

**Kvikksølv forurensing i naturlig vann,
med hovedvekt på elvesystemer**

KJ2900 Bachelorprosjekt i kjemi

Adrian Waage Sundsøy

Veileder: Øyvind Mikkelsen

Institutt for kjemi
NTNU
Trondheim
30. april 2021

Sammendrag

Kvikksølv er det mest flyktige av de forurensende tungmetallene, og kommer, hovedsaklig, fra industri, vulkaner og avfallskilder. Det blir enten transportert direkte til elver, eller indirekte via atmosfæren som luftpartikler. Elver har mulighet til å spre kvikksølvet lettere enn andre systemer for vann. Når kvikksølvet kommer i vannet så er største trusselen at organisk kvikksølv kommer inn i fisker, som kan gå videre og bli spist av mennesker. Om dette skjer så vil det føre til angrep på mange biologiske systemer i menneskekroppen, som for eksempel sentralnervesystemet. De største effektene kvikksølv har i elvesystemer er at det kan omdannes til organisk kvikksølv, som er den giftigste versjonen av kvikksølv. Dette blir tatt opp av mindre organismer, og kan til slutt ende opp med å bli tatt opp i menneskekroppen. Utslipp av kvikksølv er en stor kilde for norsk natur, og i løpet av de siste 30 årene har det totale utslippet gått kraftig ned.

Innhold

1	Introduksjon	1
2	Teori	2
2.1	Kilder til kvikksølv	2
2.1.1	Naturlige kilder	2
2.1.2	Antropogene kilder	2
2.2	Hvorfor er dette viktig?	3
2.3	Hva kan dette gjøre	4
2.3.1	Dyr og planteliv	4
2.3.2	Mennesker	4
3	Diskusjon	6
3.1	Sammenlikning av data	8
3.1.1	Fra år til år	8
3.1.2	Fra plass til plass	8
4	Konklusjon	10
	Bibliografi	11

1 Introduksjon

Det var ikke før etter den industrielle revolusjonen at menneskeskapte kilder for forurensinger fikk en global påvirkning. Disse antropogene kildene fikk også en større påvirkning etter den andre verdenskrigen, da bruk av industri fikk en økning. Det var ikke før etter dette at folk begynte å tenke på om allment dette utslippet ville ha en effekt på verden. En viktig undergruppe av disse utslippene er tungmetaller.

Selve definisjonen på tungmetaller er ikke formelt nedfelt, men oftest beskrives det som metaller med tetthet større enn 5 g/cm^3 og noen ganger beskrevet at det er giftig selv ved lave konsentrasjoner^[1]. Innen snakk om naturmiljø er disse metallene viktige, siden de vil ha en helseeffekt om de blir introdusert til for eksempel menneskekroppen. Et av disse metallene er kvikksølv. Kvikksølv, ulikt alle andre metaller, er flytende ved romtemperatur, med sitt smeltepunkt på -39 °C ^[2]. Et bruksområdet for kvikksølv har vært innen medisin, for eksempel det har blitt brukt for ulike typer hudlidelser. Kvikksølvforbindelser har også, fram til nylig, blitt brukt til å hindre vekst av mikroorganismer på medisiner^[3].

For 13 år siden ble bruken av kvikksølv generelt forbudt i Norge, noe som inkluderer tannlegevirksomheten. Her ble kvikksølv brukt i form av legeringen amalgam, men ble forbudt på grunn av at det var skadelig for miljøet^[4]. Amalgam er ikke eneste kvikksølvforbindelsen som er miljøskadelig, men det finnes flere, et eksempel er organisk kvikksølv. Denne formen av kvikksølv er ekstremt skadelig for mennesker. Som en forurensing er kvikksølv unikt, siden det er flyktig som både gass og væske, det blir lettere å transportere globalt enn andre tungmetaller. I vandige systemer så er elver et godt transportmiddel for kvikksølv, siden elver transporter vann til jordbruk, innsjøer og hav^[5].

I denne oppgaven så blir det sett på bare kvikksølvforurensninger, med et hovedfokus på slike forurensninger i elver. Starter her med å se på kvikksølv på et globalt synspunkt, men deretter blir det jobbet ned mot å se på hvordan denne forurensingen kan/har påvirket Norge, i både natur og befolkning. For å gjøre dette så må man finne svar på hvorfor man finner kvikksølv i ellevann, og hvordan slik forurensning har en påvirkning på elvesystemene. For å kunne svare på det må man først finne ut hvor kvikksølvet kommer ifra, deretter så må man se på hvordan dette har en påvirkning på elvesystemer og til slutt se på hva effektene av kvikksølv i ellevann er.

Minamata-sykdommen er et godt eksempel på effekten av kvikksølv. Denne sykdommen var produktet av metylkvikksølvholdig avløpsvann som ble sluppet fra en nærliggende kjemifabrikk. Dette organiske stoffet gikk inn i fisk og skaldyr som levde i vannet, som deretter ble spist av lokalbefolkningen. Denne sykdommen påvirket flere tusen av personer, hovedsaklig sentralnervesystemet mest påvirket. Denne hendelsen var bakgrunnen for Minamata konvensjonen, en konvensjon som skal beskytte både miljø og de som bor der mot antropogene utslipp av kvikksølv og kvikksølv holdige stoffer^[6].

Denne problemstillingen ble valgt på grunn av interesse innen forurensinger, interesse for å lære mer om hvordan tungmetaller påvirker naturen og hvorfor dette er et problem.

2 Teori

2.1 Kilder til kvikksølv

Kvikksølv har både naturlige og antropogene (menneskeskapte) kilder. Hovedsakelig så går mesteparten av kvikksølv utslippene til atmosfæren, men så senere blir de transportet videre til andre systemer på jorden, som for eksempel hydrosfæren hvor man finner elvesystemer.

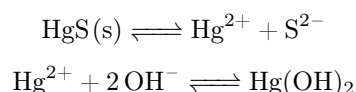
2.1.1 Naturlige kilder

For naturlige kilder av kvikksølv så har man både utslips- og re-emisjonskilder. Blant de viktigste utslippskilden så finner man vulkaner. Hvor mye som blir sluppet ut avhenger av om vulkanen enten er i sin hvileperiode eller er aktiv. Mens en vulkan er i hvileperiode så slipper den ut ca 1% av atmosfærisk kvikksølv, enn om det er et utbrudd^[7].

Jord og vann er også kilder her, men disse kildene kommer av likevektsystemer med atmosfæren^[7]. Denne likevekten skjer ved at luftbårne partikler med adsorbent kvikksølv legger seg på topplaget av både vann og jord. For vann så avhenger dette av konsentrasjon av kvikksølv i vannet og lufta, slik at det blir likevekt mellom disse fasene. Temperatur er også viktig faktor her. For jord så avhenger dette bytte av type vegetasjon, vær og hvordan dette bytte har historisk skjedd. Planter og trær kan da ta opp kvikksølv via jord. Dette kvikksølvet kan slippes tilbake til atmosfæren via skogbranner^[7].

Det er ikke bare jord og vann som tar imot kvikksølv, men snø kan gjøre det også. Fra et *research letter* som viser kvikksølvinnholdet i snøen på Grønland så vises det at snø kan holde på kvikksølvet, som da betyr at det kan være en kilde også^[8]. Sammenliknet med de større kildene av kvikksølv så vil ikke snø ha stor global påvirkning av kvikksølvforurensningene, men ved snøsmelting for en elv så kan dette ha en lokal påvirkning, noe som da kan si at dette er en sesongbasert lokal kilde^[8].

Ved snakk om elvesystemer vil også kildebergarter (sedimentære bergarter med et betydelig innhold av organisk materiale^[9]) være en viktig kilde for kvikksølv. Disse bergartene kan inneholde ulike forurensinger, inkludert kvikksølv. Disse forurensingene kan gå fra bergarten til vann via fysisk, kjemisk eller biokjemiske reaksjoner^[5]. Sinober (engelsk: *Cinnabar*) er den største kilden for kvikksølv fra bergarter, og her er kvikksølv i form av sulfidet kvikksølvsulfid^[10]. Kvikksølv forlater berggrunnen via disse reaksjonene:



Hg(OH)_2 kan gå videre til enten å adsorbere seg på HgS , noe som vil danne Hg(l) og senere Hg(g) , adsorberes til andre sedimenter, eller være oppløst i vannet^[11].

2.1.2 Antropogene kilder

For antropogene kilder så kan man se på to undergrupper: primære- og sekundære kilder^[5]. Primære kilder er når en forurensing går direkte til et system, som for eksempel utslipp til atmosfæren. Her vil konsentrasjonen av forurensingen øke i nevnte system. For sekundære forurensinger så kommer disse av at et stoff blir sluppet ut og reagerer med et stoff som allerede er der, og danner forurensingen. Her er allerede stoffet i systemet, så konsentrasjonen øker ikke. Et eksempel er ozon, som dannes ved utslipp av hydrokarboner og NO_x ved hjelp av sollys^[5].

For de menneskeskapte kildene så er de viktigste gruvedrift, fossilt brensel og industriprosesser^[12]. I fossile brennstoff så finner man spor etter andre ulike stoffer enn bare hydrokarboner, og et av disse er kvikksølv. Dette gjelder hovedsaklig for kull. For plasser hvor kullbrenning er en kilde for energi, så er det også en kilde for atmosfærisk kvikksølv. I industrien så bru-

kes kvikksølv som en celle i klor-alkali prosesser. Flere av disse kildene går ikke direkte til elversystemer, men de transporterer kvikksølv til atmosfæren^[12].

Kvikksølv er såpass flyktig at det vil kunne befinne seg i atmosfæren godt opp mot ett år^[13]. Dette gjør kvikksølv til en utmerket kandidat for global atmosfærisk transport. På grunn av at det kan være luftbåren i ett år kan det bety at det kan komme fra hvor som helst i verden, som slipper det ut. Dette fører til at flere av kildene nevnt over blir globale kilder for kvikksølv. Avsetning av kvikksølv skjer via en flux av kvikksølv fra atmosfæren til jord og vannsystemer^[13].

En lokal kilde for kvikksølv er utslipp fra både gruver og fabrikker. For gruver så er dette utslippet alt reststoffer som er igjen etter ønsket metall eller mineral er fjernet^[14]. Dette avfallet kan deponeres til innsjøer. I Norge for eksempel, så vil kvikksølv være et mulig spormetall. For fabrikker så kan dette avfallet være avløpsvann, som kan inneholde kvikksølv. Dette avløpsvannet blir sluppet ut til både elver og innsjøer, avhengig av geografisk lokasjon av gruve^[14].

Innen gruvedrift er smelting av kobber- og sinkmalm viktige kilder, men den største i denne gruppa er gulldrift. Her brukes kvikksølv til å ekstrahere gullet ved at de to danner en legering via amalgamering når de kommer i kontakt med hverandre^[15]. Denne legeringen kan senere brytes og man kan separere de to. Selv med nyere og moderne metoder, så er kvikksølv-metoden brukt idag, men på en mindre skala, på grunn av at den metoden er lønnsomt og enkel å utføre. Slik gruvedrift slipper ut kvikksølv til nærliggende vann og til atmosfæren^[15].

2.2 Hvorfor er dette viktig?

Hvor denne forurensingen kommer fra er viktig, men man må også se på hvorfor denne miljøgiften er et problem.

En av de store grunnene til at kvikksølvforurensning i elver er et problem er i forbindelse med jordbruk. I Norge brukes elver som kilde til vann for jordbruk. Er vannet forurenset med kvikksølv så vil også hva som dyrkes der ta opp det forurenset vannet og få spor av kvikksølv. Dette kan da gå videre til de som spiser det som blir dyrket, og forurense dem^[12].

En god måte for å transportere partikler i vann er via sedimenttransport^[16]. Et sediment er en partikkel som transporteres via for eksempel vann. Kvikksølv i seg selv løses dårlig opp i vann, men ved å adsorbere seg på andre suspenderte partikler så blir kvikksølvet lettere transportert i elvesystemer. Disse partiklene kan, ved tid, felle ned til elvebunnen som avsetning. Dette er en av måtene for kvikksølv kan ende opp på elvebunnen, den andre er at de organismene som kvikksølv er tatt opp i, dør og legger seg på bunnen i form av humus (dødt, nedbrutt organisk materiale). Etter avsetningen så kan partiklene enten bare ligge der, eller så kan de senere bli tatt med elvestrømmen videre til hav og innsjøer, hvor fisker og liknende kan ta opp kvikksølvet og spre problemet^[16]. Ulike sedimenter har ulik størrelse, som vil ha ulik effekt på hvor godt forurensingen blir tatt opp. Dette vises i en masteroppgave som tar for seg ulike forurensinger i flere elver på Svalbard^[17]. Her blir resultatet at mindre kornstørrelse på sedimentene jo mer kvikksølv vil adsorbere seg til det. Likt resultat kan man se i en artikkel som tar for seg kvikksølv og adsorpsjon^[18].

I akvatiske system så finner man kvikksølv som både organisk og uorganisk kvikksølv^[19]. Uorganisk kvikksølv, Hg(II), kan man for eksempel finnes som salt, HgCl₂, eller som komplekser, for eksempel så har man Hg(II)EDTA kompleks. Hg(II) kan omdannes til det organiske stoffet metylkvikksølv, og dimetylkvikksølv, men man finner det som oftest som monometylkvikksølv (CH₃Hg⁺/MeHg) i vann. Monometylkvikksølvet kan også bindes til anioner i vann, som for eksempel CH₃HgCl. Uorganisk kvikksølv er ofte ikke farlig, men det er de metylerte forbindelsene som kan føre til mange helseproblemer^[19].

Det er uorganisk kvikksølv som man finner oftest i vannsystemer, men for ferskvann hvor saltinnholdet er lavere enn sjøvann, så finner man større konsentrasjoner av organisk kvikksølv enn i sjøvann. Dette er for at HgCl₂ dannes i større konsentrasjoner ved høyere saltinnhold.

Konsentrasjonen av sulfider i vannet er også en faktor for metylering av kvikksølv. Høyt innhold av sulfider fører til mer dannelse av HgS.^[19]

Med kvikksølv i sedimentene så kan dette kvikksølv bli omdanna til organisk kvikksølv, via metylering, som er en prosess hvor det dannes metylkvikksølv. Hvordan denne prosessen skjer nøyaktig er ulikt, avhengig av visse betingelse, for eksempel om det skjer i en aerob eller anaerob reaksjon, men hovedpunktet er at uorganisk kvikksølv går til organisk kvikksølv. Noen viktige faktorer for denne metyleringen er pH og temperatur av vannet. Ved en høyere temperatur så vil mer uorganisk kvikksølv metyleres om til MeHg, men dette avhenger av tilgang til noe organisk materiale også^[16].

pH er en viktig faktor på om metyleringen skjer. Ved $\text{pH} < 5$ så skjer det ingen metylering, som er på grunn av mangel av uorganisk kvikksølv, ifølge en artikkel^[20]. Dette kvikksølv vil bli adsorbent på sedimenter^[20]. Ved pH lavere enn 6 så skjer metyleringen ved ca 20% i forhold til hvor mye som skjer ved upåvirket pH^[21]. Nøyaktig effekt av en lavere pH har på adsorpsjonsevne er fortsatt usikker, men flere artikler viser at lavere pH gir at mindre uorganisk kvikksølv metyleres til organisk kvikksølv^[22].

Det er såklart flere faktorer som påvirker denne metyleringen, men disse har ikke like stor effekt som de nevnt over.

Større fisk i seg selv danner ikke MeHg, men får det via maten sin. Et eksempel på dette er at mindre fisk spiser visse bakterier som kan ta opp uorganisk kvikksølv og omdanne det til organisk kvikksølv:



Denne reaksjonen skjer via en vitamin D₁₂ analog kalt metylkobalamin^[5]. Ved at disse organismene tar opp kvikksølv så vil det bioakkumuleres (bli tatt opp) videre opp i næringskjeden til større fisk og liknende. Disse fiskene blir da også forurenset og kan frakte den videre til andre rovdyr eller mennesker som lever av slike fisk, siden MeHg legger seg i fiskens muskelvev^[23].

2.3 Hva kan dette gjøre

Det å vite hvorfor kvikksølv har en effekt er viktig, men hvordan kvikksølv påvirker de som tar det opp er også viktig å vite.

Ved at sjødyr tar opp organisk kvikksølv så vil de bli en kilde for kvikksølv til de som spiser fisken. For Norge som er en stor eksportør av sjømat vil denne forurensningen være et problem. Det samme vil skje om man spiser kvikksølvforurensa-jordbruksprodukter. Begge disse kildene er viktige for norsk matproduksjon, og er de forurensa, så vil mennesker og dyr som spiser det, få i seg kvikksølv.

2.3.1 Dyr og planteliv

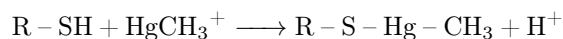
Planter får i seg kvikksølv via vann^[10]. Hvilken effekt det har på planten varierer fra hvilken type plante, men bygg er et eksempel på hvor kvikksølv er mer giftig. Kvikksølv vil påvirke spire-evne av en plante, ved å angripe røttene, noe som påvirker dens voksrate^[10].

Fugler vil få i seg kvikksølv via kostholdet sitt, gjennom å spise fisk og liknende^[10]. Fiskespi-sende fugler får slike forurensinger av forurensa fisk, mens andre eksponerte fuglearter kan få det via kvikksølv-behandlet frø, noe som nå er forbudt. Plasser hvor det ble funnet spor etter kvikksølv-forurensninger i fugler hadde også en nedgang i befolkningen og lavere fødselsrate^[10].

2.3.2 Mennesker

Kvikksølv kommer hovedsaklig inn i menneskekroppen via kostholdet: fisk og annen sjømat. Dette er hovedkilden for kvikksølv om man ser bort ifra ulykker hvor for eksempel kvikksølv i gassform blir rakst tatt opp i kroppen.

Kvikksølv har mange effekter på menneskekroppen, fra molekylært nivå til et makroskopisk nivå. På et molekylært nivå er en effekt at kvikksølv er en inhibitor for flere enzymer, ved å påvirke visse bindinger^[10]. Et eksempel er når HgCH_3^+ vil reagere direkte med S-H grupper:



Her ser man hvordan kvikksølv påvirker enzymer som avhenger av S - H bindinger, som for eksempel adenyl cyclase som er en katalysator for omdannelse av ATP til AMP (viktig reaksjon for hjerne-nervetransmisjon)^[10].

På et større nivå så er nervesystemet et stort offer her^[24]. Den største effekten kvikksølv har her er at kvikksølv kan gå inn i celler og svekke dens avgiftings-evne, og da vil cella enten dø eller bare bli underernært. MeHg kan komme seg gjennom hjernebarrieren, og da utføre farlige skader på sentralnervesystemet. Det kan også svekke denne barrieren slik at andre forurensinger kan komme seg til hjernen også. Dette er spesielt farlig om det skjer med noen hvor nervesystemet og hjernen er under utvikling. Det er mange symptomer på slik forgiftning, hvorav noen eksempler er søvnløshet, minnetap og hallusinasjon^[24].

Et annet system i kroppen som er utsatt for forurensinger her er immunsystemet^[24]. Immunsystemet blir svekket av kvikksølv ved å skade polymorfonukleære leukocytter (PMN), immunceller som slippes ut under infeksjon og liknende situasjoner. Her påvirker kvikksølv produksjonen av PMN og dens evne til å angripe ukjente stoffer under for eksempel en infeksjon^[24].

Et nevnbart system som også blir påvirket av kvikksølv er det endokrine systemet^[24]. Dette er systemet som kontrollerer hormonproduksjonen i menneskekroppen. Her er den største trusselen at kvikksølv deaktiverer ulike organer som ligger under dette systemet, som for eksempel bukspyttkjertelen og skjoldkjertelen. Her blir ulike enzymer angrepet og inhiberer disse. Et eksempel er bukspyttkjertelen, her dannes det insulin som har tre svovel-bindene seter. Disse kan bli angrepet av kvikksølv, på lik måte som nevnt over^[24].

Det er mange flere effekter av kvikksølv her, men de som ble nevnt over her er det viktigste og mest farlige.

3 Diskusjon

Kvikksølv i elvesystemer er ikke et like populært forskningsområde som kvikksølv i innsjøer, en annen form for naturlig vann. Selv om det finnes mye data for kvikksølv i fjord/innsjøer så finnes det også forskning på det i elver, men bare ikke like mye. Det å avgrense seg til elfeurensing innen Norge også begrenset noe relevant data, men det eksisterte nok forskning på dette til å kunne komme med en mening om denne problemstillingen.

For å kunne si noe om hvilke effekter kvikksølvforurensinger har, så må man først vite hvilke typer av kvikksølv som man må se etter. Både kvikksølv i gassform og uorganisk kvikksølv har ikke store helsefarer i seg selv, men det er den organiske varianten som har de største faremomentene ved seg. Den viktigste trusselen med organisk kvikksølv for mennesker er om det kommer inn i kroppen, en enkel måte for at det skjer er via sjømat. Uorganisk kvikksølv i seg selv er ikke farlig, men utslipp av det vil være som sekundært utslipp av organisk kvikksølv, på grunn av at det kan omdannes til MeHg ved riktige betingelser.

For å kunne bestemme om et system er forurenset av kvikksølv så må man se på hvilke grenser som er funnet. For eksempel så er vannforskriftens miljøkvalitetsstandard ligger på 20 ng/g og omsetningsgrense er 0,5 mg/kg i en fisk sitt muskelvev. Førstnevnte er også EUs gitte grenseverdi (EQS)^[25] og sistnevnte verdi er bestemt for enkle fiskearter som finnes i EU og Norge^[26]. Man kan sammenlikne denne verdien med liknende verdi som er funnet for noen haityper: for de er det funnet at en føre var verdi på 0,5 mg/kg og øvre grense for menneskeinntak er 1 mg/kg, som er henholdvis 0,5 og 1 ppm^[27]. En verdi for at vann skal beskrives som forurenset med kvikksølv kan sees i tabell 3.1^[28], dette er bare et eksempel på verdier for ulikt forurenset miljø, men disse kan variere. For eksempel så har miljødirektoratets rapport om sedimenter litt andre verdier under seksjon 3.3^[16]. Maksimum daglig inntak av kvikksølv for at det skal være på kritisk nivå er 300 mg for en gjennomsnittsperson på 70 kg^[10].

Tabell 3.1: Ulike verdier for tilstand av forurensinger i vandige system. Klasse I og II betyr et godt miljø, klasse III og oppover betyr at tiltak er nødvendig.^[28]

klasse Tilstand	Klasse I Bakgrunn	Klasse II God	Klasse III Moderat	Klasse IV Dårlig	Klasse V Svært Dårlig
Konsentrasjon [$\mu\text{g/l}$]	0,001	0,047	0,07	0,14	> 0,14

For at norsk natur skal bli mindre forurenset av kvikksølv så kreves det at både Norge og resten av verden minker sine utslipp. I 1988 ble det signert en avtale i Paris om å overvåke ulike forurensinger, hvorav kvikksølv var en av dem. Denne overvåkingen var med hovedfokus mot marine systemer. I 2008 kom det et forbud for bruk av kvikksølv i produkter i Norge, noe som hjalp imot forurensninger på grunn av at det kom mindre kvikksølv fra avfall, både menneskelig og materialistisk.

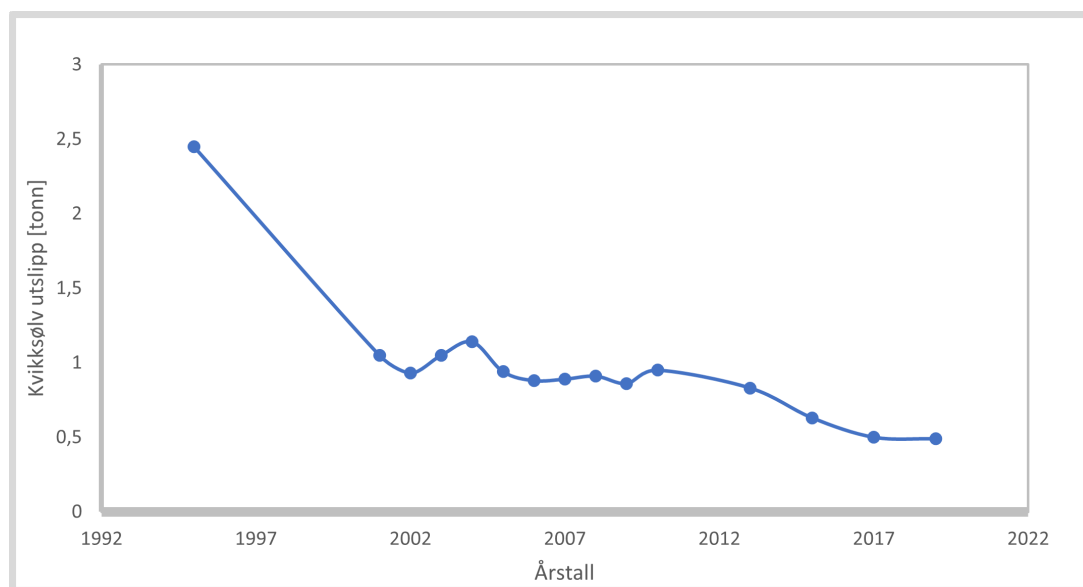
Bruk av kvikksølv i Norge ble forbudt i 2008 og dette inkluderer tannlegevirksomheten, noe som betyr at nyere utslipp herifra ikke eksisterer, men før 2008 så var det fortsatt utslipp^[4]. SFT kom med en rapport i 2003^[29] som sa at kvikksølv fra tannfyllinger sto for 62% av totalt utslipp fra vanlige husholdninger. Dette forbudet har gjort at mellom 1990 og 2001 så sank bruken av kvikksølv i tannfyllingsmaterialer med 85%^[29]. Også viktig å nevne er at det ikke bare er husholdninger som slipper ut kvikksølv relatert til amalgam, men også tannlegekontor slipper det ut.

En måte for at slik kvikksølv kommer seg til vandige systemer er via kloakk. Dette gjelder også kvikksølv som er brukt i medisiner og liknende, så lenge det ender opp fra menneskekroppen til toalett vann. Amalgam brukt som tannfylling vil oppløst hver gang det er i kontakt med væske, selv om dette skjer på mikronivå så skjer det daglig. Dette vil da ende opp i kloakk. Etter 2006 så kom det amalgamavskillere med 95% renseeffekt, så dette vil ha lav påvirkning på vandige system i nyere tid^[30].

Amalgam er ikke eneste som ble forbudt i 2008. Flere typer produkter pleide å inneholde kvikksølv, for eksempel batteri, elektroniske aparater og noen bilkomponenter. At nyere produkt inneholder kvikksølv kommer ikke til å skje, men produkter fra før dette forbudet vil fortsatt ha kvikksølv i seg. Om ikke disse resirkuleres på riktig måte så vil dette bli en lokal kilde for kvikksølv når disse produktene ender opp som avfall.

Etter ulykken i Minamata så økte interessen for å minke globale kvikksølvutslipp. Dette ledet til Minamata konvensjonen, som ble undertegnet i 2013^[6]. De globale utslippene er viktige selv for Norge, siden de er en viktig kilde til norsk ferskvann^[31]. Her kan man se på om disse utslippene har steget eller sunket fra år til år. Fra en rapport av AMAP/UNEP så kan man se estimert data fra totalt globalt utslipp i 2007, 2010 og 2012. Disse er henholdsvis 7000, 8300 og 6900 tonn. Disse tallene er estimerte og tar med seg naturlige og antropogene kilder, både utslipp og re-utslipp. Her ser man at mellom start og slutt så har det gått ned^[31].

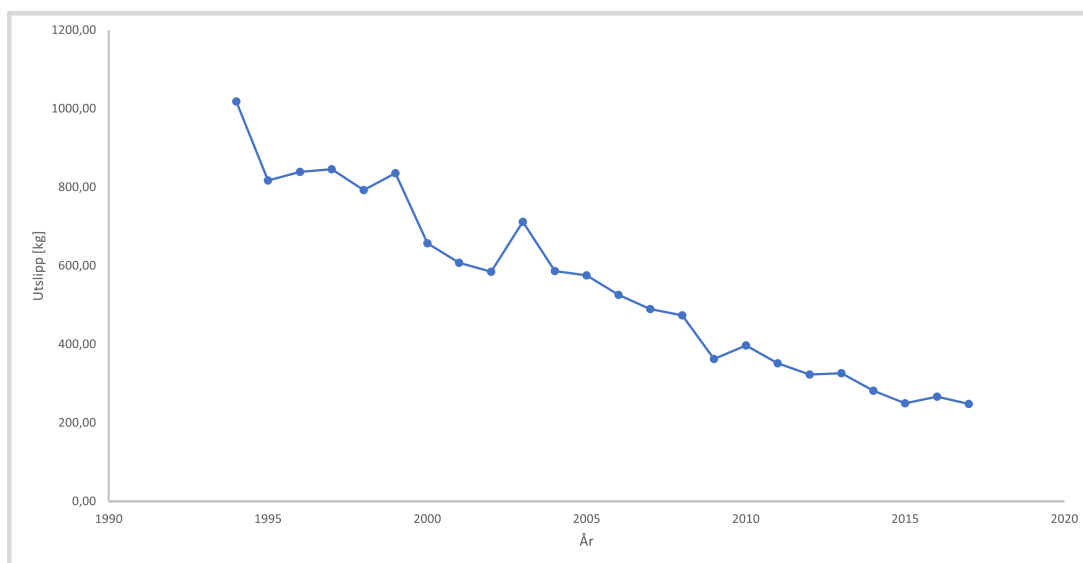
Norge kom med et forbud for kvikksølv i produkter tidlig i 2008, noe som hjalp for å senke forurensingene i elver, samtidig andre plasser også. I figur 3.1 kan totalt utslippsdata fra Norge bli sett. Her ser man at det norske utslippet har gått ned siden 1990-tallet. Ved 1995 var det målt 2,45 tonn kvikksølv sluppet ut og i 2019 så var denne verdien ned til 0,5 tonn^[32]. I figur 3.2 så ser man også data for kvikksølvutslipp i Norge. Disse dataene er ifra norskeutslipp.no. Disse verdiene er lavere enn fra miljødirektoratet, men viser lik trend, at utslippene har gått ned med over 75 % siden 1990-tallet.



Figur 3.1: Plot av totalt norsk kvikksølvutslipp til luft mellom 1995 til 2019, data hentet fra Miljødirektoratet^[32]

En faktor som er viktig for opptak av kvikksølv i sedimenter er organisk materiale. Jo mer organisk materiale sedimentene består av, jo mer kvikksølv kan bli tatt opp^[17]. Dette vises i en masteroppgave som tok for seg ulike forurensinger i flere elver på Svalbard. Her var resultatet at det ble funnet en større konsentrasjon av kvikksølv ved elvebunner med rikere innhold av organisk materiale enn ved lavere konsentrasjon^[17].

Fra samme rapport så kan man se at kvikksølv innhold i elver er dynamiske. Ved sommeren så er det en høyere konsentrasjon, som skyldes geokjemiske og biologiske prosesser^[17]. Dette tilsvarer at data fra vintertider vil ha lavere konsentrasjoner enn sommer, og forteller at en enkeltmåling av kvikksølvkonsentrasjoner i elver ikke forteller mye, men man må ta målinger året rundt. En annen faktor som påvirker vår/sommer målingene er snøsmelte. Snø kan inneholde kvikksølv og ved snøsmelte sesongen vil det oppleve en større kvikksølvkonsentrasjon^[17].



Figur 3.2: Plot av totalt norsk kvikksølvutslipp til luft mellom 1994 til 2017, data hentet fra Norskeutslipp.no^[33].

3.1 Sammenlikning av data

En måte å se hvordan forurensningene har endret seg gjennom årene er å sammenlikne data. For å se hvordan framgangen av kvikksølv utslippnedgangen har gått så sammenlikner man data fra etter konvensjonen i Paris 1988 til i dag^[34]. Dette gjøres fordi globalt utslipp av kvikksølv er en viktig kilde av kvikksølv selv for norsk natur, inkludert elver. Dette er da enten med direkte overførsel fra luft til vann via enten bytte eller regn, men kan også komme av at kvikksølvavsetninger i snø, som senere smelter.

3.1.1 Fra år til år

Det ble utført en analyse etter kvikksølv i 155 norske elver, som spant seg over hele Norge, i en tidsperiode mellom 1993 og 1997. Her ble det målt etter forurensinger i vannet. Gjennomsnittlig ble det funnet at elvene hadde en konsentrasjon på mellom 1,30 og 1,75 ng/l. Denne verdien, i følge tabell 3.1, tilsvarer et godt miljø. En maksimum verdi, for elva Vefsna, var lik 56 ng/l og dette tilsvarer et moderat miljø, men dette var bare en måling som kan komme ifra ekstra snøsmelte eller regn sier rapporten^[34]. NIVA ga også ut en rapport over deres overvåkning over flere referanseelver i 2019. For kvikksølv så var den høyeste målte verdien 14 ng/l, noe som tilsvarer et godt miljø. Av alle gjennomsnittsverdiene så varierer det mellom klasse I og klasse II, og totalt tilsvarer dette at ingen tiltak er nødvendig for å fjerne forurensinger^[25].

Fra samme rapport ble det også analysert fisker fra alle referanseelvene. Disse prøvene hadde en konsentrasjon på mellom 24 til 218 µg/kg. Alle disse verdiene er over EQS verdi, 20 ng/l. Den høyeste verdien er fra Rørholtfjorden bekkefelt og i følge rapporten kan denne verdien skyldes et nærliggende anlegg^[25].

3.1.2 Fra plass til plass

Tidlig 2020 så kom det en rapport fra NIVA hvor de analyserte miljøgifter i fisk i to bekker: Mærradalsbekken og Hovinbekken^[35]. En av miljøgiftene her var kvikksølv. Det ble analysert 83 fisker, og ingen av de hadde kvikksølvverdier over omsetningsgrensen for kvikksølv, 0,5 mg/kg^[35].

En lik undersøkelse ble utført av NIVA om ørreten i Akerselva og Lysakerelva, som ble utført i 2018^[36]. Denne rapporten kom fram til kvikksølvinnholdet i ørreten her ikke var høyere enn

målte data for andre fisker i landet, men gikk over Vanndirektivet sine anbefalte miljøstandard. Disse verdiene gikk ikke over EU sin omsetningsgrense. Konsentrasjonen av kvikksølv vokste lineært med lengde og vekt på fisken. Her ble det bestemt at den største kilden var globale, gullutvinning og kullforbrenning, og lokale var bare potensielle kilder^[36].

Fra miljødirektoratet sin rapport om forurensinger i sedimenter så kan man se data fra flere plasser i verden og Norge^[16]. For dataene fra Norge ser man at de for det meste varierer mellom 10 til 200 ng/g totalt av alle typer kvikksølv. Over halvparten av målte områder ble klassifisert som kvikksølvforurenset. Her er det en måling som skiller seg ut, og det er målinger fra Sørfjorden, men dette kan skyldes et uhellutslipp. Det ble målt opp mot 460 ng/g av MeHg^[16].

Fra *research letter* om forurensninger i snø så ser man at verdiene her er oppe mot 200 pg/g^[8]. I forhold til andre nevnte data her så kan dette virke som lavere verdier, som det er, men ved flere plasser i Norge hvor snøen legger seg godt spredd i vinteren kan det adsorbere/absorbere mye kvikksølv. Når temperaturen går opp og snøen smelter kan den gå til elver og ta med seg sine forurensinger. Ved store mengder snø kan dette gi en stor påvirkning på hvor mye forurensing det i elven.

En mulig nyere utslippskilde for kvikksølv er jordområder med permafrost. Disse områdene, som til vanlig er frosset hele året, vil nå begynne å tine, som et følge av global oppvarming. Ca nøyaktig innhold av kvikksølv, men et *reaserch letter* antar at man kan finne totalt 793 ± 461 1000 tonn kvikksølv i sedimenter som befinner seg i permafrost^[37].

Både Norge og verden har sunket utslipp av kvikksølv, men det betyr ikke at kvikksølvet som allerede er sluppet løs bare forsvinner. Ved å se på data for sedimenter i Norge ser man at flere områder med sedimenter har en høyere verdi av kvikksølv enn hva det burde være. Etter å se på flere data på kvikksølvforurensinger i fisk så ser man at verdiene her ikke er de beste, de ligger over EQS verdiene, men de ligger ikke helt opp på forurenset nivå. Dette er ikke hvordan ting burde være, at man fant enten null eller nesten null kvikksølv, men det virker. Ved å ta bort globalt utslipp som en kilde av kvikksølv, siden utslippet har gått ned, for elver så kan dette bety at i fremtiden vil fiskene være mindre forurenset og kanskje til og med komme seg under EQS.

Alle tiltakene som er gjort de siste 30 årene har hjulpet mot å senke kvikksølvinnholdet i elver. Det å oppnå et null-utslipp på kvikksølv globalt vil være vanskelig, siden enkel kullbrenning er en viktig kilde. Man kan ikke gjøre noe med de naturlige kildene heller, for eksempel så kan man ikke bare fjerne all sinover fra bakken. totalt så utgjør de naturlige kildene ca 70% av hva verden kan tåle av kvikksølvutslipp^[7], så ved å senke antropogene kilder så kan man oppnå bærekraftighet med kvikksølv, men dette kan ha mye usikkerhet på grunn av alt kvikksølvet som befinner seg i permafrost.

4 Konklusjon

Ved starten så ble det spurt om hvordan kvikksølv påvirker elvesystemer og hvorfor er det et problem. Gjennom denne oppgaven så har det blitt sett på hvor kvikksølv kommer ifra og hvordan det kommer til norske elver. Det har blitt sett på hvorfor kvikksølv er et problem i elver og hvilke effekter det kan ha. Fra ulike data for kvikksølvforurensninger så har man sett at kvikksølvutslipp har gått ned, men gamle utslipp ligger fortsatt igjen. Dette kan forsvinne med tiden om tilførselen av kvikksølv går ned.

De største kildene for kvikksølv i elver er globale utslipp, som vulkaner, gullindustri og kullbrenning, og kildebergarter, viktigst er sinober. Dette kvikksølvet ender opp i elver enten ved direkte eller indirekte metoder. Etter at kvikksølv har kommet seg i elvesystemer kan det enten bli transportert videre, legge seg i sedimenter eller bli tatt opp i organismer. Disse organismene blir tatt opp i større sjødyr, som til slutt fører denne forurensingen videre, til mennesker og andre dyr som spiser fisk.

Ved å analysere ulike data fra rapporter gjort i norske elver så ble det funnet at sedimenter kan være en god lagring for kvikksølv, men selv om en elvebunn er forurenset så trenger ikke fisken som lever der være mye forurenset. Flere rapporter om fisk viser at fisker inneholder mengder av kvikksølv over en anbefalt grense, men ikke nok til å bli kalt forurenset.

Verden har blitt klokere på bruk og håndtering av farligere kjemikalier. Siden Kvikksølv forurensinger ble oppdaget som et problem, har både Norge og verden kommet med flere tiltak for å stoppe utslipp av kvikksølv. Av de store så kom Paris konvensjonen i 1988 først. Etter det hadde Norge selv begynt å trappe ned på bruk og utslipp av kvikksølv, før i 2008 hvor bruken av kvikksølv i nyere daglige produkter ble forbudt. Et annet stort steg for verden her var Minamata konvensjonen i 2013.

Om denne trenden ved å senke kvikksølvutslipp fortsetter fram til man oppnår en mer bærekraftig bruk av kvikksølv, noe som kan føre til at mye mindre sjømat inneholder forurensinger og det er mindre frykt ved å spise mer sjømat. En viktig ting med å være klar over faremomentene med kvikksølvforurensinger er at det ikke skjer noe liknenden som Minamata ulykken igjen.

Bibliografi

- [1] B. Pedersen. Tungmetaller, 2020. URL <https://snl.no/tungmetaller>.
- [2] Allan G. Blackman. *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th edition, 2014.
- [3] A. K. Lie. Kvikksølv som legemiddel, 2009. URL <https://tidsskriftet.no/2009/01/tidligere-i-tidsskriftet/kvikksolv-som-legemiddel>.
- [4] I. Espelid. amalgam (tannfylling), 2018. URL https://snl.snl.no/amalgam_-_tannfylling.
- [5] S. Manahan. *Environmental Chemistry, Tenth Edition*. CRC Press, 11 2016. ISBN 9781498776936.
- [6] T. S. Hovden. Norsk innsats påverka internasjonal lov om kvikksølv, 2018. URL <https://forskning.no/forurensning-niva-niva-norsk-institutt-for-vannforskning/norsk-innsats-paverka-internasjonall-ov-om-kvikksolv/1262241>.
- [7] N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets, and K. Telmer. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13):5951–5964, 2010. doi: 10.5194/acp-10-5951-2010. URL <https://acp.copernicus.org/articles/10/5951/2010/>.
- [8] C. F. Boutron. G. M. vandal. W. F. Fitzgerald. C. P. Ferrari. A forty year record of mercury in central greenland snow. *Geophysical Research letters*, 25(17):3315–3318, 1998.
- [9] J. Hagland. Kildebergart, 2020. URL <https://snl.no/kildebergart>.
- [10] Wayne Landis, Ruth Sofield, and Ming-Ho Yu. *Introduction to environmental toxicology: Molecular substructures to ecological landscapes, fifth edition*. CRC Press, 09 2017. ISBN 9781315117867.
- [11] Y.H. Hsieh, S. Tokunaga, and C.P. Huang. Some chemical reactions at the hgs(s)—water interface as affected by photoirradiation. *Colloids and Surfaces*, 53(2):257–274, 1991. ISSN 0166-6622. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016666229180141A>.
- [12] E. Steinnes. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bio-availability*. Springer Netherlands, 2013.
- [13] Christopher D. Holmes, Daniel J. Jacob, and Xin Yang. Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters*, 33(20), 2006. doi: <https://doi.org/10.1029/2006GL027176>. URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2006GL027176>.
- [14] A. HAMMER. Gruvedriftens dilemma, 2011. URL <https://forskning.no/partner-forurensning-geofag/gruvedriftens-dilemma/742702>.
- [15] L.D. Lacerda. Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water Air Soil Pollut*, 97:209–221, 07 1997.
- [16] J. Laugensen. T Møskeland. S. A. Nøland. Kunnskapsinnhenting - metylkvikksølv i sedimenter, 12 2014.
- [17] S. M. Kveli. Studie av totalt organisk materiale, kvikksølv og andre sporelementer i sedimenter/elveavsetninger i bayelva og andre elver i ny Ålesund (svalbard), 2015. URL <http://hdl.handle.net/11250/2351970>.
- [18] Göran Bengtsson and Francisco Picado. Mercury sorption to sediments: Dependence on grain size, dissolved organic carbon, and suspended bacteria. *Chemosphere*, 73(4):526–

- 531, 2008. ISSN 0045-6535. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.017>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508008011>.
- [19] Li. W.C. Tse. H.F. Health risk and significance of mercury in the environment. *Environ Sci Pollut Res*, 22:192 – 201, 2015. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3544-x>.
- [20] Y. Lu. L. Wang H. Zhu. B. Yan. F. Zhang. Effects of particle-sizes, ph and organic matter on adsorption and desorption of mercury to sediments in the songhua river. *Huanjing Kexue*, 31:2315–2320, 2010.
- [21] M. R. Winfrey. J. W. M Rudd. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low ph lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9:853–869, 1990.
- [22] P. S. Ramlai. J. W. M. Rudd. A. Furutani. L. Xun. The effect of ph on methyl mercury production and decomposition in lake sediments. *Can. j. Fish. Aquat. Sci.*, 42:685–692, 1984.
- [23] A. Rua-Ibarz. E. Bolea-Fernandez. A. Maage. S. Frantzen. M. Sanden. F. Vanhaecke. Tracing mercury pollution along the norwegian coast via elemental, speciation, and isotopic analysis of liver and muscle tissue of deep-water marine fish (brosme brosmes). *Environmental Science & Technology*, 53(4):1776–1785, 2019. doi: 10.1021/acs.est.8b04706. URL <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04706>. PMID: 30652479.
- [24] Rice KM. Walker EM Jr. Wu M. Gillette C. Blough ER. Environmental mercury and its toxic effects. *J Prev Med Public Health*, 88:74–83, 2014.
- [25] J.-E. Thrane. J. Persson. M. R. Kile. M. Grung. K.A. Bækkelie. K.M. Myrvold. Ø. A. Garmo. J.L.G. Calidonio. H. de Wit. T. F Moe. Overvåking av referanseelver 2019. vedleggsrapport for kvalitetselement fisk. nina rapport 1795. norsk institutt for naturforskning, 2020. URL <https://hdl.handle.net/11250/2652556>.
- [26] Ø. Garmo. M. Olsen. Miljøgiftundersøkelser av ørret fra akerselva og lysakerelva i 2018. *miljøgifter - ferskvann*, page 44, 2018.
- [27] Rocío Hurtado-Banda, Agustín Gómez Alvarez, J. Fernando Márquez-Farías, Marcial Córdoba-Figueroa, Gerardo Navarro-García, and Luis Ángel Medina-Juárez. Total mercury in liver and muscle tissue of two coastal sharks from the northwest of Mexico. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 88:971–975, 04 2012. doi: 10.1007/s00128-012-0623-x.
- [28] Direktoratgruppen. Klassifisering av miljøtilstand i vann. *vanndirektivet*, page 220, 2018.
- [29] R. Storhaug. L. Bruås. Stoff for stoff – kilde for kilde kvikksølv i avløpsnett, 2004. URL <http://hdl.handle.net/11250/2588699><https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/klif2/publikasjoner/kjemikalier/2039/ta2039.pdf>.
- [30] Klima og forurensningsdirektoratet. Handlingsplan for å redusere utslipp av kvikksølv - 2010, 2010. URL <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/klif2/publikasjoner/2684/ta2684.pdf>.
- [31] AMAP/UNEP. Technical background report for the global mercury assessment 2013. *Arctic Monitoring and Assessment Programme*, 2013.
- [32] Miljødirektoratet. Kvikksølv og kvikksølvforbindelser, 2021. URL <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/miljogifter/prioriterte-miljogifter/kvikksolv-og-kvikksolvforbindelser/>.
- [33] Miljødirektoratet. Kvikksølv (hg), 2021. URL <https://www.norskeutslipp.no/no/Komponenter/Utslipp/Kvikksolv/?ComponentType=utslipp&ComponentPageID=74&SectorID=90>.

-
- [34] G. Holtan. H. Hovind. T. Hopen. B. H. Lauritzen. Kvikksølv i 155 norske elver (1993 - 1997). en analytisk utfordring. *Vann 3B*, 99:656 – 672, 2018.
- [35] K. M. Myrvold. K. A. E. Bækkeli. Overvåking av referanseelver 2019. vedleggsrapport for kvalitetselement fisk. nina rapport 1795. norsk institutt for naturforskning, 2020. URL <https://hdl.handle.net/11250/2652419>.
- [36] Ø. A. Garmo. I. L. N. Bråte. K. Bæk. P. M. Carlsson. M. Grung. A. Lusher. Miljøgiftundersøkelser av ørret fra akerselva og lysakerelva i 2018, 2010. URL <http://hdl.handle.net/11250/2588699>.
- [37] Paul F. Schuster, Kevin M. Schaefer, George R. Aiken, Ronald C. Antweiler, John F. Dewild, Joshua D. Gryziac, Alessio Gusmeroli, Gustaf Hugelius, Elchin Jafarov, David P. Krabbenhoft, Lin Liu, Nicole Herman-Mercer, Cuicui Mu, David A. Roth, Tim Schaefer, Robert G. Striegl, Kimberly P. Wickland, and Tingjun Zhang. Permafrost stores a globally significant amount of mercury. *Geophysical Research Letters*, 45(3):1463–1471, 2018. URL <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2017GL075571>.