

Kvikksølv i ferskvann - fortsatt et miljøproblem?

Eirik Fjeld – NIVA
Miljøringens temamøte
2–3. juni 2015



NIVA

- **Quiz**
- **Fire historier om Hg**

Quiz

Sinober, I

Kvikksølv i naturen finnes hovedsakelig i ett spesielt mineral. Navnet og den kjemiske sammensetningen på dette er:

- Kalomel, Hg_2Cl_2

- Sinober, HgS

- Kardyelite, $\text{Hg}_4(\text{Br,Cl})_2\text{O}$



Sinober, II

I Nordmarka ved Oslo finnes turisthytta Sinober. Den har fått navnet sitt fordi:

- Det ble drevet gruver med bl.a. uttak av sinober i nærheten
- Hytta ble opprinnelig malt i en sinober-rød maling
- På 1800-tallet flyttet en husmann ved navn Zinoberrud dit fra Nannestad



Hg i atmosfæren

Kvikksølvkonsentrasjonen (gassfase) i luft ved NILUs målestasjon på Zeppelinfjellet på Svalbard var i 2012 i snitt $1,5 \text{ ng/m}^3$. Hva var middelkonsentrasjonen ved Birkenes på Sørlandet?

- $18,5 \text{ ng/m}^3$
- $9,0 \text{ ng/m}^3$
- $1,6 \text{ ng/m}^3$



Kvikksølvdeponeringer til nedbørfelt

De årlige avsetningene av kvikksølv til et nedbørfelt i sørøst-Norge ble i 2005 beregnet til å være:

- $9,4 \text{ g/km}^2$
- 70 g/km^2
- 215 g/km^2



Kvikksølv lagret i et nedbørfelt

Kvikksølv lagret i jordsmonnet i samme nedbørfelt ble beregnet til å være:

- $75,0 \text{ kg/km}^2$
- $18,3 \text{ kg/km}^2$
- $4,8 \text{ kg/km}^2$



Kvikksølv og grenseverdier i vann

I Mjøsa har storørreten over 2,5 kg en midlere konsentrasjon av kvikksølv som overskrider grenseverdien som EU har satt for salg til konsum (**0,5 mg/kg**).

EU har i vanndirektivet bestemt at Hg-konsentrasjonen i ferskvann i gjennomsnitt ikke skal overskride **50 ng/L** for å oppfylle EQS-kravet (Environmental Quality Standard).

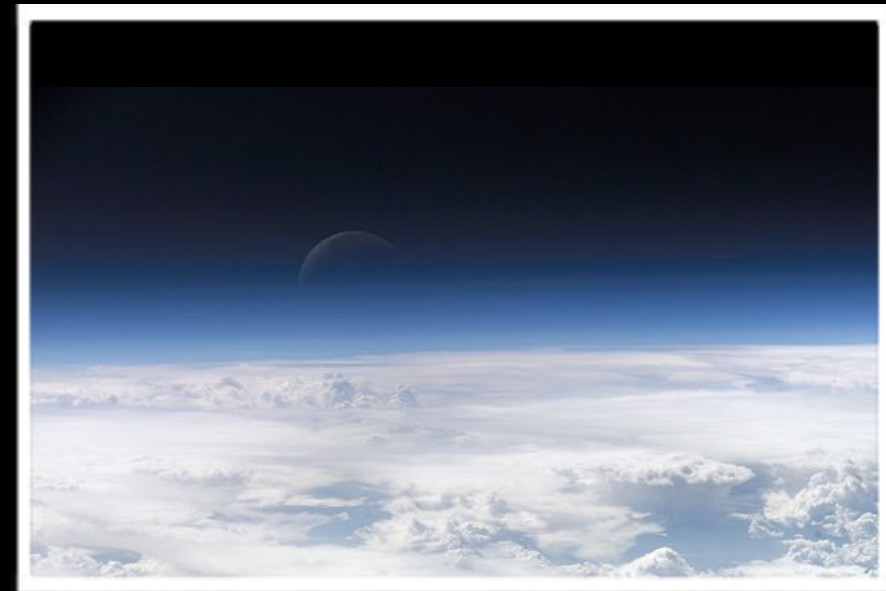
Hvor høy tror du Hg-konsentrasjonen i vann fra Mjøsa er?



Kvikksølv lagret i atmosfæren

Dersom alt kvikksølv i atmosfæren kondenseres, hvor mange olympiske svømmebasseng (50x25x3 m³) vil det fylle?

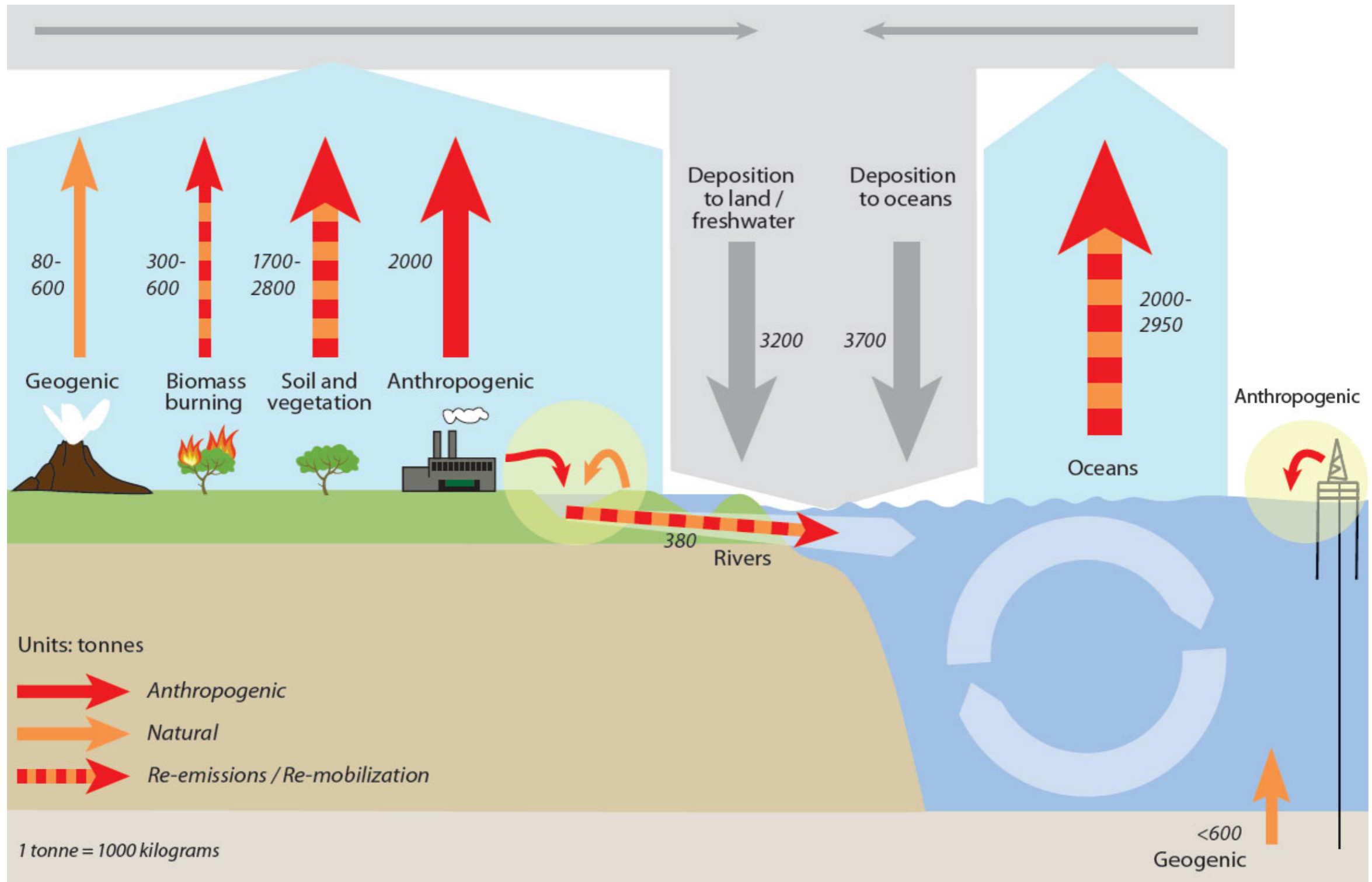
- 1/10 basseng
- 25 basseng
- 300 basseng



Historie 1

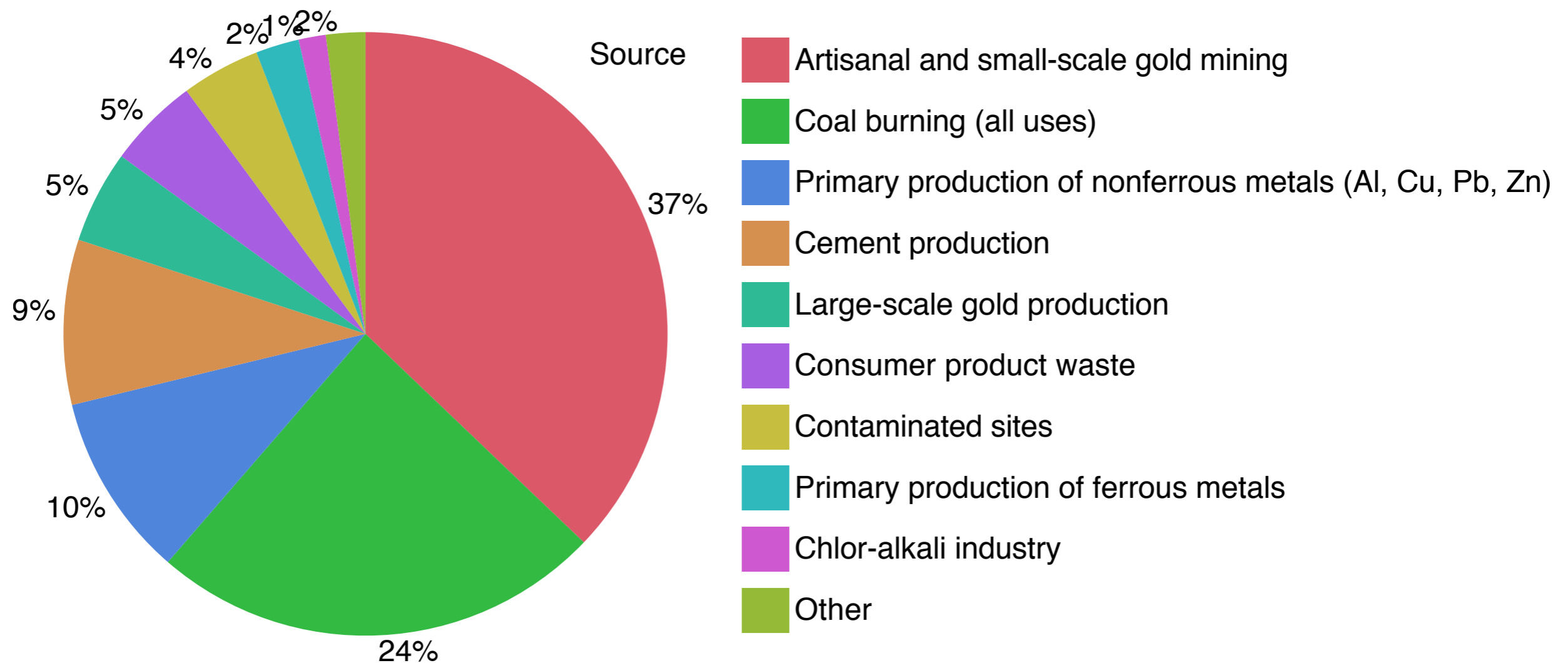
Kretsløb og kilder

Global kvikksølvsyklus



Global mercury cycling (AMAP/UNEP 2013)

Menneskeskappede kilder til luft i 2010



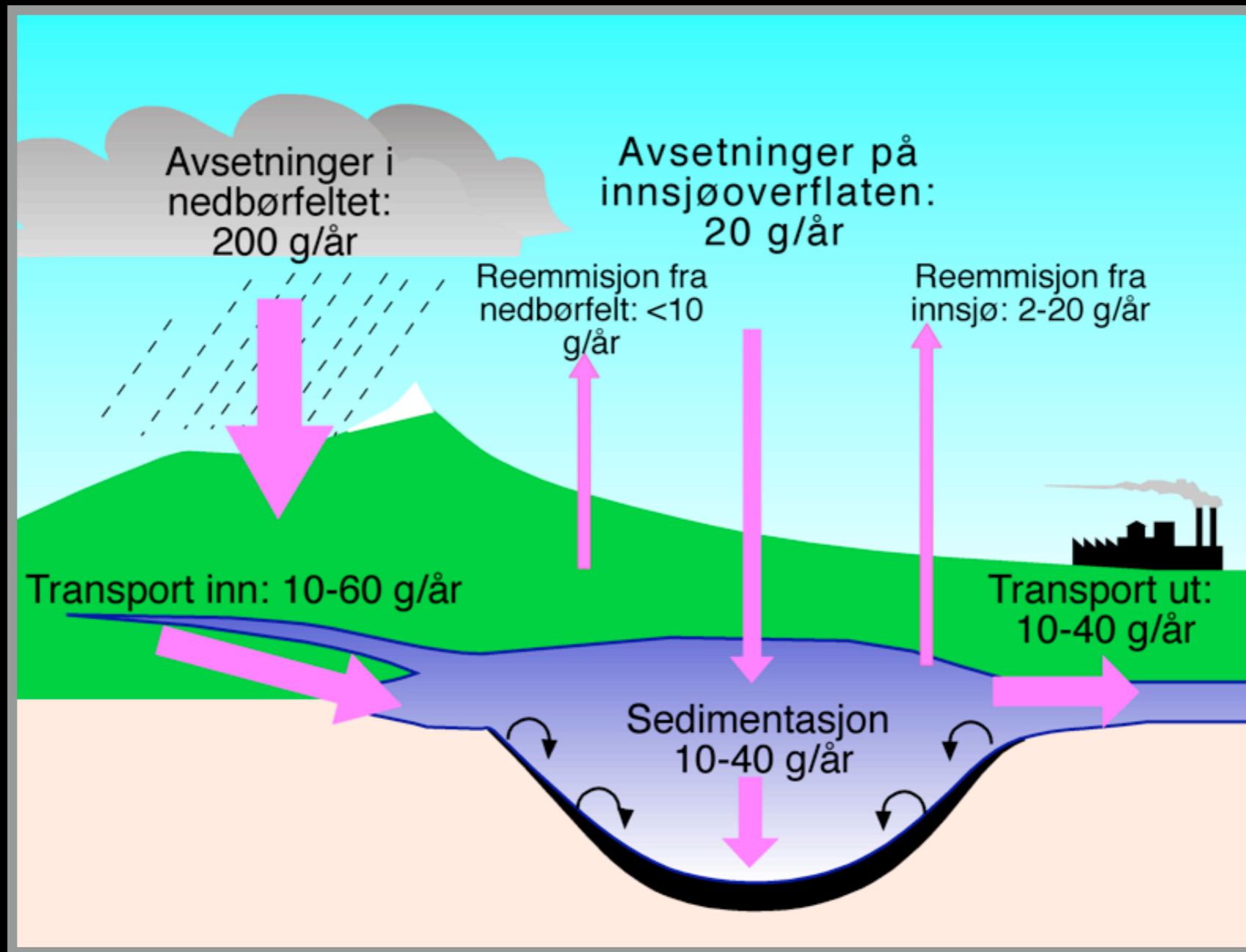
data fra UNEP 2013

Historie 2

Innsjøsedimenter, nasjonal kartlegging



Kvikksølv til et nedbørfelt i Syd-Sverige



nedbørfeltareal: 10 km², innsjøareal 1 km²
etter Lindquist et al. 1991

2. nasjonale sedimentundersøkelse

- 273 innsjøer uten lokale forurensingskilder prøvetatt i 2004–2006
- Sedimentkjerner hentet dypeste punkt i innsjøene (akkumulasjonssonen)
- Ulike sjikt analysert for metaller og organisk materiale

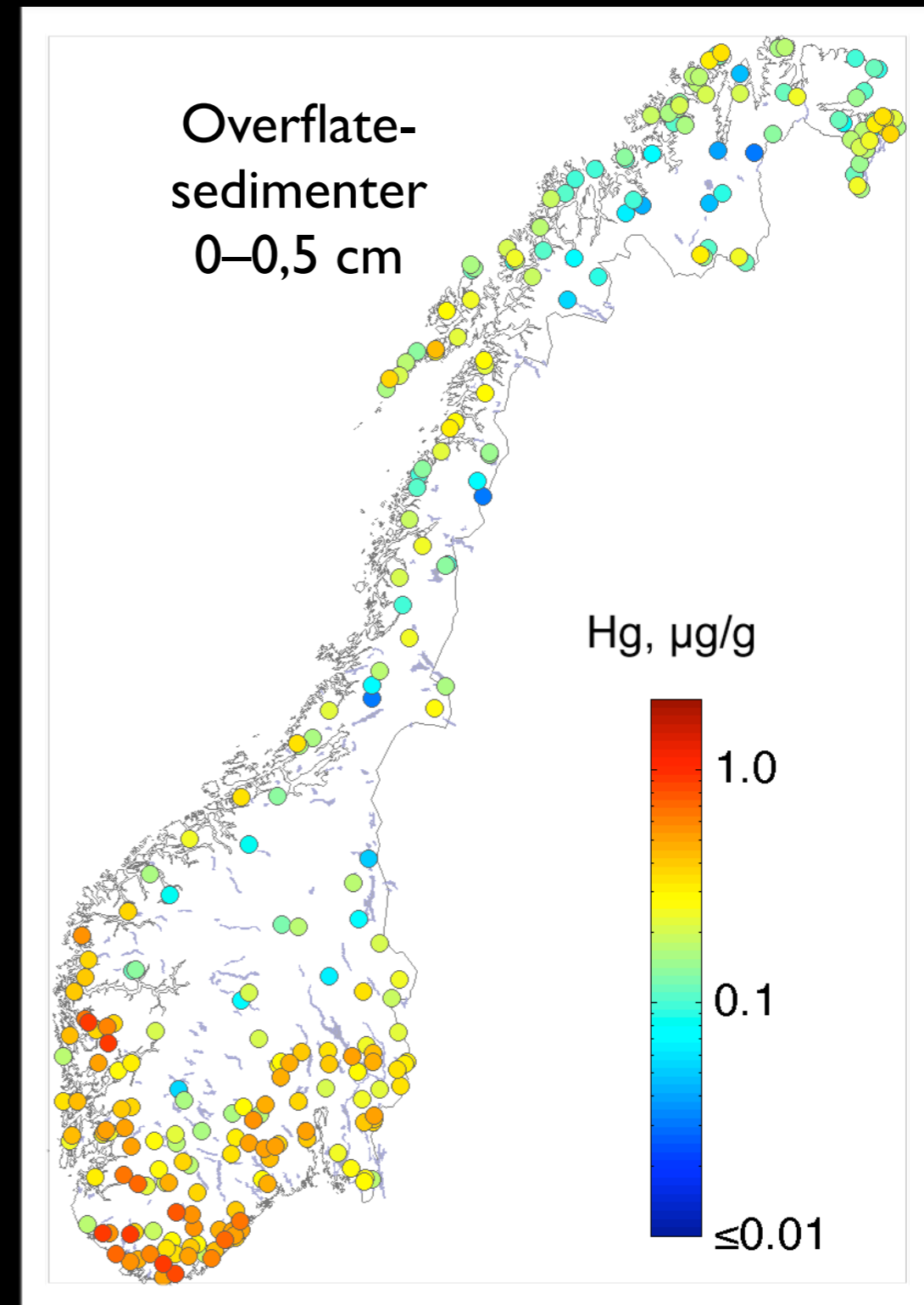
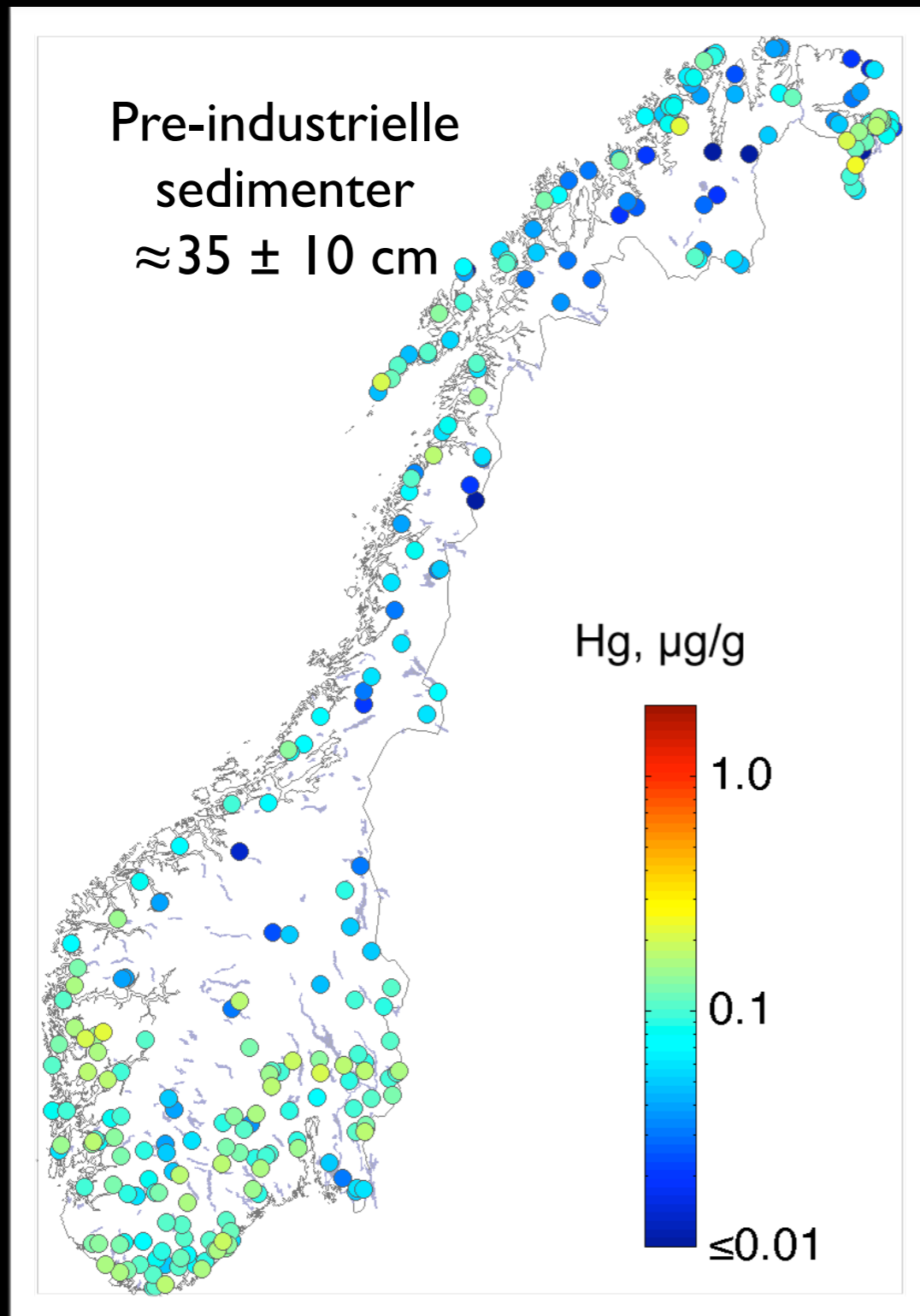


Sedimentasjons-rater

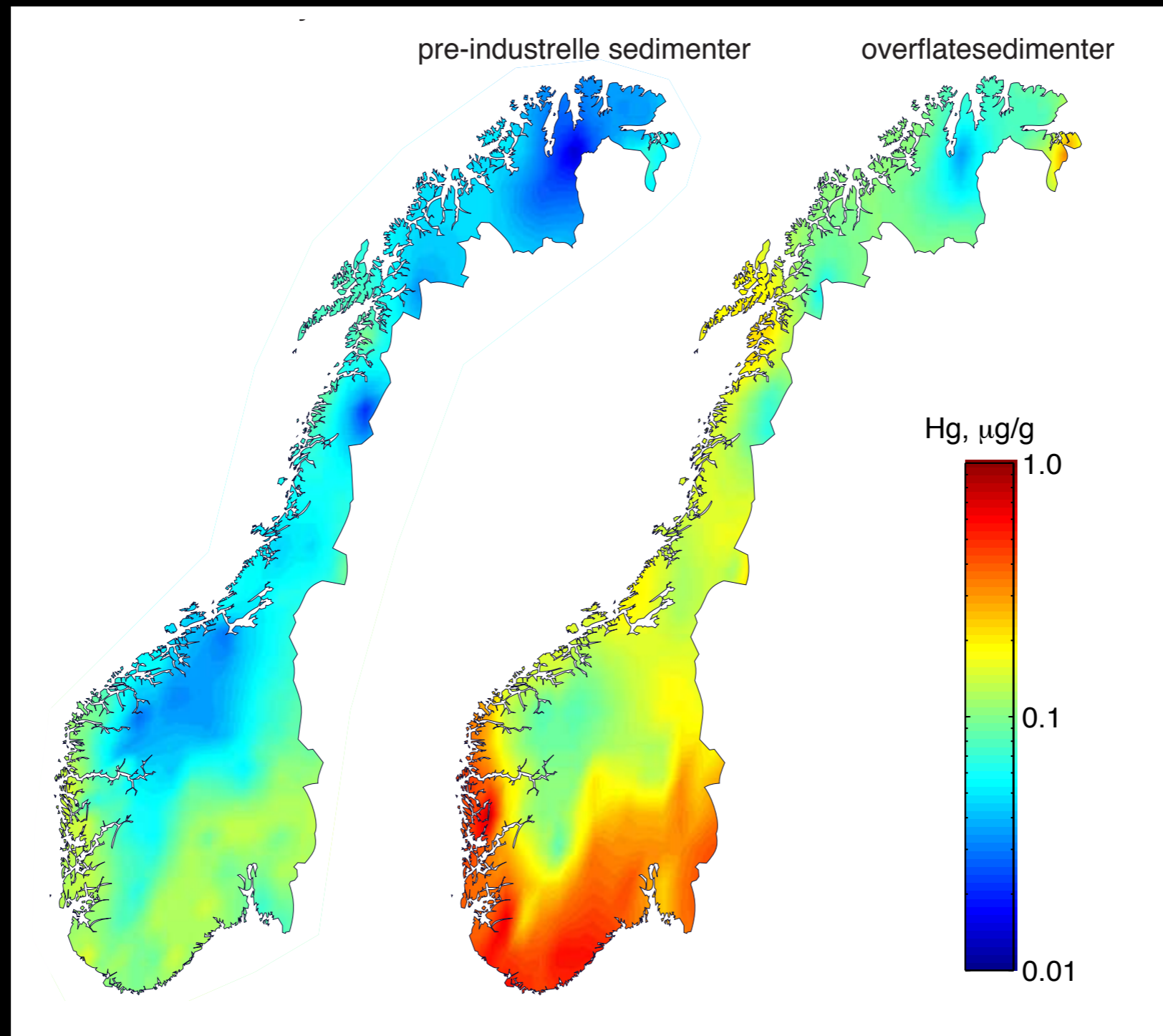
- Sub-alpine sjøer:
 $0,5 \pm 0,3$ mm/år
- Boreale sjøer:
 $1 \pm 0,5$ mm/år
- Alder av overflatesedimenter
(0,5 cm sjikt):
 - Sub-alpine sjøer:
 ≈ 10 år (1996–2006)
 - Boreale sjøer:
 ≈ 5 years (2001–2006)



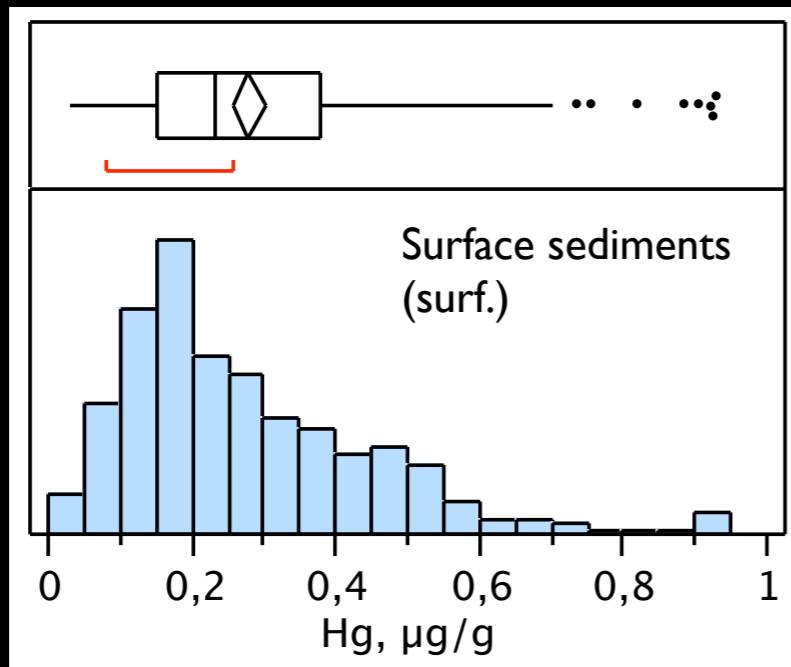
Hg i innsjøsedimenter



Hg i innsjøsedimenter



Hg, konsentrasjoner

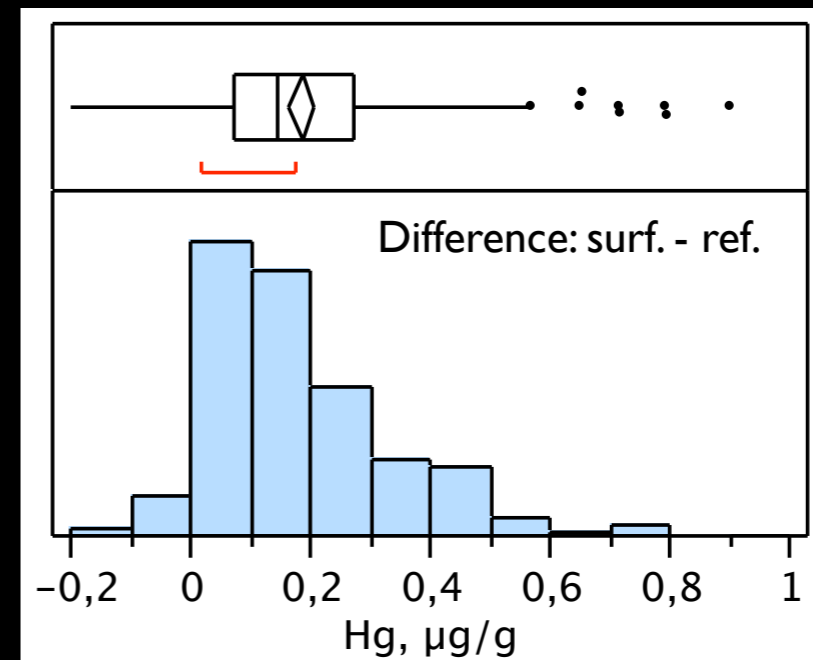
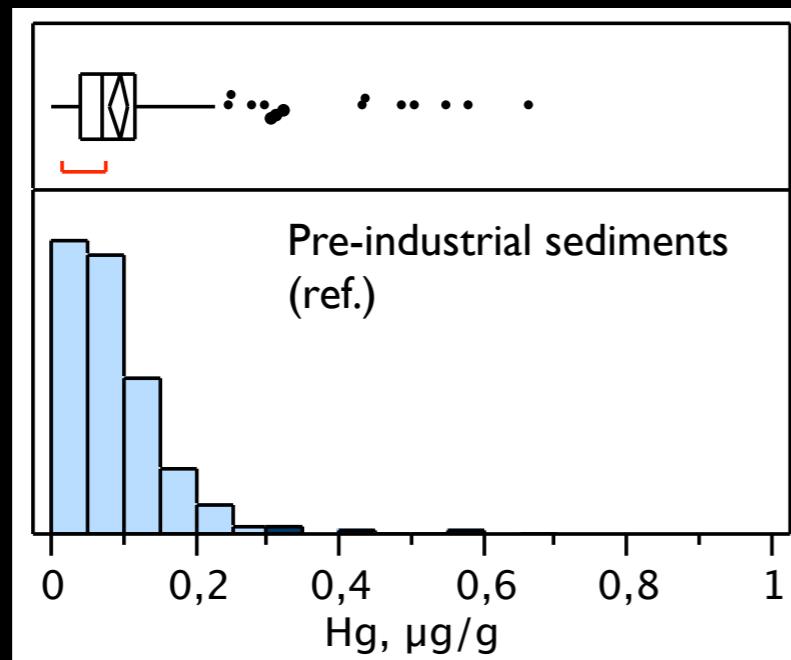


**Middelveier (\pm SD)
 $\mu\text{g/g}$**

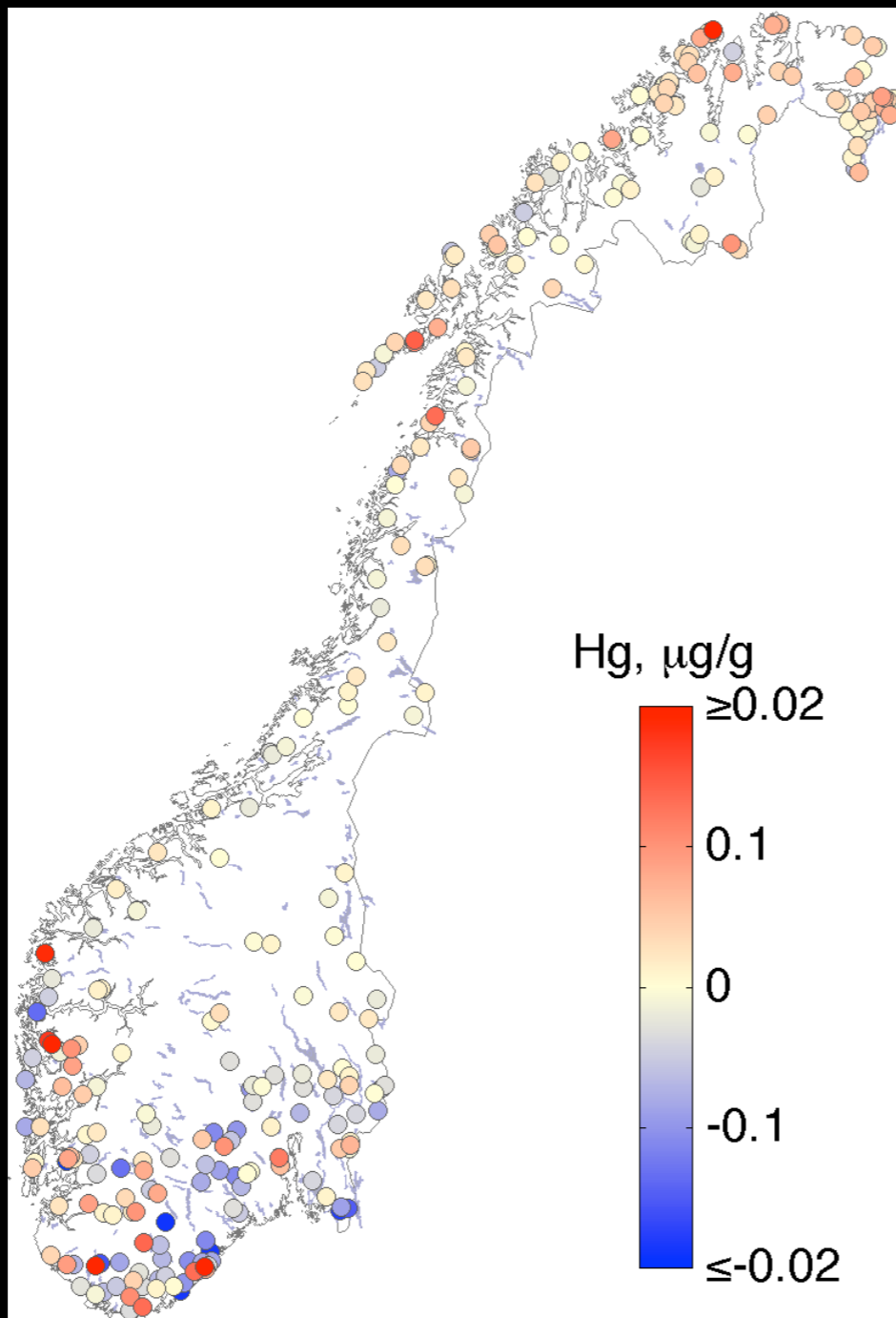
surf: 0.28 ± 0.18

ref: 0.09 ± 0.09

diff: 0.19 ± 0.17

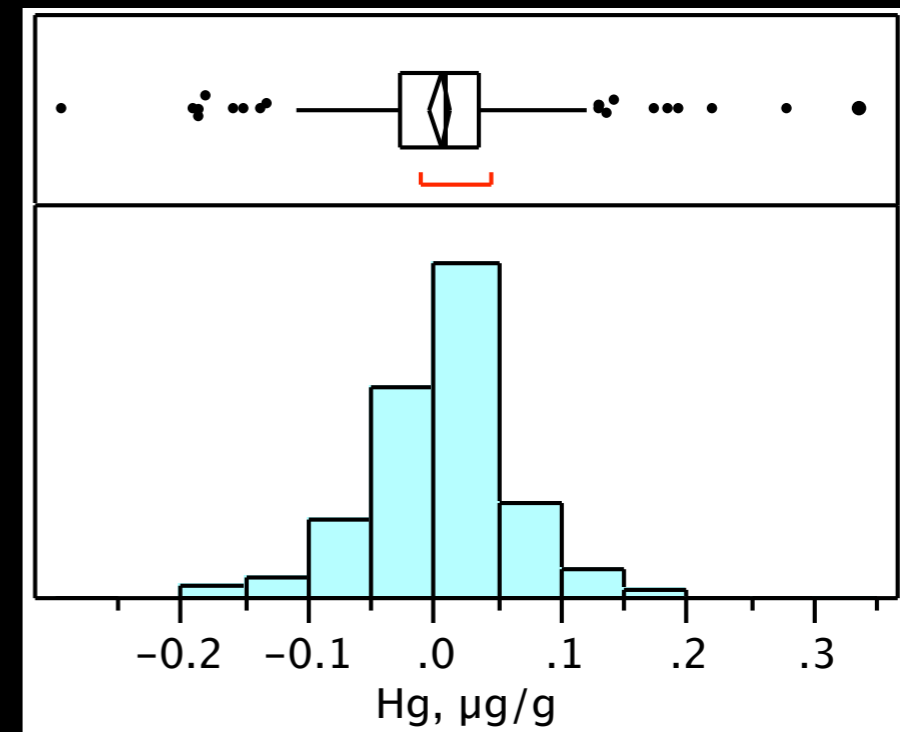


Hg, forskjeller mellom overflate og nær-overflate sjikt



Overflate: 0–0.5 cm
Nær-overflate: 0.5–1.0 cm

Middel (\pm SD), $\mu\text{g/g}$
 $\Delta\text{Hg} = 0.005 \pm 0.069$



Historie 3

Innsjøsedimenter, Hg-utvikling siden istiden



Lange kjerner

- Lange sedimentkjerner tatt i to innsjøer ned til et sedimentdyp på 5 m med en lang «piston corer»
- Supplerende prøver ned til 0,5 m ble tatt med en kort «gravity corer»

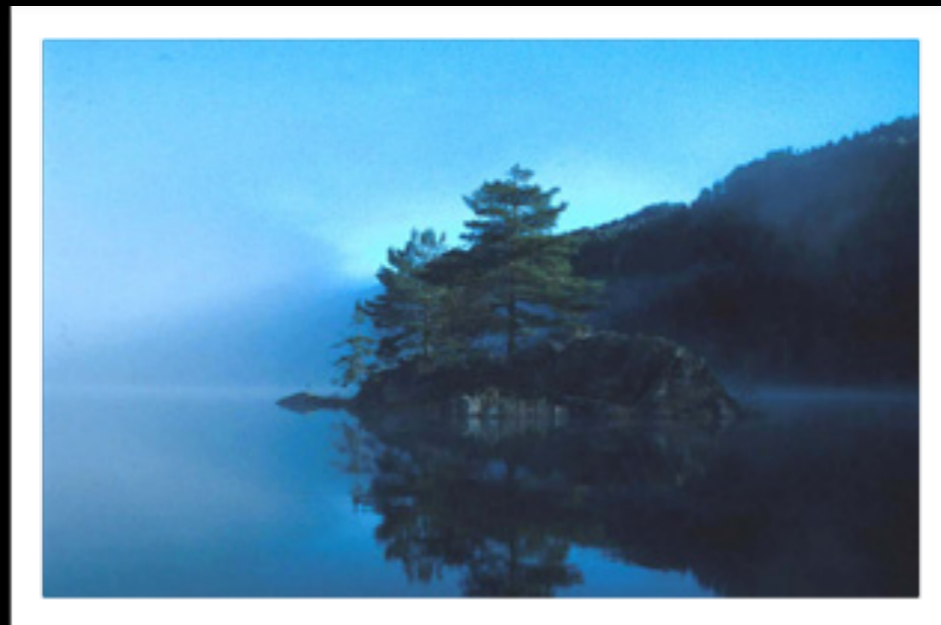


Innsjøene



Lake Mensvatn

- 59.2°N, 9.8°E
- elevation: 102 m.asl
- surface area: 1.08 km²
- max depth: 52 m
- situated close to the Grenland region, a heavily industrialized area



Lake Grindheimsvatn

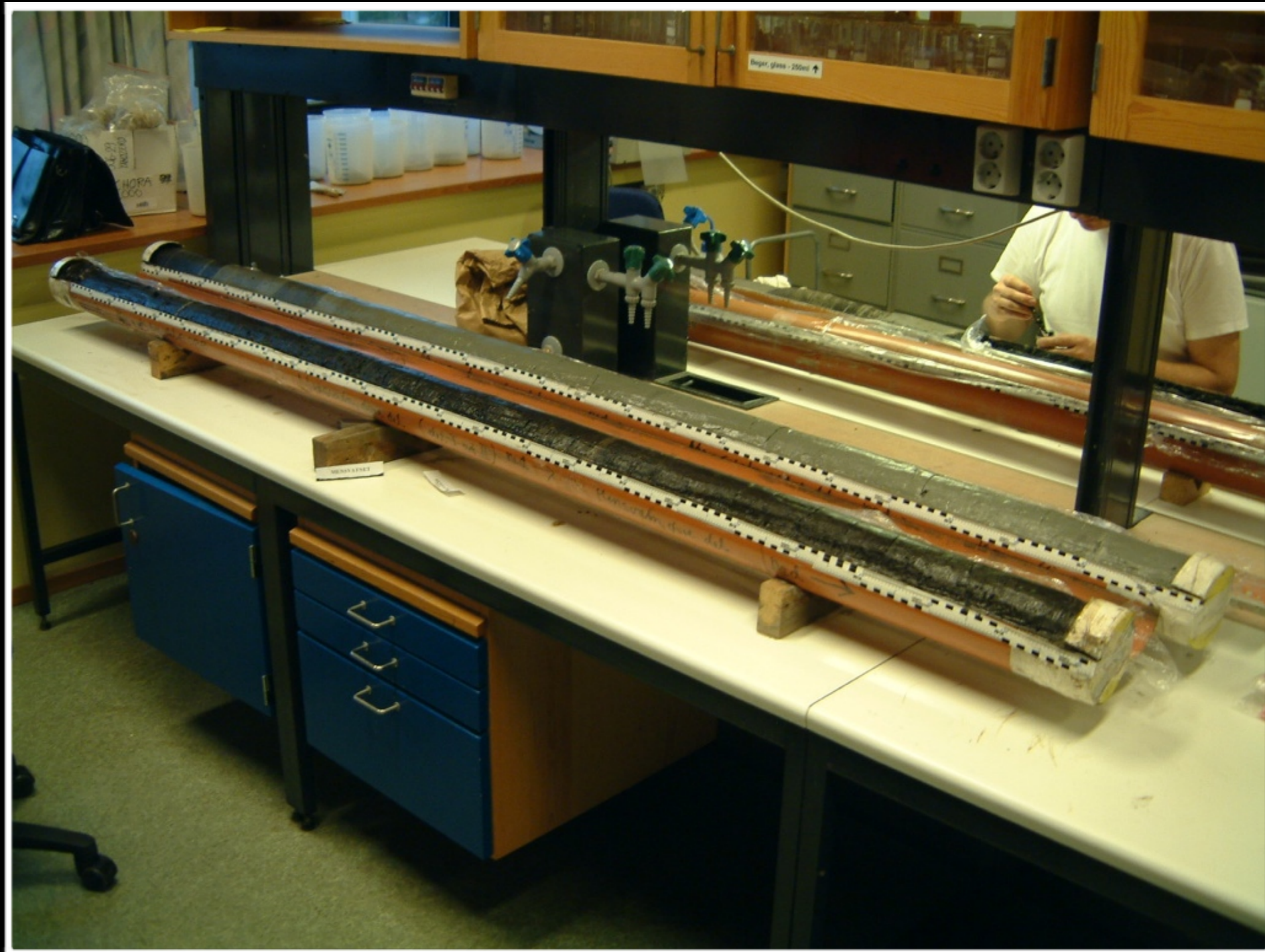
- 58.5°N, 7.3°E
- elevation: 117 m.asl
- surface area: 0.42 km²
- max depth: 21 m
- remote lake without local pollution sources

Datering av sedimentsjikt

- Unge sedimenter (0-10 cm) i de korte kjernene ble datert med ^{210}Pb ^{137}Cs (CIC og CRS modeller)
- Eldre sedimenter ble datert ved hjelp av ^{14}C -alder av terrestre plantefossiler (model: CALIB 5.1)



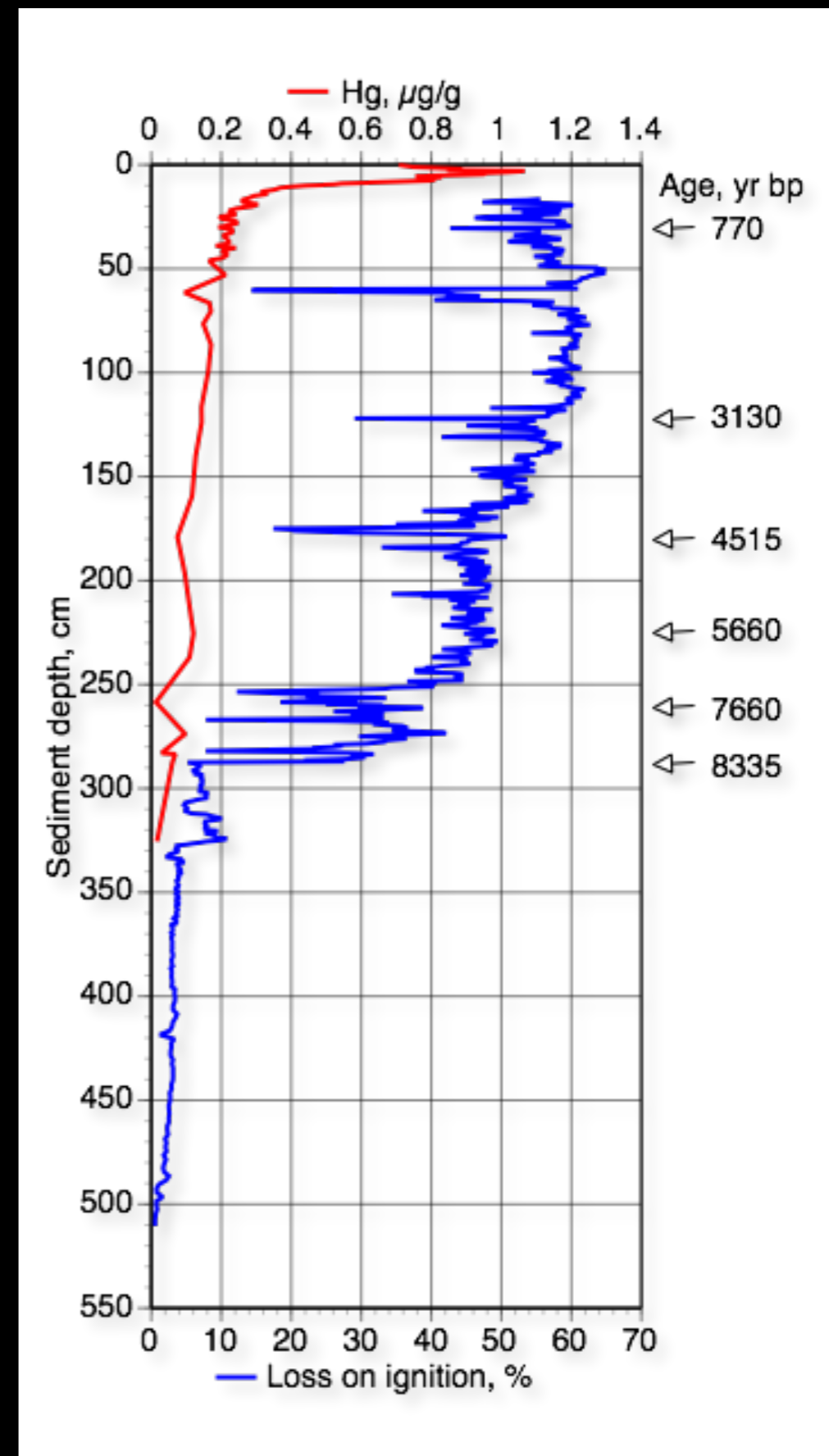
Mensvatn-kjernen



Diskontinuitet i yngre Dryas, 9400 years BP, overgang fra fjord til innsjø



Kvikksølv i en sedimentkjerne fra Mensvatn, Porsgrunn. Nivåene reflekterer atmosfæriske avsetninger.



Stabile Hg isotoper

Seven isotopes with ^{202}Hg as the most abundant

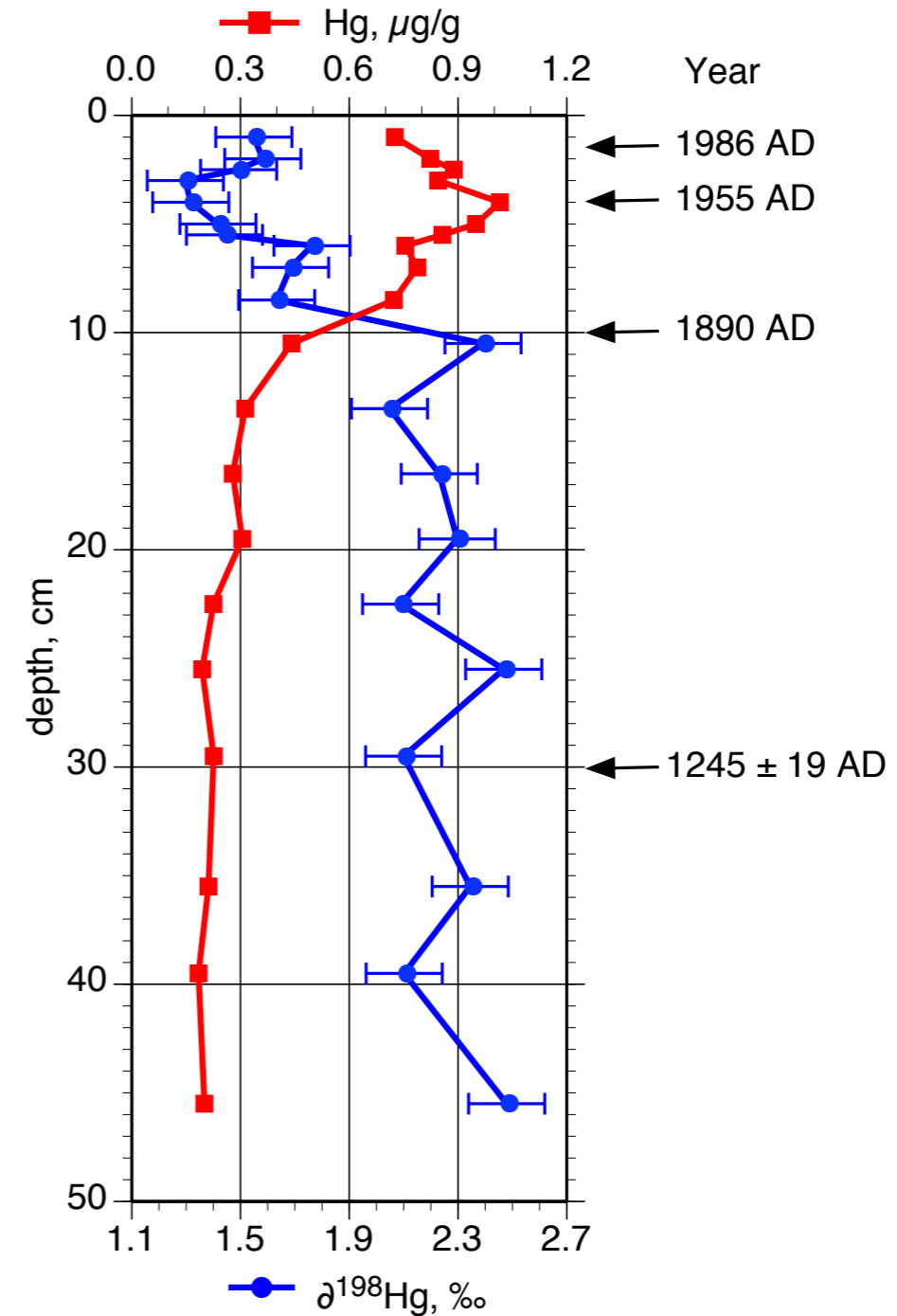
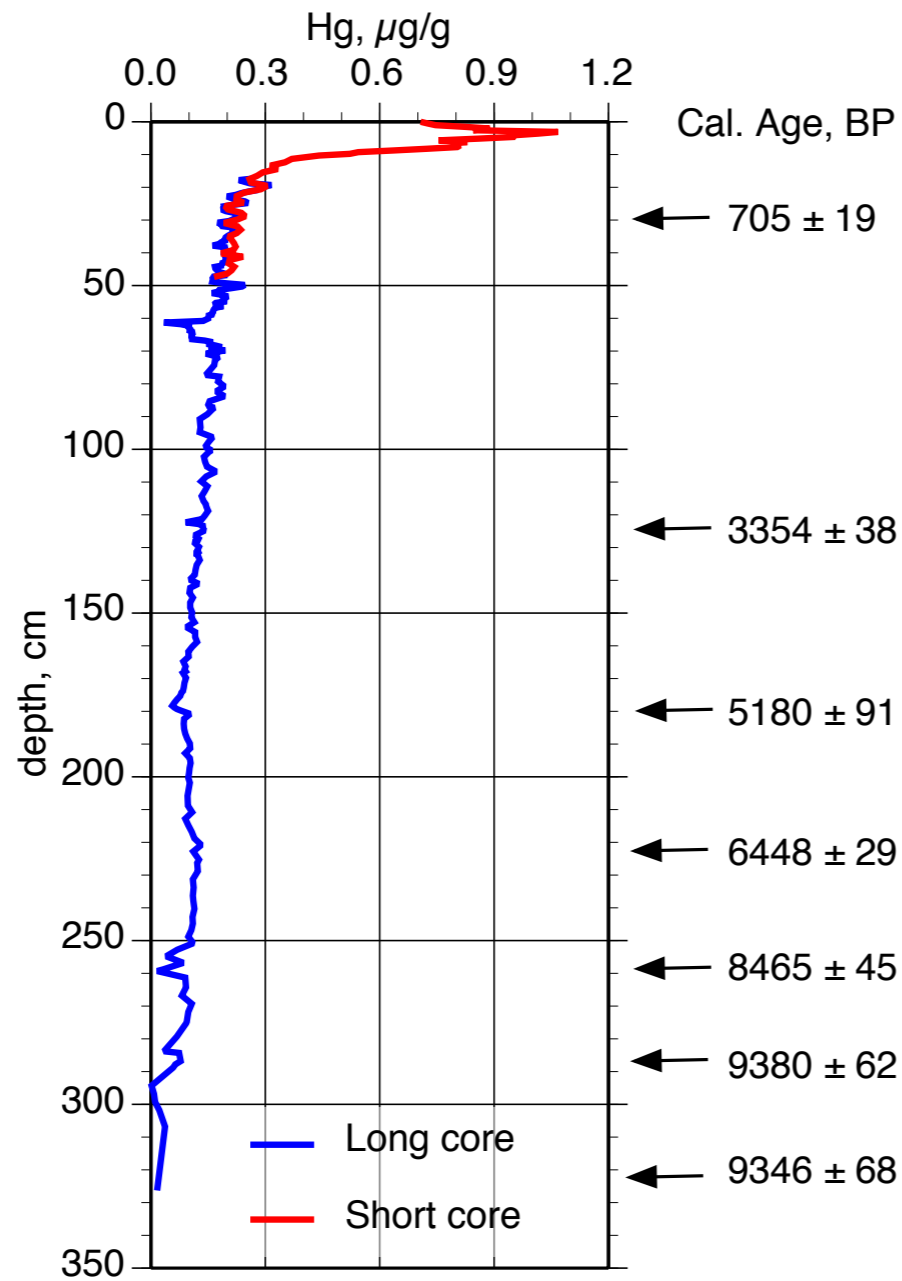
Isotope	Abundance
^{196}Hg	0.15 %
^{198}Hg	9.97 %
^{199}Hg	16.87 %
^{200}Hg	23.1 %
^{201}Hg	13.18 %
^{202}Hg	29.86 %
^{204}Hg	6.87 %

Hg isotop-ratio

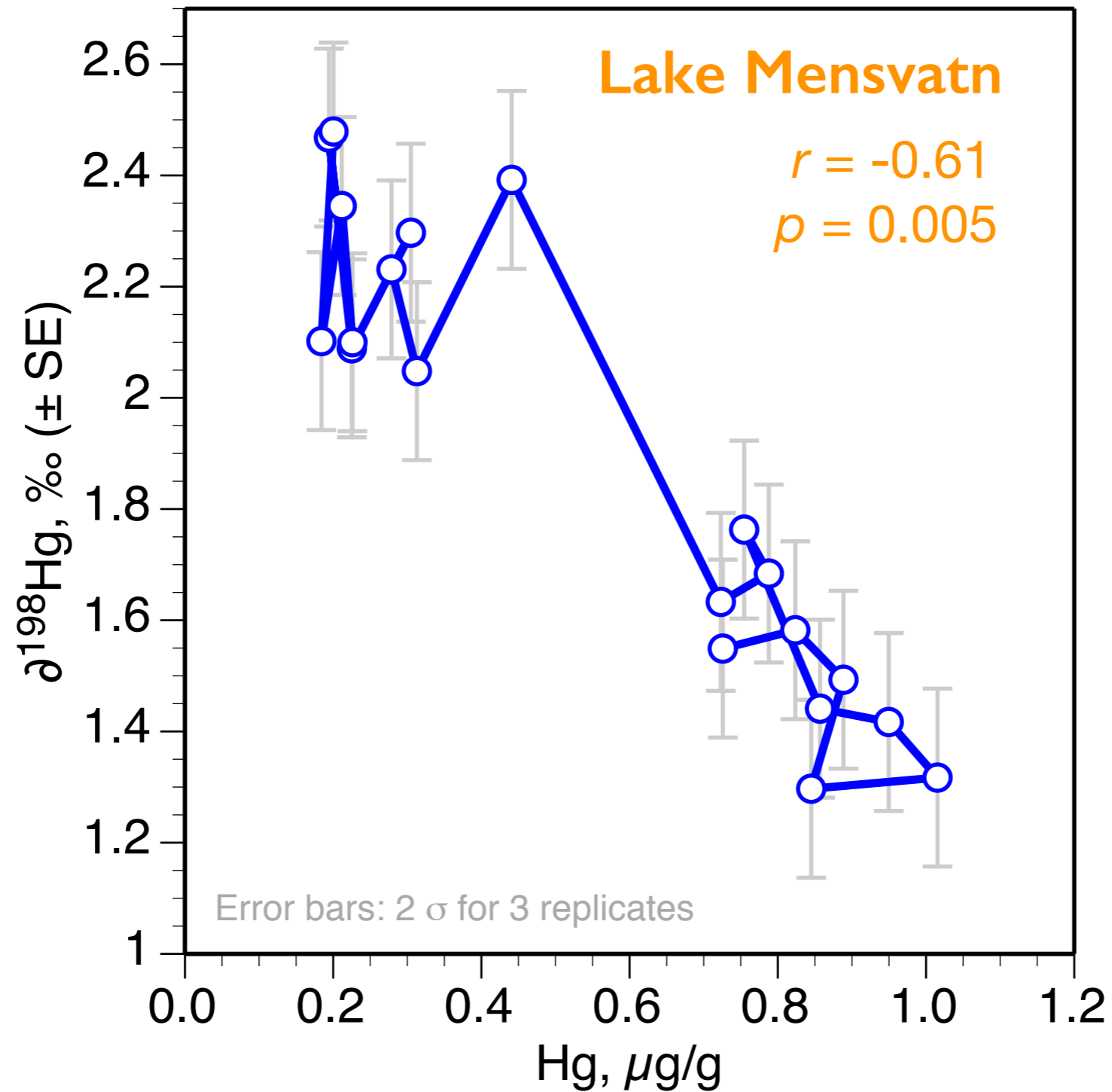
Angis som δ -verdier i promillers (‰) avvik i forhold til en felles standard:

$$\delta^{198}\text{Hg} (\text{‰}) = \frac{{}^{198}\text{Hg} / {}^{202}\text{Hg}_{\text{sample}}}{{}^{198}\text{Hg} / {}^{202}\text{Hg}_{\text{standard}}} - 1$$

Hg-konsentrasjon og $\delta^{198}\text{Hg}$



$\delta^{198}\text{Hg}$ vs. konsentrasjon



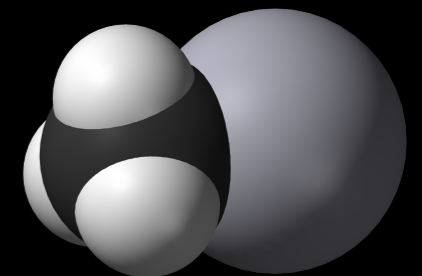
Historie 3

The Joker – metylkvikksølv

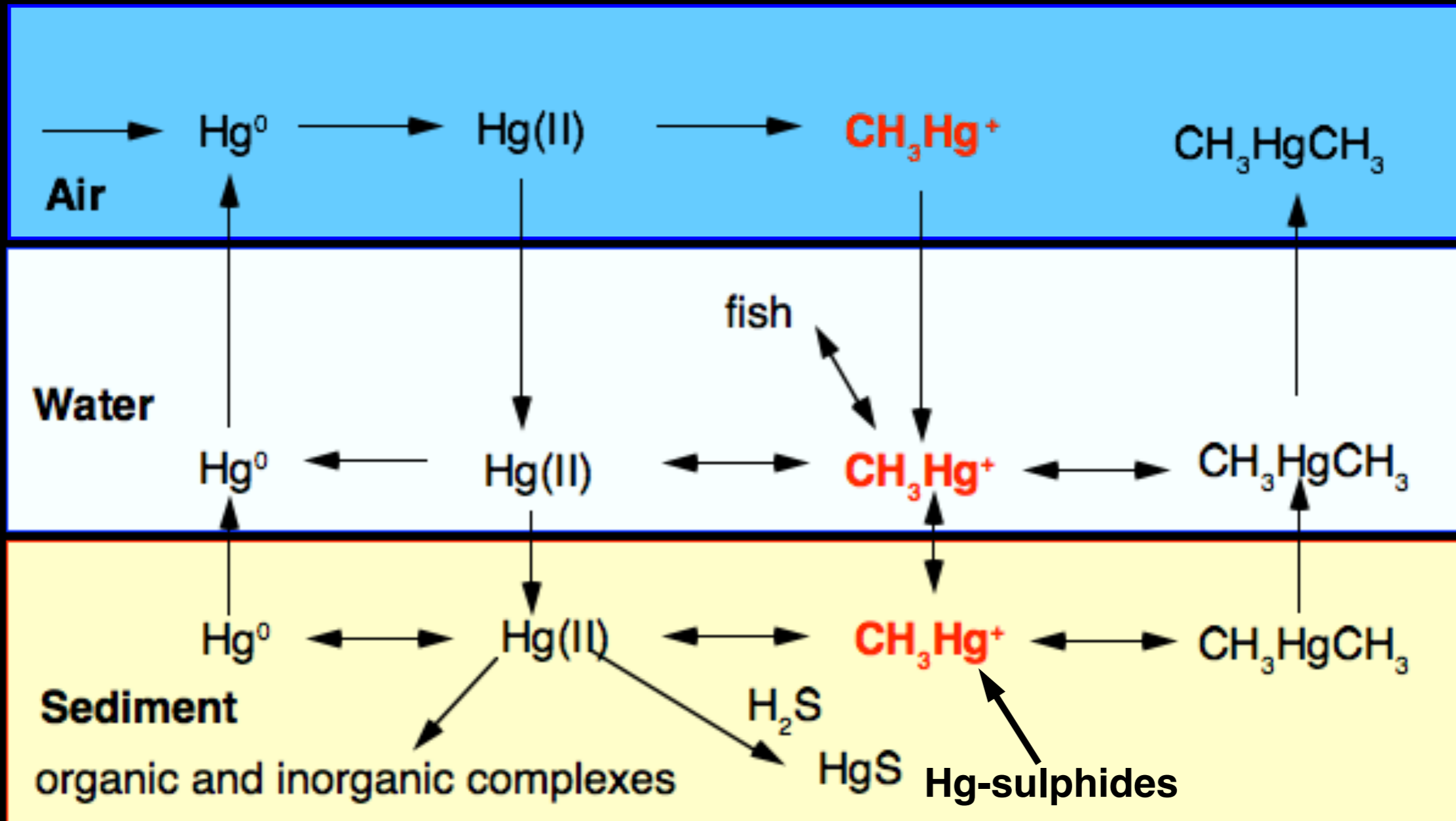


Hg - tilstandsformer

- **Elementært kvikksølv: Hg(0)**
flyktig – fordampner, minst giftige form
- **Ionisk kvikksølv: Hg (II) og Hg (I)**
vannløselig, binder seg til sedimenter og organisk materiale, giftig
- **Organisk kvikksølv: Metylkvikksølv (MeHg^+ , CH_3Hg^+)**
dannes av bakterier (svovelreducerende, jernreducerende) i oksygenfritt miljø i vann, sedimenter og fuktig jord, akkumuleres i næringskjeder, binder seg til thiolgrupper i proteiner
vanlig form i fisk, meget giftig nevrotoksin

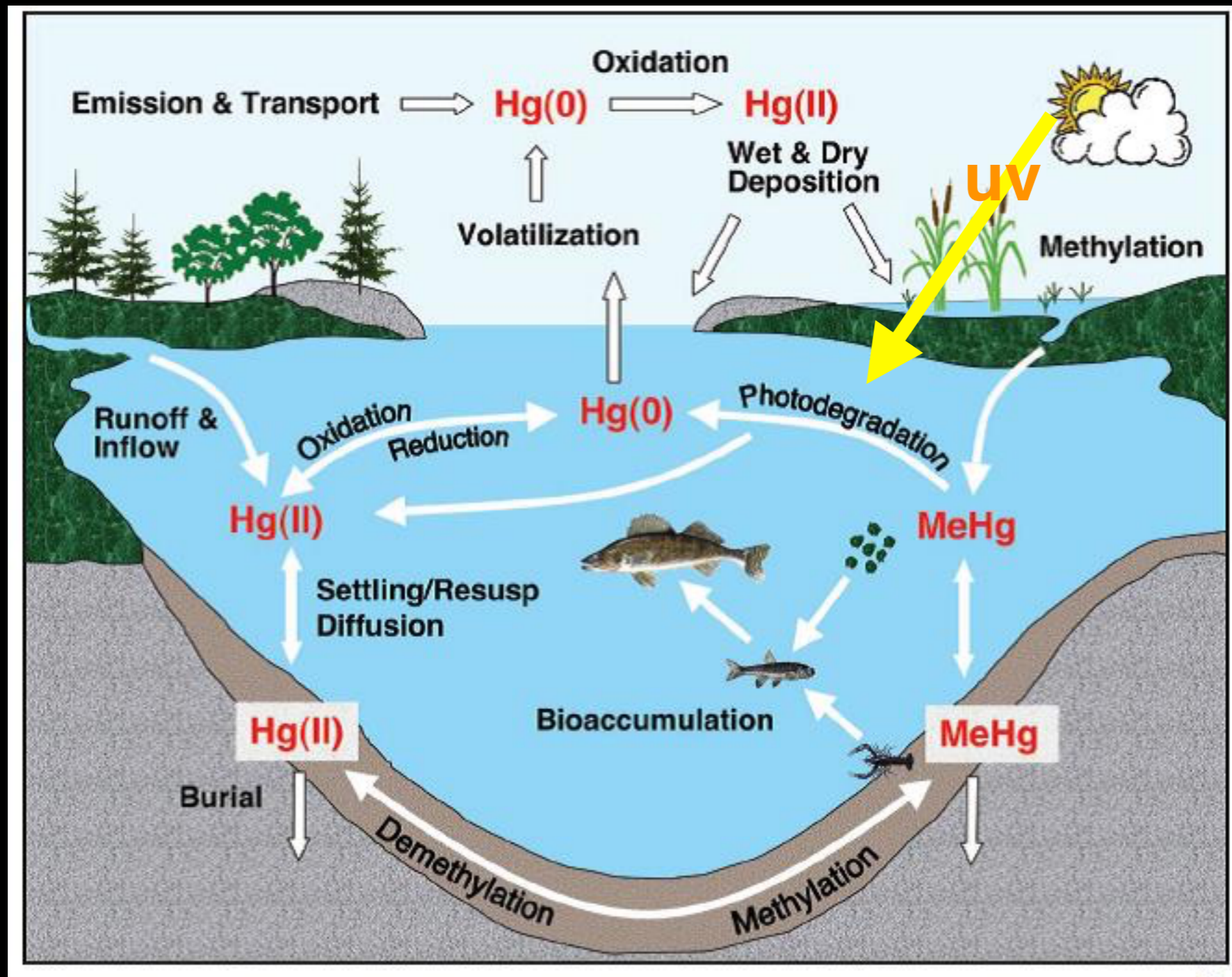


Hg - tilstandsformer



MeHg - kretsløp i innsjøer

foto-demetylering er en viktig tapsmekanisme



Historie 4

En norsk fiskehistorie



Kostholdsråd

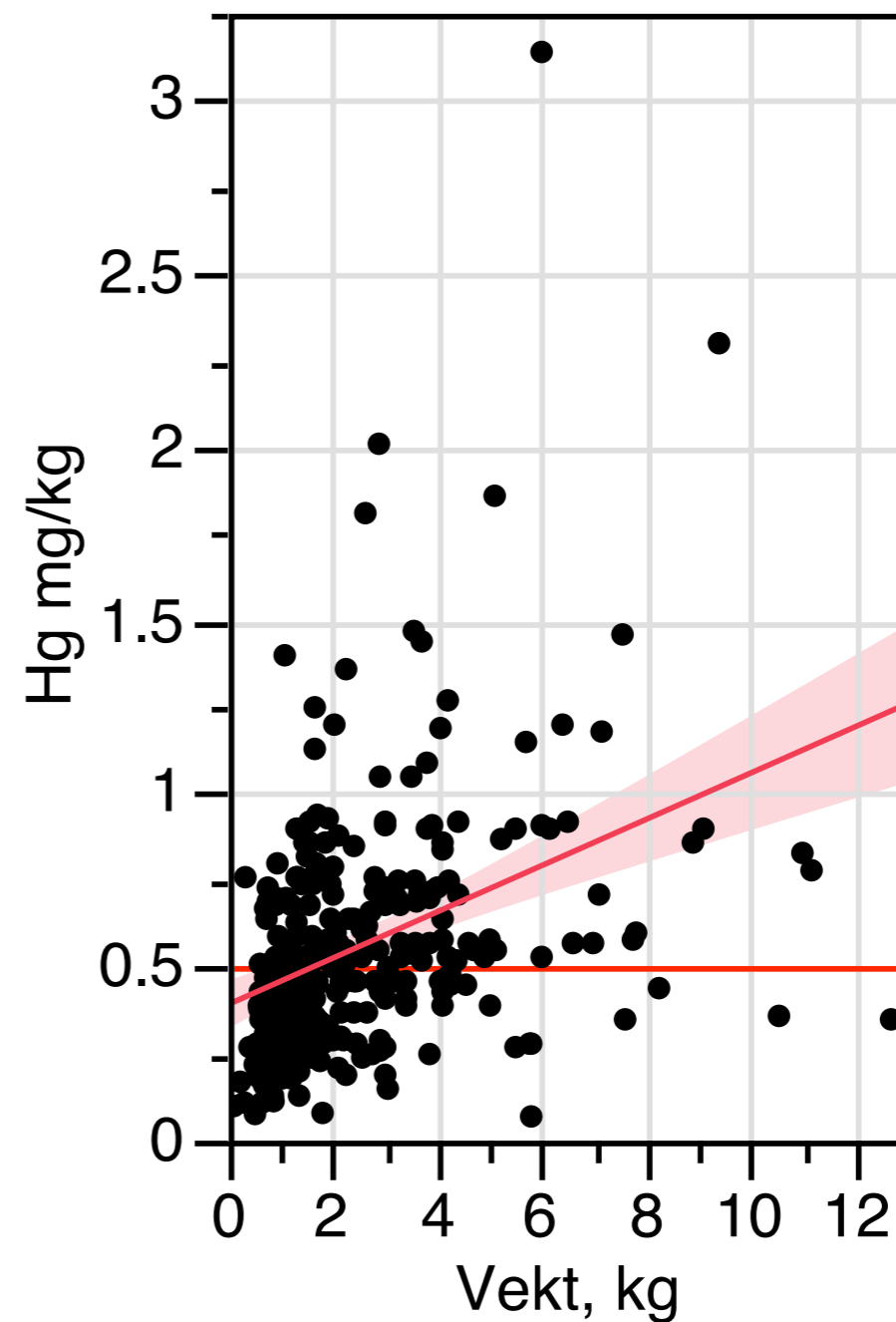
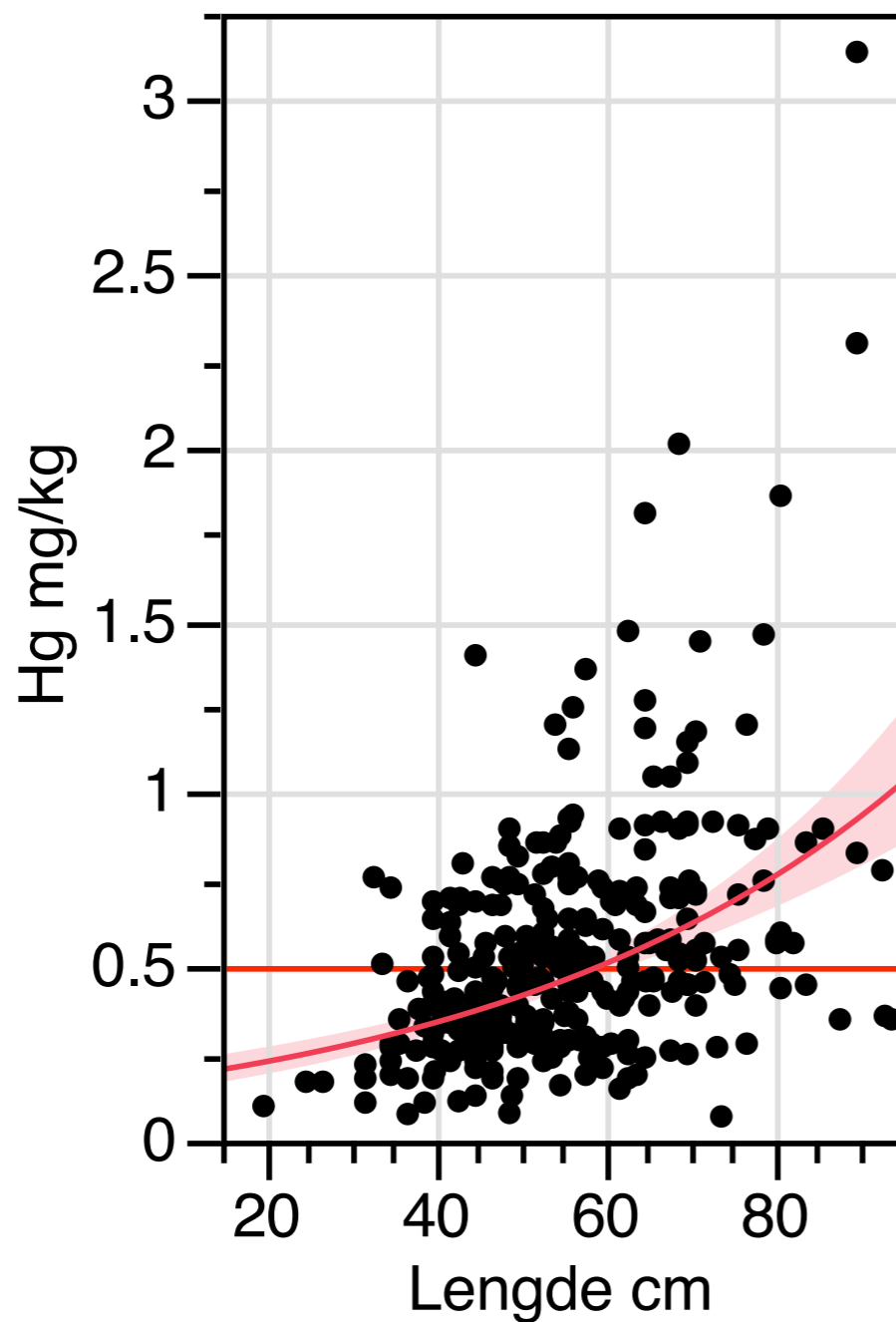
- Følgende landsdekkende advarsel for ferskvannsfisk på grunn av kvikksølv:
- Gravide og ammende bør ikke spise: gjedde, abbor over ca. 25 cm, ørret over én kilo eller røye over én kilo.
- Andre personer bør ikke spise disse fiskeslagene mer enn én gang i måneden i gjennomsnitt.
- Kilde: Mattilsynet, 2013. <http://www.matportalen.no>

Kvikksølv i storørret- bestander



©Eirik Fjeld

Hg i ørret-bestander

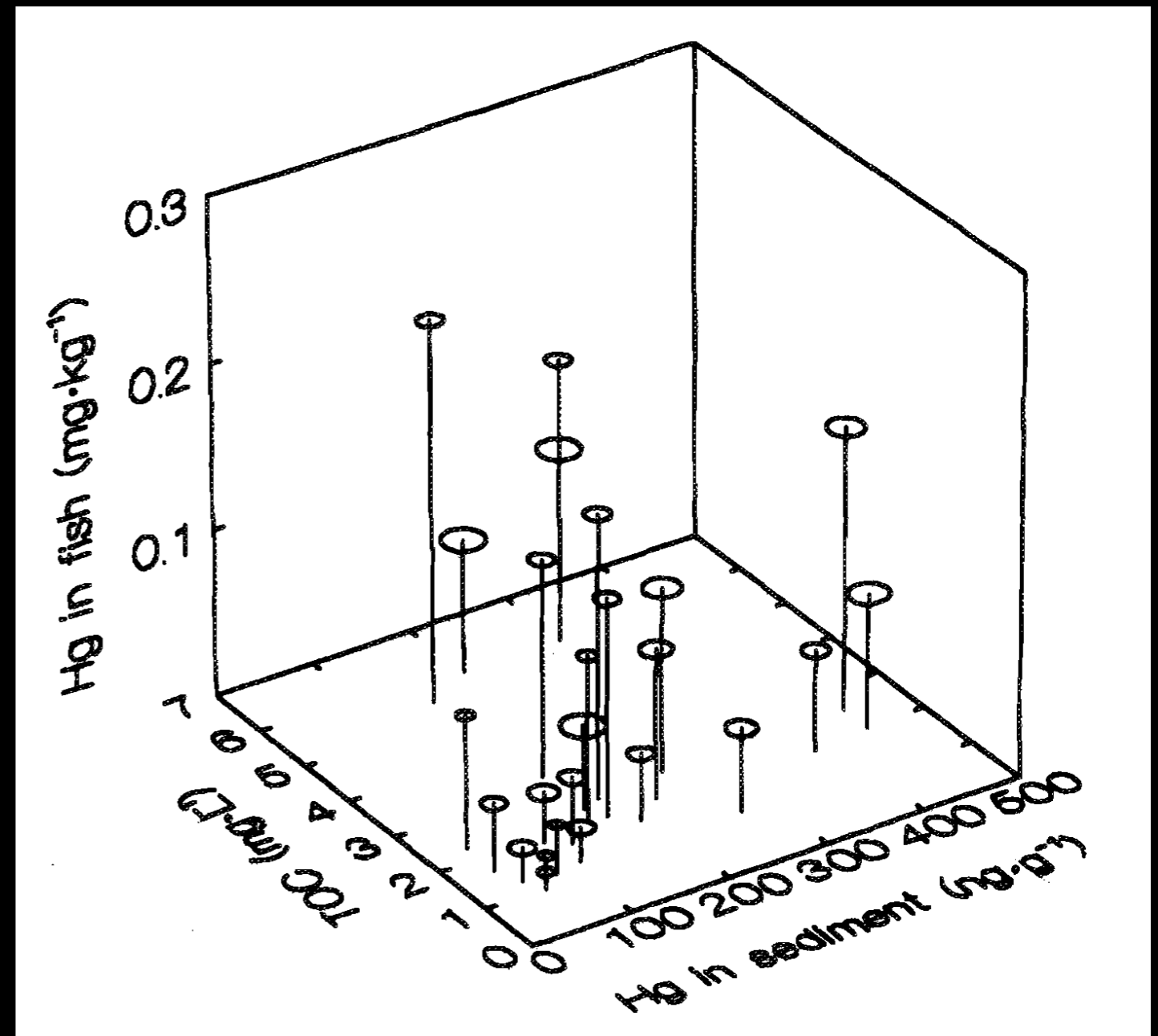


Forhold som kan influere Hg i ørret

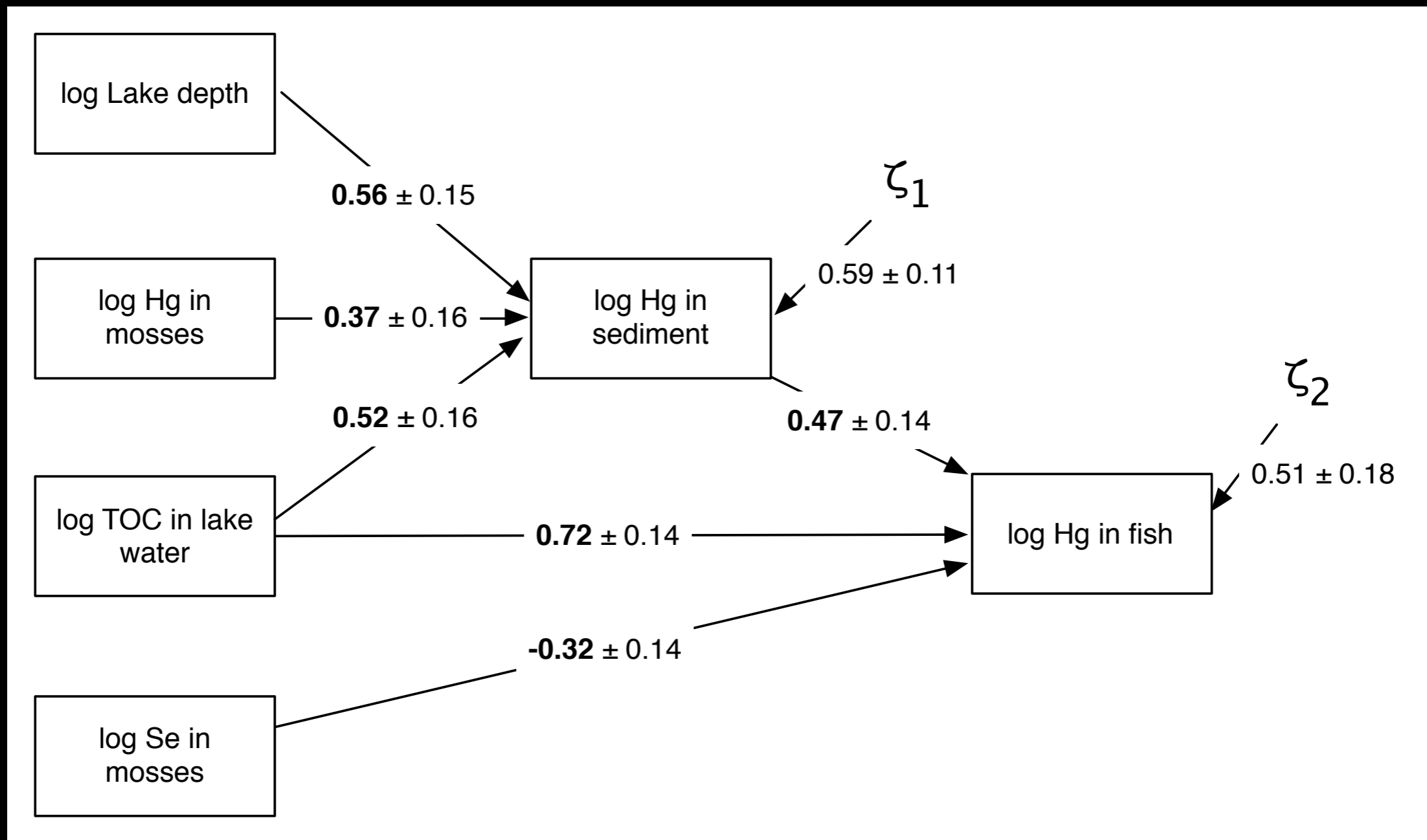
Hg i sediment

TOC i vann

Selen -
atmosfæriske
avsetninger



Hg i ørret, statistisk model



Hg i abbor i Norge

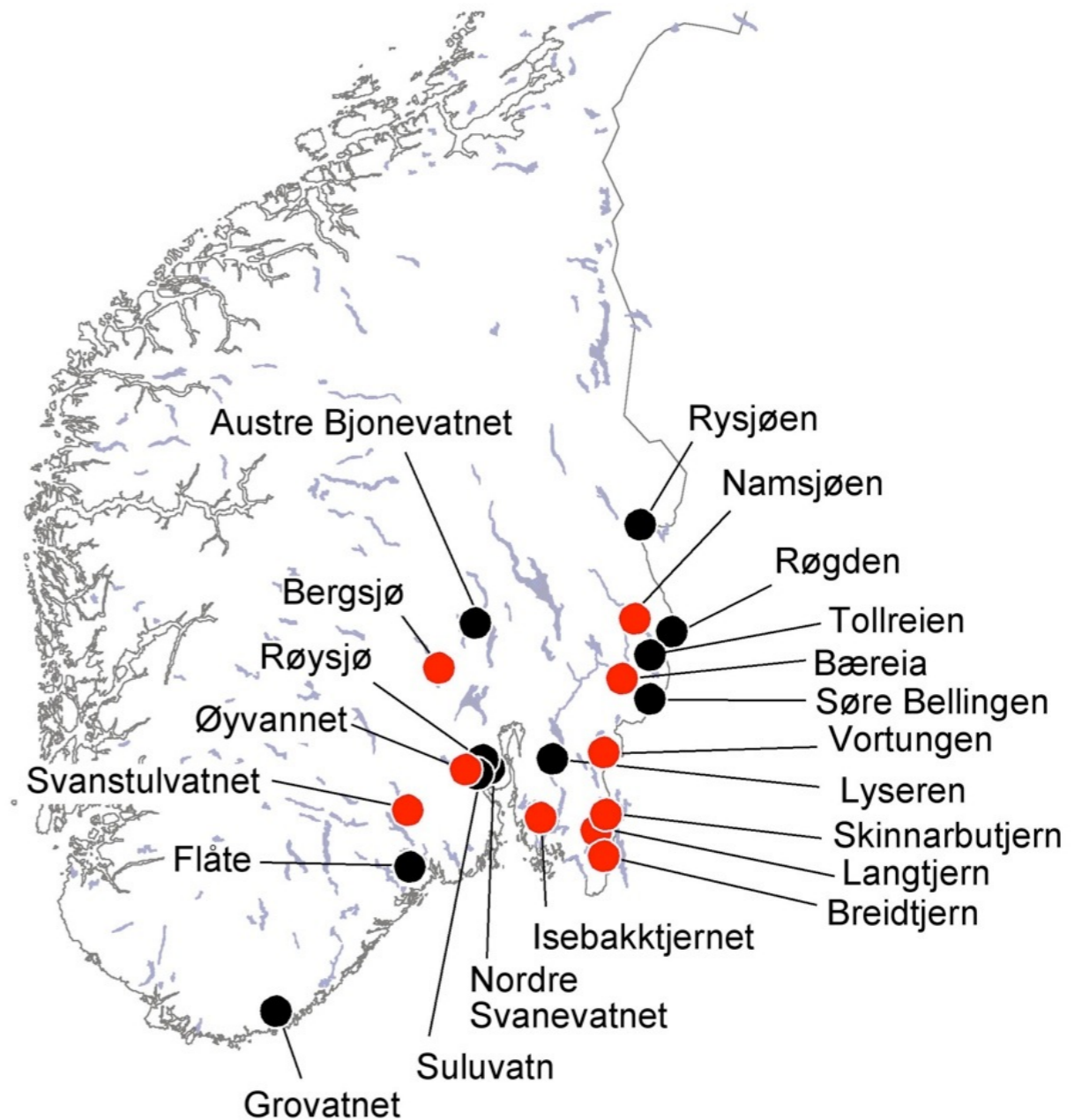
- Landsomfattende undersøkelse på begynnelsen av 1990-tallet viste tildels betydelige konsentrasjoner av Hg i fisk fra skogssjøer uten lokal forurensing
- Et sett innsjøer ble gjenfisket i 2008



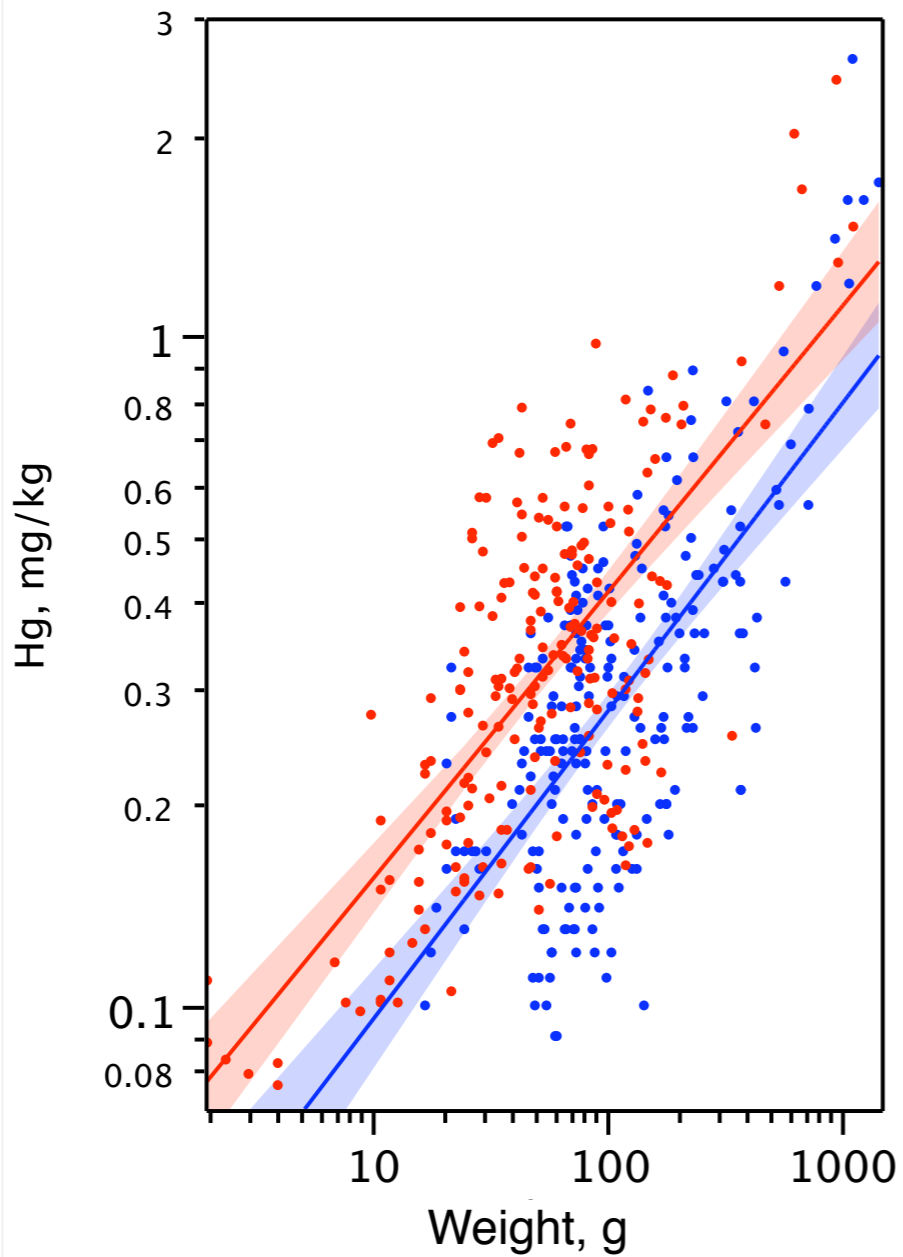
Innsjøene

21 innsjøer ble gjenfisket i **2008**, av disse var 10 tidligere prøvetatt i **1991** (markert i rødt)

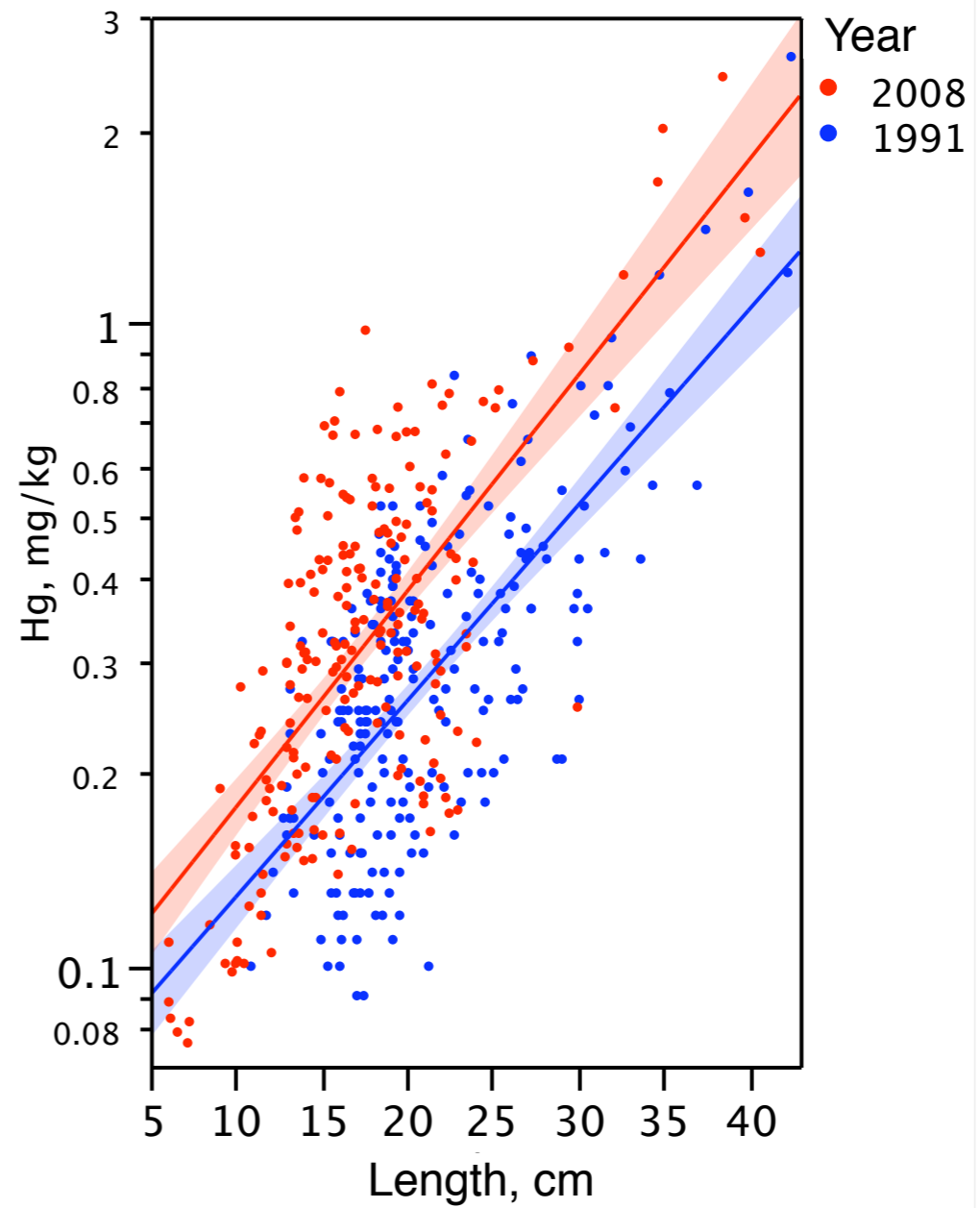
Skogsjøer, sure til nøytrale, hovedsakelig humuspåvirkede og næringsfattige



1991 vs. 2008

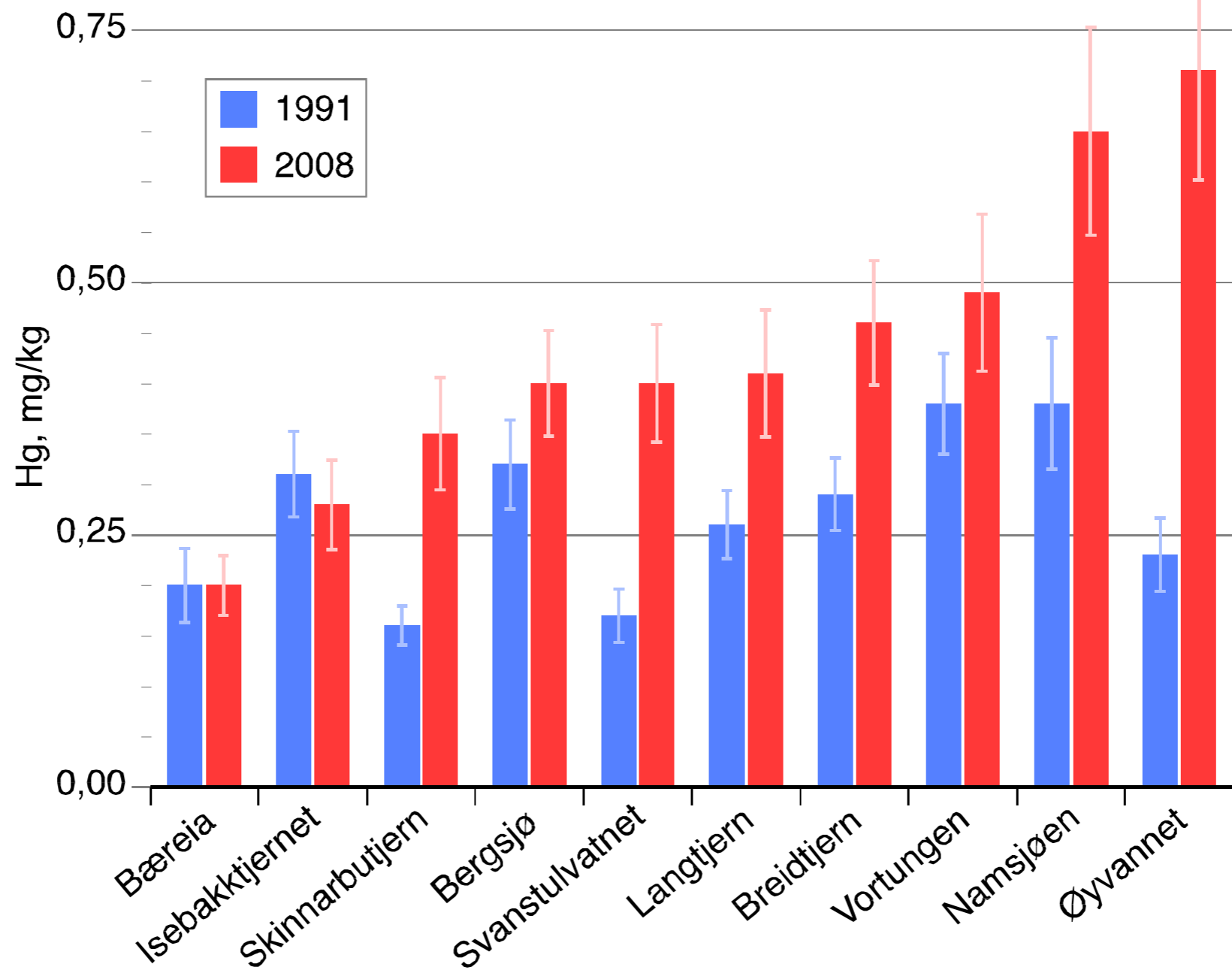


2008: $\log \text{Hg} = 0,428 \cdot \log \text{Weight} - 2,859, r^2 = 0,49$
1991: $\log \text{Hg} = 0,460 \cdot \log \text{Weight} - 3,149, r^2 = 0,45$

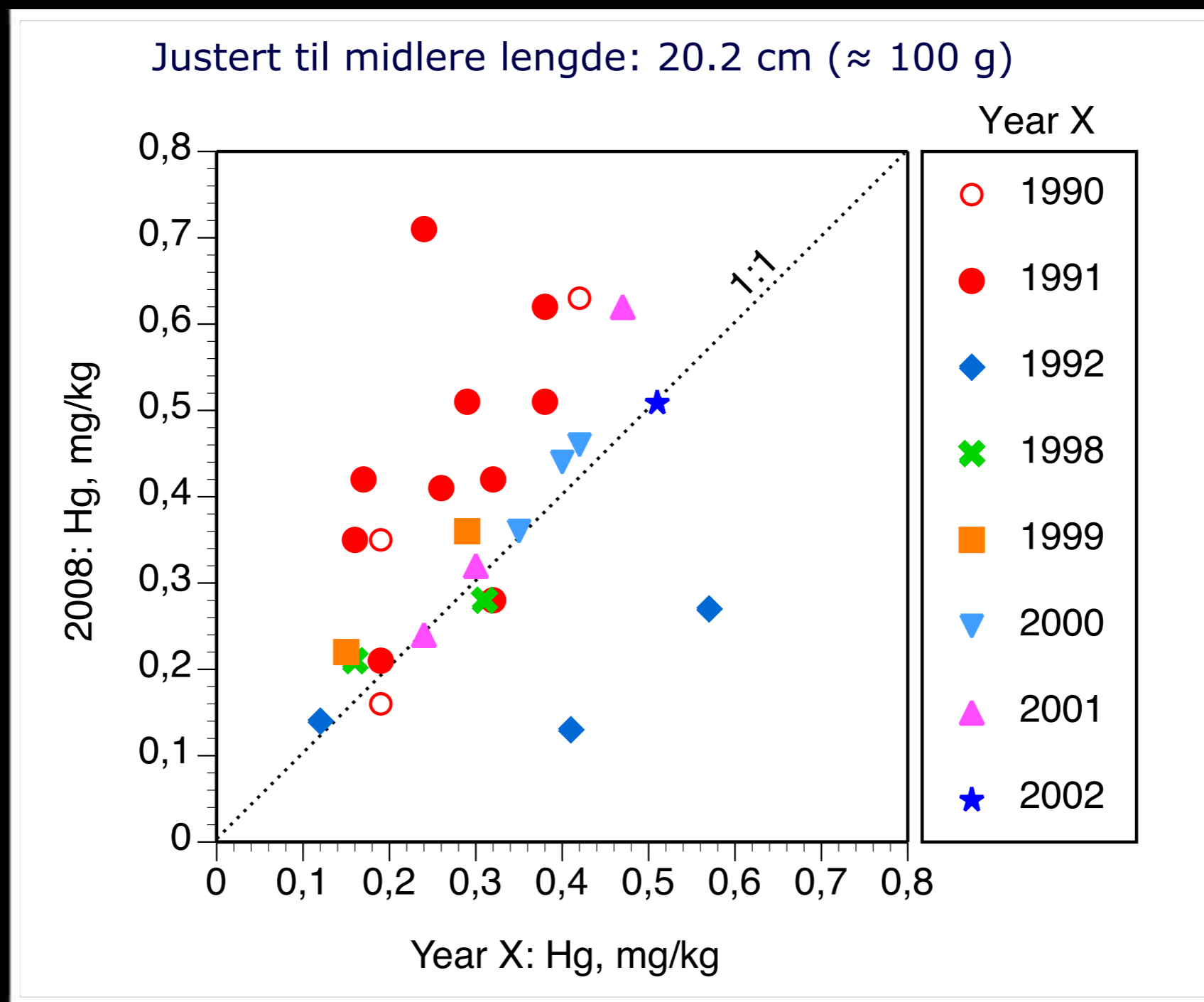


2008: $\log \text{Hg} = 0,077 \cdot \text{Length} - 2,508, r^2 = 0,47$
1991: $\log \text{Hg} = 0,070 \cdot \text{Length} - 2,757, r^2 = 0,53$

Lengdejusterte gjennomsnitt, 1991 vs. 2008



Lengde-justerte konsentrasjoner, større datasett



Årsaker til økningen?

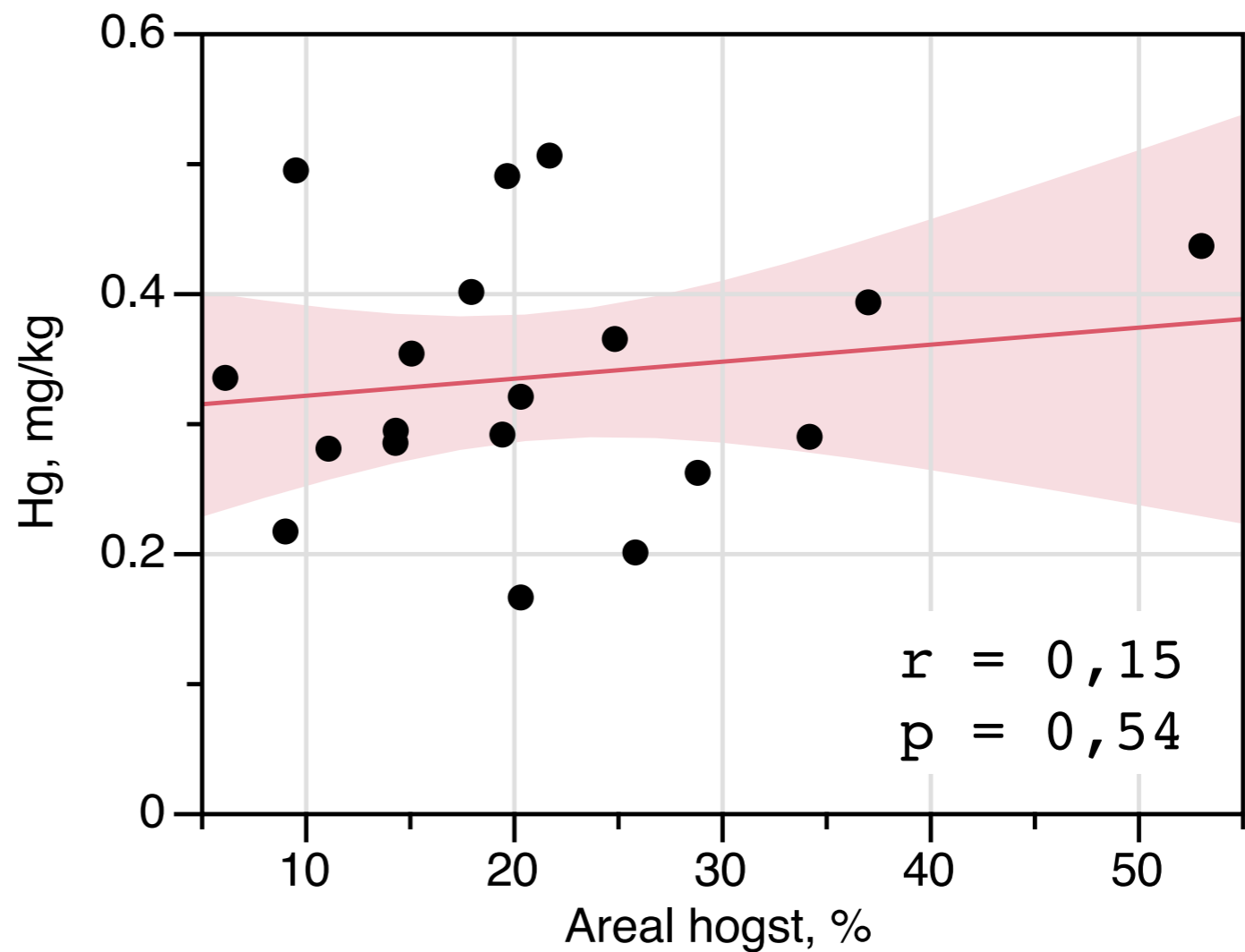
Økningen av Hg i abbor (50 %) – på tross av reduserte atmosfæriske avsetninger i Sørøst-Norge – er trolig forårsaket av noen storskala miljømessige endringer:

- Skogsdrift? — har vært vist å kunne øke avrenningen av Hg og MeHg i forsøksfelt i Finland og Sverige
- Økt avrenning av humusstoffer (TOC) på grunn av reversering av forsuring og klimaendringer (våtere og varmere)? Kan øke transporten av Hg/MeHg fra nedbørfeltene, minske fotodemetylering, stimulere metylering.
- Endringer i vekstrater og alderstruktur i fiskebestander? Økt rekruttering og bestandstetthet og reduserte vekstrater etter reversering av forsuring



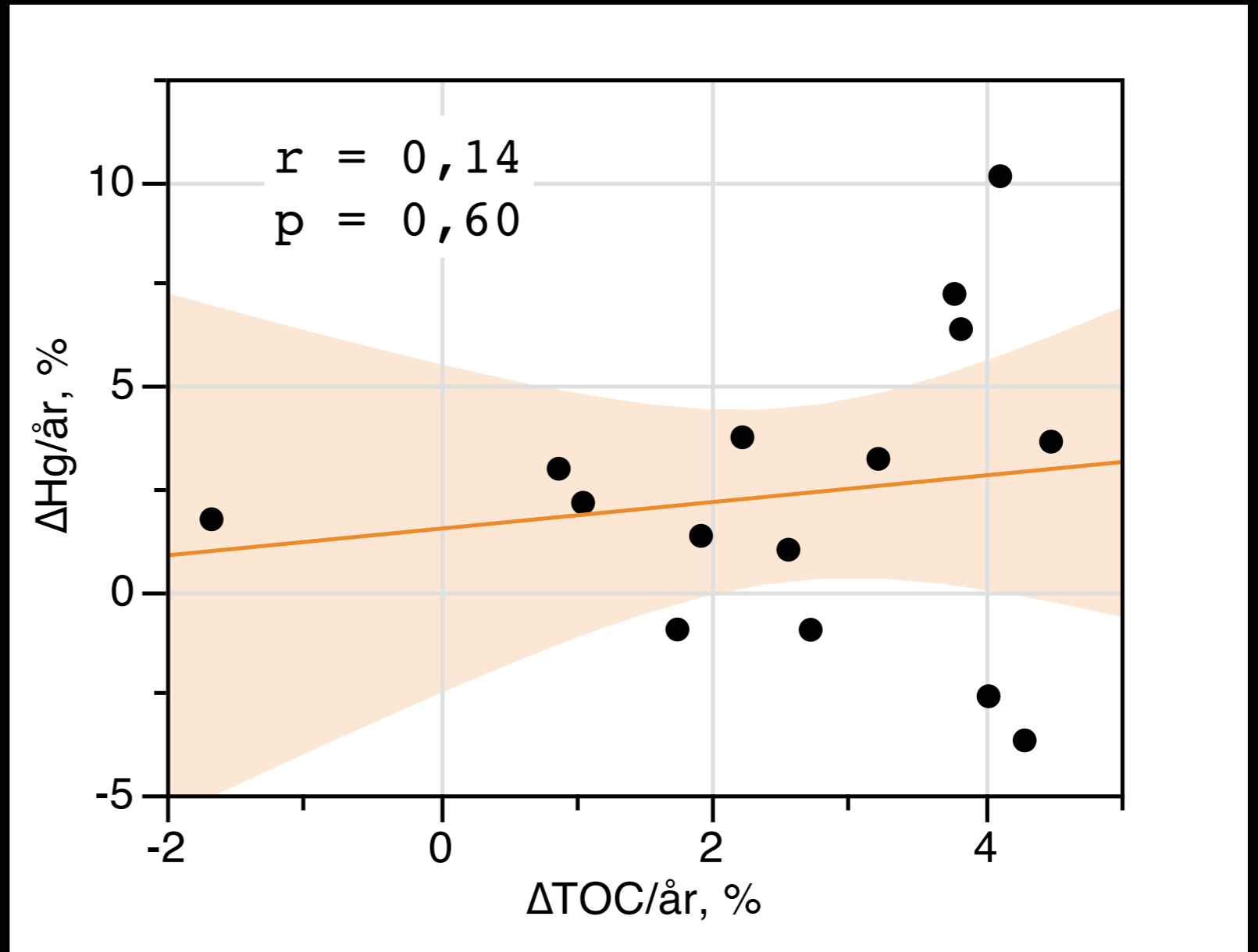
Kvikksølv i abbor og skogsdrift

Ingen signifikant sammenheng mellom graden av skogsdrift i nedbørfeltene og midlere Hg-konsentrasjon i abbor fra 19 sjøer i Øst-Norge (Rognerud, Fjeld og Kjær, 2011)



Kvikksølv i abbor og TOC

Endringen i Hg-konsentrasjonene fra 1990-tallet og til 2008 kan ikke forklares med endringer i innsjøenes humusinnhold (TOC) (Fjeld og Rognerud, in prep.)



Endringer i vekstrate?

- Gjenstår å sjekke dette
- Krever vekstberegninger basert på gjellelokk og øresteiner
- Abbor fra innsjøene som var mest forsuret på 1990-tallet har hatt den største økningen i Hg



Konklusjoner

- Hg i sedimenter - omlag 3 x økning i Hg-konsentrasjoner i overflatesedimenter sammenliknet med pre-industrielle sedimenter, økningen størst i kystnære områder i Sør-Norge
- Økningen i Hg-belastningen til innsjøene akselererte kraftig på tidlig 1900-tallet, forskyvinger i Hg-isotopforhold tyder på endrede kilder
- Konsentrasjonene av Hg i abbor fra skogssjøer på Østlandet har økt med omlag 50 % siden tidlig 1990-tallet. Økningene kan ikke forklares med effekter av skogsdrift eller økt avrenning av humus (TOC) fra nedbørfeltene.