

Notat

---

Vurdering af muligheden for dannelse af metylkviksølv  
i banegravsdepotet (Litteraturstudium)

---

August 2011

Udarbejdet af:

Tine Kokholm, Civilingeniør (kemi)

Bureau Veritas HSE

Birkemosevej 7

DK-6000 Kolding



Udarbejdet for:

Region Syddanmark v/Jan Petersen & Mette Christophersen



# Vurdering af muligheden for dannelse af metylkviksølv i banegravsdepotet

- Vurderet på baggrund af litteraturstudie

## Nuværende situation

Umiddelbart nord for Grindsted By ligger det depot, som kaldes banegravsdepotet. Grindstedværket deponerede affald i depotet i perioden 1934-1962. Depotet er cirka 410 m langt og 20 m bredt. Depotfyldet er 1-2 meter i tykkelse og har et estimeret volumen på i alt ca. 10.000 m<sup>3</sup>. Depotet ligger på et intakt jordlag bestående af sand (hedeslette), hvoraf ca. 8.600 m<sup>3</sup> indeholder stoffer udvasket fra depotet. Der er en 3-4 meter tyk umættet zone mellem affald og grundvand. Depotet er dækket af et lag dækjord af varierende tykkelse (0-0,6 m), i alt ca. 4.200 m<sup>3</sup>/1/.

Depotet blev fyldt med rester fra produktionen af organiske kemikalier, blandt andet kviksølvulfid (HgS), metallisk kviksølv (Hg<sup>0</sup>), gips, kul, remanenser med indhold af organiske stoffer og sulfanilsyre mm./2/.

Der er foretaget forskellige målinger og et udvalg af stofanalyser af både luft, poreluft, dækjord, depotfyld og det intakte jordlag, blandt andet kviksølv og metylkviksølv i jord. (For mere information om analyserede stoffer henvises til /1/, Bilag 3.3).

I både dækjord og depotfyld er der fundet kviksølv (totalt kviksølv tot-Hg) og metylkviksølv (MHg). I depotfyldet er der målt 0,4-21,5 µg MHg/kg TS og 4,1-728 mg tot-Hg/kg TS (9 prøver). I dækjorden er der målt 0,05-10<sup>-3</sup>-8,69 µg MHg/kg TS og 0,04-513 mg tot-Hg/kg TS (16 prøver). /1/.

I grundvandet er der blandt andet målt pH, redoxpotentiale og opløst ilt (1 baggrundsmåling opstrøms + 9 målinger under depotet, alle foretaget i februar 2010). Baggrundsmålingen viser pH 4,56, redoxpotentiale 178 mV og opløst ilt 10,1 mg/l. Til sammenligning viser 3 ud af 9 målinger steder med lavt redoxpotentiale (<40 mV), lavt indhold af opløst ilt (< 3 mg/l) og pH mellem 5,4 og 6,7. De 6 andre viser forhøjet redoxpotentiale (>231 mV), lidt højere indhold af opløst ilt (10,1-12,1 mg/l) og pH mellem 4,41 og 4,86. /1/.

Region Syddanmark udførte en afdampningsundersøgelse i 2011, hvor 17 korte boringer blev prøvetaget. /9/. 6 boringer viste en pH på mellem 4 og 5, 4 boringer med pH 5-6 og 7 boringer med pH 6-7. Monitoring i 2008 og 2009 i 8 korte havevandingsboringer i Grindsted viser 4 boringer med pH omkring 4,5 og de andre 4 boringer har pH omkring 5,2-6,6 (resultater på Region Syddanmarks hjemmeside).

I forbindelse med udtagning af jord til udvaskningstest i maj 2011 blev der foretaget iltmålinger i depotfyldet. Målingerne viste mellem 13,1 og 20,1 (vol)% O<sub>2</sub> (endnu ikke offentliggjorte data). /9/.

## Methylkviksølv

Kviksølv i oxidationstrin +2 kan danne to stabile forbindelser med methyl: Kviksølv methyl, Hg(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (forkortes her til MMHg for MonoMethylkviksølv) og dimethyl kviksølv, Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dimethylkviksølv er et flygtigt stof, som generelt ikke vil forblive i vand, sediment eller jordmatrix, selvom det skulle blive dannet der. Det vil gradvist fordampe og kunne genfindes i luften. MMHg danner vandopløselige ionforbindelser og vil derfor kunne findes i enten vand, sediment eller jordmatrix, hvis det dannes. /5//6/.

MMHg er meget giftigt for mennesker og dyr selv i små mængder, og stoffet bioakkumuleres. /6/ Bilag 1 er en tabel, som viser udvalgte data for kviksølv, MMHg, MMHgCl, kviksølvulfid og kviksølv(II)klorid.

Stoffet er kendt for at have været årsag til flere tilfælde af forgiftning. Den største forgiftningskatastrofe var i Minamatabugten i Japan, hvor bugten blev forurenet med kviksølv og MMHg over en lang årrække (ca. 1932-1968). Forureningen stammede fra en fabrik, som udledte spildevand, der indeholdt både MMHg-Cl og Hg. MMHg blev akkumuleret i fisk, som blev spist af fiskerbefolkningen, og konsekvensen var mange invalide og døde. Den præcise årsag til forgiftningen af menneskene i Minamatabugten, MMHg, blev først identificeret i 1958. /5//7/.

### Dannelse og nedbrydning af monomethylkviksølv i naturen

Grundstoffet kviksølv er almindeligt forekommende i naturen. Det findes ofte som kviksølvulfid (HgS) i jordskorpen, men metallisk kviksølv og uorganiske  $Hg^{2+}$ -forbindelser er også vigtige i naturens kviksølvkredsløb. I det seneste århundrede har menneskets aktiviteter i form af f.eks. minedrift og afbrænding af fossilt brændsel mobiliseret en stigende mængde kviksølv og spredt det i atmosfæren, i havene og på land. Figur 1 viser kviksølvkredsløb. /3//7/.

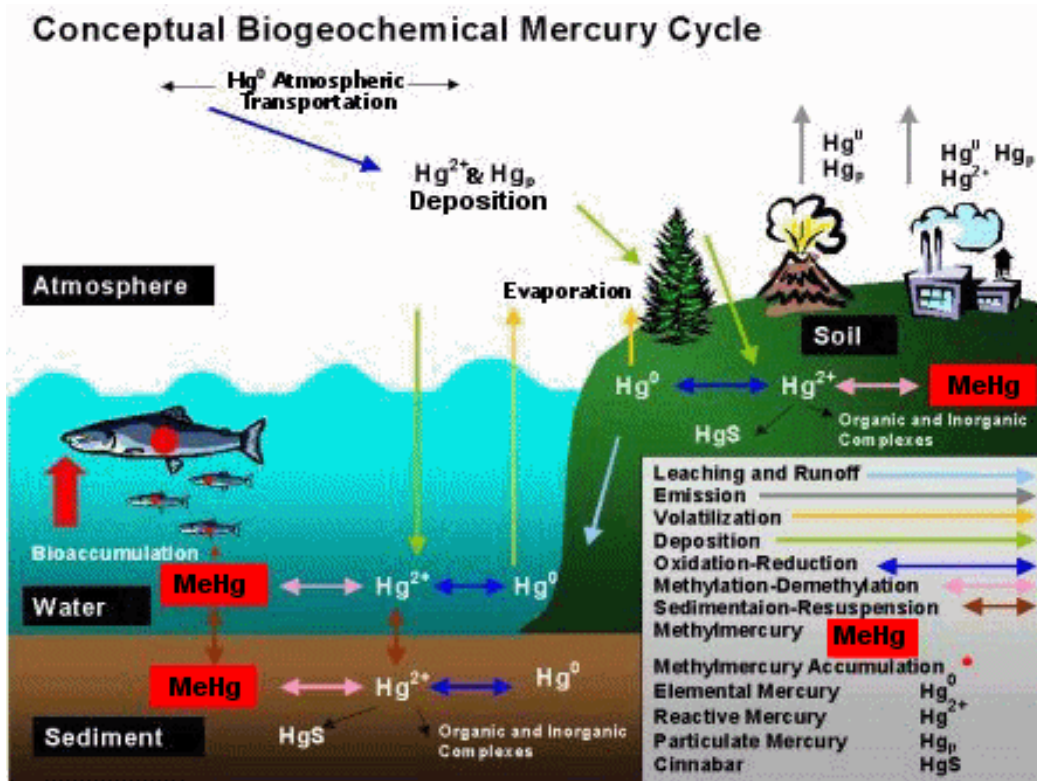


Fig. 1. Kviksølvkredsløb /3/

I naturen kan MMHg både dannes og nedbrydes ved enten en mikrobiologisk metabolisme (biotisk proces) eller en kemisk methylering/demethylering (abiotisk proces). Forskerne er enige om, at det er den biotiske dannelsesproces, der er afgørende, når der opstår kritiske koncentrationer af MMHg i naturen. /4//5/.

Det er observeret, at MMHg i naturen sjældent udgør over 1-1,5 % af den totale kviksølvkoncentration. Dette er et udtryk for ligevægtsforholdet og afspejler en nettoproduktion af MMHg, men eftersom MMHg bioakkumulerer, kan biota godt indeholde proportionelt mere MMHg. /5/.

Den abiotiske proces er afhængig af, at egnede methyl-donorer er tilgængelige (f.eks. methylidid, dimethyl, humus- og fulvussyre). Transmethylering kan ske ved reaktion mellem  $Hg^{2+}$  og methyltin eller B12 vitamin. Derudover influeres den abiotiske proces bl.a. af pH, ionstyrke og kviksølv-speciering. /4/.

Det er bevist, at flere arter af bakterier kan methylere kviksølv, og bakterier med denne evne er isoleret fra både vand og jord. Bakterier, der er gode til at methylere kviksølv, er f.eks. sulfatreducerende bakterier (SRB), methanbakterier og jernreducerende anaerobe bakterier f.eks. arterne *Desulfovibrio desulfurican*, *Desulfobulbus propionicus* og *Geobacter sulfurreducens*. Derfor ses methylering under anaerobe forhold, hvor der er forhøjet sulfatkoncentrationer. Selvom de nævnte SRB-arter af natur er anaerobe, er det fundet, at de trives fint i et geokemisk interface med skiftende aerobe og anaerobe betingelser. /4//5//7/.

Desuden er der fundet arter af aerobe bakterier og svampe, der kan methylere kviksølv, plus der findes kviksølvtolerante bakterier, for hvilke kviksølv ikke er giftigt i samme grad som for andre organismer. /5/.

MMHg nedbrydes også i naturen, både ved biotiske og abiotiske processer. Tilsyneladende er både SRB og methanbakterier også medvirkende til nedbrydning af MMHg. Den væsentligste faktor til naturlig nedbrydning af MMHg anses for at være abiotisk fotokemisk demethylering. /5/.

Methylering af kviksølv i naturen er et område, der fortsat forskes i, for det er ikke fuldstændig klarlagt, under hvilke omstændigheder disse processer sker. Man har observeret, at dannelsen af MMHg er influeret af kviksølvs biotilgængelighed, temperatur, pH, redoxpotentiale og complexdannere, men nøjagtig hvordan faktorerne påvirker processen enkeltvis og i samspil, er stadig under opklaring på grund af emnets kompleksitet. /5//6//7/.

I Alsace i Frankrig og i Almadén har man målt MMHg og tot-Hg indhold i et område, hvor der har været hhv. en chlor-alkali-fabrik og en kviksølvmine. Begge steder er der konstateret højt indhold af både MMHg og tot-Hg. /A//B/.

### **Risikoen for dannelse af monomethylkviksølv i banegravsdepotet**

Faktorerne, der påvirker methylering af kviksølv i jord, er ikke dokumenteret eksakt. Der er hovedsageligt forsket i kviksølv methylering i vandigt miljø. Derfor tages der her udgangspunkt i de observationer, der er gjort om methylering i vandigt miljø.

Det forventes, at biotisk omsætning vil være den primære proces for dannelse af MMHg i banegravsdepotet, ligesom det er i akvatiske miljøer. Banegravsdepotet forventes ikke at have et særligt indhold af methyl-donorer, der vil fremme abiotisk methylering. Methylerende bakterier og svampe er ikke begrænset til akvatiske miljøer, men findes også i jord, hvilket giver mulighed for biotisk methylering i banegravsdepotet.

Banegravsdepotet blev fyldt med en blanding af aktivt kul, gips, organiske opløsningsmidler og metaller. Depotet indeholder en anseelig mængde kviksølv, der oprindeligt blev deponeret som HgS, men også en ukendt mængde metallisk Hg. /2/. Gipsen forventes på nuværende tidspunkt at være udvasket.

### *Biotilgængeligt kviksølv*

For at kviksølv kan methyleres, skal det være biotilgængeligt. Hg<sup>2+</sup> og uladete kviksølvkomplekser har vist sig biotilgængelige. Metallisk kviksølv er ikke umiddelbart tilgængelig for methylering, men kan godt oxideres i naturen og dermed blive tilgængeligt for methylering. Kviksølvionen Hg<sup>+</sup> danner kun uorganiske forbindelser og kan heller ikke methyleres. Kviksølvionen Hg<sup>2+</sup> danner forbindelse med både organiske og uorganiske ligander og kan methyleres. /6/.

Den totale mængde kviksølv er målt flere steder i depotet, og tallet er relativt højt. Men dette tal kan ikke fortælle, hvor meget kviksølv, der er biotilgængeligt for methylering. Det vides at depotets kviksølv hovedsageligt er at finde som HgS, men at der også blev deponeret Hg<sup>0</sup>, altså som kviksølvforbindelser der som udgangspunkt ikke umiddelbart er biotilgængelige for kviksølvmethylerende bakterier.

HgS er et meget stabilt stof (opløselighedsproduktet er cirka  $2 \cdot 10^{-53}$ ). Først troede man ikke, at HgS kunne optages af bakterier, men det har vist sig, at opløst HgS godt kan optages, men hastigheden af methylering er lav. /5/. Til sammenligning er hastigheden for methylering af ikke opløseligt HgS i aerobe sedimenter 100 til 1000 gange langsommere end for HgCl. /6/.

Desuden kan HgS ved lavt redox potentiale og højt pH eller ved et overskud af sulfid omdannes til opløselige kviksølvsulfidkomplekser, der kan methyleres. Et højt sulfid indhold findes i anoxiske miljøer hvor organiske stoffer er tilgængelige. /5/.

Hg<sup>0</sup> kan fordampe fra jord, men binder også kraftigt til jordpartikler /5/. Hg<sup>0</sup>, der ikke er bundet til jorden, vil være biotilgængeligt efter oxidation til Hg<sup>2+</sup> og vil kunne blive methyleret.

Den samlede vurdering er, at banegravsdepotet indeholder små mængder af biotilgængeligt kviksølv. Vurderingen baseres ikke på målingerne af totalt kviksølv, men ud fra betragtningen om, at der er deponeret både HgS og Hg<sup>0</sup>, som kan gøres biotilgængeligt. Om det biotilgængelige kviksølv omdannes til MMHg, afhænger af mange faktorer. Der er tale om komplekse sammenhænge, som ikke er endeligt afdækkede, men nedenstående faktorer har indflydelse på methyleringen af kviksølv.

### *Redox forholdenes indflydelse på dannelsen af MMHg*

Redoxforholdene har indvirkning på graden af kviksølvmethylering. Methylering ses under både aerobe og anaerobe forhold, men er i vand og sediment størst under anaerobe forhold /5/.

I banegravsdepotet har man målt redoxpotentialer i grundvandet 9 steder. 3 steder var det lavt (og iltindholdet var lavt) 6 steder var det højt (og iltindholdet var højt). Grundvandet findes 3-4 m under depotet. I depotet er der aerobe forhold, men i begrænsede områder af depotet forsvinder ilten i den umættede zone under depotet, så der opstår en anaerob zone øverst i grundvandet. Der er begrænsede mængder kviksølv i den umættede zone under depotet. I de områder, hvor der er lavt redoxpotentiale, er dannelsen af methylkviksølv mest sandsynlig.

### *pHs indflydelse på dannelse af MMHg*

I søer og hav er der observeret en øget produktion af MMHg, ved lav pH. Det er en effekt, der er mest udpræget i oxiske miljøer. I anoxiske vandige miljøer er der til gengæld observeret nedgang i produktionen af MMHg ved faldende pH. /5//6/. Årsagen kan være, at andelen af biotilgængeligt kviksølv bliver større, når pH falder eller, at MMHg bliver lettere opløseligt ved faldende pH. Hvordan pH i virkeligheden påvirker methylering af kviksølv, er endnu ikke afdækket.

I grundvandet ved banegravsdepotet er der i alle boringer målt pH under 7 (pH: 4,41-6,69). Ud fra ovenstående forventes dette pH interval at medføre en øget dannelse af MMHg. Effekten af det lave pH forventes at være størst i det oxiske miljø, der er konstateret i depotet og i 6 ud af 9 grundvands-målinger.

### *Temperaturens indflydelse på dannelse af MMHg*

Det er i akvatisk miljø konstateret, at der dannes mere metylkviksølv om sommeren end om vinteren. Det menes at være pga. øget bakterievækst (mikrobiel aktivitet), men der er også resultater, som indikerer, at det er demethyleringen af MMHg, som fremmes af lave temperaturer. /5/. Det forventes, at muligheden for dannelse af MMHg i banegravsdepotet er størst om sommeren.

### *Andre faktorerens indflydelse på dannelsen af MMHg*

- I depotet er der deponeret en del gips, og det vurderes, at gipsens sulfat kan agere sulfatdonor for de SRB. Dog er gips meget vandopløseligt, og de intakte kerner udtaget i 2010 viste ingen tegn på gips. /1/.

- Bakterier har brug for biologisk lettilgængeligt materiale. Der er deponeret en del organisk materiale i depotet, og en overvejende del af dette må være biologisk omsætteligt. Da det er mange år siden, deponeringen fandt sted, må det forventes, at det meste biologisk omsættelige materiale er forbrugt, hvilket er i overensstemmelse med, at forholdene i depotet nu er aerobe. Som led i det naturlige kredsløb vil der over tid ledes mindre mængder omsætteligt materiale til depotet.

- Nedbrydning eller demethylering af MMHg sker hele tiden. MMHg nedbrydes effektivt af sollys /5/, men da der ikke trænger sollys ned i depotet, vil denne faktor ikke have indflydelse på koncentrationen af MMHg. Forsøg har vist, at demethylering fremmes af aerobe forhold. /5/. I banegravsdepotet og den umættede zone under depotet findes både aerobe og anaerobe forhold, hvorfor nedbrydningen af dannet MMHg ikke nødvendigvis er den samme i hele depotet.

- Jern og selen kan binde til  $Hg^{2+}$  og gøre kviksølvet biotilgængeligt. /5/. Det vides ikke om der er meget jern eller selen i banegravsdepotet.

- Absorption: Både  $Hg^0$  og MMHg adsorberer kraftigt til overflader,  $Hg^0$  kraftigere end MMHg. Jord kan således binde stofferne og gøre dem biotilgængelige. /5/.

## Konklusion

MMHg dannes i naturen under forskellige forhold. Der er tale om komplekse sammenhænge mellem de faktorer, man indtil videre mener, indvirker på MMHg koncentrationen.

Ud fra ovenstående vurderes det, at der er en teoretisk mulighed for dannelse af MMHg i banegravsdepotet. Hvor meget MMHg der allerede er dannet i depotet, og hvor meget der vil dannes i fremtiden, kan ikke beregnes med den nuværende viden. Man kan konstatere, at der er deponeret store mængder kviksølv i banegravsdepotet, men det er deponeret i en form, som ikke er biotilgængeligt i særlig høj grad. Abiotisk methylering vurderes ikke at være særligt betydende. Litteraturen viser, at methyleringen af Hg i større grad sker under anaerobe forhold sammenlignet med aerobe forhold, samt at sulfat og tilgængeligt organisk stof kan fremme methyleringen. Dannelsen af MMHg skønnes at være langsom og begrænset, fordi kviksølvet hovedsageligt er deponeret som kviksølvulfid. Tidligere, hvor der har været anaerobe forhold i depotet og større mængder sulfat og organisk stof, har dannelsen af MMHg formodentligt været større.

For at afgøre, om der i banegravdepotet er dannet bioakkumulerbart MMHg, foreslås, at der udføres en biologisk monitoring af stedboende dyr.

## Referencer

/1/ Region Syddanmark (2011). Indsats over for jordforurening, lok.nr. 565-00071. Miljøtekniske undersøgelser i banegravsdepotet, 7200 Grindsted. Ejlskov februar 2011.

/2/ Krüger (1992). Grundvandsforurening ved Grindsted Products fabriksanlæg i Grindsted. Samlerapport 1972 - 1991, maj 1992)

/3/ Environment Canada: <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/default.asp?lang=En&n=67E16201-1>

4 Celso et al. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment, *Science of the Total Environment* 368 (2006) 126-137

5 Ullrich et al. Mercury in the Aquatic Environment: A review of factors affecting methylation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31 (3): 241-293 (2001)

6 Contaminants in Aquatic Habitats at Hazardous Waste Sites: Mercury, NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 100, December 1996

7 Selin. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 34; 43-63 (2009)

8 Gabriel et al. Principal biochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment, *Environmental Geochemistry and Health* 26: 421-434, 2004

/9/Region Syddanmark (2011). Undersøgelse af afdampning fra forureningsfanen fra Grindstedværket. COWI og Rambøll, marts 2011.

Abstracts fra:

/A/ Gray et al. Mercury Speciation and Microbial Transformation in Mine Wasters,..*Environ. Sci Tech.* 2004, 38 (16), pp 4285-4292




/B/Remy et al., Mercury speciation in soils of the industrialized Thur Rivercatchment (Alsace, France), *Applied Geochemistry*, Vol. 21, Issue 11, Nov 2006, 1855-1867



Bilag 1:  
Udvalg af fysisk-kemiske og toksikologiske egenskaber

	Hg	Kilde	MMHg	Kilde	MMHgCl	Kilde	Hg(II)S	Kilde	HgCl <sub>2</sub>	Kilde
Trivialt navn	Kviksølv		Methylkviksølv		Klormethylkviksølv		Kviksølvulfid		Kalomel	
Engelsk	Mercury		Methylmercury		Methylmercury(II) chloride, Chloromethylmercury	Sigma-Aldrich	Cinnabar, Mercury(II)sulfide		Mercury(II) chloride	Sigma-Aldrich
	Hg		CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>		CH <sub>3</sub> HgCl		HgS			
Cas	7439-97-6		22967-92-6		115-09-3		1344-48-5		7487-94-7	
Form	Væske	Sigma-Aldrich			Fast stof	Sigma-Aldrich	Fast stof	Sigma-Aldrich	Fast stof	Sigma-Aldrich
MW	200,59		215,63	HSDB	251,08	HSDB	232,66		271,52	HSDB
Kp	356,73	HSDB					584 °C	Sigma-Aldrich	302	HSDB
Sp	-38,88	SRC PhysProp			170	sax ed 10			277	HSDB
Massefylde	13,534 (25 °C)	HSDB			4,063	HSDB	7,6 g/cm <sup>3</sup>	Sigma-Aldrich	5,6 g/cm <sup>3</sup>	HSDB
Log kow									0,22	HSDB
Log Pow	0,62	OECD QSAR			0,41	OECD QSAR				
Opløselighed i vand	0,06 mg/l (25 °C)	OECD QSAR			9330 mg/l (25 °C)	SRC PhysProp	Uopløselig	Sigma-Aldrich	6,9 g/100 ml (20 deg C)	HSDB
Opløselighed i ethanol									33 g/100 ml (25 °C)	HSDB
Damptryk	2X10 <sup>-3</sup> mmHg (25 °C)	HSDB			0,0085 mmHg	OECD QSAR			1 mmHg (136,2 °C)	HSDB
Henry's lov konstant	0,00862 atm·m <sup>3</sup> /mol	SRC PhysProp			3,67*10 <sup>-7</sup> atm·m <sup>3</sup> /mol	SRC PhysProp			3,24*10 <sup>-6</sup> atm·m <sup>3</sup> /mol	SRC PhysProp
Viscositet	15.5 millipoise (20 C)	OECD QSAR								
BCF	156	Sigma-Aldrich	69000-630000 (brook trout)	/6/	8,049	Sigma-Aldrich			129-10000 (hummer-østers)	/6/

Bilag 1:  
Udvalg af fysisk-kemiske og toksikologiske egenskaber

	Hg	MMHg	MMHgCl	Hg(II)S	HgCl <sub>2</sub>
Farepiktogrammer					
Mærkning	<p>H330 Livsfarlig ved indånding.</p> <p>H360 Kan skade det ufødte barn.</p> <p>H372 Forårsager organskader ved længerevarende eller gentagen eksponering.</p> <p>H410 Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer.</p>	Ingen data tilgængelig	<p>H373 Kan forårsage organskader ved længerevarende eller H330 Livsfarlig ved indånding.</p> <p>H300 Livsfarlig ved indtagelse.</p> <p>H310 Livsfarlig ved hudkontakt.</p> <p>H410 Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer.</p>	Ingen data tilgængelig	<p>H300 Livsfarlig ved indtagelse.</p> <p>H314 Forårsager svære forbrændinger af huden og øjenskader.</p> <p>H341 Mistænkt for at forårsage genetiske defekter.</p> <p>H361f Mistænkes for at skade forplantningsevnen.</p> <p>H372 Forårsager organskader ved længerevarende eller gentagen eksponering.</p> <p>H410 Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer.</p>
	Kilde: <a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu">http://esis.jrc.ec.europa.eu</a>	Kilde: <a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu">http://esis.jrc.ec.europa.eu</a>	Kilde: Sigma-Aldrich (Ingen data tilgængelig på <a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu">http://esis.jrc.ec.europa.eu</a> )	Kilde: <a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu">http://esis.jrc.ec.europa.eu</a>	Kilde: <a href="http://esis.jrc.ec.europa.eu">http://esis.jrc.ec.europa.eu</a>