold av salter, dvs. at jo høyere ionekonsentrasjoner (ofte målt som ledningsevne) vannet har, jo enklere er det å opprettholde saltbalansen og mindre energi brukes. Likeledes er vannets kalsiuminnhold sentralt, fordi  $\text{Ca}^{2+}$  har en unik rolle i biologiske membraner bl.a. ved å sørge for stabilitet og evne til å holde på salter og holde vann ute. Dette gjør at vann i bl.a. høyfjellet, med sitt ekstremt lave saltinnhold, i utgangspunktet kan være begrensende for om fisk kan overleve selv i et totalt uforurenset miljø. Det er nå dokumentert at reproduksjonssvikt og lavt saltinnhold i blodet også kan oppstå under ekstremt ionefattige forhold uten en ytre forurensning. Ørret kan få problemer der Ca-konsentrasjoner i lange perioder er under 0.5 mg Ca/L. Det foreligger artsforskjeller i toleranse også for lavt kalsium. Røye kan tolerere langt lavere kalsiumkonsentrasjoner enn ørret. I svært ionefattig vann finner vi at fisk kan kompensere for dette ved å øke tettheten av kloridceller på gjellene, se **figur 1.6**.



**Figur 1.6.** Gjennom flere EU-prosjekter i høyfjellsjøer i Europa, har man koblet vannkjemi, miljøgifter, blodfysiologi og gjellehistologi. Figuren viser kloridkonsentrasjonen (mM Cl) i vann mot antall kloridceller (MRC) pr. mm<sup>2</sup> på gjellene av ørret. 0.004mM Cl tilsvarer 0.14 mgCl/l. Kilde: Rosseland et al. 2001

Det betyr at våre fiskearter i høyfjellet og områder med lavt ioneinnhold, i utgangspunktet kjemper en evig kamp for overleving, og at enhver "miljøgift" som påvirker gjellens funksjoner for ioneregulering, tidlig blir synlig i slike kalsiumfattede områder. At fisken i høyfjellet forsvant først under den tidlige forsuringsutviklingen, er en bekreftelse på dette.

### 1.5.2 Kunnskap om vannkjemi i norske vassdrag

I Norge har vi hatt en omfattende undersøkelse av vassdragskjemi gjennom Fiskeforskningsens (nå NINA) elveserier på 1960-tallet, og som i dag er videreført gjennom Statlig program for forurensningsovervåking. Gjennom kvalitetssikrede målemetoder har vi dokumentasjon på de store endringer som har funnet sted på grunn av lokale utslipp av forurensninger fra gruver og annen industri, veier, landbruk og kloakk, og langtransporterte luftforurensninger gjennom tørravsetninger og nedbør, inneholdende syrer, metaller og organiske- og radioaktive forbindelser.

## 1.6 ØKOFYSIOLOGI OG ØKOTOKSIKOLOGI

Økofysiologi søker å beskrive og forklare organismenes tilpasninger til å leve i sitt miljø. Dette er ingen triviell oppgave, da en dyregruppe som benfisk har tilpasset seg de utroligste miljøutfordringer og et liv i det vi oppfatter som svært ugjestmilde miljøer. Det fins mange eksempler på dette, som noen karpfiskers evne til å overleve i anoksisk miljø under is på vinteren, laksefisks evne til å skifte mellom et liv i ferskvann og saltvann og antarktiske isfiskers liv med hemoglobinfritt blod.

Vi mennesker påfører ekstra utfordringer gjennom å slippe ut en mengde kjemiske stoffer til vannmiljøet samtidig som vi også modifierer både det fysiske miljøet og endrer flukser av naturlig forekommende stoffer. Studier som beskriver effekter av, og tilpasninger til, økte konsentrasjoner av eksisterende kjemiske forbindelser eller nye menneskeskapte kjemikalier, havner i kategorien økotoksikologi. Grovt sett kan vi dele slike kjemiske forbindelser i metaller og organiske miljøgifter. Inndelingen er ikke absolutt, men danner ytterpunkter på en skala som beskriver opptaksmekanismer fra vannmiljøet (og maten). De spesifikke toksiske mekanismene som utløser en negativ effekt på dyret kan både likne hverandre på tvers av spesifikke stoffer og stoffgrupper, men også være ganske spesifikke. Effekten avhenger også av dose, som vi skal komme tilbake til.

### 1.6.1 Generelt om metallgiftighet og biotiske ligand modeller (BLA)

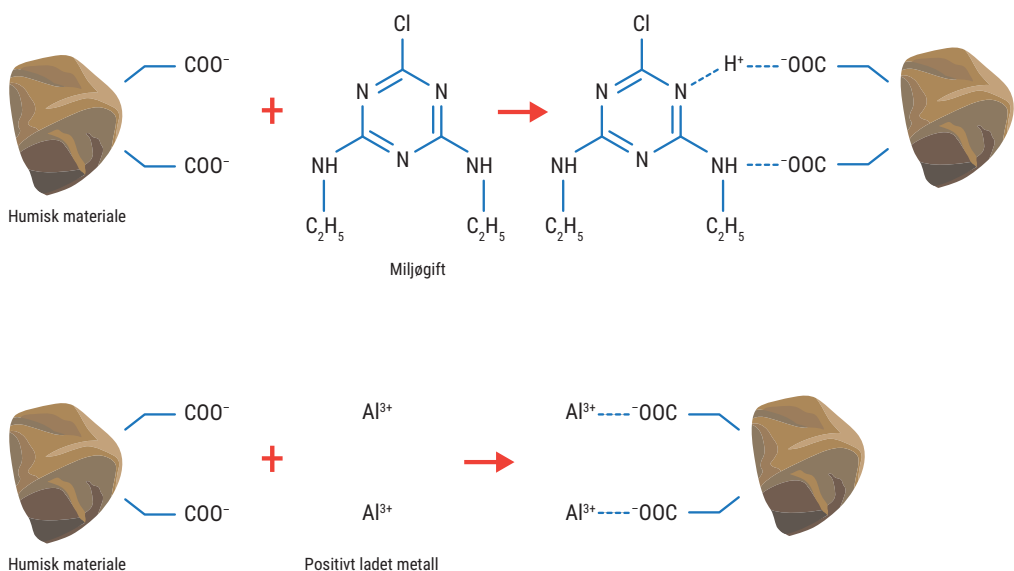
De fleste metaller forekommer som ioner i vann. Både binding til biologiske membraner (gjeller og hud) og opptak i kroppen avhenger dermed av ladning og forholdet mellom ladning og størrelse på ionet. For metaller som betraktes som giftstoffer, kan kjemisk liknende egenskaper som andre essensielle ioner medføre opptak gjennom spesialiserte ionepumper/kanaler.

Organiske miljøgifter er generelt større organiske karbonmolekyler med lav eller ingen ladning og begrenset vannløselighet. De kan likevel være biotilgjengelige gjennom både vann og mat, og utgjøre store utfordringer for livsoppholdelse (homeostase). Organiske miljøgifter kan deles inn etter bruksområde (for mennesker) eller kjemisk virkemåte. En vanlig inndeling er plantevernmidler, industrielle kjemikalier mm.

Når vi snakker om opptak, ser man ofte på løselighetskoeffisienten i vann mot løselighet i et organisk løsemiddel. Jo mindre løselig i vann, jo mer løselig vil de ofte være i et organisk upolart løsemiddel. En praktisk konsekvens er at de mest fettløselige organiske miljøgiftene lett kan diffundere over cellemembraner og deponeres i fettvev.

Både metaller og organiske miljøgifter kan binde seg til, og transporteres med, løst organisk materiale i vannet (TOC/DOC). Negative bindingssteder på slike organiske forbindelser dannes fordi karboksylsyrer (R-COOH) avgir  $H^+$  til vannet og dermed blir negativt ladd (og bidrar til lavere pH i vannet). Svake bindinger mellom humuspartiklene og metaller eller delvis ladde organiske miljøgifter kan dermed holde disse i løsning og ved endrede vannkjemiske forhold frigi disse til å binde seg på bindingssteder i gjeller/biologiske overflater, **figur 1.7**.

**Figur 1.7.** Skjematisert framstilling av hvordan en organisk miljøgift (Triazin) og metallioner ( $Al^{3+}$ ) kan bindes/assosieres med humus i svake kjemiske bindinger. På et senere tidspunkt kan vannkjemiske endringer (pH, ionestyrke mm) bryte disse bindingene og gjøre stoffene biotilgjengelige.



## 1.7 KOBLE FYSIOLOGI OG VANNKVALITETSPARAMETRE

### 1.7.1 Grenseverdier: additive effekter, synergisme og antagonisme.

Når skadelige stoffer slippes ut i vassdrag, er det ønskelig å vite hvilke konsentrasjoner fisken kan tåle uten å skades. Det å bestemme slike grenseverdier er vanskelig, noe som gjenspeiles i sterkt varierende konklusjoner fra tallrike undersøkelser der en sjelden finner at alle relevante miljøparametre er blitt målt.

Skadegrense eller NOEC (No Observed Effect Concentration) er den maksimale «gift «konsentrasjonen» som ikke skader fisken. Skadegrense (LOEC, Lowest Observed Effect Concentration) er minimum «gift» konsentrasjon som under gitte forutsetninger fører til skade. Problemet med LOEC, er å definere hva menes med skade. Vi har en verktøykasse med ulike målemetoder fra gen-uttrykk til måling av tilvekst. Derfor er dødelighet, f.eks. målt som dødelig dose der 50% av fisken dør (LC50) brukt som måltall for mange forbindelser. Men dette er tall for enkeltforbindelser, IKKE det som er realiteten for fisk i naturen eller oppdrett, nemlig at vi har en blanding, eller cocktail av forbindelser, som både kan forsterke hverandre negativt (synergistisk effekt eller potensiert effekt), summere virkningen (additiv effekt), eller redusere virkningen (antagonistisk effekt). Stoffer som hver for seg ikke er giftige, kan når de er sammen ha en negativ virkning (koalitiv interaksjon). For eksempel kan tilstedeværelse av et metall som uorganisk aluminium og enkelte plantevernmidler (pesticider), begge negativt påvirke viktige gjelleenzym på smoltstadiet slik at laksen dør eller blir sterkere utsatt for parasitter som lakselus når den vandrer ut i saltvann. Derfor er det kritisk viktig å kunne analysere slike kjemiske parametere som har slike egenskaper. Dessverre er det ytterst få slike analyser av slike pesticider som foreligger, og vi kjenner ingen slike fra norske vassdrag.

Det kritiske grenseområdet er konsentrasjonsområdet mellom skadegrensen og dødelighetsgrensen, og endel forsøksdyr vil alltid dø i dette området. Fisken tåler større giftkonsentrasjon i kortere tidsrom enn ved kontinuerlig påvirkning over lang tid. For mange giftstoffer synes fisken å overleve «uskadd» like oppunder dødelighetsgrensen under korte episoder med dårlig vannkvalitet. Ved lang eksponeringstid innsnevres det kritiske området med mindre en rekke kompenserende fysiologiske prosesser er blitt aktivert.

En av vanskelighetene med å finne eksakte grenseverdier er at det alltid finnes særskilt ømfintlige og særskilte robuste individer blant en gruppe fisk, selv om de er av samme art, alder og størrelse. I giftforsøk anvendes derfor vanligvis verdiene LC50 dvs. den konsentrasjonen som dreper 50 % av forsøksfisken i løpet av eksponeringstiden. Her er forhistorien til fiskegruppen viktig, noe som ofte glemmes når man studerer historiske data i litteraturen. En vanlig verdi som oppgis er 4 døgns eller 96-timers LC50. Forsøksperioden er da 4 døgn, og resultatet er et uttrykk for den aktuelle virkningen av stoffet. For å få sikre verdier må forsøkene foregå over lang tid, ha relevante konsentrasjonsgradienter og med fisk i de mest følsomme stadier, f.eks. yngel og smolt.

Fordi ethvert forsøk er begrenset av forsøksvannets totale ione-/stoff-sammensetning, må ikke disse grensene oppfattes som toleranser for vassdraget i forbindelse med utslipp. Den trygge grensen bør legges lavere.

Tidligere var det den europeiske innlandsfiskekommisjon (*European Inland Fisheries Advisory Commission*, EIFAC) som framsatte slike grenser for mange stoffer (vannkvalitetskriterier for ferskvannsfisk), og en del av disse blir det referert til senere i dette kapitlet. Andre oppgitte verdier refererer seg til arbeidet utført av United States Environmental Protection Agency (EPA) og til nyere forsøk utført i vannkvaliteter spesielt relevante for norske forhold. Norsk vann er ofte ekstremt ione- og kalsiumfattig, og dette påvirker i stor grad terskelverdiene. I dag følger også Norge EUs kjemikalie direktiv, REACH, som står for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances.

Faktorer som pH, ioneinnhold og sammensetning og innhold av oksygen, karbondioksid, partikler, organisk stoff og temperatur, kan alle påvirke giftvirkningen av mange stoffer. Giftvirkningen er som regel minst nær fiskens optimaltemperatur og øker når den nærmer seg temperaturgrensene for fiskens trivsel. Nedsatt oksygeninnhold og økt karbondioksidinnhold påvirker respirasjonen, og øker giftvirkningen av mange stoffer. pH-området om-

kring nøytralpunktet (6,5 - 7,5) er gunstigst, og giftvirkninger gjør seg sterkere gjeldende utenfor disse grensene. Noen gifter virker sterkest i surt miljø, andre i basisk. Økende saltnnhold, spesielt innhold av kalsium (og magnesium = "hardhet"), nedsetter ofte giftvirkningen, men enkelte forbindelser som kobber (Cu) er tilnærmet like giftig i sjøvann som i ferskvann. Løste, organiske stoffer (humus m.m., se biotisk ligand modell) og partikler kan binde og dermed inaktivere giftstoffene.

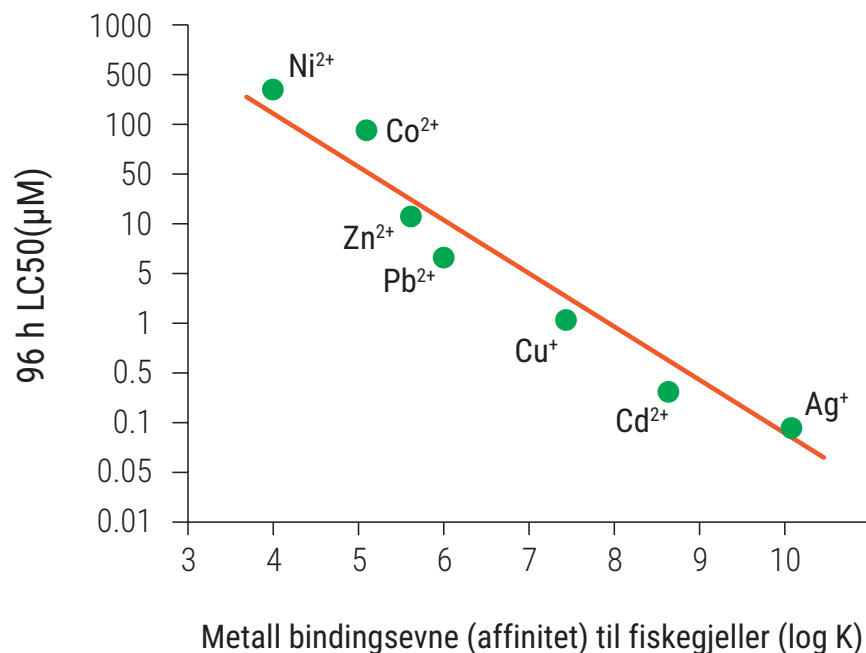
### 1.7.2 Opptak av miljøgifter

For at et metall eller en organisk forbindelse skal kunne direkte påvirke fisk, må det enten bli tatt opp via matinntak, ved direkte å reagere og binde seg på fiskens overflate (primært gjellene), eller være i stand til å krysse upolare (vannfrastøtende) fosfolipidmembraner. Gjellevevet er dekket av et slimlag (mucus) som mot vannflaten har en negativ ladning. Dette medfører at positivt ladede ioner (kationer), som metaller, raskt kan binde seg til slimlaget for deretter å kunne reagere med gjelleepitelet på innsiden. Her finner vi den viktigste barrieren for å kunne opprettholde fiskens vann- og saltbalanse, ved at ioner blir tatt opp fra vannet og skilt ut i vannet. Gjennom «ione kanaler» for monovalente eller divalente ioner, kan metaller som har direkte eller indirekte negative effekter på fiskens homeostase, utkonkurrere eller blokkere de livsviktige ionebytteprosessene som finner sted over gjellen.

### 1.7.3 Biotisk ligand modell for ioner

En ligand modell, illustrerer at atomer eller molekyler med ulike ladning har en spesifikk bindingsstyrke som kan måles og uttrykkes som en faktor (log K). Jo høyere verdi, jo sterkere binding. Biotisk ligand modell kan beregne en bindingsstyrke mellom en biologisk «overflate» eller cellestruktur, og et positivt ladet ion eller forbindelse. I en blanding av ulike metallioner i vannet, vil den med høyeste bindingsstyrke «vinne». Dette er grunnlaget for en kjemisk vurderingsmåte for beregning av «sannsynlig giftighet» av en vannløsning. Den baserer seg på total innholdet av de ulike metaller i løsningen, hvilke mulige forbindelser som kan binde til seg disse (spesielt humuskomplekser) og derved redusere mengden «frie» ioner, og ikke minst hvilken pH som er i vannet. Ved å kombinere avanserte kjemiske analyser som skiller enkeltmetallenes «tilstandsform» (spesiering) med toksisitetsstudier og analyser av gjellevevets innhold av metaller kombinert med enzym-aktiviteter, ione- og osmoregulering, genuttrykk for stressrelaterede reaksjoner i ulike organ etc., får man modeller for giftighet basert kun på en kjemisk analyse. Men det er ekstremt viktig å ha kunnskap om ulike fiskearters følsomhet, hvordan det endres på ulike utviklingstrinn, temperatureffekter og hvilke andre metaller og ioner som foreligger i vannprøven. Få metaller har et så omfattende datagrunnlag at man kan bruke slike modeller, der aluminium (Al) er det best undersøkte (se «forsuring»). Det enkelt-ionet som antas å ha den største giftigheten i vann, er sølv-ionet, se **figur 1.8**.

**Figur 1.8.** En sammenstilling av ulike metalls bindingsevne (affinitet) til fiskegjeller, og sannsynligheten for at 50% av en eksponert fiskegruppe er død etter 96 timer ved angitt konsentrasjon i ferskvann (96h LC50). Kilde: Niyogi and Wood 2004



#### 1.7.4. Opptak av organiske miljøgifter

For organiske miljøgifter er opptak over biologiske membraner avhengig av hvor lett løselige de er i upolare løsemidler, som f.eks. lipider. Dette avhenger igjen av ingen /Lav polaritet i molekylet og fysisk fasong. «Planaritet» kalles dette, og jo mer todimensjonale de er, jo bedre diffusjonsevne gjennom biologiske fosfolipidmembraner. Insektisidet DDT (diklordifenyltrikloretan) er et godt eksempel på en plan molekylstruktur uten polaritet som lett kan tas opp i organismene.

### 1.8 ARTS- OG LIVSSTADIEFORSKJELLER I FØLSOMHET

De forskjellige fiskearter har høyst forskjellig følsomhet overfor giftstoffer, og innen samme art er også følsomheten forskjellig i ulike deler av fiskens livssyklus. I tillegg vil det innen samme art kunne forekomme «fysiologiske raser», der bestander gjennom generasjoner har tilpasset seg de stedegne fysiske/kjemiske forholdene. Blant oppdrettsarter av laksefisk regner vi laksen (*Salmo salar* L.) som den mest følsomme, og der smoltstadiet er en særdeles kritisk periode for eksponering til mange vannkjemiske forbindelser.

Allerede under utviklingen av kjønnsprodukter, kan stress og dårlig vannkvalitet påvirke rognegenskaper, dvs. evnen til befruktning og utvikling av normale embryoer fram til klekking og startfôring. Ved gytingen vil rognkornet ta opp vann de første timene (rundt 30% volumøkning) uansett om det befruktes eller ikke. Dette vannet vil inneholde de tilstedeværende ioner, og kan om vannkvaliteten er «dårlig» avgjøre om det blir en befruktning eller om en fiskelarve vil ha en naturlig utvikling. I forsøk har en vist at kun de første minutter i en sur og aluminiumsrik vannkvalitet (les om forsuring senere), reduserte befruktningens prosent og økte dødelighet og deformitetsutvikling fram til klekking, til tross for at den videre svellingsprosessen foregikk i «god» vannkvalitet. Eggets indre kjemi blir også påvirket av den ytre pH og vannets innhold av metaller, noe som kan redusere effekten av det pH-sensitive klekkeenzymet chorionic dehydrogenase og aktiviteten til embryo før klekking, slik at embryo ikke kan bryte seg ut. Å kunne forstå eller tolke hvorfor en gytesesong har vært dårlig, uten å ha kunnskap om vannkvaliteten i bl.a. gyteperioden, blir derfor tilnærmet meningsløst. Innen fiskeoppdrett der stamlaksanlegg leverer øyerogn, bør mot-taker forlange å få et kjemisk analysebevis på svellevannet.

### 1.9 FORSURING AV VANN OG VASSDRAG

All nedbør vil i utgangspunktet ha en pH-verdi under 7,0, og kunne betegnes som «surt», noe som skyldes den kjemiske reaksjonen mellom vanddamp og CO<sub>2</sub> i atmosfæren. Da vil pH ligge ned mot pH 5,6. Men med utslipp fra forbrenning av kull, olje og gass, vil tilførsler av svovel og nitrogenforbindelser danne svovelsyre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) og salpetersyre (HNO<sub>3</sub>). Dissosiasjon av disse sterke syrene gjør at regnvannet blir ytterligere forsuret. Ved pH i nedbør under 5,6, defineres denne som «sur nedbør».

Surt vann som følge av forsuring av vann og vassdrag er fortsatt et av de største miljøproblemet for norsk ferskvannsfisk, spesielt i lakseførende vassdrag i Sør- og Vestlandet. Fram mot årtusenskiftet viste undersøkelser i ikke tidligere kartlagte områder at nær 25-30% av Norge var eller hadde vært berørt (et område på ca. 84.000 km<sup>2</sup>). Som følge av internasjonale avtaler og tiltak ble tilførsler av svovelforbindelser kraftig redusert på 1990-tallet, og er i dag (2023) nede på 20% av nivået på 1980-tallet. Hvordan utviklingen blir fremover, med økende kraftkrise, nedlegging av kjernekraft og opprusting og nybygging av kullkraftverk i Europa og Asia, er vanskelig å spå. Men at forsuringsproblemene eksisterer og sannsynligvis vil øke i tiden fremover, synes å være et realistisk scenario.

Lav pH i vannet er i seg selv ikke hovedproblemet med sur nedbør for fisk, men det er de ulike metaller og forbindelser som løses ut pga en lav pH som utgjør problemene. Den sure nedbøren vil i kontakt med jordsmonn og silikatrike bergarter øke løselighet og utvasking av metaller som kationer. Av metallene er aluminium (Al) vist å være det mest fremtredende problemet. Al<sup>3+</sup> ioner dominerer i surt vann, og er på grunn av sin høye ladning og lave ioneradius svært reaktiv mot negative bindingssteder på fiskegjeller og andre overflater. Økning i pH (mer OH<sup>-</sup> ioner) vil i en kjemisk likevektssituasjon gi større andel av Al(OH)<sup>2+</sup> og Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> som har lavere ladning og gjellereaktivitet. Ved pH opp mot nøytralt område vil Al(OH)<sub>3</sub> dannes, som felles ut på grunn av ladningstap. Denne framstillingen er veldig forenklet, da andre mellomprodukter finnes, mye aluminium er bundet til humus og ikke minst



fordi disse reaksjonene kan skje sakte og gi mellomprodukter med økt giftighet i såkalte blandsoner.

Som følge av de til nå reduserte tilførsler av sur nedbør, er at vannkjemien i de sterkest rammede landsdeler har endret seg betydelig, både i positiv og negativ retning. Den positive endringen er reduksjonen i svovelkonsentrasjoner og økende pH og en reduksjon både i totale konsentrasjonen av aluminium, og den giftige uorganiske formen (labilt-Al eller Al<sub>i</sub>). Nivået av nitrogenforbindelser har også blitt redusert, men har kun hatt en liten nedgang. De primære forsuringsområdene har det til felles at det har vært dominans av bergarter med liten evne til å bufre eller nøytralisere den sure nedbøren, slik at ferskvannet i utgangspunktet er svært ionefattig med lav konsentrasjon av det svært viktige kalsium ionet (se ioneregulering). Forvitringen over tid har medført at dagens ferskvann har blitt enda mer kalsiumfattig, og at dette på mange måter vil motvirke eller begrense den positive effekten av høyere pH og lavere Al-konsentrasjon. Fortsatt er det områder på Sør-Vestlandet som har svært sure innsjøer, og der både innsjøer og laksevassdrag er avhengig av kalking (se vannbehandling) for å opprettholde en god vannkvalitet for laksefisk.

Surt vann og nøytralisering vil derfor i uoverskuelig fremtid være et problem for villfisk og laks, og ikke minst laksesmoltproduksjonen i store deler av landet.

Et fenomen som kan skape episodisk giftig vann i tidligere og fortsatte forsuringsberørte områder, er såkalte "sjøsaltepisoder". Kraftige havstормer kan resultere i tilførsler av sjøsalt-anrikt nedbør, og er stormen kraftig nok kan sjøsalt nå helt opp i høyfjellet og påvirke innsjøer der. Med økt mengde Na<sup>+</sup> og Cl<sup>-</sup> ioner i nedbøren, vil Na<sup>+</sup> ioner byttes i nedbørfeltet slik at H<sup>+</sup> frigjøres, vannet blir surt, og det sure vannet kan løse ut aluminium i så høye konsentrasjoner at fisk kan dø raskt. I områder som ikke er belastet med sur nedbør, resulterer sjøsaltepisoder at Na<sup>+</sup> byttes ut med andre positivt ladede ioner, og resultatet blir økt konsentrasjon av kalsium (Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>) og magnesium (Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>) istedenfor Al-ioner. I slike områder skaper havstормer en bedret vannkvalitet. Klorid ionet blir ikke ionebyttes i nedbørfeltet, og følger derfor nedbøren ut i vann og vassdrag. Et økt innhold av Cl<sup>-</sup> relativt til Na<sup>+</sup> etter kraftig nedbør er derfor et tegn på en slik sjøsaltepisode.

For innlandsfisk fører skadevirkningen hovedsakelig til reproduksjonssvikt, ved surt vann kan påvirke rognkvaliteten, befruktningsevnen under gyting, øke dødeligheten gjennom rogn-stadiet, redusere klekkeprosenten, øke deformiteter og dødelighet gjennom yngel- og eldre livsstadier, inkludert gytefisk under og etter gyting. Tidlig i en forsuringsprosess er det vist at det er dødelighet på rogn og under klekkeprosessen som dominerer, og fører til manglende rekruttering. Alderssammensetningen blir dermed skjøvet mot gammel fisk, inntil bestanden er utdødd. Dette kalles «ageing» på engelsk. I en prosess med forbedret vannkvalitet, har langtidsstudier av ørretbestander i sure sjøer vist at «vellykket gyting» kan finne sted, resulterende i nye årsklasser, men at gytefiskene dør i løpet av vinterperioden. Førstegangs-gytere blir dermed eldste årsklasse i bestanden. Dette kalles «juvenilization» på engelsk. Et mål for en naturlig sammensatt ørretbestand, enten ved kalking eller forbedring som skyldes redusert sur nedbør, er at flergangsgytere av begge kjønn er representert.

De anadrome fiskearter som f.eks. laks har imidlertid det mest følsomme stadiet knyttet til smoltifisering. Andre følsomme stadier er plommesekk-, parr- og yngelstadiet etter startfôring. I tillegg til at smolt er spesielt følsom for surt vann, faller de siste faser i smoltifiseringen normalt sammen med snøsmeltingen om våren da vannkvaliteten er dårligst. Den lavere toleransen hos laksesmolt starter allerede på presmoltstadiet flere måneder før full smoltifisering, men øker dramatisk i de siste ukene før sjøvannstoleransen er full utviklet. Dette skyldes flere faktorer, men kanskje den viktigste er at det ekstremt viktige enzymer for opptak av salter over gjellene, Na-K-ATPase, endrer form (såkalt iso-form), fra en ferskvannsform (α1a-NaK-ATPase) til en sjøvannsform (α1b-NaK-ATPase) (se ioneregulering og smoltifisering). Forsøk har vist at konsentrasjonen av sjøvannsformen, som skal fjerne salter fra fisken i sjøvannsfasen, øker og blir dominerende i tiden før full smoltifisering. Denne isoformen er ekstremt følsom for aluminium, og kun en kortvarig episodisk eksponering til en sur og Al-rik vannkvalitet rett før utvandring (eller levering fra smoltanlegg), kan redusere α1b-NaK-ATPase aktiviteten i flere uker. Utvandrende laksesmolt vil dermed ha dårligere overlevelse i møte med sjøvann. Forsøk har også vist at slik laksesmolt endrer adferden og oppholder seg lengre i estuariene, og blir mer utsatt for angrep av lakselus og medfølgende økt dødelighet. Den endrede adferden gjør også at smolten blir mer utsatt for predasjon av rovfisk og fugl.

### 1.9.1 Vannparametre med særlig biologisk betydning i forsureingssammenheng

Surt vann i naturen vil normalt alltid ha høyt innhold av aluminium og andre metaller ved at de løses ut i høyere konsentrasjoner fra geologiske formasjoner, mineraler eller overflater med avsetninger av metaller. De forbindelser som sterkest influerer virkningen av surt (eller basisk vann) på fisk, er aluminium, kalsium, jern, ammonium, hydrogensulfid, humus og en rekke tungmetaller. Her konsentrerer vi oss om aluminium.

Fire vannkjemiske komponenter er av spesiell betydning for giftighet på fisk i forsureingssammenheng; pH ( $H^+$  konsentrasjonen), aluminiumforbindelser (Al-spesies), kalsium (Ca) og organisk materiale (f.eks. humus, målt som totalt organisk karbon, TOC). pH og aluminium er de giftige komponentene, mens kalsium og høyt innhold av organisk materiale vil redusere giftvirkningen.

Aluminium vil kunne foreligge på en rekke former, bl.a. som frie ioner ( $Al_3^+$ ), organisk bundet (Aorg.), eller som uorganisk bundet til fluor ( $AlF_2^+$ ,  $AlF_2^+$ ), eller som hydroksider ( $AlOH^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ). Toksisiteten synes å ligge til de uorganiske forbindelsene (kalt "labilt aluminium" (LAI) eller uorganisk monomert aluminium (Ali) ut fra en kjemisk separasjonsteknikk), som i første rekke utgjøres av Al-hydroksidene, mens organisk kompleksbinding reduserer Al-toksisiteten.

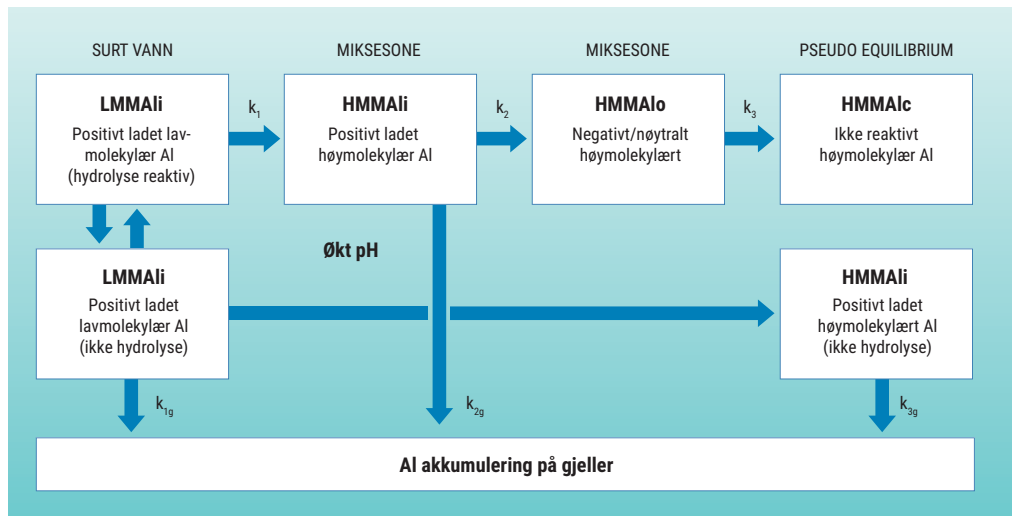
At aluminium (som LAI) er vesentlig for å forklare dødelighet på eldre livsstadier av fisk, er vel dokumentert. Giftvirkningen av  $H^+/Al$  ligger i endring av evnen til å opprettholde ionebalansen over gjellene.  $H^+$  synes å virke direkte på membranen til de cellene hvor ioneopptaket fra vannet og inn i fisken foregår (kloridcellene eller «mitokondrierike celler», MRC).  $H^+$  endrer cellemembranenes evne til å holde på ioner (øker permeabiliteten), mens aluminium virker inn på de enzymsystemene inne i kloridcellen som styrer det aktive ioneopptaket og utskillelse (karbonsyre anhydrase, NaK-ATPase m.fl.). Aluminium binder seg først til slimet på gjellen pga slimets negative ladning og aluminiumets positive ladning, men finnes deretter på en rekke steder på membranen og inne i selve cellen. En episode med surt og Al-rikt ferskvann kan i løpet av få timer redusere NaK-ATPase-formene til det halve, og føre til et så omfattende ionetap og endring av syre/basereguleringen, at fisken dør. Er episoden kortvarig, kan ionereguleringen sakte bli reaktivert. Nye episoder kort tid etter vil ha forsterket negativ effekt.

### 1.9.2 Blandsoner

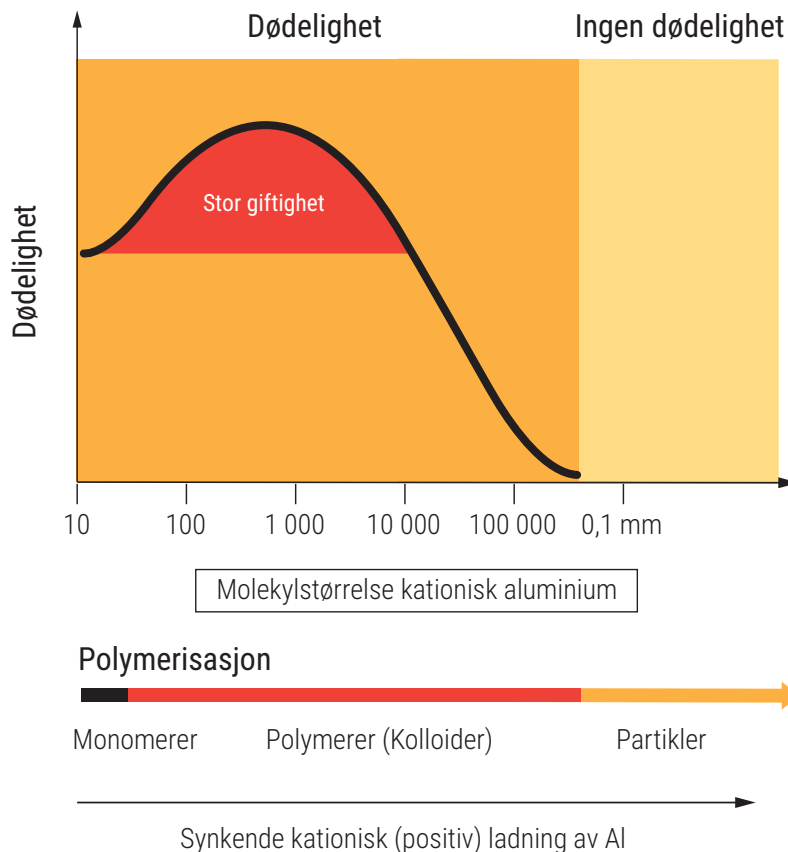
De siste 30 år har mye forskning blitt lagt ned i studier av kjemiske ulikevektsituasjoner, såkalte "blandsoner", både i ferskvann og i estuarier i sjøvann. Utgangspunktet for denne forskningen var at aluminium i surt vann primært foreligger som "små" såkalte lavmolekylære positivt ladde Al-hydroxyd former. Disse bindes lett til f.eks. fiskens negative slimoverflate. Men når vannets pH øker, som når vann passerer over gjelleoverflaten, eller når surt vann kalkes eller blandes med nøytralt eller kalket vann, skjer det store kjemiske og bio-reaktive endringer. Under slike forhold vil Al endre tilstandsform, og de lavmolekylære forbindelsene binder seg sammen til større molekyler. I starten av prosessen, vil Al fortsatt ha positiv og reaktiv overflate, og store mengder Al kan bindes til gjelleoverflaten. Men ettersom sammenbindingen (polymeriseringen) øker, blir kompleksene mindre reaktive mot gjelleoverflaten, og ender som kolloider og partikler uten ladning og blir dermed uten tilgjengelighet for fiskens slim (**figur 1.9 og 1.10**).

Under denne såkalte polymeriseringsprosessen, blir dermed Al avsatt i større mengder så lenge det «voksende polymeret» har tilstrekkelig ladning. Store mengder aluminium kan i et sånt «ulikevektmiljø» avleire seg på gjellene til fisk. Prosessen skjer uansett hvilken slutt-pH vannet har etter blandingen, og store gjelleskader er registrert selv ved pH mellom 6-7. Polymeriseringsprosessen som skjer når pH heves i et surt miljø, vil også oppstå om en basisk løsning med aluminium, der Al foreligger som aluminat ( $Al(OH)_4^-$ ), blir tilført syre som resulterer i pH fall. Et slikt fenomen kan oppstå idet aluminat-holdig vann passerer over gjelleoverflaten der fisk skiller ut  $CO_2$  som surgjør vann. Størst betydning av fenomenet er når hele vannmassen foreligger i en ulikevektsfase (blandsoner). Slike kjemiske prosesser er styrt av reaksjonshastigheter (kinetikk). Som enhver annen kjemisk reaksjon, er prosessen temperaturavhengig. Ved lave temperaturer tar reaksjonene lengre tid enn ved høye temperaturer. Fra forsøk med laksesmolt i kalkede elver vet man at ved 16-18 °C, kan en

**Figur 1.9.** En illustrasjon av de kjemiske endringer som skjer når pH endres i en opprinnelig sur aluminiumsrik vannkvalitet. LMMAl = Lavmolekylær masse aluminium. HMMAl = Høymolekylær masse aluminium. K = reaksjonshastighet. Etter: Teien 2005.



**Figur 1.10.** En modell av giftighetsutviklingen for fisk i en blandsone der pH økningen fører til polymerisering av aluminium med økt dødelighet i startfasen. Ettersom molekylstørrelsen øker reduseres dødelighet. Modifisert etter Espen Lydersen, Universitetet i Sørøst-Norge.

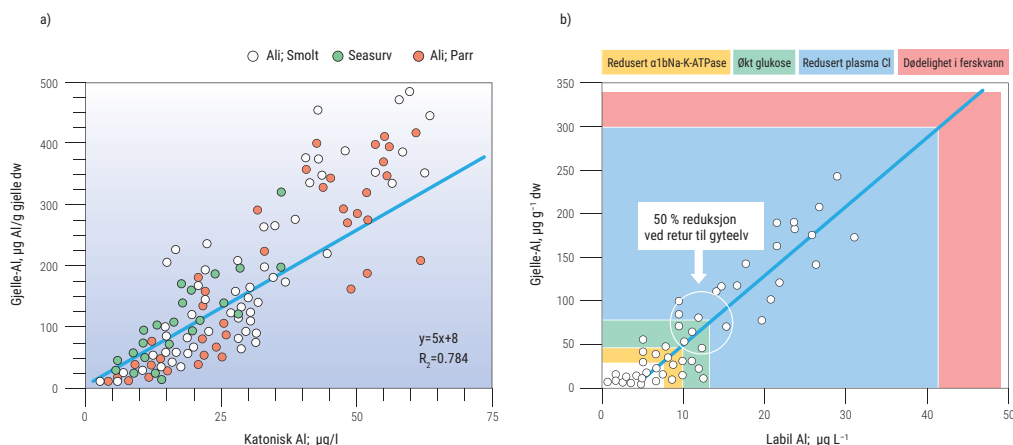


blandsone-kjemi være akutt giftig i ca. 3 minutter etter blanding (pH-heving), mens stress-effekter som ikke er akutt dødelige, blir borte etter ca. 5-6 minutter. Strekingen som blir berørt vil være avhengig av vannføring og vannhastighet. Andre forsøk ved 5-6 °C, har vist klare negative effekter etter over én time. Det betyr at store elvestrekinger kan være berørt, noe massedød av laks i vassdrag i på Sør- og Vestlandet har opplevd. Mengden Al som forelå som lavmolekylære former, pH-endringen, tiden etter blanding (vannets oppholdstid) og vanntemperaturen er derfor svært viktige faktorer i forbindelse med vurdering av vannets giftighet. Andre viktige elementer som bestemmer giftigheten, er kalsiumkonsentrasjonen og hvilke fiskearter og livsstadier som eksponeres. Slike vurderinger er like viktig for behandling av surt vann i innsjø og elver, som i bruk av vannbehandling til settefisk og smoltproduksjon.

Det spesielle med blandsoner er derfor at Al kan øke i giftighet i en tidsperiode etter at surt vann blandes med nøytralt eller kalket vann, til tross for at vannet etter blanding "teoretisk" burde være totalt ugiftig. Oppstår en akutt dødelighet i naturen eller i et smoltanlegg, og det tas en vannprøve der fisken dør, men som IKKE analyseres umiddelbart (*in situ*) ved hjelp av spesieringsteknikker, vil vannet i flasken gå gjennom polymerisering-prosessen og være i likevekt ved ankomst analyselaboratoriet. Tolkningen av resultatene vil dermed lett underestimere den faktiske giftigheten av vannet som laksen opplevde på dødstidspunktet.

Den økologiske betydningen av dette fenomenet er i hovedsak knyttet til rennende vann (se senere under kalking). I elver som kalkes, men som fortsatt har sure sidevasdrag, eller elver som i hovedsak har god vannkvalitet, men periodisk får vann inn fra sure sidefelt, vil kunne nedstrøms blandingen ha en blandsoner-berørt elvestrekning. På grunn av temperaturrens betydning for giftighet av Al og Al-ulikevektens kinetikk, vil arealet/Lengden av den berørte elvestrekningen variere med temperatur/årstid.

Fysiologiske studier har vist at også de biologiske responser er noe forskjellig i "blandsoner-vann" i forhold til i "stabil" surt vann. Mens hemmet ioneregulering og tap av blodsalter er hovedårsaken til fiskedød i begge, er det raskere ionetapet pr. tidsenhet og endringen i respiratoriske egenskaper og redusert oksygenopptak i blodet, en sannsynlig medvirkende årsak til den ekstremt raske dødeligheten som kan oppstå i en blandsoner. Selv kort tids eksponering til slike soner (20-30 minutter) kan påvirke sjøvannsreguleringen til eks. laksesmolt. Forsøk med blandsoner i Suldalslågen, har vist en klar sammenheng mellom vannets pH, kalsium-nivå, innhold av Ali, mengde Al avsatt på gjeller, histologiske endringer av gjellevev, tap av plasmaklorid, dødelighet i ferskvann og redusert sjøvannsregulering og dødelighet i sjø. Al-nivå på gjeller som ikke medfører dødelighet i ferskvann, kan medføre dødelighet ved utvandring i sjøvann. Det er meget klar sammenheng mellom mengden Ali i vann, og mengden Al avsatt på gjellevev av laks. Ved å analysere totalmengden av Al på en gjellebue (standard 2. gjellebue på høyre side), uttrykt som  $\mu\text{g Al/g}$  gjelle tørrvekt (tv), viser **figur 1.11a** at det er en klar sammenheng. **Figur 1.11b** viser hvordan de fysiologiske prosesser påvirkes av de ulike konsentrasjonsnivåer.



**Figur 1.11.** Figur 1.11a viser sammenhengen mellom gjellereaktivt Ali i ferskvann og gjelle-Al på parr og smolt hos laks. Kroglund et al. 2007. Figur 1.11b viser sammenhengen mellom Ali i ferskvann, gjelle-Al ved utvandringstidspunkt og målbar respons til laksesmolt, inklusiv retur av gytelaks til elven Imsa i Rogaland. Kilde: Resultater fra en rekke forsøk utført av forfatterne over.

Mens en lakseparr kan overleve i vann med 40-50  $\mu\text{g Ali/L}$ , er 10-15  $\mu\text{g Ali/L}$  ansett for å være kritisk for laksesmolt i ferskvannsfasen, mens konsentrasjoner helt ned i 8-10  $\mu\text{g Ali/L}$  kan gi negative følger for sjøvannsoverlevingen. Registrering av Al-nivå på gjeller av utvandrende smolt eller smolt som skal leveres fra smoltanlegg til sjøanlegg, vil derfor kunne brukes som en indikator for sannsynlig sjøvannsoverleving.

Ved en gitt pH og en gitt mengde "total-aluminium" vil konsentrasjonen av Ali variere, bl.a. avhengig av mengden kompleksbindende forbindelser som foreligger i vannet. I naturlig vann vil mengden av organisk materiale eller humus, målt som totalt organisk karbon (TOC) ha betydning. Humus-molekylene har en negativ overflate med sterk binding til positivt ladde forbindelser, både metaller og andre organiske forbindelser (som pesticider), og dermed reduseres mengden giftig aluminium, jmf. den biotiske ligandmodellen. Fra vårt empiriske materiale ser vi derfor at "humussjøer" beholder langt flere fiskebestander innen et

gitt pH-intervall sammenlignet med klarvannsjøer med lite kompleksbindende materiale. Men studier har også vist at forholdet likevel ikke er så enkelt, idet to vannkvaliteter med samme pH og mengde Al men med ulik mengde TOC, kan binde ulik mengde Al på gjellene og derved få ulik biologisk virkning. Årsaken til dette kjenner vi fortsatt ikke, men det betyr at kriteriene for grenseverdier av pH og Al må utformes vassdragsspesifikt, og at de kalkingsmål som gjelder for ett vassdrag ikke direkte kan overføres til andre vassdrag.

### 1.9.3 Giftigheten er avhengig av art, stamme og livsstadium

pH/Al toksisiteten er artsavhengig, der en for laksefisk under norske forhold regner følsomheten størst hos Atlantisk laks, deretter røye og/eller ørret, og bekkerøye. Det foreligger imidlertid motstridene rekkefølge mht ørret og røye som mest følsom, idet noen studier finner røye mest følsom, mens andre finner ørret er mest følsom. I en studie av syv norske arter, ble følsomheten rangert fra mest til minst følsom som: laks>sik>ørekyt>abbor>har-r>ørret >røye. I Finland, der fiskefaunaen er mer lik den vi finner i den sørøstlige delen av Norge, er følsomheten for surt vann rangert fra mest til minst følsom som: mort > hork > gjørs > sik = abbor > gjedde. Ved siden av art er fiskens alder eller livsstadium av stor betydning for hvilken av de to elementene som er av størst betydning. På rognstadiet har pH eller H<sup>+</sup> stor betydning for dødeligheten, der særlig klekkeperioden og en nedsettelse av virkningsgraden for "klekkeenzymet" (chorionic dehydrogenase) synes å være sentral. Det er også vist at surt vann virker inn på plommesekkstadiet ved å forlenge resorpsjonstiden, og at sjansen for fosterdeformiteter øker. Aluminium påvirker rogn på øyerognstadiet, et tidspunkt hvor embryo er avhengig av å ta opp salter fra vannet ved hjelp av enzymet NaK-ATPase.

Det er bl.a. vist at den rene pH toksisiteten avtar med alderen, mens sensitiviteten for aluminium øker. Det er påvist stammeforskjeller i toleranse til surt vann hos norske ørrestammer, der ørret fra sure innsjøer hadde størst toleranse. Det ble også ytterligere dokumentert at det avlsprogrammet for økt sur-toleranse som ble startet på 1970-tallet av hadde vært vellykket. Et tilsvarende prosjekt med norske villaksstammer, har ikke kunnet påvise tilsvarende klare toleranseforskjeller, men antyder likevel forskjeller. Men i motsetning til hos ørret, syntes laks fra ikke-sure vassdrag å ha den høyeste toleransen. Minst tolerant var de største individene innen hver enkelt stamme og livsstadium. Tidligere mente man at laksen var mest følsom på yngelstadiet, men det viser seg at det er smoltstadiet som er mest følsomt, med økende følsomhet i siste periode før utvandring. Dette skyldes endring i iso-ensymene av Na-K-ATPase, fra en α1a ferskvannsform, til en α1b sjøvannsform. De små forskjeller som ble funnet i toleranse til surt vann mellom ulike laksestammer synes derfor å ha liten økologisk betydning, idet smoltstadiet hos alle stammer er svært følsomt.

## 1.10 FYSISKE OG KJEMISKE FORHOLD I VANN I OPPDRETT

### 1.10.1 Nøytralisering av surt vann

I forsursberørte områder er det svært viktig å ha mulighet til kontinuerlig eller periodisk vannbehandling i innsjøer, elver eller direkte i inntaksvann til settefiskanlegg. Dimensjoneringen og stabiliteten av en slik vannbehandling må være basert på å dekke noen minimumskrav.

### 1.10.2 Settefisk/smoltanlegg

Utgangspunktet vil være den antatt dårligste vannkvalitet i vannkilden, noe som krever lange prøveserier av råvannet før etablering av anlegget, biomassen av det mest følsomme livsstadiet til arten i anlegget (lakse-smolt for smoltanlegg), og et doseringsanlegg og vannfordelingsanlegg som doserer en base med egenskaper som medfører at alt vann som når fisken har nådd en stabil kjemisk likevekt selv i perioder med lav vanntemperatur. Uten en slik likevekt vil vannet fortsatt kunne være giftig til tross for at pH etter behandling ligger mellom pH 6-7 (se blandsoner). Selv om det er størst krav til god vannkvalitet under siste fase av smoltifiseringen, er det imidlertid klare forskjeller i toleranse til surt vann mellom presmolt og parr. Det er derfor viktig å gi laksefisk en optimal vannkvalitet hele året, og beregne kapasiteten til behandlingsanlegget til den perioden der den smoltifiserende biomassen er maksimal. Er ikke anlegget planlagt for vannbehandling fra starten av, blir ofte ikke-optimale løsninger tatt i bruk. Uansett om den primære vannkilden til et settefiskanlegg er innsjø, elv eller grunnvann, vil vannet fra det øyeblikket det pumpes eller ledes inn i

anleggets rørsystem tilhøre kalkingskategorien "rennende vann". Kalking av rennende vann er vanskelig, spesielt ved smoltproduksjon, fordi systemet alltid må fungere uten driftstans samt gi en optimal vannkvalitet siden smoltstadiet er svært følsomt for surt vann. Der er også under slike forhold at begrepet "blandsonkjemi" kommer inn (se under surt vann).

I smoltanlegg, betyr det at vannet, særlig når det er kaldt, må ha et vannbehandlingsanlegg som sørger for en vannkjemi i likevekt før det går til fiskekarene, enten ved bruk av store oppholdstanker etter vannbehandling, eller ved bruk av hurtigvirkende kjemikalie-tilsetning som silikat-lut.

De viktigste nøytraliseringsmidlene som er eller har vært i bruk, er lut (NaOH), kalk (CaCO<sub>3</sub>) i ulike former (kalkstein og skjellsand i filtre, kritt kalk, kalksteinsmel og kalkslurry for dosering), silikat-lut (Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) og sjøvann.

### 1.10.3 Kalkholdig produkt

De viktigste kalkholdige nøytraliseringsmidlene er kalksteinsmel og kalkslurry (flytende finpartikulær kalk tilsatt stabilisator), skjellsand i filtre, og kritt kalk. Den vannkjemiske virkningen som søkes oppnådd ved bruk av et kalkholdig produkt, er ikke bare å øke pH og redusere den uorganiske monomere Al-fraksjonen (labilt Al, Ali), men også bygge opp en viss bufferkapasitet (alkalitet) og øke kalsiumkonsentrasjonen for å redusere giftigheten av aluminium. Utfra vannanalyser og titreringer av vann, kan en beregne seg til nødvendig basetilsetning som et utgangspunkt for vannbehandlingen. Det er imidlertid to meget viktige forhold som må tilfredsstilles for å oppnå ønsket virkning;

1. oppnå en riktig "mål-pH" og
2. unngå at en ustabil aluminiums-kjemi skjer i fiskekarene

For å oppnå en optimal vannkvalitet for laksesmolt er at vannet etter en nøytralisering med kalk har en pH i området 6.5-6.7. En serie forsøk for å optimalisere kalkingen av Suldalslågen i Rogaland, viser klart at pH og Ca-konsentrasjonen hadde betydning for hvor fort avgiftningen av surt vann fra Suldalslågen skjedde, (**figur 1.12**).

En mål-pH i området 6.5-6.7 vil de fleste steder være en langt "bedre" vannkvalitet enn det som opprinnelig var i området før forsuringen startet. Forskjellen ligger i at det sure vannet som skal behandles nå inneholder Al, noe det var svært lite av før forsuringen. Derfor er det helt andre forhold som bestemmer den "nye" vannkvaliteten, forhold som ikke sånn uten videre kan relateres til vannets pH. Dette er bekreftet i en lang rekke forsøk både i oppdrettsanlegg, men også fra kalking i lakseelver. I slike forsøk er det vist at man først oppnår optimal vannkvalitet ved å heve pH til minimum 6.5, selv om vannet hadde en pH i området 5.9-6.2 før det ble forsuret. Slike vassdrag har normalt en lav Ca-konsentrasjon. Ved å heve pH mellom disse nivåene ved bruk av et kalksteinsprodukt får man en Ca-konsentrasjon på mellom 2.5-3 mgCa/L. Den beskyttende virkningen av Ca overfor H<sup>+</sup> og Ali synes ikke å øke vesentlig ved konsentrasjoner over dette området, samtidig som at mengden av Ali har et minimum konsentrasjonsområde ved samme pH. Slik synes flere forhold å kunne forklare denne optimale "mål-pH".

### 1.10.4 Andre behandlingsmetoder

De viktigste behandlingsmidlene utover kalk, er lut (NaOH), soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sjøvann og silikat (Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) i blanding med lut (silikatlut). Silikatlut er den desidert hyppigst brukte vannbehandlingsmetode i smoltanlegg, i tillegg til i ett laksevassdrag.

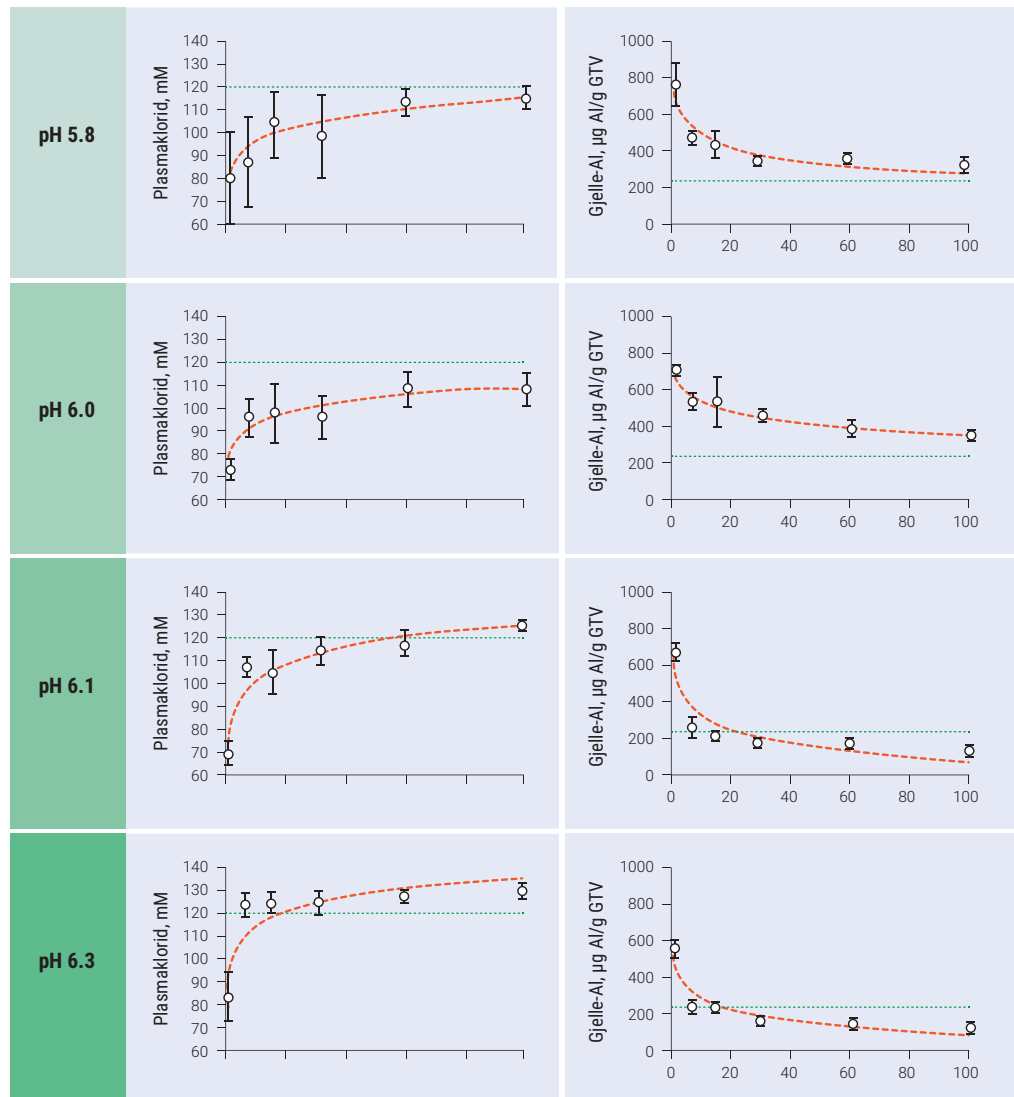
### 1.10.5 Lut og soda

Ved bruk av lut (NaOH) og soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), kan pH ved feildosering bli så høy at det dannes aluminat (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>). Natrium er viktig for fiskens ioneregulering, men fordi disse midlene ikke har den beskyttende virkningen av kalsium, kan dette medføre stress eller dødelighet for fisk om ikke doseringen er rett. Bruk av kalsiumholdige avsyngningsmidler eller silikatlut ved nøytralisering av rennende vann er derfor svært viktig.

### 1.10.6 Silikatlut

Silikatlut har den egenskapen at silikat ved høy pH bindes meget raskt til den lavmolekylære Al fraksjonen og "forhindrer" polymerisering og økt utfelling på fiskes gjeller idet pH

**Figur 1.12.** Forsøk med optimalisering av kalking i rennende vann fra Suldalslågen. Laksesmolt var plassert i bur i et rennesystem som illuderte 0-100 minutt innblandningstid, der burplasseringen representerte reaksjonstiden etter kalktilsetning. Surt vann fra klekkeriet i Suldal ble tilsatt kalk øverst i renna til henholdsvis pH/kalsium (mg/l): 5.8/0.93, 6.0/1.02, 6.1/1.14, 6.3/1.37. Total Al var 150 µg/l og TOC 1.0 mgC/L. Prikket linje indikerer ikke-forventet effekt på plasmaklorid eller av gjelle—Al (i µgAl/g gjelle tørrvekt). Etter Kroglund et al. 1998.



heves. Vannet trenger derfor ikke så lang oppholdstid etter pH heving for å bli optimal for fisken, jamført med bruk av andre baser. pH trenger heller ikke å være på nivået ved bruk av kalk, og effekt avgiftning av Al kan oppnås ved pH 5.8-5.9. Det forutsetter at silikatlutten har nødvendig kvalitet tilpasset den stedege vannkvaliteten. Dersom et smoltanlegg har en humøs vannkilde, og ønsker å bruke sjøvannstilsetning, MÅ silikatlut ALLTID tilsettes før sjøvannet for å unngå å skape en «estuarin blandsone» i karene.

### 1.10.7 Sjøvann

Sjøvann har i en årrekke vært brukt som et effektivt nøytraliseringsmiddel, alene eller sammen med silikatlut (se ovenfor). Ved å tilsette ca. 3% sjøvann til ca. 1‰, oppnår man å heve pH til det samme området, samtidig få en enda høyere Ca-konsentrasjon (15-18 mg-Ca/L), og en høy ionestyrke (1200-1500 µS/cm) som bedrer fiskens generelle ioneregulering. Det er imidlertid viktig å være klar over at en tilpasning til slike høye Ca-konsentrasjoner og ionestyrke vil kunne føre til problemer for fisken med å opprettholde sin vann- og ionebalanse dersom den eksponeres for ionefattig ferskvann igjen, f.eks. ved utsetninger i en elv eller ved stans av sjøvannstilførselen til produksjonen.

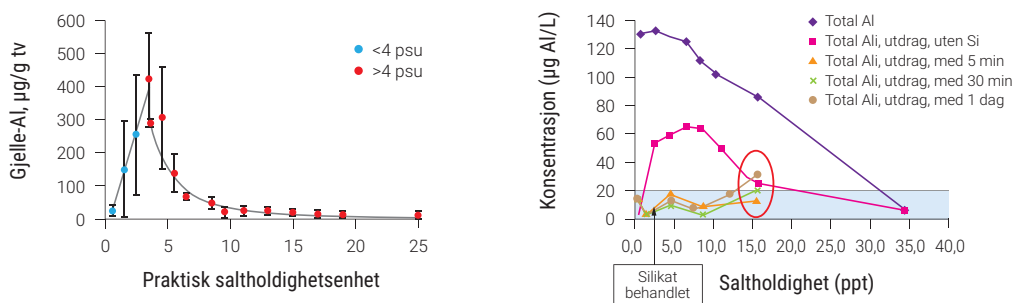
Kravet til oppholdstid synes å være kortere dersom en bruker sjøvann, kanskje pga. den høyere generelle ionestyrke, Ca-konsentrasjon og mangel på partikkelforurensning (som en får ved kalksteinsmel og kalkslurry). Imidlertid er det en rekke anlegg som bruker sjøvann som også har slitt med gjellebetennelse og dårlig smoltifisering, et sikkert tegn på ikke-optimal vannkvalitet, muligens på grunn av for kort oppholdstid etter tilsetning. Der-

som vannkilden er humøs, må ikke sjøvann brukes alene, men først etter tilsetning av silikatlut, se under.

### 1.10.8 Estuarine blandsoner

I de siste 20 år har anlegg kunne ta i bruk UV-anlegg med stor kapasitet for sjøvannsbehandling. Dermed fikk man mulighet for å bruke mer sjøvann enn tidligere, både som vanntilskudd, til temperaturheving i vinterperioden og til styring av smoltifiseringen. I enkelte anlegg som hadde surt råvann, oppsto imidlertid en plutselig og nærmest total dødelighet av smolt idet sjøvanntilsetningen økte fra ca. 3% (som ble brukt tidligere) til 30% innblanding (fra 1 til 10 ‰), dvs. til nærmest isosmotisk (og "ideelle") forhold for laksen. Forsøk viste at det inntreffer en liknende ustabil Al-kjemi ("brakkvannsblandsoneskjemi" eller «estuarine blandsoner») som i blandsoner i ferskvann. Det er funnet Al utfelt på gjellene, utpreget slimdannelse på gjellene, ødeleggelse av gjellemembranen, bloduttredelser på buk og finner, og i noen tilfeller (stor fisk) er hjertesprengning funnet. Slike akutte dødeligheter er også rapportert fra merdoppdrett i sjø, der sure vassdrag under vårsmelting skaper et brakkvannslag i overflaten mange kilometer utover i fjordsystemene. Som i ferskvannsblandsoner, er det sannsynlig at respirasjonsproblemer er en medvirkende årsak til de akutte effektene, og at den ustabile kjemien har en virkningstid som ved lave temperaturer varer flere timer etter blanding. Også piggvar og torsk er svært følsomme for slik vannkvalitet.

Smoltanlegg som har surt vann som råvannskilde, rikt på uorganisk, monomert Al (LAl) bør derfor unngå å blande inn sjøvann til salinitetsområde 2-15‰, uten å ta hensyn til tilstrekkelig oppholdstid for at Al-forbindelsene skal kunne avgiftes. Dersom man ikke har mulighet for å gi den nødvendige oppholdstid, bør fisken holdes på en lav salinitet (1‰) inntil fisken er såpass smoltifisert at den tåler en direkte økning i saliniteten til >20‰ for å unngå den akutte brakkvann blandsoneneffekten, se **figur 1.13**.



**Figur 1.13.** Figuren til venstre viser hvordan sjøvann, tilsatt et ferskvann med høy total Al på ikke-gjellereaktiv form, frigjør Al fra humus, partikler og kolloider og bindes til gjellelev på laks. Kilde: NMBU/NIVA. Figuren til høyre er fra forsøk i den kalkede Storelva i Agder, der total-Al var høy (blå kurve), men Al på gjellen var tilnærmet 0. Sjøvanntilsetning økte gjelle-Al (lyserød kurve), mens silikat-lut tilsatt ferskvann forut for sjøvanntilsetning reduserte mengden gjelle-Al innenfor tolerabelt nivå (blått område). Kilde: Skalsbakken 2009

Like viktig er kunnskapen om faren ved innblanding av sjøvann til humusholdig ferskvann, uansett hvor i landet vannkilden ligger, dvs. berørt eller ikke berørt av sur nedbør. Erfaringer fra en rekke forsøk på anlegg med slik vannkilde, er den økte ionestyrken påvirker bindingene på humusmolekylet (jmf. biotisk ligand-modell) slik at aluminium blir frigjort (remobilisert) og går over fra organisk bundet (ikke-labilt) aluminium og partikkelbundet (kolloidalt) aluminium til giftige, labile former. Disse vil umiddelbart være gjellereaktive, og kan skape akutt dødelighet i fiskekarene. Det samme vil kunne skje der humøse elver renner ut i fjorder, og det dannes såkalte «estuarine-blandsoner». Laks i oppdrettsmerder mange kilometer «nedstrøms» slike elveutløp har opplevd massedød av laks og regnbueørret, særlig om elvevannet er kaldt og blir liggende som et innblandende ferskvannslag utover i fjordene.

Slike dødeligheter kan unngås om det humøse ferskvannet først var tilsatt silikatlut, og at oppholdstiden etter blandingen var tilstrekkelig til å forhindre frigjøring av Al ved sjøvannsinnblanding. Hvilke konsentrasjoner av silikatlut og etterfølgende prosentvis sjøvannsinnblanding og oppholdstider, må utprøves på de enkelte smoltanleggene. For vassdrag er det viktig at silikatluten tilsettes så høyt som mulig i vassdraget, slik at en maksimal oppholdstid oppnås før brakkvannssonen. Erfaring fra elveforsøk i Storelva viser en klar forbedring jo lengre oppholdstiden etter tilsetning er.



## 1.11 ERFARINGSBAKGRUNN FOR OPPDRETT AV FISK, VK-UNDERSØKELSEN

Norge har gjennomført en omfattende undersøkelse av vannkvalitet og smoltkvalitet fra flere hundre anlegg, den såkalte «Vannkvalitetsundersøkelsen», VK- 1979-2008. Undersøkelsen omfattet vannanalyser av råvann gjennom ulike sesonger og kritiske perioder i naturen (spesielt høst- og vårflommer), behandlet driftsvann og karvann, og prøver av gjellelev for bestemmelse av metallinnhold. Disse data ble sammenholdt med tilvekst, dødelighet og overlevelse i sjø, med særlig vekt på den mest sårbare perioden, smoltstadiet. En serie av forskningsprosjekter har parallelt og i ettertid fastlagt ytterligere sammenhenger mellom vannkvaliteten i anlegg og bakterielle- og virusykdommer og parasitter som lakselus etter sjøutsett.

Til tross for at man ved mange tilfeller av endringer i tilvekst, adferd eller dødelighet i settefiskanlegg kan påvise patogene agens (bakterier/virus/parasitter), er det svært ofte at den primære årsaken har vært et ugunstig vannmiljø. Vill laksefisk lever stort sett hele livet i næringsfattig (oligotroft) vann som er tilnærmet i gasslikevekt, med rundt 100 % oksygen metning og meget lavt CO<sub>2</sub> nivå. I «upåvirkede» vassdrag kan yngel og smolt velge oppholdsplasser med passelig strømhastighet og rent vann. Tettheten av fisk i naturlige vassdrag er lav. I oppdrettsanlegg er det ikke mulig å tilby fisken et tilsvarende miljø. En må derfor gjøre kompromisser mellom fiskens optimale miljøkrav og kravet til lønnsom drift. Langt på vei henger disse forholdene ikke sammen.

I enkelte tilfeller er dødelighet i oppdrettsanlegg knyttet til én enkelt miljøfaktor, for eksempel surt vann med aluminium eller gassovermetning med høyt oksygentrykk (O<sub>2</sub>) eller høyt karbondioksid nivå (CO<sub>2</sub>) eller nitrogen-overmetning (N<sub>2</sub>). Imidlertid er en sykdom som regel en manifestasjon av en negativ påvirkning som har utviklet seg over lang tid og knyttet til en rekke miljøfaktorer. Kunnskapen om slike kombinerte effekter av flere ugunstige miljøkomponenter er dessverre fortsatt mangelfull, men vi har gjennom de siste tiårene fått en langt bredere tolkningsmulighet ved bl.a. å benytte gen-ekspresjonsdata og nivåer av kjente miljøgifter fra ulike organer i fisken.

Langtidsundersøkelser for påvisning av subletale effekter er beheftet med store feilkilder. Synergisme og additive effekter av de aktuelle stoffene er fortsatt i liten grad utforsket. Stressfaktorer i miljøet og høy tetthet med rask spredning av patogener er en viktig årsak til at oppdrettsfisk generelt er mer utsatt for sykdom enn villfisk. Men på en annen side vil fisk som fra naturens side var svake og ha vært et lett bytte for predatorer, ha større overlevelsesmulighet på et tidlig stadium under oppdrettsbetingelser, og dermed lettere bli synlig som følsomme individer i et anlegg.

Et moderne settefiskanlegg, enten basert på gjennomstrømningsprinsippet og/eller resirkulering (RAS, se kapittel 22) er et avansert «bioteknologisk» senter der tekniske løsninger konsentrerer og akselererer den biologiske produksjonen. Ugunstig oppdrettsmiljø er derfor ofte en følge av feildimensjonering og feil drift av produksjonsanlegget, men kan også være direkte forårsaket av dårlig råvannskvalitet. Det siste gjelder anlegg som ligger i tidligere og nåværende forurningsområder, hvor surt, ionefattig og aluminiumsrikt råvann direkte kan forårsake store skader i anlegget. Likeledes i humøse områder over hele landet, der høy biomasse og høye CO<sub>2</sub>-konsentrasjoner i fiskekarene senker pH og remobiliserer metaller bundet til humus og partikler, eller at en har tilsatt sjøvann uten forutgående silikatlut tilsetning. Kunnskapen om nedbørfeltet må alltid innbefatte gamle og nye forurensningskilder, f.eks. fra gruver, landbruk eller vei- og tunnelutbygninger.

En rekke artikler, bøker og oppslagsverk har gitt retningslinjer om hvilke konsentrasjoner av metaller og gasser man ber holde seg under. Bare de mest aktuelle miljøparametre som erfaringsvis skaper problemer, vil bli tatt med her.

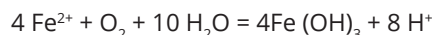
## 1.12 METALLER MED TOKSISK EFFEKT PÅ FISK

### 1.12.1 Jern (Fe)

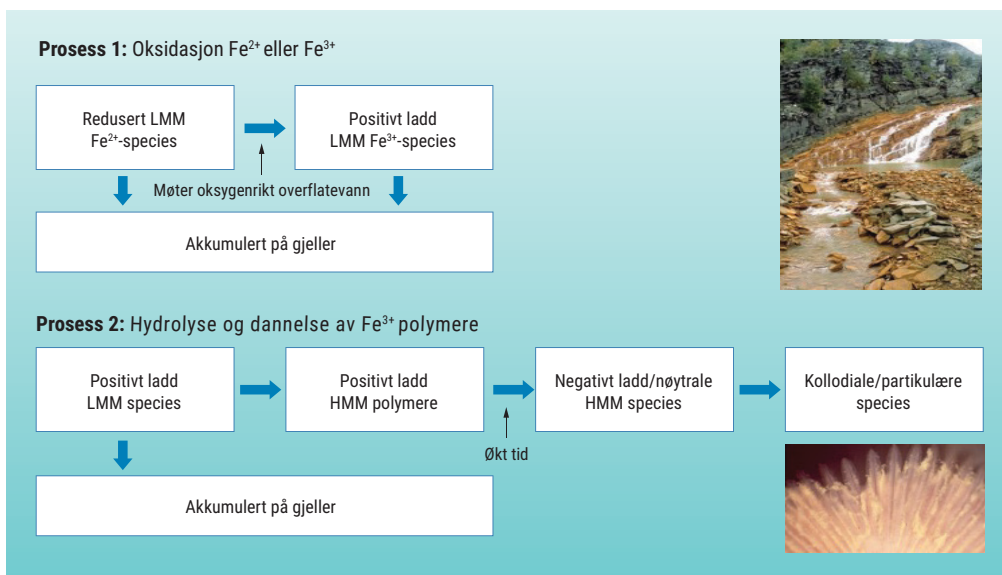
Jern, er ved siden av aluminium, det enkeltmetallet som har forårsaket størst problem i settefisk- og smoltproduksjon i Norge. Dette skyldes at jern er vanlig forekommende i norske vannkilder, særlig i områder med myr og humøse vannkilder, og i avrenninger fra de mange gruveområder der jern er et såkalt «følgemetall» til f.eks. kobber og sink. Også villfisk vil være berørt, spesielt i områder der lite nedbør over lengre tid følges av store nedbørsmengder som presser dypvann ut fra bunnlag i uttørkede myrer. I sistnevnte tilfelle vil også aluminium være et «følgemetall» til jern, slik at man får en additiv eller mulig synergistisk toksikologisk respons nedstrøms kilden.

Samtidig som jern er livsviktig for fisk ved at det foreligger i de røde blodcellene som det respiratoriske oksygen- og CO<sub>2</sub>-bærende hemoglobin, har det en meget sterk negativ virkning på fiskens osmoregulering og respirasjon om jern-ioner bindes til gjellenes slim, irriterer epitelet som svarer med økt slimutskillelse, som igjen fører til redusert gassdiffusjon og gassutveksling.

I humusholdig vann foreligger jern kompleksbundet til humus og gir myrvann og skogstjern deres gulbrune farge. Jernet som gir problem for fiskegjellen er primært ikke-bundet toverdig jern som stammer fra oksygenfattig (anoksisk) myrvann, og som i kontakt med oksygen fra elve/innsjøvann og lufting/oksygenering i settefiskanlegg, øyeblikkelig felles ut som treverdig jernhydroksyd eller oker, Fe(OH)<sub>3</sub>, når pH er høyere enn 3.5-4.1.



Reaksjonsmønsteret under utfellingen av treverdig jern har mye i felles med polymerdannelsen av aluminium i blandsoner. Oksydasjonen og utfellingen skjer raskest og mest fullstendig ved relativt høy pH. Prosessen, som fører til såkalt «økerkvelning», er todelt (**figur 1.14**).



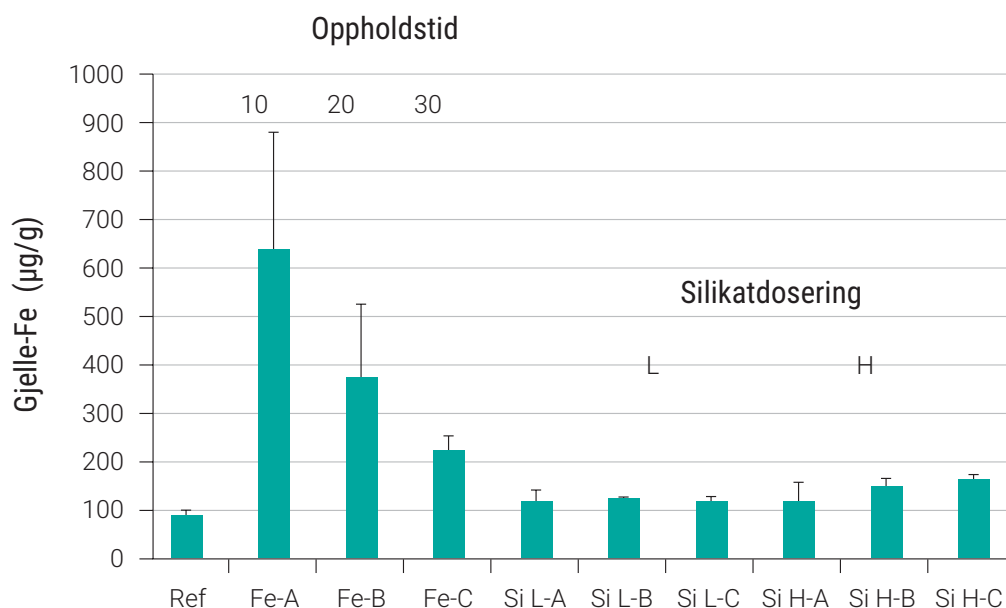
**Figur 1.14.** En illustrasjon av de kjemiske endringer som skjer når anoksisk vann inneholdende Fe<sup>2+</sup> møter oksygen. Kjedereaksjonen der det dannes Fe<sup>3+</sup> som felles ut som oker likner prosessen med Al i blandsoner. LMM = Lavmolekylær masse. HMM = Høymolekylær masse. Etter: Teien 2005

Når klekkerier eller smoltanlegg får inn slikt myrdominert vann eller oksygenfattig og jernholdig bunnvann fra innsjøinntak, kan denne oksidasjonsprosessen skje idet vannet luftes i anlegget. Er vannets oppholdstid kort etter lufting, kan utfellingen skje i fiskekarene. Skadevirkninger av jern kan under ugunstige betingelser skje ned i et område omkring 0.3-0.5 mg Fe/L, men kronisk utfelling i lavere konsentrasjoner vil sannsynligvis også kunne bidra til kronisk gjellebetennelse. Forekommer det brunt utfelling i klekkekar eller oppdrettstanker, er dette et tegn på at anlegget har potensielle jernproblemer. Forekommer dette bare i begrensede perioder, kan man finne kilden til dette ved å studere hvilke deler av et nedbørfelt som har bidratt til mye til råvannskvaliteten i forkant av observasjonene eller dødelighetene. Utlegg av spesialprøvetakere for metallioner (DGT, Difussive Gradient Thin Films) i

sidegrener oppstrøms vanninntaket, kan gi en god oversikt over hvor kilden er. Det er i prinsippet to løsninger på et okerproblem for et settefisk/smoltanlegg, se **figur 1.15**.

1. Bygge et stort fordrøyningsbasseng i etterkant av oksygenering (silo-løsninger, dammer). Kaldt vann trenger lengre reaksjonstid, som betyr et større fordrøyningsvolum.
2. Dosere med silikatlut som beskrevet for aluminium. Reaksjonshastigheten er høy, og tiden etter tilsetning tilsvarende kort.

**Figur 1.15.** I en renne med oksygenmettet vann og laks i bur med oppholdstider fra 0 - 30 minutt, tilsettes  $\text{Fe}^{2+}$  etter bur 1. Umiddelbart skjer en oksydasjon til  $\text{Fe}^{3+}$ , der gjelle-Fe øker dramatisk etter 10 minutt (A), men avtar gradvis etter 20 (B) og 30 minutt (C). Et tilsvarende renneforsøk der silikatlut tilsettes rett etter  $\text{Fe}^{2+}$  tilsetningen, viser ingen økning i gjelle-Fe ved bruk av en lav (L) eller høy (H) silikatlut-dose. Etter: Åtland et al. 2003.



Det foreligger en direkte målemetode for å analysere forholdet mellom total-jern og to-verdig jern. Å foreta hyppige analyser av dette under ulike flomsituasjoner der en på forhånd har lagt ut f.eks. DGT, vil være et vesentlig bidrag til å forutsi giftighet for fisk og kartlegge hvor innsatsen oppstrøms må legges.

Høyt organisk innhold (TOC) vil i prinsippet kunne beskytte fisken mot giftighet av både aluminium og jern, med mindre det foretas vannbehandling i anlegget.

En indirekte metode for å sannsynliggjøre hvor mye av totaljernet som foreligger som to-verdig, er å se på forholdet Total-jern og innholdet av TOC. I Vannkvalitets-(VK)-undersøkelsene i norske settefiskanlegg i perioden 1999-2002, fant en at når forholdet mellom total jernkonsentrasjon (300-500 µgFe/L) og totalt organisk karbon (Fe/TOC) blir større enn 40, dvs. når en har en høy andel uorganisk jern, indikerer dette et potensielt jernproblem. Etterfølgende eksperimenter med pH endringer og oksygenering av to-verdig jern i fiske-renner med laksesmolt og ulik oppholdstid etter behandling, så man at problemer kunne oppstå selv ved lavere konsentrasjoner av totaljern enn før antatt (>200 µgFe/L).

### 1.12.2 Mangan (Mn)

Mangan (Mn) opptrer ofte sammen med jern og aluminium i ulike vannforekomster, og påvirkes av varierende redoks forhold slik som Fe. Konsentrasjon av Mn i sure, humøse og jernrike vannkvaliteter er normalt høyere enn i klare vannkvaliteter med høyere pH. Mangan følger ofte jerninnholdet, og konsentrasjonen kan bli høy i reduserende miljø, men er ellers sjelden høyere enn 1 mg Mn/L, oftest langt lavere. Bakgrunnsverdier i Norge regnes som < 20 µg Mn/L, og verdier over 150 µg Mn/L regnes nå som en "meget dårlig" vannkvalitet. Skadegrensene for fisk er tidligere oppgitt meget forskjellig og har variert mellom verdier fra 1.5 til over 1000 mg/L.

I oksygenfattige vannforekomster som grunnvann/bunnvann kan konsentrasjoner av  $\text{Mn}^{2+}$ -ioner, i likhet med  $\text{Fe}^{2+}$  - ioner, være meget høy. I kontakt med oksygen vil re-

doks-blandsoner oppstå, hvor mobile  $Mn^{2+}$ -ioner oksideres til tungtløselig  $MnO_2$ , slik at konsentrasjonen av enkle Mn-ioner i oksygenrikt vann er relativt lave. Mn har imidlertid lavere reduksjonspotensiale enn Fe og oksidasjon av  $Mn^{2+}$  til  $MnO_2$  er langsommere enn oksidasjon av  $Fe^{2+}$  til  $Fe^{3+}$ . I redoks-blandsoner vil derfor levetiden for reduserte tilstandsformer av Mn ( $Mn^{2+}$  ioner) være lenger enn for  $Fe^{2+}$ -ioner. Redoks-blandsoner vil derfor ha større utstrekning for mangan enn for jern. I humøse vannkvaliteter vil også Mn transporteres bundet til partikler og kolloider, og konsentrasjonen kan være svært høy under flom. I kontakt med sjøvann kan reversibelt bundet Mn, i likhet med Al og Fe, mobiliseres fra kolloidoverflater. Kunnskap om mangans effekter på fisk er meget begrenset, og vi har ingen data fra VK-prosjektet om at mangan var antatt å være årsaken til fiskedød.

### 1.12.3 Sink (Zn)

Sink er et av metallene som er essensielt for organismer og inngår i en rekke enzymer som blant annet er nødvendig for karbohydrat-, protein- og fettstoffsiftet. Samtidig vil en høy konsentrasjon virke toksisk. Svovelsulfidgruver og verksteder med elektrolytisk forsinking, sur nedbør og avrenning fra vei kan gi sinkforurensning av resipienter. Sink kan også løses i vann fra forsinkede rør, bøtter og baljer, desto lettere jo lavere pH er. Sink er også et av tungmetallene som øker i giftighet ved pH heving til  $> 9$ , og kan få en ti-gangers økt giftvirkning for laksefisk (regnbueørret) ved å øke pH fra 5.5 til 9.0. Konsentrasjonene av sink i ikke forurensede områder er oppgitt til  $< 5 \mu gZn/L$ .

Skadegrenser for sink bør i våre kalkfattige vanntyper (ca.  $10 \text{ mg CaCO}_3/L$ ) antagelig settes til  $30\text{--}60 \mu gZn/L$  for laksefisk og  $300 \mu gZn/L$  for mer tolerante fiskearter. Ved økende hardhet ligger skadegrensene høyere, og ved en hardhet på  $50 \text{ mg CaCO}_3/L$  er de anslått til ca.  $200 \mu gZn/L$  for laksefisk og  $700 \mu gZn/L$  for mer tolerante arter. I forsøk med tørrbefruktet ørretegg som ble svellet og eksponert for ulike sinkkonsentrasjoner og ca.  $8 \text{ mg CaCO}_3/L$  fram til startfôring, fant man økt antall døgngader fram til klekking ved  $100 \mu gZn/L$ .

I forbindelse med manet- og lakselus-behandling av laks fra sjøanlegg, er det utviklet ulike metoder som å eksponere laksen for ulike vannkvaliteter i lukkede prosesser i store brønnbåter. Både sjøvannsbasert hydrogen peroksid behandling mot lakselus og ferskvannsbasert behandling mot lus og gjelleamøbe (AGD), har ført til stress og dødelighet i etterkant av behandlingen. I enkelte tilfeller er det funnet at konsentrasjonen av sink har økt betydelig mot slutten av behandlingen, og at et senere betydelig stressnivå og dødelighet er blitt tilskrevet sink. Hvilke grenseverdier som her er overskredet mangler det data om.

### 1.12.4 Kadmium (Cd)

Verksteder med elektrolytisk kadmiering, gruveindustri, sur nedbør og avrenning fra vei kan gi kadmiumforurensning i resipienter. Metallene hører til de mest giftige, og skadegrensene for laksefisk ligger ifølge EIFAC antagelig i området  $0.31 \mu gCd/L$  i kalkfattige vanntyper. Uforurensnet bakgrunnsverdi for norske forhold er angitt som  $< 0.04 \mu gCd/L$ .

Kadmium akkumuleres i lever og nyre, men bare i liten grad i muskulatur hos fisk. Kadmium konkurrerer med Ca-opptak over gjellemembranen, hemmer elektrontransportkjeden i mitokondrier og øker dannelsen av frie radikaler (ROS), reduserer hemoglobindannelse som kan føre til anemi, fører til nekroser i lever og nyre, virker som hormonhermer og hemmer vitellogenese og nedsetter dermed reproduksjonen.

I humøse vannforekomster vil mye av kadmium være bundet til humus. Vi har ingen data fra VK-undersøkelsen som angir giftigheten av kadmium på laksesmolt.

### 1.12.5 Kobber (Cu)

Svovelsulfidgruver og metallvareindustri kan gi kobberforurensning i resipienter. Kobber løses i vann fra kobberrør, særlig ved lav pH, og en del vil lett felles ut igjen som grønt ir. Metallene er sterkt giftige, og EIFAC har angitt skadegrenser for laksefisk i området  $15 \mu gCu/L$  i kalkfattig (bløtt) vann (omkring  $10 \text{ mg CaCO}_3/L$ ), og  $520 \mu gCu/L$  ved en hardhet på ca.  $50 \text{ mg CaCO}_3/L$ . I Norge regnes bakgrunnsverdier å ligge rundt  $< 0.6 \mu gCu/L$ . I likhet med de fleste andre metaller, vil innhold av løst organisk stoff som humus nedsette giftigheten ved at kobberionet bindes til humusmolekylet (ligand-binding).

Kobber hører til de essensielle metallene, og finnes i alle kroppens celler. Kobber er, paradoksalt sett, både med å øke ROS og oksidantnivåer i kroppen, samtidig som den er en viktig bestanddel av avgiftningssystemet for frie radikaler, ved å inngå i SuperOxide Dismutase (SOD). Kobber er også viktig for jern metabolismen og melanin produksjonen, og erstatter jern i respiratoriske pigmenter i krepsdyr.

Giftigheten skyldes at kobber, enten som  $\text{Cu}^{2+}$  eller  $\text{Cu}^+$ , bindes på membrannivå på bl.a. gjellene, og konkurrerer med ioneopptak, spesielt  $\text{NH}_4^+$  på den basolaterale membranen. Cu er mindre giftig på plommesekestadiet da disse bruker fett som energikilde. Giftigheten øker etter at yngelen går over til proteinrikt fôr og  $\text{NH}_4$  produksjon. Sultene fisk som «brenner fett» har en høyere Cu-toleranse. At fisk dør på grunn av antatt ammonium-/ammoniakkforgiftning, kan derfor like godt skyldes kobberforgiftning.

Kobber konkurrerer også med natrium på den apikale Na-kanalen, og påvirker negativt Na-K-ATPase. Den cellulære avgiftningen skjer ved binding til metallothioneiner, der akkumuleringen primært skjer i nyre og lever. Fra leveren blir den skilt ut via galle. At kobber kan foreligge som  $\text{Cu}^+$ , antas å være årsaken til den store giftighet også i sjøvann, der dette benyttes i bunnsmøring (antibegroing) av båter og nøter til fiskeoppdrett.

En rekke dødeligheter av fisk har forekommet i settefiskanlegg og akvarier der kobberrør er brukt i vannsystemet. Også i laksevassdrag med kobbergruver i nedbørfeltet, har avrenning fra deponier etc. hatt stor negativ påvirkning av fiskebestander nedstrøms kildene.

#### 1.12.6 Kobolt (Co)

Giftigheten av kobolt er lite kjent, men metallet hører sannsynligvis med til de mindre giftige. Det er påvist giftvirkninger i området 510 mg/L i bløtt vann. En skadegrense på 1 mg/L er muligens realistisk for norske vanntyper.

#### 1.12.7 Nikkel (Ni)

Nikkel regnes å ha en bakgrunnsverdi på  $< 0.5 \mu\text{g/L}$  i norske vannforekomster. Metallet virker akutt giftig i konsentrasjoner fra ca. 1 mg/L og oppover. Langtidseffekt på bl.a. klekking og yngelutvikling er imidlertid påvist ned mot 0.05 mg/L. EIFAC har foreslått grenseverdier i området 0.01-0.03 mg/L. Vi kjenner ikke til at nikkel har utløst stor dødelighet på fisk i norske vassdrag.

#### 1.12.8 Bly (Pb)

Bly er et meget giftig metall som løses lettest i bløtt og surt vann. Metallet er blant typiske langtransporterte tungmetaller, men høye konsentrasjoner finnes i avrenning fra enkelte gruveområder, og i bunnsedimenter i innsjøer som følge av tidligere bruk av bly i bilbensin, og avrenning fra skytterfelt og militære øvelsesområder der en har brukt blyammunisjon. Andre kilder er batterifabriker, blyholdige pesticider, plastprodukter mm. Bly akkumulerer både i nyre, lever og gjeller bundet til metallothionein, og blir sterkt bundet i benstrukturer. Bly er det eneste metallet der en kan se en direkte negativ effekt på et enzym, (ALA-D Delta-aminolevulinic acid dehydratase), som er viktig for dannelsen av hem i hemoglobinet til fisk. Giftigheten av bly er nå ansett for å være så høy, at det ikke lenger oppgis toleransegrense. Dette skyldes den negative virkningen på nervesystemet og utviklingen av sentralnervesystemet, negativ påvirkning av adferd, vekst og som sannsynlig årsak til kreft.

Bakgrunnsverdier i Norge ligger på  $< 0.5 \mu\text{gPb/L}$ . Flomavrenning fra et myrlendt skytterfelt har vist totalverdier på over 40  $\mu\text{gPb/L}$  som HMM kation, (Høy Molekylær Masse) ved et pH fall fra 5.85 til 5.45, med klar nedgang i ALA-D men ingen dødelighet på ørret i burforsøket. For en rekke fiskearter er grenseverdier for dødelighet oppgitt til 10-100 mgPb/L. Subletale verdier har antydning sannsynligvis skadegrensene for laksefisk i området fra 5-50  $\mu\text{gPb/L}$  i kalkfattige norske vanntyper, men effektgrenser for ulike livsstadier av fisk er lite kjent.

#### 1.12.9 Krom (Cr)

Krom-III-salter, kromater og kromsyre (krom-VI-forbindelser) når resipienter fra virksomheter som kromgarving, forkromming og kromatering. I vann med pH høyere enn 4-5 felles det meste av krom-III-salter ut som kromhydroksid. Krom-VI-forbindelser er meget giftige og kan bl.a. føre til kreft, og er av EIFAC oppgitt til ca. 0.1 mg Cr/L som grenseverdi. Kronisk subletal eksponering til krom ved pH 7.8-6.5, ga osmoregulatoriske og respiratoriske problem for Chinook salmon, likeledes DNA skader og lesjoner i vev. Eksponering av regnbueørret til 2 mg Cr/L ga redusert klekking av egg og vekstreduksjon. Noen undersøkelser kan tyde på at man også kan få virkninger ved lavere konsentrasjoner enn dette. I kalkfattige norske vanntyper ligger skadegrensene muligens et sted mellom 0.01 og 0.1 mg Cr/L, mens bakgrunnsverdier regnes å ligge på  $< 0.2 \mu\text{g Cr/L}$ . EIFAC har foreslått grenseverdier i området på 0.025-0.1 mg Cr/L. Vi kjenner ingen episoder med dødelighet fra VK-undersøkelsen som følge av krom.

### 1.12.10 Samvirke

Metaller som kobber, sink, kadmium, bly, krom, nikkel osv. kan virke annerledes når de foreligger alene enn når de er sammen i vann. I enkelte tilfeller kan virkningen forsterkes (synergisme) eller at giftstoffene virker additivt, dvs. at giftvirkningene summeres, eller de kan svekke hverandre (antagonisme). Hvordan virkningene blir, er avhengig av konsentrasjonsforhold, på hvilken form (spesies) metallene foreligger (organisk/uorganisk), generell vannkvalitet (særlig Ca konsentrasjonen) osv.

Ved konsentrasjoner som virker akutt giftig (letalt), har man funnet at f.eks. kobber og sink som regel virker additivt for laksefisk i høyere konsentrasjoner.

## 1.13. ORGANISKE MILJØGIFTER OG PESTICIDER

Den største gruppen av organiske miljøgifter som virker på en rekke fysiologiske prosesser på liv i vann, tilhører gruppen pesticider. En "pesticide" er i de fleste tilfeller en menneskeskapt organisk forbindelse som skal beskytte en "avling" av planter eller dyr mot en skadelig organisme (insekt, plantepatogen, ugress, snegler, mollusker, nematoder, eller høyere organismer som fisk, fugl eller pattedyr). Bruk av slike kjemikalier på land vil som regel ikke bare rettes mot det som skal beskyttes, men vil kunne bli spredd til omkringliggende områder, og som oftest ende i en vannkilde. De fysiologiske og toksikologiske virkninger på enkeltfisk eller populasjoner av fisk, vil avhenge av art og livsstadiet. Virkningen kan variere fra sub-letal, letal, eller «ikke nevneverdig» effekt. Sistnevnte effekt kan imidlertid være særdeles økologisk relevant, dersom stoffene har langtidseffekt som påvirker f.eks. smoltifiseringen og sjøvannsoverlevning. Stoffene kan tas opp direkte over gjellene, eller gjennom føden, og mange organiske pesticider har biomagnifiserende egenskaper, (oppkonsentreres oppover i næringsnettet).

Vår verden består av til sammen 118 grunnstoffer. Den kjemiske industri har bidratt i betydelig grad med fremstilling av nye kombinasjoner, slik at det pr. mai 2023 finnes over 204 millioner unike organiske og uorganiske forbindelser. Det finnes registre for hvilke pesticide-aktive ingredienser som finnes, og pr. 2022 er tallet 15.300. Det betyr at det er umulig innenfor normale økonomiske rammer å få analysert hvilke kjemiske forbindelser som finnes i en resipient, og eventuelt hvilke additive eller synergistiske effekter disse måtte ha på ulike fiskearter og deres livsstadier. I PubMed den 29. mai 2023, er det registrert 9,587 artikler om «pesticide and fish».

Vi har i hovedsak fire typer av pesticider:

- *orgnofosfat pesticider (OP) – påvirker nervesystemet ved å blokkere neurotransmitteren acetylcholin. Hovedsakelig brukt mot insekter.*
- *karbamat pesticider (CP), påvirker et enzym som regulerer acetylkolin.*
- *Organochlorine (OC) pesticider, er insektisider der flere nå er forbudt å bruke i store deler av verden, bl.a. DDT (diklorodifenyltrikloretanolamin), Chlordane og dioksin. Alle er såkalte persistente, eller lite nedbrytbare, og brukes primært mot insekter og planter. De virker både på nervesystemet og som hormonhermere.*
- *pyrethroid pesticider (PP), en syntetisk versjon av nevrotoksinet pyretrin, som finnes i chrysanthemum.*

Mange av de organiske pesticidene vil nedbrytes over tid, og i noen tilfeller vil nedbrytningsproduktene være like giftig eller giftigere enn morsubstansen. Eksempler er betegnelsen «sum DDT, som innbefatter DDT, DDD og DDE. Likeledes «Dioksiner og dioksinliknende PCB forbindelser» som er et samlebegrep for 29 ulike kjemiske forbindelser som har felles virkning på organismer. Disse forbindelsene gjenfinnes fortsatt, tross mange år med totalforbud, i stedeigne organismer over hele verden, inkludert i de høyeste fjellområder, Arktis og Antarktis.

Tilførsler av pesticider til vann og vassdrag er sjeldent kronisk, men faller sammen med flommer med avrenning fra dyrket mark, eller med store tilførsler fra kontaminert grunnvann. For anadrome laksefisk, vil flommer i utvandringsperioden til havet på våren være kritisk. Sammen med andre uorganiske miljøgifter, f.eks. aluminium, vil pesticider bidra til det vi kaller «multiple stressor effekter», der f.eks. ionereguleringen gjennom Na<sup>+</sup>K<sup>+</sup>ATPase vil kunne hemmes. En serie med negative effekter av pesticider på fisk er rapportert,

som fører til redusert immunitet, vekstreduksjon, redusert fluktprespons mot predatorer, nedsatt fødesøk, svekket smoltifisering, redusert pregning («imprinting») på hjem-elv, endret tidspunkt for utvandring, redusert sjøoverlevelse, hemmet gyteaktivitet og dermed reproduksjon. Rene fysiologiske effekter er hemmet ioneregulering, spesielt med redusert NaK-ATPase aktivitet, økt kortisol nivå, glykogen mobilisering, redusert luktrespons med betydning for næringsøk og sosial struktur, redusert antioksidant-beskyttelse og økt lipidperoksydering (harskning av cellemembraner). Det finnes ingen oversikt over hva kombinasjonsvirkningen («multiple stressors») av de ulike pesticide-aktive ingrediensene er, og hvordan disse samvirker med andre kjemiske stressorer i miljøet. Dette vanskeliggjør å sette spesifikke grenser for enkeltforbindelser. Likeledes vil det være umulig langs et vassdrag i vår- eller høstflom, å forutsi hvilke pesticider som tilføres langs vassdraget fra de mange sidevassdrag med dyrket mark. Dessuten er det få studier som har vektlagt betydningen av den generelle vannkvaliteten, som pH, ionestyrke, kalsiumnivå og ligander som humus etc. Her vil steds spesifikke forsøk med fisk være viktig, enten ved å fange og analysere på stedegne bestander under en flomepisode (før, under og etter), eller analyse av fisk satt ut i bur kombinert med *in situ* prøvetaking av vannkvaliteten. Her vil analyse av nyre, lever og muskel være sentrale i å danne seg et bilde av forekomsten av organiske og uorganiske pesticider på et gitt sted i vassdraget.

## 1.14 NYE POTENSIELLE MILJØGIFTER SOM KAN RAMME LAKSEVASSDRAG

I nyere tid har det blitt fokus på nok en miljøgift som har forbindelse med biltrafikk. Fra før har særlig sink, kobber fra selve bilen, kobber og salt fra is- og støvstrøing og tjærestoff (PAH, Polysykliske aromatiske hydrokarboner) fra eksosen hatt størst fokus. Nå har en antioksidant som er et tilsetningsstoff i bildekk for å hindre UV-nedbrytning av dekkene, 6PPD-kinon (N-(1,3-dimetylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine) ført til stor dødelighet av coho-laks i USA og Canada.

## 1.15. LITTERATUR

### 1.15.1 Anbefalt litteratur

Bjerknes V. (red.). 2007. Vannkvalitet og smoltproduksjon, 228 sider. Juul forlag, ISBN 978-82-8090-018-0.

Rosseland BO, Rognerud S, Collen P, Grimalt J, Vives I, Massabuau J-C, Hofer R, Lackner R, Fjellheim A, Harriman R and Pina B. 2007. Brown trout in Lochngar. Population and contamination by metals and organic micropollutants. In: Rose, N. (Ed.): Lochngar: The Natural History of a Mountain Lake. Dev Paleoenvironm Res (DPER), 12, 247. ISBN 1-4020-3900-X.

Rosseland BO and Kroglund F. 2010. Lessons from acidification and pesticides. Ch 15, 387. In: Atlantic salmon Ecology, Aas Ø, Einum S, Klemetsen A and Skurdal J (Eds.). Wiley-Blackwell, ISBN: 978-1-4051-9769-4.

### 1.15.2 Referanser i figurer/tabeller

Kroglund F, Rosseland BO, Teien H-C, Salbu B, Kristensen T and Finstad B. 2007. Water quality limits for Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) exposed to short term reductions in pH and increased aluminum simulating episodes. Hydrol Earth Syst Sci Discuss, 4, 3317. <https://doi.org/10.5194/hess-12-491-2008>

Kroglund F, Teien H-C, Rosseland BO, Lucassen E, Salbu B og Åtland Å. 1998. Endring i aluminiumsgiftighet i en humus-fattig elv ved bruk av kjemiske tiltak. Forsøk med laksesmolt i Suldalslågen. NIVA Rapport L.nr. 3970-98. ISBN 82-577-3564-7.

Niyogi, S and Wood, C.M. 2004. Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. Environm Sci Technol, 38, 6177. <https://doi.org/10.1021/es0496524>

Rosseland BO, Massabuau J-C, Grimalt J, Rognerud S, Hofer R, Lackner R, Vives I, Ventura M, Stuchlik E, Harriman R, Collen P, Raddum GG, Fjellheim A, and Trichkova T. 2003. Fish Ecotoxicology, pp 41-51. In; EMERGE. Final Report, Feb 2000–Jan 2003. Contract EVK1-CT-1999-00032.

Skalsbakken ML. 2009. Aluminium (Al) in freshwater and estuarine water: and use of sodium silicate as countermeasure for detoxification of Al in water from River Storelva. Masteroppgave, NMBU

Teien H-C 2005. Transformation of aluminium species in unstable aquatic mixing zones: mobility and bioavailability towards fish. Dr. Philos. Thesis, NMBU. ISBN: 8257506656

Åtland Å, Kroglund F og Røyset O. 2003. Avgiftning av jern ved dosering av flytende silikat - en pilotstudie. NIVA Rapport 4694. 15 s., ISBN 82-577-4362-3.

## ILLUSTRASJONER OG FIGURER

Knut Gangåssæter, Doghouse har laget illustrasjonene i dette kapittelet.

Espen Lydersen Universitetet i Sørøst-Norge har bidratt med figur 1.10.

Bjørn Olav Rosseland har bidratt med bilder til 1.14. Bidragsyterne beholder sine eventuelle copyrightrettigheter uten forkortelse.