

Kviksølv i Østersøen

Mange fisk og muslinger fra Østersøen indeholder så meget kviksølv, at det overskrider miljøkravene fra EU. Ved hjælp af modeller arbejder Anne Lærke Sørensen på at få en bedre forståelse af, hvordan kviksølv cirkulerer i Østersøen, og hvad vi kan forvente af problemer i fremtiden.

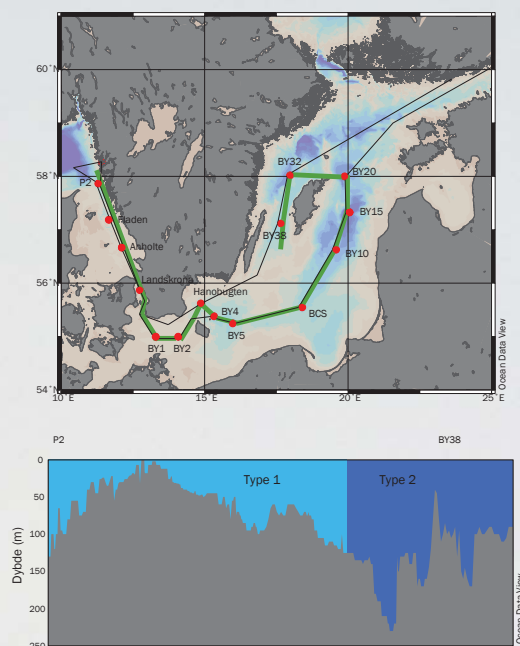
Der var engang, hvor fysiklæreren i skolen gerne lod børnene eksperimentere med en håndfuld kviksølv. Kviksølv er det eneste metal, der er flydende ved stuetemperatur, og det er en fascinerende oplevelse at få det til at splitte op i mange små metaldråber, der kan trille rundt for til sidst igen at samle sig i en stor klump – ligesom den flydende dræberrobot i filmen Terminator II.

Men de tider, hvor man leger med kviksølv i skolen, er forbi. Kviksølv er nemlig yderst giftigt, og det er derfor i dag bandlyst fra fysiklokalet. I alle de sammenhænge, hvor kviksølv kan erstattes med andre grundstoffer, forsøger man i dag at udfase brugen af det.

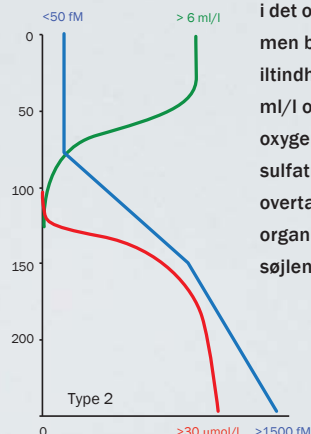
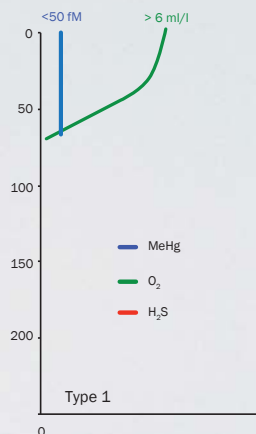
På trods af stor international opmærksomhed om kviksølvforurening udledes der stadig store mængder kviksølv til miljøet den dag i dag. På verdensplan er guldminedrift den største kilde til menne-

skeskabt forurening med kviksølv. Den næststørste er kulfyrede kraftværker, hvorfra der hvert år udledes flere tusind tons kviksølv til atmosfæren (hvor især kinesiske kraftværker er syndere). Kviksølv i atmosfæren kan transporteres med vinden til alle egne af verden.

Kviksølv kan kemisk omdannes i atmosfæren til en form, der er meget vandopløselig. Når det sker, fjernes kviksølvet med regnen. En stor del af dette kviksølv ender direkte i havet, men også den del, der regner ned på landjorden, kan med tiden transporteres med floder til havet. Og herfra kan det så ende i os mennesker via de fisk, vi spiser. Kviksølv har nemlig den kedelige egenskab, at det er meget svært at udskille igen, når først det er optaget i levende organismer. Derfor ophobes det igen i fødekæden, så koncentrationen bliver størst i toprovdyr som tunfisk eller isbjørne.



Figuren viser de stationer, som Anne og kollegaer fra Umeå universitet besøgte på deres togt i 2014. Den grønne linje indikerer den dybdeprofil, som vises nedenunder kortet. Her er indikeret to typer af områder: Type 1 er områder af Østersøen, hvor der er oxygen i hele vandkolonnen, mens type 2 er områder, hvor lille vandcirkulation og stort forbrug af oxygen under nedbrydning af synkende organisk materiale har betydet, at oxygen er blevet brugt næsten eller helt op ($< 2 \text{ ml/l}$). Den generelle forskel på koncentrationerne af MeHg^+ i de to typer af profiler, som Anne og kollegaer har observeret i Østersøen er vist på de to grafer. Det ses, at MeHg^+ -koncentrationerne er lave



i det oxygenholdige vand, men begynder at stige, når iltindholdet falder under 2 ml/l og bliver rigtig høje, når oxygen helt forsvinder og sulfatreducerende bakterier overtager nedbrydningen af organisk materiale i vand-søjlen.

Også et dansk problem

Selvom vi i Danmark ikke har oplevet dramatiske forureningskatastrofer med kviksølv, som man fx har i Japan, er kviksølvforurening desværre også et aktuelt emne i hjemlige farvande. I 2010 viste en rapport fra det daværende Danmarks Miljøundersøgelser, at der i mange danske søer og kystområder var en koncentration af kviksølv, der overskred EU's miljøkrav. Og Fødevarerstyrelsen advarer generelt gravide mod at spise meget laks fanget i Østersøen pga. risikoen for kviksølvforgiftning.

Hvordan kviksølv opfører sig i vore farvande, og hvilke problemer vi kan komme til at opleve med kviksølv i fremtiden, hvis forskellige fysiske forhold ændrer sig, er der derfor al mulig grund til at interesse sig for. Og det gør Anne Lærke Sørensen. Anne har en ph.d.-grad i atmosfærisk miljökemi fra Aarhus Universitet, og hun er nu efter 3 år som

postdoc ved Harvard-universitetet i USA kommet til Stockholms Universitet som postdoc.

Her er hun med en bevilling fra Det Frie Forskningsråd |Natur og Univers i gang med at udvikle modeller, der skal simulere kviksølvs kredsløb i Østersøen, og hvordan det bioakkumulerer i den marine fødekæde.

Kviksølv i Østersøen

Østersøen er et lavvandet hav, som mange lande grænser op til. Derfor er dette havområde kraftigt påvirket af mennesket, og i dag overvåges Østersøen i et internationalt samarbejde styret af den mellemstatslige kommission HELCOM.

»Undersøgelser viser, at niveauerne af kviksølv i Østersøen i øjeblikket er under grænseværdierne for, hvad der er forsvarligt til menneskeføde (i EU er

disse grænseværdier sat til 0,3-0,5 mg/kg våd vægt i fisk). Men undersøgelserne viser også, at i over 75 % af prøverne fra fisk og muslinger er kviksølv-niveauerne over EU's *miljøkrav*,« siger Anne. Miljøkravene er defineret som det niveau af kviksølv, der højst må være, hvis man skal undgå at kviksølv ophobes gennem fødekæden til et niveau, hvor det udgør en fare for bestandene af rovdyr i toppen af fødekæden.

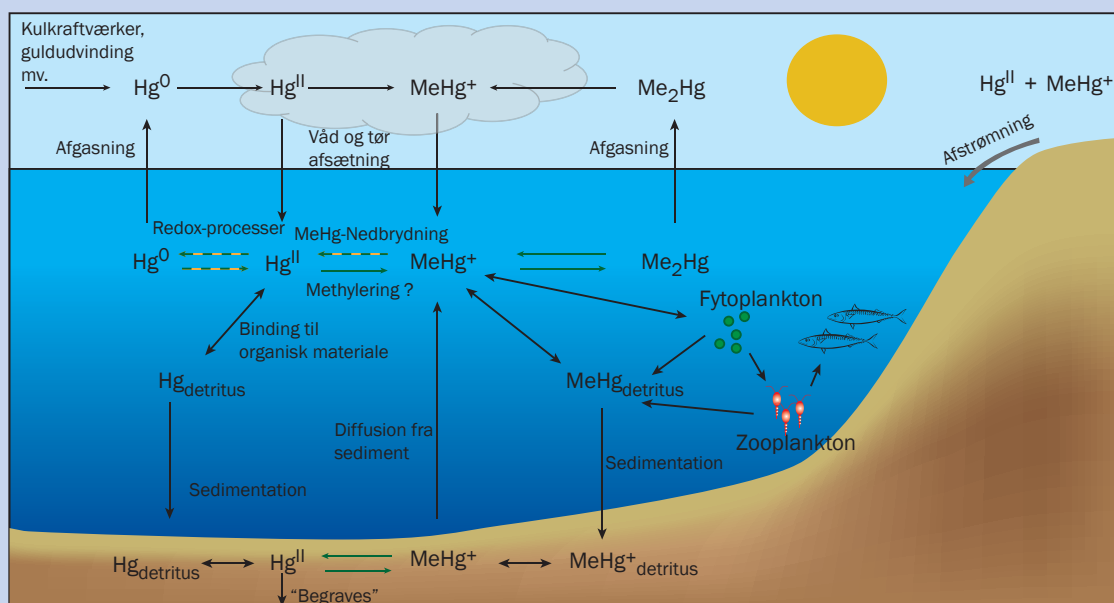
Trods den internationale indsats med måleprogrammer i Østersøen, er der ikke udviklet modeller, som kan hjælpe med fortolkningen af data og

dermed hjælpe med til at forstå, hvordan klimaforandringer og ændringer i tilførslen af næringsstoffer til Østersøen kan påvirke koncentrationerne af kviksølv i fødekæden. »Og vi kan derfor heller ikke vurdere, om problemerne med kviksølv vil blive større eller mindre i fremtiden,« siger Anne, som med sin forskning gerne vil rette op på den mangel.

Forskel på kviksølv

Kviksølv er ikke bare kviksølv, men findes i en række forskellige former. Det kviksølv, der udledes fra menneskeskabte processer, er uorganisk kviksølv, som enten er en gas eller bundet til andre uorgani-

Kviksølvets kredsløb



Kviksølv udledes til atmosfæren som en gas (Hg^0) fra naturlige processer, men også fra fx kulkraftværker og guldudvinding. I dampform bliver Hg^0 transporteret til alle egne af verden. I atmosfæren vil Hg^0 på et tidspunkt omdannes til divalent kviksølv (Hg^{II}), der er vandopløseligt, og som herefter afsættes til land og hav.

En del af det Hg^{II} , der afsættes på land, vil langsomt transporteres mod havet ved at sive gennem eller ovenpå jorden ud i vandløb og floder. Under transporten igennem jorden kan bakterier omdanne det uorganiske Hg^{II} til methylkviksølv (egentlig methylkviksølv(1+), $MeHg^+$ – hvor Me angiver en methylgruppe: $-CH_3$). Lave koncentrationer af $MeHg^+$ er også fundet i atmosfæren og menes at stamme fra omdannelse af enten Hg^{II} eller dimethylkviksølv (Me_2Hg), der afgasser fra havet. Hg^{II} , der ender i havet, indgår i en cyklus af oxidation og reduktion imellem Hg^{II} og Hg^0 . Denne er drevet af både fotolyseprocesser (gul pil) og processer forårsaget af mikroorganismer (grøn pil). Hg^{II} bindes også til organisk materiale i havet og synker mod havbunden, hvor det, når det organiske materiale

nedbrydes, kan frigives igen. I havbunden er der særlige gunstige (anaerobe) forhold, der gør, at mikroorganismer under nedbrydningen af det organiske materiale også omdanner Hg^{II} til $MeHg^+$. Denne produktion af $MeHg^+$ kan føre til, at $MeHg^+$ frigives tilbage til vandet via diffusion. Methylkviksølv tilføres desuden til vandkolonnen gennem atmosfærisk afsætning og afstrømning. Under de rigtige forhold kan mikroorganismer i vandkolonnen også omdanne Hg^{II} til $MeHg^+$, men Annes eksperimenter tyder på, at hvis dette sker i Østersøen, er det kun i de iltfattige områder af vandsøjlen.

Methylkviksølv fjernes fra vandsøjlen, enten ved at det bundfældes bundet til detritus (dvs. dødt organisk materiale) eller ved, at det bliver nedbrudt via fotolyse eller mikroorganismer til frit Hg^{II} eller det gasformige dimethylkviksølv (Me_2Hg), som kan afgasse til atmosfæren. Methylkviksølv optages i fytoplankton, der enten spises af zooplankton eller dør og bliver til detritus. Fra vand til fytoplankton kan koncentrationen af $MeHg^+$ stige 10.000 gange. Herefter stiger koncentrationen ca. med en faktor 10, hver gang man bevæger sig et skridt op i fødekæden.

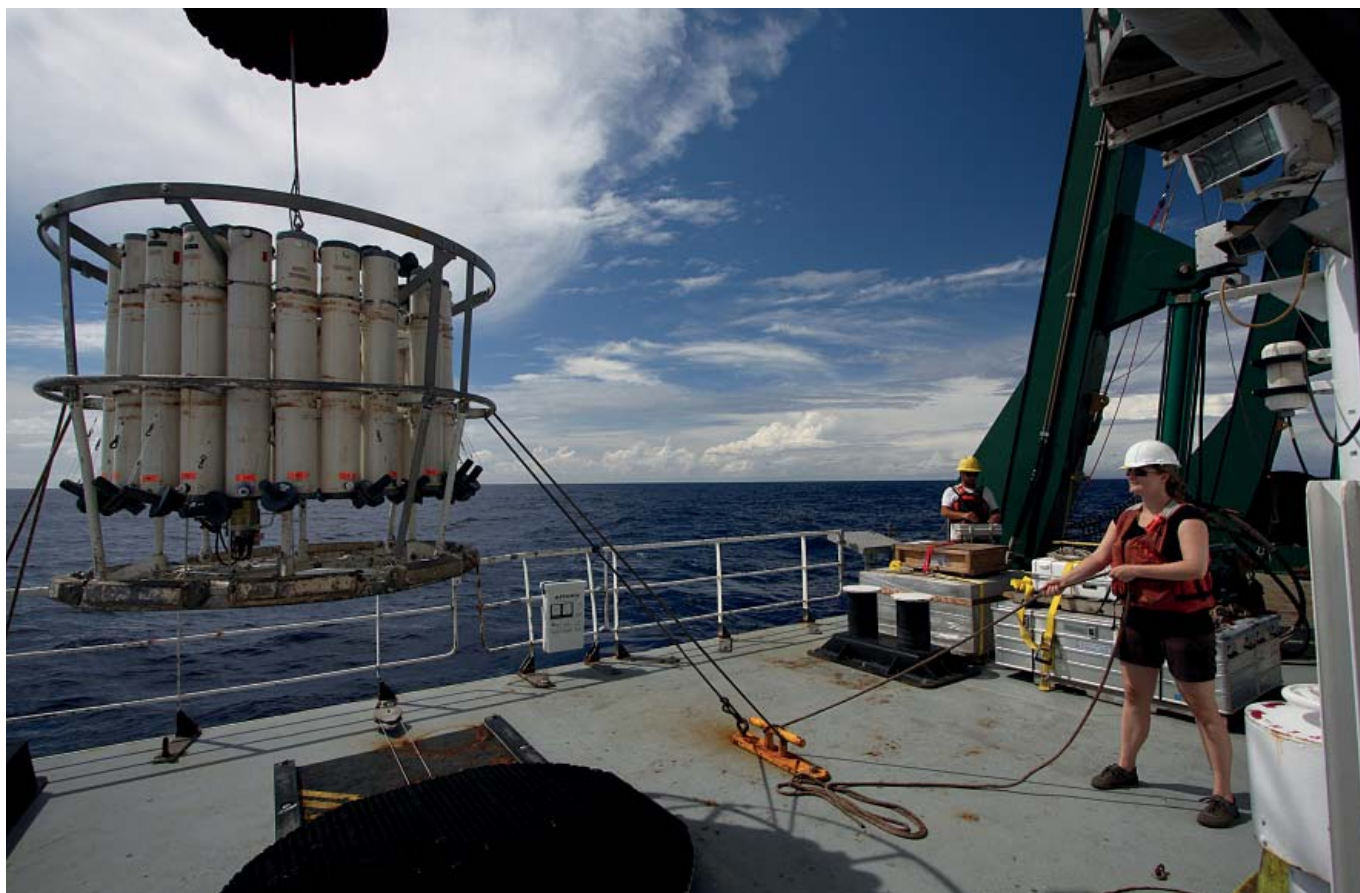


Foto: Brian DiMento

ske forbindelser i naturen. Det kviksølv, som findes i fisk og i os mennesker, er derimod stort set alt sammen bundet til organisk stof og betegnes organisk kvikstof (som oftest er såkaldt methylkviksølv). Bakterier står for transformationen imellem disse to former for kviksølv, hvilket fx sker steder i havet eller vandmættet jord/sediment. Hvor hurtigt denne omdannelse sker, er med til at bestemme, hvor meget kviksølv der optages i fødekæden, idet det kun er methylkviksølv, der opkoncentreres gennem fødekæden.

»Hidtil har overvågningen af kviksølv i Østersøen været fokuseret på den totale mængde kviksølv. Men hvis vi ikke forstår, hvor meget methylkviksølv, der er i vand og sediment, og hvor det kommer fra, er det svært at forstå de koncentrationer af methylkviksølv, vi finder i fisk. Og det vil være helt umuligt at forudsige, hvad der vil ske, når klimaet eller vores tilførsel af næringsstoffer til Østersøen ændrer sig,« forklarer Anne.

Fra togt til model

Som en del af projektet har Anne i tæt samarbejde med Umeå Universitet i Sverige været på tre togt i Østersøen, og et fjerde er planlagt næste sommer. »På togterne har vi målt koncentrationerne og produktionen af methylkviksølv i vand og plankton,« siger Anne. »De foreløbige resultater viser, at selvom store dele af Østersøen ser ud til at have lave

koncentrationer af methylkviksølv, er der nogle områder, hvor koncentrationerne er op til 50 gange højere end de normale værdier. Det er i de iltfattige områder, som findes i de dybe områder af Østersøen med kun lidt cirkulation af vand«. Lignende iltfattige områder findes dog også gennem sommermånederne i kystnære områder, som vi kender det fra Danmarks fjorde, og Anne håber at kunne studere disse områder nærmere i fremtiden.

Data fra togterne skal Anne bruge i arbejdet med at udbygge to eksisterende modeller for Østersøen, så de kan simulere kviksølvs kredsløb. Den model, hun er nået længst med at udbygge, er en økosystem-model kaldet Baltsem. Den blev oprindeligt skabt til at simulere, hvordan næringsstofferne i Østersøen opfører sig. Modellen deler Østersøen op i tretten mindre bassiner og en række forskellige dybder. »En sådan model fungerer lidt ligesom de meteorologiske modeller, som bliver brugt til at forudsige vejret med. I stedet for at simulere faktorer som vindhastighed og regn, simulerer Baltsem, hvordan vandet cirkulerer i Østersøen, hvor mange næringsstoffer, der er, hvor der vil komme algeopblomstringer osv.,« fortæller Anne.

Algernes betydning

Anne har nu indbygget viden om, hvordan kviksølv spiller sammen med fx algeopblomstringer eller skiftende iltforhold i modellen. »En algeopblom-

Anne Lærke Sørensen
fotograferet i forbindelse
med et tidligere togt i
Stillehavet.

Kviksølv – en nervegift

Den skøre hattemager fra Alice i eventyrland er en fantasifigur bygget på en tragisk virkelighed. I Viktoriatidens England brugte hattemagere kviksølv til behandling af skind og filt, fordi det beskyttede hattene mod mug. Men konsekvensen var, at hattemagerne selv blev forgiftede med kviksølv, hvor de typiske symptomer var personlighedsforandringer (de blev "gale"), hukommelsestab og rysten. Kviksølv blev i disse tilfælde indtaget som uorganisk kviksølv, som fordampes ved almindelig stuetemperatur og dermed kan indåndes.

Man har længe vidst, at kviksølv er giftigt for mennesker, der udsættes for det i større omfang – som fx guldminearbejdere, som bruger kviksølv til at ekstrahere guld. Det er dog sjældent, at nogen i den vestlige verden i dag udsættes for uorganisk kviksølv i et omfang, som kan påvirke nervesystemet. Langt det største problem med kviksølvforgiftning skyldes derimod methylkviksølv, som optages gennem kosten. Problemet med methylkviksølv er, at det ophobes i fødekæden, og at koncentrationerne i fisk er langt større end de indtag af uorganisk kviksølv, vi får igennem luften. Kviksølv er specielt skadeligt i den periode, hvor nervesystemet udvikles, dvs. i fosterstadiet.

Her kan det gøre uoprettelig skade. Kviksølv transporteres fra moderen, gennem moderkagen til fosteret via blodbanen. Det værste eksempel på forurening med methylkviksølv er fra en lille fiskerby i Minamata-bugten i Japan. Tæt ved byen lå en kemikaliefabrik, som brugte kviksølv som katalysator i forbindelse med produktion af kunstgødning. I processen blev en del af kviksølvet omdannet til methylkviksølv, og over en lang årrække udledte fabrikken store mængder kviksølv til en flod, der mundede ud i Minamata-bugten. Tusinder af mennesker døde, og mange børn blev født med alvorlige handicaps.

Der er heldigvis ikke mange eksempler med så alvorlige tilfælde som Minamata-sygen. Men selv små mængder methylkviksølv i organismen kan gøre skade med reduceret intelligens og forsinket motorisk udvikling. Det er derfor vigtigt at være specielt påpasselig med, hvor meget fisk, man spiser, hvis man prøver at blive gravid eller allerede er gravid.

I 2013 blev der underskrevet en international traktat, *Minamata-konventionen*, til beskyttelse af mennesker og miljø fra effekterne af kviksølv.

string kan som eksempel påvirke kviksølvs kredsløb på flere måder. Encellede alger optager methylkviksølv og er dermed det første led i fødekæden. Når de encellede alger spises af zooplankton, opkoncentrerer methylkviksølvet, og sådan fortsætter det op igennem fødekæden, indtil vi indtager kviksølvet ved middagsbordet,« Siger hun. Mængden af alger har derfor stor betydning for, hvor meget methylkviksølv, der ender i fødekæden. Men vi ved faktisk endnu ikke, om flere alger gør koncentrationen højere eller lavere i toppen af fødekæden.

Algerne kan også påvirke cirkulationen af kviksølv, efter de er døde. Det er nemlig ikke alle alger, som spises af dyr – mange af algerne dør blot og synker mod havbunden. Det kviksølv, der er i de døde alger, vil synke ned sammen med dem, og dermed vil der blive fjernet kviksølv fra den øvre del af vandsøjlen. Dette kviksølv kan eventuelt frigives i dybere vandlag, hvor algerne nedbrydes af bakterier, eller det kan ende i sedimentet, hvis algerne ikke når at blive nedbrudt. »Disse forskellige effekter, som en algeopblomstring kan have, er grunden til at modeller er så vigtige,« siger Anne. »Modeller prøver at se på den samlede effekt af de forskellige processer, der er i et økosystem, i stedet for at fokusere på bare en af dem.«



DET FRIE FORSKNINGSRÅD
DANISH COUNCIL FOR
INDEPENDENT RESEARCH

Artiklen bringes i samarbejde med Det Frie Forskningsråd. Annes projekt om kviksølv i Østersøen er finansieret af en bevilling fra Det Frie Forskningsråd | Natur og Univers. Bevillingen er et led i et individuelt postdoc-stipendium, som er målrettet yngre forskere i begyndelsen af deres karriere. I 2013 modtog hun i forlængelse af sit projekt en såkaldt Sapere Aude-bevilling, som sigter mod at give de mest talentfulde forskere i Danmark de bedste betingelser for at gennemføre forskning på højt, internationalt niveau.

Det Frie Forskningsråd dækker alle videnskabelige hovedområder og uddeler hvert år godt 1 mia. kr. til forskningsprojekter baseret på forskernes egne ideer. Det Frie Forskningsråd består af 84 anerkendte forskere udpeget på baggrund af deres høje faglige kompetence.

At skabe en troværdig model

For at Anne kan tilføje kviksølvs kredsløb til Baltsem-modellen, skal hun vide, hvad der styrer de forskellige reaktioner og transformationer, som kviksølv gennemgår. Det vil sige, at hun både skal forstå kviksølvs kemi og de biologiske processer, det indgår i. »Her trækker jeg på den specifikke viden om kviksølv i Østersøen, som jeg har fået under mit feltarbejde. Fx har vi lavet forsøg, hvor vi undersøgte, hvor hurtigt methylkviksølv i vandprøverne blev nedbrudt til uorganisk kviksølv – både i sollys og i mørke. Men faktisk har der ikke været arbejdet meget med kviksølv i Østersøen, så derfor må jeg også inkludere viden, som stammer fra studier i andre kyst- og havområder og fra eksperimenter udført i laboratorier,« fortæller Anne.

Anne har nu tilføjet den tilgængelige viden om kviksølvsprocesser til modellen, der nu som et sidste skridt skal evalueres, før hun kan begynde at bruge den til at undersøge den samlede effekt af de forskellige processer. »Det vil sige, at jeg skal tjekke modellen op mod de målinger, man har fra Østersøen, for at være sikker på, at modelresultaterne giver et troværdigt billede af virkeligheden«, siger Anne. »Her bliver mit feltarbejde igen vigtigt. For selvom der findes en del observationer af den totale mængde kviksølv i Østersøen, har der stort set ikke tidligere været foretaget målinger af koncentrationen af methylkviksølv i vand, alger eller zooplankton. Så de målinger, jeg har været med til at lave, er vigtige i arbejdet med at vise, at modellen er en god repræsentation af virkeligheden.«

Når Anne har færdiggjort evalueringen af Baltsem-modellen, skal den suppleres med en model, der fortsætter, hvor Baltsem-modellen stopper »Baltsem-modellen simulerer, hvordan kviksølv optages i encellede alger og zooplankton – altså i bunden af fødekæden. Men jeg er også interesseret i at forstå den videre akkumulering af methylkviksølv i den marine fødekæde. Undersøgelser har vist, at koncentrationerne af kviksølv i fisk har udviklet sig forskelligt i forskellige områder af Østersøen. Jeg håber, at jeg ved at kombinere viden om forskelle i både cirkulationen og fødekæden kan komme til at forstå, hvad der er skyld i dette.«

Utilsigtede bivirkninger?

En af de ting, Anne er specielt interesseret i at finde ud gennem sit modelarbejde er, hvad der sker med kviksølvkoncentrationerne i Østersøen, hvis der udledes færre næringsalte. Den gængse teori er, at udledning af næringsstoffer gennem en række forskellige påvirkninger af kviksølvs kredsløb samlet set fører til, at mindre methylkviksølv ender i toppen af fødekæden. Østersøen er i øjeblikket stærkt påvirket af de næringsstoffer, som udledes af landende omkring Østersøen, men der arbejdes på at reducere udledningen i fremtiden. »Hovedformålet med mit studie er at finde ud af, om en utilsigtet konsekvens af, at vi forbedrer den generelle tilstand i Østersøen er, at kviksølvkoncentrationerne i fødekæden vil stige«, siger Anne.

Mange af processerne, som Anne kortlægger i Østersøen, er generelle for akvatiske systemer. Resultaterne kan derfor også overføres til andre akvatiske økosystemer rundt om i verden. »Der er mange, som studerer individuelle processer og deres indvirkning på kviksølvs marine kredsløb, men indtil nu er der meget få eksempler på, at forskere samler denne viden i modeller og prøver at forstå den samlede indvirkning på forskellige typer af akvatiske økosystemer, « siger Anne. »Jeg håber, at forståelsen for, hvordan de forskellige processer spiller sammen på økosystem-niveau fra mit modeludviklings-arbejde, vil kunne hjælpe andre forskere til at sætte deres type af økosystem ind i en større sammenhæng. ■

Videre læsning:

Info fra Miljøstyrelsen:
<http://mst.dk/73863>

Minamata Konventionen:
www.mercuryconvention.org

Geoviden nr. 2/2015 har
et tema om kviksølv.

ANNONCE