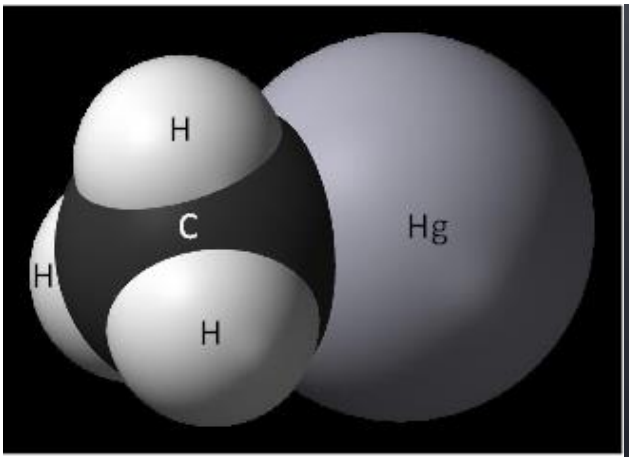
Kunnskapsinnhenting – metylkvikksølv i sedimenter

Miljødirektoratet Rapport M-266 | 2014

DNV GL rapport nr.: 2014-1201, Rev. 0
Dokument nr..: 1IWCJFC-2
Dato: 2014-12-01



Tittel:	Kunnskapsinnhenting – metylkvikksølv i sedimenter	DNV GL AS DNV GL Oil & Gas BDL Environmental Risk Management Postboks 300 1322 Høvik
Kunde:	Miljødirektoratet Rapport M-266 | 2014, Postboks 5672 Sluppen 7485 Trondheim	Tel: +47 67 57 99 00 NO 945 748 931 MVA
Kontatperson:	Jeanette Beckius	
Dato for utgivelse:	2014-12-01	
Prosjekt nr.:	PP114662	
Organisasjonsenhet:	BDL Environmental Risk Management	
Rapportnr.:	2014-1201, Rev. 0	
Dokument nr.:	1IWCJFC-2	

Oppgave og formål: DNV GL har på vegne av Miljødirektoratet utarbeidet en sammenstilling om hvordan metylkvikksølv dannes i sedimenter og tas opp i marine organismer, hva dette betyr i forhold til risiko for effekter på mennesker og dyr og hvordan mudring og andre sedimenttiltak påvirker metyleringsprosessen. Rapporten er basert på litteraturstudier.

Utarbeidet av:	Verifisert av:	Godkjent av:
Jens Laugesen Chief Specialist	for Thomas Møskeland Principal Consultant	Sam Arne Nøland Senior Principal Consultant

☒ Ubegrenset distribusjon (intert og eksternt)
☐ Ubegrenset distribusjon innen DNV GL
☐ Begrenset distribusjon innen DNV GL etter 3 år
☐ Ingen distribusjon (konfidensiell)
☐ Hemmelig

Nøkkelord: metylkvikksølv, litteraturstudium, sediment

Reference to part of this report which may lead to misinterpretation is not permissible.

Rev. nr	Dato	Årsak for utgivelse	Utarbeidet av	Verifisert av	Godkjent av
0	2014-12-01	Første utgave			

Innholdsfortegnelse

1 INNLEDNING 3

2 BESKRIVELSE AV METYLKVIKKSØLV I SEDIMENT OG OPPTAK I ORGANISMER 4
2.1 Hva er metylkvikksølv 4
2.2 Metylerings- og demetyleringsprosesser 5
2.3 Kjemiske tilstandsformer og løselighet 10
2.4 Opptak av metylkvikksølv i organismer 13
2.5 Nettodannelse av MeHg i sediment i estuarier og marine miljøer 16
2.6 De viktigste faktorene som styrer dannelsen av metylkvikksølv i marine sedimenter 19

3 GJENNOMGANG AV VEILEDENDE GRENSEVERDIER FOR KVIKKSØLV I MARINE SEDIMENTER 26
3.1 Metoder for estimering av grenseverdier for miljøgifter i sediment 26
3.2 Grenseverdier i internasjonale direktiver og konvensjoner 27
3.3 Grenseverdier i forskjellige land 29

4 HØYE OG LAVE KONSENTRASJONER AV METYLKVIKKSØLV I MARINE SEDIMENTER OG BETYDNING FOR BIOTA 33
4.1 Diskusjon av data for metylkvikksølv i marine sedimenter 33
4.2 Data fra forskjellige land på kvikksølv og metylkvikksølv i sediment og biota 36

5 PÅVIRKNING AV TILTAK I FORURENSET SJØBUNN PÅ DANNELSE, SPREDNING OG OPPTAK I BIOTA 40
5.1 Tiltak i form av mudring 40
5.2 Tiltak i form av tildekking 42

6 VURDERING AV RISIKO FOR EFFEKTER AV METYLKVIKKSØLV I SEDIMENT GENERELT OG I FORVALTNINGEN 44
6.1 Generelt om vurdering av risiko og kontroll av metylering 44
6.2 Vurderinger av risiko for effekter av metylkvikksølv i forvaltningen 44

7 OPPSUMMERING 47

8 REFERANSER 50

VEDLEGG 1: KONSENTRASJONER AV TOTAL KVIKKSØLV OG METYLKVIKKSØLV I SEDIMENT OG BIOTA FRA HELE VERDEN

1 INNLEDNING

Miljødirektoratet har behov for å innhente kunnskap om metylkvikksølv i sjøbunnen. I arbeidet med å rydde opp i forurenset sjøbunn i prioriterte kyst- og fjordområder i Norge er det i flere av områdene målt høye konsentrasjoner av kvikksølv i sedimentene. Det er ikke vanlig at metylkvikksølv blir målt i sedimentene, og når det måles kan det være vanskelig å si hva resultatene betyr for tilstanden. Norge har grenseverdier for metylkvikksølv i biota, men det er ikke utarbeidet egne grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter. Det finnes omfattende studier knyttet til metylkvikksølv og stoffets påvirkning på mennesker og miljøet.

Miljødirektoratet har gitt DNV GL i oppdrag å få utarbeidet en sammenstilling om hvordan metylkvikksølv dannes i sedimenter og tas opp i marine organismer, hva dette betyr i forhold til risiko for effekter på mennesker og dyr samt hvordan mudring og andre sedimenttiltak påvirker metyleringsprosessen.

Denne rapporten er basert på litteraturstudier og bidrag fra to ledende internasjonale eksperter innen kvikksølv/metylkvikksølv i sedimenter; professor Ulf Skyllberg ved Umeå Universitet i Sverige og professor Danny Reible ved Texas Tech University i USA. I tillegg har post doc. og forsker Tor Fredrik Holth ved Universitetet i Oslo ved institutt for biovitenskap bistått. Prosjektleder har vært Jens Laugesen med bistand fra Thomas Møskeland.

2 BESKRIVELSE AV METYLKVIKKSØLV I SEDIMENT OG OPPTAK I ORGANISMER

I dette kapitlet gis en state-of-the-art beskrivelse av hvordan metylkvikksølv dannes i marint sediment og hvordan metylkvikksølv tas opp i organismer.

Videre beskrives de fysisk-kjemiske og biologiske prosesser som kan føre til en metylering av kvikksølv i sediment.

2.1 Hva er metylkvikksølv

Kortversjon kapittel 2.1:

Metylkvikksølv er et organometallisk kation og er karakterisert som en bioakkumulerende miljøgift. Det består av en metylgruppe (CH_3^-) bundet til en kvikksølvion; kjemiske formel er [CH_3Hg^+].

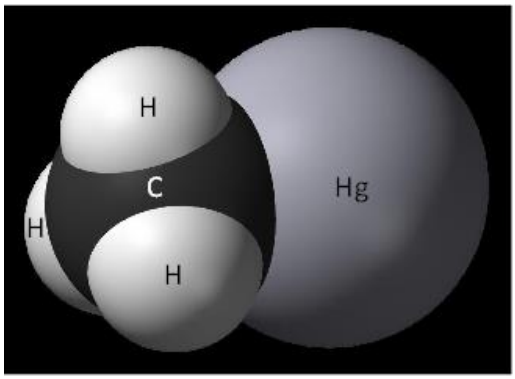
Metylkvikksølv (MeHg) dannes ved at karbon i en metylgruppe bindes til kvikksølv, dette skjer hovedsakelig ved mikrobielle prosesser og kan foregå både i vann og sedimenter og under aerobe og anaerobe forhold.

Metylkvikksølv tas lettere opp i organismer enn uorganisk kvikksølv og bioakkumuleres i større grad.

Metylkvikksølv kan tas opp i fisk og sjømat og det er denne opptaksveien som i de fleste tilfeller utgjør den største faren for mennesker.

Fisken kan ikke selv danne metylkvikksølv. Fisken kan ta opp både kvikksølv og metylkvikksølv, og den lagrer det lipofile («fettelskende») metylkvikksølvet i sin fettvev mens den i stor grad skiller ut kvikksølvet som ikke er lipofilt. Derfor er det ikke uvanlig at en ved analyser finner at mengden metylkvikksølv er 95-100 % av den totale mengden kvikksølv i fisken.

Metylkvikksølv er et organometallisk kation og er karakterisert som en bioakkumulerende miljøgift. Det består av en metylgruppe (CH_3^-) bundet til et kvikksølvion; kjemisk formel er [CH_3Hg^+] (noen ganger skrevet som $MeHg^+$), se Figur 1. Kvikksølv er et såkalt mykt metall, og derfor danner metylkvikksølvioner meget sterke kjemiske komplekser, i første rekke med halogenidioner (Cl^-, Br^-), hydroksidioner (OH^-) og redusert svovel (bisulfid: HS^- og organisk thiolat: RS^-).



Figur 1: Metylkvikksølv (CH_3Hg^+). Kilde: www.wikipedia.org

Metylkvikksølv (MeHg) dannes ved at karbon i en metylgruppe bindes til kvikksølv. Dette skjer hovedsakelig ved mikrobielle prosesser, selv om abiotisk metylering også er påvist (Fjeld & Rognerud, 1993). Metylering kan foregå både i vann og sedimenter og under aerobe og anaerobe forhold (Ullrich et al, 2001).

Metylkvikksølv tas lettere opp i organismer enn uorganisk kvikksølv og bioakkumuleres i større grad. Akkumulasjon av metylkvikksølv i levende organismer forklares med at forbindelsen er fettløselig, har proteinbindende egenskaper og høy affinitet for thiolgrupper (AMAP & ACAP, 2005; Ullrich et al, 2001; Uria & Sanz-Medel, 1998).

Metylkvikksølv kan passere gjennom blod-/hjernebarrieren og dermed gjøre skade på sentralnervesystemet. Det er spesielt skadelig for nervesystemet mens det er under utvikling, inkludert for hjernen.

Metylkvikksølv kan tas opp i fisk og sjømat og det er denne opptaksveien som i de fleste tilfeller utgjør den største faren for mennesker. Fisken kan ikke selv metylere kvikksølv. Den tar opp både kvikksølv og metylkvikksølv, og den lagrer det lipofile («fettelskende») metylkvikksølvet i sin fettvev mens den i stor grad skiller ut kvikksølv som ikke er lipofilt. Derfor er det ikke uvanlig at en ved analyser finner at mengden metylkvikksølv er 95-100 % av den totale mengden kvikksølv i fisken. Fisken spiser plankton som også tar opp og lagrer metylkvikksølv lettere enn kvikksølv. Det vil si at når en kommer lenger opp i næringskjeden vil det være en større andel metylkvikkølv i biomassen. Blant de som spiser fisk er tunfisk, sverdfisk, torsk, hvitting og gjedde de viktigste kildene til inntak av metylkvikksølv. For barn er også hyse en metylkvikksølvkilde (www.fhi.no).

2.2 Metylerings- og demetyleringsprosesser

Kortversjon kapittel 2.2:

Metylering

I sedimenter kan kvikksølv i varierende grad omdannes til metylkvikksølv. Omdannelsen er størst ved anaerobe (oksygenfrie) forhold øverst i grensesjiktet mellom sedimenter og vann.

Metyleringen (omdanningen til metylkvikksølv) kan utføres av en rekke bakterier under anaerobe forhold. Under marine forhold er det fremst sulfatreduserende bakterier som står for denne omdanningen. Som næring for omdanningen bruker de sulfatreduserende bakteriene naturlig organisk materiale (planktonrester etc.).

Nylig avdekket forskere to gener som er sentrale i metyleringen. Ved å analysere på disse genene i en sedimentprøve kan en på denne måten avdekke om den inneholder metylerende bakterier.

En annen viktig faktor for metyleringen er temperaturen, en høyere temperatur øker metyleringen.

Innholdet av kvikksølv i porevannet i sedimenter er viktig for metyleringen. Metyleringen av kvikksølv i sedimentene øker ved høyere innhold av kvikksølv i porevannet.

Demetylering

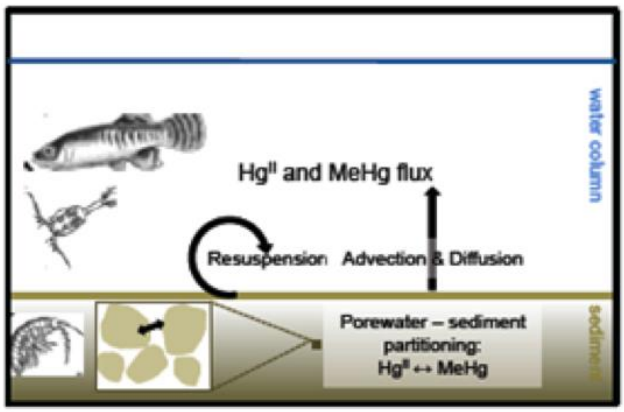
Demetylering er det omvendte til metylering, det vil si en dekomponering fra metylkvikksølv til kvikksølv.

Demetylering kan skje på i prinsipp to forskjellige måter i sedimenter. Det kan være oksidativ metylering hvor metylkvikksølvet oksideres til karbondioksid og kvikksølv. Dette kan skje både i marine estuarier og i ferskvannsmiljøer. Den andre måten er reduktiv demetylering hvor bindingen mellom kvikksølvet og metyldelen ved hjelp av enzymer spaltes til sluttproduktene metangass og kvikksølv.

Det er utført studier på hvor i sedimentet som metylering og demetylering er størst i de øverste 10 cm av sedimentene. Studien viser at metyleringen er størst helt ved sedimentoverflaten og synker siden med dybden i overflatesedimentene. Demetyleringen er derimot forholdsvis konstant og upåvirket av dybden i overflatesedimentene.

2.2.1 Metylering

I sedimenter kan kvikksølv i varierende grad omdannes til metylkvikksølv. Den største metyleringshastigheten er i grensesjiktet mellom sedimenter og vann, se Figur 2. Dette grensesjiktet har også en høy biologisk aktivitet der metylkvikksølvet kan tas opp i organismer (Fjeld & Rognerud, 1993).



Figur 2: Det er størst metyleringshastighet i grensesjiktet mellom sedimenter og vann (mellom aerob og anaerob sone, noen millimeter ned i sedimentet). http://sp.uconn.edu/~rom05001/projects.html

Metylering har vist seg å kunne utføres av en rekke ulike bakterier som er aktive under anaerobe betingelser: jern- (Kerin et al, 2006; Fleming et al, 2006) og sulfatreduserende bakterier (Gilmour et al, 1992), metanogener (Hamelin et al, 2011) og firmikuter[1] (Gilmour et al, 2013a). I marine miljøer der sulfat er en viktig komponent er det sulfatreduserende bakterier som står for det meste av metyleringen i sediment (Compeau og Bartha, 1985; Devereux et al, 1996; King et al 2001). De sulfatreduserende bakteriene er selvforsynte ved at de utnytter energiforskjellen mellom energirikt naturlig organisk materiale (NOM) som elektrondonor og sulfat (SO_4^{2-}) som elektronakseptor.

Organisk materiale med god kvalitet (energirik og lett tilgjengelig for nedbrytning) har vist seg i høy grad å styre metyleringshastigheten i både våtmarker og sedimenter med varierende salinitet (Windham-Meyers et al 2009, Drott et al, 2007; 2008).

[1] En undergruppe av hovedsakelig Gram-positive bakterier

En annen viktig faktor er temperaturen. Kombinasjonen av god tilgang på organisk materiale av god kvalitet og høyere temperatur i løpet av sommerhalvåret har i en rekke studier vist seg å fremme metyleringsprosessen foran demetyleringsprosessen. I vintermånedene skjer isteden en netto demetylering når demetyleringsprosessen fremmes foran metyleringsprosessen (Callister og Winfrey 1986; Gilmour et al, 1991; Gilmour og Reidel, 1995; Gilmour et al, 1998; Kronberg et al, 2012).

I forbindelse med sulfatreduksjonen skjer en metylering av Hg(II) (to-verdig uorganisk kvikksølv). For at dette skal skje, kreves det at Hg(II) transporteres inn i bakteriecellen, og videre til den delen av cellen hvor metyleringen skjer. Mye av nyere forskning på kvikksølv har vært viet til tilgjengeligheten av Hg(II) for metylering der sulfider (HS^-) og lavmolekylære organiske thioler (RS^-) har vist seg å kunne forhøye metyleringen (Schaefer et al, 2009; 2011).

Helt nylig var det et stort vitenskapelig gjennombrudd når to gen (*hgca* og *hgcb*) ble identifisert. Genene inngår i acetyl-koenzym A (CoA) som via en syntesevei styrer metyleringen av anaerobe bakterier (Parks et al, 2013). Dette gjøres ved produksjon av enzymene HgcA (corrinoid protein som donerer metylgruppen) og HgcB (ferrodoxin som virker som elektrondonor i prosessen). Dette betyr at man nå har mulighet til å analysere en ukjent prøve for å kontrollere om denne inneholder metylerende bakterier.

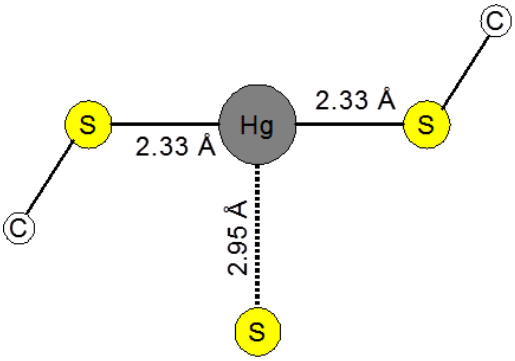
2.2.2 Biotilgjengelige former av Hg

På bakgrunn av den lenge rådende oppfatning at metylering skjer ved en tilfeldighet, har teorier om tilgjengeligheten av Hg(II) for metylering blitt utarbeidet. På grunnlag av eksperimenter fra enkle systemer med ladede og uladede klorkomplekser ($HgCl_2^0$, $HgCl^{3-}$, $HgCl_4^{2-}$) i laboratoriemiljø ble det vist at de uladede (og mer lipofile) formene lettere enn ladete diffunderte over cellemembranen (Barkay et al, 1997). Ved studier av den kjemiske spesieringen[2] i sediment (Benoit et al, 1999; Drott et al, 2007) ble det konkludert med at nøytrale sulfidkomplekser, primært $Hg(SH)_2^0$ (aq) sannsynligvis er avgjørende for opptaket av Hg(II) og derved i høy grad styrer metyleringen (Benoit et al, 2001; Jay et al, 2002). I studien til Drott og medarbeidere viste det beregnede innholdet av $Hg(SH)_2^0$ dessuten en positiv korrelasjon med den eksperimentelt bestemte metyleringshastigheten under laboratoriebetingelser. En usikkerhet i disse studiene er imidlertid størrelsen på de stabilitetskonstanter som er brukt til å beregne innholdet av vannløselige nøytrale Hg-sulfider. I et nylig publisert arbeid er konstantene blitt oppdatert (Drott et al, 2013) og konstantene som ble brukt av blant annet Benoit et al (1999) har vist seg å være feilaktige (Skyllberg, 2008). På bakgrunn av dette er det per i dag usikkert hvilken rolle nøytrale Hg-sulfider spiller for bakterielt opptak samt metylering av Hg. En ting som er klart er at innholdet av Hg i porevannet er viktig for metyleringen i sedimenter, noe som er demonstrert i flere studier i ulike miljøer (Golding et al, 2002; 2008, Hammerschmidt og Fitzgerald, 2006; Hammerschmidt et al, 2008; Drott et al, 2007).

Porevann i anaerobt miljø inneholder lavmolekylære organiske thioler (RS), som blant annet utskilles fra bakterier. Thioler danner svært sterke komplekser med Hg, og studier viser at disse vannløselige kompleksene (HgSR), se Figur 3, tas opp og metyleres av anaerobe bakterier (Schaefer et al, 2009; 2011). Opptaket varierer mellom forskjellige bakterier (sulfat- og jernreduserende) og også typen av thiol er avgjørende. Cystein, en vanlig thiol i anoksiske sedimenter, har vist seg å fremme opptak, mens større og mer forgrenede thioler generelt gir

[2] Spesiering, den kjemiske sammensetningen av et stoff

lavere opptak. Konklusjonen fra disse studiene er at metylerende bakterier kan ta opp Hg gjennom en aktiv prosess og sannsynligvis brukes denne for opptak av essensielle spormetaller, sannsynligvis først og fremst sink (Schaefer et al, 2014a).



Figur 3: Den kjemiske strukturen for HgSR som består av Hg(II) kompleksert av tre thiolat grupper (RS-) i naturlig organisk materiale. Svovelatomer er merket S og karbonatomer er merket C. To av svovelatomene er på 2.33 Å avstand fra Hg(II)og ett atom er på 2.95 Å avstand. De to nærmeste svovelatomene er meget sterkt bundet og danner et lineært $Hg(SR)_2$ kompleks. Det tredje svovelatomet er svakt elektrostatiskt attrahert til Hg(II) (Skyllberg et al, 2006).

Flere studier i seinere tid har vist at anaerobe bakterier tar opp og metylerer kvikksølv mye raskere i nærvær av nanopartikulært HgS enn med krystallinsk metacinnabar (β-HgS) (Graham et al, 2012; Zhang et al, 2012; Hsu-Kim et al, 2013). Sannsynligvis er det den større løseligheten av den amorfe[3], nanopartikulære HgS-fasen som fører til et høyere opptak og økt metylering sammenlignet med den mindre løselige krystallinske formen metacinnabar. Det finnes også ubekreftede teorier om at små nanopartikler av HgS skulle kunne passere inn over cellemembranen på bakteriene, men at disse partiklene da må løses opp på innsiden før de kan metyleres (Hsu-Kim et al, 2013). Studier av metylering i nærvær av oppløst kvikksølv og kvikksølv bundet til naturlig organisk material (NOM) og β-HgS viser at metyleringshastigheten øker i rekkefølgen: oppløst Hg >> Hg-NOM >> β-HgS (Jonsson et al, 2012).

2.2.3 Demetylering

Demetylering er en dekomponering av MeHg, normalt til Hg(0) eller Hg(II). Demetylering er en naturlig prosess i sedimenter, jord og vann.

I et storskala eksperiment ble skogsterreng vannmettet for å etterligne vannkraftutbygging. Eksperimentet viste at i starten er metyleringen mye større en demetyleringen men etter hvert som mengden metylkvikksølv øker så øker demetyleringen. Som en konsekvens av dette vil innholdet av metylkvikksølv reduseres igjen til opprinnelig nivå etter 2-3 år (St. Louis et al, 2004; Hall et al, 2005). Demetylering skjer både i biotiske og abiotiske omgivelser. To ulike mekanismer for biotisk demetylering er beskrevet i litteraturen: oksidativ og reduktiv demetylering.

Ved oksidativ demetylering, er det metylgruppen som brukes som elektrondonor, hvor CH_3 oksideres til CO_2. Sluttproduktene blir da CO_2 (g) og Hg(II). Mekanismen er en del av den mikrobielle metabolismen, og det er således ikke noen aktiv avgiftningsmekanisme. Mekanismen

[3] Amorf, som ikke har noen bestemt form (Store Norske Leksikon på nett, https://snl.no)

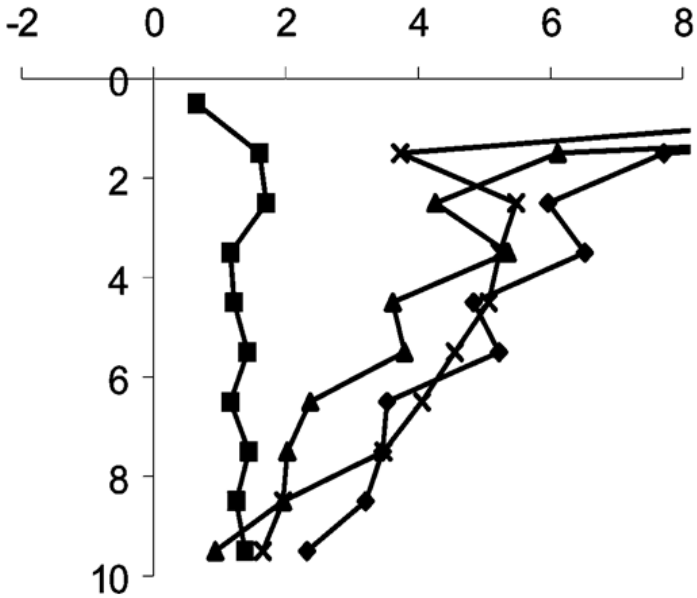
forekommer i organismer som lever i både aerobe og anaerobe miljøer, og i både marine estuarier og ferskvannsmiljøer (Oremland et al, 1991).

Reduktiv demetylering er en aktiv demetyleringsmekanisme der to gener koder for forskjellige enzymer. Det første spalter bindingen mellom metylgruppen og Hg(II) og det andre reduserer Hg(II) til Hg(0). Sluttproduktene vil derved bli CH_4(g) og Hg(0). Det er vist at andelen av reduktiv demetylering i miljøet øker med total konsentrasjon av kvikksølv (Marvin-DiPasquale et al, 2000; Schaefer et al, 2004).

Abiotisk demetylering forekommer hovedsakelig i oksidert miljø hvor frie radikaler og ROS (reactive oxygen species) spalter bindingen mellom Hg og metylgruppen. Reaksjonen akselereres ved UV-lys, og er den dominerende nedbrytningsprosessen av MeHg i vannsøylen i innsjøer (Sellers et al, 1996; Fernandez-Gomez et al, 2013). I marine miljøer er det få studier av denne prosessen (Black et al, 2012).

Prosessen stimuleres av tilgjengeligheten av naturlig organisk materiale (NOM). Bindingen mellom MeHg og thiolgrupper er meget sterk og svekker derfor bindingen til metylgruppen som kan opphøre at eksistere (Zhang og Hsu-Kim, 2010; Fernandez-Gomez et al, 2013).

Studier på mikrobiell (biotisk) demetylering av marine sedimenter viser at hastigheten er generelt lavere og er lite påvirket av hvor dypt i sedimentet den skjer, se Figur 4. (Lambertsson og Nilsson, 2006; Drott et al, 2007; 2008).



Figur 4: Figuren viser dybdeprofil i cm (y-aksen) i sediment og metylering i ng/g per dag (x-aksen). Den viser at konsentrasjonen av metylkvikksølv (kryss), metylerings-hastigheten (ruter) og netto metyleringshastighet (trekant) synker med dybden i sedimentene mens demetyleringshastigheten (firkant) varierer i mindre grad (Lambertsson og Nilsson, 2006).

Figur 4 viser som beskrevet tidligere at metyleringshastigheten er høyest nærmest sedimentoverflaten. Av denne årsak øker nivået av MeHg mot sedimentoverflaten, og når et maksimum i sedimentet nær sedimentoverflaten, i grensesjiktet mellom oksisk og anoksisk miljø.

Studier av innsjøsedimenter og våtmarksjord indikerer akkurat som for metylering, at demetyleringshastigheten stimuleres av høye temperaturer (20 °C) og god tilgang på organisk materiale (Kronberg et al, 2012).

2.3 Kjemiske tilstandsformer og løselighet

Kortversjon kapittel 2.3:

I marine naturtyper eller brakkvann hvor svovelforsyningen er god, kan kvikksølv og metylkvikksølv danne sterke komplekser med sulfider.

Siden konsentrasjonen av svovelforbindelser som regel er vesentlig høyere enn nivåene av kvikksølv og metylkvikksølv selv i sterkt forurensede sedimenter, vil de dominerende formene av både kvikksølv og metylkvikksølv være komplekser med organiske og uorganiske svovel-forbindelser. Dette gjelder både i porevannet og i den faste fasen av sedimentet. I anoksisk miljø i sedimenter dannes en fast fase med kvikksølvsulfid.

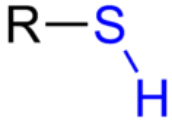
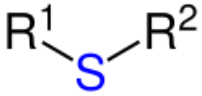
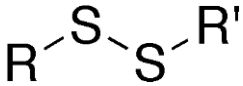
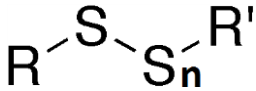
Tilstandsformen av kvikksølv og metylkvikksølv bestemmes av en rekke faktorer, hvor pH, redokspotensial og konsentrasjonen av forskjellige typer av sulfider er helt avgjørende. Kort sagt, det er en konkurranse mellom de organiske og uorganiske svovelforbindelser om både kvikksølv og metylkvikksølv.

Metylkvikksølv er svakere bundet til partikkeloverflater fordi metylkvikksølv ikke danner noen fast fase. Derfor er også K_d-verdien (vann/sediment fordelingskoeffisient) normalt 1-3 størrelsesordener mindre for metylkvikksølv sammenlignet med kvikksølv.

Sedimenter kan også være forurenset med rent kvikksølv (væskeform). Dette er spesielt vanlig i nærheten av klor-alkali industrier hvor kvikksølvet tidligere ble sluppet ut med prosessvannet. I organisk rike sedimenter hvor anoksisk miljø opprettholdes kan kvikksølvet (væskeform) gjenfinnes i sedimentene flere tiår etter utslippet fant sted. Løseligheten av rent kvikksølv (væskeform) er betydelig (60 µg/L ved 25 °C). I det marine miljø oksideres kvikksølvet (væskeform) normalt raskt under påvirkning av kloridioner.

2.3.1 Kvikksølv (II)

Kvikksølv og metylkvikksølv danner komplekser med reduserte svovelgrupper i både uorganiske og organiske former. I oksidert miljø dominerer organisk svovel i form av thiol (RSH), organisk sulfid (RSR), organisk disulfid (RSSR) og organisk polysulfid (RSS_nR), hvor n>1, se Figur 5.

Thiol	Organisk sulfid	Organisk disulfid	Organisk polysulfid
			
Organisk svovel-forbindelse med en karbonbinding til en svovelhydrogen- gruppe hvor R er et alkan, alken eller annen type av karbonholdige atomer. Danner meget sterke komplekser.	Organisk svovel-forbindelse med binding til to R, der R er et alkan, alken eller annen type av karbonholdige atomer. Danner noe svakere komplekser.	Organisk svovel-forbindelse med to svovelatomer med binding til hver sin R, der R er et alkan, alken eller annen type av karbon-holdige atomer. Danner noe svakere komplekser.	Organisk svovel-forbindelse med vekslende kjeder av flere svovelatomer, hvert med binding til R som er et alkan, alken eller annen type av karbonholdige atomer. Danner noe svakere komplekser.

Figur 5: Oversikt over svovelgrupper som kvikksølv og metylkvikksølv kan danne komplekser med i oksidert miljø.

I miljøer med lavt oksygennivå (f.eks. i organisk sediment), vanligvis assosiert med vannmetning i kombinasjon med mikrobiell nedbryting av organisk materiale, forekommer også uorganiske sulfider [$H_2S(g)$ - $H_2S(aq)$ – HS^-]. I marine naturtyper eller brakkvann, hvor svovelforsyningen er god, kan høye konsentrasjoner av uorganiske sulfider dannes, mens konsentrasjoner i ferskvanns-miljøer vanligvis er lavere. Sulfidene danner komplekser med Hg(II) både i akvatisk og fast fase.

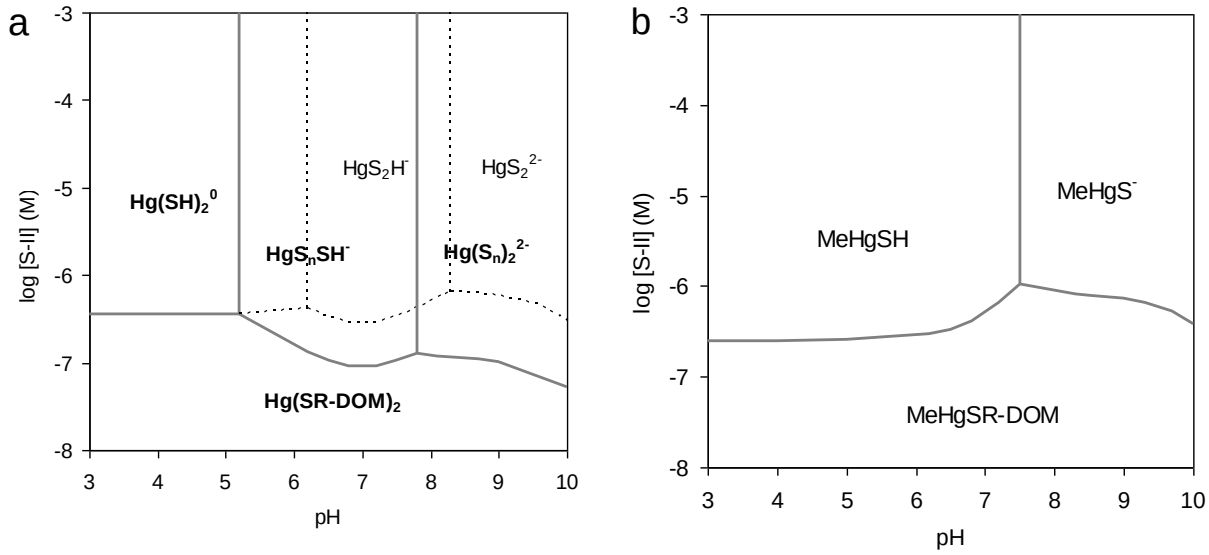
En viktig faktor ved dannelsen av oppløste uorganiske sulfider er tilgjengeligheten av jern. Jern reduseres lettere enn svovel fordi den reduserte formen Fe(II) alltid er til stede når sulfider dannes. Ved tilstrekkelig høye konsentrasjoner av Fe(II) eller HS^- dannes amorft jernsulfid, FeS(s), ved reaksjonen $Fe^{2+} + HS^- = FeS(s) + H^+$. Det betyr at hvis innholdet av Fe(II) er stort i forhold til HS^- så felles nesten all sulfid ut som FeS(s) og konsentrasjon av HS^- er forholdsvis lavt.

I sedimentene omdannes FeS(s) med tiden til den krystalline formen pyritt $FeS_2(s)$. Videre kan en rekke ulike overgangsformer mellom FeS(s) og $FeS_2(s)$ dannes, avhengig av omgivelsenes betingelser som temperatur, pH, sammensetningen av Fe/S samt tilgang på organisk materiale. I marine områder med store utslipp fra treforedlingsindustri, tresliperier og sagbruk er det organiske materialet vanligvis dominerende og da dannes i hovedsak amorf FeS(s).

Siden konsentrasjonen av svovelforbindelser som regel er vesentlig høyere enn nivåene av kvikksølv og metylkvikksølv selv i sterkt forurensede sedimenter, er de dominerende formene av både Hg og MeHg komplekser med organiske og uorganiske svovelforbindelser. Dette gjelder både i porevannet og i den faste fasen av sedimentet. I anoksisk miljø i sedimenter danner kvikksølv en fast fase med kvikksølvsulfid. Den kan være 2-koordinert[4] og krystallinsk (sinober, HgS(s), rød) eller 4-koordinert[5] og mer amorft (meta-sinober, β-HgS(s), sort). Dessuten kan en rekke

[4] 2-koordinert: Hver Hg atom er bundet til to svovelatomer.
[5] 4-koordinert: Hver Hg atom er bundet til fire svovelatomer.

blandingsfaser mellom HgS(s) og FeS(s) dannes. Kvikksølv kan også bli kompleksert til fast organisk materiale via to thiolgrupper [$Hg(SR)_2$)] eller adsorberes på overflaten av FeS(s). Metylkvikksølv danner i motsetning til kvikksølv ingen fast fase med sulfid. Imidlertid danner MeHg på samme måte som kvikksølv sterke komplekser med thiolgrupper (MeHgSR) og med sulfider på overflater av FeS(s). I porevannet dannes tilsvarende komplekser med oppløste organiske thioler: $Hg(SR)_2^0$(aq) og $MeHgSR^0$(aq). Tallet null viser at kompleksene er uladet, men oppløst i vann. Dessuten dannes en rekke ulike oppløste komplekser med uorganiske sulfider: $Hg(SH)_2^0$, HgS_2H^-, HgS_2^{2-}, HgS_5^0, $MeHgSH^0$ og $MeHgS^-$, se Figur 6. I tillegg til disse finnes det sannsynligvis en rekke andre komplekser, hovedsakelig ulike typer av uorganiske polysulfider, men kunnskapen om disse er liten.



Figur 6: Diagram som viser de dominante formene av vannfasen av Hg (a) og MeHg (b) som en funksjon av pH og den logaritmiske konsentrasjonen av uorganisk sulfid: S(-II) (=[H_2S]+[HS-]), i nærvær av 50 mg DOC/liter (med 2.3 µM av thiol funksjonelle grupper; DOM-RS-tot). Prikket linje i (a) illustrerer en situasjon uten polysulfider og den tykkere heltrukne grå linjen en situasjon med polysulfider. Fra Skyllberg (2012).

Tilstandsformen av Hg og MeHg bestemmes av en rekke faktorer, hvor pH, redokspotensial og konsentrasjonen av forskjellige typer av sulfider er helt avgjørende. Kort sagt, det er en konkurranse mellom de organiske og uorganiske svovelforbindelser om både Hg og MeHg. Øvrige typer av komplekser, for eksempel halogenider (Cl, Br) og OH-ioner kan det nærmest sees bort fra i sedimenter med høyt organisk innhold (se f.eks. Skyllberg, 2008; 2012). Som nevnt bindes MeHg svakere til partikkeloverflater fordi MeHg ikke danner noen fast fase. Derfor er også K_d-verdien (vann/sediment fordelingskoeffisient) normalt 1-3 størrelsesordener mindre for MeHg sammenlignet med uorganisk Hg.

2.3.2 Kvikksølv (0)

Kvikksølv (0) kan være både metallisk kvikksølv og kvikksølv i gassform. I et anaerobt miljø kan Hg(II) reduseres til Hg(0). Prosessen stimuleres av lys (først og fremst UV) samt elektron-donerende grupper (f.eks. kinoner) i naturlig organisk materiale (Allard og Arsenie, 1991; Zheng og Hintelmann, 2010). Imidlertid hemmes prosessen av den sterke bindingen til organiske svovelgrupper (Zheng og Hintelmann, 2010). Sedimenter kan også være forurenset med Hg(0) i den faste fasen Hg (væske). Dette er spesielt vanlig i nærheten av klor-alkali industrier hvor Hg

(væske) tidligere ble sluppet ut med prosessvannet. I organisk rike sedimenter hvor anoksisk miljø opprettholdes kan Hg (væske) gjenfinnes i sedimentene flere tiår etter utslippet fant sted (Drott, 2009). Løseligheten av kvikksølv (væske) er betydelig (60 µg/L ved 25 °C, IARC, 1993). I det marine miljø oksideres kvikksølv (væske) raskt under påvirkning av kloridioner (Yamamoto, 1996). Prosessen fortsetter på overflaten av kvikksølvmetallet, som er grunnen til at oksidasjonen stopper helt i en mettet løsning (60 µg/L) uten tilstedeværelse av fast kvikksølv (Amyot et al, 2005). I nærvær av lys (fotolyse) oksideres også oppløst Hg(0) raskt til Hg(II) (Lalonde et al, 2004).

2.4 Opptak av metylkvikksølv i organismer

Kortversjon kapittel 2.4:

Den mest kjente og viktigste eksponeringsveien for mennesker av metylkvikksølv er konsum av fisk. Den formen av kvikksølv som tas opp og akkumuleres i fisk er i stort sett metylkvikksølv. Ved vurdering av risiko for mennesker og miljø i forbindelse med forurensede sedimenter er det innhenting av kunnskap om omdanningen fra kvikksølv til metylkvikksølv som vil være avgjørende. Generelt øker oppkonsentreringen av kvikksølv og metylkvikksølv når en kommer lenger opp i næringskjeden.

I Norge er det gjort få detaljerte studier/vurderinger av metylkvikksølv i organismer. Det er gjort noen vurderinger av Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM), for eksempel i Sørfjorden i 2005 hvor det ble vurdert at inntak av et ukentlig måltid fisk ville medføre at tolerabelt inntak fastsatt for metylkvikksølv overskrides. Mer nylig er det også gjort analyser av metylkvikksølv i torskefilet i Fedafjorden som var inntil 8 ganger over EUs EQS for god miljøkvalitetsstandard.

Metylkvikksølv er mest biotilgjengelig når det tilføres via avrenning fra land, det oppkonsentreres 5-250 ganger mere enn metylkvikksølv som allerede er til stede i sediment eller som er nydannet i sedimentene. Den biologiske oppkonsentreringen øker ytterligere dersom det tilføres økt mengde av naturlig organisk materiale fra land.

Det finnes en rekke faktorer som påvirker produksjon, akkumulering og frigjøring av metylkvikksølv i sedimenter og opptak og akkumulering i fisk. De kompliserte forholdene for disse prosessene tyder på at det er usannsynlig at det er en enkel sammenheng mellom kvikksølv i fisk (hovedsakelig metylkvikksølv) og metylkvikksølv i sedimenter.

Studier hvor konsentrasjonen av metylkvikksølv i fisk er sammenlignet med konsentrasjonen av metylkvikksølv i sedimenter, viser at konsentrasjonen i fisk var 1 000 – 10 000 ganger større enn i sedimentene.

Den mest kjente og viktigste eksponeringsveien for mennesker av metylkvikksølv er konsum av fisk.

Den formen av kvikksølv som tas opp og akkumuleres i fisk er i stort sett metylkvikksølv (Downs et al, 1998). Det er ikke uvanlig at så mye som 95 % av kvikksølvet i fiskevevet består av metylkvikksølv. Omdanningen av Hg(II) til metylkvikksølv vil derfor i stor grad bestemme risiko for mennesker og miljø i forbindelse med lokalt forurensede sedimenter. Til tross for dette faktum er kunnskapene om denne omdannelsen relativt mangelfulle. Risikovurderinger baseres derfor fortsatt bare i begrenset grad på forekomsten av MeHg, og enda mindre på forutsetninger for omdanningen av Hg(II) til MeHg.

Det finnes noen få studier som har studert opptak i biota av spesifikke kjemiske former av MeHg. I en eksperimentell studie av marine sedimenter viste det seg at det nøytrale molekylet MeHgCl(0) ble foretrukket av kiselalger (diatomeer) fremfor ladete MeHg-komplekser (Mason et al, 1996). Ellers dominerer studier av ulike typer næringskjeder og hvordan deres sammensetning påvirker MeHg-konsentrasjoner i enkelte organismer. Økt konsentrasjon av MeHg i en bestemt organisme kalles bioakkumulering og oppkonsentreringen i en næringskjede kalles biomagnifisering. Generelt øker biomagnifiseringen av Hg med antallet trofiske nivåer i næringskjedene, mens en økt total produksjon av biomasse fører til en biofortynning av Hg, dvs. at det blir mindre Hg pr. kg biomasse.

I Norge er det gjort få detaljerte studier/vurderinger av metylkvikksølv i organismer. To eksempler hvor det er utført studier/vurderinger er:

- I Sørfjorden er det registrert høyt innhold av metylkvikksølv i sedimenter (se kapittel 4). En vurdering av innhold av metylkvikksølv i fisk og inntak ble gjort av Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM) i 2005. Utførte undersøkelser viste at innholdet av kvikksølv i dypvannsfisk (lange og brosme) fra Sørfjorden var høyt og avhengig av fiskens vekt. *"Inntak av et ukentlig måltid fisk med slike nivåer vil medføre at PTWI[6] fastsatt for metylkvikksølv overskrides".* Vedrørende metylkvikksølv mente VKM at PTWI kan overskrides dersom gravide og ammende kvinner spiser torsk fra Sørfjorden ukentlig. Likeledes ville mindre enn ett måltid skrubbe eller dypvannsfisk føre til overskridelse for inntak av metylkvikksølv. VKM konkluderte med: *"Andre grupper i befolkningen antas å være mindre følsomme for helseskader forårsaket av metylkvikksølv. Sporadisk inntak av brosme og lange fra Sørfjorden for andre grupper av befolkningen enn gravide og ammende kvinner vil sannsynligvis ikke medføre økt risiko for helseskade. Et jevnlig inntak av slik fisk vil imidlertid medføre jevnlig overskridelse av PTWI".*

- I Fedafjorden (Indrevika) er det registrert høyt innhold av metylkvikksølv i fisk og sedimenter som følge av tidligere industrivirksomhet (Ulla og Misund, 2014). Det er påvist metylkvikksølv i sedimentet fra 0,56 µg/kg TS til 8,2 µg/kg TS. Det er uten unntak målt høyere konsentrasjon av metylkvikksølv i overflatesedimentet (0-1 cm). Korrelasjonen mellom TOC (total organisk karbon) og metylkvikksølv er ganske god i overflatesediment (R_2 =0,62). Fra 1–6 cm er korrelasjonen dårligere. Det er ikke en god korrelasjon mellom metylkvikksølv og redokspotensial (R_2 = 0,23) og svært dårlig korrelasjon mellom konsentrasjon av sulfid og metylkvikksølv (R_2 = 0,002). Videre er det ingen korrelasjon mellom kvikksølv og metylkvikksølv (R_2 = 0,00004), noe som var overraskende. Metylkvikksølv utgjør kun ca. 1 % av totalt innhold av kvikksølv i bunndyrene, noe som tyder på at lite metylkvikksølv samles opp i bunndyrene i Indrevika. I de fiskeprøver (torsk) som ble tatt forelå likevel alt kvikksølv som metylkvikksølv. Høyeste konsentrasjonen som ble målt var 0,16 mg MeHg/kg i torskefilet. (EUs miljøkvalitetsstandard (EQS) for kvikksølv i biota (fisk) er 0,02 mg Hg/kg, dvs. høyeste konsentrasjon i torskefilet som ble målt var 8 ganger over denne, (se kapittel 3 for mer informasjon om grenseverdier).

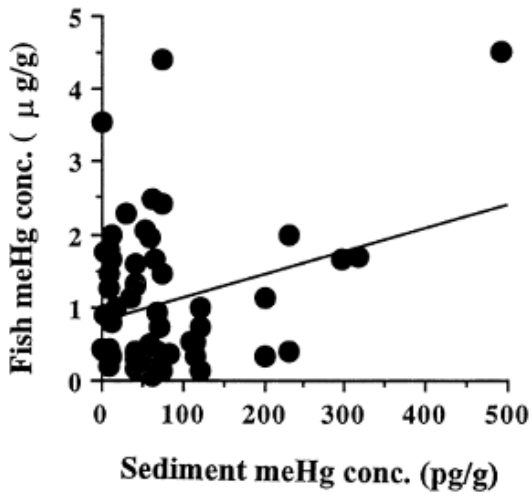
I kapittel 4 er det gitt en større oversikt over målte konsentrasjoner av metylkvikksølv i marine sedimenter både i Norge og i utlandet.

Eksperimentelle studier i hele innsjøsystemer i Canada (prosjekt METAALICUS) har vist at nydeponert, isotopmerket Hg(II) på overflaten av innsjøen er mer tilgjengelig for metylering og bioopptak i fisk enn Hg(II) som er lagret i sedimentet samt Hg som tilføres via avrenning (Harris et al, 2007). Problemet med studien er at meget store mengder Hg ble tilsatt direkte i innsjøen (for å

[6] PTWI, Provisional Tolerable Weekly Intake (tolerabelt ukentlig inntak)

få en rask effekt). Mer realistiske studier der relevante, isotopin-merkede geokjemiske former av Hg og MeHg ble tilsatt både i vannsøylen og i sedimentet i mesokosm-miljø, viste ikke det samme. De viste isteden at MeHg som tilføres via avrenning fra terrestriske miljøer er mest biotilgjengelig og magnifieres 5-250 ganger mere enn MeHg som allerede er til stede i sediment eller som er nydannet i sedimentene under forsøket (Jonsson et al, 2014). En oppfølgende studie (Jonsson et al, submitted) viser dessuten at biomagnifisering øker ytterligere dersom økt mengde av NOM (naturlig organisk materiale) tilføres fra terrestriske miljøer. Årsaken til dette er at næringskjedene endres fra å være hovedsakelig autotroft drevne av planteplankton til å være drevet av heterotrofe bakterier som lever av NOM. I det sistnevnte tilfellet utvides næringskjedene med ett nivå og biomagnifiseringen av MeHg øker.

Det finnes en rekke faktorer som påvirker produksjon, akkumulering og frigjøring av MeHg i sedimenter og opptak og akkumulering i fisk. De kompliserte forholdene for disse prosessene tyder på at det er usannsynlig at det er en enkel sammenheng mellom kvikksølv i fisk (hovedsakelig MeHg) og MeHg i sedimenter. Kannan et al (1998) studerte forholdet mellom metylkvikksølv i sediment og fisk i elvemunninger i Sør-Florida. Det var ingen sterk korrelasjon mellom disse som vist i Figur 7.



Figur 7: Forholdet mellom metylkvikksølv i fisk og metylkvikksølv i sediment i elvemunninger i Sør-Florida (Kannan et al, 1998).

Konsentrasjonen av MeHg i fisk var 1000 - 10000 ganger større enn konsentrasjonen av MeHg i sedimentene.

Generelt er metylkvikksølv (MeHg) forurensning utbredt i USA, og det er 3080 kvikksølvrelaterte kostholdsråd for fisk i 48 stater som er gitt av US Environmental Protection Agency (Gerlach et al 1995). Innenlands og i kystnære områder foregår kvikksølvmetylering primært i de anaerobe sonene i akvatiske sedimenter, hovedsakelig drevet av sulfatreduserende bakterier (f.eks. Compeau og Bartha 1985, Gilmour 2011).

2.5 Nettodannelse av MeHg i sediment i estuarier og marine miljøer

Kortversjon kapittel 2.5:

Nettodannelsen av metylkvikksølv i sediment er forskjellen mellom det metylkvikksølv som dannes under metylering og demetylering.

Det er som tidligere nevnt en rekke prosesser som samvirker ved metylering og demetylering. En rekke studier har vist at prosentandelen av metylkvikksølv av den totale konsentrasjonen av kvikksølv i sedimentene er en god indikator for nettodannelsen av metylkvikksølv i sediment. Det vil si at sediment med mye metylkvikksølv stimulerer metylering mer enn demetylering.

Analyser viser at i kystnære marine sedimenter er andelen metylkvikksølv mellom 0,1 % og 1,5 % av den totale mengden kvikksølv. På dypere vann synker andelen metylkvikksølv til nivåer lavere enn 0,1 % av den totale mengden kvikksølv.

Studier av kystnære marine sedimenter med relativt høye nivåer av naturlig organisk materiale (ca. 0,5 til 5 %) viser at mengden av naturlig organisk materiale direkte og indirekte kontrollerer dannelsen av MeHg. Med økt organisk innhold øker vanligvis både mengden kvikksølv og metylkvikksølv i sedimentene. Andelen metylkvikksølv av den totale mengden kvikksølv minsker imidlertid. Grunnen til dette er at de organisk rike sedimentene er anoksiske og at sulfid dannes under reduksjonsprosessen. Med økt sulfidinnhold bindes kvikksølvet til sterke sulfidkomplekser og blir mindre tilgjengelig for opptak av metylerende organismer.

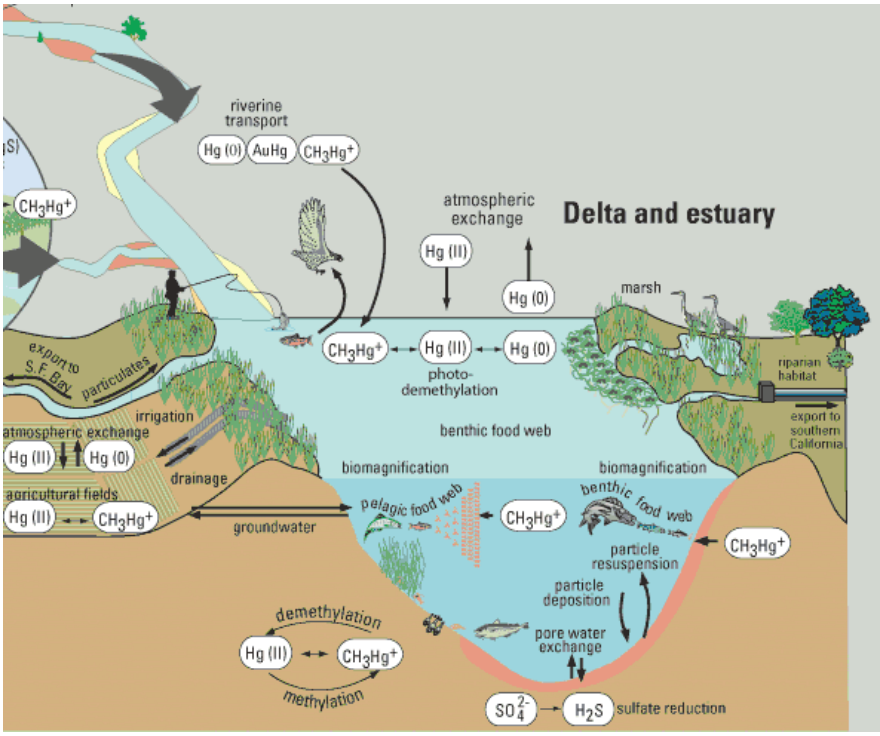
Det er betydelig mer vanskelig å vurdere metyleringspotensialet i mindre produktive miljøer med mindre mengde naturlig organisk materiale hvor sedimentene har mindre utviklet oksygenmangel. Dette kan mange ganger være tilfellet i norske kystområder, hvor sedimentene ofte er sandige og inneholder en mindre mengde organisk materiale. I slike miljøer er det det organiske materialet som sannsynligvis er begrensende for dannelsen av metylkvikksølv.

Netttodannelsen av metylkvikksølv i sediment er forskjellen mellom det metylkvikksølv som dannes under metylering og demetylering.

Selv om mange ulike prosesser samvirker, så har en rekke studier vist at prosentandel MeHg av den totale konsentrasjonen av kvikksølv i sedimentene er en god indikator for netto produksjon av MeHg. Det betyr at sediment med høy andel metylkvikksølv påvirkes positivt og dermed stimulerer metylering mer enn demetylering. En positiv korrelasjon mellom % MeHg og den potensielle metyleringshastighetskonstanten (k_m) er påvist i både ferskvannsmiljøer og i marine miljøer (Drott et al, 2008; Hammerschmidt og Fitzgerald, 2006; Hollweg et al, 2009; 2010). Metyleringshastighetskonstanten (k_m) er en konstant som beskriver metyleringshastigheten. Den kan bestemmes på laboratorium ved å tilsette en kjent mengde Hg til sediment.

For kvikksølv i svært produktive mikrobielle miljøer som organisk rike kystvåtmarker, kan innholdet av MeHg unntaksvis komme opp i 10 % eller mer av TotHg (Mitchell og Gilmour, 2008; Tjerngren et al, 2012). I de fleste estuariemiljøer og i kystnære marine sedimenter er MeHg mellom 0,1 % og 1,5 % av TotHg (Fitzgerald et al, 2007; Sunderland et al, 2006; Hammerschmidt

et al, 2008; Hollweg et al, 2009; 2010). Figur 8 illustrerer kvikksølvets syklus i et delta- og estuariemiljø. Lenger ute på kontinentalsokkelen[7] og hvor den skråner mot dypere vann, kan % MeHg reduseres til nivåer lavere enn 0,1 % av TotHg.



Figur 8: Kvikksølvets syklus i et delta- og estuariemiljø (from Alpers et al, 2005). Norge har få deltaområder av denne typen som f.eks. er meget vanlig i USA.

Studier av kystnære marine sedimenter med relativt høye nivåer av naturlig organisk materiale (ca. 0,5 til 5 %) viser at mengden av NOM direkte og indirekte kontrollerer dannelsen av MeHg. Med økt organisk innhold øker vanligvis både Hg og MeHg i sedimentene, mens andel MeHg minsker. Grunnen til dette er at de organisk rike sedimentene er anoksiske (ellers ville det organiske materialet bli brutt ned), og at sulfid dannes under reduksjonsprosessen. Med økt sulfidinnhold dannes også mere HgS(s) og HgSR. Dette betyr at Hg(II) blir mindre tilgjengelig for opptak av metylerende organismer, som det svært lite løselige β-HgS(s) og sterke komplekser med partikulært organisk materiale (HgSR) (Figur 3) dominerer spesieringen av Hg(II).

Med økt innhold av NOM øker også den oppløste organiske fraksjonen (DOC), men denne økningen er ikke i stand til å kompensere for minskningen i den totale løseligheten av Hg(II) i den vandige fasen.

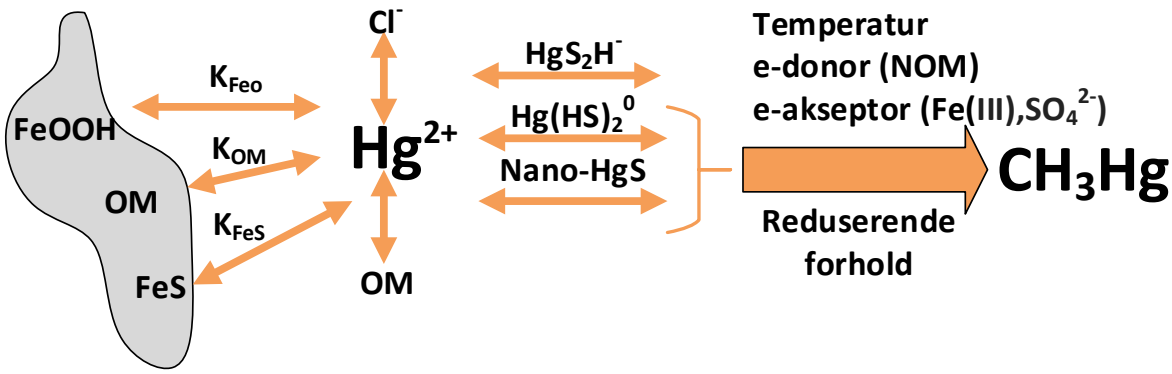
Dette generelle mønsteret har blitt vist i en rekke studier av sedimenter utenfor østkysten av USA (Fitzgerald et al, 2007; Sunderland et al, 2006; Hammerschmidt og Fitzgerald, 2006; Hammerschmidt et al, 2008; Hollweg et al, 2009; 2010; Schartup et al, 2013). Driscoll et al (2012) har bygget videre på denne teorien og foreslått at den økte eutrofieringen og utstrømningen av nitrogen fra terrestriske til kystnære marine sedimenter vil komme til å øke NOM (naturlig organisk material) innholdet i sedimentene ytterligere (for eksempel i form av økt primærproduksjon i

[7] Kontinentalsokkelen er den delen av havbunnen som tilhører en kontinentalplate. Kontinentalsokkelen ligger på 0–500 meters dyp og avsluttes ved kontinentalskråningen.

havet). En hypotese er at netto dannelse samt opptak av MeHg i marine organismer vil bli redusert som en konsekvens av dette (Driscoll et al, 2012).

Betydelig mer vanskelig er det å vurdere metyleringspotensialet i mindre produktive miljøer med mindre NOM hvor sedimentene har mindre utviklet oksygenmangel og hvor metylering gir opphav til MeHg som bare er en liten brøkdel av TotHg (f.eks. <0,01 % i den faste fasen eller 0,1 % i porevann). I South River (Virginia) gir den grus- og steinbelagte elvebunnen relativt høye strømhastigheter og dette sammen med mangel på organisk stoff gir meget begrensede muligheter for metylering i sedimentene selv om det er påvist høye konsentrasjoner av Hg i sedimentet. I mange kystområder, f.eks. det kvikksølvforurensede området ved vraket av U-864 utenfor Bergen i Norge, samt store deler av kontinentalsokkelen, er sedimentene ofte sandige og inneholder en mindre mengde organisk materiale. I slike miljøer er det det organiske materialet som sannsynligvis er begrensende for dannelsen av MeHg.

Et sammendrag av de viktigste kjemiske former og de faktorer som kontrollerer dannelsen av MeHg kan beskrives ved en enkel konseptuell figur, se Figur 9. Porevannsinnholdet av Hg, inkludert oppløste former og nanopartikulært HgS er sannsynligvis mer eller mindre tilgjengelig for opptak av metylerende bakterier. Deres aktivitet styres i sin tur av tilgjengeligheten av elektrondonorer (organisk materiale (NOM) av god kvalitet), elektronakseptorer (for eksempel Fe(III), sulfat og CO_2).



Figur 9: Konseptuell modell for kjemiske former av kvikksølv og metylering.

Figur 9 viser at Hg metylering kan beskrives ved konseptuelle relasjoner på formen:

R_{MeHg} = f [$TotHg_{pw}$ * ϕ_{bio}, Fe(III), SO_4^{2-}, NOM]

R_{MeHg} er hastigheten med hvilken metylkvikksølvet i sedimentene dannes.

$TotHg_{pw}$ representerer konsentrasjonen av kvikksølv i sedimentenes porevann.

ϕ_{bio} representerer den fraksjon av TotHg i porevannet som er biotilgjengelig (for eksempel $Hg(HS)_2^0$)

Fe(III) og/eller SO_4^{2-} er dominerende elektronakseptorer.

NOM er naturlig organisk materiale.

Denne modellen gir grunnlag for å vurdere forskjellige tilnærminger for å redusere metylkvikksølv, se kapittel 6.1.

2.6 De viktigste faktorene som styrer dannelsen av metylkvikksølv i marine sedimenter

Kortversjon kapittel 2.6:

Flere studier har vist at metyleringshastigheten er relatert til andelen metylkvikksølv i sedimentet.

Studier som ser på saltgradienten fra ferskvann og ut til rene marine miljøer viste at andelen metylkvikksølv og hastigheten på metyleringen økte med økende saltholdighet. Det ble forklart med at det er mindre produksjon av sulfid i rene marine miljøer med høyere saltholdighet, det vil derfor være mindre sulfid tilgjengelig som kan binde kvikksølvet i sterke komplekser og det blir en større mengde kvikksølv som kan metyleres. I tillegg ble det argumentert at kvaliteten av det organiske materialet var av bedre kvalitet (mer alger og plankton) lenger ut fra kysten og derfor bedre egnet for metylering.

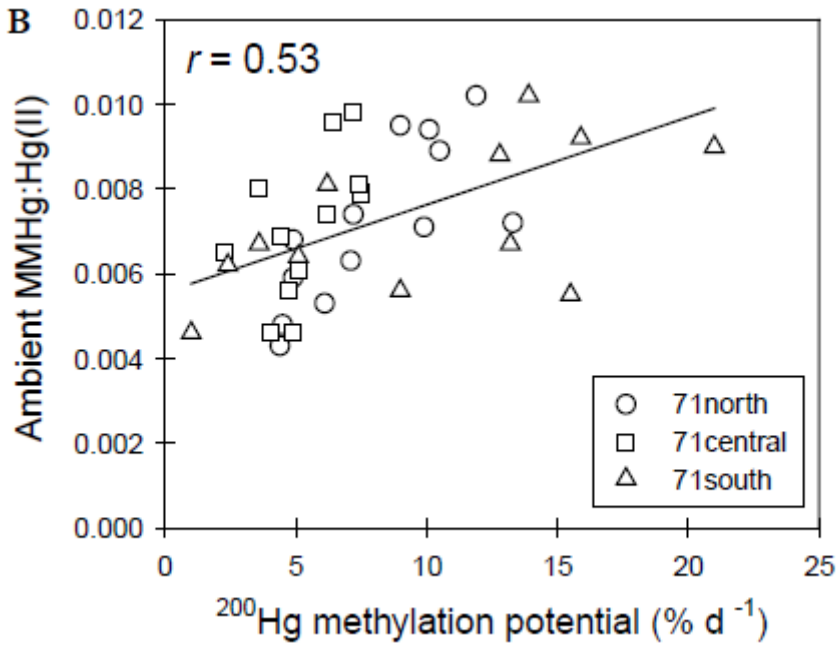
Sammen med tilgjengeligheten av organisk materiale av god kvalitet så er det mengden av kvikksølv i porevannet som har vist seg å best kunne forklare forskjellene i metylkvikksølvdannelse i ulike typer sedimenter.

Temperaturen er en av flere faktorer som kontrollerer tilgjengeligheten av kvikksølv for opptak av metylerende bakterier. Høyere temperatur (sommerhalvåret) øker metyleringen.

Det finnes få eller ingen studier av dannelsen av metylkvikksølv i miljøer med grovkornete, grusete eller sandige sedimenter med lavt innhold av organisk materiale. Siden metylkvikksølv ikke dannes uten anaerob bakteriell aktivitet er interessen for å studere kvikksølv i rent oksiderende miljøer lav. Generelt kan en si at i denne typen av sedimenter med liten mengde naturlig organisk materiale, så vil en økning av organisk materiale føre til at metyleringen øker. I andre typer sedimenter med mer naturlig organisk materiale kan denne mengden bli så stor at bakteriene ikke lenger er begrenset av dette og da kan isteden en økt mengde NOM hemme metyleringen.

De mest omfattende studiene av MeHg-dannelse i marine sedimenter omfatter både eksperimentelle inkuberingsstudier hvor stabile isotoper er brukt til å bestemme metylerings-hastigheten (og i noen tilfeller demetyleringshastigheten) og feltstudier av de faktorer som antas å kontrollere dannelse og nedbrytning av MeHg. De fleste av disse studiene som ble publisert før 2008 kan en finne i de to mest omfattende oversiktsartiklene om MeHg-dannelse i marine og estuariemiljøer utgitt av Fitzgerald et al (2007) og Meritt og Amirbahman (2009). Viktige parametere for dannelsen av MeHg som er omtalt i disse oversiktsartiklene, samt studier utført etter 2008 er oppsummert i Tabell 1.

Som nevnt tidligere, har flere studier vist at metyleringshastigheten er relatert til andelen MeHg i sedimentet. Figur 10 viser denne sammenhengen for sedimentprøver tatt på kontinentalsokkelen utenfor New England, der metyleringshastigheten k_m er uttrykt i % metyleringspotensiale. Figuren viser at inkuberingseksperiment utført innenfor kort tid (6 timer til 2 døgn), dvs. det som vises på x-aksen i Figur 10 gjenspeiler den nettodannelse og oppbygging av MeHg som skjer over en betydelig lengre tid under feltbetingelser for sedimentene (som beskrives av y-aksen). Dette betyr at variasjonen av MeHg innenfor et begrenset område primært styres av metyleringsprosesser. Således, selv om en del av MeHg hele tiden demetyleres er det først og fremst de betingelser og faktorer som styrer metyleringen som bestemmer mengden og variasjonen av MeHg. Figur 10 viser ikke noen klare forskjeller med henblikk på type sediment og potensiell metyleringshastighet.



Figur 10: Forholdet mellom den potensielle metyleringshastighetskonstanten k_m (*^{200} Hg methylation potential (% d^{-1})*) og andelen MeHg (*Ambient MMHg:Hg(II)*) i sediment i tre forskjellige prøvetakingsstasjoner på kontinentalsokkelen utenfor New England, USA (Hammerschmidt og Fitzgerald, 2006). Stasjon 71 north er et sandig sediment med 1,9 % NOM og 20 % silt + leire. Stasjon 71 south har 5,8 % NOM og består til 50 % av silt + leire. Stasjon 71 central har 6,8 % NOM og består til 98 % av silt + leire.

Av Tabell 1 fremgår at verdien av k_m i de relativt få studier som finnes fra marine sedimenter på kontinentalsokkelen varierer mellom 0,004 dag^{-1}og 0,22 dag^{-1}. I disse studiene tilsettes kvikksølvet kunstig til sedimentene i laboratoriet slik at man er kjent med mengden kvikksølv som er tilsatt. Studiene viser at mellom 0,4 og 22 % av det Hg(II) som er tilsatt under forsøket har blitt omdannet til MeHg på én dag. Det bør understrekes at denne verdien indikerer potensialet for metylering når forsøket utføres ved romtemperatur i et laboratoriemiljø. Med andre ord så kan k_m-verdien ikke direkte brukes til å beregne dannelsen av MeHg i sediment under feltbetingelser (selv om dette har blitt gjort i noen studier). Verdien (k_m) kan imidlertid brukes til å sammenligne metyleringspotensialet i ulike miljøer. Generelt kan en konkludere med at k_m og % MeHg er gode relative mål på dannelsen og oppbyggingen av MeHg i sedimentene.

I Tabell 1 fremgår det at variasjonen for k_m i marine sedimenter på kontinentalsokkelen (0,004 – 0,22 dag^{-1}) og % MeHg i sedimentene (0,76 til 1,15) i mange tilfeller ligner på den variasjonen som påtreffes i estuarine miljøer. Det vil si at metyleringshastigheten varierer på samme måte på kontinentalsokkelen og i estuarine miljøer.

Tabell 1: Potensiell metyleringshastighetskonstant (k_m) bestemt ved eksperimenter, % MeHg (av total Hg) og % naturlig organisk materiale (NOM) av tørrstoff i overflatesedimenter og våtmarksjord i forskjellige miljøer.

Sted	k_m (dag^{-1})	% MeHg	% NOM	Refereranse[1]
Marine sedimenter fra kontinentalsokkelen				
New England shelf USA	0,02-0,22	0,76 (average)	1,5-7,5	Hammerschmidt and Fitzgerald (2006)
Mid-Atlantic shelf USA	0,004-0,05	1,15 (average)	0,33-1,4	Hollweg et al (2010)
Mid-Atlantic slope USA	0,02-0,05	1,10 (average)	1,2-10,9	Hollweg et al (2010)
Estuarine sedimenter og kystsedimenter med diffus forurensning				
Prospect Slough (CA)	0,001-0,003		4-6	Marvin-DiPasquale and Agee (2003
Frank´s Tract (CA)	0,005-0,02		7-28	Marvin-DiPasquale and Agee (2003)
Long Island Sound (NY)	0,014-0,082	0,41-1,05	1,5-9,5	Hammerschmidt and Fitzgerald (2004)
Hudson River Estuary (NY)	0,003	0,20 (average)	-	Heyes et al (2006)
Bay of Fundy (Canada)	0,026	0,70 (average)	-	Heyes et al (2006)
Patuxent River Estuary (MD)	0,011	0,23 (average)	1-11	Heyes et al (2006)
Adour River (France)	0,03	-	-	Martin-Doimeadios et al (2004)
Gulf of Trieste (Italy)	0,01-0,07			Hines et al (2006)
New York harbor (NY, NJ)	0,012-0,12	0,20-1,65	2,7-11,2	Hammerschmidt et al (2008)
Brakkvannvannssedimenter med fibermasse, sterkt forurenset av kvikksølv fra lokal celluloseindustri				
Köpmanholmen-Skutskär (Sweden)	0,002-0,004	0,02-0,8	7-32	Drott et al (2007; 2008)
Sterkt forurensede estuarine sedimenter				
San Pablo Bay (CA) contaminated by Hg	<0,0003-0,0049	0,02	6,2-7,0	Marvin-DiPasquale et al (2003)
Ferskvannssedimenter med fibermasse, sterkt forurenset av kvikksølv fra lokal celluloseindustri				
Northern Swedish lake and river mouth	0,002-0,0004	0,01-0,9	49-84	Drott et al (2007; 2008)
Southern Swedish small lakes	0,02	0,2-7,0	25-51	Drott et al (2007; 2008)
Annen kraftig kvikksølvforurenset våtmark (saltholdig)				
San Pablo Bay (CA) contaminated by Hg	0,014	0,13	12,9	Marvin-DiPasquale et al (2003)
Marskland, våtmark				
San Francisco Bay (CA)	0,002-0,14	0,2-1,4	7,1-21,4	Windham-Myers et al (2009)
Chesapeake Bay	0,002-0,07	0,2-4,6	-	Mitchell and Gilmour (2008)
Ferskvanns våtmark				
Yolo Bypass (CA)	0,075-0,36	0,8-0,9	5,9-9,6	Windham-Myers et al (2009)
Florida Everglades (FL)	0,001-0,12	0,1-1,7	-	Gilmour et al (1998)
Poor mixed bog-fen N. Sweden	0,0014-0,016	4,4-5,6	80	Tjerngren et al (2012)
Fen and fen-lake N. Sweden	0,009-0,043	1,2-6,1	39-52	Tjerngren et al (2012)
Bog S. Sweden	0,014-0,021	2,0-10	83	Tjerngren et al (2012)
Fen S. Sweden	0,029-0,064	6,5-19	78	Tjerngren et al (2012)
Mesotrophic wetlands S. Sweden	0,0025-0,10	1,1-9,2	46-65	Tjerngren et al (2012)

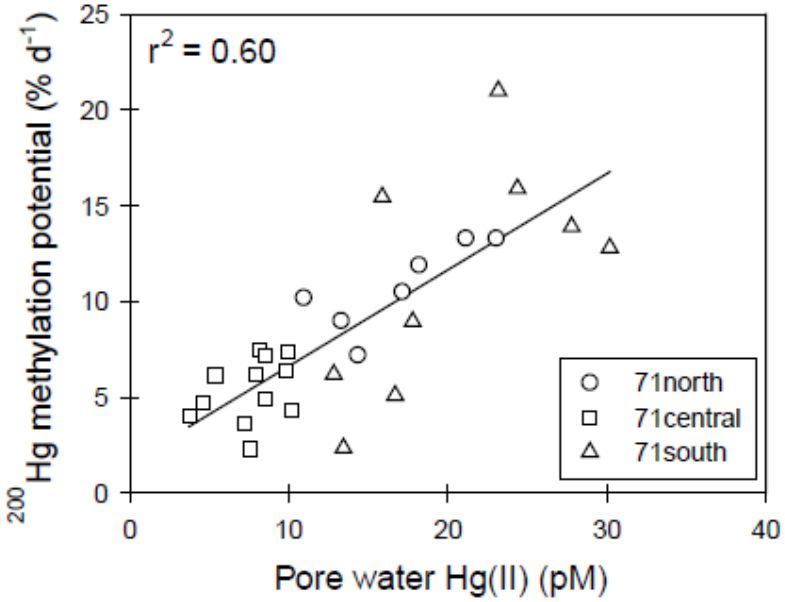
[1] Fra innsamlede datarapporter av Merrit and Amirbahman (2009), Tjerngren et al (2012) og Fitzgerald et al (2007).

Dette betyr at betingelsene for dannelse og oppbygging av MeHg i sedimenter ser ut til å være ganske lik i ulike miljøer. Dette kan virke overraskende siden estuariemiljøer er kjent for å være rikere på næringsstoffer, og dermed også på organisk materiale sammenlignet med sedimenter på kontinentalsokkelen. En ser imidlertid i tabellen at de tre studiene som er fra kontinentalsokkelen er fra plasser med svært høye nivåer av NOM. Alle sedimentene er finkornete og indikerer typisk akkumulasjonsbunn.

Hollweg et al (2009) utvidet sin studie til å også omfatte indre deler av Chesapeake Bay og kunne dermed sammenligne metyleringshastigheten langs en saltgradient fra de indre delene som er berørt av ferskvann ut til rene marine miljøer. I alle sedimenter langs gradienten var % MeHg og k_m som forventet høyest i overflatesedimentet i sonen like under overgangen fra oksiske til anoksiske forhold. Selv om det totale innholdet av Hg var signifikant høyere i de indre mer industrielt og urbant påvirkede områdene, så økte % MeHg og k_m med økende saltholdighet. Forfatterne forklarte dette mønsteret med at tilgjengeligheten av Hg(II) for biologisk opptak, dvs. mengden i porevannet økte langs saltgradienten. Årsaken til det høye porevannsinnholdet av Hg(II) i marine sedimenter på kontinentalsokkelen og tilhørende skråninger ble antatt å være mindre produksjon av sulfid og at Hg(II) dermed i mindre grad var utilgjengelig som HgS(s). I tillegg ble det argumentert at kvaliteten av det organiske materialet i sedimentene var forskjellig lenger ut fra kysten (mer dominert av organisk materiale av god kvalitet som alger og plankton), og at denne forskjellen skapte en økt løselighet av Hg(II) i de rene marine miljøene.

Temperaturen, som først og fremst styrer metyleringen til å nå et optimum under den varme delen av året, er en av flere faktorer som kontrollerer tilgjengeligheten av Hg(II) for opptak av metylerende bakterier.

Figur 11 viser det positive forholdet mellom k_m og innholdet av Hg(II) i porevannet som er demonstrert i en rekke studier. Sammen med tilgjengeligheten av organisk materiale av god kvalitet, som kan fungere som elektrondonor for i første rekke sulfatreduserende bakterier, så er det mengden av Hg(II) i porevannet som har vist seg å best kunne forklare forskjellene i MeHg-dannelse i ulike typer sedimenter.



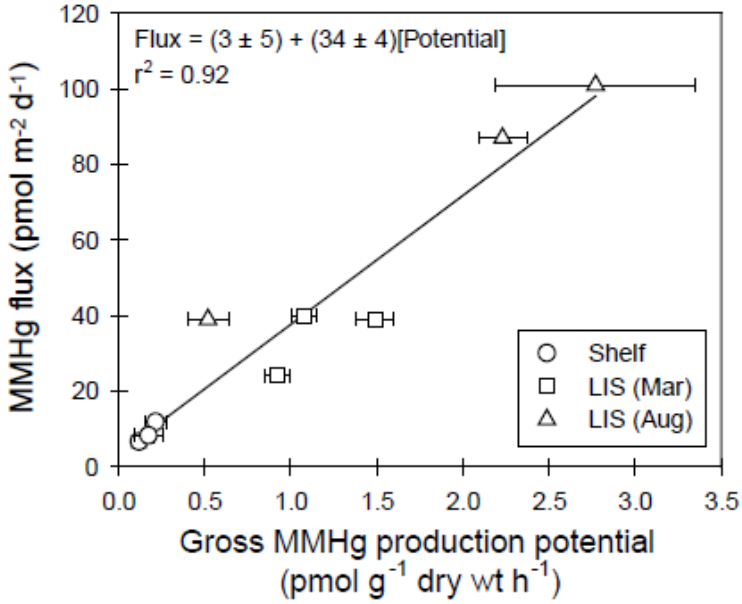
Figur 11: Forholdet mellom porevannsinnholdet av Hg(II) og den potensielle metyleringshastighetskonstanten i sedimentprøver på kontinentalsokkelen utenfor New England, USA (Hammerschmidt og Fitzgerald, 2006). Type sediment er beskrevet i Figur 10.

Aktiviteten av sulfatreduserende bakterier fremmes av tilgangen på naturlig organisk materiale (NOM) og som et resultat dannes sulfid (HS^- i hovedsak ved pH-verdier over 7,0). Sulfiden reagerer med NOM som danner thioler og organiske sulfider. Dette betyr at organiske svovelgrupper dannes, og i svovelrike miljøer kan innholdet av disse være meget høy i det organiske materialet. De dannede svovelgrupperne bindes meget sterkt til Hg(II), og dette reduserer biotilgjengeligheten for opptak av metylerende bakterier. I tillegg faller HgS(s) ut og blir mindre tilgjengelig for opptak hvis sulfidmengden overstiger ca. 10 µM i organiske sedimenter (Skyllberg, 2008). I tillegg hemmes nedbrytningen av NOM ved anoksiske betingelser. Derfor er mengden tilgjengelig organisk materiale og aktiviteten av sulfatreduserende bakterier av avgjørende betydning for å danne svovelholdige og organisk rike sedimenter. Denne sammenhengen mellom NOM og svovel kan forklare at marine sedimenter på kontinentalsokkelen, som generelt har noe lavere nivåer av NOM enn de mer kystnære sedimentene i estuariemiljø, har en høyere mengde av Hg(II) i porevannet, selv om den totale mengden av Hg(II) i sedimentene er lavere. Dette er den generelle forklaringsmodellen for gradienten mellom estuarieområdet og sokkelen i Chesapeake Bay (Hollweg et al, 2009; 2010). Det gjelder også tilsvarende resultater fra New England hvor MeHg-dannelse og akkumulering i sedimentet sammenlignes mellom kontinentalsokkelen og stredet innenfor i Long Island (NY) og havnen i New York og New Jersey (Hammerschmidt og Fitzgerald, 2004; Hammerschmidt og Fitzgerald, 2006; Hammerschmidt et al, 2008).

I et oppfølgende arbeid viste Schartup et al (2014) at den totale mengden av svovel i sedimentene, snarere enn mengden av NOM, var den faktoren som best forklarte Hg(II)-konsentrasjonen i porevannet, og dermed % MeHg og k_m. I de sedimenter på kontinentalsokkelen som viste seg å metylere Hg(II) mest var mengden HS^- lavere enn 10 µM HS^-. Det optimale nivået for Hg(II) metylering i marine sedimenter ser ut til å være mellom 0,1 og 10 µM HS^- (Hollweg et al, 2009). Lavere nivåer reduserer mengden av oppløste kvikksølv (II) sulfidkomplekser og ved større nivåer feller HgS(s) ut og HS^- risikerer å nå toksiske nivåer for metylerende bakterier.

I en modelleringstilnærming som bygger på studiene av marine sedimenter langs den amerikanske østkysten tas argumentasjonen ytterligere et skritt videre (Driscoll et al, 2012). Det foreslås at tilsetningen av nitrogen, som er et begrensende næringsstoff for primærproduksjon i marine miljøer med terrestrisk avrenning, er den bestemmende faktor for mengden NOM i kystnære marine sedimenter. Konsekvensen blir at med økt mengde nitrogen så øker NOM og derved reduseres dannelsen av MeHg sammenlignet med Hg. Noe støtte for hypotesen blir presentert i form av målinger av % MeHg i sedimenter langs kysten med ulike mengder av nitrogen via avrenning fra land.

Både % MeHg og k_m er relative målinger og sier ikke noe om den totale mengden MeHg som dannes. Dette er godt illustrert i Figur 12 der den absolutte hastigheten på produksjonen av MeHg i sediment beregnes ved å multiplisere k_m med innholdet av Hg(II) i sedimentet (x-aksen). Siden total mengde Hg i sedimentene er mye høyere i de kystnære områdene av Long Island Sound (LIS), vil produksjonen av MeHg være høyere i disse sedimentene, til tross for at k_m er høyere i sedimentene på kontinentalsokkelen (shelf). Merk også at metyleringshastigheten som er bestemt i laboratoriet i løpet av en dag stemmer svært godt overens med diffusjonshastigheten av MeHg ut fra sedimentene til bunnvannet.



Figur 12: Forholdet mellom estimert totalproduksjon av MeHg (*gross MMHg production potential*) målt som flukser av MeHg fra sedimenter til vannsøylen i sedimentene på kontinentalsokkelen (Shelf) og fra estuariemiljø i Long Island Sound (LIS), NY. (Hammerschmidt og Fitzgerald, 2006).

Tabell 1 viser at både k_m og % MeHg ligger på samme nivå i rene marine miljøer som i elvemunninger og enkelte kystvåtmarker. Andelen av % MeHg er betydelig lavere i miljøer med høye mengder av Hg(II) forårsaket av lokale industrier (Drott et al, 2007; 2008), og at % MeHg er aller høyest i organisk jord og våtmarker i ferskvannsmiljø (for eksempel Tjerngren et al, 2012) hvor MeHg kan utgjøre opp til 20 % av den totale mengden av kvikksølv. I disse miljøene er innholdet av HS^- relativt lavt (<10 µM) og HgS(s) er sannsynligvis ikke til stede, i hvert fall ikke i krystallinsk form. I tillegg er det tilgang på NOM av god kvalitet, som en godt fungerende elektrondonor for metylerende bakterier. I disse miljøene har både sulfatreduserende bakterier og Fe(III)-reduserende bakterier samt metanogener vist seg å være aktive i metyleringen av MeHg (Schaefer et al, 2014b).

Merk at demetyleringshastigheten ikke er tatt med i dette resonnementet. Dette lar seg gjøre når lignende miljøer sammenlignes under antagelsen at k_D (demetyleringshastighetskonstanten) er omtrent konstant eller liten i sammenligning med k_m for et spesifikt miljø (dvs. forholdet k_m / k_D er høyt). Hvis derimot marine sedimenter sammenlignes med ferskvannsmiljøer kan en ikke gjøre denne antakelsen. Det er sannsynligvis en grunn til at % MeHg generelt er så mye større i enkelte ferskvannsmiljøer. I våtmarker og organisk jord med relativt stabil vannflate vil redokspotensialet variere betydelig mindre enn i for eksempel et marint sediment som påvirkes av undervanns-strømmer og stormer og sesongavhengig deponering av organisk materiale. I løpet av sommer-halvåret med algeoppblomstring og uttransport av organisk materiale fra terrestriske miljøer kan marine sedimenter bli kraftig anoksiske, mens under vintermånedenes stormer kan de bli helt oksidert, i hvert fall i overflaten der MeHg produksjonen er størst. Siden den oksidative nedbrytningen av MeHg er størst i oksiderende miljø, kan MeHg som er dannet i sommerhalvåret raskt nedbrytes (f.eks Fitzgerald et al, 2007; Hollweg, 2009). Videre synes demetyleringen å være mindre følsom for temperatur, og derfor også fortsette i vintermånedene (Tjerngren et al, 2012).

Av naturlige årsaker er det få eller ingen studier av dannelsen av MeHg i miljøer med grovkornete, grusete eller sandige sedimenter med lavt innhold av organisk materiale. Siden MeHg ikke dannes uten anaerob bakteriell aktivitet er interessen for å studere Hg biogeokjemi i rent oksiderende miljøer lav.

Når metylerende bakteriers aktivitet er begrenset av at det er lite NOM så øker metyleringen når NOM øker. Når det blir for mye NOM og bakterienes nivå ikke lenger er begrenset av dette så kan isteden en økt mengde NOM hemme metyleringen. Dette er konklusjonen i studiene som er utført i østre USA.

3 GJENNOMGANG AV VEILEDENDE GRENSEVERDIER FOR KVIKKSØLV I MARINE SEDIMENTER

I dette kapitlet gis en gjennomgang av eksisterende veiledende grenseverdier for kvikksølv i sediment fra rundt om i verden. Det er utført et omfattende søk på grenseverdier over hele verden. Data fra mer enn 15 land er gjengitt.

Norge har i likhet med øvrige land i verden ikke grenseverdier for metylkvikksølv i sediment. At det ikke er etablert grenseverdier begrunnes i mange land med at det ikke finnes tilstrekkelig datagrunnlag for å kunne gjøre dette.

Det som derimot finnes i noen land er grenseverdier for metylkvikksølv i fisk.

3.1 Metoder for estimering av grenseverdier for miljøgifter i sediment

Kortversjon kapittel 3.1:

Metoder for estimering av grenseverdier for miljøgifter i akvatisk miljø varierer mellom forskjellige land. Grenseverdier er normalt satt slik at de skal oppgi ved hvilken konsentrasjon som biota beskyttes, eller hvilken konsentrasjon som gir skadelige effekter på biota eller en kombinasjon av begge.

Metoder for estimering av grenseverdier for miljøgifter i akvatisk miljø varierer mellom forskjellige land, men kan deles i to kategorier: empirisk eller mekanistisk utledede grenseverdier (Wenning and Ingersoll, 2002). Tilgjengelige empiriske metoder spenner fra tilnærminger som "screening-level concentration", "effects range-low" (ERL) og "effects range-median" (ERM), "threshold-effects level" (TEL) og "probable-effects level" (PEL), "apparent effects threshold" (AET), "consensus based evaluation" og "logistic regression modelling" (LRM). De tilgjengelige mekanistiske metodene baserer seg på en tankegang rundt "equilibirum partitioning" (EqP). En diskusjon rundt de forskjellige tilnærmingene og deres kvaliteter finnes i ((EU, 2011); p102).

En annen tilnærming benytter seg av feltbaserte artssensitivitetskurver (SSD) (Aldenberg and Slob, 1993). Alle metodene gir grenseverdier for konsentrasjon av kjemikalie i sediment som antas enten å beskytte biota, å gi skadelige effekter på biota eller en kombinasjon av de to (Wenning and Ingersoll, 2002). Utledede verdier kan så implementeres av myndigheter som sediment quality guidelines (SQG). Terminologien benyttes ulikt mellom land, f.eks. brukes "criteria" i USA, "guidelines" i Australia, New Zealand og Canada, "objectives" i Hong Kong og "standards" i Kina.

ERL/ERM tilnærmingen benyttes av US EPA og de fleste andre land med SQG'er. Den anses som en relativt konservativ tilnærming og er delvis validert mot nordamerikanske feltdata. Verdiene representerer likevel kun statistisk sannsynlighet for effekt (10 eller 50 %), ofte basert på kun én eller to arter (oftest amfipoder) (ANZECC/ARMCANZ, 2000a). ERL/ERM tilnærmingen er basert på en database av toksisitetsdata i sediment og bentisk samfunnsinformasjon og beskriver 10 (ERL) og 50 (ERM) persentiler for effekt (Long et al, 1995; 1998). Long et al (1995) utførte en stor litteraturgjennomgang (350 publikasjoner hvorav 168 på kvikksølv i marine sediment) og

konkluderte at det for kvikksølv (og noen andre stoffgrupper) fantes relativt dårlige sammenhenger mellom konsentrasjoner i sediment og effekter. Identifiserte retningslinjer for uorganisk kvikksølv for effektspenn lavt (ERL) var 0,15 mg kg^{-1} tørrvekt (t.v.) og for effektspenn median (ERM) var 0,71 mg kg^{-1} t.v. Insidensen[8] for effekter var for sedimentkonsentrasjoner <ERL = 8,3 %, ERL-ERM = 23,5 % og >ERM = 42,3 %, noe som ikke tolkes som en overbevisende sammenheng. Det ble presisert at dataene ikke var normalisert for f.eks. organisk innhold eller konsentrasjoner av "acid volatile sulphides" (AVS) i sediment. Det nevnes heller ingen retningslinjer for metylkvikksølv.

I Europa er det blant annet etablert grenseverdier i sediment gjennom Oslo-Paris konvensjonen (OSPAR). Her benyttes i tillegg til ERL, en rekke parametere som definerer bakgrunnsnivåer og grenseverdier, se kapittel 3.2.

Det er også laget en sammenstilling av Lepper (2002) som beskriver hvilke metoder som benyttes i europeiske land (Frankrike, Tyskland, Nederland, UK, Danmark, Spania, Finland) for å sette miljøkvalitetsstandarder (EQSer) med henblikk på EUs vannrammedirektiv. I denne sammenstillingen oppgis også en NOEC for metylkvikksølv i vann (<0.04 ug L^{-1}), men det presiseres samtidig at det for metylkvikksølv ikke finnes tilstrekkelig tilgjengelige data for estimering av en pålitelig kvalitetsstandard. En oversikt over tilgjengelig informasjon om EQS for kvikksølv og metylkvikksølv finnes på nettsiden til "Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection" (GESAMP):www.gesamp.org/work-programme/eqs

I de følgende delkapitlene gis en oppsummering av grenseverdier og bakgrunn for disse for kvikksølv i direktiver og konvensjoner (kapittel 3.2) og for en rekke land (kapittel 3.3).

3.2 Grenseverdier i internasjonale direktiver og konvensjoner

Kortversjon kapittel 3.2:

Det finnes en rekke internasjonale direktiver og konvensjoner som setter grenseverdier for miljøgifter i akvatisk miljø.

I Europa er de viktigste EUs vannrammedirektiv (implementert i Norge gjennom Vannforskriften) og OSPAR (Oslo-Paris konvensjonen).

Grenseverdier (EQS) i **EUs vannrammedirektiv (WFD)** er basert på effektstudier under REACH (ECHA), men tillagt vekt fra felt eller mesokosmos data. Avhengig av mengde og kvalitet av tilgjengelige data benyttes 'assessment factors' (usikkerhetsfaktorer) mellom 10 – 10000. Ettersom det er store forskjeller i konsentrasjon av uorganisk og organisk kvikksølv mellom vann, sediment og biota, anbefales det å benytte grenseverdier i biota i tillegg til, eller som erstatning for konsentrasjoner i vann/sediment (Chpt 4.1: (EU, 2011)). Dette begrunnes også med de potensielt store forskjellene mellom uorganisk og organisk kvikksølv for biotilgjengelighet og effekter i biota og at hydrofobe stoffer (som organisk kvikksølv) ofte er enklere å måle i biota.

I sediment kompliseres målinger og setting av grenseverdier for organisk kvikksølv av interaksjoner mot AVS og organisk innhold. EQS i sediment behandles uavhengig av EQS i vann og

[8] Mål for sykdoms- og/eller dødshyppighet i en populasjon

biota og må beskrives med en separat verdi. Ettersom det finnes relativt få beregnede grenseverdier for kvikksølv i sediment er det nedenfor også inkludert grenseverdier i vann og biota/mat der det har vært tilgjengelig. WFD opererer med to typer EQS i marint vann ("other surface waters"): AA-EQS som beskriver kronisk standard (årlig gjennomsnittskonsentrasjon; "annual average") og MAC-EQS som beskriver maksimal akseptert konsentrasjon ("maximum allowable concentration"), altså en verdi basert på akutte toksisitetsdata.

- EU's MAC-EQS for kvikksølv i marint vann er 0,07 ug L^{-1} (EU, 2013).
- EQS for kvikksølv i biota (fisk) er 0,02 mg kg^{-1} v.v.

I tillegg til grenseverdiene i vanndirektivet har EU og EFSA fastsatt grenseverdier for totalt kvikksølv ved omsetning av sjømat (inkludert fiskemuskel, klokjøtt fra krabbe- og hummer) og rovfisk er hhv 0,5 og 1 mg kg^{-1} v.v. (EU, 2006).

OSPAR kommisjonen (som administrerer Oslo-Paris konvensjonen) har heller ingen veiledende verdier for metylkvikksølv, men har definert grenseverdier for uorganisk kvikksølv både generelt og spesielt til bruk i kystovervåkingsprogrammene (CEMP/MILKYS). De viktigste begrepene benyttet av OSPAR (OSPAR Commision, 2009b) er:

ERL (Effects Range Low): Nedre 10-persentil av datasettet som gir biologiske effekter. Har liknende filosofisk bakgrunn som OSPAR environmental assessment criteria (EAC; se nedenfor) og vannrammedirektivets EQS.

BC (Background Concentrations): Bakgrunnskonsentrasjoner. Verdier som kan forventes uten påvirkning av menneskelig aktivitet.

LC (Low Concentrations): Lave konsentrasjoner. Benyttes der det har vært vanskelig å finne BC.

BAC (Background Assessment Concentrations): Statistiske verdier basert på BC og LC som inkluderer variasjon/usikkerhet og tillater statistisk testing og sammenlikning av observerte verdier mot BAC.

EAC (Environmental Assessment Criteria): Konsentrasjoner der uakseptable responser er dokumentert i biota på populasjonsnivå.

$\boldsymbol{EC_{max\ food\ limit}}$ (The commission regulation dietary limit): Maksimumsnivå for miljøgifter i mat som beskytter mennesket.

OSPAR offisielle grenseverdier (normalisert til 5 % aluminium) for kvikksølv i sediment og biota (OSPAR Commision, 2005) er:

BC	0,05 mg kg^{-1} t.v.
BAC	0,07 mg kg^{-1} t.v.
$\boldsymbol{BC_{blåskjell}}$	0,005 – 0,010 mg kg^{-1} våtvekt (v.v.)
$\boldsymbol{BC_{"rundfisk"}}$	0,01 - 0,05 mg kg^{-1} v.v.
$\boldsymbol{BC_{"flatfisk"}}$	0,03 – 0,07 mg kg^{1} v.v.

OSPAR grenseverdier (normalisert til 5 % aluminium) for kvikksølv i sediment og biota, til bruk under kystovervåkningsprogrammene (OSPAR Commision, 2009a, b, 2013) er:

	BC/LC **µg kg^{-1} t.v.**	***BAC*** **µg kg^{-1} t.v.**	***ERL*** **µg kg^{-1} t.v.**	***EAC*** **(1 % TOC) µg kg^{-1} t.v.**	***EC$_{max\ food\ limit}$*** **µg kg^{-1} v.v./t.v.**
Sediment	50	70	150	220	-
Blåskjell	50	90	-	-	500/2500
Østers	100	180	-	-	500/2500
Fisk	na	35	-	-	na/500

OSPAR og EUs Vannrammedirektiv har forskjellige fremgangsmåter for å beregne grenseverdier. I vanndirektivet er målet god økologisk og kjemisk tilstand som ikke nødvendigvis er like (strengt) som OSPARs søken etter bakgrunnsnivåer.

Food and Agriculture Organization (FAO) og World Health Organization (WHO) har i tillegg grenseverdier (Codex guideline level; GL) i mat for internasjonal handel. Disse verdiene samsvarer med EU og EFSA's (European Food Safety Authority) verdier for sjømat og rovfisk og er GL_{fisk} = 0,5 mg kg^{-1} v.v. og $GL_{rovfisk}$ =1 mg kg^{-1} v.v. (FAO/WHO, 1995).

EFSA har fastsatt et tolerabelt ukentlig inntak for metylkvikksølv på 1,3 µg per kilo kroppsvekt, slik at folk med vanlig fiskekonsum ikke får i seg mer metylkvikksølv enn det som blir sett på som trygt (Folkehelseinstituttet, 2013).

3.3 Grenseverdier i forskjellige land

Kortversjon kapittel 3.3:

En rekke land har grenseverdier for kvikksølv i sediment, vann og biota. Det er imidlertid ikke funnet noen land som har grenseverdier for metylkvikksølv i sediment.

I Tabell 2 presenteres en sammenstilling av grenseverdier for kvikksølv i sediment, vann og biota i forskjellige land. Det er delt opp i total Hg/ikke spesifisert, uorganisk Hg og organisk Hg. Det er som nevnt ikke funnet noen land som har grenseverdier for metylkvikksølv i sediment.

Tabell 2: Grenseverdier for kvikksølv i sediment, vann og biota i forskjellige land.

Land	Beskrivelse	Total Hg (tHg) / ikke spesifisert	Uorganisk Hg	Organisk Hg	Ref
Norge	MTR = grenseverdi for human risiko TDI = tolerabelt daglig inntak MTR/TDI er grenseverdiene når sedimentrelatert eksponering er eneste kilde til miljøgifter. 10 % MTR/TDI tilsvarer grenseverdiene når bare 10 % av eksponeringen er sedimentrelatert.	Økologisk risiko, tilstandsklasser sediment (mg kg^{-1}): bakgrunn: <0,15 god: 0,15 – 0,63 moderat: 0,63 – 0,86 dårlig: 0,86 – 1,6 svært dårlig: >1,6 Human risiko, sediment (mg kg^{-1} d^{-1}): MTR: $1x10^{-4}$ TDI: $2,29x10^{-4}$ 10 % MTR/TDI: $1x10^{-5}$ Kvikksølv i biota: 0,02 mg kg^{-1} v.v. (gjelder fisk, bløtdyr, krepsdyr og andre organismer i både ferskvann og marine områder)			Klif (2007, 2011) Klima- og miljødeparte-mentet, 2007
Australia & New Zealand	"Trigger values" indikerer grenseverdi for potensielt miljøproblem: overskridelse fordrer forvaltning. Skiller ikke på sediment ferskvann/marint. ISQG: interim sediment quality guideline (lav & høy korresponderer med ERL & ERM)	Sediment ISQG (mg kg^{-1}): Lav (trigger value): 0,15 Høy: 1	Marint vann PNEC (ug L^{-1}): $PNEC_{99}$ = 0,1 $PNEC_{95}$ = 0,4 $PNEC_{90}$ = 0,7 $PNEC_{80}$ = 1,4	Metyl-Hg: mangler data	ANZECC/ARMCAN Z (2000a, b)
Canada	ISQG = interim sediment quality guideline PEL = probable effects leves	Sediment (mg kg^{-1} t.v.): ISQG: 0,13 PEL: 0,7			CCME (2014)
Danmark	Har implementert EQS for marint vann fra EU WFD	AA-EQS: 0,05 ug L^{-1} MAC-EQS: 0,07 ug L^{-1} $EQS_{biota\ v.v.}$: 20 ug kg^{-1} (opt.)			Maag et al. (2014) Miljøministeriet (2010)
Finland	Grenseverdi for total konsentrasjon av kvikksølv i sjøvann, aritmetisk årlig gjennomsnitt.	0,3 ug L^{-1}			Finnish Ministry of the Environment (2006)

Land	Beskrivelse	Total Hg (tHg) / ikke spesifisert	Uorganisk Hg	Organisk Hg	Ref
Færøyene	Ingen egne grenseverdier for kvikksølv, men har referansestasjoner og bruker kvalitetskriterier fra andre land (bl.a. Norge) og EQS EU (2013). Kostholdsråd for grindehval (fett/kjøtt).				Maria Dam & Katrin Høydahl (Umhvørvisstovan, Færøyene, pers. comm.)
Hong Kong	LCEL = Lower Chemical Exceedance Level (ekvivalent til TEL) UCEL = Upper Chemical Exceedance Level (ekvivalent til PEL) Verdier fra feltbaserte SSDs (13 arter): cHC_5 = community hazardous concentration (5 %) cHC_{10} = community hazardous concentration (10%)	I sediment (mg kg^{-1} t.v.): LCEL: 0,5 UCEL: 1 cHC_5: 0,064 cHC_{10}: 0,096			APEC (2003) Environment Protection Department (2012) Kwok et al. (2008)
Island	Ingen egne grenseverdier for kvikksølv, men overvåkes for OSPAR og AMAP avtalene.				Halldor Halldorsson (Univ. Iceland, pers. comm)
Japan	Grenseverdier i vann	total $Hg_{rekreasjon}$ = 0,5 ug L^{-1}		organisk$Hg_{rekreasjon}$ = 0 (not detectable)	GESAMP (2014)
Kina	Grenseverdier i vann	total $Hg_{økosystem}$ = 0,05 – 0,5 ug L^{-1} total $Hg_{Akvakultur}$ = 0,5 ug L^{-1} klasse 1: <0,05 ug L^{-1} klasse 2&3: <0,2 ug L^{-1} klasse 4: <0,5 ug L^{-1}			APEC (2003) GESAMP (2014) SEPA (1997)
Malaysia	Grenseverdier i vann	total $Hg_{Økosystem}$ = 1 ug L^{-1} total $Hg_{Rekreasjon}$ = 1 ug L^{-1} total $Hg_{Akvakultur}$ = 4 ug L^{-1}			APEC (2003) GESAMP (2014)
Nederland	AA-EQS og MAC-EQS for marint vann derivert fra WFD NC = Negligible concentration MPC = Maximum Permissible Concentration, utarbeides av Dutch Ministerial Monitoring Regulation for stoffer der det ikke finnes EQS.	AA-EQS: 0,05 ug L^{-1} MAC-EQS: 0,07 ug L^{-1} Intervention value sediment: 10 mg kg^{-1} t.v. $EQS_{biota\ v.v.}$: 20 ug kg^{-1}	EQS sediment (mg/kg, normalisert mot 10 % leire): NC (langtids)= 0,3 MPC (korttids) = 10	EQS sediment (mg/kg, normalisert mot 10 % leire): NC (langtids) = 0,3 MPC (korttids) = 1,4	Hin et al. (2010) Bkmw (2009) ICES (2003) Crommentuijn et al. (2000)

Land	Beskrivelse	Total Hg (tHg) / ikke spesifisert	Uorganisk Hg	Organisk Hg	Ref
Sverige	Spiselige arter som overvåkes: muskel av sild, strømming, torsk, abbor og blåskjell.	tHg i sediment (total digestion, mg kg^{-1} t.v.): bakgrunn: 0,04 klasse 1 (intet avvik): <0,04 klasse 2 (lite avvik): 0,04 – 0,1 klasse 3 (klart avvik): 0,1 – 0,27 klasse 4 (stort avvik): 0,27 – 0,72 klasse 5 (meget stort avvik): >0,72 EQS_{fisk} for god miljøstatus: 0,02 mg kg^{-1} v.v. $EQS_{fisk\ \&\ skalldyr}$ for konsum: 0,5 mg kg^{-1} v.v.			Havs och Vattenmyndig-heten (2012) ICES (2003)
Tyskland	Finnes ikke EQS for kvikksølv i sediment pga metodeproblemer. Har implementert EQS for marint vann fra EU WFD	AA-EQS: 0,05 ug L^{-1} MAC-EQS: 0,07 ug L^{-1} $EQS_{biota\ v.v.}$: 20 ug kg^{-1} (opt.)			Arle et al. (2010)
UK	Ingen sedimentstandarder benyttes i UK. Noen spesifikke verdier for biota er oppgitt.	Blåskjell (*Mytilus edulis*, mg kg^{-1} t.v.): National BC: 0,15 Substantially elevated: 1,5 Grossly elevated: 3,0 Brunalger *(Fucus vesiculosus/F. spiralis,* mg kg^{-1} t.v.): National BC: 0,02 Substantially elevated: 0,2 Grossly elevated: 0,4			SEPA (2014)
USA	Finnes ikke grenseverdier på nasjonalt nivå. Noen få delstater har satt egne grenseverdier. Verdier for Washington State er oppgitt.	Sediment Cleanup Objective for marine sediments: 0,41 mg kg^{-1} t.v. Cleanup Screening Levels for marine sediments: 0,59 mg kg^{-1} t.v.			(Washington State, 2013)

4 HØYE OG LAVE KONSENTRASJONER AV METYLKVIKKSØLV I MARINE SEDIMENTER OG BETYDNING FOR BIOTA

I dette kapitlet presenteres målte konsentrasjoner av metylkvikksølv i marine sedimenter både i Norge og i utlandet.

Kun et fåtall studier har fokusert på biologiske effekter av målte konsentrasjoner av kvikksølv i sediment og/eller biota (Vedlegg 1). I de fleste publikasjoner der konsentrasjoner av kvikksølv er målt i vann/sediment og biota er det regnet ut bioakkumuleringsfaktorer som en form for risiko-vurdering.

Dette er en brukbar parameter for estimering av f.eks. human eksponering og risikovurdering gjennom sammenlikning mot parametere som tolerabelt daglig/ukentlig inntak, men har mindre verdi i en økologisk risikovurdering. Det svake datagrunnlaget blir også påpekt i de fleste land som årsaken til at det ikke er etablert grenseverdier for metylkvikksølv i sediment.

Datagrunnlaget for diskusjonen i kap 4.1 er presentert i Tabell 3.

4.1 Diskusjon av data for metylkvikksølv i marine sedimenter

Kortversjon kapittel 4.1:

Bakgrunnsnivåer av metylkvikksølv i sediment er gjerne lavere enn 1 ng/g tørrvekt.

Den høyeste konsentrasjonen av metylkvikksølv i sediment som er funnet i denne litteraturgjennomgangen er på 460 ng/g etter et uhellsutslipp i Sørfjorden.

Effekter av metylkvikksølv på vekst og overlevelse av fisk har blitt observert ved høye konsentrasjoner av metylkvikksølv (6 – 20 mg/kg våtvekt) fra f.eks. Minamata Bay, Japan. Effekter som redusert hormonproduksjon og gytesuksess har blitt registrert ved metylkvikksølvkonsentrasjoner i ferskvannsfisk på 0,56 mg/kg (gjedde) og 0,2 mg/kg (stør).

Lave konsentrasjoner og bakgrunnsnivåer av kvikksølv i sediment

Innsamlede data viser at naturlige totale konsentrasjoner av kvikksølv i bunnsedimenter verden over kan variere mellom 10 og 200 ng/g tørrvekt (Frost et al, 2006; Ullrich et al, 2001; Tabell 3). Bakgrunnsnivåer av MeHg i sediment er gjerne lavere enn 1 ng/g tørrvekt (Tabell 3). I porevann varierer typiske verdier mellom 1 og 10 ng/L for Hg(II) og 0,2 – 6 ng/L for MeHg. Andelen MeHg av total Hg i porevann (marint) ligger typisk i området 5 – 50 %, med de fleste verdiene er mellom 10 og 30 %, noe som er betydelig høyere enn i fastfase i sediment (<1 %) (Fitzgerald et al, 2007).

Noen eksempler på lokaliteter innenfor bakgrunnsverdiene er den nordvestre atlantiske kontinentalsokkelen hvor verdiene var 0,6 – 69 ng/g t.v. total Hg og 0,01 – 1,03 ng/g t.v. MeHg (<1,7 % av total Hg) (Hollweg et al, 2010), eller sedimenter fra elvemunninger i Sør-Florida hvor total Hg i sediment varierte fra 1 til 219 ng/g t.v. og MeHg varierte fra <0,001 til 0,49 ng/g (gjennomsnitt 0,77 % av total Hg) (Kannan et al, 1998).

Innholdet av MeHg i sedimenter kan være forhøyet også i systemer med relativt lave konsen-trasjoner av total Hg. For eksempel varierer kvikksølv- og MeHg-konsentrasjoner i et antropogent forurenset estuarint system (Lavaca Bay, TX) fra 5,1 til 710 ng/g t.v. for total Hg og fra 0,13 til

10,3 ng/g t.v. for metylkvikksølv (Bloom et al, 1999). I Thau lagune i Frankrike ble total Hg målt til 300 – 460 ng/g t.v. og MeHg varierte mellom 0,76 og 2,75 (0,02 – 0,8 % av total Hg) (Faganeli et al, 2012).

Fra større dyp finnes det data bl.a. fra området rundt ubåten U-864 utenfor Fedje der det lokalt er høye Hg totalkonsentrasjoner (over 5000 ng/g t.v. i overflatesediment), men relativt lave MeHg-konsentrasjoner (0,05 – 0,4 ng/g t.v.) (Uriansrud et al, 2005), noe som nok skyldes begrensninger i tilgjengelig organisk materiale i disse områdene. Kannan og Falandysz (1998) observerte total Hg i sediment mellom 20 og 2100 ng/g t.v. og MeHg-konsentrasjoner mellom 0,01 og 2 ng/g t.v. (<0,77 % av total Hg) i kystnære marine sedimenter fra Baltikum, Sør-Kina og Beringshavet.

Vertikale profiler av in situ MeHg tatt på ulike lokaliteter har konsekvent vist maksimale konsentrasjoner nær den oksisk-anoksiske overgangen (Benoit et al 2006, Hammerschmidt et al 2004, Merritt et al 2008). Ett eksempel er Lavaca Bay i Texas hvor andelen MeHg i kystnære sedimenter viste stor variasjon med henblikk på dybden i kjernene. Variasjonen strakk seg fra et maksimum på 1,6 % av den totale mengden i overflatelaget til mindre enn 0,02 % i dypere lag av de lange kjernene (Bloom et al, 1999). Det finnes også her unntak, og for eksempel i Sandefjord utgjorde MeHg 0,09 % til 0,12 % av total-Hg i sediment, men det var ingen klar endring med sedimentdyp (Bakke, 2008).

Høye konsentrasjoner i sediment

Konsentrasjonen av MeHg korrelerer ofte med konsentrasjonen av total Hg i sediment (f.eks. Hollweg et al, 2010). I en review av Fitzgerald et al (2007) varierer konsentrasjoner av total Hg i sediment på verdensbasis mellom 8 og 23500 ng/g t.v. og MeHg varierer mellom 0,01 – 60,4 ng/g t.v. Andelen MeHg av total Hg ble vist å kunne være svært variabelt både innad og mellom steder (opptil faktor 1000). Svært høye konsentrasjoner av kvikksølv finnes typisk i elvemunninger, laguner og estuarier. Erfaringer fra tre av de best studerte lagunene i verden mht kvikksølv (Thau/Frankrike, Venezia/Italia, Marano-Grado/Italia) har bekreftet at særlig redokssensitive og mikrobielt viktige forbindelser som svovel, jern og mangan og deres interaksjon med organisk stoff er viktig for fordelingen av total Hg og MeHg i økosystemet (Faganeli et al, 2012). For eksempel har metyleringshastigheten i sediment i Marano-Grado lagunen vist seg å være relativt lik i begge deler av lagunen, mens demetyleringen var raskere i Marano-delen (Faganeli et al, 2012).

Gunnekleivfjorden er blant verdens mest kvikksølvforurensede områder med MeHg-konsentrasjoner opp mot 90 ng/g (Næs, 1989). Det var ingen signifikante sammenhenger mellom metylkvikksølv og sulfid i Gunnekleivfjorden. Det var heller ikke grunnlag for å trekke konklusjoner om hva som kontrollerer metyleringen, men de målte sulfidverdiene indikerte at kvikksølvet var tilgjengelig for metylering (Næs, 1989; Skei, 1978). I 2007 ble det tatt nye prøver i Gunnekleivfjorden (Eek og Pettersen, 2013) og da var den høyeste metylkvikksølvkonsentrasjonen 2,5 ng/g dvs. en reduksjon med nesten en faktor på 50.

Resultater fra regresjonsanalyser utført på data fra estuarier nordøst i USA viste at svovel alene forklarte omtrent 70 % av variabiliteten i K_d og 50 % av variabiliteten i metyleringsrater. Modellene ble derimot ikke bedre av å inkludere hverken organisk karbon eller sulfider (Schartup et al, 2014). Det vises også til Merrit og Amirbahman (2009) og Fitzgerald et al (2007) som har sammenstilt forholdet mellom total Hg, porevann og MeHg i sediment fra lokaliteter i hele verden samt metyleringsrater for forskjellige miljøer (sedimentkjerner) i felt og laboratorieforsøk.

Etter et uhellsutslipp i Sørfjorden ble det rapportert ekstreme konsentrasjoner av MeHg opp mot 460 ng/g (Walday, 2002), noe som er den høyeste konsentrasjonen blant litteraturen gjennomgått

for denne rapporten. I Sandefjordsfjorden ble det målt MeHg-konsentrasjoner i sediment mellom 1,4 og 6,5 ng/g t.v. (Bakke 2008).

I Grado-delen av Marano-Grado lagunen ble det rapportert 9500 – 14400 ng/g t.v. total Hg i sediment og 3,1 – 21,9 ng/g t.v. MeHg (Faganeli et al, 2012). Et annet eksempel på steder med høye konsentrasjoner er Merseyestuariet i Liverpool hvor konsentrasjoner av total Hg i sedimentet varierer mellom 50 og 6200 ng/g t.v. og MeHg varierer mellom 0,5 og 24 ng/g t.v., noe som tilsvarer en relativ lav metyleringsgrad på 0,1 til 0,16 % (Craig og Moreton, 1986; Langston, 1982).

Akkumulering i næringskjeden

Det er antatt at mesteparten av MeHg i biota i marine kystsystemer kommer fra in situ produksjon i sedimentene (Fitzgerald et al, 2007). Selv om man tidligere forsøkte å finne en enkel lineær sammenheng mellom Hg, organisk karbon og konsentrasjoner i sediment og biota (f.eks. lineære regresjoner utført av Langston (1986), så er det i nyere tid kjent at eventuelle sammenhenger kan være langt mer komplekse (se kap 2). Et eksempel er sesongvariasjon: I Scheldt-estuariet (Nederland) var det høye konsentrasjoner av TotHg i sediment om høsten, mens MeHg økte om våren/sommeren i både sediment og i børstemark (*Nereis diversicolor*) (Baeyens et al, 1997). MeHg-konsentrasjoner i sediment i Venezia-lagunen var også omtrent tre ganger høyere i løpet av våren og sommeren sammenliknet med vintersesongen (Bloom et al, 2004).

Akkumulering og biomagnifisering av metylkvikksølv i fisk kan ikke forklares av fettløselighet alene, men kontrolleres i stor grad av opptak i bunnen av næringskjeden (fytoplankton) (Mason et al, 1996). Selv om metylkvikksølv i sediment antas å være relativt utilgjengelig for biota, kan også biota selv i betydelig grad påvirke biotilgjengeligheten av kvikksølv i sediment. Proteiner i fordøyelsessystemet i noen sedimentspisende organismer kan effektivt ekstrahere MeHg, noe som fører til økt biotilgjengelighet og akkumulering av MeHg i organismen (Zhong and Wang, 2008). I næringskjeder i Long Island Sound, Nordsjøen og andre sammenliknbare marine økosystemer akkumuleres MeHg av mikroseston (mikroplankton) som overføres suksessivt til beitende zooplankton, fisk og rovfisk, noe som kan gi en 10^5 – 10^7 magnifiseringsfaktor for MeHg fra vann til muskel i rovfisk (Fitzgerald et al, 2007; Poissant et al, 2008; Bloom et al, 1991; Bloom, 1992).

Av total Hg i muskel i fisk fra Antarktis var 45-84 % metylkvikksølv, mens det i bløtvev fra muslinger var 34-73 % metylkvikksølv (Maggi et al, 2009). Det er også i flere studier rapportert om opp mot 100 % MeHg i fiskemuskel (se vedlegg 1), og i praksis antas det derfor at alt kvikksølv målt i (rov)fisk foreligger som organisk kvikksølv.

Toksisitet i biota

På grunn av lite data og mangel på kroniske eksperimenter med relevante endepunkter for økotoksikologi i litteraturen kreves bruk av høye usikkerhetsfaktorer ved estimering av PNEC for kvikksølv (en faktor på 10000 brukes i mange studier). Basert på en litteraturstudie ble PNEC for uorganisk kvikksølv i sediment estimert til 0,00152 mg/kg t.v. (Frost et al, 2006). Samtidig ble bakgrunnsnivåer av Hg på norsk kontinentalsokkel og i sedimenter rundt om i verden estimert til hhv 0,003 – 0,10 og 0,03 – 0,14 mg/kg t.v. Det var åpenbart at mangelen på sikre kroniske toksisitetsdata førte til en urealistisk lav PNEC, lavere enn de estimerte bakgrunnskonsentrasjonene av Hg (p 114: Frost et al, 2006). For å unngå bruk av usikkerhetsfaktorer ble det derfor valgt andre metoder for estimering av PNEC. Disse baserte seg på regionspesifikke feltbaserte verdier (F-TEL) bestemt ut fra regionale artssensitivitetsfordelinger og ga verdien 0,104 mg/kg t.v. for sediment på norsk sokkel (Frost et al, 2006).

Effekter av metylkvikksølv på fugl, pattedyr og fisk omfatter forstyrrelser i adferd, immunsystem, neurokjemisk og hormonell signalisering samt reproduksjon. For fugl antyder Scheuhammer et al (2007) etter en litteraturgjennomgang at vevskonsentrasjoner av MeHg >15 mg/kg våtvekt kan være dødelig, mens subletale effekter (reproduksjon) har blitt observert ved inntak av føde med MeHg >0,3 mg/kg våtvekt. Det finnes mest tilgjengelige data på effekter av metylkvikksølv på hekkesuksess av islom, hvor det i populasjoner med Hg-konsentrasjoner i blod over 3 mg/kg (klassifisert som høyrisiko) var 40 % reduksjon i flygedyktig avkom sammenliknet med populasjoner hvor Hg i blod var mindre enn 1 mg/kg (Scheuhammer et al, 2007). I høyrisiko-populasjoner forlot også foreldrene eggene ubevoktet 14 % av tiden, mot 1 % av tiden i populasjoner med mindre Hg belastning. Effekter på vekst og overlevelse av fisk har blitt observert ved høye konsentrasjoner av MeHg i muskelvev (6 – 20 mg/kg våtvekt) fra f.eks. Minamata Bay, Japan, mens subletale effekter som redusert hormonproduksjon og gytesuksess har blitt relatert til MeHg muskelvevs-konsentrasjoner i ferskvannsfisk på 0,56 mg/kg (gjedde) og 0,2 mg/kg (stør) (Scheuhammer et al, 2007). Torsk som i laboratoriet ble eksponert i 5 uker for sediment samlet fra området ved ubåten U-864 og fra Bergen havn akkumulerte i hovedsak uorganisk Hg i gjeller og lever (Olsvik et al, 2011). Sedimentet var kontaminert med hovedsakelig uorganisk Hg med en liten andel MeHg (0,023 – 0,37 %). Akkumuleringen av uorganisk Hg i torsken på laboratoriet ga bl.a. oksidativt stress i fiskens vev (Olsvik et al, 2011).

4.2 Data fra forskjellige land på kvikksølv og metylkvikksølv i sediment og biota

Kortversjon kapittel 4.2:

Data fra hele verden på kvikksølv og metylkvikksølv i sediment og biota, som er funnet i denne litteraturstudien, er sammenstilt. Det er knyttet størst usikkerhet til eldre data.

Tabell 3 viser kvikksølv og metylkvikksølv i sediment og biota fra forskjellige land.

Det har ikke vært mulig å skille på hvordan de forskjellige prøvene er prøvetatt og analysert. Det er imidlertid større usikkerhet knyttet til eldre data fordi det har skjedd en betydelig utvikling, spesielt på analysesiden (Jagtap et al, 2011).

Tabell 3: Konsentrasjoner av total kvikksølv og metylkvikksølv i sediment og biota fra hele verden. Merk: Dette er et utdrag fra tabellen som i sin helhet er vist i Vedlegg 1.

Sted	Type	Forhold	TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)	MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)	Forhold MeHg/TotHg (%)	Referanse
Adriaterhavet: Gulf of Trieste	marint	forurenset	100 - 23300 (0-2 cm)	0,200 – 60,1 (0-2 cm)	0,3 - 1,0	Covelli et al (2001)
Adriaterhavet, Kasetal	marint	forurenset	500 - 6130 (våtvekt)	<2 - 20 (våtvekt)	0,1 - 1,37	Mikac et al (1985)
Antarktis, Terra Nova Bay	marint	bakgrunn	<0,5 - 23	<0,5	na	Maggi et al (2009)
Frankrike: Thau lagoon	marin lagune	forurenset	300 - 460 3,0 - 17,1 ng/L porevann	0,76 - 2,75 0,01 - 0,43 ng/L porevann	0,02 - 0,8	Faganeli et al (2012)
Ioniske hav: Gulf of Taranto	marint	forventet forurenset	36 ± 3 (0-3 cm)	1 ± 0,1 (0-3 cm)	2,8	Spada et al (2012)
Ioniske hav: Gulf of Taranto,	marint	forurenset	1300 - 7730 (0-3 cm)	2 – 40 (0-3 cm)	0,1 - 3,1	Spada et al (2012)
Italia: Lago dei Teneri	marin lagune	forurenset	887 ± 50 (0-3 cm)	1,11 ± 20 (0-3 cm)	0,12 ± 0,02	Moretto et al (2003)
Italia: Marano Grado Lagoon, Marano sector	marin lagune	mindre forurenset	1220 - 4490 9,6 - 675,1 ng/L porevann	1,14 - 1,7 1,2 - 6,5 ng/L porevann	0,04 - 0,09	Faganeli et al (2012)
Italia: Marano Grado Lagoon, Grado sector	marin lagune	forurenset	9500 - 14400 5,76 - 231 ng/L porevann	3,11 - 21,9 1,61 - 7,9 ng/L porevann	0,001 - 0,2	Faganeli et al (2012)
Italia: Pialassa Baiona	brakkvann lagune	forurenset	200 - 250000	0,13 - 45	na	Trombini et al (2003)
Italia: Venice lagoon	marin lagune	forurenset	500 - 2510 0,38 - 29,7 ng/L porevann	0,31 - 1,7 0,04 - 3,24 ng/L porevann	0,1 - 0,3	Faganeli et al (2012)
Italia: Venice Lagoon	marin lagune	forurenset	713 - 1444 (0-3 cm)	0,91 - 1,49 (0-3 cm)	na	Moretto et al (2003)
Italia: Venice Lagoon: Lido Port mouth	marin lagune	bakgrunn	118 (0-3 cm, n=1)	0,15 (0-3 cm, n=1)	0,13 (n=1)	Moretto et al (2003)
Italia: Venice Lagoon: Palude Maggiore	marin lagune	forurenset	552 - 899 (0-10 cm)	0,9 - 1,3	0,1 - 0,2	Dominik et al (in press)
Malaysia	marint	ukjent	20 - 127	0,037 - 0,053	0,02 - 0,27	Kannan og Falandysz (1998)
Hele verden (32 steder)	marint	variert	20 – 5255	0,04 - 16,95	0,06 - 0,74	Fitzgerald et al (2007)

Sted	Type	Forhold	TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)	MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)	Forhold MeHg/TotHg (%)	Referanse
Mikrokosmos, tidsutvikling Hg-budsjett	Lab	forsøk	1760 - 2090 (control) 2750 - 2920 (spike)	0,862 - 2,55 (control) 1,32 - 3,874 (spike)	na	Ramond et al (2011)
Nederland: Scheldt	marint estuarie	forurenset	152 - 945 (0-5 cm)	1,4 - 4,9 (0-5 cm)	0,54 - 0,98	Baeyens et al (1997)
Norge: Fedafjorden	marint	forurenset	<200 – 2600 (0-1 cm)	0,56 – 8,2 (0-1 cm)	0,09 – 0,56	Ulla og Misund (2014)
Norge: Gunnekleiv	brakkvann lagune	forurenset	3700 - 234000 (0-5 cm) 110 - 530000 (total)	9,2 - 90 (0-5 cm)	na	Næs (1989) Skei et al (1989)
Norge: Gunnekleiv	brakkvann lagune	forurenset	1 – 229000 (0-5 cm)	1,1 – 2,5 (0-5 cm)	0,001 – 0,013	Eek og Pettersen (2013) (Data fra 2007)
Norge: Sandefjord	marint	forurenset	1390 - 69300 (0-4 cm)	1,4 - 6,52 (0-4 cm)	0,009 - 0,101	Bakke (2008)
Norge: Stavanger	marint	forurenset	<200 – 10700	0,14 – 8,63	0 – 1,1	Ulla et al (2013)
Norge: Sørfjorden	marint	forurenset	13000 - 263000 (0-1 cm)	12 - 460 (0-1 cm)	0,05 - 0,39	Walday (2002)
Norge: U-864 Fedje	marint	variert/ forurenset	16 - 340	0,05 - 0,40	0,1 – 1	Uriansrud et al (2005)
Norge: U-864 Fedje Eksponeringsstudie i laboratorium, 5 uker	marint	variert/ forurenset	19500	5,6	0,023	Olsvik et al (2011)
Østersjøen, Søndre del	marint	over bakgrunn	6 - 225	0,061 - 0,940 0,1 - 1,44 (total org. Hg)	0,12 - 1,05 2% (total org. Hg)	Bełdowski et al (2014)
Polen, 4 steder	marint	ukjent	37 - 880	0,035 - 1,7	0,02 - 2,27	Kannan og Falandysz (1998)
Russland, Anadyr estuarie	marint estuarie	ukjent	77 - 2100	0,055 - 0,62	0,02 - 0,36	Kannan og Falandysz (1998)
Tunisia: Lagoon of Bizerte	marint	variert/ forurenset	10 - 650	nd - 3,200	<nd - 5,8	Mzoughi et al (2002)
UK: Mersey estuary	marint estuarie	forurenset	70 - 6200	na	0,1 - 0,16	Langston (1982)
UK: Mersey river/estuary	marint estuarie	forurenset	<50 - 4010 (0-5 cm)	<0,5 - 24,0 (0-5 cm)	na	Craig og Moreton (1986)
UK: Sørvest-England	estuarie	variert	<50 - 4460	<0,5 - 4,0	na	Craig og Moreton (1986)
USA: Long Island Sound	hav	forurenset	39 - 345 (0-4 cm) 5,6 - 22,1 ng/L (porevann)	0,2 - 3,2 (0-4 cm) 2,0 - 6,1 ng/L (porevann)	0,41 - 1,05	Hammerschmidt og Fitzgerald (2004)

Sted	Type	Forhold	TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)	MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)	Forhold MeHg/TotHg (%)	Referanse
USA: Mid-Atlantic Continental Shelf and Slope	Hav	bakgrunn	0,6 - 69 (0-4 cm) 1,0 - 8,5 ng/L (porevann)	0,01 - 1,03 (0-4 cm) 0,04 - 1,42 ng/L (porevann)	0,70 - 1,72	Hollweg et al (2010)
USA: New England, Massachusetts	estuarie	variert/ forurenset	35 - 2629	0,142 – 8,586	0,03 - 1,32	Taylor et al (2012)
USA: Northern Everglades	ferskvann, sump	forurenset	80 - 450 (overflate)	na	<2	Gilmour et al (1998)
USA: Patuxent River estuary	ferskvann, elv	ukjent	20 - 160	0,1 - 0,9	0,1 - 0,5	Benoit et al (1998)
USA: Penobscot River estuary, Maine	elv - estuarie	forurenset	590 - 968 (0-4 cm) 5,6 - 22,1 ng/L (porevann)	3,6 - 5,6 (0-4 cm) 2,0 - 6,1 ng/L (porevann)	<0,6	Merritt og Amirbahman (2008)
USA: Southern New England Shelf	Hav	variert/ bakgrunn	0,36 - 19,3 (0-3 cm) 1,7 - 3,4 ng/L (porevann)	0,1 - 0,24 (0-3 cm) 0,75 - 0,95 ng/L (porevann)	0,5	Hammerschmidt og Fitzgerald (2006)

[a]Verdier er omregnet til ng g^{-1} om annet var oppgitt (f.eks. mg kg^{-1}, µg g^{-1}, nmol g^{-1})

5 PÅVIRKNING AV TILTAK I FORURENSET SJØBUNN PÅ DANNELSE, SPREDNING OG OPPTAK I BIOTA

I dette kapitlet beskrives hvordan forskjellige typer tiltak i forurenset sjøbunn kan påvirke dannelse, spredning og opptak av metylkvikksølv i biota der hvor Hg er påvist i sedimentet. De to tiltakene som vurderes som mest aktuelle og som kan påvirke metyleringen er mudring og tildekking. Dette er de tiltakene som er mest brukt i arbeidet med opprydding i forurenset sjøbunn i Norge. Andre faktorer som kan påvirke metylering kan være utslipp fra renseanlegg (karbonkilde) og andre typer forandringer av vann- og sedimentkvalitet.

Det er ikke funnet noen gode studier av nøyaktig hva som skjer med henblikk på metylering i sedimenter når de mudres og tildekkes. Det er derfor valgt å gi noen generelle betraktninger på hvordan mudring kan påvirke dannelse, spredning og opptak av metylkvikksølv i biota basert på det som er kjent om hva som påvirker metylering og demetylering i sedimenter (kapittel 2).

5.1 Tiltak i form av mudring

Kortversjon kapittel 5.1:

Mudring er en mekanisk, hydraulisk eller kombinert mekanisk og hydraulisk fjerning av masser på sjøbunnen.

Mudring forårsaker oppvirvling av partikler. Avhengig av mudringsmetode må man regne med at mellom 2 og 9 % av total mengde partikler som mudres ligger igjen og spres til omgivelsene på sjøbunnen. Mekanisk mudring sprer normalt mer partikler enn hydraulisk.

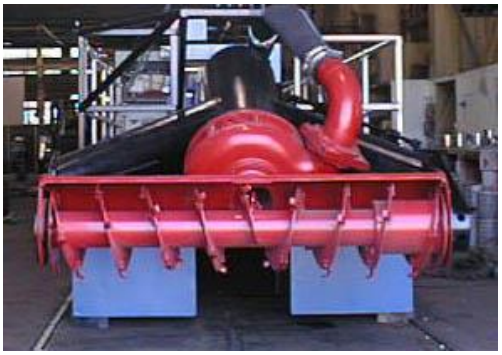
Det er ikke funnet noen gode studier av nøyaktig hva som skjer med henblikk på metylering i sedimenter når de mudres. Det vurderes at spredning av kvikksølv/metylkvikksølv og nydannelse av metylkvikksølv er den største risikoen for mudringstiltak med henblikk på metylkvikksølv.

Mudringen vurderes også å kunne medføre at dypereliggende lag med kvikksølv/metylkvikksølv-forurensning blir et nytt overflatelag på sjøbunnen. De nye overflatesedimentene kan da bli mer tilgjengelige for metylering og opptak av metylkvikksølv i biota når nytt organisk materiale blir tilført gjennom en økt biologisk aktivitet (tilførsel av planktonrester etc.). Risikoen for at dette vil skje er imidlertid svært liten, fordi tiltaket vil kreve en tillatelse etter forurensningsloven. Miljømål for sjøbunnen etter tiltak vil ikke tillate dårligere tllstand enn før tiltak.

Mudring er en mekanisk, hydraulisk eller kombinert mekanisk og hydraulisk fjerning av masser på sjøbunnen.

- Mekanisk mudring er som det fremgår av navnet en mekanisk fjerning av sedimentene for eksempel ved at de graves bort.
- Hydraulisk mudring foregår ved at sedimentene suges opp fra bunnen og utstyret fungerer som en slamsuger.
- Kombinert mekanisk og hydraulisk mudring brukes i mange sammenhenger. Et typisk eksempel er når sedimentene er for harde for å kunne fjernes bare ved suging, da brukes en mekanisk del som først løsner materialet og siden suges det opp.

Typiske årsaker til at det utføres mudring er anleggsarbeider i sjø, vedlikeholdsmudring (opprett-holde seilingsdyp for skip) og miljømudring (fjerning av forurenset sjøbunn) (Statens forurensningstilsyn, 2008).



Figur 13: Øverst til venstre: Mekanisk mudringsutstyr, miljøgrabb (Foto: Wasa Dredging), Øverst til høyre: Hydraulisk mudringsutstyr (Haakonsvern, Bergen, NCC), Nederst: Kombinert mekanisk og hydraulisk mudringsutstyr, horisontal auger (www.dredge.com).

Oppvirvling/spredning

Mudring forårsaker oppvirvling av partikler. Avhengig av mudringsmetode må man regne med at mellom 2 og 9 % av total mengde partikler som mudres ligger igjen og spres til omgivelsene på sjøbunnen (Patmont and Palermo, 2007). Mekanisk mudring sprer normalt mer partikler enn hydraulisk.

Det vil være rimelig å anta at metylkvikksølv som i all hovedsak er partikkelbundet vil kunne spres sammen med sedimentpartikler under mudring. Det kan medføre at metallisk Hg(0) og oksidert Hg(II) spres til nye områder og sedimenterer i miljøer som kan være betydelig mer fordelaktige for danning av MeHg. Spredning av kvikksølv/metylkvikksølv og nydannelse av metylkvikksølv vurderes derfor å være den største risikoen for mudringstiltak med henblikk på metylkvikksølv.

Oppvirvlingen vil rimeligvis også kunne medføre at de frie partiklene lettere kommer i kontakt med oksygen. Det gjelder metallisk Hg(0) som i et redusert miljø kan være relativt stabilt, men som raskt oksideres når dråper av Hg(0) kommer i kontakt med oksygen i nærvær av kloridioner. Hvis partiklene inneholder redusert svovel kan HgS(s) forekomme. I kontakt med oksygen oksideres svovelet og Hg(II) frigjøres for å binde seg til i første rekke thiolgrupper i naturlig organisk materiale (NOM). Ved meget høy Hg(II)-konsentrasjon og liten mengde NOM binder Hg(II) seg til

oksygengrupper i NOM og til overflater av Fe(III) og Mn(III,IV) oksider i sedimentene og blir da betydelig mer tilgjengelig for metylering enn i et anoksisk miljø med sulfider. Det er derfor mulig at mudringen kan føre til at Hg(0) og HgS(s) først oksideres og siden transporteres bundet til partikler av organisk materiale og Fe(III) og Mn (III,IV) til tilstøtende områder der forutsetningen for dannelse av MeHg er betydelig mer fordelaktige; det vil si mer finkornet sediment med tilgang til NOM som driver sulfatreduksjonen. Typiske tiltak for å forhindre spredning av partikler under mudring er bruk av spesielt mudringsutstyr som for eksempel lukket miljøgrabb (Figur 13) og bruk av siltskjørt (Statens forurensningstilsyn, 2008).

Frigjøring av dypereliggende lag med metylkvikksølvforurensning

I tilfeller med eldre kvikksølv/metylkvikksølvforurensning, hvor det senere har sedimentert og lagt seg renere sedimenter over, kan disse igjen frigjøres ved mudring.

Mudringen vil derfor kunne medføre at hele eller deler av slike dypereliggende lag med kvikksølv-/metylkvikksølvforurensning blir et nytt overflatelag på sjøbunnen. Fordi sedimenteringen av nytt ferskt organisk materiale skjer på overflaten (når plankton dør og sedimenterer) vil det være muligheter for at relativt stabilt og lite biotilgjengelig kvikksølv lengre ned i sedimentet kommer i et miljø som stimulerer transformeringen til MeHg med påfølgende opptak i biota. Dette er også en aktuell problemstilling etter at mudringen er avsluttet fordi gjenværende rester av forurenset sediment kan bli mer tilgjengelig for metylering og opptak av MeHg i biota når nytt organisk materiale blir tilført gjennom økt biologisk aktivitet. Risikoen for at dette vil skje er imidlertid svært liten, fordi tiltaket vil kreve en tillatelse etter forurensningsloven. Miljømål for sjøbunnen etter tiltak vil ikke tillate dårligere tilstand enn før tiltak.

5.2 Tiltak i form av tildekking

Kortversjon kapittel 5.2:

Tildekking er et tiltak som brukes for å sanere forurenset sjøbunn. Tiltaket går ut på å legge et lag med rene masser over det forurensede laget og derved opprette et nytt rent lag med sedimenter på sjøbunnen.

Tildekking vurderes å kunne medføre oppvirvling/spredning av forurensede sedimenter på samme måte som ved mudring. Spredningen vil normalt være betydelig lavere og forårsaket av mulig propelloppvirvling fra fartøy som legger ut tildekkingsmasser og oppvirvling når de rene massene treffer bunnen (avhengig av utleggingsmetode).

Når metylkvikksølvforurenset sediment tildekkes vil muligheten for metylering reduseres/forsvinne. Ytterligere tilførsel av organisk materiale som er en forutsetning for videre metylering vil bli forhindret av tildekkingen.

Tildekking er et tiltak som brukes for å sanere forurenset sjøbunn. Tiltaket går ut på å legge et lag med rene masser over det forurensede laget og derved opprette et nytt rent lag med sedimenter

på sjøbunnen. Det kan for eksempel utføres som tynnsjikttildekking, som tildekking i flere lag (diffusjonslag og erosjonslag) eller tildekking med tilsetting av aktivt karbon (for å bedre binde miljøgifter).

Tildekking skal beskytte organismene som lever på sjøbunnen mot miljøgiftene i sedimentet og hindre spredning til vannet over tildekkingen.

Tildekking vurderes å kunne påvirke dannelse, spredning og opptak av metylkvikksølv i biota på følgende måter:

Oppvirvling/spredning

Tildekking vil kunne medføre oppvirvling/spredning av forurensede sedimenter på samme måte som ved mudring. Spredningen vil normalt være betydelig lavere og forårsaket av mulig propell-oppvirvling fra fartøy som legger ut tildekkingsmasser og oppvirvling når de rene massene treffer bunnen (avhengig av utleggingsmetode). Tildekking vil dermed kunne gi samme effekter som beskrevet under oppvirvling/spredning for mudring men i et mindre omfang.

Omdanning av uorganisk kvikksølv til metylkvikksølv og antatte virkninger på tildekking

Når metylkvikksølvforurenset sediment tildekkes vil muligheten for metylering reduseres/forsvinne. Dersom tildekningsmateriale ikke inneholder organisk materiale som kan dekomponeres til acetat og fettsyrer, vil bare det organiske materialet som finnes i sedimentet allerede kunne utgjøre en energikilde for metylering. Ytterligere tilførsel av organisk materiale vil bli forhindret av tildekkingen.

Etter tildekking, vil sedimentene, og eventuelt også de nederste delene av tildekkingen sann-synligvis bli kjemisk redusert. Dette betyr at jernreduserende bakterier og sulfatreduserende bakterier i utgangspunktet vil være aktive, men bare så lenge organisk materiale er tilgjengelig som en energikilde, og i tillegg så lenge som jern (III) og sulfat også er tilgjengelig. Når energi-kilden er oppbrukt (eller jern (III) eller sulfat er brukt opp), vil tildekkingen være en meget effektiv barriere mot en hvilket som helst nytt organisk materiale og videre aktivitet av jernreduserende og sulfatreduserende bakterier. Dannelse av MeHg vil følgelig avta til nivåer godt under situasjonen før tildekkingen. Dermed vil tildekking i et langtidsperspektiv være et meget effektivt tiltak for å redusere omdanningen av uorganisk Hg til MeHg.

I laget som blir tildekket vil det kunne være igjen noe naturlig organisk materiale som kan bidra til dannelse av små mengder MeHg. Disse mengdene MeHg vil på sikt bli adsorbert i tildekkingslaget og bli demetylert (dekomponert til Hg(0) eller Hg(II)).

6 VURDERING AV RISIKO FOR EFFEKTER AV METYLKVIKKSØLV I SEDIMENT GENERELT OG I FORVALTNINGEN

Kapitlet inneholder en diskusjon og forslag til hvordan vurdering av risiko for effekter av metylkvikksølv i sediment kan utføres i forvaltningen.

6.1 Generelt om vurdering av risiko og kontroll av metylering

Kortversjon kapittel 6.1:

Metyleringen i sedimentene kan reduseres ved å tildekke med ulike typer masser og med forskjellige typer tilsetninger som for eksempel aktivt karbon.

Den konseptuelle modellen i Figur 9 i kapittel 2.5 og metyleringsraten som den definerer gir en pekepinn på hvordan metylering i sedimenter effektivt kan reduseres ved å tildekke med ulike typer masser med forskjellige typer tilsetninger:

1. Redusere TotHg-konsentrasjon i sedimentenes porevann. Dette kan oppnås ved bruk av sorbenter som for eksempel aktivt karbon som kvikksølvet binder seg til. Sorbenter kan tilsettes i tildekkingslaget.

2. Begrense mikrobiell aktivitet som fører til metylering. Dette kan oppnås ved å redusere mengden av organisk materiale og/eller næringsstoffer som fremmer mikrobiell aktivitet. Den enkleste måten å oppnå dette målet på er gjennom tildekking av sedimentene (som begrenser tilgangen på organisk materiale og næringsstoffer).

Tilsetting av aktivt karbon eller lignende sorbenter i tildekkingslaget er fortsatt under utprøving på laboratorienivå. Laboratorieforsøk som er utført viser at sorbenter kan redusere biotilgjengeligheten av kvikksølv og metylkvikksølv i sedimenter (Gilmour et al, 2013b).

6.2 Vurderinger av risiko for effekter av metylkvikksølv i forvaltningen

Kortversjon kapittel 6.2:

Dannelse og nedbrytning av MeHg er dynamiske prosesser som foregår samtidig i sedimentene og i det oksygenfattige bunnvannet. Innholdet av MeHg ved et gitt tidspunkt er et resultat av både dannelse og nedbrytning, og balansen mellom de to prosessene varierer i tid og rom. Vanligvis bygges nivåene av MeHg opp under sommerhalvåret, når dannelsen er større enn nedbrytningen, mens nivåene minsker i vintermånedene. Den komplekse dynamikken involverer geokjemiske og biologiske prosesser som gjør det vanskelig å vurdere risikoen på et bestemt sted på grunnlag av enkeltmålinger av metylkvikksølv. Enda vanskeligere er det hvis bare den totale mengden av kvikksølv er målt, noe som har vært praksis fordi risikovurderinger vanligvis baseres på totalkonsentrasjoner.

Det er så langt ingen land som har funnet det mulig å sette faste grenseverdier for metylkvikksølv i

sedimenter. Etter vår vurdering vil det for Norge være naturlig å knytte risiko for effekter av metylkvikksølv i sedimenter opp mot eksisterende risikoveileder for sedimenter (veileder for risikovurdering av forurenset sediment, TA-2802/2011) og utføre en Trinn 3 vurdering med henblikk på sannsynligheten for dannelse av metylkvikksølv. I en slik vurdering bør en legge til grunn de faktorer som er viktige for metyleringen og som er nevnt i denne rapporten (tilgang på organisk materiale, anaerob bakteriell aktivitet, forekomst av sulfidkomplekser, temperatur, mengde kvikksølv).

EU (innenfor Vannrammedirektivet) har satt en grenseverdi på 20 µg metylkvikksølv/kg i biota som bør tas med inn i risikovurderingen. Videre bør det gjøres en vurdering av biota basert på Folkehelsas fastsatte tolerable ukentlige inntak for metylkvikksølv på 1,3 µg per kilo kroppsvekt. Det vurderes som lite hensiktsmessig å innføre egne grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter på nåværende tidspunkt. Det er fortsatt store utfordringer knyttet til hvordan man prøvetar, håndterer og analyserer metylkvikksølv i sedimenter.

Dannelse og nedbrytning av MeHg er dynamiske prosesser som foregår samtidig i sedimentene og i det oksygenfattige bunnvannet. Innholdet av MeHg ved et gitt tidspunkt er et resultat av både dannelse og nedbrytning, og balansen mellom de to prosessene varierer både i forhold til i tid og sted. Vanligvis bygges nivåene av MeHg opp under den varmere tiden på sommerhalvåret, når dannelsen er større enn nedbrytningen, mens det motsatte er tilfelle i vintermånedene. I tillegg kommer dynamikken som styrer opptaket av MeHg i biota, dvs. når og hvor i næringskjedene MeHg blir tatt opp. Hvis opptaket skjer om sommeren spiller det mindre rolle om nivåene av MeHg er lavere om vinteren. Hvis opptaket skjer kontinuerlig og biomassen er relativt liten, kan selv lave konsentrasjoner av MeHg i sediment innebære høy bioakkumulering og magnifisering. Den komplekse dynamikken involverer geokjemiske og biologiske prosesser som gjør det vanskelig å vurdere risikoen på et bestemt sted på grunnlag av enkeltmålinger av MeHg. Enda vanskeligere er det hvis bare den totale mengden av kvikksølv er målt, noe som har vært praksis fordi risikovurderinger vanligvis baseres på totalkonsentrasjoner.

Det er så langt ingen land som har funnet det mulig å sette faste grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter. Etter vår vurdering vil det for Norge være naturlig å knytte risiko for effekter av metylkvikksølv i sedimenter opp mot eksisterende risikoveileder for sedimenter (veileder for risikovurdering av forurenset sediment, TA-2802/2011). Hvis det er registrert forhøyede kvikksølvmengder i sedimenter bør det gjennomføres en Trinn 3 vurdering med henblikk på sannsynligheten for dannelse av metylkvikksølv. I en slik vurdering bør de faktorer som er viktige for metylering og som er nevnt i denne rapporten (tilgang på organisk materiale, anaerob bakteriell aktivitet, forekomst av sulfidkomplekser, temperatur, mengde kvikksølv) legges til grunn.

I Sverige er det gjort et betydelig arbeid for å vurdere om det er mulig å sette faste grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter. Det er blant annet gjort omfattende studier vedrørende dannelsen av MeHg i kvikksølvforurensede innsjøsedimenter og i fiberrike sedimenter langs kysten av Västernorrland fylke (Sveriges geologiska undersökning, 2014). Grunnleggende forskning på hvilke faktorer som ligger bak dannelsen av MeHg i ulike typer av kvikksølvforurensede sedimenter lå også til grunn for en rapport som ble publisert i sammenheng med kunnskapsprogrammet «Hållbar sanering» som Naturvårdsverket i Sverige finansierte i 2004-2006 (Skyllberg et al, 2006). Resultatene fra det svenske arbeidet er i tråd med forskningsresultater fra sedimenter i marine og estuariemiljøer i USA og viser at løseligheten av Hg(II), temperatur og tilgjengeligheten av naturlig organisk materiale av god kvalitet er de viktigste faktorene som til sammen kontrollerer dannelsen

av MeHg. Konklusjonen fra studien viser at kvikksølvforurensede mindre ferskvannslokaliteter, som i løpet av sommeren varmes opp og har en god primærproduksjon av alger og plankton, var de mest risikofylte miljøene. Det var altså ikke det totale innholdet av Hg eller det totale innholdet av organisk materiale som var viktig, men de fraksjoner av disse komponentene som var biotilgjengelige. Man har imidlertid i Sverige konkludert med at man så langt ikke har tilstrekkelig grunnlag for å kunne sette grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter.

De viktigste grenseverdiene Norge har i dag som kan brukes i en Trinn 3 risikovurdering er:

- EU (innenfor Vannrammedirektivet) har satt en grenseverdi på 20 µg metylkvikksølv/kg i biota (EU, 2013).
- Videre bør det gjøres en vurdering av biota basert på Folkehelsas fastsatte tolerable ukentlige inntak for metylkvikksølv på 1,3 µg per kilo kroppsvekt (Folkehelseinstituttet, 2013).

Det vurderes som lite hensiktsmessig å innføre egne grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter på nåværende tidspunkt. Det er fortsatt store utfordringer knyttet til hvordan man prøvetar og håndterer metylkvikksølv i sedimenter slik at de ikke metyleres/demetyleres før analyse.

Det er også store utfordringer ved analyser av metylkvikksølv i sedimenter, jord og vann. Det gjelder spesielt gjenvinningsandelen. For å kunne isolere metylkvikksølvet fra matriksen, brukes destillasjons- eller ekstraksjonteknikker. Disse kan ikke fjerne alt metylkvikksølv fra matriksen og derfor må man bestemme andelen som fjernes (gjenvinningsandelen). Metodene for bestemmelse av gjenvinningsandelen er beheftet med forholdsvis store usikkerheter slik at gjenvinning av metylkvikksølv fra en sedimentkjerne vil typisk variere fra 50 til 110 % (Hintelmann, 2003).

7 OPPSUMMERING

Hva er metylkvikksølv?

Metylkvikksølv er et organometallisk kation og er karakterisert som en bioakkumulerende miljøgift. Det består av en metylgruppe (CH_3^-) bundet til en kvikksølvion; dets kjemiske formel er [CH_3Hg^+].

Metylkvikksølv (MeHg) dannes ved at karbon i en metylgruppe bindes til kvikksølv, dette skjer hovedsakelig ved mikrobielle prosesser og kan foregå både i vann og sedimenter og under aerobe og anaerobe forhold.

I sedimenter kan kvikksølv i varierende grad omdannes til metylkvikksølv. Metyleringshastigheten er størst ved anaerobe forhold i grensesjiktet mellom sedimenter og vann.

Metylkvikksølv tas lettere opp i organismer enn uorganisk kvikksølv og bioakkumuleres i større grad. Akkumulasjon av metylkvikksølv i levende organismer forklares med at forbindelsen er fettløselig, har proteinbindende egenskaper og høy affinitet for thiolgrupper.

Metylkvikksølv kan passere gjennom blod-/hjernebarrieren og dermed gjøre skade på sentralnervesystemet. Det er spesielt skadelig for nervesystemet mens det er under utvikling, inkludert for hjernen.

Metylkvikksølv kan tas opp i fisk og sjømat og det er denne opptaksveien som i de fleste tilfeller utgjør den største faren for mennesker. Fisken kan ikke selv danne metylkvikksølv. Fisken kan ta opp både kvikksølv og metylkvikksølv, og den lagrer det lipofile («fettelskende») metylkvikksølvet i sin fettvev mens den i stor grad skiller ut kvikksølvet som ikke er lipofilt. Det er ikke uvanlig at så mye som 95 % av kvikksølvet i fiskevevet består av metylkvikksølv.

Hvilke faktorer bestemmer risikoen for mennesker og miljø i metylkvikksølvforurensede sedimenter?

Det er omdanningen av Hg(II) til metylkvikksølv som i stor grad bestemmer risikoen for mennesker og miljø i forbindelse med lokalt forurensede sedimenter. Dette er svært kompliserte prosesser og fortsatt er kunnskapen om disse prosessene mangelfulle. De viktigste faktorene som styrer dette som man kjenner til i dag er:

- Mengde kvikksølv: Hvis det er en betydelig mengde kvikksølv til stede i sedimentene er det en indikasjon på at det er potensiale for dannelse av metylkvikksølv (forutsatt at andre faktorer som organisk materiale etc. også er til stede). Den totale konsentrasjonen av Hg(II) i porevannet styrer metyleringen i sedimenter, noe som er demonstrert i flere studier i ulike miljøer.
- Tilgang på organisk materiale: Litt lenger ut fra kysten på dypere vann finner man gjerne marine sedimenter med relativt lavt innhold av organisk materiale (< 1 %). For slike sedimenter vil metyleringen generelt øke ved økt mengde organisk materiale. I sedimenter som er relativt rike på organisk materiale (2-10 %) viser studier at dannelsen av metyl-kvikksølv (MeHg) favoriseres av lavere nivåer av organisk materiale, dvs. at for mye organisk materiale ikke fremmer dannelsen av MeHg.
- Anaerob bakteriell aktivitet: Dette kreves for at MeHg skal dannes i sedimenter. De former av kvikksølv som tas opp og metyleres varierer med type bakterie, men omfatter sannsynligvis både passivt opptak av nøytrale Hg-sulfider og aktivt opptak av andre

oppløste former, inkludert Hg-thioler og eventuelt nanopartikler av HgS. Det er normalt organisk avfall fra alger og plankton som driver aktiviteten til disse bakteriene.

- Sulfid: Nøytrale sulfidkomplekser, primært $Hg(SH)_2^0$ (aq), er sannsynligvis avgjørende for opptaket av Hg(II) og styrer derved i høy grad metyleringen.
- Temperatur: Kombinasjonen av høyere temperatur og god tilgang på organisk materiale av god kvalitet i løpet av sommerhalvåret har i en rekke studier vist seg å fremme metyleringsprosessen. I vintermånedene skjer isteden en netto demetylering hvor sedimentene kan bli helt oksidert i overflaten der MeHg-produksjonen er størst. Siden den oksidative MeHg-nedbrytningen er størst i oksiderende miljø, kan den raskt bryte ned MeHg som ble dannet i sommerhalvåret.

Det er samspillet mellom disse faktorene som avgjør om det skjer en metylering og hvor sterk denne blir.

Finnes det grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter og hva er typisk innhold av metylkvikksølv i sedimenter?

En grundig gjennomgang av litteratur om metylkvikksølv viser at ingen land har grenseverdier for kvikksølv i sedimenter. I de tilfeller dette begrunnes så vises det til for liten kunnskap om metylkvikksølv og hvordan det oppfører seg i sedimenter.

Norge har tilstandsklasser for kvikksølv i sedimenter. Videre bruker Norge EFSAs (European Food Safety Authority) regler for tolerabelt ukentlig inntak for metylkvikksølv på 1,3 µg per kilo kroppsvekt. Dette skal sikre at folk med vanlig fiskekonsum ikke får i seg mer metylkvikksølv enn det som blir sett på som trygt.

Innholdet av metylkvikksølv i sedimenter varierer avhengig av forurensningsgraden; i kystnære marine sedimenter fra Baltikum, Sør-Kina og Beringshav er det observert konsentrasjoner mellom 0,01 og 2 ng/g. I Sandefjordsfjorden, som regnes som en forurenset fjord, er det observert metylkvikksølv i konsentrasjoner mellom 1,4 og 6,5 ng/g. De høyeste konsentrasjonene av metylkvikksølv i sedimenter i Norge er registrert i Gunnekleivfjorden (9 til 90 ng/g i 1989 som var redusert til 1 til 2,5 ng/g i 2007) og i Sørfjorden (12 til 460 ng/g i 2001). Konsentrasjoner av metylkvikksølv fra sedimentene rundt vraket til U-864 utenfor Fedje ligger i området 0,05 til 0,4 ng/g i sedimentene. Dette henger sannsynligvis sammen med at det er begrenset med organisk materiale i dette området. Dette er allikevel blitt vurdert som en risiko da det er en stor total mengde kvikksølv i området.

Hvordan påvirker typiske tiltak i forurenset sjøbunn som mudring og tildekking dannelse, spredning og opptak i biota av metylkvikksølv?

Mudring forårsaker oppvirvling av partikler og vil kunne medføre spredning av metylkvikksølv som i all hovedsak er partikkelbundet. Avhengig av mudringsmetode må man regne med at mellom 2 og 9 % av total mengde partikler som mudres ligger igjen og spres til omgivelsene på sjøbunnen.

Det er ikke funnet noen gode studier av nøyaktig hva som skjer med henblikk på metylering i sedimenter når de mudres. Det vurderes at spredning av kvikksølv/metylkvikksølv og nydannelse av metylkvikksølv er den største risikoen for mudringstiltak med henblikk på metylkvikksølv.

Mudringen vurderes også å kunne medføre at dypereliggende lag med kvikksølv/metylkvikksølv-forurensning blir et nytt overflatelag på sjøbunnen. De nye overflatesedimentene kan da bli mer tilgjengelige for metylering og opptak av MeHg i biota når nytt organisk materiale blir tilført

gjennom en økt biologisk aktivitet (tilførsel av planktonrester etc.). Risikoen for at dette vil skje er imidlertid svært liten, fordi tiltaket vil kreve en tillatelse etter forurensningsloven. Miljømål for sjøbunnen etter tiltak vil ikke tillate dårligere tilstand enn før tiltak.

Tildekking av forurenset sjøbunn vil også kunne medføre oppvirvling/spredning av forurensede sedimenter på samme måte som ved mudring. Spredningen vil normalt være betydelig lavere og forårsaket av mulig propelloppvirvling fra fartøy som legger ut tildekkingsmasser og oppvirvling når de rene massene treffer bunnen (avhengig av utleggingsmetode). Samme effekt som beskrevet for oppvirvling/spredning ved mudring vil kunne oppstå, men i et mindre omfang.

Den viktigste effekten av tildekking er at muligheten for metylering reduseres/forsvinner. Tildekkingslaget (forutsatt at det ikke inneholder organisk materiale) vil være en meget effektiv barriere mot nytt organisk materiale og aktivitet av jernreduserende og sulfatreduserende bakterier. Dannelse av MeHg vil følgelig avta til nivåer godt under situasjonen før tildekkingen.

Metyleringen i sedimentene kan reduseres ved å tildekke med ulike typer masser med forskjellige typer tilsetninger:

1. Redusere TotHg konsentrasjon i sedimentenes porevann ved bruk av sorbenter som for eksempel aktivt karbon. Sorbenter kan tilsettes i tildekkingslaget.

2. Begrense mikrobiell aktivitet som fører til metylering. Dette kan oppnås ved å redusere mengden av organisk materiale og/eller næringsstoffer som fremmer mikrobiell aktivitet. Den enkleste måten å oppnå dette er gjennom tildekking av sedimentene (som begrenser tilgangen på organisk materiale og næringsstoffer).

Hvordan kan vurdering av risiko for effekter av metylkvikksølv utføres i forvaltningen?

Etter vår vurdering vil det for forvaltningen i Norge være naturlig å knytte risiko for effekter av metylkvikksølv i sedimenter opp mot eksisterende risikoveileder for sedimenter (veileder for risikovurdering av forurenset sediment, TA-2802/2011). Dette kan gjøres ved å gjennomføre en Trinn 3 risikovurdering med henblikk på sannsynligheten for dannelse av metylkvikksølv hvis det er påvist høye kvikksølvnivåer i sedimentet. I en slik vurdering bør det legges til grunn de faktorer som er viktige for metylering og som er nevnt i denne rapporten (tilgang på organisk materiale, anaerob bakteriell aktivitet, forekomst av sulfidkomplekser, temperatur, mengde kvikksølv).

EU (innenfor Vannrammedirektivet) har satt en grenseverdi på 20 µg metylkvikksølv/kg i biota som bør tas med inn i risikovurderingen. Videre bør det gjøres en vurdering av biota basert på Folkehelsas fastsatte tolerable ukentlige inntak for metylkvikksølv på 1,3 µg per kilo kroppsvekt.

Det vurderes som lite egnet å innføre egne grenseverdier for metylkvikksølv i sedimenter på nåværende tidspunkt. Det er fortsatt store utfordringer knyttet til hvordan man prøvetar og håndterer metylkvikksølv i sedimenter slik at de ikke metyleres/demetyleres før analyse og også utfordringer ved selve analysen.

8 REFERANSER

Aiken, G., Gerbig, C., Krabbenhoft, D. and Moreau, J. (2011). The role of DOM in the methylation of mercury by sulfate-reducing bacteria. AGU Fall Meeting Abstracts.

Aiken, G. R., Hsu-Kim, H. and Ryan, J. N. (2011). Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids. Environmental Science & Technology 45(8): 3196-3201.

Aldenberg, T. and Slob, W. (1993). Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. Ecotoxicol. Environ. Saf. 25: 48-63.

Allard, B. and Arsenie, I. (1991). Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system—An important process for the mercury cycle. Water, Air and Soil Pollution 56: 457–464.

Alpers, C. N., Hunerlach, M. P., May, J. T. and Hothem, R. L. (2005). Mercury Contamination from Historical Gold Mining in California. USGS Publications—Fact Sheet 2005-3014 Version 1.1.

AMAP & ACAP (2005). Mercury - a priority pollutant: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP).

Amyot, M., Morel, F. M. M., and Ariya, P. A. (2005). Dark oxidation and liquid elemental mercury in aquatic environments. Environ. Sci. Technol. 39: 110-114.

ANZECC/ARMCANZ (2000a). Australian and New Zealand Guidelines for fresh and marine water quality. Volume 1., The Guidelines (Chapters 1–7), Paper No. 4, ANZECC & ARMCANZ, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council.

Bakke, T. (2008). Sedimentundersøkelser i sjøen utenfor Jotun, Gimle . Supplerende undersøkelser høsten 2007. Rapport løpenr 5611-2008, NIVA, Oslo.

Barkay, T., Gillman, M. and Turner, R. R. (1997). Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. Applied and Environmental Microbiology 63(11): 4267-4271.

Baeyens, W., Meuleman, C., Muhaya, B. and Leermakers, M. (1997). Behaviour and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). Hydrobiologia 366: 63-79.

Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P. and Heyes, A. (1999). Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. Environmental Science & Technology 33(6): 951-957.

Benoit, J. M., Shull, D. H., Robinson, P. and Ucran, L. R. (2006). Infaunal burrow densities and sediment monoMeHg distributions in Boston Harbor, Massachusetts. Marine Chemistry 102(1-2): 124-133.

Benoit, J. M., Gilmour, C. C. and Mason, R. P. (2001). The influence of sulfide on solid phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of Desulfobulbus propionicus (1pr3). Environmental Science & Technology 35(1): 127-132.

Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P., Riedel, G. S. and Riedel, G. F. (1998). Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. Biogeochemistry 40(2-3): 249-265.

Black, F. J., Poulin, B. A. and Flegal, A. R. (2012). Factors controlling the abiotic photo-degradation of monomethylmercury in surface waters. Geochim. Cosmochim. Acta 84: 492-507.

Bloom, N. S., Moretto, L. M., Scopece, P. and Ugo, P. (2004). Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy). Marine Chemistry 91: 85-99.

Bloom, N. S., Gill, G. A., Cappellino, S., Dobbs, C., McShea, L., Driscoll, C., Mason, R. and Rudd, J. (1999). Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments. Environmental Science & Technology 33(1): 7-13.

Bloom, N. S. (1992). On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 49(5): 1010-1017.

Bloom, N. S., Watras, C. J. and Hurley, J. P. (1991). Impact of Acidification on the Methylmercury Cycle of Remote Seepage Lakes. Water Air and Soil Pollution 56: 477-491.

Callister, S.M. and Winfrey, M. R. (1986). Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin river sediments. Water Air and Soil Pollution 29(4): 453-465.

Compeau, G. and Bartha, R. (1985). Sulfate reducing bacteria: principal methylators of Hg in anoxic estuarine sediments. Applied and Environmental Microbiology 50: 498-502.

COWI (2014a). Tiltaksplan fase 1 for Indrevika i Fedafjorden, Kvinesdal kommune. Prosjekt Rene Listerfjorder. Dokumentnr: Rap002. Utgitt 15.05.2014.

COWI (2014b). Tiltaksrettede undersøkelser i Fedafjorden. Prosjekt Rene Listerfjorder. Dokumentnr: 001. Utgitt 05.05.2014.

Craig, P. J. and Moreton, P. A. (1986). Total mercury, methyl mercury and sulphide levels in British estuarine sediments. III. Water Research 20(9): 1111-1118.

Deonarine, A. and Hsu-Kim, H. (2009). Precipitation of mercuric sulfide nanoparticles in NOM-containing water: Implications for the natural environment. Environmental science & technology 43(7): 2368-2373.

Devereux, R., Winfrey, M. R., Winfrey, J. and Stahl, D. A. (1996). Depth profile of sulfate-reducing bacterial ribosomal RNA and mercury methylation in an estuarine sediment. FEMS Microbiology Ecology 20: 23-31.

Downs, S. G., Macleod, C. L. and Lester, J. N. (1998). Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: a literature review. Water Air and Soil Pollution 108: 149-187.

Driscoll, C. T., Chen, C. Y., Hammerschmidt, C. R., Mason, R. P., Gilmour, C. C., Sunderland, E, M., Greenfield, B. K., Buckham, K. L and Lamborg, C. H. (2012). Nutrient supply and mercury dynamics in marine ecosystems: A conceptiual model. Env. Res. 119: 118-131.

Drott, A., Björn, E., Bouchet, S. and Skyllberg, U. (2013). Refining Thermodynamic Constants for Mercury(II)-Sulfides in Equilibrium with Metacinnabar at Sub-Micromolar Aqueous Sulfide Concentrations. Environ. Sci. Technol. 47: 4197-4203.

Drott, A. (2009). Chemical speciation and transformation of mercury in contaminated sediments. PhD Diss. No. 2009:22 Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.

Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., and Skyllberg, U. (2008). Do potential methylation rates reflect accumulated methyl mercury in contaminated sediments? Environ. Sci. Technol. 42: 153-158.

Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., and Skyllberg, U. (2007). Importance of dissolved neutral Hg-sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments. Environ. Sci. Technol. 41(7): 2270-2276.

Eek E. and Pettersen, A. (2013). Søknad om utfylling til nye næringsarealer i Gunneklevfjorden. Rapportnr. 20120993-01-R, datert 4. april 2013, NGI, Oslo.

European Commission (2014). Scientific Committee on Health and Environmental Risks. Opinion on the environmental risks and indirect health effects of mercury from dental amalgam (update 2014). http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_165.pdf

EU (2013). Directive 2013/39/EC of the European Parliment and of the Council. Directive 2013/39/EC, EU, Official Journal of the European Union.

EU (2011). Guidance document No. 27. Technical guidance for deriving Environmental Quality Standards, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC).

EU (2006). COMMISSION REGULATION (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union.

FAO/WHO (1995). Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed. Food and Agricultural Organization & World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Faganeli, J., Hines, M. E., Covelli, S., Emili, A. and Giani, M. (2012). Mercury in lagoons: An overview of the importance of the link between geochemistry and biology. Estuarine, Coastal and Shelf Science 113: 126-132.

Fernandez-Gomez, C., Drott, A., Björn, E., Díez, S., Bayona, J. M, Tesfalidet, S., Lindfors, A. and Skyllberg, U. (2013). Towards universal wavelength-specific methyl mercury photodegradation rate constants in humic waters – exemplified by a boreal lake-wetland gradient. Environ. Sci. Technol. 47: 6279-26287.

Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., and Hammerschmidt, C. R. (2007). Marine biogeochmeical cycling of mercury. Chem.Rev. 107: 641-662.

Fjeld, E. and Rognerud, S. (1993). Use of path-analysis to investigate mercury accumulation in Brown trout (Salmo-trutta) in Norway and the influence of environmental-factors. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 50(6): 1158-1167.

Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G. and Nelson, D. C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. Applied and environmental microbiology 72(1): 457-464.

Florida Dept. of Environmental Protection (1994). Health Advisories for Mercury in Florida, Freshwater Fish. Tallahasee, FL

Folkehelseinstitutttet (2013). http://www.fhi.no/eway/default.aspx?pid=239&trg=Content_6499&Main_6157=6263:0:25,6269&Content_6499=6178:103401::0:6271:10:::0:0

Frost, T. K., Nilssen, I., Neff, J., Altin, D. and Lunde, K. E. (2006). Toxicity of drilling discharges. Environmental Risk Management System (ERMS): Report no. 4.

Gerlach, C. L, Dobb, D., Miller, E., Cardenas, D., Singh, A. K., Page, D., Combs, D., Heithmar, E. M. and Brown, K. W. (1995). Characterization of mercury contamination at the East Fork Poplar Creek site, Oak Ridge, Tennessee: a case study. Report no. EPA/600/R-95/110, U.S. EPA.

Gilmour, C. C., Riedel, G. S, Kwon, S., Landis, R., Brown, S S., Menzie, C. A. and Ghosh, U. (2013b). Activated Carbon Mitigates Mercury and Methylmercury Bioavailability in Contaminated Sediments. Environ. Sci. Technol. 47(22): 13001–13010

Gilmour, C. C., Podar, M., Bullock, A. L., Graham, A. M., Brown, S. D., Somenhally, A. C., Johs, A., Hurt, R. A., Jr., Bailey, K. L. and Elias, D. A. (2013a). Mercury Methylation by Novel Microorganisms from New Environments. Environ. Sci. Technol. 47: 11810-11820.

Gilmour, C. C., Elias, D. A., Kucken, A. M., Brown, S. D., Palumbo, A. V., Schadt, C. W. and Wall, J. D. (2011). Sulfate-Reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 as a model for understanding bacterial mercury methylation. Appl Environ Microbiol. 2011 Jun; 77(12): 3938-3951.

Gilmour, C. C., Riedel, G. S., Ederington, M. C., Bell, J. T., Benoit, J. M., Gill, G. A. and Stordal, M. C. (1998). Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. Biogeochemistry 40:327-345.

Gilmour, C. C. and Riedel, G. S. (1995). Measurement of Hg methylation in sediments using high-specific activity Hg-203 and ambient incubation. Water Air and Soil Pollution 80: 747-756.

Gilmour, C. C., Henry, E. A. and Mitchell, R. (1992). Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. Environmental Science and Technology 26: 2281-2287.

Gilmour, C. C. and Henry, E. A. (1991). Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. Environmental Pollution 71: 131-169.

Golding, G. R., Sparling, R., Kelly, C. A. (2008). Effect of pH on intracellular accumulation of trace concentrations of Hg(II) in Escherichia coli under anaerobic conditions, as measured using a mer-lux bioreporter. Appl Environ Microbiol. 2008 Feb; 74(3): 667-675.

Golding, G. R., Kelly, C. A., Sparling, R., Loewen, P. C., Rudd J. W. M. and Barkay, T. (2002). Evidence for facilitated uptake of Hg(II) by *Vibrio anguillarum* and *Escherichia coli* under anaerobic and aerobic conditions. Limnology and Oceanography 47 (4): 967–975.

Graham, A. M., G. R. Aiken and C. C. Gilmour (2012). Dissolved Organic Matter Enhances Microbial Mercury Methylation Under Sulfidic Conditions. Environmental science & technology 46(5): 2715-2723.

Haitzer, M., Aiken, G. R. and Ryan, J. N. (2003). Binding of mercury(II) to aquatic humic substances: Influence of pH and source of humic substances. Environmental Science & Technology 37(11): 2436-2441.

Haitzer, M., Aiken, G. R. and Ryan, J. N. (2002). Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio. Environmental Science & Technology 36(16): 3564-3570.

Hall, B. D., St Louis, V. L., Rolfhus, K. R., Bodaly, R. A., Beaty, K. G., Paterson, M. J. and Cherewyk, K. A. (2005). Impacts of reservoir creation on the biogeochemical cycling of methyl mercury and total mercury in Boreal Upland Forests. Ecosystems 8(3): 248-266.

Hamelin, S., Amyot, M., Barkay, T., Wang, Y. and Planas, D. (2011). Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton. Environmental Science & Technology 45: 7693-7700.

Hammerschmidt, C. R. Fitzgerald, W. F., Balcom, P. H. and Visscher, P. T. (2008). Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jerseyharbor. Mar. Chem. 109: 165-182.

Hammerschmidt, C. R. and Fitzgerald, W. F. (2006). Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. Geochim. Cosmochim. Acta 70: 918-930.

Hammerschmidt, C. R. Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., Balcom, P. H., and Visscher, P. T. (2004). Biogeochemistry of Methylmercury in sediments of Long Island Sound. Mar. Chem. 90: 31-52.

Hammerschmidt, C. R. and Fitzgerald, W. F. (2004). Geochemical Controls on the Production and Distribution of Methylmercury in Near-Shore Marine Sediments. Environmental Science and Technology 38(5): 1487-1495.

Harris, R. C. et al (2007). Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. P. Natl. Acad. Sci. USA 104: 16586-16591.

Heyes, A., Mason, R. P., Kim, E-H. and Sunderland, E. (2006). Mercury methylation in estuaries: insights from using measuring rates of using stable isotopes. Mar. Chem. 102: 134-147.

Hines, M. E., J. Faganeli, I. Adatto, and M. Horvat (2006), Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija Mercury Mine, Slovenia, Applied Geochemistry, 21, 1924-1939.

Hintelmann, H. (2003). Determination of Mercury Species Using ICP/MS Techniques. Trent University, Department of Chemistry, Peterborough, ON.

Hollweg, T. A., Gilmour, C. C. and Mason, R. P. (2010). Mercury and methylmercury cycling in sediments of the mid-Atlantic continental shelf and slope. Limnol. Oceanogr. 55(6): 2703-2722.

Hollweg, T. A., Gilmour, C. C. and Mason, R. P. (2009). Methylmercury production in sediments of Chesapeake bay and the mid-Atlantic continental margin. Mar. Chem. 114: 86-101.

Hsu-Kim, H., Kucharzyk, K. H., Zhang, T. and Deshusses, M. A. (2013). Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: Critical Review. Environ. Sci. Technol. 47: 2441-2456.

IARC (International Agency for Research on Cancer) (1993). IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 58. Mercury and mercury compounds. http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol58/mono58-8A.pdf

Jagtap, R., Krikowa, F., Maher, W., Foster, S. and Ellwood, M. (2011). Measurement of methyl mercury (I) and mercury (II) in fish tissues and sediments by HPLC-ICPMS and HPLC-HGAAS. Talanta 85: 49-55.

Jay, J. A., Murray, K. J., Gilmour, C. C., Mason, R. P., Morel, F. M. M., Roberts, A. L. and Hemond, H. F. (2002). Mercury methylation by desulfovibrio desulfuricans ND 132 in the presence of polysulfides. Applied and Environmental Microbiology 68: 5741-5745.

Johnson, N. W., Reible, D. D. and Katz, L. E. (2010). Biogeochemical Changes and Mercury Methylation beneath an In-Situ Sediment Cap. Environmental science & technology 44(19): 7280-7286.

Johnson, N. W. (2009). Mercury methylation beneath an in-situ sediment cap, University of Texas.

Jonsson, S., Skyllberg, U., Nilsson, M. B., Lundberg, E., Andersson, A. and Björn, E. (2014). Differentiated availability of geochemical mercury pools control methylmercury levels in estuarine sediment and biota. Nature Comm. DOI: 10.1038/ncomms5624

Jonsson, S., Skyllberg, U., Nilsson, M. B., Westlund, P. O., Shchukarev, A., Lundberg, E. and Björn, E. (2012). Mercury methylation rates for geochemically relevant HgII species in sediments. Environ. Sci. Technol. 46: 11653-11659.

Kannan, K. and Falandysz, J. (1998). Speciation and concentrations of mercury in certain coastal marine sediments. Water, Air, & Soil Pollution 103(1): 129-136.

Kannan, K., Smith Jr, R., Lee, R., Windom, H., Heitmuller, P., Macauley, J. and Summers, J. (1998). Distribution of total mercury and methyl mercury in water, sediment, and fish from south Florida estuaries. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 34(2): 109-118.

Kerin, E. J., Gilmour, C. C., Roden, E., Suzuki, M. T., Coates, J. D. and Mason, R. P. (2006). Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. Applied and Environmental Microbiology 72(12): 7919-7921.

King, J. K., Kostka, J. E., Frisher, M. E., Saunders, F. M. and Jahnke, R. A. (2001). A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria, Environ. Sci. Technol. 35: 2491–2496

Kronberg, R. M., Tjerngren, I., Drott, A., Björn, E. and Skyllberg, U. (2012). Net degradation of methyl mercury in alder swamps. Environ. Sci. Technol. 46: 13144-13151.

Lalonde, J. D., Amyot, M., Orvoine, J., Morel, F. M. M., Auclair, J. C. and Ariya, P. A. (2004). Photoinduced oxidation of Hg-0 (aq) in the waters from the St. Lawrence estuary. Environ. Sci. Technol. 38(2): 508-514.

Lambertsson, L. and Nilsson, M. (2006). Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. Environmental Science & Technology 40: 1822-1829.

Langston, W. J. (1986). Metals in sediments and benthic organisms in the Mersey estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science 23: 239-261.

Langston, W. J. (1982). The distribution of mercury in British estuarine sediments and its availability to deposit-feeding bivalves. Journal - Marine Biological Association 62: 667-684.

Lepper, P. (2002). Towards the derivation of quality standards for priority substances in the context of the water framework directive. Identification of quality standards for priority substances in the field of water policy. Contract No. B4-3040/2000/30637/MAR/E1, Frauenhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology.

Liebert, C. A., Hall, R. M. and Summers, A. O. (1999). Transposon Tn21, flagship of the floating genome. Microbiology and molecular biology reviews 63: 507-522.

Long, E. R., Field, L. J. and MacDonald, D. D. (1998). Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. Environ. Toxicol. Chem. 17: 714-727.

Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L. and Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environ. Manag. 19: 81-97.

Maggi, C., Berducci, M. T., Bianchi, J., Giani, M. and Campanella, L. (2009). Methylmercury determination in marine sediment and organisms by Direct Mercury Analyser. Analytica Chimica Acta 641: 32-36.

Martin-Doimeadios, R. C., Tessier, E., Amouroux, D., Guyoneaud, R., Duran R., Caumette, P. and Donard, O. F. X. (2004). Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine slurries using species-specific enriched stable isotopes. Marine Chemistry 90, 107.

Marvin-DiPasquale, M., Agee, J., McGowan, C., Oremland, R. S., Thomas, M., Krabbenhoft, D. and Gilmour, C. C. (2000). Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems. Environmental Science & Technology 34(23): 4908-4916.

Marvin-DiPasquale, M. C. and Agee, J. L. (2003). Microbial mercury cycling in sediments of the San Francisco Bay-Delta. Estuaries 26: 1517-1528.

Marvin-DiPasquale, M. C., Agee, J. L., Bouse, R. M. and Jaffe, B. E. (2003). Microbial cycling of mercury in contaminated pelagic and wetland sediments of San Pablo bay, California. Env. Geol. 43: 260-267.

Mason, R. P., Reinfelder, J. R. and Morel, F. M. M. (1996). Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. Environmental Science & Technology 30(6): 1835-1845.

Merritt, K.A. and Amirbahman (2009): Mercury methylation dynamics in estuarine and coastal marine environments – A critical review, Earth-Science Reviews, Vol. 96, 1-2, page 54-66.

Merritt, K. A. and Amirbahman, A. (2008). Methylmercury cycling in estuarine sediment pore waters (Penobscot River estuary, Maine, USA). Limnology and Oceanography 53(3): 1064-1075.

Mitchell, C. P. J. and Gilmour, C. C. (2008). Methylmercury in a Chesapeake bay salt marsh. JG. Geophys. Res. 113: G00C04.

Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L. and Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. Annual Review of Ecology and Systematics 29: 543-566.

Næs, K. (1989). Miljøgifter i Gunnekleivfjorden. Delrapport 1: Konsentrasjon og mengde av miljøgifter i sedimentene. Rapport løpenr 2192, Rapportnr 8806801, NIVA, Oslo.

Oremland, R. S., Culbertson, C. W. and Winfrey, M. R. (1991). Methylmercury Decomposition in Sediments and Bacterial Cultures: Involvement of Methanogens and Sulfate Reducers in Oxidative Demethylation. Applied and Environmental Microbiology 57(1): 130-137.

Olsvik, P. A., Brattås, M., Lie, K. K. and Goksøyr, A. (2011). Transcriptional responses in juvenile Atlantic cod (Gadus morhua) after exposure to mercury-contaminated sediments obtained near the wreck of the German WW2 submarine U-864, and from Bergen Harbor, Western Norway. Chemosphere 83: 552-563.

OSPAR Commision (2013). Levels and trends in marine contaminants and their biological effects - CEMP Assessment report 2012. OSPAR.'

OSPAR Commision (2009a). Agreement on CEMP Assessment Criteria for the QSR2010. OSPAR.

OSPAR Commision (2009b). Background Document on CEMP Assessment Criteria for QSR 2010, Monitoring and Assessment Series. OSPAR.

OSPAR Commision (2005). Agreement on Background Concentrations for Contaminants in Seawater, Biota and Sediment. OSPAR.

Paquette, K. E. H. and Helz, G. R. (1997) Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: the importance of zero-valent sulfur. Environ. Sci. Technol. 31(7): p. 2148-2153.

Parks, J. M. et al. (2013). The genetic basis for bacterial mercury methylation. Science. 339(15): 1332-1335.

Patmont, C. and Palermo, M. R. (2007). Case Studies of Environmental Dredging Residuals and Management Implications. Paper D-066, in: E.A. Foote and G.S. Durell (Conference Chairs), Remediation of Contaminated Sediments—2007. Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Contaminated Sediments. Savannah, Georgia.

Poissant, L., Zhang, H. H., Canário, J. and Constant, P. (2008). Critical review of mercury fates and contamination in the arctic tundra ecosystem. Science of the Total Environment 400: 173-211.

Schaefer, J. K., Szczuka, A. and Morel, F. M. M. (2014a). Effect of divalent metals on Hg(II) uptake and methylation by bacteria. Environ. Sci. Technol. 48: 3007-3013.

Schaefer, J. K. Kronberg, R. M., Morel, F. M. M. and Skyllberg, U. (2014b). Detection of a key Hg methylation gene, hgcA, in wetland soils. Environ. Microbiol. Rep. DOI: 10.1111/1758-2229.12136

Schaefer, J. K., Rocks, S. S., Zheng, W., Liang, L., Gu, B. and Morel, F. M. (2011). Active transport, substrate specificity, and methylation of Hg(II) in anaerobic bacteria. Proceedings of the National Academy of Sciences 108(21): 8714-8719.

Schaefer, J. K. and Morel, F. M. M. (2009). High methylation rates of mercury bound to cysteine by Geobacter sulfurreducens. Nat. Geosci. 2: 123-126.

Schaefer, J. K., Yagi, J., Reinfelder, J. R., Cardona, T., Ellickson, K. M., Tel-or, S. and Barkay, T. (2004). Role of Bacterial Organomercury Lyase (MerB) in Controlling Methylmercury Accumulation in Mercury-Contaminated Natural Waters. Environmental Science & Technology 38:4304-4311.

Schartup, A. T., Balcom, P. H. and Mason, R. P. (2014). Sediment-Porewater partitioning, total sulfur, and methylmercury production in estuaries. Environ. Sci. Technol. 48: 954-960.

Schartup, A. T.; Mason, R. P.; Balcom, P. H.; Hollweg, T. A.; Chen, C. Y. (2013). Methylmercury production in estuarine sediments: role of organic matter. Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 695–700.

Scheuhammer, A.M., Meyer, M.W., Sandheinrich, M.B. and Murray, M.W. (2007). Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. Ambio 36: 12-18.

Sellers, P., Kelly, C. A., Rudd, J. W. M. and MacHutchon, A. R. (1996). Photodegradation of methylmercury in lakes. Nature, 380(6576): 694-697.

Skei, J. M. (1978). Serious mercury contamination of sediments in a Norwegian semi-enclosed bay. Marine Pollution Bulletin 9: 191-193.

Skyllberg, U. (2012). Chemical speciation of mercury in soil and sediment. In: Liu, G., Cai, Y. and O´Driscoll, N. (Eds.) Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury. pp. 219-250. John Wiley & Sons, Inc.

Skyllberg, U. (2008). Competition among thiols, inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions – illumination of controversies and implications for MeHg net production. J. Geophys. Res. 113: G00C03, doi:10.1029/2008JG000745.

Skyllberg, U., Bloom, P. R., Qian, J., Lin, C. M. and Bleam, W.F. (2006). Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. Environmental Science & Technology 40: 4174-4180.

Statens forurensningstilsyn (2008). Mudringsmetoder for forurenset sjøbunn. Rapport utarbeidet av Det Norske Veritas. DNV rapport nr. 2008-0476.

St. Louis, V. L., Rudd, J. W. M., Kelly, C. A., Bodaly, R. A., Paterson, M. J., Beaty, K. G., Hesslein, R. H., Heyes, A. and Majewski, A. R. (2004). The rise and fall of mercury methylation in an experimental reservoir. Environmental Science & Technology, 38(5): 1348-1358.

Sveriges geologiska undersökning (2014). Fiberbankprosjektet. Kartläggning av fiberhaltiga sediment längs Västernorrlands kust. SGU-rapport 2014:16. Oppdragsgiver: Länsstyrelsen Västernorrland.

Sunderland, E. M., Gobas, F. A. P. C., Branfireun, B. A. and Heyes, A. (2006). Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. Mar. Chem. 102: 111-123.

Tjerngren, I., Karlsson, T., Björn, E. and Skyllberg, U. (2012). Potential Hg methylation and MeHg demethylation rates related to nutrient status of different boreal wetlands. Biogeochem. 108: 335-350.

Ulla, S.N. and Misund, A. (2014). Tiltaksrettede undersøkelser i Fedafjorden 2013. Rene Listerfjorder, Dokumentnr 001, COWI, COWI, p. 78.

Ullrich, S. M., Tanton, T. W. and Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the Aquatic Environment: a Review of Factors Affecting Methylation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 31(3): 241-293.

Uria, J. E. S. and Sanz-Medel, A. (1998). Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples. Talanta 47(3): 509-524.

Uriansrud, F., Skei, J. and Schøyen, M. (2005). Miljøkonsekvensvurdering av kvikksølv ved sunket ubåt U-864, Fedje i Hordaland. Fase 1. Kvikksølvkartlegging. Rapport løpenr 5022, NIVA, Oslo.

Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM) (2005). Uttalelse fra Faggruppen for forurensninger, naturlige toksiner og medisinrester i matkjeden. Vurdering av nye resultater i Sørfjorden.

Walday, M. (2002). Effekter av uhellsutslipp av metallholdig vann til Sørfjorden, Hardanger i 1999-2000. Analyser av sedimenter og filet av torsk. Rapport løpenr 4520-2002, NIVA, Oslo.

Warner, K. A., Roden, E. E. and Bonzongo, J. C. (2003). Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. Environmental science & technology 37(10): 2159-2165.

Washington State Legislature (2013). Sediment Management Standards. Chapter 173-204 WAC Benthic Criteria.

Wenning, R. and Ingersoll, C. (2002). Summary of the SETAC Pellston Workshop on Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments. SETAC, Pensacola, FL, USA, 17-22 august 2002, Fairmont, Montana, USA.

Windham-Myers, L., Marvin-Dipasquale, M., Krabbenhoft, D. P., Agee, J. L., Cox, M. H., Heredia-Middleton, P., Coates, C. and Kakouros, E. (2009). Experimental removal of wetland emergent vegetation leads to decreased methylmercury production in surface sediment. J. Geophys. Res. 114, G00C05.

Yamamoto, M. (1996). Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. Chemosphere 32: 1217-1224.

Zhang, T., Kim, B., Levard, C., Reinsch, B. C., Lowry, G. V., Deshusses, M. A. and Hsu-Kim, H. (2012). Methylation of Mercury by Bacteria Exposed to Dissolved, Nanoparticulate, and Microparticulate Mercuric Sulfides. Environ. Sci. Technol. 46: 6950-6958.

Zhang, T. and Hsu-Kim, H. (2010). Photolytic degradation of methylmercury enhanced by binding to natural organic ligands. Nat. Geosci. 3(7): 473-476.

Zheng, W. and Hintelmann, H. (2010). Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light. The Journal of Physical Chemistry A 114: 4238-4245.

Zhong, H. and Wang, W-X. (2008). Methylmercury extraction from artificial sediments by the gut juice of the sipunculan, *Sipunculus nudus*. Environmental Toxicology and Chemistry 27: 138-145.

Referanser til sammenstilling av grenseverdier (tabell 2)

ANZECC/ARMCANZ (2000a). Australian and New Zealand Guidelines for fresh and marine water quality. Volume 1., The Guidelines (Chapters 1–7), Paper No. 4, ANZECC & ARMCANZ, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council.

ANZECC/ARMCANZ (2000b). Australian and New Zealand Guidelines for fresh and marine water quality. Volume 2., Aquatic Ecosystems — Rationale and Background Information (Chapter 8), Paper no. 4, ANZECC & ARMCANZ, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council.

APEC (2003). Water Quality Criteria / Standards Adopted in the Asia Pacific Region, Phase 1 Report. APEC#207-MR-01.2, Marine Resources Conservation Working Group, p. 78.

Arle, J., Blondzik, K., Claussen, U., Duffek, A., Heidemeier, J., Hilliges, F., Hoffmann, A., Koch, D., Leujak, W., Mohaupt, V., Naumann, S., Richter, S., Ringeltaube, P., Schilling, P., Schroeter-Kermani, C., Ullrich, A., Wellmitz, J. and Wolter, R. (2010). Water Resource Management in Germany. Part 2 - Water Quality., Federal Environment Agency.

Bkmw (2009). Decree on quality requirements and monitoring in water 2009, The Minister of Agriculture, Nature and Food quality, The Netherlands, http://wetten.overheid.nl/BWBR0027061/geldigheidsdatum_09-10-2014

CCME (2014). Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Canadian council of Ministers of the Environment,accessed on 06-nov-2014, Web: http://st-ts.ccme.ca/en/index.html?chems=131&chapters=3

Crommentuijn, T., Sijm, D., de Bruijn, J., van den Hoop, M., van Leeuwen, K. and van de Plassche, E. (2000). Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. Journal of Environmental Management 60: 121-143.

Environment Protection Department (2012). Marine Water Quality in Hong Kong in 2012. The Government of the Hong Kong Special Administrative Region.

Finnish Ministry of the Environment (2006). Government decree on substances dangerous and harmful to the aquatic environment, 1022/2006, finlex.fi, finlex.fi.

GESAMP (2014). Litterature review of Water Quality Parameters and assessments. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Pollution,accessed on 06-nov-2014, Web: http://www.gesamp.org/work-programme/eqs

Havs och Vattenmyndigheten (2012). Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om vad som kännetecknar god miljöstatus samt miljökvalitetsnormer med indikatorer för Nordsjön och Östersjön, 20 § havsmiljöförordningen (2010:1341). HVMFS 2012:18, Ändringar HVMFS 2012:29, 2014:14, Havs och Vattenmyndigheten, Sverige.

Hin, J., Osté, L. and Schmidt, C. (2010). Guidance Document for Sediment Assessment. Deltares and Rijkswaterstaat Centre for Water Management, Ministry of Infrastructure and the Environment - DG Water.

ICES (2003). Report of the Working Group on marine sediments in relation to pollution. ICES CM 2003/E:04, International Council for the Exploration of the Sea.

Klif (2011). Risikovurdering av forurenset sediment. TA2802/2011, Klif, p. 111.

Klif (2007). Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann. Revidering av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter., TA2229/2007, Klif, p. 12.

Klima- og miljødepartementet (2007). Vannforskriften. Ikrafttredelse 01.01.2007. Siste endret ved FOR-2013-12-19-1757 fra 01.01.2014.

Kwok, K. W. H., Bjorgesæter, A., Leung, K. M. Y., Lui, G. C. S., Gray, J. S., Shin, P. K. S. and Lam, P. K. S. (2008). Deriving site-specific sediment quality guidelines for Hong Kong marine environments using field-based species sensitivity distributions. Environmental Toxicology and Chemistry 27: 226-234.

Maag, J., Kjølholt, J., Mikkelsen, S., Jeppesen, C., Clausen, A. and Ostenfeldt, M. (2014). Survey of mercury and mercury compounds. ISBN 978-87-93026-98-8, Environmental project No. 1544, 2014, The Danish Environmental Protection Agency.

Miljøministeriet (2010). Bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet. BEK nr 1022, Bilag 3, https://http://www.retsinformation.dk/forms/R0710.aspx?id=132956&exp=1, Danmark.

SEPA (2014). SEPA water quality classification. Scottish Environment Protection Agency,accessed on okt- 2014, Web: http://www.sepa.org.uk/science_and_research/data_and_reports/water/water_quality_classification.aspx

SEPA (1997). Marine Water Quality Standards. GB 3097-1997, SEPA, Chinese State Oceanic Administration.

Referanser til sammenstilling av data fra forskjellige land på kvikksølv og metylkvikksølv i sediment og biota (tabell 3 og vedlegg 1)

Baeyens, W., Meuleman, C., Muhaya, B. and Leermakers, M. (1997). Behaviour and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). Hydrobiologia 366: 63-79.

Bakke, T. (2008). Sedimentundersøkelser i sjøen utenfor Jotun, Gimle . Supplerende undersøkelser høsten 2007. Rapport løpenr 5611-2008, NIVA, Oslo.

Bełdowski, J., Miotk, M., Bełdowska, M. and Pempkowiak, J. (2014). Total, methyl and organic mercury in sediments of the Southern Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 87: 388-395.

Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P., Riedel, G. S. and Riedel, G. F. (1998). Behavior of mercury in the Patuxent river estuary. Biogeochemistry 40: 249-265.

Berge, J., Schlabach, M. and Hareide, N. R. (2007). Kartlegging av bromerte flammehemmere, klor- og bromorganiske forbindelser, kvikksølv og metyllkvikksølv i fjorder nær Ålesund. Rapport løpenr 5436-2007, NIVA, Oslo.

Berge, J., Schlabach, M., Fagerhaug, A. and Rønneberg, J. E. (2006). Kartlegging av utvalgte miljøgifter i Åsefjorden og omkringliggende områder. Bromerte flammehemmere, klororganiske forbindelser, kvikksølv og tribromanisol. Rapport løpenr 5132-2006, NIVA, Oslo.

Canário, J., Poissant, L., Pilote, M., Blaise, C., Constant, P., Férard, J. F. and Gagné, F. (2014). Toxicity survey of Canadian Arctic marine sediments. Journal of Soils and Sediments 14(1): 196-203.

Claisse, D., Cossa, D., Bretaudeau-Sanjuan, J., Touchard, G. and Bombled, B. (2001). Methylmercury in molluscs along the French Coast. Marine Pollution Bulletin 42(4): 329-332.

Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M. and Brambati, A. (2001). Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic sea). Applied Geochemistry 16: 541-558.

Craig, P. J. and Moreton, P. A. (1986). Total mercury, methyl mercury and sulphide levels in British estuarine sediments. III. Water Research 20(9): 1111-1118.

Dominik, J., Tagliapietra, D., Bravo, A. G., Sigovini, M., Spangenberg, J. E., Amouroux D. and Zonta, R. (in press). Mercury in the food chain of the Lagoon of Venice, Italy. Marine Pollution Bulletin.

Eek E. and Pettersen, A. (2013). Søknad om utfylling til nye næringsarealer i Gunneklevfjorden. Rapportnr. 20120993-01-R, datert 4. april 2013, NGI, Oslo.

Faganeli, J., Hines, M. E., Covelli, S., Emili, A. and Giani, M. (2012). Mercury in lagoons: An overview of the importance of the link between geochemistry and biology. Estuarine, Coastal and Shelf Science 113: 126-132.

Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H. and Hammerschmidt, C. R. (2007). Marine biogeochemical cycling of mercury. Chemical Reviews 107: 641-662.

Frantzen, S., Furevik, D., Ulvestad, B. and Måge, A. (2014). Kvikksølvinnhold i fisk og annen sjømat ved vraket av U-864 vest av Fedje - Nye analyser i 2013. NIFES rapport 25.04.2014, NIFES, Bergen.

Gilmour, C. C., Riedel, G. S., Ederington, M. C., Bell, J. T., Benoit, J. M., Gill, G. A. and Stordal, M. C. (1998). Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. Biogeochemistry 40: 327-345.

Hammerschmidt, C. R. and Fitzgerald, W. F. (2006). Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. Geochimica et Cosmochimica Acta 70: 918-930.

Hammerschmidt, C. R. and Fitzgerald, W. F. (2004). Geochemical Controls on the Production and Distribution of Methylmercury in Near-Shore Marine Sediments. Environmental Science and Technology 38: 1487-1495.

Hare, A., Stern, G. A., Macdonald, R. W., Kuzyk, Z. Z. and Wang, F. (2008). Contemporary and preindustrial mass budgets of mercury in the Hudson Bay Marine System: The role of sediment recycling. Science of the Total Environment 406(1-2): 190-204.

Hollweg, T. A., Gilmour, C. C. and Mason, R. P. (2010). Mercury and methylmercury cycling in sediments of the mid-Atlantic continental shelf and slope. Limnology and Oceanography 55: 2703-2722.

Julshamn, K., Duinker, A., Nilsen, B. M., Frantzen, S., Maage, A., Valdersnes, S. and Nedreaas, K. (2013). A baseline study of levels of mercury, arsenic, cadmium and lead in Northeast Arctic cod (Gadus morhua) from different parts of the Barents Sea. Marine Pollution Bulletin 67(1-2): 187-195.

Julshamn, K. and Klungsøyr, J. (2004). Kvikksølvinnhold i filet av torsk, sei, lange og uer fanget utenfor Fedje i Nordhordland Bergen. Notat NIFES/HI, Bergen.

Kannan, K. and Falandysz, J. (1998). Speciation and Concentrations of Mercury in Certain Coastal Marine Sediments. Water, Air, and Soil Pollution 103(1): 129-136.

Knutzen, J. and Hylland, K. (1998). Miljøovervåking i Sandefjordsfjorden og Indre Mefjorden 1997-1998. Delrapport 3. Miljøgifter og effekter i fisk og skalldyr. Statlig program for forurensningsovervåking. Rapport løpenr 745/98, NIVA, Oslo.

Langston, W. J. (1986). Metals in sediments and benthic organisms in the Mersey estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science 23: 239-261.

Langston, W. J. (1982). The distribution of mercury in British estuarine sediments and its availability to deposit-feeding bivalves. Journal - Marine Biological Association 62: 667-684.

Maggi, C., Berducci, M. T., Bianchi, J., Giani, M. and Campanella, L. (2009). Methylmercury determination in marine sediment and organisms by Direct Mercury Analyser. Analytica Chimica Acta 641: 32-36.

Merritt, K. A. and Amirbahman, A. (2008). Methylmercury cycling in estuarine sediment pore waters (Penobscot River estuary, Maine, USA). Limnology and Oceanography 53(3): 1064-1075.

Mikac, N., Picer, M., Stegnar, P. and Tušek-Žnidarić, M. (1985). Mercury distribution in a polluted marine area, ratio of total mercury, methyl mercury and selenium in sediments, mussels and fish. Water Research 19: 1387-1392.

Moretto, L. M., Bloom, N. S., Scopece, P. and Ugo, P. (2003). Application of ultra clean sampling and analysis methods for the speciation of mercury in the Venice lagoon (Italy), Journal De Physique. IV : JP, II ed: 887-890.

Mzoughi, N., Stoichev, T., Dachraoui, M., El Abed, A., Amouroux, D. and Donard, O. F. X. (2002). Inorganic mercury and methylmercury in surface sediments and mussel tissues from a microtidal lagoon (Bizerte, Tunisia). Journal of Coastal Conservation 8: 141-145.

Næs, K., Knutzen, J., Håvardstun, J., Oug, E., Moy, F., Lie, M., Knutsen, J. A. and Wiborg, L. (2002). Miljøgiftundersøkelse i havner i Telemark, Vestfold, Akershus og Østfold 1999. PAH, PCB, tungmetaller og TBT i sedimenter og organismer. Statlig program for forurensningsovervåking. Rapport løpenr 4568-2002, NIVA, Oslo.

Næs, K., Knutzen, J., Håvardstun, J., Kroglund, T., Lie, M., Knutsen, J. A. and Wiborg, M. L. (2000). Miljøgiftundersøkelse i havner på Agder 1997-1998. PAH, PCB, tungmetaller og TBT i sedimenter og organismer. Statlig program for forurensningsovervåking. Rapport løpenr 4232-2000, NIVA, Oslo.

Næs, K. (1989). Miljøgifter i Gunnekleivfjorden. Delrapport 1: Konsentrasjon og mengde av miljøgifter i sedimentene. Rapport løpenr 2192, Rapportnr 8806801, NIVA, Oslo.

Olsvik, P. A., Brattås, M., Lie, K. K. and Goksøyr, A. (2011). Transcriptional responses in juvenile Atlantic cod (*Gadus morhua*) after exposure to mercury-contaminated sediments obtained near the wreck of the German WW2 submarine U-864, and from Bergen Harbor, Western Norway. Chemosphere 83: 552-563.

Ramond, J-B., Petit, F., Quillet, L., Ouddane, B. and Berthe, T. (2011). Evidence of methylmercury production and modification of the microbial community structure in estuary sediments contaminated with wastewater treatment plant effluents. Marine Pollution Bulletin 62: 1073-1080.

Skei, J., Pedersen, A., Bakke, T. and Berge, J. (1989). Miljøgifter i Gunnekleivfjorden. Delrapport 4: Utklekking av kvikksølv og klororganiske forbindelser fra sedimentene, bioturbasjon og biotilgjengelighet. Rapport løpenr 2196, Rapportnr 8806804, NIVA, Oslo.

Skei, J. M. (1978). Serious mercury contamination of sediments in a Norwegian semi-enclosed bay. Marine Pollution Bulletin 9: 191-193.

Skei, J. M., Saunders, M. and Price, N. B. (1976). Mercury in plankton from a polluted Norwegian Fjord. Marine Pollution Bulletin 7(2): 34-36.

Spada, L., Annicchiarico, C., Cardellicchio, N., Giandomenico, S. and Di Leo, A. (2012). Mercury and methylmercury concentrations in Mediterranean seafood and surface sediments, intake evaluation and risk for consumers. International Journal of Hygiene and Environmental Health 215: 418-426.

Sunnanå, K., Fossheim, M. and Olseng, C. D. (2010). Forvaltningsplan Barentshavet - rapport fra overvåkingsgruppen 2010. Fisken og havet. Dok særnr. 1b-2010, Havforskningsinstituttet m.fl., Bergen.

Taylor, D. L., Linehan, J. C., Murray, D. W. and Prell, W. L. (2012). Indicators of sediment and biotic mercury contamination in a southern New England estuary. Marine Pollution Bulletin 64: 807-819.

Trombini, C., Fabbri, D., Lombardo, M., Vassura, I., Zavoli, E. and Horvat, M. (2003). Mercury and methylmercury contamination in surficial sediments and clams of a coastal lagoon (Pialassa Baiona, Ravenna, Italy). Continental Shelf Research 23: 1821-1831.

Ulla, S. N., Eek, E., Arp, H. P. H., Hintzke, M. and Konieczny, R. (2013). Kartlegging av forurenset sjøbunn i Stavanger. Risikovurdering trinn 1 og 2. RAP001, COWI & NGI, Stavanger Kommune.

Ulla, S. N. and Misund, A. (2014). Tiltaksrettede undersøkelser i Fedafjorden (2013). Rene Listerfjorder, Dokumentnr 001, COWI.

Uriansrud, F., Skei, J., Mortensen, T., Dahl, I. and Wehde, H. (2006). Miljøovervåking, strømundersøkelser, sedimentkartlegging og vurdering av sedimenttildekking - Fase 2 kartlegging ved U-864 høsten 2006. Rapport løpenr 5279/2006, NIVA, Oslo.

Uriansrud, F., Skei, J. and Schøyen, M. (2005). Miljøkonsekvensvurdering av kvikksølv ved sunket ubåt U-864, Fedje i Hordaland. Fase 1. Kvikksølvkartlegging. Rapport løpenr 5022, NIVA, Oslo.

Walday, M. (2002). Effekter av uhellsutslipp av metallholdig vann til Sørfjorden, Hardanger i 1999-2000. Analyser av sedimenter og filet av torsk. Rapport løpenr 4520-2002, NIVA, Oslo.

Øxnevad, S. and Beylich, B. (2013). Investigations of mercury during a survey near submarine U-864 outside Fedje in 2013 Oslo, Rapport løpenr 6499-2013, NIVA, Oslo.

VEDLEGG 1

KONSENTRASJONER AV TOTAL KVIKKSØLV OG METYLKVIKKSØLV I SEDIMENT OG BIOTA FRA HELE VERDEN

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Adriaterhavet, Gulf of Trieste	marint	forurenset	100 - 23300 (0-2 cm)	0,200 – 60,1 (0-2 cm)	0,3 - 1,0	na	na	na	ikke evaluert	Covelli et al (2001)
Adriaterhavet, Kasetal	marint	forurenset	500 - 6130 (våtvekt)	<2 - 20 (våtvekt)	0,1 - 1,37	50 - 13280 (v.v., blåskjell) 170 - 1540 (v.v., 9 arter fisk muskel)	14 - 112 (v.v., blåskjell) 180 - 1440 (v.v., 9 arter fisk, muskel)	0,1 - 27 (blåskjell) 68 - 106 (fisk, muskel)	ikke evaluert	Mikac et al (1985)
Adriaterhavet, Nord	marint	bakgrunn	40 - 170	na	na	na	na	na	ikke evaluert	Covelli et al (2001)
Antarktis, Terra Nova Bay	marint	bakgrunn	<0,5 - 23	<0,5	na	41 - 75 (t.v., musling) 93 - 907 (t.v., fisk, muskel)	20 - 36 (t.v., musling) 62 - 670 (t.v., fisk, muskel)	34 - 73 (musling) 45 - 82 (fisk, muskel)	ikke evaluert	Maggi et al (2009)
Arktis, Canada	marint	bakgrunn	15 - 87	na		na	na	na	ingen akutte toksiske effekter (*in vitro* microtox)	Canário et al (2014)
Barentshavet	marint	bakgrunn	na	na	na	19 - 75 (v.v., torsk, muskel)	17 - 78 (v.v., torsk, muskel)	80 - 104 (torsk, muskel)	ikke evaluert	Julshamn et al (2013)
Canada: Hudson Bay	marint	forurenset av diffuse kilder	8 – 54 (0-50 cm) 30 ± 12 (overflate)	na	na	50 (fytoplankton) 4 (zooplankton) 100 (fisk) 1000 (hvithval, narhval) 100 (isbjørn, hvalross) 500 (ringsel)	na	na	ikke evaluert	Hare et al (2008)
Frankrike: hele kysten	marint	variert	na	na	na	65 - 329 (t.v., mollusker)	20 - 113 (t.v., mollusker)	0,21 - 0,74 (mollusker)	ikke evaluert	Claisse et al (2001)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Frankrike: Thau lagoon	marin lagune	forurenset	300 - 460 3,0 - 17,1 ng/L porevann	0,76 - 2,75 0,01 - 0,43 ng/L porevann	0,02 - 0,8	49 - 130 (t.v., blåskjell)	26 - 72 (t.v., blåskjell)	45,4 - 60,3 (blåskjell)	ikke evaluert	Faganeli et al (2012)
Ioniske hav: Gulf of Taranto	marint	forventet forurenset	36 ± 3 (0-3 cm)	1 ± 0,1 (0-3 cm)	2,8	21 ± 2 (t.v., blåskjell) 324 ± 40 (t.v., leppefisk) 224 ± 21 (t.v., snegler) n.d. (t.v., musling)	n.d. (t.v., blåskjell) 190 ± 25 (t.v., leppefisk) 37 ± 4 (t.v., snegler) n.d. (t.v., musling)	n.d. (blåskjell) 58,7 (leppefisk) 16,7 (snegler) n.d. (musling)	tHg i spiselige arter under EUs grenseverdi for mat (500 ng/g våtvekt).	Spada et al (2012)
Ioniske hav: Gulf of Taranto,	marint	forurenset	1300 - 7730 (0-3 cm)	2 – 40 (0-3 cm)	0,1 - 3,1	300 - 1403 (t.v., blåskjell) 887 - 1740 (t.v., leppefisk) 474 - 1867 (t.v., snegler) 370 - 1676 (t.v., musling)	75 - 377 (t.v., blåskjell) 456 - 1040 (t.v., leppefisk) 199 - 1321 (t.v., snegler) 118 - 559 (t.v., musling)	25 – 35 (blåskjell) 51,4 - 62,5 (leppefisk) 32,3 - 92,3 (snegler) 22,8 - 44,7 (musling)	tHg i spiselige arter under EUs grenseverdi for mat (500 ng/g våtvekt), men estimert ukentlig inntak over EFSA PTWI (1,6 ug/kg kroppsvekt).	Spada et al (2012)
Italia: Lago dei Teneri	marin lagune	forurenset	887 ± 50 (0-3 cm)	1,11 ± 20 (0-3 cm)	0,12 ± 0,02	25,9 ± 3,1 (v.v., mikroalge) 259 ± 12 (v.v., rovfisk)	0,92 ± 0,50(v.v., mikroalge) 247 ± 13 (v.v., rovfisk)	3,27 ± 1,79 (mikroalge) 95,3 ± 1,4 (v.v., rovfisk)	ikke evaluert	Moretto et al (2003)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Italia: Marano Grado Lagoo, Marano sector	marin lagune	mindre forurenset	1220 - 4490 9,6 - 675,1 ng/L porevann	1,14 - 1,7 1,2 - 6,5 ng/L porevann	0,04 - 0,09	528 - 2317 (t.v., blåskjell) 538 - 2016 (t.v., musling)	202 - 711 (t.v., musling)	49,0 ± 16,7 (musling)	ikke evaluert	Faganeli et al (2012)
Italia: Marano Grado Lagoon, Grado sector	marin lagune	forurenset	9500 - 14400 5,76 - 231 ng/L porevann	3,11 - 21,9 1,61 - 7,9 ng/L porevann	0,001 - 0,2	1211 - 2120 (t.v., blåskjell) 268 - 5836 (t.v., musling)	1178 - 1800 (t.v., musling)	34,7 ± 11,6 (musling)	ikke evaluert	Faganeli et al (2012)
Italia: Pialassa Baiona	brakkvannns-lagune	forurenset	200 - 250000 (alle steder) 580 - 1750 (musling-steder)	0,13 - 45 (alle steder)	na	252 - 552 (musling)	180 – 470 (musling)	72 - 95 (musling)	ikke evaluert	Trombini et al (2003)
Italia: Venice lagoon	marin lagune	forurenset	500 - 2510 0,38 - 29,7 ng/L porevann	0,31 - 1,7 0,04 - 3,24 ng/L porevann	0,1 - 0,3	468 - 855 (t.v., blåskjell) 1977 (t.v. blåskjell) 180 - 430 (t.v., musling)	775 (t.v., blåskjell)	4 (makroalger) 39,2 (musling) 94 - 98 (fisk, fiskespisende fugl)	BCF makrofytter MeHg: 100000 BCF makrofytter tHg: 1000	Faganeli et al (2012)
Italia: Venice Lagoon	marin lagune	forurenset	713 - 1444 (0-3 cm)	0,91 - 1,49 (0-3 cm, Venice)	na	na	na	na	ikke evaluert	Moretto et al (2003)
Italia: Venice Lagoon: Lido Port mouth	marin lagune	bakgrunn	118 (0-3 cm, n=1)	0,15 (0-3 cm, n=1)	0,13 (n=1)	17,5 (v.v., mikroalge) 207 ± 31 (v.v., rovfisk)	1,80 (v.v., mikroalge) 199 ± 31 (v.v., rovfisk)	10,4 (v.v., mikroalge) 96,0 ± 0,8 (v.v., rovfisk)	ikke evaluert	Moretto et al (2003)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Italia: Venice Lagoon: Palude Maggiore	marin lagune	forurenset	552 - 899 (0-10 cm)	0,9 - 1,3	0,1 - 0,2	30 - 61 (ålegress) 70 - 121 (makroalger) 301 - 330 (seston) 545 - 996 (muslinger) 519 - 2270 (reker) 152 - 662 (snegler) 497 (flerbørstemark) 243 (sjøanemone) 186 (sjøstjerne) 670 - 1184 (krabber) 74 - 771 (fisk, juvenil, muskel) 111 - 1686 (fisk, adult, muskel)	5 - 6 (t.v., ålegress) 16 - 20 (t.v., makroalger) 5 - 69 (t.v., seston) 280 - 375 (t.v., muslinger) 387 - 2014 (t.v., reker) 107 - 421 (t.v., snegler) 101 (t.v., flerbørstemark) 156 (t.v., sjøanemone) 87 (t.v., sjøstjerne) 319 - 564 (t.v., krabber) 61 - 633 (t.v., fisk, juvenil, muskel) 87 - 1678 (t.v., fisk, adult, muskel)	9 - 21 (ålegress) 13 - 21 (makroalger) 2 - 23 (seston) 38 - 65 (muslinger) 79 - 96 (reker) 38 - 52 (snegler) 21 (flerbørstemark) 64 (sjøanemone) 45 (sjøstjerne) 24 - 63 (krabber) 88 - 97 (fisk, juvenil, muskel) 88 - 98 (fisk, adult, muskel)	BCFs MeHg: 4 - 6 (ålegress) 15 - 19 (makroalger) 5 (seston) 259 - 346 (muslinger) 111 - 1322 (reker) 99 - 389 (snegler) 93 (flerbørstemark) 144 (sjøanemone) 80 (sjøstjerne) 294 - 442 (krabber) 56 - 584 (fisk, juvenil, muskel) 80 - 1548 (fisk, adult, muskel)	Dominik et al (in press)
Malaysia	marint	ukjent	20 - 127	0,037 - 0,053	0,02 - 0,27	na	na	na	ikke evaluert	Kannan og Falandysz, (1998)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Hele verden (32 steder)	marint	variert	20 - 5255	0,04 – 16,95	0,06 - 0,74	na	na	na	ikke evaluert	Fitzgerald et al (2007)
Mikrokosmos, tidsutvikling Hg-budsjett	Lab	forsøk	1760 - 2090 (control) 2750 - 2920 (spike)	0,862 - 2,55 (control) 1,32 - 3,874 (spike)	na	na	na	na	modifisert bakterielt samfunn i sedimentet	Ramond et al (2011)
Nederland: Scheldt estuariet	marint estuarie	forurenset	152 - 945 (0-5 cm)	1,4 - 4,9 (0-5 cm)	0,54 - 0,98	52 - 164 (flerbørstemark)	9,4 - 22,2 ng/g t.v. (N. diversicolor)	8,3 - 50,1	ikke evaluert	Baeyens et al (1997)
Norge: Ålesund	marint	variert/ bakgrunn	20 - 150	na	na	10 - 19 (v.v., blåskjell) 190 - 360 (v.v., torsk/brosme, muskel) 40 - 80 (v.v., hvitting/hyse, muskel) 80 - 90 (v.v., krabbe, innmat)	150 - 410 (v.v., torsk/brosme, muskel) 20 - 40 (v.v., hvitting/hyse, muskel)	51,8 - 114,4 (torsk/brosme, muskel) 53,3 - 68,3 (hvitting/hyse, muskel)	ikke evaluert	Berge et al (2006; 2007)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Norge: Fedafjorden	marint	forurenset	<200 – 2600 (0-1 cm) (høyeste >4000, men ikke MeHg samme stasjon)	0,56 – 8,2 (0-1 cm)	0,09 – 0,56	31 – 41 (v.v., strandsnegl) 30 – 100 (v.v., torsk, lever) 70 – 130 (v.v., torsk, muskel)	0,4 (v.v., strandsnegl) 0 – 100 (v.v., torsk, lever) 60 – 160 (v.v., torsk, muskel)	1 (strandsnegl) 100 (torsk, lever) 100 (torsk, muskel)	human risiko torsk evaluert mot TWI	Ulla og Misund (2014)
Norge: Gunnekleiv	marin lagune	forurenset	3700 - 234000 (0-5 cm) 110 - 530000 (total)	9,2 - 90 (0-5 cm)	na	na	na	na	Sediment (88 mg Hg/kg t.w.) påvirket sporedannelse hos sjøsalat (*Ulva lactuca*)	Næs (1989; Skei et al (1989)
Norge: Gunnekleiv	marin lagune	forurenset	90000 - 350000	na	na	na	na	na	ikke evaluert	Skei (1978)
Norge: sør- & østlandet	marint	variert	<100 - <3000 (0-2 cm)	na	na	<150 (v.v., torsk, muskel)	na	na	Både sediment og biota relativt lite forurenset av kvikksølv	Næs et al (2002)
Norge: Nordland, Troms, Finmark (Barentshavet)	marint	bakgrunn	5 - 40 (Troms, Finmark) 5 - 70 (Lofoten)	na	na	50 - 210 (v.v., pillede reker) 10 - 450 (v.v., torsk, muskel) nd - 10 (v.v., polartorsk, muskel)	na	na	ingen kjente påvirkninger på økosystemene	Sunnanå et al (2010)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Norge: Risør, Tvedestrand, Arendal, Grimstad, Lillesand, Kristiansand, Farsund, Flekkefjord	marint	variert/ bakgrunn	<100 - 2000 (0-2 cm)	na	na	<50 - 200 (v.v., torsk, muskel) <100 (v.v., krabbe, innmat) lave verdier (blåskjell)	na	na	Ingen sammenheng mellom konsentrasjoner i sediment og torskefilet. Generelt bedre tilstandsklasse i torskefilet (<0,1 mg kg^{-1}) enn sediment (0,15-3 mg kg^{-1})	Næs et al (2000)
Norge: Sandefjord	marint	forurenset	1390 - 69300 (0-4 cm)	1,4 - 6,52 (0-4 cm)	0,009 - 0,101	3470 (t.v., Nuculoma tenuis) 270 (t.v., Nepthys sp.) 590 (t.v., Goniada/Glycera sp.) 970 (t.v., Pectinaria koreni) 1950 (t.v., Sedentaria, diverse) 14 (t.v., blåskjell)	na	na	BSAF alle arter: 0,10 BSAF alle flerbørstemark: 0,07 BSAF Goniada/glycera sp.: 0,04 BSAF Pectinaria: 0,07 BSAF Nuculoma: 0,25	Bakke (2008)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Norge: Sandefjord	marint	forurenset	na	na	na	240 - 390 (t.v., blåskjell) 70 (t.v., skrubbe, muskel) 90 (t.v., krabbe, innmat)	na	na	ikke evaluert	Knutzen og Hylland (1998)
Norge: Stavanger	marint	forurenset	<200 – 10700	0,14 – 8,63	0 – 1,1	na	na	na	ikke evaluert	Ulla et al (2013)
Norge: Sørfjorden	marint	forurenset	13000 - 263000 (0-1 cm)	12 - 460 (0-1 cm)	0,05 - 0,39	3800 - 15400 (t.v., blåskjell) 40 - 1000 (v.v., torsk, muskel)	na	na	ikke evaluert	Walday (2002)
Norge: Sørfjorden	marint	forurenset	na	na	na	520 - 25200 (t.v., plankton)	na	na	ikke evaluert	Skei et al (1976)
Norge: U-864 Fedje	marint	variert/ forurenset	10 - >5000 (0-2 cm)	na	na	na	na	na	ikke evaluert	Uriansrud et al (2006)
Norge: U-864 Fedje	marint	variert/ forurenset	16 - 340	0,05 - 0,40	0,1 – 1	na	na	na	ikke evaluert	Uriansrud et al (2005)
Norge: U-864 Fedje	marint	variert/ forurenset	30 - 1620 (0-2 cm) 2 - 87600 (0-320 cm)	na	na	na	na	na	ikke evaluert	Øxnevad og Beylich (2013)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Norge: U-864 Fedje	marint	variert/ forurenset	na	na	na	100 - 420 (v.v., brosme/uer, muskel) 11 - 350 (v.v., torsk/sei/lange, muskel) 60 - 500 (v.v., krabbe, innmat)	na	na	ingen korrelasjon mellom sediment og akkumulert tHg. Nivåer i uer indikerte lokal kvikksølvkilde.	Frantzen et al (2014); Julshamn og Klungsøyr (2004)
Norge: U-864 Fedje eksponerings-studie i laboratorium, 5 uker	marint	variert/ forurenset	19500	5,6	0,023	576 uorganisk (torsk, juvenil, gjelle) 11 uorganisk (torsk, juvenil, lever) 10 uorganisk (torsk, juvenil, muskel) ingen variasjonsmål ?	213 (torsk, juvenil, gjelle) 23 (torsk, juvenil, lever) 434 (torsk, juvenil, muskel) ingen variasjonsmål?	na	akkumulering i gjelle og lever forårsaket oksidativt stress. Fisk ble vist påvirket av Hg eksponering i laboratorium.	Olsvik et al (2011)
Østersjøen, Søndre del	marint	over bakgrunn	6 - 225	0,061 - 0,940 0,1 - 1,44 (tot. org. Hg)	0,12 - 1,05 2% (tot. org. Hg)	na	na	na	ikke evaluert	Bełdowski et al (2014)
Polen, 4 steder	marint	ukjent	37 - 880	0,035 - 1,7	0,02 - 2,27	na	na	na	ikke evaluert	Kannan og Falandysz (1998)
Russland, Anadyr estuarie	marint estuarie	ukjent	77 - 2100	0,055 - 0,62	0,02 - 0,36	na	na	na	ikke evaluert	Kannan og Falandysz (1998)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
Tunisia: Lagoon of Bizerte	marint	variert/ forurenset	10 - 650	nd - 3,200	<nd - 5,8	1,4 - 270,2 (t.v., musling)	12.2 - 24.3 (t.v., musling)	12%	ikke evaluert	Mzoughi et al (2002)
UK: Mersey estuary	marint estuarie	forurenset	70 - 6200	na	0,1 - 0,16	na	na	na	ikke evaluert	Langston (1982)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
UK: Mersey estuary	marint estuarie	forurenset	60 - 1200	na	na	30 – 240 (t.v., Fucus vesiculosus) 20 – 2500 (t.v., Nereis diversicolor) 120 – 1300 (t.v., Macoma balthica) 20 – 1300 (t.v., Scrobicularia plana) 140 – 1690 (t.v., Littorina littorea) 50 – 420 (t.v., Cerastoderma edule) 90 – 2200 (t.v., Mytilus edulis)	na	na	ikke evaluert	Langston (1986)
UK: Mersey river/estuary	marint estuarie	forurenset	<50 - 4010 (0-5 cm)	<0,5 - 24,0 (0-5 cm)	na	na	na	na	ikke evaluert	Craig og Moreton (1986)
UK: Sørvest England (10 estuarier; 1981)	estuarie	variert	<50 - 4460	<0,5 - 4,0	na	na	na	na	ikke evaluert	Craig og Moreton (1986)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
USA: Long Island Sound	hav	forurenset	39 - 345 (0-4 cm) 5,6 - 22,1 ng/L (porevann)	0,2 - 3,2 (0-4 cm) 2,0 - 6,1 ng/L (porevann)	0,41 - 1,05	na	na	na	ikke evaluert	Hammerschmidt og Fitzgerald (2004)
USA: Mid-Atlantic Continental Shelf and Slope	Hav	bakgrunn	0,6 - 69 (0-4 cm) 1,0 - 8,5 ng/L (porevann)	0,01 - 1,03 (0-4 cm) 0,04 - 1,42 ng/L (porevann)	0,70 - 1,72	na	na	na	ikke evaluert	Hollweg et al (2010)
USA: New England, Massachusetts	estuarie	variert/ forurenset	35 - 2629	0,142 – 8,586	0,03 - 1,32	0,056 (zooplankton) 0,066 - 0,148 (muslinger) 0,09 - 0,177 (snegler) 0,139 (flerbørstemark) 0,093 - 0,230 (krepsdyr) 0,178 - 0,232 (fisk)	na	na	ikke evaluert	Taylor et al (2012)
USA: Northern Everglades	fersk, sump	forurenset	80 - 450 (overflate)	na	<2	>2000 (largemouth bass)	na	na	ikke evaluert	Gilmour et al (1998)
USA: Patuxent River estuary	fersk, elv	ukjent	20 - 160	0,1 - 0,9	0,1 - 0,5	na	na	na	ikke evaluert	Benoit et al (1998)
USA: Penobscot River estuary, Maine	elv - estuarie	forurenset	590 - 968 (0-4 cm) 5,6 - 22,1 ng/L (porevann)	3,6 - 5,6 (0-4 cm) 2,0 - 6,1 ng/L (porevann)	<0,6	na	na	na	ikke evaluert	Merritt og Amirbahman (2008)

			Sediment			Biota				
Sted	**Type**	**Forhold**	**TotHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**MeHg[a] (ng g^{-1} tørrvekt)**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**TotHg[a] (ng g^{-1})**	**MeHg[a] (ng g^{-1})**	**Forhold MeHg/tHg (%)**	**Risiko/ evaluering biota**	**Referanse**
USA: Southern New England Shelf	Hav	variert/ bakgrunn	0,36 - 19,3 (0-3 cm) 1,7 - 3,4 ng/L (porevann)	0,1 - 0,24 (0-3 cm) 0,75 - 0,95 ng/L (porevann)	0,5	na	na	na	ikke evaluert	Hammerschmidt og Fitzgerald (2006)

About DNV GL

Driven by our purpose of safeguarding life, property and the environment, DNV GL enables organizations to advance the safety and sustainability of their business. We provide classification and technical assurance along with software and independent expert advisory services to the maritime, oil and gas, and energy industries. We also provide certification services to customers across a wide range of industries. Operating in more than 100 countries, our 16,000 professionals are dedicated to helping our customers make the world safer, smarter and greener.