UPPSALA
UNIVERSITET

Kan bioackumuleringen av kvicksilver påverkas hos fisk?

Andreas Bergström

Independent Project in Biology
Självständigt arbete i biologi, 15 hp, vårterminen 2015
Institutionen för biologisk grundutbildning, Uppsala universitet

Kan bioackumuleringen av kvicksilver påverkas hos fisk?

Andreas Bergström

Självständigt arbete i biologi 2015

Sammandrag

Den akvatiska näringskedjan är nyckeln till bioackumulering av metylkvicksilver hos fiskar. Studier har visat att fiskar bioackumulerar metylkvicksilver mer effektivt via sin föda jämfört med passivt upptag av metylkvicksilver från vattnet genom gälarna av fisken. Anledningen till varför metylkvicksilver biomagnifikeras bättre än den oorganiska formen av kvicksilver beror främst på att metylkvicksilver assimileras bättre om den ansamlas i cytoplasman hos organismen än i cellmembranen. Oorganiskt kvicksilver tenderas att exreteras av organismen istället för att assimileras. De biotiska och abiotiska faktorerna som styr produktionen av metylkvicksilver från bakterierna bestämmer graden av tillgängligt metylkvicksilver i akvatiska näringskedjor. Mängden DOM (dissolved organic material) som finns tillgängligt i sjön kan påverka mängden producerat metylkvicksilver av bakterierna genom att de binder till ometylerat kvicksilver. Ligander med klorider eller svavel kan binda sig till metylkvicksilver och påverka nedbrytningen av metylkvicksilver. På så vis påverkar dessa ligander bioackumuleringen av metylkvicksilver hos fiskar. De ligander som innehåller svavel och binder till metylkvicksilver uppkommer främst i sötvattenmiljöer och inte i marina miljöer, bryts ner mer långsamt via fotonedbrytning. pH-nivån i sjöar har en direkt korrelation med bioackumulering av metylkvicksilver hos fiskar. En lägre pH-nivå i sjön leder till en högre bioackumulering av metylkvicksilver hos fiskar. pH-nivån i de akvatiska systemen verkar påverka bakteriecellernas upptagsmekanismer för Hg. Zooplankton och fytoplanktondensiteter har en inverkan på graden av bioackumulerat kvicksilver hos fiskar. Kvaliteten på zooplanktons föda (alger) avgör mängden bioackumulerat metylkvicksilver hos fiskar. Låg kvalitet av alger ger upphov till en lägre tillväxt av zooplankton och det leder till högre bioackumulerad mängd metylkvicksilver hos zooplankton och därefter hos fisken. Hög kvalitet av alger ger upphov till en snabbare tillväxt av zooplankton och det leder till en lägre bioackumulerad mängd metylkvicksilver hos fiskar. Selen har påvisats ha en stor påverkan på fiskarnas elimineringshastighet av metylkvicksilver. De olika formerna av selen som förekommer i födan, påverkar elimineringshastigheten av metylkvicksilver hos fisken olika. Bara selenat hade ingen påverkan alls på elimineringen av metylkvicksilver hos fisken. Det behövs mer förståelse för de olika stegen i kvicksilvrets cirkulation och de abiotiska och biotiska faktorer som styr dessa steg. Detta för att förhindra höga koncentrationer av kvicksilver hos fiskarna och hos människan.

Inledning

Kvicksilver är en silverfärgad metall som förekommer som en vätska i vanlig rumstemperatur (Baughman 2006). Kvicksilver är ett mycket giftigt miljögift som bioackumuleras hos landlevande organismer och främst hos akvatiska organismer där den till sist når fiskar. Kvicksilver som en gas kan spridas och nå världens alla hörn (Morel *et al.*1998).

Den största källan till utsläppet av kvicksilver till miljön är från förbränning av fossila bränslen. Under år 2000 utsläpptes totalt ungefär 2190 ton kvicksilver från antropogena källor världen över. Ungefär två tredjedelar av det totala kvicksilverutsläppet orsakades av att människor världen över förbränner fossila bränslen. Från 2000-talets början är det de asiatiska länderna som släpper ut mest kvicksilver till miljön. De bidrar till 54 % av allt mänskligt utsläpp av kvicksilver (Pacyna *et al.* 2006). Kvicksilver används ofta i instrument som manometrar, termometrar och gamla gasregulatorer. En del av utsläppet sker när människor tar medvetet eller omedvetet sönder dessa instrument och sedan städas det inte upp och det kommer ut i miljön. Medvetet sker det genom barn får tag på kvicksilver och leker med det. Det kan ske omedvetet när människor ska t.ex. flytta på behållare som innehåller kvicksilver och tappar det. Det mesta av kvicksilvret som når miljön, ansamlas i floder och sjöar (Baughman 2006).

I vattenmiljöer förekommer kvicksilver främst som joner bundna till olika ämnen (sulfider, organiska syror eller klorid) och som organisk form (metylkvicksilver). Det är den organiska formen av kvicksilver, metylkvicksilver som främst bioackumuleras i den akvatiska näringskedjan. Metylkvicksilver produceras främst av sulfatreducerande bakterier i sediment och syrefattiga vattenområden (Morel *et al.*1998). Men också av bakterier som existerar i fiskarnas gälar eller magtarmsystem (Boening 2000). Metylkvicksilver produceras främst i syrefattiga djupvatten och sediment men metylkvicksilver kan också produceras i syrerika vattenområden via liknande mikrobiella processer som i sediment. Vi vet en hel del ifrån tidigare studier om hur kvicksilver cirkuleras i akvatiska och territoriella ekosystem. Vi vet inte allt om de biologiska och kemiska faktorer som kontrollerar bioackumulering av kvicksilver hos akvatiska näringskedjor. Det är därför kvicksilver är ett av de mest studerade miljögifterna, främst i vattenmiljöer där den är mindre förstådd (Morel *et al.* 1998).

Bakterierna i floderna och sjöarna omvandlar kvicksilvret till metylkvicksilver via metylering och detta metylkvicksilver bioackumuleras mycket lätt hos fiskar (Baughman 2006). Det finns fysiska, kemiska och t.o.m. mänskliga faktorer från land som kan inverka på bioackumuleringen av kvicksilver hos fiskar. De fysiska, kemiska och mänskliga faktorer har oftast en korrelation med bioackumuleringen av kvicksilver hos fiskar. Det vill säga att de har ett samband och kan påverka bioackumuleringen av metylkvicksilver hos fiskar. Indikatorer då för att identifiera höga metylkvicksilvernivåer hos fiskar kan vara t.ex. sjöarean, pH, SO_4, DOC (vilket står för dissolved organic carbon) eller zooplanktondensiteter. Den mänskliga faktorn och zooplanktondensitet i sjön är två ganska nyupptäckta indikatorer för den höga kvicksilverbioackumulationen hos fiskar i sjöar (Chen *et al.* 2005).

De kemiska och biologiska faktorer som påverkar och styr kvicksilvers transformering till metylkvicksilver och vägen tills dess bioackumulering hos fiskar behövs studeras mer. Jag kommer i denna uppsats ta upp det senaste i forskningen kring kvicksilver, produktionen av metylkvicksilver och vägen tills dess bioackumulering hos fiskar i söta och marina vattenmiljöer. Detta för att veta varför i vissa akvatiska system man kan förvänta sig en högre/lägre bioackumulerad mängd metylkvicksilver hos fiskar. Bör människor verkligen använda kvicksilver om man inte vet exakt vilka processer/mekanismer som är involverade i bioackumulation av kvicksilver hos fiskar?

Bakteriernas metylering av kvicksilver

Metylerande bakterier

Mängden bioackumulerat metylkvicksilver i akvatiska näringskedjor regleras främst av de olika metylerande bakterierna och de mekanismer som styr bakteriernas metylering av kvicksilver till metylkvicksilver i de akvatiska miljöerna. Vi vet att från tidigare studier att mängden metylkvicksilver som produceras av bakterierna bestäms av flera biotiska och abiotiska faktorer. Några exempel kan vara, mängden metylerande bakterier som finns tillgängliga i de akvatiska systemen, biotillgänglighet av kvicksilver till bakterierna eller hur mycket metylkvicksilver bakterierna kan producera. Metylering av kvicksilver till metylkvicksilver sker främst då genom de anaerobiska bakterierna i de akvatiska systemen. Då vi vet vilka mekanismer som styr metylering av kvicksilver till metylkvicksilver hos dessa bakterier, så vet vi inte precis allt om hur dessa mekanismer fungerar. Det beror främst på att vi inte vet så mycket om exakt hur dessa bakterier tar upp kvicksilver, vilka former av kvicksilver som kan förekomma i de syrefattiga miljöerna eller vilka olika processer i bakteriecellerna som är involverade i produktion och nedbrytning av metylkvicksilver (Hsu-Kim *et al.* 2013).

Oorganiskt kvicksilver kan tas upp genom fyra olika mekanismer specifikt hos de gram-negativa bakterier som är främst involverade i metylkvicksilverproduktionen i akvatiska system. De olika mekanismerna är: Mer-baserat transportsystem, passiv diffusion, underlättad diffusion och aktiv transport. Det oorganiska kvicksilvret transporteras in till periplasmutrymmet i bakteriecellen via passiv diffusion i det yttre cellmembranet om det oorganiska kvicksilvret är lipofiliskt. Det oorganiska kvicksilvret transporteras in till periplasmutrymmet i bakteriecellen via underlättad diffusion om det oorganiska kvicksilvret förekommer i hydrofilisk form. Därefter kan det oorganiska kvicksilvret transporteras in i cellens cytoplasma via de olika upptagsmekanismerna. Vilka ligander det oorganiska kvicksilvret binder sig till utanför och innanför cellen bestämmer vilken sorts upptagsmekanism bakteriecellen använder (Hsu-Kim *et al.* 2013).

Det krävs mer förståelse för alla dessa mekanismer som styr metylering av kvicksilver till metylkvicksilver hos dessa bakterier för att minska mänskligt intag av metylkvicksilver från fiskar som bioackumulerar kvicksilver i akvatiska system (Hsu-Kim *et al.* 2013).

Dissolved organic matter (DOM) inverkan på kvicksilver

DOM är organiskt material som t.ex. kan binda och påverka kvicksilvers egenskaper och göra kvicksilver otillgängligt för metylerande bakterier i akvatiska system. Beroende på hur mycket DOM som finns tillgängligt i det akvatiska systemet, så kan DOM alltså kontrollera hur mycket kvicksilver som finns tillgängligt för bakterierna att producera metylkvicksilver från och på så viss kontrollera koncentrationen av metylkvicksilver hos fiskar. Detta fungerar genom att DOM inverkar på de redoxreaktioner som omvandlar oorganiskt kvicksilver(II) till kvicksilver(0) och vice versa (Ravichandran 2004).

pH påverkan på bioackumulation av kvicksilver (Hg):
Det har påvisats en positiv korrelation mellan pH-nivån i sjöar och mängden bioackumulerat metylkvicksilver hos fiskar. Sjöar med en låg pH-nivå leder till att fiskarna bioackumulerar en högre koncentration kvicksilver. Därför ger oftast pH-värdet i sjöar den bästa förutsägelsen när det gäller att studera koncentrationsförändringar av metylkvicksilver hos fiskar (Kelly *et al.* 2003).

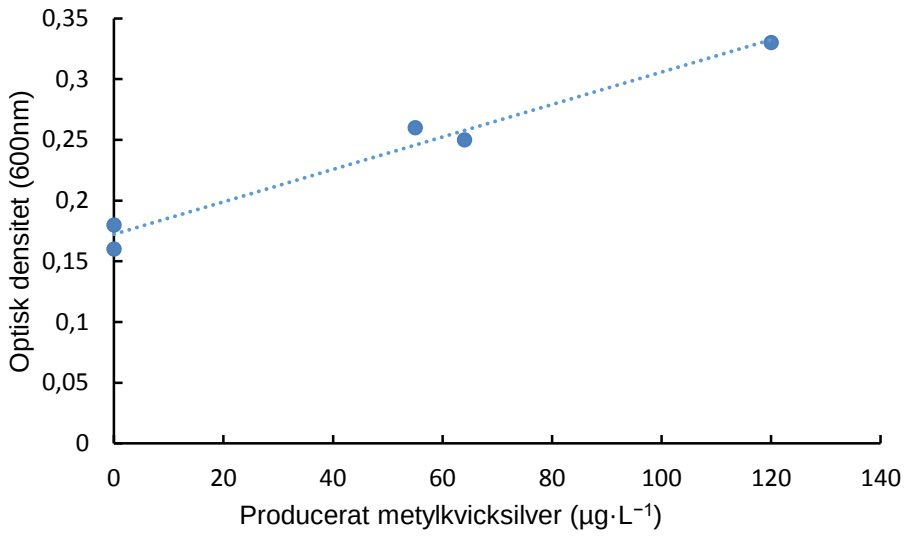
Sambandet mellan pH-nivån i vattnet och bakteriernas metylering av kvicksilver till metylkvicksilver kan förklaras av Kelly och kollegor. De har genom sina experiment visat att pH:t har en effekt på processerna bakom bakteriernas upptag av kvicksilver. Sambandet mellan bioackumuleringshastigheten av kvicksilver hos bakterierna och koncentrationen av vätejoner i vattnet kunde inte förklaras av att neutrala oladdade kvicksilverämnen diffunderar genom bakteriecellens cellmembran. Utan det har visat ske genom att pH-nivån inverkar på bakteriecellens upptag av kvicksilver(II) genom en underlättad mekanism och på så vis förbättrar upptaget av kvicksilver(II). Bakteriellt upptag av kvicksilver är, förutom påverkad av pH, också påverkad av om bakteriecellerna befinner sig under anaerobisk eller aerobisk stress. Vad detta innebär är att pH-nivån direkt kan påverka kvicksilvrets cirkulation (Kelly *et al.* 2003).

Elementär metalliskt kvicksilver (Hg(0))– en extra källa av metylkvicksilver
Löst kvicksilver(0) produceras vanligtvis genom olika redoxreaktioner i akvatiska miljöer, vid vattenytan eller i sediment och släpps till atmosfären som en gas efteråt. Löst gas av Hg(0) kan förkortas till DGM (på engelska: Dissolved Gaseous Mercury). DGM produceras vanligtvis under dagsljus överallt i akvatiska system från Hg(II) via reduktion med fotoreaktioner eller via andra kemiska ämnen (t.ex. tioler) och mikroorganismer. Solljus inducerar således produktionen av DGM (Amyot *et al.* 1997, Colombo *et al.* 2013). Hg(0) transporteras och överförs sedan vanligtvis till atmosfären efter produktion i vattnet. Men Hg(0) kan ansamla sig i sediment där anaerobiska bakterier finns, där forskare sedan tidigare år har trott att transformeringen av Hg(0) är minimal och opåverkad men så är inte fallet (Colombo *et al*. 2013).

Hg(0) produceras och ackumuleras nästan överallt i akvatiska system och kan ansamlas också löst i sediment i akvatiska system där metallen inte kan reagera med andra ämnen eller förbrukas (Morel *et al.* 1998). Hg(0) blir vanligtvis oxiderat i syrerika delar av akvatiska system till oxiderade former genom fotoreaktioner innan de kan utnyttjas av metylerande bakterier och omvandlas till metylkvicksilver (Lalonde *et al*. 2001).

I en studie från 2013 utförd av Colombo *et al.* undersöktes om det bildade oförbrukade Hg(0) kunde också bidra till metylkvicksilverproduktionen via bakterier i syrefattiga vattenmiljöer. Colombo *et al*. kom fram till i sin studie att anaerobiska bakterier faktiskt kan producera metylkvicksilver ifrån löst Hg(0) i akvatiska miljöer. De använde sig av en kultur av *D. desulfuricans* ND132 och utsatte bakteriekulturen för Hg(0) i en mörk miljö. Prover togs av metylkvicksilverbildningen, förbrukad Hg(0) och andra persistenta kvicksilverämnen i ett tidsintervall på ca 36h. Över 118 $\mu g \cdot L^{-1}$av metylkvicksilver producerades och exporterades ut ur cellerna av *D. desulfuricans* ND132 efter 36h inkubation. Dessutom visade en celldensitetmätning att omvandlingshastigheten av Hg till metylkvicksilver var korrelerad till

bakteriernas tillväxt (figur 1). Detta resultat tyder på att de anaerobiska bakterierna kan producera metylkvicksilver ifrån Hg(0) men också att omvandlingshastigheten av Hg(0) till metylkvicksilver är korrelerad till bakteriernas tillväxt.



Figur 1. En optisk densitetmätning som visar korrelationen mellan bakteriecellernas tillväxt (optisk densitet) och omvandlingshastigheten av Hg(0) till metylkvicksilver (omritad efter Colombo *et al*. 2013).

Kvicksilver i akvatiska system

Metylkvicksilver i salta våtmarker inom kuster.
I en tidigare studie utförd av Michell & Gilmour (2008) undersöktes kvicksilvers cirkulation och de faktorer som påverkar metylkvicksilvers bildning vid kustekosystem. Detta för att undersöka om det finns några andra faktorer som kan påverka metylkvicksilverproduktionen och dess bioackumulation hos fiskar vid kustområden än det man vet påverkar redan i sjöar. De kom fram till att många faktorer som påverkar metylkvicksilverproduktionen i sjöar, kunde också påverka i våtmarkerna, t.ex. sulfiders inhibition av kvicksilvers biotillgänglighet. Sulfider fungerar genom att de binder till kvicksilver(II) och skapar otillgängliga komplex. Kvicksilvers komplex med andra molekyler är den dominerande faktorn för dess biotillgänglighet i våtmarker, och inte spridning.

Data från tidigare studier har visat att salta våtmarker kring Chesapeake är väldigt stora producerare av farligt metylkvicksilver. På grund av denna komplexbildning, så har våtmarker en likadan respons till utsläpp av kvicksilver som vad sjöar har. Detta resultat kan också gälla i ekosystem vid kuster med likartat klimat som i Chesapeake, USA (Michell & Gilmour 2008).

Kvicksilverutsläppet samband med bioackumulerat metylkvicksilver i en sjö:
I en studie från 2007 utfördes ett experiment där man testade om det fanns ett samband mellan atmosfärisk deponering av oorganiskt kvicksilver till sjöar och metylkvicksilvers

bioackumulation i akvatiska näringskedjor. Experimentet gick ut på att använda sig av så kallade mesokosmer i en sjö (Orihel *et al.* 2007). Mesokosmer är en skapad, kontrollerad del av ekosystemet man vill studera, de används för att studera dos-respons av kvicksilver i atmosfären med bioackumulation av metylkvicksilver i akvatiska biota. Genom detta kan man stimulera olika grader av lagringshastigheter av kvicksilvret till akvatiska ekosystem (Orihel *et al*. 2006). Mesokosmerna var placerade 2 meter djupt i litoralzonen av sjön och hade en diameter på 10 m. Mesokosmerna var öppna till atmosfären och bottensediment. Isotopen ^{202}Hg, användes i mesokosmerna för att studera sambandet mellan atmosfärisk deponering av oorganiskt kvicksilver till sjöar och metylkvicksilvers bioackumulation i akvatiska näringskedjor. De adderade sedan isotopen ^{202}Hg i olika hastigheter till mesokosmerna. De mätte sedan koncentrationerna av metylkvicksilver innehållande isotopen ^{202}Hg hos olika organismer i mesokosmerna (fisk, zooplankton och bentiska ryggradslösa djur). Den adderade mängden kvicksilver (II) till mesokosmerna visade sig vara direkt proportionell mot de koncentrationerna av metylkvicksilver funna i fisk, zooplankton och bentiska ryggradslösa djur. En del av kvicksilvret (II) som adderades till mesokosmerna konverterades till metylkvicksilver och integrerades till akvatiska näringskedjan väldigt snabbt (inom ett par veckor). De kom fram till utifrån sina resultat, att ett ökat eller ett minskat atmosfäriskt utsläpp av kvicksilver som leder till en förändrad deponering av kvicksilver från atmosfären, har en direkt påverkan på metylkvicksilverkoncentrationerna i akvatiska näringskedjor (Orihel *et al.* 2007).

Atmosfärisk deponering av kvicksilver i sjöar

Ett minskat antropogent utsläpp av kvicksilver till atmosfären och deponeringen till akvatiska system sker väldigt fort. Bioackumulationsresponsen av metylkvicksilver hos fiskar och andra biota är däremot drastiskt långsam. Det beror främst på hur länge kvicksilver är ansamlad i sjöar och deras tillrinningsområde och är fortfarande tillgänglig till de omringande fiskarna och andra organismer i den akvatiska näringskedjan. Därför kan det dröja flera år innan en effekt av minskad koncentration av metylkvicksilver hos biotan kan observeras (Orihel *et al.* 2007). Det kan ta uppemot ett par decennier till ett sekel för att kvicksilverkoncentrationen i ett akvatiskt ekosystem ska bli proportionell mot en minskad deponering av kvicksilver från atmosfären (Knightes *et al.* 2009). Sjöar i nordöstra USA med orörda tillrinningar, låga pH-nivåer och låg produktivitet har höga hastigheter av trofisk överföring och bioackumulation av kvicksilver. Detta innebär att dessa typer av sjöar får sin dominanta eller enda källa av kvicksilver från atmosfären (Chen *et al* 2005).

Metylkvicksilvers nedbrytning i marina vatten och sötvatten

I en tidigare studie av Zhang *et al.* (2010) undersöktes varför fotonedbrytning av metylkvicksilver var högre i sötvatten än i marina vatten. Metylkvicksilver bryts vanligen ner av en process kallad fotonedbrytning. Processen sker genom att metylkvicksilver bryts ner till oorganiskt kvicksilver via solljus, främst sker detta i arktiska sjöar. Det är primärt det reaktiva singletsyrets (som produceras av solljus) interaktion med DOM som driver fotonedbrytningsprocessen vanligtvis i sjöar. Skillnaden i olika fotonedbrytningshastigheter beror främst på de olika ligander metylkvicksilver binder sig till i de akvatiska systemen. Klorider är den dominanta liganden som uppkommer (CH_3HgCl) i marina system. De är svåra att bryta ner med fotonedbrytning (tabell 1). I sötvattensjöar bildar metylkvicksilver ligandkomplex med som innehåller svavel (CH_3Hg-GSH och CH_3Hg-GSH) som är mycket

lättare att bryta ner via O_2-inducerad fotonedbrytning (tabell 1). Detta förklarar skillnaden varför man kan observera en koncentrationsskillnad av metylkvicksilver hos fiskar från marina eller sötvattensmiljöer. Beroende på vilka naturliga ligander som finns tillgängliga i det akvatiska systemet, påverkas metylkvicksilvers nedbrytning olika.

Tabell 1. Nedbrytningskonstanter för olika metylkvicksilverkomplex i en O_2-inducerad nedbrytning, pH=7.3, 25-26 °C, $k_{102,CH3HgL}$ är en nedbrytningskonstant (omgjord efter Zhang & Hsu-kim 2010)

Metylkvicksilverformer	O_2-inducerad nedbrytning, $k_{102,CH3HgL}$ ($\cdot 10^6 \cdot M^{-1} \cdot s^{-1}$)
CH_3HgCl	<0,32
CH_3HgOH, CH_3HgHPO_4- mix	1,9 (+-0,04)
CH_3Hg-GSH	7,4 (+-0,2)
CH_3Hg-MA	4,9 (+-0,5)

Plankton och andra ryggradslösa djur

Algens kvalitet i sjöar kan påverka metylkvicksilverbioackumuleringen hos fiskar
I en tidigare studie av Karimi *et al.* (2007) undersöktes om snabb tillväxt hos zooplankton (*Daphnia pulex*) när den blev matat näringsrika alger (*Ankistrodesmus falcatu*s), kunde bidra till minskad bioackumulerad metylkvicksilver hos zooplanktonet. Alger är vanligtvis föda till zooplankton och zooplankton är vanligtvis föda till fiskar i sjöar. De matade zooplankton med antingen alger av hög kvalitet (låg C: P) eller med alger av låg kvalitet (hög C: P). Båda typerna av föda märktes med $Me^{203}Hg$. När *D. pulex* blev matad med högkvalitetsalger så ökades *D. pulex*: s tillväxt med nästan 3,5 gånger jämfört med när den blev matad med lågkvalitetsalger. Det innebär att en ökad tillväxt hos zooplankton är kopplat till att kvaliteten av algerna är hög. Den ökade tillväxten hos zooplankton leder till att metylkvicksilverbioackumulationen minskar hos zooplankton och vidare upp i näringskedjan.

Planktondensiteter kan påverka bioackumuleringen av kvicksilver
I en studie från 2005 undersöktes om olika grader av planktondensiteter i sjöar hade en påverkan på bioackumulationen av kvicksilver hos fiskar. D.v.s. man undersökte om det fanns ett samband mellan densiteter av planktonpopulationer och koncentrationerna av kvicksilver i fiskar. Man undersökte sambandet genom två typer av korrelationer, algblomutspädning och zooplanktondensitetsutspädning. Algblomutspädning definieras av den negativa korrelationen mellan fytoplanktons populationsdensiteter och mass-relaterad bioackumulationen av kvicksilver hos fytoplankton eller hos zooplankton. Zooplanktondensitetsutspädning definieras av den negativa korrelationen mellan zooplanktons populationsdensiteter och mass-relaterad bioackumulationen av kvicksilver hos zooplankton eller hos fiskar (Chen *et al.* 2005).

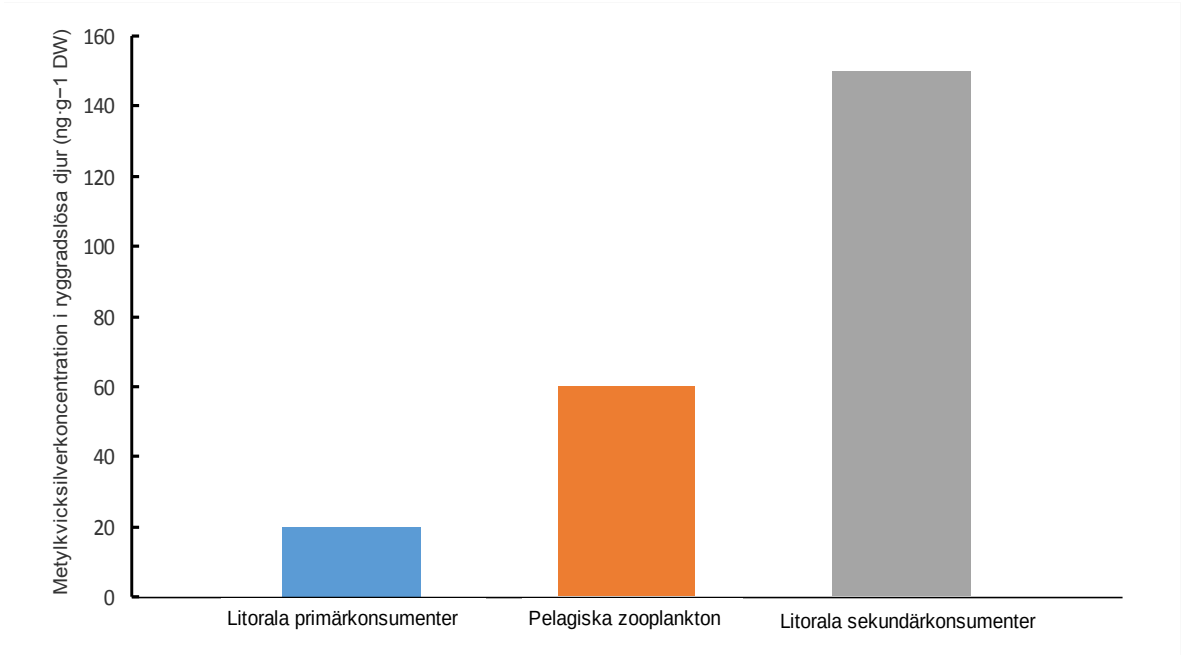
Man kom fram till att biomagnifikationen av kvicksilver minskade längs den akvatiska näringskedjan när det var stora densiteter av fytoplankton eller zooplankton i sjön. Det fanns en negativ korrelation mellan koncentrationen av kvicksilver i fytoplankton och

fytoplanktondensiteten. Dessutom fanns det en negativ korrelation mellan fytoplanktondensitet och koncentrationen av kvicksilver i zooplankton. Zooplanktondensiteten visade sig dessutom ha en negativ korrelation med kvicksilverkoncentrationen i zooplankton och hos fiskar. Denna korrelation hade en stor verkan då 40 % av variationen som uppkom för de olika koncentrationerna av kvicksilver i fiskar kunde förklaras av zooplanktondensitetpopulationen. Detta kan förklaras av att zooplankton är primärt föda för fiskar. Att fiskar bioackumulerar kvicksilver och kvicksilvers biomagnifikation längs näringskedjan är beroende på zooplanktondensiteten men också av fytoplanktondensiteten i sjöar. Den kan förklara varför man ser en högre bioackumulation av kvicksilver i fiskar som befinner sig i mer orörda sjöar som oftast har låga plankton densiteter (Chen *et al.* 2005).

I denna studie mätte man kvicksilverkoncentrationer och inte metylkvicksilverkoncentrationer. Men mätningar av koncentrationer av metylkvicksilver skulle ändå ha gett liknande resultat. Detta beror på att 95 % av allt kvicksilver i fiskar är oftast i formen metylkvicksilver (Chen & Folt 2005).

Ryggradslösa djur från olika zoner i en sjö

Ryggradslösa djur (främst litorala primärkonsumenter och pelagiska zooplankton) som är föda till fiskar innehöll olika koncentrationer av bioackumulerat metylkvicksilver beroende på vilken del av sjön (litoral eller pelagialzonen) de ryggradslösa djuren befann sig i. Detta undersöktes i en studie från 2011. De jämförde koncentrationerna av metylkvicksilver hos ryggradslösa djur från två olika zoner i sjöar i norra Nordamerika. Små ryggradslösa djur som befann sig i litoralzonen jämfördes med zooplankton från pelagialzonen. Zooplankton från den pelagiska zonen, bioackumulerade en högre koncentration metylkvicksilver än de primära små ryggradslösa djur från litorala zonen och litorala sekundärkonsumenter bioackumulerade en högst koncentration (figur 2). Vilket betyder att fiskar som äter dessa akvatiska ryggradslösa djur i den pelagiska zonen, bioackumulerar en högre koncentration metylkvicksilver. Men fiskar som äter i olika delar av en sjö påverkas mest av bioackumuleringen av metylkvicksilver. Ett exempel kan vara om fiskarna bestämmer sig för förflytta sig till pelagialzonen från litoralzonen för att föda och bioackumulerar då en högre koncentration metylkvicksilver i sina kroppar. Men detta resultat är ganska osäkert då det också beror på andra faktorer som man inte har tagit hänsyn till, t.ex. att de olika sjöarna man har studerat innehöll olika koncentrationer av tillgängligt metylkvicksilver (Chetelat *et al*. 2011).



Figur 2. Skillnader i bioackumulerat metylkvicksilver bland olika ryggradslösa djur. Litorala sekundärkonsumenter (blå stapel), pelagiska zooplankton (orange stapel), litorala primärkonsumenter (grå stapel) (omritad efter Chetelat *et al*. 2011)

Bioackumulation av kvicksilver i den akvatiska näringskedjan

Är upptag av metylkvicksilver via födan den dominanta vägen?

I ett försök av Hall *et al.* (1997) undersöktes om bioackumuleringen av metylkvicksilver hos fiskar främst skedde via deras föda eller via passiv diffusion genom gälarna. De kom fram till att fiskarna bioackumulerade mer metylkvicksilver genom sin föda innehållande metylkvicksilver än genom passivt upptag av metylkvicksilver. Fiskarna upptog ungefär 15 % av metylkvicksilvret genom passiv diffusion och 85 % av metylkvicksilvret genom födan. Detta påvisar att fiskens föda bidrar främst till bioackumuleringen av metylkvicksilver hos fiskar.

Varför bioackumuleras främst metylkvicksilver hos organismer i akvatiska näringskedjor?

Metylkvicksilver bioackumuleras slutligen hos fiskar i olika sjöar. Vilka mekanismer som ligger bakom och styr metylkvicksilvers transformering av den oorganiska formen och dess bioackumulering hos organismer i akvatiska näringskedjor är ett fortfarande väldigt okänt område. Koncentrationen av metylkvicksilver i vattnet är det som behövs mätas för att veta koncentrationen av kvicksilver i hela biotan. Metylkvicksilver som till exempel CH_3HgCl är lika fettlösligt som oorganiska kvicksilverkomplex som $HgCl_2$. Oorganiska kvicksilverkomplex tenderar inte att bioackumuleras hos fiskar medans metylkvicksilver gör det. Detta kan inte förklara varför just metylkvicksilver bioackumuleras hos fiskar. En förklaring kan ligga i födan av fisken, organismer vid näringskedjans bas, som påverkas av främst pH och kloridkoncentrationer i det omringande vattnet (Mason *et al.* 1996). Främst för

att metylkvicksilver är den formen av kvicksilver som oftast hittas hos akvatiska organismer. Metylkvicksilvers produktion styrs av metylering och demetyleringsprocesser och de faktorer som sedan styr dessa processer (Morel *et al.* 1998). Bioackumuleringen av oorganiskt kvicksilver och metylkvicksilver hos akvatiska mikroalger (t.ex. diatoméer) sker främst genom passiv diffusion av deras oladdade kloridkomplexformer (t.ex. $HgCl_2$ och CH_3HgCl) genom cellmembranet. Kloridkoncentrationerna i vattnet är direkt länkat till upptaget av metylkvicksilver och oorganiskt kvicksilver. En högre kloridkoncentration i vattnet leder då till en högre bioackumuleringshastighet av metylkvicksilver och oorganiskt kvicksilver hos diatoméer (Mason *et al.* 1996).

I en studie från 1996 undersöktes bland annat vilka mekanismer som styr bioackumulationen av metylkvicksilver och oorganiskt kvicksilver i fytoplankton och dess assimilering i zooplankton. Experimentet utfördes så att de beräknade assimilationskoefficienterna för både oorganiskt kvicksilver och organiskt kvicksilver i kopepoder och fraktionen av bioackumulerat metylkvicksilver och oorganiskt kvicksilver hos diatoméerna. De fann att metylkvicksilver under zooplanktons betande överförs mer effektivt från diatoméerna (fytoplankton) till kopepoderna (zooplankton) än den oorganiska formen av kvicksilver. 62 % av metylkvicksilvret assimileras av kopepoderna från diatoméerna medan bara 15 % av det oorganiska kvicksilvret assimilerades. Fraktioner av metylkvicksilver och oorganiskt kvicksilver som man hittade i cytoplasman av diatoméerna var 63 % för metylkvicksilver och 9 % för oorganiskt kvicksilver. Mekanismerna bakom varför metylkvicksilver bioackumuleras mer än den oorganiska formen kan förklaras. Det antogs av Mason och kollegor att effektiviteten av den trofiska överföringen av metylkvicksilver och oorganiskt kvicksilver bestäms av var i cellen de bioackumuleras. Metylkvicksilver kan assimileras bättre vidare i näringskedjan om den ackumuleras i cytoplasman i cellen istället för att binda sig fast till cellens membran. Oorganiskt kvicksilver tenderar att binda sig fast sig till cellens membran istället för att ackumuleras i cytoplasman och assimileras därför inte lika bra som metylkvicksilver (Mason *et al.* 1996). Kopepoderna tenderar att exretera diatomrester innehållande oorganiska kvicksilver istället för att assimilera det oorganiska kvicksilvret. Detta förklarar varför man observerar en högre mängd bioackumulerad metylkvicksilver hos fiskar (Mason *et al.* 1996, Morel *et al.* 1998).

Fiskar

Hur mycket metylkvicksilver som bioackumuleras hos högre trofiska organismer, som fiskar bestäms av flera faktorer. En faktor är biomagnifikationen av metylkvicksilver längs näringskedjan i akvatiska system. Bioackumuleringen av metylkvicksilver hos fiskar påverkas genom biomagnifikationen av metylkvicksilver, dess transport längs näringskedjan i akvatiska system. Främst för att metylkvicksilver oftast upptas vid lågtrofiska nivåer i akvatiska system och biomagnifikeras sedan uppåt genom näringskedjan till ämnet slutligen bioackumuleras hos toptrofiska organismer som fiskar (Riget *et al.* 2007). Fiskar och de organismer längre ner i näringskedjan har olika kapaciteter för att eliminera metylkvicksilver från deras kroppar. Detta betyder att hur mycket av metylkvicksilver som bioackumuleras hos fiskar bestäms dels främst av fiskens kapacitet att eliminera metylkvicksilver, men kanske också beror på kapaciteten hos de andra organismerna längs näringskedjan (Scheuhammer *et al.* 2008).

En rovfisks föda från olika arter i sötvattensystem
I ett annat experiment utfört av Johnson *et al.* (2015) undersöktes om olika sorters föda till rovfisken glasögongös (*Sander vitreus)* kunde bidra till olika koncentrationer bioackumulerat kvicksilver hos fisken. Främst utfördes experimentet för att studera hur bioackumuleringen av kvicksilver hos glasögongösen påverkades om den blev tvungen byta sin födotillgång. De använde sig av två olika sorters föda till den, ryggradslösa djur och fiskar. De kom fram till att glasögongösar som åt ryggradslösa djur hade en långsam tillväxt och bioackumulerade en högre koncentration kvicksilver i sina kroppar. Jämfört med glasögongös som åt fisk, så blev deras tillväxt snabbare och de bioackumulerade en mycket lägre koncentration kvicksilver i sina kroppar (ca: 85 % lägre). Det är viktigt att studera fiskarnas val av föda då det resulterar i en varierad bioackumulerad koncentration kvicksilver hos dessa typer av fiskar. Att människan påverkar fiskarnas val av föda kan ha en påverkan på bioackumuleringen av kvicksilver hos fiskar.

Selenintag minskar bioackumulering av metylkvicksilver hos fiskar
I en studie av Bjerregaard *et al.* (2011), undersöktes selens påverkan på bioackumuleringen av oorganiskt kvicksilver och metylkvicksilver hos främst sötvattensfiskar. De kom fram till att bara selen hade en effekt på metylkvicksilvret hos fiskarna. Selen verkade öka elimineringen av metylkvicksilver från fiskarnas kroppar. De använde sig av guldfiskar (*Carassius auratus*) och zebrafiskar (*Danio rerio*) för utförandet att sitt experiment. De använde sig av föda som innehöll olika former av selen för att observera om de olika formerna påverkade elimineringen av metylkvicksilver. Selenit, selenat, selen-cystin, selenometionin. selenit, selencystin och selenmetionin påverkade alla elimineringen av metylkvicksilver hos guldfisken men inte selenat. Gränsen för elimineringen av metylkvicksilver skedde vid 0.95 $\mu g \cdot Se \cdot g^{-1}$ föda. Denna studie kan bekräftas då från tidigare studier, där man har observerat en minskad bioackumulerad mängd metylkvicksilver hos fiskar där man har tillsatt selen. De olika formerna av selen gav upphov till olika eliminationshastigheter av metylkvicksilver. Selenintag ökar eliminationen av metylkvicksilver hos fiskar och kanske hos andra organismer längs näringskedjan i akvatiska system.

Olika strategier för att minska metylkvicksilverkoncentrationerna i sjöar och hydroelektriska reservoarer
Strategier för att minska metylkvicksilverkoncentrationerna i sjöar och hydroelektriska reservoarer är möjliga men kräver oftast mycket planering och pengar för att genomföras. Hydroelektriska reservoarer är konstgjorda sjöar som skapas när man stänger in vatten med en damm. Man fokuserar mer på att minska kvicksilverkoncentrationerna i fiskarna i de hydroelektriska reservoarerna. Dels för att konverteringen av kvicksilver till metylkvicksilver i dessa reservoarer sker med en hög hastighet och människans krav för el ifrån dessa hydroelektriska reservoarer leder till att flera reservoarer byggs. Den höga konverteringshastigheten av kvicksilver till metylkvicksilver i dessa reservoarer kan förklaras av tillförseln av organiskt kol från terrestra miljöer till reservoarerna vid ökande vattennivåer. Medan DOC binder till kvicksilver och gör kvicksilver otillgängligt för de metylerande bakterierna, så har organiskt kol en mer stimulerande effekt på de metylerande bakterierna. Organiskt kol stimulerar bakteriernas metylering av oorganiskt kvicksilver (Mailman *et al.* 2006).

De olika strategierna går ut på att påverka inflödet av kvicksilver till reservoarerna vid översvämning, metylkvicksilvers biomagnifikation och bioackumulering och kvicksilvers metylering till metylkvicksilver. De olika strategierna för att minska metylkvicksilverkoncentrationerna i dessa vattenmiljöer kan vara tillsättning av selen, avägsna fisk, tillsättning av kalksten vid låga pH-nivåer, förbränning av vegetation och jord innan översvämning, demetylering av metylkvicksilver via ultraviolett ljus, muddring av sediment. Selen kan minska fiskarnas bioackumulering av metylkvicksilver. Lime kan användas för att neutralisera sura sjöar. En intensiv fiskande av fiskar leder till att metylkvicksilverkoncentrationer i de akvatiska näringskedjorna minskar genom att fiskarnas tillväxt ökas. Förbränning av vegetation och jord mineraliserar organiskt kol och kvicksilver i jonform reduceras till elementärt kvicksilver. Istället för förbränning av jord och vegetation kan man istället avgränsa översvämningsområdet innan en översvämning och minska tillförseln av organiskt kol till reservoaren (Mailman *et al.* 2006).

Diskussion

Produktionen av metylkvicksilver från anaerobiska bakterier med elementärt kvicksilver (Hg(0)) som källa är i nuläget ett ganska nytt område och kanske representerar en okänd väg i kvicksilvrets cirkulation. Sambandet mellan bioackumulerat metylkvicksilver hos top-trofiska akvatiska djur som fiskar och denna typ av produktion av metylkvicksilver behövs studeras mer (Colombo *et al*. 2013). Dessutom behöver vi veta hur människan kan påverka Hg(0) bildningen, transport och dess omvandling i relation till bioackumulering av metylkvicksilver hos fiskar.

Det största utsläppet av kvicksilver till atmosfären kommer ifrån människan. Sjöar har sin främsta källa av kvicksilver från atmosfären och graden av deponeringen från atmosfären bestäms av graden av det antropogena utsläppet av kvicksilver (Chen *et al.* 2005). Det betyder att hur mycket kvicksilver som antropogent släpps ut i atmosfären bidrar till hur mycket kvicksilver som kan deponeras till akvatiska system och kan bidra till bioackumulationen av metylkvicksilver hos fiskar.

Selen och dess olika former som förekommer upp i födan, kontrollerar metylkvicksilvers bioackumulation i fiskar och har en stor påverkan på bioackumulationen av metylkvicksilver (Bjerregaard *et al.* 2011). Mekanismerna bakom selens funktion hos fiskar behöver studeras mer.

Kvaliteten och populationsdensiteten av plankton vid lågtrofiska nivåer kan påverka bioackumulationen av kvicksilver hos dessa organismer och tillslut fiskar (Chen & Folt 2005, Karimi *et al.* 2007). Vilken typ av föda fisken äter påverkar också mängden bioackumulerat kvicksilver (Johnson *et al.* 2015).

Det behövs mer förståelse för de olika stegen i kvicksilvrets cirkulation och de abiotiska och biotiska faktorer som styr dessa steg. Främst för att dessa olika steg i kvicksilvrets cirkulation och de faktorer som styr dessa, bidrar till mängden metylkvicksilver som bioackumuleras hos

fiskar. De processer som styr produktionen av metylkvicksilver, metylkvicksilvers bioackumulation och biomagnifikationen i akvatiska näringskedjor är kritiskt viktiga att förstå. Men främst de processer som styr och är involverade i produktionen av metylkvicksilver i akvatiska system är i regel de viktigaste att förstå. Man behöver veta detta för att veta hur människan kan påverka för att förhindra en mer bioackumulerad mängd metylkvicksilver hos fiskar i akvatiska system och tillslut hos människan. Studier behövs främst kring de mekanismer som styr de metylerande bakterierna i de akvatiska systemen. Främst för att de förmedlar graden av tillgängligt metylkvicksilver som kan bioackumuleras i akvatiska näringskedjor med det tillgängliga oorganiska kvicksilvret i akvatiska system.

Referenslista

Amyot M, Gill GA, Morell FMM. 1997. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. Environmental Science & Technology **31:** 3606-3611.

Baughman TA. 2006. Elemental mercury spills. Environmental Health Perspectives **114**: 147-152.

Bjerregaard P, Fjordside S, Hansen MG, Petrova MB. 2011. Dietary selenium reduces retention of methyl mercury in freshwater fish. Environmental Science & Technology **45**: 9793-9798.

Boening D W. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. Chemosphere **40**: 1335-1351.

Chen CY, Stemberger RS, Kamman NC, Mayes BM, Folt CL. 2005. Patterns of Hg bioaccumulation and transfer in aquatic food webs across multi-lake studies in the northeast US. Ecotoxicology **14**: 135-147.

Chen CY, Folt CL. 2005. High plankton densities reduce mercury biomagnification. Environmental Science & Technology **39**: 115-121.

Chetelat J, Amyot M, Garcia E. 2011. Habitat-specific bioaccumulation of methylmercury in invertebrates of small mid-latitude lakes in North America. Environmental Pollution **159**: 10-17.

Colombo JM, Ha JY, Reinfelder JR, Barkay T, Yee N. 2013. Anaerobic oxidation of Hg(0) and methylmercury formation by Desulfovibrio desulfuricans ND132. Geochimica et Cosmochimica Acta **112**: 166-177.

Hall BD, Bodaly RA, Fudge RJP, Rudd, JWM, Roseberg DM. 1997. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish. Water Air and Soil Pollution **100**: 12-24.

Hsu-kim H, Kucharzyk KH, Zhang T, Deshusses MA. 2013. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: A critical review. Environmental Science & Technology **47:** 2441-2456.

Johnson BM, Lepak JM, Wolff BA. 2015. Effects of prey assemblage on mercury bioaccumulation in a piscivorous sport fish. Science of the Total Environment **506:** 330-337.

Karimi R, Chen CY, Pickahardt PC, Fisher NS, Folt CL. 2007. Stoichiometric controls of mercury dilution by growth. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **104:** 7477-7482.

Kelly CA, Rudd JWM, Holoka MH. 2003. Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium: Implications for Hg cycling. Environmental Science & Technology **37**: 2941-2946.

Knightes CD, Sunderland EM, Barber MC, Johnston JM, Ambrose RB. 2009. Application of ecosystem-scale fate and bioaccumulation models to predict fish mercury response times to changes in atmospheric deposition. Environmental Toxicology and Chemistry **28**: 881-893.

Lalonde JD, Amyot M, Kraepiel AML, Morel FMM. 2001. Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. Environmental Science & Technology **35**: 1367-1372.

Mailman M, Stepnuk L, Cicek N, Bodaly RA. 2006. Strategies to lower methylmercury concentrations in hydroelectric reservoirs and lakes: A review. Science of the Total Environment **368:** 224-235.

Mason RP, Reinfelder JR, Morel, FMM. 1996. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. Environmental Science & Technology **30**: 1835-1845.

Michell CPJ, Gilmour CC. 2008. Methylmercury production in a Chesapeake Bay salt marsh. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, doi:** 10.1029/2008JG000765.

Morel FMM, Kraepiel AML, Amyot M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. Annual Review of Ecology and Systematics **29:** 543-566.

Orihel DM, Paterson MJ, Gilmour CC, Bodaly RA, Blanchfield PJ, Hintelmann H, Harris RC, Rudd JWM. 2006. Effect of loading rate on the fate of mercury in littoral mesocosms. Environmental Science and Technology **40**: 5992-6000.

Orihel DM, Paterson MJ, Blanchfield PJ, Bodaly RA, Hintelmann H. 2007. Experimental evidence of a linear relationship between inorganic mercury loading and methylmercury accumulation by aquatic biota. Environmental Science & Technology **41**: 4952-4958.

Pacyna EG, Pacyna JM, Steenhuisen F, Wilson S. 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. Atmospheric Environment **40:** 4048-4063.

Ravichandran M. 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. Chemosphere **55**: 319-331.

Riget F, Moller P, Dietz R, Nielsen TG, Asmund G, Strand J, Larsen MM, Hobson, KA. 2007. Transfer of mercury in the marine food web of West Greenland. Journal of Environmental Monitoring **9**: 877–883.

Scheuhammer AM, Basu N, Burgess NM, Elliott JE, Campbell GD, Wayland M, Champoux L, Rodrigue J. 2008. Relationships among mercury, selenium, and neurochemical parameters in common loons (Gavia immer) and bald eagles (Haliaeetus leucocephalus). Ecotoxicology **17**: 93–101.

Van Walleghem JLA, Blanchfield PJ, Hintelmann Holger. 2007. Elimination of mercury by yellow perch in the wild. Environmental Science & Technology **41**: 5898-5901.

Zhang T, hsu-Kim. 2010. Photolytic degradation of methylmercury enhanced by binding to natural organic ligands. Nature Geoscience **3:** 473–476.

Kan bioackumuleringen av kvicksilver påverkas hos fisk?: etisk bilaga

Andreas Bergström

Självständigt arbete i biologi 2015

Otillräcklig kunskap kring kvicksilver i akvatiska system.

Bör man släppa ut kvicksilver till miljön utan att man vet om vad det finns för faktorer i miljön som kan påverka ansamlat kvicksilver hos fiskar?

Det finns argumentet för utsläppet av kvicksilver. Det gäller oftast förbränning av fossila bränslen som ger upphov till bensin eller diesel etc. för mänskligt bruk. Människorna förstår konsekvenserna av utsläppet men företagens ekonomiska vinning överväger oftast värdet för miljön och den hållbara utvecklingen. Användningen av kolkraft och petroleum hoppas vi reduceras i framtiden p.g.a. andra alternativ till energikällor.

Men det finns argument emot som talar för att man inte vet exakt hur kvicksilver kan påverkas i de olika akvatiska miljöerna, främst vilka faktorer som finns i de akvatiska miljöerna som styr graden av ansamlat kvicksilver hos fiskar. Var dessa företag släpper ut kvicksilver till miljön har ju en stor påverkan på ansamlat kvicksilver hos fiskar.

Företag som är involverade i utsläppet av kvicksilver behöver mer kunskaper på de faktorer i akvatiska miljöerna som kan påverka kvicksilvers ansamling hos akvatiska organismer. Dels för att de har ett ansvar som ett företag att ta reda på hur deras utsläpp av kvicksilver kan påverka den närliggande vattenmiljön.

Nya studier har påvisat att en form av kvicksilver som transporteras lätt omkring i olika miljöer kan bidra till metylkvicksilverproduktionen. Denna ”nya väg” i kvicksilvrets cirkulation kan ha oförutsägbara konsekvenser för akvatiska ekosystem och är ett bevis på att man behöver mer förståelser för dessa processer involverade i metylkvicksilverproduktionen.

Det behövs mer forskning kring de faktorer som styr graden av ansamlat kvicksilver i akvatiska näringskedjor. Det finns en del metoder man kan utföra sen utifrån den informationen för att minska bioackumulationen av kvicksilver hos fiskar.

Forskningsetik

Jag känner att jag har använt källor som tillförlitliga utifrån impaktfaktorn och hur många gånger den har citerats. Jag har hittat många delar av min information som är nyanserat och relevant men vissa delar av informationen kanske inte blev det p.g.a. att inte jag har hittat

något nytt om just det ämnet. Jag har refererat alla text förutom min egen. Jag har tydligt visat vad som är mina egna slutsatser i texten då jag har bildat ett eget stycke med orefererad text. Jag har inte haft någon åtanke på genus när jag sökte information. Då det är ganska svårt att avgöra kön utifrån deras efternamn eller utländska förnamn.