

KJ2900 BACHELORPROSJEKT I KJEMI

Kvikksølv i fisk fra norske innsjøer og antropogene kvikksølvforurensninger

Celina Aursand

Veileder: Øyvind Mikkelsen

28. april 2022



Institutt for Kjemi

Fakultet for naturvitenskap

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Sammendrag

Kvikksølv er et tungmetall som oppholder seg lenge i atmosfæren, og har gjennom tidene vært en urovekkende global forurensning. Grunnet den lange oppholdstiden i atmosfæren har den en evne til å transporteres langt vekk fra utslippspunktet. Menneskelig aktivitet har bidratt til at flere tusen tonn kvikksølv slippes ut hvert år, og mye av dette ender opp i akvatiske systemer. Organisk kvikksølv akkumuleres i fisk, og følger videre inn i mennesker som spiser fisken. Dette kan være et problem i land som Norge, hvor fisk er en stor del av dietten. Det er funnet at kvikksølv har farlige helsepåvirkninger på mennesker, blant annet på nervesystemet. Derfor er det viktig å fiske på områder hvor kvikksølvkonsentrasjonen er på sitt laveste, og å redusere de menneskeskapte utslippene så langt det lar seg gjøre. På denne måten kan mennesker fortsette å spise fisk uten faren for alvorlige helseskader som følge av kvikksølvforgiftning. Det er funnet flere metoder for å redusere de menneskeskapte utslippene, men en utfordring er kostnadene og effektiviteten av de nye teknologiene.

Innhold

Sammendrag	1
1. Introduksjon	3
2. Teori	4
Kvikksølv: Forekomst, egenskaper og bruksområder	4
Kilder til kvikksølv	4
Antropogene kilder	4
Naturlige kilder	5
Biogeokjemisk syklus av kvikksølv	6
Akkumulering i fisk	8
Giftigheten av kvikksølv	8
3. Diskusjon	11
4. Konklusjon	19
Bibliografi	20

1. Introduksjon

I slutten av 1950 fikk menneskene oppleve de tragiske påvirkningene av kvikksølvforurensning. I Minamata, en fiskerby i Japan, slapp en kjemisk fabrikk ut store mengder metylkvikksølv. Metylkvikksølvet forurenset bukten hvor Minamatas befolkning hadde sin viktigste matkilde, nemlig fisk og skalldyr. I de påfølgende årene ble det registrert i overkant av 40 døde, og hundrevis av svært skadede mennesker som følge av kvikksølvforurensning og dens påvirkning av sentralnervesystemet. Forurensningen fikk navnet Minamata-sykdommen, og tragedien har i ettertid gjort at det har kommet strengere regler for industrielle utslipp [1].

Ifølge tall fra Statistisk sentralbyrå publisert i 2017, spiser hele syv av ti nordmenn fisk eller annen sjømat to eller flere ganger i uka [2]. Fisk er altså en stor del av det nordiske folks diett. Hendelsen i Minamata viser hvordan inntak av marin fisk kan forårsake fatal kvikksølvforgiftning, og dette vil også kunne være et problem i ferskvannsfisk. Det er derfor viktig å vite hvordan kvikksølvet kommer seg til fisken, og hvilke områder som er mest utsatt for kvikksølvforurensning, slik at man unngår å fiske i områder med mye kvikksølv. I denne oppgaven skal følgende problemstilling besvares:

I hvilke områder i Norge er ferskvannsfisken mest forurenset av kvikksølv, og hva kan vi gjøre for å redusere den antropogene forurensningen?

Oppgaven starter med en teoridel, som dekker de kjemiske egenskapene til kvikksølv, hvordan det forekommer i naturen og hvordan naturlige og antropogene (menneske skapte) utslipp bidrar til forurensning. Deretter vil det bli beskrevet hvordan kvikksølv blir tatt opp og akkumulert i fisk, og hvilke påvirkninger det har hos dyr og mennesker. Her kommer det også frem hvilke råd og anbefalinger folkehelseinstituttet har for konsum av fisk med tanke på kvikksølvmengden.

Deretter følger en diskusjonsdel hvor problemstillingen skal prøves å bli besvart. Hovedfokuset vil være på fisk i norske innsjøer, og det går ikke inn på andre ferskvannssystemer her.

2. Teori

Kvikksølv: Forekomst, egenskaper og bruksområder

Grunnstoffet kvikksølv (Hg) er et tungmetall med smeltepunkt på $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$, og er derfor, i motsetning til andre metaller, flytende ved romtemperatur. Sammenlignet med andre metaller, har kvikksølv dårlig termisk og elektrisk ledningsevne. Det har et kokepunkt på ca. $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ og vil med slike temperaturer reagere sakte med luft og danne kvikksølv(II)oksidet, HgO. I naturen forekommer kvikksølv oftest som mineralet sinober (kvikksølv(II)sulfid, HgS). Det finnes også kvikksølv i oksidasjonstrinn +I, som for eksempel kvikksølv(I)klorid, Hg₂Cl₂ [3].

Kvikksølv i begge oksidasjonstrinnene er stabile i vann, men når kvikksølv er som kationet Hg²⁺, slik som i H₂Cl₂, har det lett for å disproporsjonere seg til Hg²⁺ og Hg⁰. To-verdig kvikksølv er relativt stabilt i vann da det danner ulike komplekser [3].

Fremstillingen av kvikksølv kan gjøres fra sinober i en reduksjon-oksidasjonsreaksjon i luft ved høy temperatur [3]:



Det kan også fremstilles ved å varme sinober opp med jern i inert atmosfære [3]:



Kvikksølv danner legeringer med andre metaller, og disse kalles amalgamer. Tidligere ble amalgamer med sølv, tinn og kobber brukt som tannfyllingsmaterialer. I tillegg ble kvikksølv brukt som termometere. Organisk kvikksølv ble tidligere brukt som pesticider, og da hovedsakelig som soppdrepende midler [4]. Alle disse måtene å bruke kvikksølv på er blitt erstatt med andre materialer nå som giftigheten av stoffet er oppdaget [3].

Kilder til kvikksølv

Utslipp av kvikksølv til miljøet er et følge av både naturlige og antropogene (menneske skapte) kilder. Fra en studie publisert i 2010 er det beregnet å være omtrent 7527 tonn kvikksølv som blir sluppet ut i naturen hvert år. Av dette er 5207 tonn fra naturlige kilder, og 2320 tonn fra antropogene kilder [5].

Antropogene kilder

Menneskers aktivitet forårsaker en del kvikksølvforurensning. De største bidragene til forurensning er fra kraftverk som bruker fossilt brensel (810 tonn/år), utvinning av gull (400

tonn/år), ikke-jernholdig metallproduksjon (310 tonn/år), sementproduksjon (236 tonn/år), og industriell, medisinsk og urbant avfall (187 tonn/år) (tall fra 2010). I noen utviklingsland brukes tre-avfall til å produsere varme i industrielle sektorer (som for eksempel i India), som også kan være en kilde til kvikksølvutslipp [5].

De nevnte kildene kan bidra til lokale forurensinger rundt produksjonsområdet. Ved for eksempel gruvearbeid kan spor av kvikksølv fraktes ut av gruen og forurense miljøet rundt gruen. Ved industriarbeid kan spor av kvikksølv befinne seg i avfallet og deponeres ut i lokalmiljøet. Kvikksølv forurenser ikke bare lokalmiljøet, men kan også forurense andre steder ved eksport og import av materialer mellom ulike land. Kina og Colombia produserer ikke-jernholdige metaller og eksporterer det gjennom globale forsyningskjeder til blant annet USA og Tyskland, noe som fører til at kvikksølv blir fraktet med metallene rundt om i verden [6].

Men, kvikksølv finnes som sporkomponenter i mange mineraler, og ved industriell forbrenning av disse, slik som kullforbrenning, vil kvikksølvet bli sluppet ut i atmosfæren gjennom røykgassene [4]. Gullutvinning er en av de største kildene til atmosfærisk kvikksølv. I mange land, spesielt Colombia, brukes kvikksølv til å ekstrahere gull fra malmer ved å lage amalgamer. Amalgamene blir plukket ut for hånd og varmet opp til kvikksølvet damper vekk slik at man får isolert gullet [7]. På denne måten slippes store mengder kvikksølv damp ut i atmosfæren. Atmosfærisk kvikksølv er flyktig, og det kan derfor oppholde seg i atmosfæren over lang tid. Dette gjør at kvikksølv er lang-transporterende, som vil si at det blir transportert i atmosfæren til områder langt unna stedet det ble produsert [6]. Det betyr at mange av de nevnte kildene til kvikksølvutslipp ikke bare forurenser lokalmiljøet, men hele verden.

Asia bidrar til mer en halvparten av det globale antropogene utslippet av kvikksølv. Dette er fordi de fleste utviklingslandene mangler kontrollmålingene som er utviklet i industrilandene. Grunnet den høye industrielle utviklingen i Kina, er landet nå verdens største kilde til antropogen kvikksølvutslipp. Som følge av dette opplever Kina betydelige kvikksølvforurensninger blant befolkningen og nærmiljøet [8].

Naturlige kilder

Som nevnt, er det ikke bare menneskelig aktivitet som slipper kvikksølv ut i miljøet. Det er nemlig en stor del av utslippet som skyldes naturlige kilder. Vi kan dele inn naturlige utslipp i to grupper: nye utslipp og sekundære utslipp [5]. Nye utslipp omfatter utslipp ved naturlig

aktivitet som ikke før har vært sluppet. Her inngår blant annet vulkanutbrudd og erosjon av sedimenter som inneholder kvikksølv. Sekundære utslipp omfatter kilder som forårsaker at utslipp fra tidligere naturlig eller antropogen aktivitet blir sluppet ut på nytt. Denne gruppen kan spenne over for eksempel skogbranner, smelting av is, fordampning av vann eller fuktig jord som inneholder kvikksølvforurensning fra en tidligere aktivitet (f.eks. vulkanutbrudd eller industriarbeid), [5, 8].

For å forklare sekundære utslipp litt nøyere vises det til en artikkel om skogbranner i Amazonas [9]. Alle planter konsentrerer opp spor av kvikksølv [10], og regnskogen vil omtrent fungere som en svamp for kvikksølvforurensninger. Derfor inneholder Amazonas en del kvikksølv etter årevis med antropogene og naturlige utslipp. Gjennom mange år har menneskene kappet ned store deler av Amazonas [11], i tillegg til at det oppstår store naturlige skogbranner. Dette har forårsaket økte kvikksølvutslipp ved at det oppkonsentrerte kvikksølvet i regnskogen slippes ut [9]. Skogbranner kan dermed sies å være naturlige, sekundære utslipp av kvikksølv. Et annet eksempel er kvikksølvutslipp ved is- og snøsmelting i Arktis som følge av global oppvarming. I snøen ligger atmosfæriske avsetninger av kvikksølv fra flere år med atmosfærisk langtransport av kvikksølv fra industrien [12]. Det er trolig 793 ± 461 gigagram kvikksølv fryst i permafrosten i den nordlige halvkule [13]. Når snøen smelter sendes kvikksølvet med smeltevannet ut i akvatiske systemer og på denne måten reintrodueres det ut i miljøet.

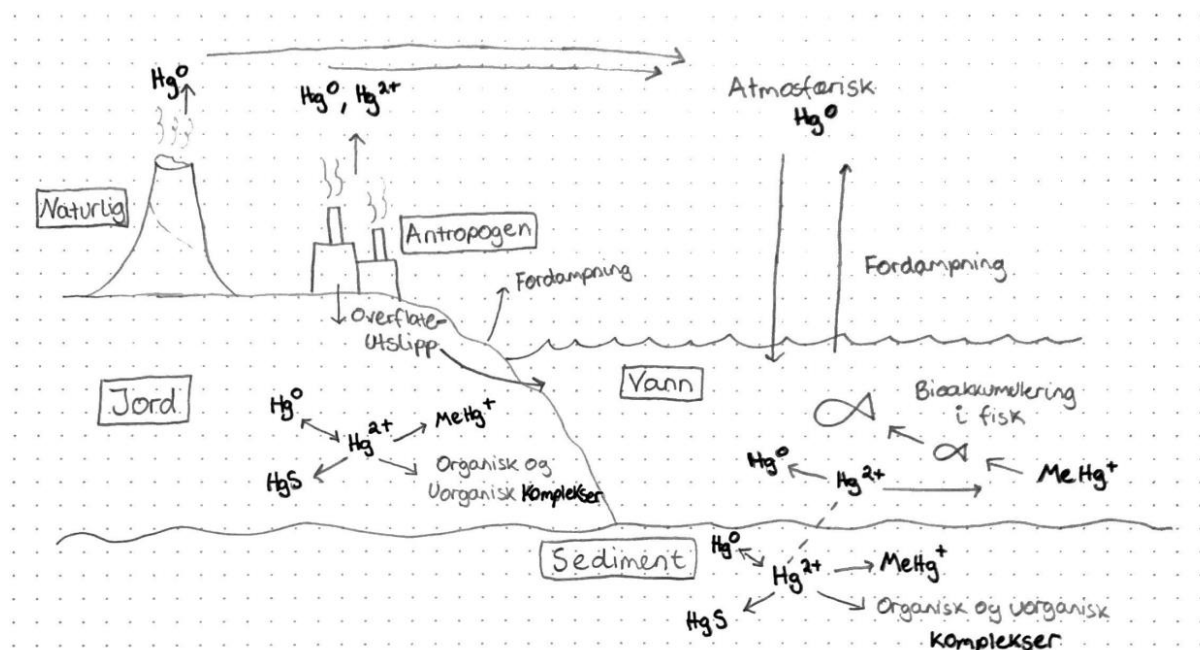
Biogeokjemisk syklus av kvikksølv

Etter at kvikksølv har blitt sluppet ut i miljøet, gjennomgår det en rekke transporterings- og transformeringsprosesser. Disse prosessene bestemmer hvilke kjemiske former kvikksølv blir funnet i ved ulike deler av miljøet [8]. Nedenfor følger figur 2.1 som viser den biogeokjemiske syklusen til kvikksølv.

Som vist i figur 2.1 kan naturlige og antropogene kilder slippe ut kvikksølv til atmosfæren, representert med hovedformen Hg^0 (g). Kvikksølv inngår i atmosfæren mellom seks måneder og to år. Dermed blir kvikksølvet fraktet lange distanser med vindstrømninger og fordeles globalt. Dette er grunnen til at reduksjon av kvikksølvforurensning har fått global oppmerksomhet. Når Hg^0 kommer i kontakt med atomisk brom eller ozon og hydrogen, oksideres det til Hg^{2+} , som er mye mer vannløselig enn elementært kvikksølv. Kvikksølvet følger dermed regnet ned i jorden eller til vannsystemer slik som vist i figur 2.1. Dette kan igjen fordampe under spesielle forhold [8].

Både naturlige og antropogene kilder kan slippe kvikksølv direkte ut i vannsystemer. Kvikksølv i vann og sedimenter kan absorberes av uorganiske partikler, biologiske partikler eller organisk materiale. Kvikksølv finnes for det meste der på den oksiderte formen Hg^{2+} . Salinitet og sulfidkonsentrasjon påvirker den kjemiske transformeringen av kvikksølv i vannsystemer. Vannsystemer med høy salinitet skaper osmotisk stress som fører til redusert mikrobiell aktivitet og reduserer nedbrytningshastigheten av organisk materiale. Som følge av dette vil det være lite organisk materiale tilgjengelig til en metyleringsprosess av kvikksølv. Dermed resulterer dette i at høy salinitet hindrer metyleringen av kvikksølv til MeHg^+ . Derfor vil ferskvannssystemer ha mer MeHg^+ tilgjengelig enn marine systemer [14]. Sulfidtilgjengelighet gjør at likning (2) vil bli forskjøvet i motsatt retning, og det dannes HgS fremfor elementært kvikksølv [8]. HgS sedimenteres, som vist i figur 2.1

Den naturlige konsentrasjonen av kvikksølv i jord og sedimenter er relativt lav, men grunnet antropogene forurensninger (slik som kullgruver og kjemiske industrier) kan konsentrasjonen som blir funnet likevel være skadelig. Kvikksølv finnes der hovedsakelig som Hg^{2+} , som er et biotilgjengelig stoff som kan tas opp av planter, i motsetning til Hg^0 og HgS . Mange faktorer påvirker hvilke former kvikksølvet befinner seg i her. Blant annet vil høyere temperaturer forårsake høyere mikrobiell aktivitet, som bidrar til kvikksølvmetylering, representert som MeHg^+ i figur 2.1. Dermed vil metylering foregå for det meste om sommeren [8].



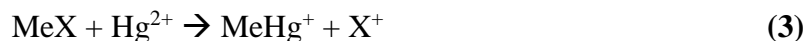
Figur 2.1: Biogeokjemisk syklus av Hg. Figuren viser hvilke kjemiske former kvikksølv finnes som i jord, sediment, vann og atmosfæren. Det er også illustrert hvordan naturlig og antropogen aktivitet forårsaker kvikksølvutslipp. Figuren er inspirert av [8].

Akkumulering i fisk

Som nettopp sett i figur 2.1, er det mange måter kvikksølv ender opp i vannsystemer. Siden de fleste uorganiske forbindelsene av grunnstoffet er relativt uløselige i vann, tenkte man først at kvikksølv ikke var en farlig vannforurensning. Likevel blir det stadig funnet store mengder kvikksølv i fisk. Dette er grunnet formeringen av metylkvikksølv (MeHg^+) gjennom mikrobiell metabolisme [15], som lett tas opp i fett (lipidvevene) i fiskene [4]. På denne måten kan kvikksølv bioakkumuleres, altså tas opp og oppbevares i fisken [15]. Kvikksølv akkumuleres primært i fisk gjennom absorpsjon fra vann gjennom gjellene og i maten de spiser [10]. Det meste av kvikksølvet i fisk blir funnet i leveren, da det er der fisken forsøker å kvitte seg med forurensningene [16].

Når dyr i høyere trofisk nivå spiser fiskene, vil kvikksølvet biomagnifiseres, altså vil akkumuleringen øke oppover i næringskjeden. Derfor vil fisk som befinner seg i et høyt trofisk nivå, mest sannsynlig ha et større innhold av kvikksølv enn fisk i lavere trofisk nivå [10]. Dette betyr også at mennesker, som er i høyere trofisk nivå enn fisk, akkumulerer store mengder kvikksølv dersom de spiser mye fisk.

Det er ulike faktorer som påvirker hvor fort kvikksølv akkumuleres i fisk. Økt temperatur fører til økt metabolsk fôrings hastighet, og dermed tas mer av forurensningen opp [16]. Dette resulterer i et større opptak av kvikksølv om sommeren. Som nevnt tidligere vil saliniteten og sulfidkonsentrasjonen påvirke metyleringen av kvikksølv i vann, og dermed også påvirke hvor mye organisk kvikksølv som blir tatt opp av fiskene. I tillegg vil økt organisk materiale i vann favorisere dannelsen av metylkvikksølv ved at likning (3) vil bli forskjøvet mot høyre (X er forbindelsen metylgruppen var bundet til før metyleringen) [17].



Områder med mye humussyre og lav pH vil også legge til rette for økt akkumulering av kvikksølv i fisk. Dette er grunnet at lave pH-verdier favoriserer virkningen av bakterier som bryter ned organisk materiale i metabolske prosesser [16]. Dermed vil metylgrupper være mer tilgjengelig for metyleringsprosessen som er vist i likning (3).

Giftigheten av kvikksølv

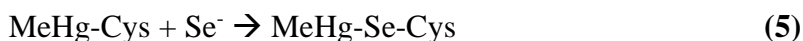
Det er ikke funnet noen antydninger til at kvikksølvforbindelser i atmosfæren eller i rensset drikkevann bidrar spesielt til metylkvikksølvforurensninger i mennesker og dyr i Norge. Hovedsakelig kommer forurensningen fra inntak av fisk og annen sjømat, og derfor vil dyr og

mennesker som har fisk som en stor del av dietten sin være utsatt for forgiftning [10]. Hittil har det bare blitt nevnt at kvikksølvforurensning er skadelig, men på hvilken måte er det egentlig giftig for mennesker og dyr?

Det skilles mellom kronisk og akutt kvikksølvforgiftning. Ved kronisk forgiftning har kroppen blitt utsatt for små mengder uorganisk kvikksølv over lengere tid, slik som for eksempel hos en industriarbeider. Symptomene av kvikksølvforgiftningen vil da være spyttutskillelse, tap av matlyst, anemi, irritasjon i ulike vev, ernæringsforstyrrelser, med mer. Akutt forgiftning er et resultat av store inntak av kvikksølvsalter på kort tid. Dette kan forårsake oppkast rett etter inntaket, etterfulgt av alvorlig gastrointestinal irritasjon og smerter i magen [10]. Disse skadene oppstår oftere i utviklingsland hvor menneskene kan inhalere kvikksølv damp i arbeidsmiljøet.

I Norge er det ikke disse påvirkningen menneskene er mest redde for ved inntak av kvikksølv. Det er nemlig kvikksølvets påvirkning av nervesystemet som er mest bekymringsfullt her. Kvikksølv fungerer som et nevrotoksisk stoff, spesielt i dens organiske form, metylkvikksølv som man finner i fisk [18]. Metylkvikksølv fester seg til aminosyren cystein og binder seg til aminosyretransporterende proteiner fordi det etterligner andre «normale» aminosyrer. Dermed forflytter det seg fritt over blod-/hjernebarrieren og til sentralnervesystemet [10, 19]. Dette kan forstyrre synet og hørselen, samt mobiliteten (forårsake ukontrollerbare bevegelser eller immobilitet) selv ved lave konsentrasjoner hos både dyr og mennesker [18]. Dette ble tydelig observert i Minamata, da kattene som ble fôret med fisk som inneholdt ekstreme mengder kvikksølv begynte å bevege seg unormalt. Dette var fordi nervesystemet til kattene ble sterkt påvirket av forurensningen. Denne observasjonen har i senere tid blitt kjent som «dancing cat fever» («dansende kattefeber» på norsk) [20]. I tillegg er det funnet at kvikksølv kan påvirke veksten, utviklingen og reproduserbarheten til dyr [18].

En viktig faktor for giftigheten av kvikksølv er tilgjengeligheten av selen (Se), et essensielt mikronæringsstoff for dyr. I cystein-rike proteiner er det tiol-gruppene kvikksølv binder seg til. Uorganisk kvikksølv på formene Hg^0 , Hg^+ og Hg^{2+} har derimot lavere affinitet til tiol-gruppene enn til selen-holdige grupper. Dermed vil kvikksølv prioritere å binde seg til selen. Som et resultat vil selen kunne danne Se-Hg-komplekser vist i likning (4), som ikke er like toksisk som metylkvikksølv. Organisk kvikksølv i form av metylkvikksølv som allerede er bundet til cystein (Cys), vil også kunne binde seg til selen som vist i likning (5).



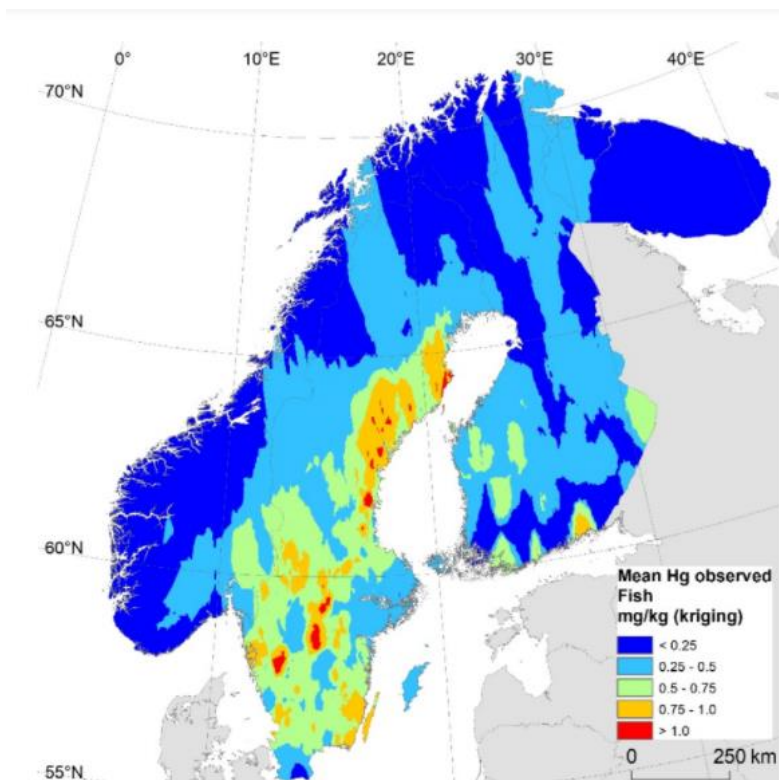
Når selen og organisk kvikksølv binder seg sammen i proteiner på denne måten, vil selen inaktivere kvikksølvet. Dette er fordi den nye forbindelsen ikke har mulighet til å oppføre seg som «normale» aminosyrer, noe som resulterer i at giftigheten av kvikksølv blir redusert. Det må enten være like mye selen som kvikksølv, eller mest av selen for at kvikksølvinnholdet ikke skal være giftig [21, 22].

Det er spesielt gravide og barn som frarådes å spise mye fisk. Dette er fordi metylkvikksølv kan passere over morkaken til fosteret og deretter inn i hjernen. Dette kan påvirke utviklingen av fosteret drastisk og påvirke den motoriske utviklingen, samt utviklingen av kognitive funksjoner etter at barnet er født. På folkehelseinstituttets nettsider opplyses det om en grenseverdi for kvikksølv i fisk på 0,5 mg/kg som også gjelder for hele EU, men det er også egne grenseverdier og kostholdsråd for gravide, ammende og barn [19].

3. Diskusjon

Hittil i denne oppgaven er det blitt vist hvordan kvikksølv forflytter seg rundt i verden og hvordan det kan gi alvorlige konsekvenser dersom det ender opp i fisken som menneskene spiser. I denne delen fokuseres det på kvikksølv i norske innsjøer, hvor det skal forsøkes å bli besvart hvilke områder det er minst kvikksølv og derav mest hensiktsmessig å hente fisken fra. I tillegg er det naturlig å reflektere over hvordan man kan redusere kvikksølvutslipp, og siden man ikke kan gjøre stort med naturlige utslipp vil hovedfokuset her være reduksjon av de antropogene utslippene.

I en NIVA-rapport fra 2017 ble det målt kvikksølvkonsentrasjonen i fisk fra Fennoskandia, det vil si fra Norge, Sverige, Finland og Kolahalvøya i Russland [23]. Fisketypene som ble målt var ishavsrøye, brun ørret, abbor, gjedde og mort. Gjedde ble funnet til å ha de høyeste konsentrasjonene, som samsvarer med at det er en kjøttetende fisk som ligger i et høyt trofisk nivå. De andre fiskene er ikke fullstendig kjøttetende, og det ble funnet lavere konsentrasjoner i disse [23]. Gjennomsnittet av de observerte konsentrasjonene er vist i figur 3.1 under.

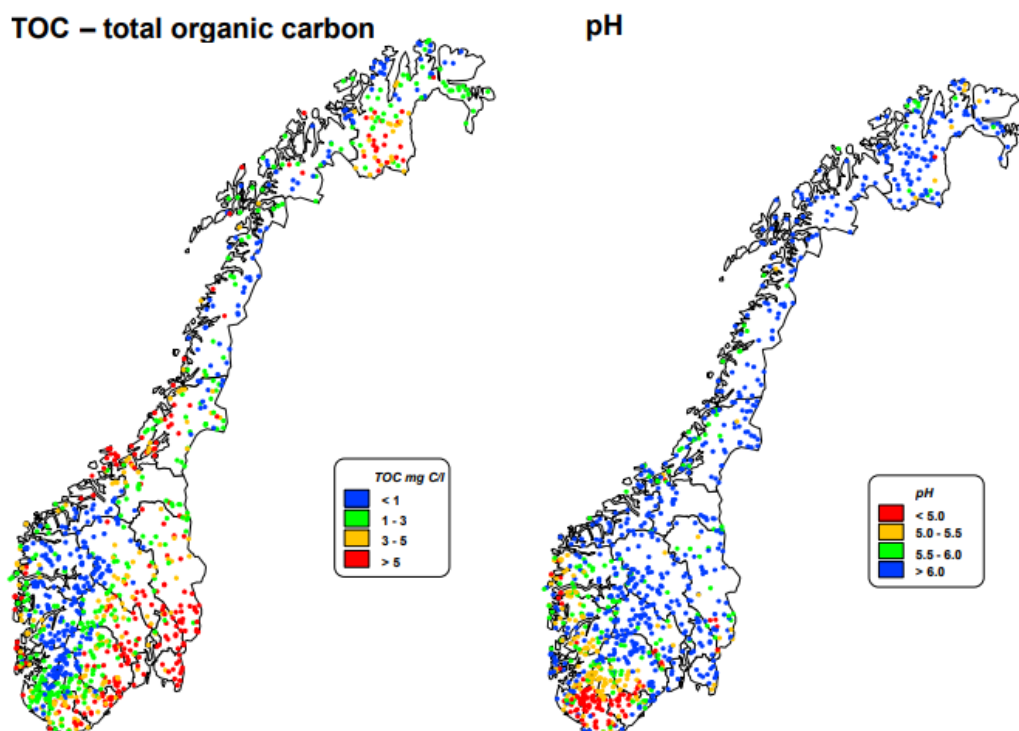


Figur 3.1: Konsentrasjoner av Hg i fisk i Fennoskandia basert på data mellom 1965-2015. Målingene er gjort på ishavsrøye, abbor, gjedde, mort og brun ørret. Figuren er hentet fra [23].

Fra figur 3.1 ser det ut til at innsjøene i hovedsakelig de sørlige delene av Norge har et høyere innhold av kvikksølv i fiskene enn de nordlige delene. Spesielt finnes det områder i de sørlige delene av Norden med mer enn dobbelt så stor gjennomsnittskonsentrasjon av kvikksølv enn det som er en anbefalt grenseverdi for fisk som mat i EU.

Videre er det interessant å finne ut av hvorfor det er slik at de sørlige delene inneholder mest kvikksølv. Først er det naturlig å tenke på hvor innsjøene ligger med hensyn til lokale, industrielle utslipp. Med unntak av et metallsmelteverk i Russland som ligger nordøst for Norge og bidrar til kvikksølvutslipp [24], er de fleste industriene nærmere de sørlige delene av Norge. Jo nærmere et utslippspunkt, desto mer naturlig er det å finne større mengder atmosfærisk kvikksølv. Dermed vil også avsetningen av atmosfærisk kvikksølv til innsjøene være større nærmere utslippspunktet [23]. Derfor vil de nordlige delene være mindre påvirket av all industri i Europa, sammenlignet med de sørlige områdene (kortere transportvei).

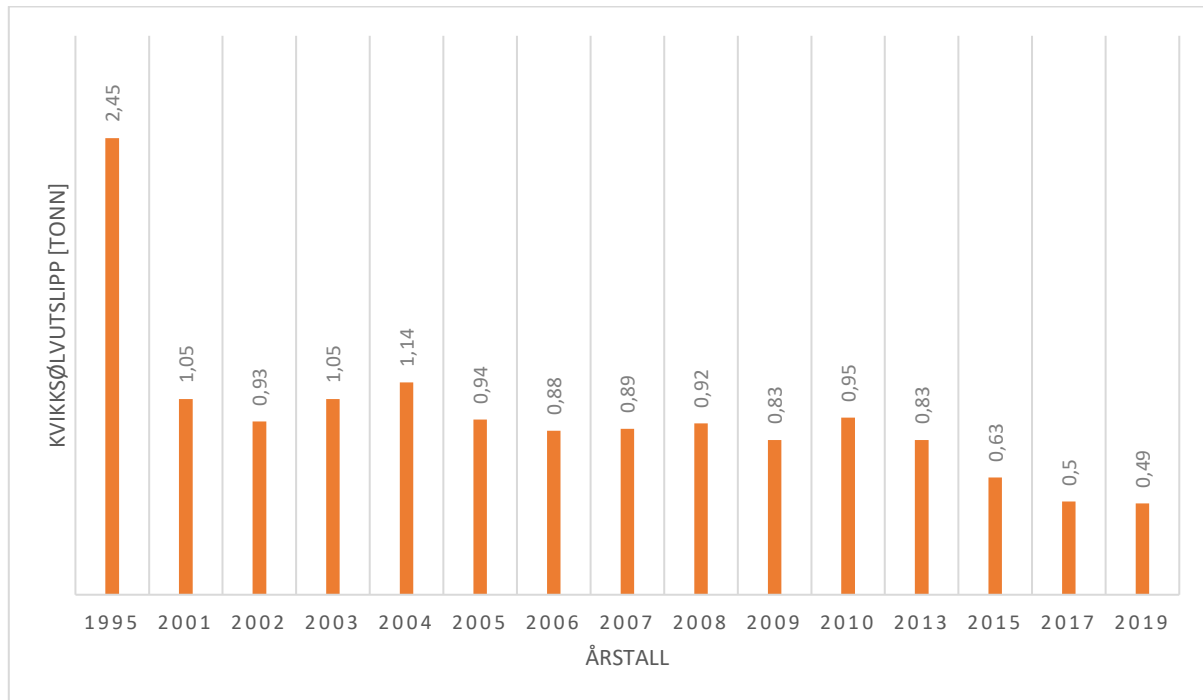
Men, det er ikke nok å bare se på beliggenheten av innsjøene. Tidligere ble det nevnt at ulike faktorer er med på å bestemme hvor raskt kvikksølv akkumuleres i fisk. Noen av faktorene som er funnet å favorisere metyleringen av kvikksølv er lav pH og tilgjengelighet av organisk materiale [16, 17]. Figur 3.2 viser målinger av den totale mengden organisk karbon og pH-verdien i forskjellige innsjøer i Norge [24]. Her er det tydelig at de sørlige delene av Norge har innsjøer som er surere enn i nord. Dette kan være grunnet at det er mer humusmateriale tilgjengelig i de sørlige delene av landene [25]. Figuren viser i tillegg at de sørlige innsjøene er preget av mer organisk materiale. Dermed kan dette også være med på å forklare hvorfor de sørlige delene av Norge har fisk med mer metylkvikksølv akkumulert. I tillegg samsvarer det med at temperaturen øker i retning ekvator, som bidrar til at de metabolske prosessene går raskere og akkumuleringen i fiskene øker [16]. Det vil derfor være mest hensiktsmessig å fiske i de nordlige delene av Norge, i tillegg til å unngå å fiske etter kjøttetende fisker i høye trofiske nivåer.



Figur 3.2: Målinger av den totale mengde organisk karbon (TOC, venstre) og pH (høyre). Figuren er hentet fra [24].

Som nevnt tidligere er 2320 tonn av kvikksølvutslippene per år fra antropogene kilder, og da hovedsakelig fra industriell aktivitet [5]. Resultatene fra NIVA-rapporten viste de laveste konsentrasjonene av kvikksølv i fisk siden 1960. Dette er mest sannsynlig som følge av at verden har blitt mer bevisst på konsekvensene kvikksølv har på mennesker og dyr, og at det dermed har blitt innført lokale og nasjonale retningslinjer for aktiviteter som bidrar til kvikksølvforurensing [23]. Eksempelvis har Norge hatt en kraftig nedgang i utslipp hvert år som vist i figur 3.3. Dette er fordi Norge følger EU og det globale arbeidet med å regulere kvikksølvutslipp. Blant tiltakene er Minamata-konvensjonen, oppkalt etter hendelsen i Minamata som ble beskrevet i innledningen, som er en global kvikksølvavtale startet i 2013 for å redusere utslipp og kontrollere internasjonal handel med kvikksølv. I tillegg finnes tungmetallprotokollen under langtransportkonvensjonen, Basel-konvensjonen og Rotterdamkonvensjonen, for å nevne noen av de andre globale avtalene som Norge er en del av. Norge har også innført en del selvstendige tiltak, blant annet å redusere bruk av gjenstander som inneholder kvikksølv, forbud mot amalgam som tannfyllingsmateriale, forbud mot import, eksport, produksjon, omsetning og bruk av kvikksølv, samt strengere krav til industrien om rensing av utslipp [26]. Ut fra figur 3.3 er det tydelig at alle tiltakene har ført til en stor

reduksjon i utslippene fra Norge. Det vil derfor være nødvendig å engasjere flest mulig land i slike konvensjoner for å forsøke å rette opp i dette globale forurensningsproblemet.



Figur 3.3: Det norske kvikksølvutslippet i tonn fra 1995-2019. Tallene er hentet fra [26].

Når et land underskriver slike avtaler, må en rekke ting innføres eller erstattes i industrien for å sørge for at man oppnår kravene for reduksjon av kvikksølv. Det er blitt nevnt at det hovedsakelig er langtransportert kvikksølv i atmosfæren som gir den største andelen av kvikksølvforurensning i Norge, og ikke lokale kilder. Videre her vil det derfor bli introdusert forskjellige metoder som er mulig å benytte i industriprosesser rundt om i verden for å redusere atmosfærisk forurensning ved kvikksølvutslipp. Med disse metodene vil den totale, globale forurensningen til atmosfæren reduseres. Dette vil videre gjøre at mindre forurensning ender opp i vannsystemer gjennom avsetning fra langtransportert atmosfærisk kvikksølv, og det vil etter hvert bli tryggere å fiske på flere områder.

I 2015 ble 838 tonn kvikksølv sluppet ut i atmosfæren grunnet gullutvinning. Dette representerte 38 % av det totale globale utslippet til atmosfæren fra antropogen aktivitet. Det er spesielt Colombia som bidrar til mest utslipp på denne måten, og landet har mange små gullutvinningsbedrifter som er uavhengige av staten. Amalgamering av malmer som inneholder gull, slik som beskrevet i teoridelen, resulterer som oftest i at omtrent 50 % av alt kvikksølv som blir brukt i prosessen går tapt til atmosfæren [27]. Det har de siste årene

kommet mye nytt utstyr som skal kunne erstatte bruken av kvikksølv i gullutvinning. Problemet er at de som jobber med utvinningen ikke har de finansielle ressursene som kreves, og ofte har de mangel på kunnskap som trengs for å benytte det nye utstyret. Ofte blir det for komplekst for arbeiderne med nytt utstyr, og de vender tilbake til den «gamle» metoden som de synes er lettere [28]. Et realistisk mål er derfor å innføre metoder som kan redusere sløsing av kvikksølv i de allerede etablerte metodene, slik at arbeiderne ikke blir demotiverte av kompleksiteten. Ekstraksjon av gull fra en liten masse ved bruk av intens cyanidering er en av de mest realistiske prosessene som ikke er veldig kostbart eller omfattende, da arbeiderne ofte er kjent med bruk av cyanid fra før. Cyanid i seg selv kan gi akutte toksiske effekter, men cyanidkomplekser kan dekomponeres til mindre giftige specier som for eksempel ammoniakk og karbondioksid. Dette kan man ikke gjøre med kvikksølv, så det vil derfor være en fordel å bytte til cyanid i gullutvinning [29]. Siden gullutvinningen er en av de største kildene til kvikksølvutslipp, vil denne erstatningen bidra til å gi betydelige reduksjoner i forurensningen.

En annen kilde til kvikksølvutslippene er sementproduksjon. Et eksempel på hvordan en kan redusere utslippene derifra er ved hjelp av «semi-dry scrubber» teknologi. En «semi-dry scrubber» bruker en kombinasjon av vann og injeksjon av en absorbent ved duggpunktstemperatur for å redusere gassforurensninger. Absorbenten kan være hydrert kalk, som har evnen til å fange kvikksølv, i tillegg til andre gasser som SO_2 , HCl og HF . Et slikt system er kompakt og krever ikke spesielt stor plass ved en sementproduksjon. Det er funnet at et slikt system kan redusere kvikksølvutslippene med 80 %, og kan reduseres ytterligere til 90% ved bruk av aktivt karbon i tillegg [30]. Det finnes også andre metoder for å redusere kvikksølv i røykgass fra sementproduksjon. Blant annet kan en benytte aktivt kull som absorbent som «fanger» kvikksølvet før det føres ut med røykgassen [31].

Kullforbrenning er også en av de største antropogene kildene til utslipp av kvikksølv, spesielt i Kina. Forbrenning av kull er omtrent 70 % av landets primære energikilde og det er forventet at det kommer til å være den dominerende energikilden i flere tiår fremover. Kull blir mye brukt til forbrenning i industrien, men det blir også noen steder i Kina brukt i individuelle husholdninger og restauranter for matlaging og oppvarming. Kvikksølv finnes naturlig i kull, enten bundet i leire, bundet organisk, sulfidbundet eller karbonatbundet. I forbrenning ved svært høye temperaturer, vil mesteparten av kvikksølvet i kullet omdannes til elementærkvikksølv (Hg^0) og slippes ut med røykgassen. Elementært kvikksølv er spesielt

vanskelig å fjerne på grunn av dens dårlige vannløselighet, høye volatilitet og at den er kjemisk inert [32].

Det er funnet flere måter å redusere utslippene av elementærkvikksølv ved kullforbrenning. Det første man kan gjøre er å redusere mengden kvikksølv i kullet før det benyttes. Dette kan man oppnå ved å knuse kullet og fjerne forurensningene ved våte eller tørre separeringsprosesser. Det er vist at å «vaske» kullet før det benyttes, reduserer mengden kvikksølv med 30 % fra kull i Kina. Det er funnet at dette ikke bare vil redusere mengden forurensning, men også gjøre slik at kullet brenner bedre enn før. I tillegg koster det vanligvis mindre å benytte seg av slike rensingsprosesser, sammenlignet med hva det koster å benytte seg av andre teknikker senere i forbrenningsprosessen for å fjerne forurensningene av kvikksølv [32]. Videre kan kontrollering av ulike faktorer i forbrenningsprosessene også bidra til å redusere formeringen av luftforurensning. Man kan tilsette stoffer som endrer spesieringen av kvikksølv i forbrenningskammeret og/eller i røykgassen. Oksidert kvikksølv er lettere å fange enn elementærkvikksølv. Klor og brom fungerer som sterke oksidasjonsmidler, og kan tilsettes forbrenningen for å omdanne elementærkvikksølv, og dermed gjøre det lettere å fange opp. En annen faktor som kan reguleres er temperaturen. Oksidert kvikksølv damp adsorberes til karbonholdige partikler og kan dermed bli fanget opp før det forsvinner ut i røyken. Denne prosessen er avhengig av temperaturen i systemet, og ved å kontrollere temperaturen kan man sikre at adsorberingen skjer og kvikksølvet fanges [32].

En annen stor kilde til kvikksølvutslipp er røykgassen fra ikke-jernholdig metallsmeltere. Her kan man benytte koboltsulfid-sorbenter for å adsorbere elementærkvikksølv fra røykgassen, slik at man forhindrer at det slippes ut i atmosfæren. Ved å benytte koboltsulfid vil ikke andre komponenter i gassen, som H_2O , NO og O_2 , påvirke kvikksølvadsorpsjonen, og i tillegg kan sorbentene regenereres tilbake etter adsorpsjonen. Gjennom regenereringen vil koboltsulfidet opprettholde sin gode adsorpsjonsevne, og vil derfor kunne benyttes i flere omganger. Det er vist at dette vil redusere kvikksølvutslippet i røykgassen med 50 % [33]. Koboltsulfid er derfor en nyttig sorbent i ikke-jernholdig metallindustri for å forebygge store utslipp av elementært kvikksølv.

I Tabell 3.1 er det laget en oversikt over de ovenfornevnte metodene og et eventuelt resultat av hvor mye atmosfærisk kvikksølv som kan bli redusert ved å innføre disse metodene overalt. Det er gjort noen forenklinger i tabellen: Ved kullforbrenning er bare reduksjonen ved

«vasking» av kullet regnet med; For gullutvinning er det regnet med dersom alt av kvikksølv blir erstatt med cyanid i hele prosessen; Ved ikke-jernholdig metallproduksjon er det tatt gjennomsnittlig reduksjon for forskjellige koboltsufid-sorbenter; Avslutningsvis har bare den laveste reduksjonen ved sementproduksjon blitt tatt med. Dersom alle metodene blir benyttet, vil dette gi en reduksjon på 986,8 tonn per år av det antropogene utslippet.

Kilde til kvikksølvutslipp	Mengde beregnet å bli sluppet ut hvert år [tonn/år]	Mengde utslipp som kan bli redusert [%]	Mengde utslipp som kan bli redusert [tonn/år]
Kullforbrenning	810	30	243
Gullutvinning	400	100	400
Røykgass fra ikke-jernholdig metallproduksjon	310	50	155
Røykgass fra sementproduksjon	236	80	188,8

Totalt: 986,8

Tabell 3.1: Oversikt over hvor mange tonn atmosfærisk kvikksølv som ble beregnet i 2010 å bli sluppet ut hvert år fra ulike antropogene kilder. Det er også presentert hvor mye av forurensningen som kan bli redusert fra hver av kildene, og tallene er hentet fra teksten over. Den totale reduksjonen av kvikksølv per år er også gitt.

Det er her blitt introdusert noen få av de mange metodene for å redusere kvikksølvutslippene i industrien. Ved bruk av flere slike teknologier kan industrien redusere den atmosfæriske kvikksølvutslippet kraftig. Det er viktig at slike teknologier blir introdusert og benyttet i land som Kina og Colombia, hvor den industrielle aktiviteten er relativt høy, og som resulterer i enorme mengder kvikksølvutslipp som strekker seg utover hele verden. Det har de siste årene blitt gjort mye forskning på dette området, og mye ny teknologi er blitt utviklet for å redusere det antropogene kvikksølvutslippet. Likevel er dagens kvikksølvutslipp betydelig høy. Det er spesielt kostnadene av kvikksølvkontrollering som er den begrensende faktoren for de fleste industriene, og da spesielt i Kina og Colombia. Å implementere ulike teknikker og

kontrollmålinger for kvikksølvreduksjon er ofte svært kostbart og noen er ikke like effektive som arbeiderne kunne ønske [34]. Det burde kreves at flere effektive teknologier for fjerning av kvikksølv utvikles, og at kostnadene for slike metoder reduseres. Da vil industrifasiliteter ha mulighet for å regulere kvikksølvutslippene mer kostnadseffektivt, og kanskje flere vil være villig til å benytte seg av slike teknologier [32]. Etter hvert som flere land tar i bruk nye teknologier i industrien, vil mindre forurensning ende opp i vannsystemer gjennom avsetning fra langtransportert atmosfærisk kvikksølv, og det vil bli tryggere å fiske på flere områder.

4. Konklusjon

Kvikksølv slippes ut i miljøet av både naturlige og antropogene kilder, og blir fraktet verden rundt via langtransportering i atmosfæren. De antropogene kildene er ofte industrielle prosesser, som for eksempel sementproduksjon, gullutvinning, kraftverk som benytter fossilt brensel og metallproduksjon, som slipper kvikksølv ut som atmosfæriske partikler.

Kvikksølvet kan ende opp i innsjøer, hvor det kan omdannes til metylkvikksølv som akkumuleres i fisk. Fisk med mye kvikksølv kan være farlig for mennesker, da det har mange helsepåvirkninger, deriblant forstyrrelser av nervesystemet. Spesielt utsatt er gravide, ammede og barn.

I Norge inneholder fiskene i de sørlige innsjøene mest kvikksølv, akkumulert som metylkvikksølv. Dette er fordi de ligger nærmere industriområdene i Europa og kvikksølvet i atmosfæren har kortere transportvei enn til de nordlige delene. I tillegg er det funnet at innsjøene i de sørlige delene er surere, inneholder mer organisk materiale og har varmere klima, som favoriserer metyleringen av kvikksølv og akkumuleringen i fisk. Dermed er det best å fiske i de nordlige delene av Norge for å unngå kvikksølvforgiftning.

For å redusere kvikksølvutslippene har det blitt dannet en rekke konvensjoner som strekker seg globalt for å kontrollere utslippene. Mange land har allerede inngått avtaler om å redusere de antropogene utslippene, men i blant annet Kina og Colombia er det fortsatt en lang vei å gå for å redusere utslippene til et forsvarlig nivå. I industrien kan en rekke teknologiske utvinninger benyttes for å redusere utslippene til atmosfæren. Det har her blitt introdusert en rekke metoder for å redusere atmosfæriske kvikksølvutslipp i kullforbrenningsindustrien, gullutvinning, sementproduksjon og ikke-jernholdig metallproduksjon. Ved å innføre disse metodene overalt i verden, vil det globale antropogene utslippet reduseres med 986,8 tonn per år. Å redusere og kontrollere utslippene er viktig for å unngå flere kvikksølvrelaterte katastrofer i fremtiden.

Bibliografi

1. Olerud, K., *Minamata-sykdommen*, in *Store Norske Leksikon*. <https://snl.no/Minamata-sykdom>.
2. *Hvem spiser fisk?*, in *Statistisk sentralbyrå*. 2017: <https://www.ssb.no/helse/artikler-og-publikasjoner/hvem-spiser-fisk>.
3. Kofstad, P.K. and B. Pedersen, *Kvikksølv*, in *Store Norske Leksikon*. 2021: <https://snl.no/kvikks%C3%B8lv>.
4. Manahan, S., *Environmental Chemistry*. Vol. 10. 2017: CRC Press.
5. Pirrone, N., et al., *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010. **10**(13): p. 5951-5964.
6. Li, J.S., et al., *Tracking mercury emission flows in the global supply chains: A multi-regional input-output analysis*. *Journal of Cleaner Production*, 2017. **140**: p. 1470-1492.
7. Esdaile, L.J. and J.M. Chalker, *The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining*. *Chemistry – A European Journal*, 2018. **24**(27): p. 6905-6916.
8. Li, W.C. and H.F. Tse, *Health risk and significance of mercury in the environment*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015. **22**(1): p. 192-201.
9. Crespo-Lopez, M.E., et al., *Mercury: What can we learn from the Amazon?* *Environment International*, 2021. **146**: p. 106223.
10. Landis, W.G., R.M. Sofield, and M.-H. Yo, *Introduction to Environmental Toxicology*. Vol. 5. 2018: CRC Press.
11. *Amazonas er verdens viktigste regnskog*. Regnskogfondet; Available from: <https://www.regnskog.no/no/slik-redder-vi-regnskogen/amazonas>.
12. Berg, T., et al., *Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard*. *Science of The Total Environment*, 2003. **304**(1): p. 43-51.
13. Schuster, P.F., et al., *Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury*. *Geophysical Research Letters*, 2018. **45**(3): p. 1463-1471.
14. Dongmei, Z., et al., *Changes of mercury and methylmercury content and mercury methylation in Suaeda salsa soil under different salinity*. *Environmental Geochemistry and Health*, 2022. **44**(4): p. 1399-1407.

15. Ogorek, J.M., et al., *Enhanced Susceptibility of Methylmercury Bioaccumulation into Seston of the Laurentian Great Lakes*. Environmental Science and Technology, 2021. **55**(18): p. 12714-12723.
16. Moiseenko, T.I. and N.A. Gashkina, *Bioaccumulation of mercury in fish as indicator of water pollution*. Geochemistry International, 2016. **54**(6): p. 485-493.
17. Braaten, H.F.V., et al., *Mercury in fish from Norwegian lakes: The complex influence of aqueous organic carbon*. Science of The Total Environment, 2018. **627**: p. 341-348.
18. Teunen, L., et al., *Mercury accumulation in muscle and liver tissue and human health risk assessment of two resident freshwater fish species in Flanders (Belgium): a multilocation approach*. Environmental Science and Pollution Research, 2022. **29**(5): p. 7853-7865.
19. *Metaller i mat*, in Folkehelseinstituttet. 2020:
<https://www.fhi.no/nettpub/fremmedstoffer-i-mat/ulike-fremmedstoffer-i-mat/metaller-i-mat/>.
20. James, A.K., et al., *Rethinking the Minamata Tragedy: What Mercury Species Was Really Responsible?* Environmental Science & Technology, 2020. **54**(5): p. 2726-2733.
21. Kehrig, H.D.A., et al., *The relationships between mercury and selenium in plankton and fish from a tropical food web*. Environmental Science and Pollution Research, 2009. **16**(1): p. 10-24.
22. Spiller, H.A., *Rethinking mercury: the role of selenium in the pathophysiology of mercury toxicity*. Clinical Toxicology, 2018. **56**(5): p. 313-326.
23. Braaten, H.F.V., et al., *Spatial and temporal trends of mercury in freshwater fish in Fennoscandia (1965-2015)*. 2017, ICP waters: Oslo. p. 70.
24. Skjelkvåle, B.L., et al., *Trace metals in Norwegian surface waters, soils, and lake sediments - relation to atmospheric deposition*. 2006, NIVA: Oslo. p. 70.
25. Johansson, K., et al., *Mercury in swedish forest soils and waters — Assessment of critical load*. Water Air & Soil Pollution, 1991. **56**(1): p. 267-281.
26. Miljødirektoratet, *Kvikksølv og kvikksølvforbindelser*. 2021:
<https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/miljogifter/prioriterte-miljogifter/kvikksolv-og-kvikksolvforbindelser/>.
27. Veiga, M.M., et al., *An affordable solution for micro-miners in Colombia to process gold ores without mercury*. Journal of Cleaner Production, 2018. **205**: p. 995-1005.

28. Veiga, M.M. and A.J. Gunson, *Gravity concentration in artisanal gold mining*. Minerals, 2020. **10**(11): p. 1-50.
29. Veiga, M.M., G. Angeloci-Santos, and J.A. Meech, *Review of barriers to reduce mercury use in artisanal gold mining*. The Extractive Industries and Society, 2014. **1**(2): p. 351-361.
30. Miller, S.W., F. Jensen, and K.E. Nielsen. *The Gas Suspension Absorber at Norcem's Brevik plant*. IEEE.
31. Kogut, K., J. Górecki, and P. Burmistrz, *Opportunities for reducing mercury emissions in the cement industry*. Journal of Cleaner Production, 2021. **293**: p. 126053.
32. Hu, Y. and H. Cheng, *Control of mercury emissions from stationary coal combustion sources in China: Current status and recommendations*. Environmental Pollution, 2016. **218**: p. 1209-1221.
33. Quan, Z., et al., *Study on the regenerable sulfur-resistant sorbent for mercury removal from nonferrous metal smelting flue gas*. Fuel, 2019. **241**: p. 451-458.
34. Pacyna, J.M., et al., *An Assessment of Costs and Benefits Associated with Mercury Emission Reductions from Major Anthropogenic Sources*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2010. **60**(3): p. 302-315.