

Kviksølvets kolde gåde – fra atmosfære til den arktiske fødekæde

I de arktiske egne findes kviksølv i alarmerende høje mængder i nogle populationer af grønlændere og inuitter. Det skyldes, at disse befolkningsgrupper hovedsageligt lever af fisk og havpattedyr, som er forurenet med kviksølv

Af Anette K. Møller, Niels Kroer and Henrik Skov, Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet

Kviksølv er et metal med usædvanlige egenskaber, og det findes hovedsageligt som elementært kviksølv i atmosfæren; andre tungmetaller findes kun i forbindelse med partikler. Ved stuetemperatur er stoffet en sølvfarvet viskøs væske, hvorfra navnet kviksølv stammer. Det latinske navn, *hydrargyrum*, som også er ophav til det kemiske tegn, Hg, betyder direkte oversat vandsølv. Kviksølv har et betydeligt damptryk og afgiver kviksølvdampe til atmosfæren. Dette er en af de vigtigste grunde til, at kviksølv er så farlig en miljøgift. Kviksølv optages desuden let i kroppen, og fordi det er en monoatomisk, neutral gas er det fedtopløseligt. Det betyder, at det kan diffundere let over cellemembraner og komplekse membraner som f.eks. blodbarrierer og dermed kan transporteres rundt i kroppen til de forskellige organer. Efter at kviksølvdampe er optaget i kroppen og transporteret til de forskellige væv, er det dog den gængse opfattelse, at det indgår i en ligevægt mellem elementært kviksølv (Hg^0) og Hg(II) , og det er netop kviksølv i oxidationstrin 2+, der kan reagere med biologisk væv og derfor har den toksiske effekt. Mekanismerne for disse ligevægte i kroppen er endnu ikke præcist fastlagte.

Farlig methylkviksølv

De organiske forbindelser, som f.eks. methylkviksølv, er de giftigste kviksølvforbindelser, og de ophobes i de marine fødekæder. De er uhyre giftige, og kan i selv meget små mængder være fatale for sunde og raske voksne mennesker. Dog er der indtil nu kun rapporteret methylkviksølvforgiftninger med dødelig udgang som følge af arbejdsuheld eller ulykker med spild af methylkviksølv. En af grundene til at methylkviksølv er endnu mere giftigt end kviksølvdampe er, at methylkviksølv kan reagere med thiolgrupper på aminosyren cystein. Derved minder denne »kviksølv-aminosyre« utroligt meget om den neutrale aminosyre methionin. Så i modsætning til Hg^0 , som passivt bliver transporteret rundt i kroppen, kan methylkviksølv transporteres aktivt rundt i kroppen via methionin-carriers.

Kviksølvniveauet i befolkningsgrupper, der lever i arktiske egne, har været målt til helt op til 600 µg methylkviksølv pr. L blod. World Health Organization (WHO) har sat en grænseværdi på 20 µg/L. Selvom mængderne ikke nødvendigvis er livstruende, har studier vist en korrelation mellem methylkviksølvkoncentration i navlestreng og nedsat intellektuel udvikling hos børn, hvis mødre har været udsat for ophopning af methylkviksølv [1].

Kviksølv er et globalt problem

Ifølge USA's »Miljøstyrelse«, US-EPA, udledes der i dag op



Anette Møller og Niels Kroer under feltarbejde ved Station Nord i Nordøstgrønland.

Bakterier isoleret fra sneen i Nordøstgrønland – potentielle kviksølvtransformere?

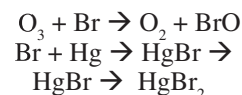
til 7500 tons kviksølv om året. Det er estimeret, at ca. 50-75% stammer fra antropogene kilder, som afbrænding af kul og fra deponering af kviksølvholdigt affald som batterier, og elektroder brugt i klor-alkali-processer. En del stammer også fra naturlige kilder som f.eks. vulkansk aktivitet. Kviksølv langtransporteres i atmosfæren og er derfor et globalt problem. Hovedsageligt findes kviksølv i atmosfæren som gasformigt elementært kviksølv (Gaseous Elementary Mercury - GEM), der har en estimeret levetid på ca. et år.

Kviksølv i Arktis

Der er de senere år kommet øget fokus på kviksølvdeponering i de arktiske egne, hvor det har vist sig, at GEM kan forsvinde fra atmosfæren på få timer i det arktiske forår under de såkaldte »Atmospheric Mercury Depletion Events« (AMDE) [2]. Mekanismen for AMDE er ikke fuldt ud klarlagt, men forskningen antyder, at brom frigivet fra havis ved genfrysning af våger



reagerer med ozon i atmosfæren eller alternativt med GEM og derved danner det såkaldte Reactive Gaseous Mercury (RGM) som hurtigt afsættes på isen og sneen.



hvor HgBr_2 er foreslået at være det RGM, man måler i Arktis [3,4].

Hvad der sker med det afsatte kviksølv, ved man ikke ret meget om. Man ved blot, at store mængder kviksølv forsvinder fra atmosfæren i det arktiske forår, og at store mængder methylkviksølv igen er at finde i fisk og havpattedyr. Hvorledes RGM bliver omdannet til methylkviksølv i de arktiske områder er endnu ikke beskrevet, og forskning til at belyse dette manglende link er stort set ikke eksisterende.

I de tempererede områder ved man dog, at mikroorganismer spiller en afgørende rolle i kviksølvs geokemi. Nogle bakterier er således involveret i methyleringen af kviksølvioner ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{methylHg}$), mens andre grupper af mikroorganismer er i stand til at reducere kviksølvioner ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$). Det er derfor en



INFORMATION OG NYHEDER

www.scanteclab.dk • www.scanteclab.dk • www.scanteclab.dk



Anders Medin
Applikationskemiker



Knud Jensen
Area Manager



Sara Johansson
Applikationskemiker

Scantec Lab repræsenterer nu



Agilent Technologies

i Danmark!

Scantec Lab/Agilents supportteam
telefon 3691 5160



Eva Svensson
Kundeservice



Jan Nilsson
Kundeservice



Liv Bosvik
Kundeservice

Scantec Lab

Filial af Scantec Lab AB, Sverige
Korskindelund 6, 2670 Greve
Telefon 3691 5160 • Fax 3691 5161

nærliggende mulighed, at netop bakterier i havisen og sneen er involveret i omdannelsen af det deponerede kviksølv. Desuden har en enkelt forskergruppe netop demonstreret, at nogle af de bakterielle gener, der er involveret i kviksølvtransformation, faktisk er til stede i biomasse isoleret fra havvand og fra kystområder i Arktis [5].

Deponeret kviksølv

En vigtig brik i puslespillet vil derfor være at påvise, om deponeret kviksølv er at finde i Arktis under AMDE. Derudover vil det være af endnu større interesse at undersøge, om der findes kviksølv i en form, der er tilgængelig for de biologiske systemer. Dette er muligt at undersøge ved brug af en såkaldt kviksølvbiosensor (se boks 1).

Hvis man samtidig kan finde bakterier i sneen og isen, der er stand til at methylere Hg^{2+} , er man kommet et stort skridt videre i mysteriet om, hvorledes kviksølv finder vej fra atmosfæren til de arktiske befolkningsgrupper.

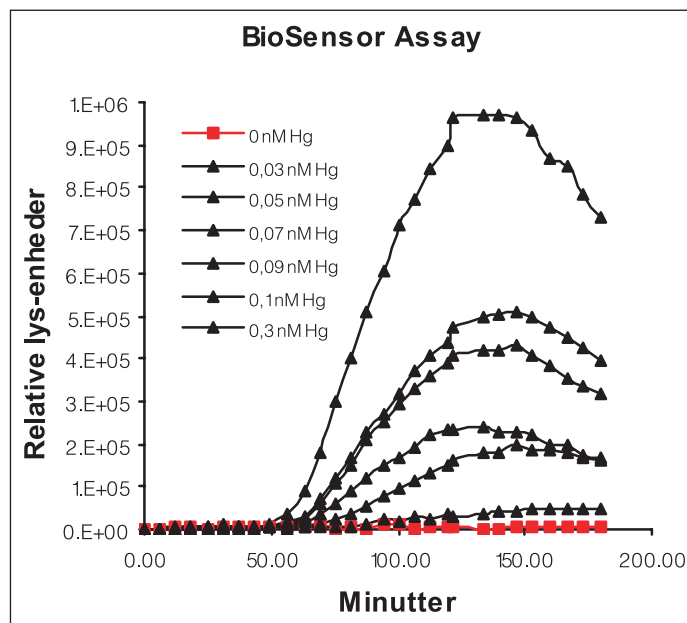
Et forskerhold fra Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet, er netop vendt hjem fra et ophold ved Station Nord på Nordøstgrønland, hvor de har indsamlet prøver af sneen og havisen. Overraskende var det biotilgængelige kviksølv i sneen og havisen under detektionsgrænsen på 10,0 ng/L i hele undersøgelsesperioden. Også mængden af total kviksølv lader til at være overraskende lav, under 50 ng/L. (Endelige analyser af total kviksølv er for tiden under behandling, se også boks 2).

Boks 1 – Kviksølv-biosensor

Grundlaget for udviklingen af kviksølv-biosensoren er bakteriers kviksølvresistensgener. Bakteriell kviksølvresistens kan opdeles i 2 hovedgrupper: bredspektret kviksølvresistens og smalspektret kviksølvresistens. Ved bredspektret kviksølvresistens er bakterierne resistente over for både organisk og uorganisk kviksølv, mens bakterier med smalspektret resistens kun kan modstå uorganisk kviksølv. Det funktionelle protein for smalspektret resistens er en Hg^{2+} -reduktase, dvs. et enzym, der reducerer Hg^{2+} til elementært kviksølv, som så frit diffunderer over cellemembranen og frigives til luften. De bredspektrede resistente bakterier indeholder desuden et gen, som koder et enzym, der kan spalte kulstofatomer fra kviksølvatomet og derved gøre Hg^{2+} -ionen tilgængelig for Hg^{2+} -reduktasen. For at bakterierne ikke bruger unødvendig energi på at syntetisere kviksølvresistensproteinerne, når der ikke er kviksølv til stede, er resistensgenerne under en meget effektiv kontrol. De bliver således kun udtrykt, når der er kviksølv til stede i miljøet, eller med andre ord, kviksølvresistente bakterier er meget effektive til at »føle«, om der er kviksølv til stede i miljøet omgivelser. Denne kviksølvkontrol er placeret foran de funktionelle resistensgener og sikrer, at resistensgenerne kun bliver udtrykt, hvis kviksølv binder sig til kontrolregionen.

I kviksølvbiosensoren udnytter man denne kontrolsekvens, men i stedet for det funktionelle gen, der koder for kviksølvresistens har man indsat et gen, der udtrykker et protein, der udsender lys. Lysmængden udsendt af bakterierne er proportional med mængden af kviksølv og kan let måles i et luminometer.

Biosensoren er meget følsom og kan måle helt ned til 10,0 ng/L biotilgængelig kviksølv. Dog skal man være opmærksom på, at prøven man vil undersøge ikke må indeholde stoffer, der har en bakteriehæmmende effekt, som f.eks. stærke syrer der ofte bruges som fikseringsmiddel for kviksølv.



Data fra biosensorforsøg. Prøver med kendte mængder kviksølv, hvor mængden er proportional med hældningen og maks.værdien for lysproduktionen fra biosensoren. Sne- og havsprøver viste kurver, der var på samme niveau som baggrundskurven.

I Alaska har man målt helt op til 135 ng/L total kviksølv under AMDE [6]. Om de lave værdier målt i Nordøstgrønland skyldes generelt lave kviksølvmængder dette forår, eller om processerne foregår inden for en meget kort tidshorisont og i et afgrænset geografisk område vides endnu ikke. Det vides heller ikke, om det er helt andre mekanismer, der ligger til grund for kviksølv indgang til den arktiske biota.

Sne- og isprøver fra Station Nord er for tiden til undersøgelse for den bakterielle sammensætning. Når den mikrobielle diversitet og bakteriernes fysiologi er nærmere undersøgt,

Boks 2 - Måling af total kviksølv

Total kviksølv bliver målt i en Tekran 2537, A Mercury Vapour Analyzer Instrument. Dette instrument måler elementært kviksølv på luftform, Hg^0 . Derfor er det nødvendigt, at alle kviksølvforbindelser i prøverne bliver omdannet til Hg^0 . Først behandles prøven med bromchlorid, BrCl , i mindst 24 timer. BrCl er stærkt oxiderende og forskellige kviksølvforbindelser i prøven bliver omdannet til Hg^{2+} . Under al behandling af prøverne er det vigtigt, at det foregår i surt miljø for at stabilisere Hg^{2+} , så de ikke spontant omdannes til kviksølvdampe og derved fordampes fra prøven. Efter oxidering af prøven skal overskydende BrCl fjernes, da det kan skade den guld-fælde, der anvendes til at opsamle og fokusere prøverne i Tekran-instrumentet. Prøverne behandles med hydroxylamin, NH_2OH , der reducerer overskydende BrCl . Umiddelbart før måling i Tekranen omdannes Hg^{2+} til Hg^0 ved at tilsætte tin(II)chlorid, SnCl_2 . Herefter måles prøven på Tekran-instrumentet, der suger de dannede Hg^0 dampe ind i instrumentet. Her opfanges de på en guld-fælde og danner guldamalgame. Hg^0 frigives igen, når guld-fælden efterfølgende opvarmes til 500°C i en strøm af argon. Herefter måles mængden af kviksølv med fluorescensspektroskopi. Kviksølvmængden i prøven bestemmes ved at sammenligne den målte værdi fra Tekranen med værdier fra en standardkurve, der laves ved at måle på kendte mængder Hg^{2+} . Denne metode kan måle helt ned til 2 ng Hg pr. L.

Kviksølv-Biosensor

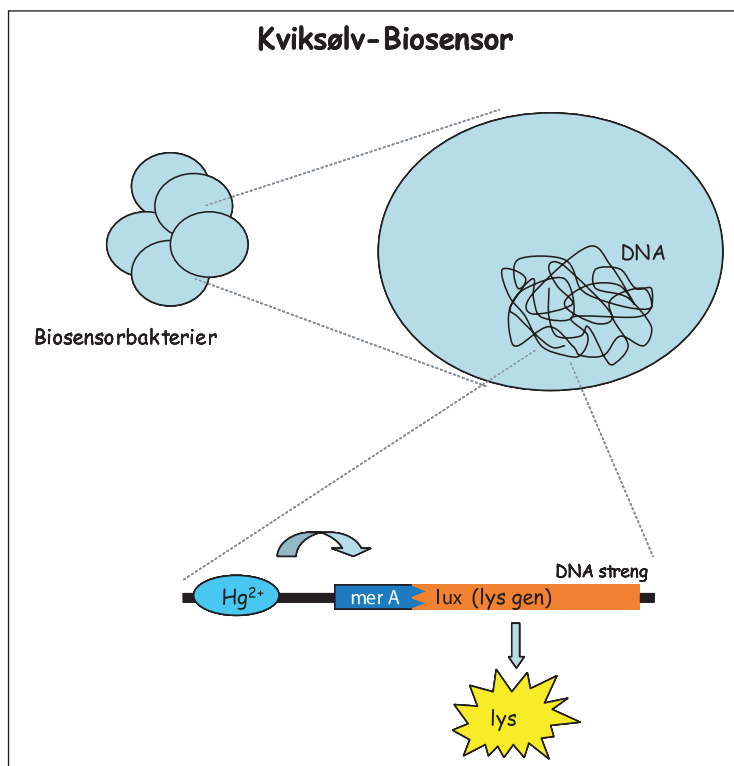


Illustration af mekanismen i biosensoren. Bakterier har indsat en DNA-konstruktion, hvorved kviksølv kan binde til en DNA-sekvens og aktivere et gen, der udtrykker et enzym, der udskiller lys (se også boks 1).

vil det forhåbentlig kaste lys over deres eventuelle rolle i historien om kviksølvs rute fra atmosfære til de arktiske befolkningsgrupper.

E-mail-adresser

Anette K. Møller: annm@dmu.dk

Niels Kroer: nk@dmu.dk

Henrik Skov: hsk@dmu.dk

Referencer:

1. GRANDJEAN, J., WEIHE, P., WHITE, P.F. & DEBES, F. Cognitive Performance of Children Prenatally Exposed to "Safe" Levels of Methylmercury. *Env. Res. Sec. A* **77**, 165-172. 1998.
2. SCHROEDER, W.H., ANLAUF, K.G., BARRIE, L.A., LU, J. Y., STEFFEN, A., SCHNEEBERGER, D.R. & BERG, T. (1998) Arctic springtime depletion of mercury. *Nature* **394**, 331-332.
3. SKOV, H., CHRISTENSEN, J.H., GOODSITE, M.E., HEIDAM, N. Z., JENSEN, B., WÄHLIN, P. & GEERNAERT, G. (2004) Fate of elemental mercury in the arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the arctic. *Environmental Science & Technology* **38**, 2373-2382.
4. GOODSITE, M.E., PLANE, J.M.C. & SKOV, H. (2004) A theoretical study of the oxidation of Hg^0 to $HgBr_2$ in the troposphere. *Environmental Science & Technology* **38**, 1772-1776.
5. POULAIN, A.J., CHADHAIN, S.M.N., ARIYA, P.A., AMYOT, M., GARCIA, E., CAMPBELL, P.G.C., ZYLSTRA, G. J. & BARKAY, T. (2007) Potential for mercury reduction by microbes in the high arctic (vol 73, pg 2230, 2007). *Applied and Environmental Microbiology* **73**, 3769.
6. BROOKS, S., SAIZ-LOPEZ, A., SKOV, H., LINDBERG, S., PLANE, J.M.C. & GOODSITE, M.E. (2006) The mass balance of mercury in the springtime polar environment. *Geophysical Research Letters* **33**, L13812.

BROEN LAB GROUP

- professionelle laboratorieløsninger



BROEN

for the Professional user

BROEN LAB GROUP · Skovvej 30 · DK-5610 Assens · Tlf. 64 71 20 95 · Fax 64 71 24 76 · E-mail: lab@broen.com

www.broen.com

AI
Akron International
Company