

Miljøringen, 3. juni 2015

Kvikksølv (Hg) i marine miljøer

**Jens Laugesen DNV GL, Tor Fredrik Holth,
FM i Vestfold (tidl. UiO), Professor Ulf
Skyllberg, Umeå Universitet, Professor
Danny Reible, Texas Tech University og
Thomas Møskeland, DNV GL**



Hva er kvikksølv?

- Kvikksølv er et kjemisk grunnstoff med symbol Hg som har en densitet som er 13,5 ganger høyere enn vann.
- Kvikksølv er det eneste metallet som er flytende ved standard trykk og temperatur; det har et frysepunkt på 38,8 °C og et kokepunkt på 356,7 °C.
- Kvikksølv kan i sjeldne tilfeller forekomme i ren form naturlig, men finnes hovedsakelig i mineralet sinober (HgS). Andelen av kvikksølv i jordskorpen er omtrent 0,08 ppm.
- Kvikksølv kan gi nyreskader og motoriske og mentale forstyrrelser som følge av skader på sentralnervesystemet, samt gi fosterskader og føre til kontaktallergi.
- I Norge ble det fra 1. januar 2008 innført et generelt forbud mot bruk og import av kvikksølv, med noen få unntak. Bruk av amalgam som tannfyllingsmateriale ble totalforbudt fra 1. januar 2010.



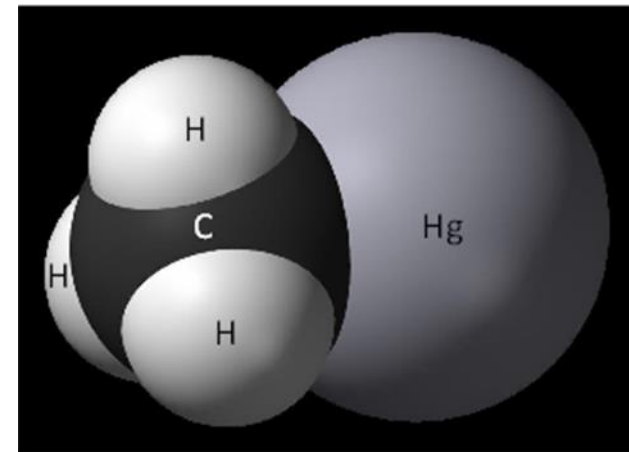
Foto: Sigurd Øxnevad, NIVA



Sinober

Hva er metylkvikksølv?

- Metylkvikksølv er et organometallisk kation og er karakterisert som en bioakkumulerende miljøgift. Det består av en metylgruppe (CH_3^-) bundet til en kvikksølvion; kjemiske formel er $[\text{CH}_3\text{Hg}^+]$.
- Metylkvikksølv (MeHg) dannes ved at karbon i en metylgruppe bindes til kvikksølv, dette skjer hovedsakelig ved mikrobielle prosesser og kan foregå både i vann og sedimenter og under aerobe og anaerobe forhold.



Hvorfor er metylkvikksølv skadelig?

- Metylkvikksølv tas lettere opp i organismer enn uorganisk kvikksølv og bioakkumuleres i større grad.
- Metylkvikksølv kan tas opp i fisk og sjømat og det er denne opptaksveien som i de fleste tilfeller utgjør den største faren for mennesker.
- Fisken kan ikke selv danne metylkvikksølv. Fisken kan ta opp både kvikksølv og metylkvikksølv, og den lagrer det lipofile («fettelskende») metylkvikksølvet i sin fettvev mens den i stor grad skiller ut kvikksølvet som ikke er lipofilt.
 - Derfor er det ikke uvanlig at en ved analyser finner at mengden metylkvikksølv er 95-100 % av den totale mengden kvikksølv i fisken.



Hvorfor er metylkvikksølv skadelig? Eksempel: Minamata

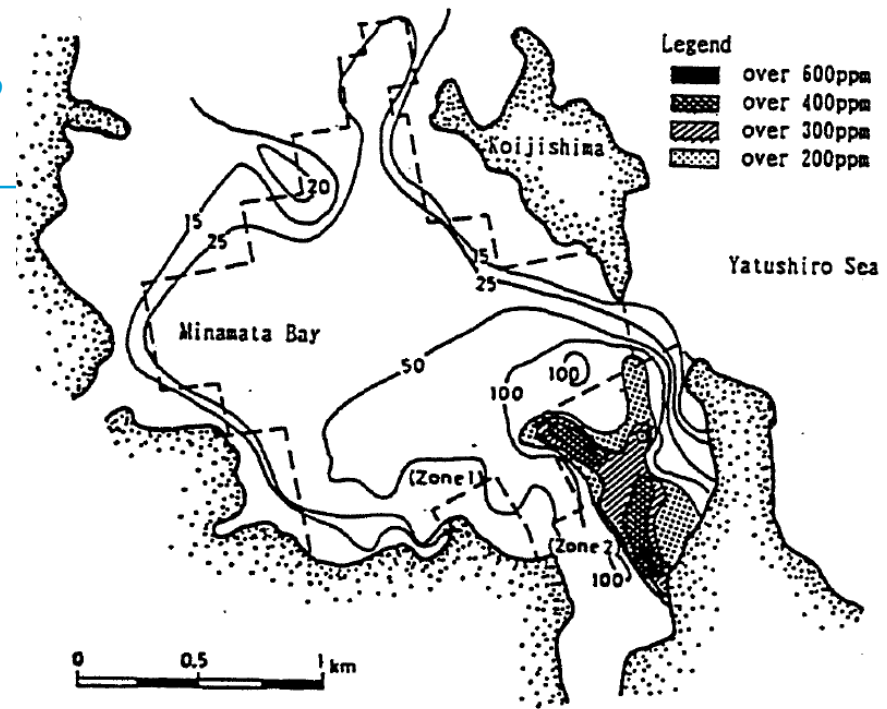
<https://www.youtube.com/watch?v=ihFkyPv1jtU>

- Minamatasyken er en nevrologisk syndrom forårsaket av alvorlig kvikksølvforgiftning. Symptomer hos mennesker inkluderer kraftige rystelser, nummenhet i hender og føtter, generell muskelsvakhet, innsnevring av synsfeltet, og skader på hørsel og tale. I ekstreme tilfeller, sinnssyke, lammelser, koma og død innen noen uker etter symptomer har vist seg.
- Minamatasyken ble først oppdaget i byen Minamata i den sørlige delen av Japan, i 1956. Den ble forårsaket av utslipp av metylkvikksølv i industrielt avløpsvann fra Chisso Corporations kjemiske fabrikk, som foregikk fra 1932 til 1968. Det svært giftige metylkvikksølvet ble bioakkumulert via skalldyr og fisk i Minamata Bay som ble spist av den lokale befolkningen, og førte til (metyl-)kvikksølvforgiftning.



Hvorfor er metylkvikksølv skadelig? Eksempel: Minamata

- Per mars 2001 hadde 2 265 personer blitt offisielt anerkjent å ha Minamatasyken (1 784 av dem hadde dødd) og over 10 000 hadde mottatt økonomisk kompensasjon fra Chisso.
- I 2004 hadde Chisso Corporation betalt \$ 86 millioner i kompensasjon, og samme år ble de beordret til å rydde opp i sin forurensning. Den 29. mars 2010 ble det inngått forlik for de ofrene som ennå ikke hadde fått erstatning.



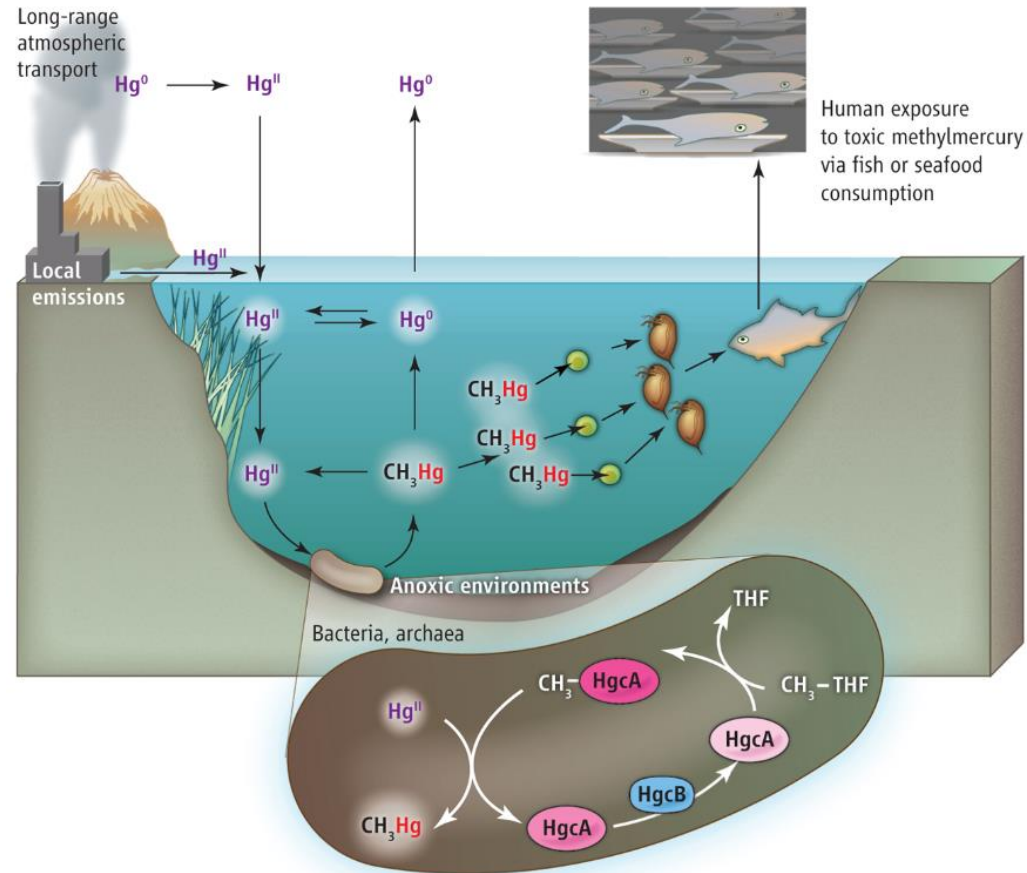
Children with Congenital Minamata Disease due to intrauterine methylmercury poisoning (Harada 1986).

Metylering

- **Metylering er omdanningen fra metallisk kvikksølv til metylkvikksølv (Hg → MeHg)**
- I sedimenter kan kvikksølv i varierende grad omdannes til metylkvikksølv.
 - Omdannelsen er størst ved anaerobe (oksygenfrie) forhold øverst i grensesjiktet mellom sedimenter og vann.
- Metyleringen kan utføres av en rekke bakterier under anaerobe forhold.
 - Under marine forhold er det fremst sulfatreduserende bakterier som står for denne omdanningen.
 - Som næring for omdanningen bruker de sulfatreduserende bakteriene naturlig organisk materiale (planktonrester etc.).

Metylering

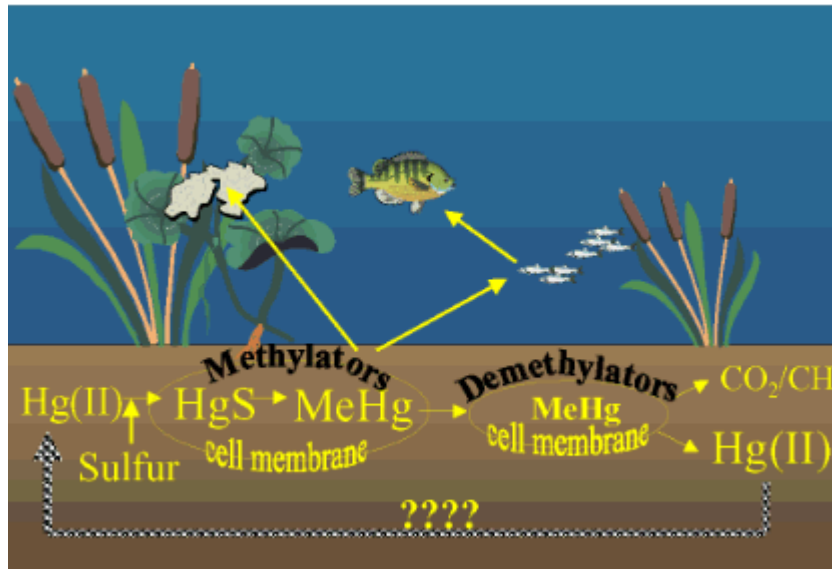
- Nylig avdekket forskere to gener (*hgca* og *hgcb*) som er sentrale i metyleringen (Parks et al, 2013). Dette betyr at man nå har mulighet til å analysere en sedimentprøve for å kontrollere om denne inneholder metylerende bakterier.
- En annen viktig faktor for metyleringen er temperaturen, en høyere temperatur øker metyleringen.
- Innholdet av kvikksølv i porevannet i sedimenter er viktig for metyleringen. Metyleringen øker ved høyere innhold av kvikksølv i porevannet.



$\text{CH}_3\text{-THF}$ = methyltetrahydrofolate

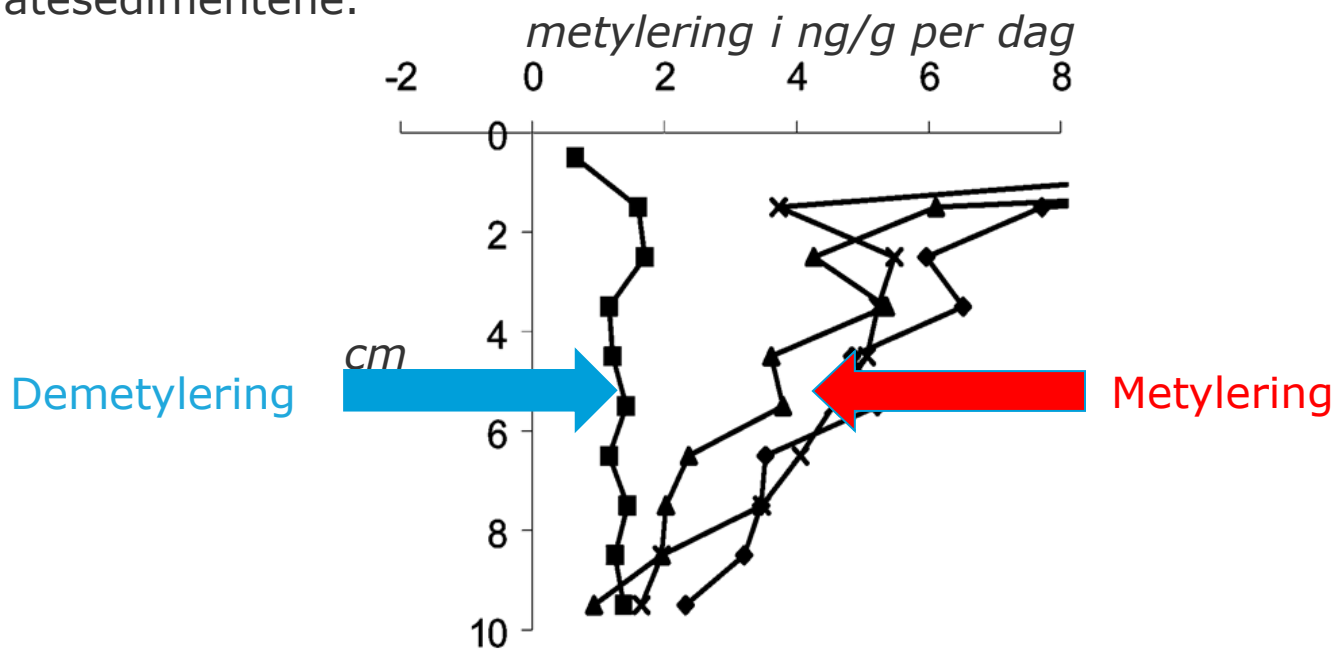
Demetylering

- **Demetylering** er det omvendte til metylering, det vil si en dekomponering fra metylkvikksølv til kvikksølv. ($\text{MeHg} \rightarrow \text{Hg}$)
- Demetylering kan skje på i prinsipp to forskjellige måter i sedimenter.
 - Oksidativ metylering hvor metylkvikksølvet oksideres til karbondioksid og kvikksølv. Dette kan skje både i marine estuarier og i ferskvannsmiljøer.
 - Reduktiv demetylering hvor bindingen mellom kvikksølvet og metyldelen ved hjelp av enzymer spaltes til sluttproduktene metangass og kvikksølv.



Hvor i sedimentet er metylering og demetylering størst?

- Det er utført studier på hvor i sedimentet som metylering og demetylering er størst i de øverste 10 cm av sedimentene.
 - Studien viser at metyleringen er størst helt ved sedimentoverflaten og synker siden med dybden i overflatesedimentene.
 - Demetyleringen er derimot forholdsvis konstant og upåvirket av dybden i overflatesedimentene.



(fra Lambertsson og Nilsson, 2006).

Kjemiske tilstandsformer for kvikksølv og metylkvikksølv

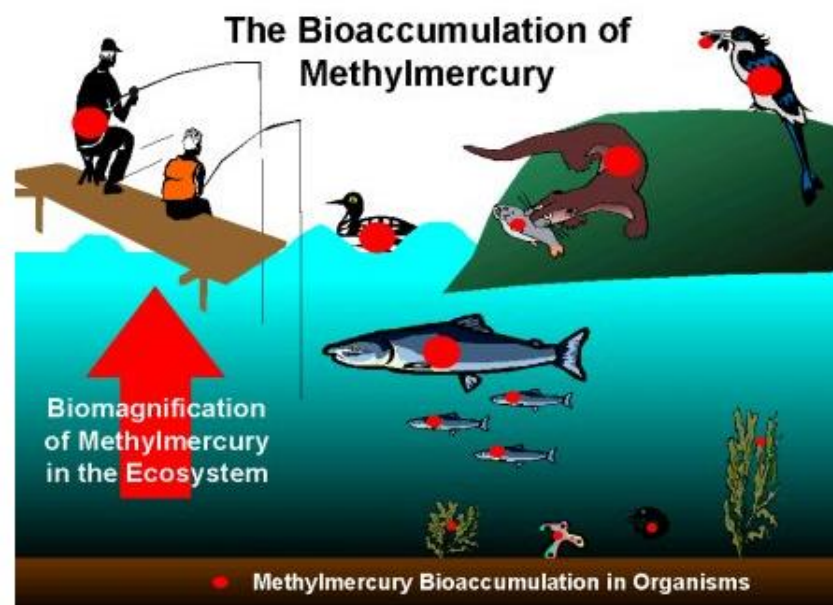
- Konsentrasjonen av svovelforbindelser er som regel er vesentlig høyere enn nivåene av kvikksølv og metylkvikksølv selv i sterkt forurensede sedimenter
 - Derfor vil de dominerende formene av både kvikksølv og metylkvikksølv være komplekser med organiske og uorganiske svovelforbindelser
 - Dette gjelder både i porevannet og i den faste fasen av sedimentet. I anoksisk miljø i sedimenter dannes en fast fase med kvikksølv-sulfid.
- Tilstandsformen av kvikksølv og metylkvikksølv bestemmes av en rekke faktorer, hvor pH, redokspotensial og konsentrasjonen av forskjellige typer av sulfider er helt avgjørende. Det er en konkurranse mellom de organiske og uorganiske svovelforbindelser om både kvikksølv og metylkvikksølv.

Kjemiske tilstandsformer og løselighet for kvikksølv og metylkvikksølv

- Metylkvikksølv er svakere bundet til partikkeloverflater fordi metylkvikksølv ikke danner noen fast fase. Derfor er også K_d -verdien (vann/sediment fordelingskoeffisient) normalt 1-3 størrelsesordener mindre for metylkvikksølv sammenlignet med kvikksølv.
- Sedimenter kan også være forurenset med rent kvikksølv (væskeform). Dette er spesielt vanlig i nærheten av klor-alkali industrier hvor kvikksølvet tidligere ble sluppet ut med prosessvannet. I organisk rike sedimenter hvor anoksisk miljø opprettholdes kan kvikksølvet (væskeform) gjenfinnes i sedimentene flere tiår etter utslippet fant sted.
- Løseligheten av rent kvikksølv (væskeform) er betydelig ($60 \mu\text{g/L}$ ved $25 \text{ }^\circ\text{C}$). I det marine miljø oksideres kvikksølvet (væskeform) normalt raskt under påvirkning av kloridioner.

Opptak av metylkvikksølv i organismer

- Den mest kjente og viktigste eksponeringsveien for mennesker av metylkvikksølv er konsum av fisk.
 - Den formen av kvikksølv som tas opp og akkumuleres i fisk er i stort sett metylkvikksølv.
 - Ved vurdering av risiko for mennesker og miljø i forbindelse med forurensede sedimenter er det innhenting av kunnskap om omdanningen fra kvikksølv til metylkvikksølv som vil være avgjørende.
 - Generelt øker oppkonsentreringen av kvikksølv og metylkvikksølv når en kommer lenger opp i næringskjeden.

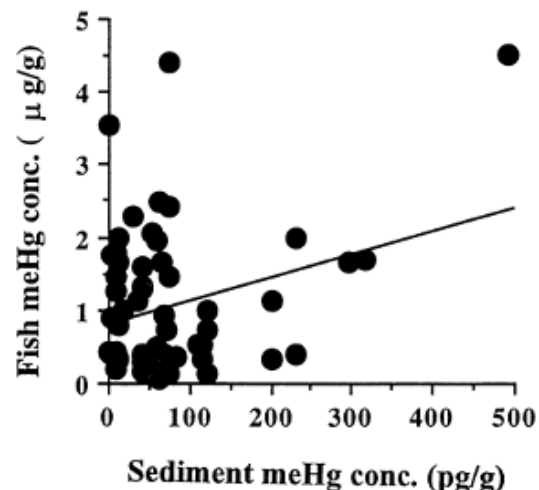


Opptak av metylkvikksølv i organismer

- I Norge er det gjort få detaljerte studier/vurderinger av metylkvikksølv i organismer.
 - Det er gjort noen vurderinger av Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM), for eksempel i Sørfjorden i 2005 hvor det ble vurdert at inntak av et ukentlig måltid fisk ville medføre at tolerabelt inntak fastsatt for metylkvikksølv overskrides.
 - Mer nylig er det også gjort analyser av metylkvikksølv i torskefilet i Fedafjorden som var inntil 8 ganger over EUs EQS for god miljøkvalitetsstandard.
- Metylkvikksølv er mest biotilgjengelig når det tilføres via avrenning fra land
 - Det oppkonsentreres 5-250 ganger mere enn metylkvikksølv som allerede er til stede i sediment eller som er nydannet i sedimentene.
 - Den biologiske oppkonsentreringen øker ytterligere dersom det tilføres økt mengde av naturlig organisk materiale fra land.

Opptak av metylkvikksølv i organismer

- Det finnes en rekke faktorer som påvirker produksjon, akkumulering og frigjøring av metylkvikksølv i sedimenter og opptak og akkumulering i fisk.
 - De kompliserte forholdene for disse prosessene tyder på at det er usannsynlig at det er en enkel sammenheng mellom kvikksølv i fisk (hovedsakelig metylkvikksølv) og metylkvikksølv i sedimenter.
- Studier hvor konsentrasjonen av metylkvikksølv i fisk er sammenlignet med konsentrasjonen av metylkvikksølv i sedimenter, viser at konsentrasjonen i fisk var 1 000 – 10 000 ganger større enn i sedimentene.
 - Det er ikke uvanlig at så mye som 95 % av kvikksølvet i fiskevevet består av metylkvikksølv.



Forholdet mellom metylkvikksølv i fisk og metylkvikksølv i sediment i elvemunninger i Sør-Florida

Metylkvikksølv i kystnære marine sedimenter

- Analyser viser at i kystnære marine sedimenter er andelen metylikvikksølv mellom 0,1 % og 1,5 % av den totale mengden kvikksølv. På dypere vann synker andelen metylikvikksølv til nivåer lavere enn 0,1 % av den totale mengden kvikksølv.
- Studier av kystnære marine sedimenter med relativt høye nivåer av naturlig organisk materiale (ca. 0,5 til 5 %) viser at mengden av naturlig organisk materiale direkte og indirekte kontrollerer dannelsen av metylikvikksølv.
 - Med økt organisk innhold øker vanligvis både mengden kvikksølv og metylikvikksølv i sedimentene.
 - Andelen metylikvikksølv av den totale mengden kvikksølv minsker imidlertid.
 - Grunnen til dette er at de organisk rike sedimentene er anoksiske og at sulfid dannes under reduksjonsprosessen. Med økt sulfidinnhold bindes kvikksølvet til sterke sulfidkomplekser og blir mindre tilgjengelig for opptak av metylerende organismer.

Metyleringspotensialet i mindre produktive miljøer med mindre mengde naturlig organisk materiale (norske kystområder)

- Det er betydelig vanskeligere å vurdere metyleringspotensialet i mindre produktive miljøer med mindre mengde naturlig organisk materiale hvor sedimentene har mindre utviklet oksygenmangel.
 - Dette kan mange ganger være tilfellet i norske kystområder, hvor sedimentene ofte er sandige og inneholder en mindre mengde organisk materiale.
 - I slike miljøer er det det organiske materialet som sannsynligvis er begrensende for dannelsen av metylkvikksølv.



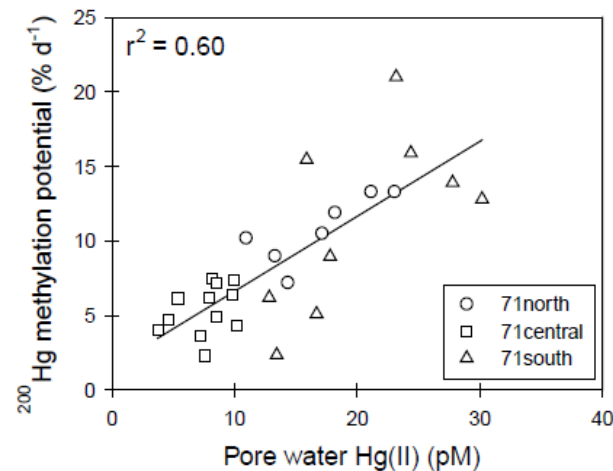
Garstad ved Vikna på Namdalskysten, <http://bydelismagasinet.no>

Påvirkning av saltgradient og kvalitet av organisk materiale for dannelsen av metylkvikksølv i marine sedimenter

- Studier som ser på saltgradienten fra ferskvann og ut til rene marine miljøer viste at andelen metylkvikksølv og hastigheten på metyleringen økte med økende saltholdighet.
 - Det ble forklart med at det er mindre produksjon av sulfid i rene marine miljøer med høyere saltholdighet (sulfid kan binde kvikksølvet i sterke komplekser)
 - I tillegg ble det argumentert at kvaliteten av det organiske materialet var av bedre kvalitet (mer alger og plankton) lenger ut fra kysten og derfor bedre egnet for metylering.

De viktigste faktorene som styrer dannelsen av metylkvikksølv i marine sedimenter

- Sammen med tilgjengeligheten av organisk materiale av god kvalitet så er det mengden av kvikksølv i porevannet som har vist seg å best kunne forklare forskjellene i metylkvikksølvdannelse i ulike typer sedimenter.
- Høyere temperatur (sommerhalvåret) øker metyleringen.
- Det finnes få eller ingen studier av dannelsen av metylkvikksølv i miljøer med grovkornete, grusete eller sandige sedimenter med lavt innhold av organisk materiale.
 - Generelt kan en si at i denne typen av sedimenter med liten mengde naturlig organisk materiale, så vil en økning av organisk materiale føre til at metyleringen øker.
 - I andre typer sedimenter med mer naturlig organisk materiale kan denne mengden bli så stor at bakteriene ikke lenger er begrenset av dette og da kan isteden en økt mengde naturlig organisk materiale hemme metyleringen.



Forholdet mellom porevannsinholdet av Hg(II) og metylerings-hastighet fra sediment-prøver på kontinental-sokkelen utenfor New England, USA

Veiledende grenseverdier for kvikksølv i marine sedimenter og metylkvikksølv i fisk

- I Norge inngår kvikksølv i Miljødirektoratets veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystvann. Dette er klassifiseringen for sedimenter:

<0,15 mg/kg	0,15 – 0,63 mg/kg	0,63 – 0,86 mg/kg	0,86 – 1,6 mg/kg	>1,6 mg/kg
---------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	--------------------------

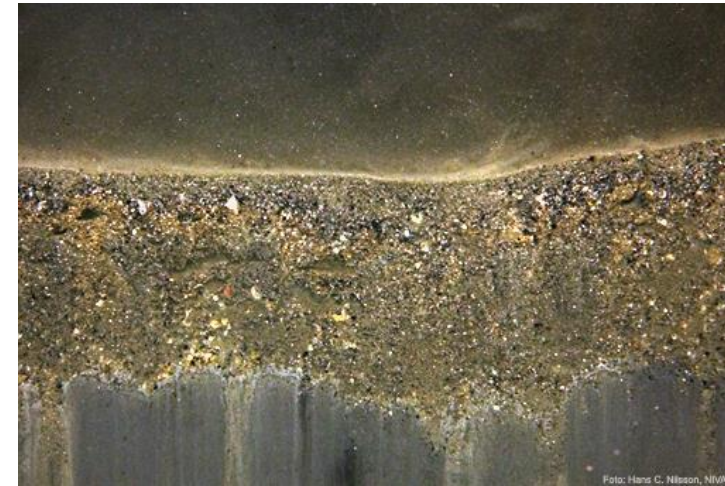
- Norge har i likhet med øvrige land i verden ikke grenseverdier for metylkvikksølv i sediment. At det ikke er etablert grenseverdier begrunnes i mange land med at det ikke finnes tilstrekkelig datagrunnlag for å kunne gjøre dette.
- Det finnes imidlertid grenseverdier for metylkvikksølv i fisk og for inntak av metylkvikksølv.
 - ❑ EU (Vannrammedirektivet) har satt en grenseverdi på 20 µg metylkvikksølv/kg i biota (fisk).
 - ❑ Folkehelseinstituttet har satt et maksimalt ukentlig inntak for metylkvikksølv på 1,3 µg per kilo kroppsvekt.

Høye og lave konsentrasjoner av kvikksølv og metylkvikksølv i marine sedimenter og betydning for biota

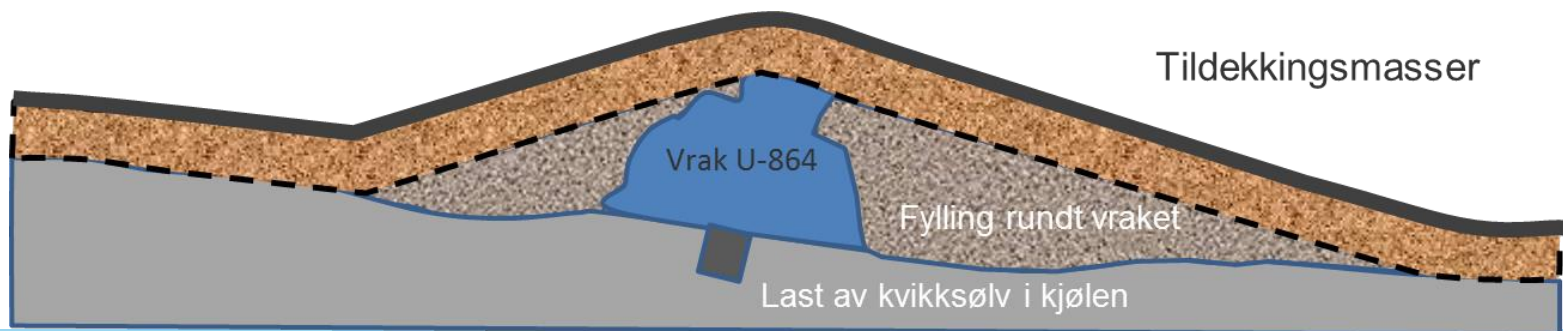
- Bakgrunnsnivåer av kvikksølv i sediment er gjerne lavere enn 150 ng/g (0,15 mg/kg)
- Bakgrunnsnivåer av metylkvikksølv i sediment er gjerne lavere enn 1 ng/g tørrvekt.
- Den høyeste konsentrasjonen av metylkvikksølv i sediment som er funnet ved en litteraturgjennomgang er på 460 ng/g etter et uhellsutslipp i Sørfjorden.
- Effekter av metylkvikksølv på vekst og overlevelse av fisk har blitt observert ved høye konsentrasjoner av metylkvikksølv (6 – 20 mg/kg våtvekt) fra f.eks. Minamata Bay, Japan.

Tiltak for å stoppe/reducere dannelse av metylkvikksølv i sedimenter

- Når metylkvikksølvforurenset sediment tildekkes vil muligheten for metylering reduseres/forsvinne. Tilførsel av mer organisk materiale som er en forutsetning for videre metylering stoppes av tildekkingen.




Kilde: www.ngi.no



Vil du lese mer om metylkvikksølv i sedimenter?

www.miljodirektoratet.no/no/Publikasjoner/2015/Mars-2015/Kunnskapsinnhenting--metylkvikksolv-i-sedimenter/



English Sámegeiella

Om Miljødirektoratet | Presse | Ledige stillingar | Kontakt oss

TEMA

TJENESTER OG VERKTØY

AKTUELT

PUBLIKASJONER

REGELVERK

HØRINGER

Du er her: [Miljødirektoratet - Forside](#) / [Publikasjoner](#) / [2015](#) / [Mars 2015](#) / [Kunnskapsinnhenting – metylkvikksølv i sedimenter](#)

MILJØDIREKTORATET - FORSIDE

Publikasjoner

2015

Mai 2015

April 2015

Mars 2015

Februar

Januar

Kunnskapsinnhenting – metylkvikksølv i sedimenter

I det nasjonale arbeidet med å rydde opp i forurenset sjøbunn i prioriterte kyst- og fjordområder er det vanlig at forekomsten av kvikksølv undersøkes, sammen med en rekke andre utvalgte stoffer. Det er imidlertid ikke vanlig at metylkvikksølv måles. Og når det måles kan det være vanskelig å si hva resultatene betyr da det i dag ikke finnes egne grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter, slik det finnes for kvikksølv.

På oppdrag fra Miljødirektoratet har DNV GL gjennomført en litteraturstudie for å svare på hvordan metylkvikksølv oppfører seg i sedimentene, hva metylkvikksølv i sedimentene betyr for risikoen for negative effekter på mennesker og dyr, og hvordan stoffet på best mulig måte kan ivaretas i forvaltningen.

Type: Oppdragsrapport
Nummer: M-266
Språk: NB

Publisert: 06.03.2015 00:00:00
Opphav: DNV GL
Omfang: 84 sider



Dokumentformat: .pdf

Tema

[Forurenset sjøbunn](#)

[Kjemikalier](#)



Spørsmål?





www.dnvgl.com

SAFER, SMARTER, GREENER