

Förbättrad riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment

RAPPORT 5629 • NOVEMBER 2006



Kunskapsprogrammet



Förbättrad riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment

Författare:

Ulf Skyllberg – Sveriges Lantbruksuniversitet

Andreas Drott - Sveriges Lantbruksuniversitet

Lars Lambertsson – Umeå universitet

Erik Björn – Umeå universitet

Beställningar

Ordertel: 08-505 933 40

Orderfax: 08-505 933 99

E-post: natur@cm.se

Postadress: CM-Gruppen, Box 110 93, 161 11 Bromma

Internet: www.naturvardsverket.se/bokhandeln

Naturvårdsverket

Tel 08-698 10 00, fax 08-20 29 25

E-post: natur@naturvardsverket.se

Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm

Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN 91-620-5629-8.pdf

ISSN 0282-7298

Elektronisk publikation

© Naturvårdsverket 2006

Tryck: CM Digitaltryck AB

Omslagsbild: Andreas Drott, SLU

Förord

Ett av riksdagens miljömål är Giftfri miljö, och i detta mål ingår att efterbehandla och sanera förorenade områden. Brist på kunskap om risker med förorenade områden och hur de bör hanteras har identifierats som hinder för ett effektivt saneringsarbete. Naturvårdsverket har därför initierat kunskapsprogrammet Hållbar Sanering.

Denna rapport redovisar projektet ”Förbättrad riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment” som har genomförts inom Hållbar Sanering. För att nå målet med bättre riskbedömningar för kvicksilverförorenade sediment har kritiska faktorer identifierats och kvantifierats. Dessa är framförallt nettobildning, löslighet och biologisk tillgänglighet av metylkvicksilver, MeHg, en form av kvicksilver som är mycket toxisk och ackumuleras i biota.

Projektgruppen har utgjorts av Ulf Skyllberg (projektledare) och Andreas Drott vid Sveriges Lantbruksuniversitet, institutionen för skogsekologi; Wolfgang Frech, Erik Björn, Lars Lambertsson, och Andrei Shchukarev vid Umeå universitet, Kemiska institutionen; Sven-Åke Heinemo på Sweco-VIAK (sedan 2006 vid Sundsvalls kommun) samt Henning Holmström på Envipro Miljöteknik AB (sedan 2005 på Sveriges geologiska undersökning). Kontaktperson för Hållbar Sanering har varit Bo Svensson vid Linköpings Universitet, TEMA Vatten.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporten. Författarna svarar ensamma för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Naturvårdsverket november 2006

Innehåll

SAMMANFATTNING	7
SUMMARY	8
1 BAKGRUND	9
1.1 Kviksilverförorenade sediment och risker	9
1.2 Syfte	9
1.3 Metylering och demetylering	10
1.3.1 Metylering	10
1.3.2 Demetylering	11
1.4 Kemisk speciation och löslighet	11
2 BESKRIVNING AV OBJEKT	13
3 METODER	14
3.1 Provtagning av sediment och porvatten	14
3.2 Kemisk speciation av fast fas	15
3.2.1 Totalhaltsanalyser	15
3.2.2 Röntgenspektroskopianalys av svavel och kvicksilver	15
3.2.3 Bestämning av kvicksilverformer genom termisk avdrivning	16
3.3 Kemiska analyser av porvatten	16
3.3.1 Omvärldsfaktorer	16
3.3.2 Kviksilver och metylkvicksilver	16
3.4 Speciationsberäkningar för porvatten	17
3.4.1 Kviksilver	17
3.4.2 Metylkvicksilver	18
3.4.3 Övriga kemiska beräkningar	19
3.5 Metylerings- och demetyleringshastigheter	19
3.5.1 Experimentell bestämning med hjälp av isotoper	19
3.5.2 Specifika hastighetskonstanter för potentiell metylering, K_m	20
3.5.3 Specifika hastighetskonstanter för potentiell demetylering, K_d	21
4 RESULTAT OCH DISKUSSION	22
4.1 Betydelsen av provtagning och extraktion av porvatten i syrefri miljö	22
4.2 Kemisk speciation av den fasta fasen	23
4.2.1 Svavel och järn	23
4.2.2 Kviksilver	25
4.3 Löslighet och porvattenkemi	29
4.3.1 Fördelningskonstanter för kvicksilver och metylkvicksilver	29
4.3.2 Beräknade kvicksilver- och metylkvicksilverformer	31
4.4 Metylerings- och demetyleringshastigheter	34
4.5 Samband mellan porvattenkemi och metylering	36
4.5.1 Samband med specifik metyleringshastighetskonstant (K_m)	36

4.5.2 Samband med totalhalt metylkvicksilver	40
4.6 Samband mellan porvattenkemi och demetylering	42
4.6.1 Samband mellan totalhalter och demetylering	42
	42
4.6.2 Samband mellan metylkvicksilverformer i porvatten och demetylering	42
5 SLUTSATSER OCH RISKBEDÖMNING	46
6 VETENSKAPLIGA UPPSATSER PRODUCERADE INOM PROJEKTET	49
7 TILLKÄNNAGIVANDEN	50
8 REFERENSER	51
TABELLER	55

Sammanfattning

Kunskapen om risker för miljö och människa i och i anslutning till lokalt gravt kvicksilverförorenade sediment och jordar är idag begränsad. Senare års forskning om kvicksilvers biogeokemi i sediment, jordar och vattendrag påverkade av mer diffusa utsläpp pekar entydigt på att bildning, tillgänglighet och spridning av organiska former av kvicksilver, i huvudsak metylkvicksilver (MeHg), är mest kritiskt för ackumulering av kvicksilver i biota. Med detta synsätt som utgångspunkt, har syftet med föreliggande projekt varit att identifiera de faktorer som styr bildning, ackumulering och löslighet av metylkvicksilver i förorenade sediment.

Bildning av MeHg ombesörjs i första hand av s.k. sulfatreducerande bakterier. Nettoproduktion av MeHg ges av skillnaden mellan bildning och nedbrytning av MeHg. Dessutom bidrar bort- och tillförsel av MeHg till totalhalten i sedimentet. Baserad på rådande teoribildning, har vår arbetshypotes varit att de kemiska formerna av oorganisk kvicksilver (Hg) i porvattnet, främst halten av neutrala Hg-sulfider, styr nettometyleringen medan löst organisk substans och lösta oorganiska sulfider avgör lösligheten av både Hg och MeHg.

Sju olika objekt med kvicksilverhaltiga sediment inkluderades i studien. Sediment från Karlshäll, Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden har alla påverkats av utsläpp av fenykvicksilverpreparat tillsammans med massafiber, medan sediment från Köpmanholmen, Skutskär och Marnästjärn i huvudsak är påverkade av utsläpp av Hg⁰(l) från kloralkaliindustrier och annan industriell verksamhet. Lokaler täcker in en variation i såväl klimat, salinitet som produktivitet och halt av organiskt material.

All provtagning av sediment och porvatten utfördes under reducerad miljö (kvävgas). En delstudie visade att halten av metylkvicksilver i porvatten kan underskattas mer än 100 gånger om extraktion och filtrering av porvatten inte sker i anaerob miljö. Förutom våtkemiska metoder användes röntgenspektroskopi för analys av den fasta fasen. I porvattnet analyserades Hg, MeHg, dominerande anjoner och katjoner, pH, löst sulfid och löst organisk substans. Den kemiska speciationen i porvattnet beräknades med modeller. Dessutom bestämdes metylerings- och demetyleringshastigheten i samtliga sedimentprover under 48 timmar vid 25°C.

Resultaten visar att koncentrationen av neutrala Hg-sulfider, tillsammans med tillgången på energirika kolföreningar, bestämmer både metyleringshastighet och den långsiktiga ackumuleringen av metylkvicksilver. Baserat på de sju objekten i studien, visade sötvattenmiljöer med hög primärproduktion och höga halter av neutrala Hg-sulfider både den högsta metyleringshastigheten och den högsta %-andelen MeHg i sedimenten. Resultaten visar att, förutom totalhalter av Hg och MeHg, bör halten av lösta sulfider och en kvantifiering av primärproduktion och energirika kolföreningar ingå som en del i underlaget vid riskbedömning av kvicksilverhaltiga sediment.

Summary

The knowledge about risks associated with local contamination of sediments and soils by mercury is limited. Recent research on the biogeochemistry of mercury in landscapes of forests and wetlands has clearly pointed out the transformation of inorganic mercury (Hg) to methyl mercury (MeHg) as the most important process behind accumulation of mercury in biota. With this view as a starting point, the objectives of this project have been to identify and determine factors controlling formation, solubility and accumulation of MeHg in polluted sediments.

Sulfate reducing bacteria (SRB) have been shown to be responsible for most of the production of MeHg (methylation) in sediments and soils, whereas a range of bacteria seem to be responsible for the degradation of MeHg to Hg (demethylation). Obviously, a net formation of MeHg is obtained if the rate of methylation exceeds the rate of demethylation. The prevailing theory is that methylation processes are in part controlled by a passive uptake of inorganic, neutral Hg-complexes by SRB. This has been demonstrated in simple laboratory systems, but not in sediments and soils. Our hypothesis in this project has been that uptake of neutral Hg-sulphides controls the net methylation rates and the accumulation of MeHg in severely contaminated sediments.

Seven different sites with Hg contaminated sediments were sampled during 2004 – 2005. Sediments at Karlshäll, Turingen, Övre Svartsjön and Nötöfjärden were all contaminated by the pesticide phenyl-Hg, used to preserve pulp-fibre. Sediments at Köpmanholmen, Skutskär and Marnästjärn were contaminated by elemental Hg⁰(l), mainly spilled from the chlor-alkali process at nearby industries. The sites were located in Sweden, covering differences in climate, salinity, content and quality of organic matter (pulp-fibre) and primary production.

Sampling of sediments and extraction of pore water was conducted under anaerobic conditions (nitrogen atmosphere). A method study showed that the concentration of MeHg in pore water could be underestimated by more than 100 times if extracted in ambient air. In addition to total analyses, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy were used to characterize the solid phase chemistry of the sediments. In pore water Hg, MeHg, predominating an- and cations, pH, sulphides and dissolved organic matter were determined. Models were used to calculate the chemical speciation of Hg and MeHg in pore water. Average rates of methylation and demethylation were determined for 48 h at 25°C.

The results show that concentrations of neutral Hg-sulphides, together with the availability of energy-rich organic matter, control both net methylation rates and accumulated concentrations of MeHg in sediments. Freshwater environments with a high primary production and high concentrations of Hg-sulphides constitute a high risk. Results imply that besides total concentrations of Hg and MeHg, the concentration of inorganic sulphides in pore water and a determination of primary production should be part of risk assessments.

1 Bakgrund

1.1 Kvicksilverförorenade sediment och risker

Kvicksilver (Hg) är välkänt som ett av de mest allvarliga miljögifterna och är ett prioriterat ämne i arbetet med efterbehandling av förorenade områden. Lokalt kvicksilverförorenade sediment är idag kända från en mängd platser i Sverige. De dominerande källorna är fenyلكvicksilverpreparat (ofta fenyلكvicksilveracetat), som använts inom massa- och pappersindustrin för att bekämpa mikrobiell tillväxt i processvattnet och för impregnering av våt slipmassa, samt elementärt kvicksilver, $\text{Hg}^0(\text{I})$, som fortfarande används som katod vid elektrolytisk tillverkning av klorgas och lut (kloralkali-processen). Historiskt sett har massa- och pappersindustrier och kloralkaliindustrier ofta varit belägna intill varandra, varför kvicksilver av olika former förorenat sediment i sjöar och havsvikar utanför sådana anläggningar. I många fall har kvicksilver varit associerat till massafibern som släppts ut med processvattnet och kommit att bygga upp så kallade fiberbankar. Fenyلكvicksilver är inte stabilt i miljön och omvandlas snart till oorganiskt kvicksilver, $\text{Hg}(\text{II})$. Även $\text{Hg}^0(\text{I})$ omvandlas ganska snart till $\text{Hg}(\text{II})$ i oxiderad miljö. I sediment och jordar omvandlas sedan $\text{Hg}(\text{II})$ i varierande grad till den kvicksilverform som i första hand ackumuleras i organismer: monometyلكvicksilver (MeHg).

Oavsett om kvicksilver härrör från lokal förorening, eller om det spridits genom långväga atmosfärstransport, så är den viktigaste kända exponeringsvägen för människor konsumtion av fisk. Det är idag ett etablerat faktum att den kvicksilverform som tas upp och ackumuleras i fisk till största delen är metyلكvicksilver (Downs m. fl. 1998). Det är inte ovanligt att så mycket som 95 % av kvicksilver i fiskvävnad utgörs av metyلكvicksilver. Omvandlingen av $\text{Hg}(\text{II})$ till MeHg bör därför i hög grad avgöra riskerna för människor och miljö i anslutning till lokalt förorenade områden. Trots detta faktum är kunskapen om denna omvandling relativt bristfällig och riskbedömningar grundas än så länge endast i begränsad utsträckning på förekomst av MeHg, eller än mindre på omvandling av $\text{Hg}(\text{II})$ till MeHg. För att bättre kunna prioritera områden för efterbehandling är det alltså absolut nödvändigt att känna till under vilka förhållanden bildning av metyلكvicksilver gynnas (eller missgynnas), samt under vilka förhållanden som det bildade metyلكvicksilvret är mest rörligt och tillgängligt för organismer.

1.2 Syfte

Syftet med föreliggande projekt är att identifiera de faktorer som styr metylering och demetylering av kvicksilver, samt kemisk förekomstform (speciation) av kvicksilver och metyلكvicksilver i lokalt förorenade sediment. Kunskap om dessa faktorer är en förutsättning för att förstå under vilka förhållanden upptaget i organismer är störst.

1.3 Metylering och demetylering

Totalhalten av metylkvicksilver i ett sediment är ett nettoresultat av metyleringsprocesser, bildning av MeHg från Hg(II), och demetyleringsprocesser, nedbrytning av MeHg. Transport av MeHg från sedimentet till vattenmassan, samt upptag i organismer, påverkar också halten metylkvicksilver i sedimentet.

1.3.1 Metylering

Det är idag ett etablerat faktum att metylering av Hg(II) sker i miljön, och att det är sulfatreducerande bakterier (SRB) som står för det mesta av metyleringen i sediment (Compeau och Bartha 1985, Devereux m. fl. 1996, King m. fl. 2001). SRB försörjer sig genom att utnyttja energiskillnaden mellan energirikt organiskt kol (elektrondonator) och sulfat (SO_4^{2-} , elektronacceptor). Förutom tillgång på kol och sulfat gynnas sulfatreduktionen av en optimal temperatur.

I samband med sulfatreduktionen sker en metylering av Hg(II). För att detta skall kunna ske krävs att Hg(II) kan transporteras in i bakteriens cell och till den del av cellen där metyleringen sker. Mycket av senare års forskning på kvicksilverområdet har ägnats åt tillgängligheten av Hg(II) för metylering. Man anser att metyleringen sker genom att en metylgrupp förs över från metylcobalamin (metylerat vitamin B12) till Hg(II), se tex Choi m. fl. (1994). Den exakta biokemiska reaktionsvägen är dock inte klarlagd. Det mesta tyder på att metyleringen av Hg(II) är en sidoreaktion som sker av en slump (Benoit m. fl., 2003).

Med detta som utgångspunkt har teorier angående tillgängligheten av Hg(II) för metylering utarbetats. Då metyleringsreaktionen sker av en slump, antas upptaget av Hg(II) i cellen vara passivt. De molekyler som lättast transporteras över biologiska membran är små och lipofila. Resultat från enkla system med laddade och oladdade klorokomplex (HgCl_2^0 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-}) i laboratoriemiljö visade att de oladdade (mer lipofila) formerna lättare diffunderade över cellmembran (Barkay m fl 1997). Eftersom metyleringsprocessen sker i reducerad miljö, har sedan fokus kommit att riktas mot Hg(II)-komplex som är vanligare än kloro-komplexen i reducerad miljö. Flera studier har visat att koncentrationen av neutrala sulfidkomplex, i första hand $\text{Hg}(\text{SH})_2^0(\text{aq})$ och $\text{HgS}^0(\text{aq})$, sannolikt är avgörande för upptaget av Hg(II), och därmed i hög grad styr metyleringen i enkla modellsystem (Benoit m. fl., 2001, Jay m. fl., 2002). Sannolikt gäller detta även i reducerade sediment, då beräknade halter av $\text{HgS}^0(\text{aq})$ uppvisat signifikant positiva samband med totalhalten MeHg i olika miljöer (Benoit m.fl. 1999). Såvitt vi känner till har inga studier publicerats där halterna av neutrala kvicksilversulfider i porvatten relaterats till experimentellt uppmätta metyleringshastigheter i sediment. Dessutom anser vi att det finns brister i de modeller som hittills använts för att beräkna halten av neutrala kvicksilversulfider. Bland annat har inte inverkan av löst organiskt kol (DOC) tagits med i modellerna, vilket är en stor brist.

1.3.2 Demetylering

I första hand har två olika mekanismer för demetylering beskrivits: oxidativ och reduktiv demetylering. Båda mekanismerna är biotiska. Vid oxidativ demetylering används metylgruppen som elektronondonator, varvid CH_3^- oxideras till CO_2 . Slutprodukterna blir alltså CO_2 och Hg(II) . Mekanismen är en del av den mikrobiella metabolismen och det är alltså inte någon aktiv avgiftningsmekanism. Den förekommer hos såväl aeroba som anaeroba organismer, och i både estuarie- och sötvattensmiljöer (Oremland m. fl., 1991). Reduktiv demetylering är en aktiv demetyleringsmekanism: två gener kodar för två olika enzym, där det första klyver bindningen mellan metylgruppen och Hg(II) och det andra reducerar Hg(II) till Hg^0 . Slutprodukterna blir alltså CH_4 och Hg^0 . Det är visat att andelen reduktiv demetylering i miljön ökar med totalhalten kvicksilver (Marvin-DiPasquale m. fl., 2000; Schaefer m. fl. 2004). De gener som kodar för enzymen förekommer ofta på plasmider, vilket gör att de är spridda bland många olika typer av mikroorganismer (Liebert m. fl., 1999).

1.4 Kemisk speciation och löslighet

Kvicksilver och metylkvicksilver bildar starka komplex med svavelgrupper i både oorganiska och organiska former. I oxiderad miljö dominerar de organiska svavelformerna tiol (RSH), organisk sulfid (RSR), organisk disulfid (RSSR) och organisk polysulfid (RSS_nR), där $n > 1$. I miljöer med låga syrehalter, vanligen i samband med vattenmättnad i kombination med mikrobiell nedbrytning av organisk substans, förekommer även oorganiska sulfider [$\text{H}_2\text{S(g)} - \text{H}_2\text{S(aq)} - \text{HS}^-$]. I marina miljöer eller brackvattenmiljöer, där svaveltillgången är god, kan höga halter av oorganiska sulfider bildas, medan halterna i sötvattenmiljöer vanligen är lägre. En viktig faktor vid bildning av lösta oorganiska sulfider är tillgången på järn. Järn reduceras lättare än svavel varför den reducerade formen Fe(II) alltid finns närvarande då sulfider bildas. Vid tillräckligt höga halter av Fe(II) eller HS^- bildas amorf järnsulfid, FeS(s) , genom reaktionen $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{FeS(s)} + \text{H}^+$. I vissa miljöer kan med tiden den kristallina formen pyrit $\text{FeS}_2(\text{s})$ bildas. Dessutom kan en rad övergångsformer mellan FeS(s) och $\text{FeS}_2(\text{s})$ bildas, beroende på omvärldsbetingelser som temperatur, pH, sammansättning av Fe/S samt tillgång på organiskt material. I fiberbankar är det organiska materialet vanligen dominerande och då bildas i huvudsak amorf FeS(s) .

Eftersom halten av svavelföreningar vanligen är betydligt högre än halterna av kvicksilver och metylkvicksilver, även i kraftigt förorenade sediment, är de dominerande förekomstformerna av både Hg och MeHg komplex med organiska och oorganiska svavelföreningar. Detta gäller både i porvattnet och i den fasta fasen i sedimentet. I reducerade sediment bildar kvicksilver en fast fas med sulfid. Den kan vara 2-koordinerad och kristallin (cinnober, HgS(s) , röd) eller 4-koordinerad och mer amorf (metacinnober, HgS(s) , svart). Dessutom kan blandfaser mellan HgS(s) och FeS(s) bildas. Kvicksilver kan även komplexbindas till fast organiskt material via två tiolgrupper [Hg(SR)_2], eller adsorberas på ytan av FeS(s) . Metylkvicksilver bildar till skillnad från kvicksilver ingen fast fas med sulfid. Däremot

bildar MeHg på samma vis som kvicksilver starka komplex med tiolgrupper (MeHgSR) och med sulfider på ytor av FeS(s). I porvattnet bildas motsvarande lösta komplex med organiska tioler: $\text{Hg}(\text{SR})_2^0(\text{aq})$ och $\text{MeHgSR}^0(\text{aq})$. Nollan visar att komplexen är oladdade men lösta i vatten. Dessutom bildas en rad olika lösta komplex med oorganiska sulfider: $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$, HgS_2H^- , HgS_2^{2-} , HgS_5^0 , MeHgSH^0 och MeHgS^- . Förutom dessa komplex finns antagligen en rad andra, framförallt olika typer av oorganiska polysulfider, men kunskapen om dessa är för närvarande liten.

Sammanfattningsvis bestäms speciationen av Hg och MeHg av en rad faktorer där pH, redoxpotential och halter av olika typer av sulfider är helt avgörande. I korthet kan sägas att det föreligger en konkurrens mellan organiska och oorganiska svavelföreningar om både Hg och MeHg. Övriga typer av komplex, t. ex. med halider (Cl, Br) och OH^- joner kan i det närmaste bortses från i organiskt rika sediment eller jordar (t. ex. Skyllberg m. fl., 2003).



Figur 1. Karta över de objekt som ingår i denna studie.

2 Beskrivning av objekt

Sju olika objekt med kvicksilverhaltiga sediment inkluderades i studien. Den geografiska belägenheten visas i Figur 1. Sedimenten i Karlshäll, Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden har alla påverkats av utsläpp av fenyلكvicksilverpreparat. Sedimenten i Köpmanholmen och Skutskär är i huvudsak påverkade av utsläpp av $\text{Hg}^0(1)$ från kloralkaliindustrier. Marnästjärn är också påverkad av $\text{Hg}^0(1)$, men från annan industriell verksamhet. Lokalerna täcker in en variation i såväl klimat, salinitet som produktivitet och halt av organiskt material i sedimenten. Årsmedeltemperaturen vid närmaste SMHI-station är angiven i Tabell 1.

Två av lokalerna, Köpmanholmen och Skutskär, är belägna i brackvattenmiljöer i Bottenhavet. Övriga fem lokaler är belägna i sötvattenmiljö. Karlshälls fiberbankar ligger i en liten vik av Lule älv, 10 kilometer uppströms utloppet i Bottenviken. Påverkan av brackvatten är bedömd som liten. Marnästjärn är en mindre sjö belägen centralt inom Ludvika kommun, och en del av ett sötvattenssystem i Svartåns övre lopp. Turingen, Nykvarns kommun, är en sötvattenssjö som mynnar i Mälaren. Övre Svartsjön, Hultsfreds kommun, är en humös sjö i ett barrskogslandskap, medan Nötöfjärden, vid Påskallavik, är en avsnörd vik av Östersjön som i dagsläget i huvudsak är ett sötvatten med begränsad inverkan av Östersjön i samband med högvatten.

Sedimenten i Karlshäll, Köpmanholmen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden består i grunden av ren pappersmassafiber. I Köpmanholmen har sedimentet kommit att överlagras av minerogent material från Nätraån, som mynnar alldeles i närheten. Detta gör att halten organiskt material i ytskiktet bara är ca 10 procent, men sedan ökar med djupet. De övriga tre lokalerna består till 50% eller mer av organiskt material (jfr Tabell 1, organiskt C 22-39%). Skutskär och Marnästjärn består av mörka sediment där $\text{FeS}(s)$ och andra minerogena faser finns närvarande. Dessa två sediment visar intermediära halter av organiskt kol (11-19 % organiskt C). En orsak till bildningen av $\text{FeS}(s)$ i Skutskär är att sulfat och järn släppts ut i sedimenten i form av kisaska och sannolikt även pyrit, $\text{FeS}_2(s)$. Turingen, där sedimentet provtagits i utkanten av det område som muddrats och sanerats på kvicksilver, har de mest minerogena sedimenten med 6% organiskt C. Sedimentet i Turingen är delvis överlagrat med en 2-5 cm mäktig gel bestående av aluminiumoxid, med syfte att förhindra partikeltransport av kvicksilver från sedimentet.

Baserat på de olika miljöer som lokalerna representerar har vi delat in sedimenten i tre kategorier: 1) brackvattensediment (Köpmanholmen + Skutskär), 2) sötvattensediment med låg primärproduktion (Karlshäll), och 3) sötvattensediment med högre primärproduktion (Marnästjärn + Turingen + Övre Svartsjön + Nötöfjärden). Skillnader i primärproduktion baseras på skillnader i klimat (längden på vegetationsperioden) samt på skillnader i C/N-kvoten i ytsedimenten. Vår tolkning är att en C/N-kvot runt 8-12 representerar omsättning av energirika föreningar från plankton och frilevande alger, medan en kvot runt 30 eller högre indikerar mer svårnedbrytbara kolföreningar (i vissa sediment med stort bidrag från pappersmassafibrer) och en lägre mikrobiell aktivitet.

3 Metoder

3.1 Provtagning av sediment och porvatten

Under 2004 och 2005 togs sedimentprover på sju platser: Köpmanholmen, Skutskär, Karlshäll, Marnästjärn, Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden. Tre sedimentprofiler omfattande 0-25, 0-45 and 0-20 cm provtogs i 5-cm skikt i Köpmanholmen i oktober 2004. I september 2005 provtogs ytterligare 10 provpunkter på djupen 0-5 och 5-10 cm. Sediment från hamnbassängen i Skutskär provtogs i tre profiler december 2004. En profil separerades i djupnivåerna 0-3, 3-6, 6-9, 9-12, 12-15, 15-18 och 18-23 cm, en andra profil omfattade 0-5, 5-10, 10-15, 15-20 och 20-25 cm, och en tredje profil separerades i nivåerna 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 cm. Ytterligare en provtagning gjordes i juni 2005 då ytsediment (0-5 cm) togs på tre platser i hamnbassängen, samt på två platser i Östra viken, där muddrade sediment invallas. I Marnästjärnen, Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden provtogs 0-5 och 5-10 cm (i någon punkt 0-7 och 7-15 cm) i 2-6 olika punkter. I Karlshäll provtogs en sedimentprofil i mars 2005 omfattande nivåerna 0-2, 2-6, 6-10 och 10-20 cm, och tre profiler i september på 0-5 och 5-10 cm djup.

Sedimenten provtogs från båt (eller is) med två olika typer av Kajakprovtagare i polykarbonat-material (GEMINI-provtagare, innerdiameter 80 mm, Oy Kart Ab, Finland och HTH-provtagare, innerdiameter 70 mm, HTH-teknik, Luleå). En provpunkt representerades av ett flertal sedimentproppar från en area av ca 1 m². Propparna sektionerades direkt i båten och varje sektion från en viss provpunkt samlades i en separat plasthink (Hammarplast). Anledningarna till att flera proppar togs på varje provpunkt var dels att relativt mycket sediment behövdes för analyser, dels att mer sediment ger en större redoxbuffert under transport och lagring. För att minimera kontakt med syre under provtagningen användes N₂(g) och hinkarna fylldes helt med sediment. pH och H₂S(aq) mättes i de provtagna sedimenten direkt i fält med pH-meter (Mettler Toledo MA 130 ion meter, Mettler Toledo InLab 413 IP 67 elektrod) och H₂S microsensors (Unisense, Danmark).

Sedimentproverna homogeniserades vid hemkomsten i laboratorium. Beroende på konsistensen användes antingen en mixer (Bosch) eller en glasstav. Kontakt med syre under homogeniseringen minimerades genom att arbeta genom ett hål i locket och genom att fylla på med N₂(g) i hinken. Om tecken fanns på oxidation under transporten skrapades den översta delen av sedimentet av före homogenisering. Mätningarna av pH och H₂S(aq) upprepades på lab, för att kontrollera effekten av transport (samt i vissa fall lagring). Delprov för analys av totalhalt Hg, MeHg, C, N, S och Fe, för fastfassetisering (röntgenspektroskopi), samt för mätning av potentiell metylering och demetylering fördes över till 50 ml Falconrör (polypropylen). Delprov för extraktion av porvatten fördes över till 50 ml Falconrör som centrifugerades i 30 min vid 4 000 rpm (Centurion 1040 series, UK). Därefter filtrerades centrifugatet med en 20 ml-spruta och polykarbonatfilter (BD Discardit polypropylen och polyetylen-spruta, steril och latex-fri, Millex AP20 förfilter, glasfiber och Millex HA filter, blandad cellulosaeater, 0.45 µm) och filtratet samlades upp i nya Falconrör. Filtrering och uppsamling av filtrat gjordes i

glove-box, under N₂(g). En jämförande studie av filtrering i N₂(g) och luft (se kapitel 4.1) gjordes också. De porvattenprover som analyserades för totalhalt S, Fe, Mn och Ca surgjordes genom tillsats av 1 M HCl (pH<1) direkt efter filtrering.

3.2 Kemisk speciation av fast fas

3.2.1 Totalhaltsanalyser

Totalhalt C och N analyserades med en PerkinElmer 2400 CHN elemental analyser i torkade, malda, homogeniserade sedimentprov. Totalhalt S och Fe analyserades efter totaluppslutning i ett slutet system (EPA 3052). Massan 300 mg fuktigt sediment uppslötts två gånger under 15 minuter och 180 °C i 10 mL koncentrerad HNO₃ och 3 ml HF, samt en tredje gång efter ytterligare tillsats av 4 ml HNO₃ och 2 ml H₂O₂. Totalhalt S och Fe analyserades därefter på ICP-AES (Perkin Elmer). Certifierade referensmaterial, flodsediment (CRM 320), buskgrenar (NCS DC73348) och äppelblad (SRM 1515) användes för att kvalitetssäkra analyserna.

Totalhalten av Hg bestämdes med LECO AMA 254 mercury analyser. För kvalitetskontroll analyserades referenssedimenten MESS-2 (National Research Council of Canada) och IAEA-356 (International Atomic Energy Agency), med certifierade halter om 0.092 och 7.62 g g⁻¹.

Totalhalten metylkvicksilver bestämdes genom species-specifik isotopspädning. Isotopanrikad Me²⁰⁰Hg⁺ tillsattes till ca 0.5 % av totalt Hg som species-specifik intern standard. Dessutom tillsattes ¹⁹⁹Hg(II) till ca 40 % av totalt Hg som standard för att korrigera för eventuell bildning av metylkvicksilver under provupparbetning och analys. Metylkvicksilver extraherades med KBr/CuSO₄/H₂SO₄/CH₂Cl₂, etylerades med NaB(C₂H₅)₄ och analyserades på GC-ICPMS (Agilent 7500 ICPMS, Agilent 6890N GC) (Larsson m. fl. 2005). Koncentrationen av metylkvicksilver beräknades genom isotopspädning (Fassett och Paulsen, 1989). Koncentration av isotopstandard kontrollerades genom omvänd isotopspädning med en standard med naturlig isotopsammansättning (MeHgCl, Pestanal grade, Riedel-de Haen, HgCl₂, 99.999 %, Sigma-Aldrich). Se även 3.5.1.

3.2.2 Röntgenspektroskopianalys av svavel och kvicksilver

Förekomsten av olika svavelformer i sedimenten kvantifierades med hjälp av röntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS), vid Umeå Universitet, och röntgenspektroskopi (XAS) på strålrör ID21 vid ESRF i Grenoble, Frankrike. Den senare metoden kallas mer specifikt för XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy) och nyttjar synkrotronstrålning som ger en högre upplösning än XPS. Vid analys av svavel-XANES följde vi den metod som beskrivs i Xia m fl (1998). Kviksilverformerna studerades med hjälp av EXAFS (extended x-ray absorption fine structure spectroscopy) på strålrör i811, MAX-lab, Lund. Strålröret är inte känsligt nog för de halter av kvicksilver som finns i sedimenten, varför sedimenten spikades med 1 000 – 20 000 ppm Hg (tillsatt som nitrat i lösning). EXAFS-analyserna ger därmed inget entydigt svar på vilka former som finns i de ospikade sedimenten, men genom att utvärdera resultat för olika tillsatser av Hg kan ändå vissa

Hg-former uteslutas. EXAFS-analysen kan därför, i kombination med övriga metoder, ge mycket användbar information om speciationen även i de ospikade sedimenten. EXAFS-analysen gjordes på fuktiga sedimentprover som preparerades i en lufttät provhållare under N₂-atmosfär. Analysen och utvärderingen av data följer Skyllberg m. fl. (2006).

3.2.3 Bestämning av kvicksilverformer genom termisk avdrivning

För att få en uppfattning om de kvicksilverformer som finns i sedimenten, utan att behöva spika med kvicksilver, nyttjades en metod där temperaturen stegvis höjs och kvicksilver avgår i gasfas. Analyserna utfördes vid Universitetet i Karlsruhe av Harald Biester och metoden förkortas TD (Thermo Desorption), eller pyrolys (Biester och Scholz, 1997). Metoden kan användas för prover med ner mot 1 ppm Hg.

3.3 Kemiska analyser av porvatten

3.3.1 Omvärldsfaktorer

Löst organiskt kol (DOC) och löst oorganiskt kol (DIC) analyserades med en Shimadzu TOC-5000 analyser. Totalt Cl och Br i porvatten analyserades med jonkromatografi (Dionex 4000i), och totalt S, Fe, Mn och Ca i porvatten analyserades på ICPMS (PerkinElmer Elan 6100 DRC), med extern kalibrering. Tillsatt Rh och Sc (Referensmaterial AB, Ulricehamn, Sweden) användes som interna standarder för att korrigera för drift på ICPMS. Sulfidhalten i lösning bestämdes med en elektrod (H₂S microsensor, Unisense, Danmark) och porvattenhalter av H₂S och HS⁻ beräknades utifrån kemiska jämvikter. Koncentrationen av lösta organiska svavelgrupper beräknades utifrån XPS-mätningar i sedimenten och antagandet att kvoten mellan organiskt svavel och organiskt kol var densamma i sedimentet och i porvattnet. Sulfatkoncentrationen beräknades som skillnaden mellan totalt S (ICP-MS) och summan av [H₂S]+[HS⁻]+[total org-S]. Som tidigare nämnts (3.1) mättes pH i fält och på lab.

3.3.2 Kvicksilver och metylkvicksilver

För bestämning av MeHg i porvatten tillsattes en isotopanrikad (97.7 %) Me²⁰²Hg-standard. Standarden fick jämvikta med porvattnet i minst 24 h vid 4° C i ett tättslutet Falconrör. Därefter etylerades proven med NaB(C₂H₅)₄ och derivatiserat MeHg samlades upp på Tenax-adsorbenter (Lambertsson och Björn, 2004) genom bubbling med He i 10 min vid 50 ml/min. Etylerat MeHg desorberades sedan från Tenax till GC-ICPMS (Agilent 7500 ICPMS, Agilent 6890N GC) (Larsson m fl 2005).

Vid bestämning av totalt Hg i porvatten tillsattes en isotopanrikad (98.11 %) ²⁰¹Hg(II)-standard som fick jämvikta på samma sätt som för MeHg. Därefter oxidierades proven med BrCl under minst 12 h vid 25° C, reducerades med hydroxylaminhydroklorid och SnCl₂ (US EPA metod 1631), och Hg⁰(g) samlades upp på en guldfälla genom bubbling med He i 10 min vid 50 ml/min. Genom upphettning desorberades Hg⁰(g) från guldfällan och fördes sedan in i GC-ICPMS-systemet.

Koncentrationerna av MeHg och Hg i porvatten beräknades genom isotopspädning (Fassett och Paulsen, 1989). Ett antal ($n = 3-11$) blankprover kördes alltid i samband med proverna och resultaten blankkorrigerades. Koncentration på isotopstandarderna kontrollerades genom omvänd isotopspädning på samma sätt som beskrivs under 3.2.1. För att kontrollera kvaliteten i bestämningen av totalt Hg i porvatten, spikades ett antal prover med en Hg(II)-standard med naturlig isotopsammansättning (matrix spikes, HgCl₂, 99.999 %, Sigma-Aldrich). Med ett undantag (70 %), återfanns så mycket av den tillsatta standarden (71-125 %) som metoden kräver för att kvalitén i analysen ska anses tillfredställande.

3.4 Speciationsberäkningar för porvatten

3.4.1 Kvicksilver

Koncentrationer av olika kemiska former av kvicksilver i sedimentets porvatten beräknades med hjälp av tre olika modeller. Modellerna inkluderar samtliga kvantitativt betydelsefulla komplex som kvicksilver bildar med halider (Cl, Br), hydroxid, oorganiska sulfider [HgS₂²⁻, HgS₂H⁻, Hg(SH)₂⁰] samt organiska komplex med tioler [Hg(SR)₂]. Komplex med polysulfider inkluderades inte eftersom komplex med kvicksilver inte med säkerhet kunnat påvisas i naturliga sediment.

Tabell 2. Jämviktsreaktioner nyttjade för beräkning vid 25°C och I=0. Modell (A) inkluderade reaktionerna (1)-(8), modell (B) inkluderade reaktionerna (1)-(9) och modell (C) inkluderade reaktionerna (1)-(10).

	Jämviktsreaktioner	Log K _f , β ₂	Referens
(1)	Hg ²⁺ + nCl ⁻ = HgCl _n ²⁻ⁿ	7.3 ^a , 14.0 ^b	Smith och Martell, 1976
(2)	Hg ²⁺ + nBr ⁻ = HgBr _n ²⁻ⁿ	9.0 ^a , 17.5 ^b	Smith och Martell, 1976
(3)	Hg ²⁺ + nOH ⁻ = Hg(OH) _n ²⁻ⁿ	10.6 ^a , 21.8 ^b	Smith och Martell, 1976
(4)	Hg ²⁺ + HS ⁻ = HgSH ⁺	20.0	Dyrssén och Wedborg, 1991
(5)	Hg ²⁺ + 2HS ⁻ = Hg(SH) ₂ ⁰	36.8	Smith och Martell, 1976
(6)	Hg ²⁺ + 2HS ⁻ = HgS ₂ H ⁺ + H ⁺	30.6	Smith och Martell, 1976
(7)	Hg ²⁺ + 2HS ⁻ = HgS ₂ ²⁻ + 2H ⁺	22.3	Smith och Martell, 1976
(8)	Hg ²⁺ + 2RSH = Hg(SR) ₂ + 2H ⁺	22.1	Skyllberg m. fl., 2000
	Bildning av HgS ⁰ (aq)	Log K _f	
(9)	Hg ²⁺ + HS ⁻ = HgS ⁰ (aq) + H ⁺	26.5	Benoit m. fl., 1999
	Bildning av HgS(s)	Log K	
(10)	HgS(s) = HgS ⁰ (aq)	-10.0	Dyrssén och Wedborg, 1991

^an=1, ^bn=2

Dessutom råder en osäkerhet om storleken på jämviktskonstanten för komplex mellan polysulfider och kvicksilver. I Tabell 2 återfinns samtliga i modellerna ingående jämviktsreaktioner. Tre modeller nyttjades: i modell (A) ingår reaktionerna (1) – (8), i modell (B) ingår reaktionerna (1) – (9) och i modell (C) ingår reaktionerna (1) – (10). Syftet med att använda tre modeller är att kunskapen om molekylen HgS⁰(aq) och under vilka betingelser den existerar är relativt begränsad. Jämviktskonstanten för bildning av HgS⁰ är dessutom osäker. Dyrssén och Wedborg (1991) beräknade ett log K värde på -10 för reaktionen HgS(s) = HgS⁰(aq).

Detta värde har sedermera använts i modeller av Benoit och medarbetare för att beskriva porvattenkemin i lab- och fältexperiment (Benoit m. fl., 1999, 2001). I sin modell för beräkning av speciationen i sediment tog denna forskargrupp ytterligare ett steg genom att föreslå värdet $\log K = 26.5$ (Benoit m. fl., 1999) för reaktion (9). Jämvikten innebär att betydande halter av $\text{HgS}^0(\text{aq})$ även kan bildas i miljöer utan bildning av $\text{HgS}(\text{s})$. Ytterligare en osäkerhet föreligger angående bildning av $\text{HgS}(\text{s})$ i sediment med hög halt organiskt material. Studier har visat att bildningen av cinnober (HgS , röd) och metacinnober (HgS , svart) inhiberas vid närvaro av organiskt material (Ravichandran m. fl., 1999). Dessutom bildas gärna blandfaser mellan järn och kvicksilver genom s.k. pyritisering. Således kan blandfaser av $\text{Hg/FeS}(\text{s})$ bildas under järnrika förhållanden och reducerad miljö (Huerta-Diaz och Morse, 1992). Dessa blandfaser kan antas ha en annan löslighet än $\text{HgS}(\text{s})$, vilket påverkar speciationen av Hg i porvatten. En effekt skulle kunna vara att $\log K$ värdet på reaktion (9) i praktiken är betydligt lägre än 26.5. Eftersom $\log K$ -värdet för reaktionen $\text{HgS}^0(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HgSOH}^- + \text{H}^+$ är osäkert (Tossell, 2001), inkluderas inte denna reaktion i modellerna. Sammanfattningsvis, beroende på osäkerhet angående bildning av $\text{HgS}^0(\text{aq})$ och $\text{HgS}(\text{s})$ i sediment med hög halt organiskt material, inkluderas inte dessa former i modell (A). Modell (B) inkluderar $\text{HgS}^0(\text{aq})$, men inte $\text{HgS}(\text{s})$, medan modell (C) inkluderar samtliga Hg -former som, grundat på dagens kunskap, anses vara kvantitativt betydelsefulla.

För att kunna beräkna halten av organiska Hg -tiolkomplex beräknades koncentrationen av RSH (tiol)-grupper hos löst organiskt material (DOC, dissolved organic matter). Vi gjorde antagandet att relationen mellan halten organiskt svavel och organiskt kol (DOC) är densamma i lösningen som i sedimentfasen. Vidare antogs att 15% av det organiska svavlet utgörs av RSH -grupper. Procentsatsen tiolgrupper av total halt organiskt svavel finner stöd i röntgenspektroskopiska studier av naturligt organiskt material i mark (Qian m. fl., 2002, Skyllberg m. fl., 2006). Koncentrationen av oorganiska sulfider och bisulfider beräknades från den uppmätta halten $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ och kemiska jämvikter. Jämviktskonstanten för reaktion (8) är ett beräknat medeltal för konstanter bestämda för organiska jordar (Skyllberg m. fl., 2000) och för humussyror extraherade från organiska jordar (Khwaja m. fl., 2006). Konstanten är i god överensstämmelse med konstanter bestämda för väldefinierade aminosyror med tiolgrupper (Basinger m. fl., 1981).

3.4.2 Metylkvicksilver

Koncentrationerna av olika kemiska former av MeHg i porvatten beräknades genom kemisk jämviktsmodellering. Komplex med klorid, hydroxid, oorganiska sulfider och bisulfider, samt organiska sulfider, fanns med i modellen. Samtliga reaktioner som inkluderats finns i Tabell 3.

Tabell 3. Jämviktsreaktioner som inkluderats vid modellering av porvattensspeciation för MeHg vid 25°C och I=0.

	Jämviktsreaktion	Log K ₁ pKa	Referens
(1)	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{Cl}^- = \text{CH}_3\text{HgCl}$	5.25	Schwarzenbach och Schellenberg (1965)
(2)	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{HgOH}$	9.37	Schwarzenbach och Schellenberg (1965)
(3)	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{HS}^- = \text{CH}_3\text{HgSH}$	14.5	Dyrssén och Wedborg (1991)
(4)	$\text{CH}_3\text{HgSH} = \text{CH}_3\text{HgS}^- + \text{H}^+$	7.5	Dyrssén och Wedborg (1991)
(5)	$\text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{RS}^- = \text{CH}_3\text{HgSR}$	16.5	Karlsson och Skyllberg (2003)

Koncentrationen av tiolgrupper (RSH) associerade till DOC beräknades på samma sätt som i modellen för Hg(II), 3.4.1. Koncentrationen av oorganiska sulfider och bisulfider beräknades från den uppmätta halten $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ och kemiska jämvikter.

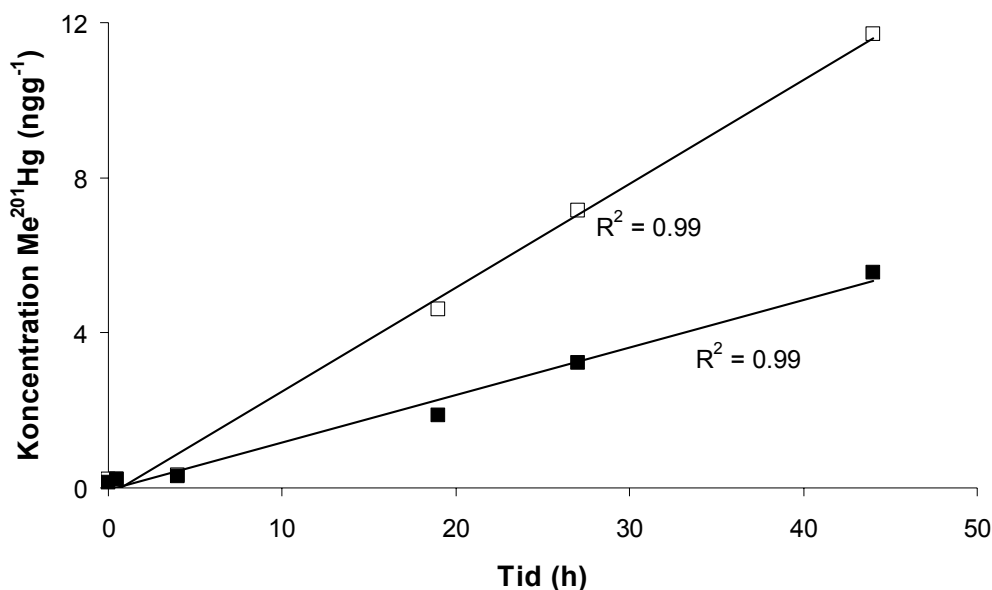
3.4.3 Övriga kemiska beräkningar

Inom ramen för ovan nämnda filtreringsjämförelse (Drott m. fl., 2006) gjordes beräkningar av mättnadsindex för bland annat amorf järnsulfid, $\text{FeS}_{\text{am}}(\text{s})$ och siderit, $\text{FeCO}_3(\text{s})$. Mättnadsindex över -1 indikerar att mineralet finns och kan styra koncentrationen av joner i lösningen (Essington, 2004). För $\text{FeS}_{\text{am}}(\text{s})$ användes reaktionen $\text{FeS}(\text{s}) + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$, $\log K_{\text{sp}} = -2.95$ (Morse m. fl., 1987) och för $\text{FeCO}_3(\text{s})$ användes reaktionen $\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$, $K_{\text{sp}} = -10.89$ (Nordstrom m. fl., 1990). Koncentrationen av fritt Fe^{2+} beräknades som totalt Fe i lösning- FeSO_4 - FeOH^+ - $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Koncentrationen av CO_3^{2-} beräknades från DIC och pH, där $\text{DIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$. Beräkningar av pe-värden gjordes från reaktionen $\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$, $\log K = -34$ (Stumm och Morgan, 1996) vid pH 7.0. Sulfatkoncentrationen beräknades enligt ekvation angiven under 3.2.1.

3.5 Metylerings- och demetyleringshastigheter

3.5.1 Experimentell bestämning med hjälp av isotoper

Potentiella hastigheter för metylering av kvicksilver och för demetylering av metylkvicksilver bestämdes genom tillsats av isotopanrikade kvicksilver- och metylkvicksilverföreningar på laboratoriet. Potentiell metylering bestämdes genom tillsats av $^{201}\text{Hg}(\text{II})$ (98.11 %) till ca 40 % av totalkvicksilverkoncentrationen. Efter tillsatsen inkuberades proverna i 48 h under $\text{N}_2(\text{g})$ vid 23°C. Tiden från provtagning i fält till inkubation varierade mellan 5 och 15 dygn. Inkubationstiden baserades på en separat metodstudie som indikerade att metyleringen var linjär under 48 h inkubation (Figur 2). Inkubationen avslutades genom frysning vid -20°C. Koncentrationen av metylerat $^{201}\text{Hg}(\text{II})$ beräknades genom omvänd isotopspädning från den uppmätta kvoten $\text{Me}^{202}\text{Hg} / \text{Me}^{201}\text{Hg}$ och den bestämda totala, ursprungliga metylkvicksilverkoncentrationen.



Figur 2. Bestämning av metyleringshastigheten som en funktion av tid i ett separat experiment med två prover från Skutskär (dec 2004).

För bestämning av potentiell demetylering tillsattes $\text{Me}^{204}\text{HgCl}$ (98.11 %) till ca 1-165 % av ursprungligt MeHg och proverna delades i två halvor; den ena frystes och den andra inkuberades under 48 h enligt ovan. Koncentrationen av $\text{Me}^{204}\text{Hg}^+$ före och efter inkubation beräknades genom omvänd isotopspädning från den uppmätta kvoten $\text{Me}^{202}\text{Hg} / \text{Me}^{204}\text{Hg}$ och den bestämda totala, ursprungliga metylkvicksilverkoncentrationen.

Före provupparbetning tillsattes $\text{Me}^{200}\text{Hg}^+$ till ca 0.5 % av total-Hg som species-specifik intern standard för isotopspädningskalibrering. Dessutom tillsattes $^{199}\text{Hg}(\text{II})$ till ca 40 % av total-Hg som standard för att korrigera för eventuell bildning av metyl-Hg under provupparbetning och analys. Metylkvicksilver extraherades med $\text{KBr}/\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, derivatiserades med $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, och analyserades sedan med samma instrumentering som beskrivits ovan (3.2.1, 3.3.2). Koncentration av isotopstandard kontrollerades genom omvänd isotopspädning på samma sätt som beskrivs under 3.2.1.

Precisionen på metylkvicksilveranalyserna var 3 % relativ standardavvikelse (RSD), baserat på inkubation och analys av 9 replikat. Detektionsgränsen för metoden beräknades till 0.02 ng/g. Riktigheten i metylkvicksilverbestämningarna kontrollerades genom att analysera två certifierade referensmaterial för marina sediment, BCR 580 och IAEA-356.

3.5.2 Specifika hastighetskonstanten för potentiell metylering, K_m

En första ordningens reaktion användes för att beskriva den potentiella metyleringshastigheten. Denna typ av reaktion har använts i tidigare studier av metyleringshastigheter i sediment (t. ex. Hintelmann m. fl., 2000). Under antagandet att bidraget från demetylering av nyproducerat Me^{201}Hg är försumbart under de första 48 timmarna av experimentet (eftersom den absoluta halten av Me^{201}Hg är mycket låg), beräknades den specifika hastighetskonstanten (K_m) för potentiell metylering

ur följande ekvation: $K_m = [\text{Me}^{201}\text{Hg}] / ([^{201}\text{Hg}] \times t)$, där $t = 2$ dagar (48 h). Enheten för K_m blir således per dag (d^{-1}).

3.5.3 Specifika hastighetskonstanten för potentiell demetylering, K_d

På liknande sätt som för metylering användes en första ordningens reaktion för att beskriva den potentiella demetyleringen (se t. ex. Hintelmann m. fl., 2000). Även här bygger beräkningen av konstanten på antagandet att den omvända processen (metylering) är försumbar initialt, eftersom tillgången på demetylerad $^{204}\text{Hg}(\text{II})$ är så liten. Den specifika konstanten för potentiell demetylering (k_d) under 48 h inkubation beräknades ur ekvationen: $[\text{Me}^{204}\text{Hg}_{t48}] = [\text{Me}^{204}\text{Hg}_{t0}]e^{-k_d t}$.

4 Resultat och diskussion

4.1 Betydelsen av provtagning och extraktion av porvatten i syrefri miljö

Det är viktigt att notera att alla metoder som används för att separera porvatten och fast fas är operationella, vilket innebär att porvattnet definieras som den fraktion som passerar ett filter med viss porstorlek (ofta 0.45 μM) (Bufflap och Allen, 1995), eller om dialysmembran används, den fraktion som passerar membranet (Mason m.fl., 1998). Valet av metod varierar mellan olika studier, vilket gör att resultaten kan vara svåra att jämföra. Det finns alltså ett behov av att jämföra olika metoder, för att se om de ger olika resultat, samt att hitta svaga punkter och svåra moment i de metoder som används, och därmed underlätta valet av metod för den som ska göra mätningar.

En sak som är viktig att tänka på vid arbete med sediment (och jordar) är att under provtagning och provupparbetning försöka bibehålla de ursprungliga förhållandena i sedimentet, eftersom ändrade förhållanden kan leda till felaktiga analysresultat. I ett sediment på en sjö- eller havsbotten råder tidvis reducerande förhållanden, vilket innebär att kontakt med luftens syre bör minimeras under provtagning och extraktion. Det är känt sedan lång tid att oxidation under provbehandling kan leda till felaktiga resultat för bland annat Fe och P (Bufflap och Allen, 1995), men för Hg och MeHg finns endast ett fåtal studier, vilka refereras nedan.

Mason m. fl. (1998) jämförde (i huvudsak) fyra olika metoder för porvattenextraktion med avseende på effekter på halterna av Hg och MeHg: *i*) sektionering och centrifugering under $\text{N}_2(\text{g})$ kombinerat med filtrering i luft, *ii*) direkt vakuumfiltrering (utan föregående centrifugering) i luft, *iii*) ut-tryckning av vattnet med N_2 ("core-squeezing") och *iv*) dialysmembran ("peepers"). Jämförelsen gjordes för estuarina sediment från Lavaca Bay, Texas. Författarna drog slutsatsen att metod *i*) var mest lovande, eftersom relativt stora mängder porvatten krävs för analyserna. Metod *ii*) rekommenderades inte, då det finns risk för oxidation, vilket kan leda till en underskattning av främst MeHg.

Inom ramen för detta projekt gjordes en jämförande studie av filtrering (efter syrefri centrifugering) i $\text{N}_2(\text{g})$ och i luft (Drott m. fl., 2006). Dessutom gjordes kemiska beräkningar (se 3.4.3) för att komma fram till vad som sker på filtret vid oxidation. Proverna som användes var tagna i Skutskär och Köpmanholmen. Halterna av MeHg var i samtliga analyserade prover lägre efter filtrering i luft (Tabell 4). Kvoten mellan MeHg-koncentrationen efter filtrering under N_2 och MeHg-koncentrationen efter filtrering i luft varierade mellan 3.4 och 343. Effekterna kan inte förklaras med en direkt adsorption till filtren, eftersom samma typ av filter använts till alla prover. Förutom MeHg minskade även koncentrationen av Fe och Mn i samtliga prover. Dessutom minskade SO_4^{2-} , som var den dominerande formen av S i porvattnet, i de prover där effekten på MeHg var störst. En sannolik mekanism är därför adsorption av MeHg (och SO_4^{2-}) till Fe(III)- och Mn(III/IV)-oxy/hydroxider, som bildas på filtret vid filtrering i luft. Dessa hydroxider bildas sannolikt dels från fritt Fe(II) och Mn(II), varför koncentrationen av jonslagen

minskar i lösning, men även från Fe(II)-mineral som finns som partiklar i sedimenten och som fastnar på filtret vid filtreringen. Notera att sedimenten från Skutskär och Köpmanholmen innehåller en stor mängd partiklar och att filtrering av ett prov tog ca 10-15 min.

De kvantitativt viktigaste Fe(II)-mineralen i sedimenten är sannolikt amorft järnsulfid, $\text{FeS}_{\text{am}}(\text{s})$ och siderit, $\text{FeCO}_3(\text{s})$. Beräkningar av mättnadsindex visade att $\text{FeS}(\text{s})$ fanns i alla prover utom de prover där effekterna på MeHg (och SO_4^{2-}) var störst. Siderit fanns i samtliga prover. De prover där effekterna på MeHg var störst utmärkte sig även genom ett något förhöjt pe-värde (beräknat vid pH 7.0, se 3.4.3). Detta indikerar att de största felen vid filtrering i luft kan förväntas i prover med intermediära redoxförhållanden, och inte i de mest reducerade proverna. Specieeringsberäkningar för MeHg (se 3.4.2) visade att MeHgSH , MeHgS^- och MeHgSR , som är de dominerande formerna av MeHg i porvattnet, alla påverkas av filtrering i luft. Sammantaget pekar jämförelsen av filtrering i $\text{N}_2(\text{g})$ och luft tydligt på vikten av att arbeta i en syrefri miljö vid extraktion av porvatten, för att få riktiga data på halter av MeHg.

Tabell 4. Jämförelse av halter av MeHg i porvatten extraherat genom filtrering i $\text{N}_2(\text{g})$ respektive luft.

Prov	MeHg N_2	MeHg luft	Kvot
	(pM)		MeHg N_2 /MeHg luft
S	199	33	6.0
K1	60	19	3.4
K2	209	9.3	23
K3	250	16	16
K4	83	1.7	49
K5	111	2.7	42
K6	158	0.60	260
K7	41	0.39	103
K8	44	0.56	81
K9	44	0.13	343
K10	195	2.9	67
K11	153	42	3.7
K12	195	45	4.4

4.2 Kemisk speciation av den fasta fasen

4.2.1 Svavel och järn

Svavelformerna i sedimenten bestämdes i första hand med XPS. I Tabell 5 redovisas den procentuella fördelningen mellan svavelformerna oorganiska sulfider [dominerande $\text{FeS}(\text{s})$], organiskt, reducerat S (tioler och organiska mono- och disulfider) samt oxiderat S (sulfonater, sulfatestrar och fritt sulfat). Det som är mest slående är att brackvattensedimenten innehåller relativt höga halter av oorganiska sulfider [troligtvis $\text{FeS}(\text{s})$], medan dessa inte detekteras i sötvattensmiljöerna. Det bör påpekas att XPS-metoden är begränsad till ett maximalt penetrationsdjup om ca

10 nm från ytan på partiklar, vilket gör metoden känslig för oxidation av proverna innan och under analysen. Metoden bygger på att proverna fryses innan och under analysen, vilket minimerar risken för oxidation. Fortfarande kan dock ytorna vara mer oxiderade än de inre delarna av partiklar och aggregat. Av den anledningen undersöktes några prover från Köpmanholmen och Skutskär med S XANES och Mössbauerspektroskopi. Båda dessa metoder ger medelvärden för hela provet.

Tabell 5. Kemiska former av svavel (% av totalhalt svavel) i sedimentprover baserat på XPS-analys. Proverna representerar en profil i Köpmanholmen (september), en profil i Skutskär (december), en profil från Karlshäll (mars, 0-2, 2-6, 6-10, 10-20 cm, ingen skillnad med djupet), samt medelvärden för 2-3 prover vardera i Marnästjärn, Turingen, Ö Svartsjön och Nötöfjärden (juni).

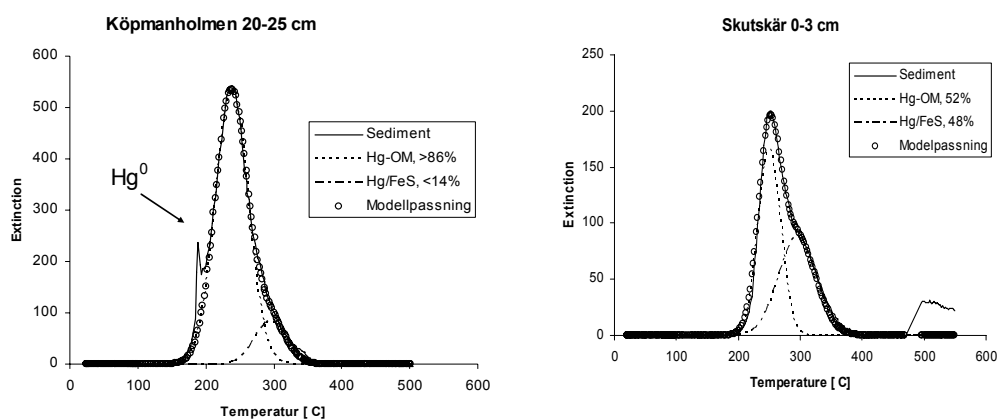
Sedimentprov	Oorganiskt S(-II) 161.1 – 161.5 eV^a	Reducerat Org-S 163.3 – 163.8 eV	Oxiderat S 168.7 – 169.2 eV
Köp 0-5 cm	16 %	41 %	43 %
Köp 5-10 cm	30 %	48 %	22 %
Köp 10-15 cm	26 %	65 %	9 %
Köp 15-20 cm	16 %	66 %	18 %
Köp 20-25 cm	<1 %	61 %	39 %
Sku 0-20 cm	39 %	39 %	21 %
Sku 20-40 cm	41 %	41 %	18 %
Sku 40-60 cm	48 %	39 %	13 %
Sku 60-80 cm	50 %	35 %	15 %
Sku 80-100 cm	59 %	25 %	16 %
Kar 0-20 cm	<1 %	54 %	46 %
Mar 0-5 cm	<1 %	47 %	53 %
Tur 0-5 cm	<1 %	39 %	61 %
Sva 0-5 cm	<1 %	42 %	58 %
Nöt 0-5 cm	<1 %	37 %	63 %

^aAnger den s.k. bindningsenergin för fotoelektronen i elektronvolt (eV).

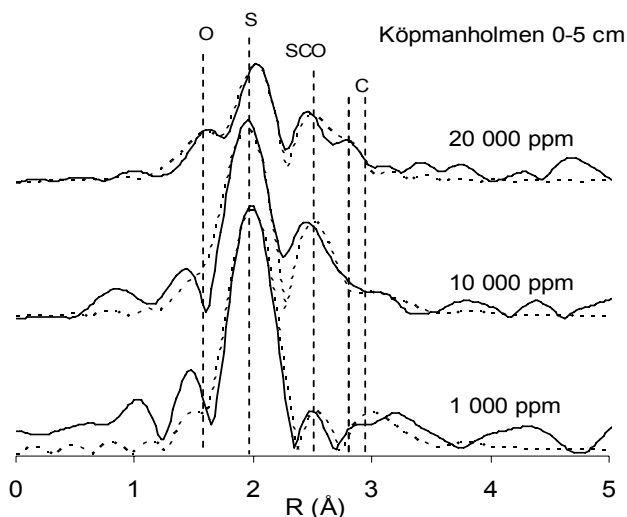
Mössbauerspektroskopiska mätningar av sedimentskikten 0-20 cm och 60-80 cm i Skutskär bekräftade närvaro av amorft FeS(s). I Köpmanholmen påvisades endast spår av FeS(s) i proverna (0-5 och 15-20 cm), vilket beror på den låga totalhalten. S XANES-mätningar visade att FeS(s)-halten var 42% i 60-80 cm-provet (XPS visade 50%) i Skutskär och 8,4% i 15-20 cm-provet (XPS visade 16%) i Köpmanholmen. Uttryckt som mass-% av sedimentet visar en beräkning att FeS(s) utgör i medeltal 0,08 mass-% av sedimenten i Köpmanholmen, med en betydande variation över yta och med djup, medan hela 1,5 mass-% av sedimenten i Skutskär består av FeS(s), och med en betydligt mer enhetlig fördelning över ytan och med djupet. Övriga sediment innehåller sannolikt endast spår av FeS(s), dvs lägre än detektionsnivån för XPS-instrumentet.

4.2.2 Kvicksilver

Termodesorptionsanalys (TD) av sedimenten från Köpmanholmen påvisade dominans av Hg bundet till organiskt material (>82%). Övrigt kvicksilver verkar vara bundet till oorganiska sulfider som t ex metacinnober (HgS), eller i en blandfas av HgS(s) och FeS(s). Denna fas utgjorde maximalt 18% av totalhalten i ytsedimentet (0-5 cm), för att sjunka något med djupet till <14% vid 25 cm djup. Figur 3 visar en TD-kurva där den huvudsakliga toppen överensstämmer med resultatet för ett modellämne där kvicksilver binder till humus. Resultatet indikerar således att kvicksilver i huvudsak sitter bundet direkt till massafibern i Köpmanholmen. Skillnaden mot sedimentet i Skutskär är betydande. Modellering visade att ca 50% av kvicksilver i Skutskär binder till oorganisk sulfid, antingen som HgS(s) eller som en blandfas av HgS(s) och FeS(s). I Marnästjärn och Turingen påvisades maximalt 10, respektive 17 % av en oorganisk sulfidfas. Tyvärr saknas TD-kurvor från övriga tre lokaler p g a problem med matrisen i dessa sediment.

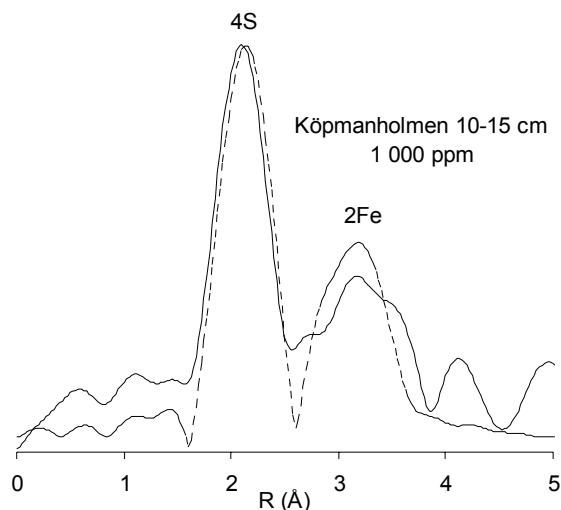


Figur 3. Termodesorption (TD) av kvicksilver för sedimentdjupet 20-25 cm i Köpmanholmen, till vänster, och från 0-3 cm i Skutskär, till höger. Spektra från sedimenten är modellerade med två former av Hg: organiskt bundet (Hg-OM) och bundet i en oorganisk sulfid bestående av HgS(s) eller en blandfas av Hg/FeS(s). Spiken vid 200 °C i Köpmanholmen visar spår av metalliskt kvicksilver (Hg⁰).



Figur 4. Fourier-transformerade EXAFS-data för sedimentet 0-5 cm i Köpmanholmen (okt-2004). Heldragna linjer visar spektra för sedimentet och de streckade linjerna modell Anpassningar. De vertikala linjerna visar avståndet mellan Hg och närmaste bindande atomer: syre (O), svavel (S), en blandning av S, O och kol (C), samt ytterligare kolatomer.

Resultat från EXAFS analys vid tillsats av kvicksilver överensstämmer kvalitativt med de skillnader som kunde ses mellan sediment i TD-analysen. I Figur 4 visas ett s.k. Fourier-transformerat spektrum för sedimentet 0-5 cm i Köpmanholmen, vid tillsats av 1 000, 10 000 och 20 000 mg kg⁻¹ Hg. Vid 1 000 mg kg⁻¹ är Hg bundet till tiolgrupper (RS⁻) på fibern. Notera att denna halt är ca 10 ggr förhöjd jämfört med sedimentets innehåll av Hg. Den stora toppen vid ca. 2.0 Å visar att kvicksilver binder enbart till svavelatomer. En modellering med kända molekyler som utgångspunkt visar att kvicksilver binder till två tiolgrupper (RS⁻) i en linjär S – Hg – S konfiguration. Avståndet mellan Hg och S är 2.39 Å. Den mindre toppen vid ca. 2.5 Å visar en andra S-atom, som indikerar ett mindre bidrag från organiska sulfider eller disulfider på ett avstånd om 2.98 Å, medan toppen vid 2.9 Å visar 3-4 kolatomer på ett avstånd om ca 3.3 Å. Kolatomerna och avståndet till svavel visar att kvicksilver binder till organiska svavelgrupper på massafibern. Vid ökad Hg-tillsats till 10 000 mg kg⁻¹ är strukturen likartad, men med en ökning av svavelbidraget vid 2.98 Å. Vid 20 000 ppm är tiolgrupperna mättade och ett syrebidrag kan ses vid ca 1.6 Å. Fortfarande finns det kolatomer vid 3.2-3.3 Å, vilket visar att organiska syregrupper som t.ex. karboxyl tar vid då svavelgrupperna inte räcker till. Detta resultat är helt i enlighet med titrering och EXAFS-analys av organiska jordar (Skjällberg m. fl., 2006). Titreringsanalysen visar att kvicksilvers bindning till svavel är starkare än bindningen till syre, vilket är väl känt men tidigare inte visat för massafibrer. EXAFS-analys av nyproducerad fiber från Skutskärs bruk visade enbart närvaro av syregrupper, varför bildningen av tiolgrupper sker i brackvattemiljön. Tillsammans med TD-analysen ger EXAFS-bestämningen indikationer på att ren metacinnober, HgS(s), sannolikt inte finns närvarande i 0-5 cm-sedimentet i Köpmanholmen, eller i varje fall endast i ytterst små mängder i jämförelse med organiskt bundet kvicksilver eller amorfa blandfaser av Hg/FeS(s).

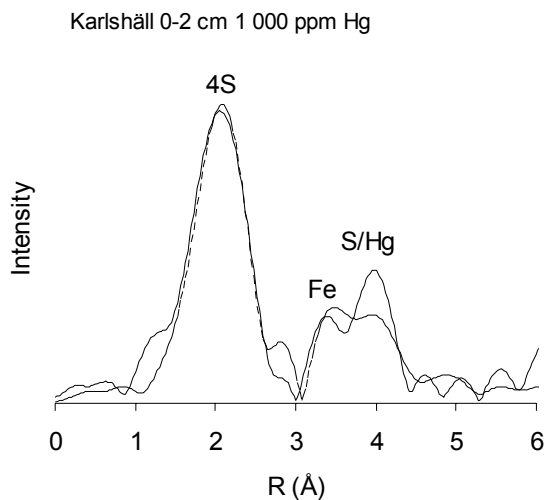


Figur 5. Fourier-transformerade EXAFS-data för sedimentet 10-15 cm i Köpmanholmen (okt-2004). Den heldragna linjen visar spektrum för sedimentet och den streckade linjen modell Anpassningar. De vertikala linjerna visar avståndet mellan Hg och närmaste bindande atomer: fyra svavelatomer (4S) på ett avstånd om 2.50 Å (ca 2.2 Å i figuren) och 2 järnatomer (2Fe) på ett avstånd om 3.42 Å (ca 3.2 Å i figuren).

Sedimentdjupen 5-20 cm i Köpmanholmen, där FeS(s)-halterna var högre (Tabell 5), visade en annan bild. På dessa djup visade TD-analysen 14-18% bidrag från Hg/FeS(s). EXAFS-data visade att vid 1 000 mg kg⁻¹ adsorberades Hg till svavelgrupper i en 4-koordination med ett avstånd om 2.50 Å mellan Hg och S (Figur 5). Dessutom återfanns två järnatomer på avståndet 3.4-3.5 Å. Detta visar att Hg adsorberades till svavelgrupper på ytan av FeS(s) eller bildade en blandfas av Hg/FeS(s). Koordinationstalet om fyra är förväntat både om Hg binder till ytan av FeS(s) eller om en den amorfa formen av HgS(s), metacinnober, bildas (Wolfenden m. fl., 2005). En modell med nybildad FeS(s) som tillsatts Hg visade ett EXAFS-spektrum som var mycket likt sedimentets. Vid tillsats av 20 000 mg Hg kg⁻¹ till sedimentet i Köpmanholmen hade koordinationen minskat till 2 svavelatomer och ett avstånd om 2.38 Å. Vi tolkar resultatet som att FeS(s) mättats med Hg och att kvicksilver sedan binder till tiolgrupper på fibern, på liknande vis som i ytsedimentet. Detta kan i sin tur tolkas som att komplexbildningen med ytgrupper på FeS(s) (eller bildningen av en blandfas Hg/FeS) är stabilare än organiska komplex med tiolgrupper. En annan möjlighet är att tillsatt Hg initialt (under en tidsperiod om timmar/dagar) reagerar med FeS(s), men om jämviktstiden är längre (vilket inte undersöktes) finner Hg sin starkaste position i komplex med tiolgrupper.

I Skutskär indikerade TD-analysen at 50% av Hg finns bundet i en oorganisk sulfid, antingen HgS(s) eller en blandfas av Hg/FeS(s). EXAFS-data för skiktet 0-5 cm visade entydigt att tillsatserna av 1 000, 5 000 och 20 000 mg kg⁻¹ Hg resulterade i bildning av en HgS(s)-fas med ett avstånd om 2.42 Å. Avståndet indikerar en blandning av 2-koordination (cinnober) och 4-koordination (metacinnober). Ingen närvaro av Fe eller C påvisades, vilket utesluter binding till FeS(s) eller organiska tiolgrupper. Eftersom sedimentet i Skutskär är mycket homogent kan vi anta att HgS(s), metacinnobar, är den dominerande kvicksilverformen inom hela

sedimentdjupet och att Hg binder starkare till oorganiska sulfider i dessa sediment än till tiolgrupper på den nedbrutna massafibern..



Figur 6. Fourier-transformerade EXAFS-data för sedimentet 0-2 cm i Karlshäll (mar-2005). Den heldragna linjen visar spektrum för sedimentet och den streckade linjen modell Anpassningar. De vertikala linjerna visar avståndet mellan Hg och närmaste bindande atomer: fyra svavelatomer (4S) på ett avstånd om 2.57 Å (ca 2.2 Å i figuren), 2 järnatomer (2Fe) på ett avstånd om 3.42 Å (ca 3.2 Å i figuren) samt s.k. multipel spridning från S och Hg vid ca 4.5Å (ca 4.0 Å i figuren).

Ytsedimentet (0-2 cm, mars) i Karlshäll uppvisade vid EXAFS-analys en 4-koordination med svavel, där Hg – S avståndet var 2.57 Å, vid 1 000 mg kg⁻¹ Hg (Figur 6). Ett järnbidrag återfanns på 3.42 Å, vilket indikerar att Hg adsorberades delvis till ytor av FeS(s), eller att en blandfas av Hg/FeS(s) bildades förutom HgS(s). Resultatet kan tyckas egendomligt med tanke på att XPS-analysen inte påvisade någon FeS(s). Man skall dock komma ihåg att XPS endast mäter 10 nm från partikelytan och att låga halter av FeS(s) räcker för att binda upp 1 000 ppm Hg. En höjning av kvicksilverhalten till 10 000 ppm resulterade i att bindingsavståndet Hg – S minskade till 2.36 Å, vilket indikerar en 2-koordination. Avsaknad av Fe och C-atomer indikerar att en HgS(s)-fas med en koordination som cinnober bildades då Hg/S kvoten ökade.

Septemberprovet från Karlshäll (0-5 cm) visade vid 1 000 mg kg⁻¹ att kvicksilver binder till organiska tiolgrupper på fibern i en linjär S – Hg – S konfiguration med ett avstånd om 2.35 Å. Intressant nog fanns ytterligare två svavelatomer på avståndet 2.95 Å, vilket i likhet med Köpmanholmen indikerar att organiska sulfider eller bisulfider deltar i komplexeringen av Hg. Liknande resultat har observerats i organiska jordar (Skjällberg m. fl., 2006). EXAFS-analysen indikerar alltså att sulfid finns närvarande för att bilda HgS(s) under vintern (mars), men under hösten binder Hg till fiberns tiolgrupper, sannolikt som ett resultat av oxidation av ytsedimentet under hösten (och våren?).

EXAFS-analysen av sedimentet i Nötöfjärden visade att kvicksilver, både vid 1 000 och 5 000 mg kg⁻¹, binder till tiolgrupper på massafibern. I Marnästjärn (1 000 och 5 000 mg kg⁻¹) var bilden snarlik, men även organiska sulfider bidrog med

ett längre Hg – S-avstånd om 2.95 Å, i likhet med Karlshäll (september) och Köpmanholmen. Sediment från Svartsjöarna och Turingen visade sämre datakvalitet och redovisas därför inte.

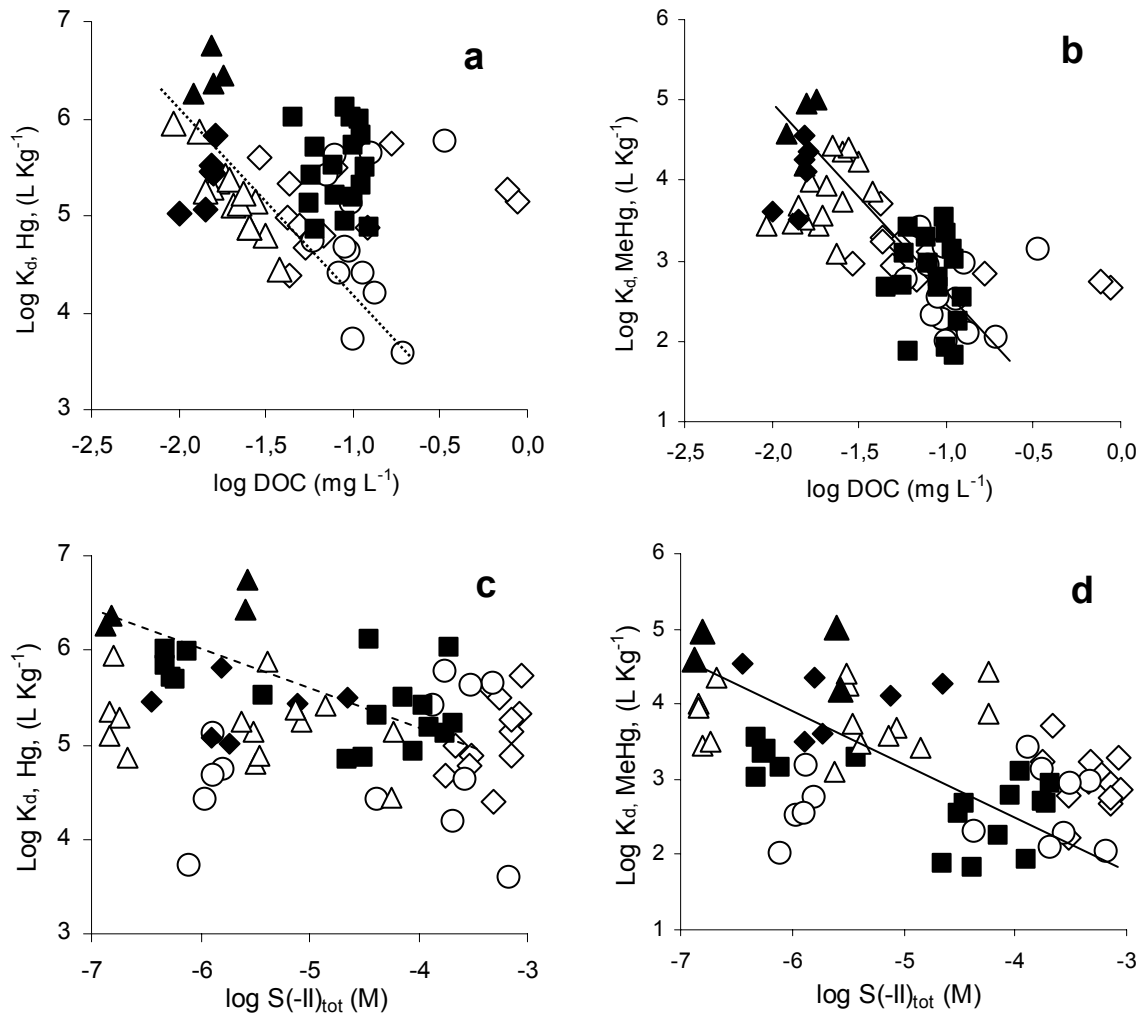
Sammantaget visar fastfasanalyserna följande: I Köpmanholmens sediment finns inget eller mycket lite HgS(s). Vid tillsats av kvicksilver bildas organiska tiolkomplex i ytsedimentet (0-5 cm) och metacinnober eller Hg/FeS(s) längre ner i sedimentet. I Skutskärs sediment finns en hög andel HgS(s) i den fasta fasen. Vid tillsats av kvicksilver bildas en blandning av metacinnober och cinnober. I Karlshäll bildas metacinnober och/eller en blandfas av Hg/FeS(s) under vintern, men inte under hösten, då kvicksilver bildar komplex med tiolgrupper på fibern. I Marnästjärn och i Turingen finns indikation om låga halter av HgS(s). Även FeS(s) visade låga halter, och vid tillsats av 1 000 mg kg⁻¹ reagerade kvicksilver i huvudsak med tiolgrupper och organiska sulfider i Marnästjärn. I Nötöfjärden reagerar tillsatt kvicksilver med organiska tiolgrupper och sulfider på fibern. Ingen indikation finns på förekomst av HgS(s). Den senare slutsatsen gäller även för Övre Svartsjön.

4.3 Löslighet och porvattenkemi

4.3.1 Fördelningskonstanter för kvicksilver och metylkvicksilver

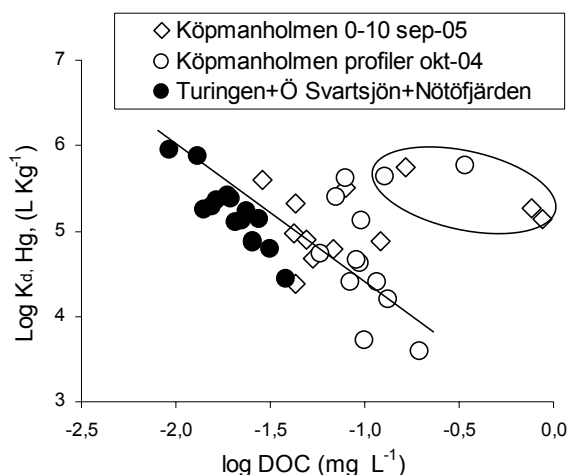
Baserat på totalhalter i fast fas och porvatten kan fördelningskonstanter ($\log K_d$, L kg⁻¹) beräknas för kvicksilver och metylkvicksilver. Fördelningen mellan sedimentet och porvattnet bestäms av totalhalter och jämvikter med fasta faser och lösta komplex. Jämvikterna styrs i sin tur av faktorer som pH, jonstyrka, samt halter av s.k. ligander i porvattnet. För metylkvicksilver finns ingen fast fas, medan HgS(s) eller blandfaser mellan Hg och FeS(s) i hög grad bestämmer lösligheten av kvicksilver. I de studerade sedimenten finns tillgång till organiska och i många fall även oorganiska sulfider. Av den orsaken har halider (Cl, Br), som i marina miljöer med låga halter av organiska och oorganiska sulfider helt kan styra lösligheten av både Hg och MeHg, ingen inverkan på lösligheten i de studerade sedimenten.

I Figur 7a-d visas fördelningen mellan sediment och porvatten ($\log K_d$, L Kg⁻¹) för kvicksilver och metylkvicksilver, som en funktion av löst organiskt kol i porvattnet (DOC) eller totalhalten oorganiska sulfider i porvattnet [S(-II)_{tot}]. Det framgår av figurerna att svaga negativa samband finns mellan DOC och $\log K_d$ för Hg och MeHg, samt mellan den totala oorganiska sulfidhalten och $\log K_d$ för Hg och MeHg. Detta betyder att högre löslighet uppträder vid högre halter av löst organiskt kol och oorganiska sulfider. Trots svaga samband mellan prover inom en viss lokal, föll nästan samtliga lokaler inom en rymd som uppvisade ett relativt starkt samband mellan DOC och K_d för MeHg (Figur 7b). Detta skulle kunna tolkas som att andra faktorer än DOC bestämmer variationer i löslighet mellan prover inom en lokal, medan skillnaden i DOC i hög grad förklarar variationen i löslighet mellan lokaler. Mer specifikt bidrog uppenbarligen mycket höga DOC-halter (i vissa prover mer än 100 mg L⁻¹) till den höga lösligheten av metylkvicksilver i brackvattemiljöerna Köpmanholmen och Skutskär.



Figur 7. Relationen mellan fördelningskonstanten, log K_d , för kvicksilver (a och c) och för metylkvicksilver (b och d), och koncentrationerna av löst organiskt kol (a och b) samt oorganiska sulfider (c och d). Fyllda symboler representerar sediment med indikation om närvaro av HgS(s): Skutskär (kvadrat), Karlshäll (diamant), Marnästjärn (triangel). Ofyllda symboler representerar sediment utan betydande inslag av HgS(s): Köpmanholmen okt-04 (cirkel), Köpmanholmen sep-05 (diamant), Turingen+Ö Svartsjön+Nötöfjärden (triangel). Prickad linje (a) indikerar ett samband för öppna symboler, streckad linje (c) indikerar samband för fyllda symboler och heldragen linje (b och d) indikerar samband för samtliga symboler.

Fördelningen av kvicksilver kompliceras av närvaro av fasta faser som HgS(s). Det samband som kan anas mellan DOC och log K_d för Hg för prover tagna i sötvattensmiljöerna Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden, samt Köpmanholmen, i Figur 7a, bekräftas i Figur 8, i vilken övriga lokaler tagits bort. Några prover faller utanför den linje som skissats i figuren, vilket kan bero på att HgS(s) finns närvarande, vilket höjer K_d -värdet. De lokaler i Figur 7a som representeras av fyllda symboler visade alla tecken på FeS(s)-bildning, och troligen finns HgS(s) eller en blandfas av HgS(s) och FeS(s) närvarande i dessa sediment. Som synes är relationen med DOC obefintlig.



Figur 8. Sambandet mellan fördelningskonstanten $\log K_d$ för kvicksilver och koncentrationen av löst organiskt kol i porvatten för sediment som uppvisar ett negativt samband i Figur 7a.

Sammanfattningsvis visar Figur 7a-d att både DOC och oorganiska sulfider styr lösligheten av Hg och MeHg, men på olika sätt i olika miljöer. För att erhålla den fullständiga bilden av lösligheten måste pH, jonstyrka och jämviktsreaktioner med en rad ligander beaktas.

4.3.2 Beräknade kvicksilver- och metylkvicksilverformer

I Tabell 6 redovisas den genomsnittliga sammansättningen av de tre huvudformerna av kvicksilver i porvattnet beräknade med modell (A), modell (B) och modell (C). Komplex med klorid, bromid och hydroxid bidrog inte till lösligheten av kvicksilver i något sedimentprov, och redovisas därför inte.

Med modell (A), i vilken bildning av $\text{HgS}^0(\text{aq})$ och $\text{HgS}(\text{s})$ bortses ifrån, utgör de organiska tiolkomplexen ca. 20-30 % i alla sediment utom i Karlshäll där endast 13% av löst Hg utgjordes av organiska komplex. Anledningen var den relativt låga koncentrationen av DOC (Tabell 2). Det låga pH-värdet i Karlshäll (5.8-6.2) innebär att den neutrala bisulfidformen $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ dominerade (57%) över de negativa sulfidkomplexen. Ett högre pH i brackvattenmiljöerna Köpmanholmen och Skutskär resulterade i det motsatta och $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ utgjorde endast 8% av Hg i porvattnet. I dessa sediment uppmättes de högsta halterna av både DOC och $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, Tabell 2. I medeltal stannade bidraget från de organiska tiolkomplexen $\text{Hg}(\text{SR})_2$ vid 27% i båda brackvattensedimenten trots mycket höga halter av DOC. Haltintervallet 5-50 mM DOC i Köpmanholmen motsvarar 60-600 mg C L⁻¹, vilket är extremt höga värden. Sannolikt bidrog organiska partiklar från massafibern, som passerade 0.45µm-porerna i filtret, i hög grad till dessa värden.

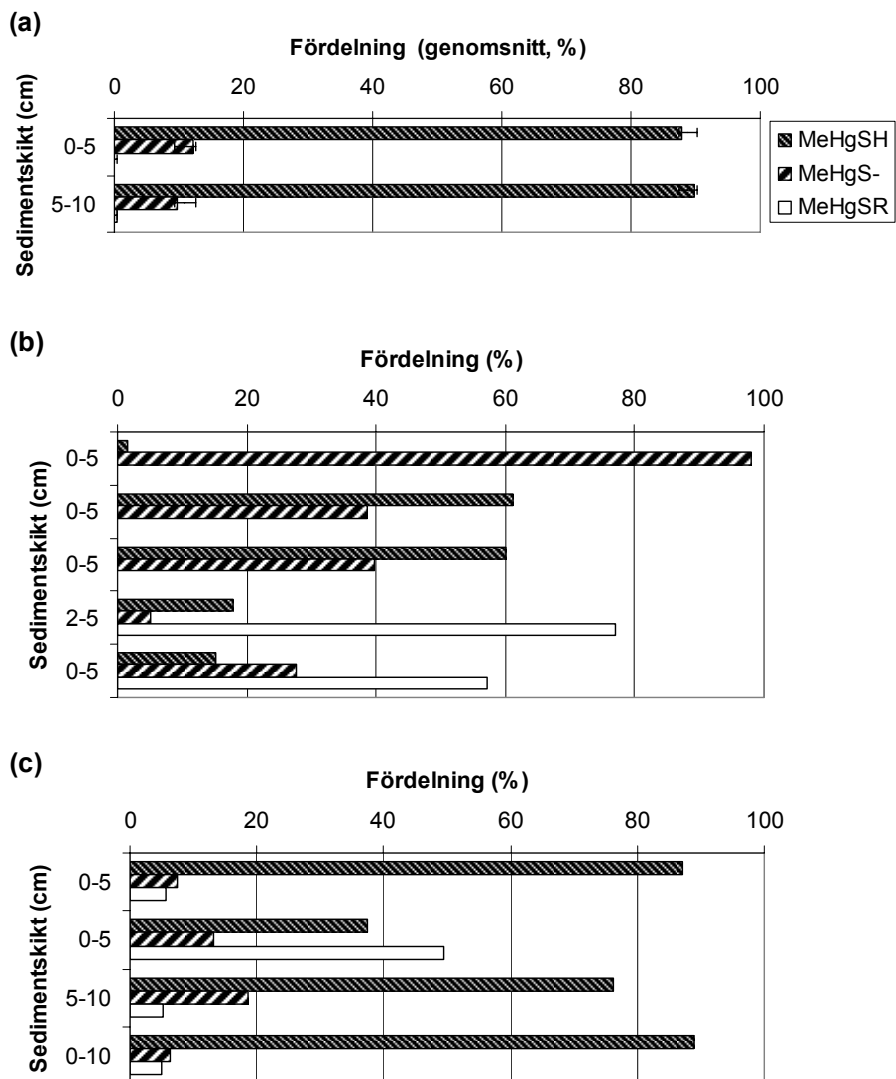
I modell (B) inkluderades bildning av HgS^0 via reaktion (9) och en jämviktskonstant ($\log K$) om 26.5, vilken föreslagits av Benoit m. fl. (1999). Modellen resulterade i en stor dominans av HgS^0 med i medeltal 94-99% av löst Hg i sötvattensedimenten (Tabell 6). Även i brackvattensedimenten dominerade HgS^0 med 54 respektive 73% i Köpmanholmen och Skutskär. Utfallet var detsamma för modellerna (C) och (B) i flera av sötvattenmiljöerna, eftersom lösligheten av kvicksilver

inte räckte till för bildning av HgS(s). Enligt reaktion (10) kan inte HgS(s) bildas om inte den totala lösligheten av kvicksilver uppgår till minst 10^{-10} M, vilket endast var fallet i Köpmanholmen, Skutskär och Karlshäll. I brackvattensedimenten gav modell (C) relationen 1:2.2 mellan Hg(SR)₂: Σ neutrala Hg-S: Σ negativa Hg-S (Tabell 6).

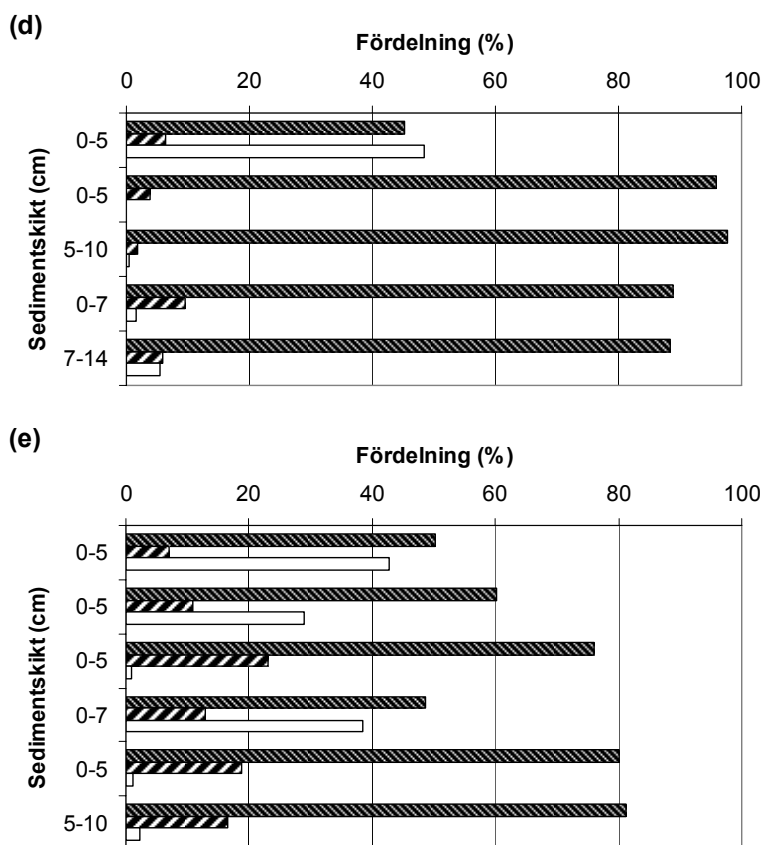
Vi valde att använda reaktion (10) för att begränsa lösligheten av HgS(s) i modell (C). En annan möjlighet hade varit att begränsa lösligheten via jämvikten $\text{HgS(s)} + \text{H}^+ = \text{Hg}^{2+} + \text{HS}^-$. Jämviktskonstanten ($\log K_{\text{sp}}$) för reaktionen varierar mellan -38.9 och -36.7, beroende på studie (Benoit m. fl., 1999). Osäkerheten är stor beträffande bildning av HgS(s) i sediment dominerat av organisk substans (Ravichandran m. fl., 1999), varför vi valde att bortse från denna reaktion. Det skall påpekas att med denna reaktion finns, utöver Köpmanholmen, Skutskär och Karlshäll, möjlighet till bildning av HgS(s) framförallt i sedimentet i Marnästjärn. Eftersom sedimentet i Marnästjärn är i hög grad minerogent är det möjligt att HgS(s) finns närvarande, vilket även TD-analysen gav viss indikation för.

I Figur 9a-e visas fördelningen mellan de dominerande formerna av metylkvicksilver i porvatten från Köpmanholmen, Skutskär, Övre Svartsjön, Nötöfjärden och Turingen, d. v. s. de lokaler som i första hand jämfördes med avseende på demetyleringshastighet. Halterna är beräknade utifrån reaktionerna i Tabell 3. Det bör betonas att formerna MeHgCl och MeHgOH, och den fria jonen MeHg⁺, utgör mindre än 0.01 % av totalt metylkvicksilver i porvattnet. Dessa former har sannolikt inte någon kvantitativ betydelse för vare sig för lösligheten av metylkvicksilver, eller för tillgänglighet av MeHg-former för demetylering.

Notabelt i Figur 9b är den stora variationen i sammansättning av löst metylkvicksilver i Skutskär. Ett mycket högt pH-värde (9.3) i det första provet i figuren resulterade i en stor dominans av det negativt laddade formen MeHgS⁻. Provet är taget i ytan av återstående sediment i hamnbassängen, ca. ett år efter muddring. Det höga pH-värdet indikerar kraftigt reducerande betingelser, sannolikt en effekt av att provet innan muddring varit beläget drygt en meter ner i det ursprungliga sedimentet. Skillnaderna mellan prov 2-3 (omuddrat) och 4-5 (invallade muddermassor) kan vara intressanta att jämföra. Invallade muddermassor låg i vattenytan i den nya bassängen (Östra viken) och den stora skillnaden i Figur 9b kan hänföras till en oxidation i invallningsbassängen och resulterande låga halter av sulfider. pH och halten av DOC var relativt likartad för omuddrade och muddrade sediment.



Figur 9a-c. Fördelningen mellan dominerande former av MeHg i sediment från (a) Köpmanholmen, (b) Skutskär, (c) Övre Svartsjön. För Köpmanholmen (a), anges den genomsnittliga fördelningen för 8 sedimentprofiler om 0-10 cm provtagna i september 2005, med standardavvikelsen markerad. Sedimentproverna i Skutskär togs i juni 2005 och representerar uppifrån och ner: i) sedimentyta som muddrats ner till ca 1 m och vars höga pH-värde (9.27) ger en extrem fördelning mellan Hg-former, ii-iii) omuddrat sediment i hamnbassängen, iv-v) invallat, muddrat sediment i Östra viken.



Figur 9d-e. Fördelningen mellan dominerande former av MeHg i sediment från (d) Nötöfjärden och (e) Turingen.

4.4 Metylerings- och demetyleringshastigheter

I Tabell 7 visas medelvärden av specifika hastighetskonstanter för potentiell metylering (K_m) och demetylering (K_d), samt nettometylering, för olika sedimentdjup. Tyvärr saknas värden för demetylering, och nettometylering, från delar av Köpmanholmen, Skutskär och Karlshäll, beroende på alltför höga spiktillsatser. Tillsats av hög halt spik kan nämligen inducera demetylering (se Figur 18). Generellt minskade K_m med djupet, medan K_m var mer konstant, eller snarare ökade med djupet. Detta är i linje med tidigare studier i minerogena havssediment med endast viss påverkan av kvicksilver (Lambertsson och Nilsson, 2006). Nästan alla prover visade en betydande nettometylering i våra experiment med inkubation under 48 timmar vid 25 °C.

Medelvärdet av K_m för ytsedimenten (0-5 eller 0-6 cm) kan vara speciellt intressant att jämföra. För brackvattensedimenten var $K_m = 0.002 \text{ d}^{-1} \pm 0.002$ (\pm standardavvikelsen) i Köpmanholmen och 0.008 ± 0.009 i Skutskär. Det lågproduktiva sötvattensedimentet i Karlshäll uppvisade ett något lägre medelvärde ($0.001 \pm 0.001 \text{ d}^{-1}$), medan de högproduktiva sötvattensedimenten visade högst värde på konstanten (Marnästjärnen: $0.03 \pm 0.001 \text{ d}^{-1}$, Turingen: 0.01 ± 0.008 , Övre Svartsjön: $0.05 \pm 0.02 \text{ d}^{-1}$ och Nötöfjärden: $0.02 \pm 0.007 \text{ d}^{-1}$). Notera de höga

standardavvikelserna, vilka beror på relativt litet antal prover och en relativt stor variation mellan prover. Hintelmann m. fl. (2000) använde sig av en liknande metodik när K_m bestämdes för homogeniserade sediment vid 25°C. Författarna rapporterade värden på 0.012 respektive 0.016 d⁻¹ på 0-10 cm sedimentdjup i två jonsvaga sötvatten på granitberggrund i Ontario, Canada, således en storleksordning som stämmer med Turingen och Nötöfjärden, vilka även får klassas som ganska jonsvaga sötvatten på motsvarande berggrund (granit och gnejs). Även temperaturklimatet bör vara ganska likartat. I en studie från Frankrike rapporterade Rodriguez m.fl. (2004) K_m -värden på 0.03 d⁻¹ för en tidvattenpåverkad estuarie (flodmynning). Även i denna studie gjordes analysen i anaerob miljö vid 25°C. Resultatet är i nivå med de två kanske näringsrikaste sjöarna i vår studie: Marnästjärn och Övre Svartsjön. Även i övriga studier i estuarie-, våtmarks- och sötvattenmiljöer varierar K_m mellan 0.002 och 0.03 (Kim m. fl., 2006).

Storleksordningen på dessa konstanter visar att upp emot 3-5% av den tillsatta Hg-spiken kan metyleras per dag. Detta är sannolikt ett värde som är betydligt högre än den verkliga metyleringshastighetskonstanten i sedimenten, och i hög grad avhängig den metod som används. Metyleringshastigheten är temperaturberoende (ökar med högre temperatur) och i sedimenten är temperaturen aldrig så hög som 25°C. Dessutom är spiken sannolikt betydligt mer tillgänglig än de naturliga formerna av Hg, även om spiken jämviktas med porvatten innan den får komma i kontakt med sedimentet. Hintelmann m. fl. (2000) gjorde en beräkning och fann att värden på 0.012-0.016 d⁻¹ för Hg-spiken motsvarade 0.001 d⁻¹ om metyleringen baserades på det Hg som fanns i sedimentet från början. Hg-spiken var således 12-16 ggr mer tillgänglig än det kvicksilver som fanns i sedimentet. Trots att värdet på K_m inte kan användas som ett direkt mått på metyleringshastighetskonstanten i naturen, är det ett mått som med fördel kan användas för att jämföra den potentiella metyleringshastigheten mellan olika miljöer.

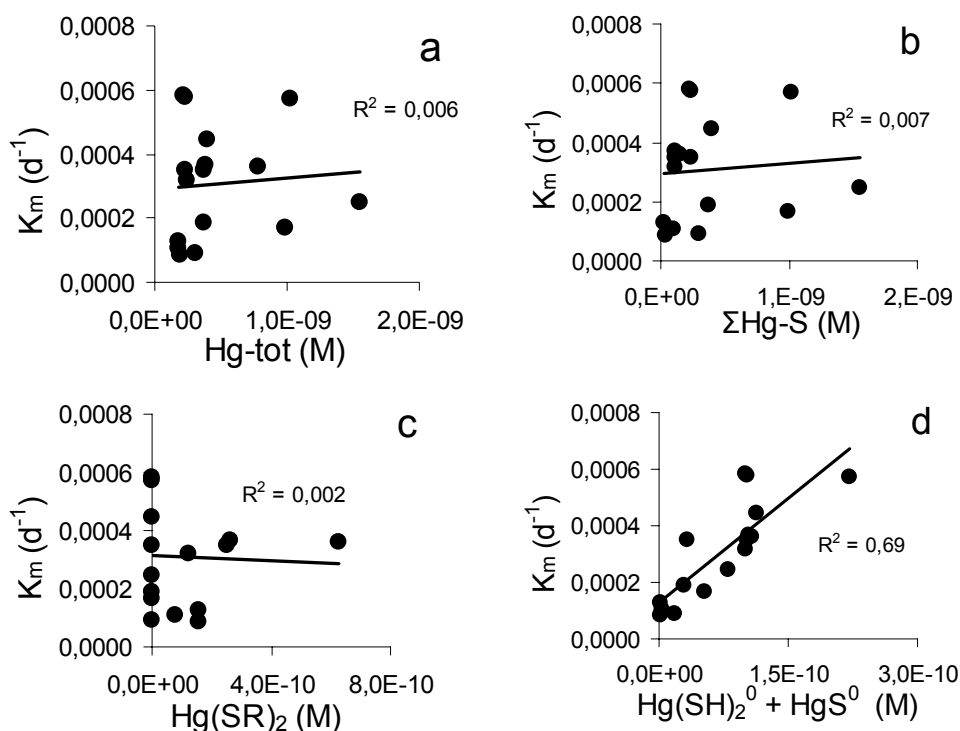
Den specifika konstanten för potentiell demetylering (K_d) varierade med några undantag mellan 0.07 och 0.2 d⁻¹, dvs i storleksordningen 15-200 gånger större än K_m (Tabell 7), och visade en mindre variation mellan lokalerna. Dessa värden är i nivå med tidigare studier (0.4-0.5 d⁻¹, Hintelmann m.fl. 2000; 0.1-0.5 d⁻¹, Rodríguez m. fl. 2004), men precis som för K_m är de experimentella värdena sannolikt betydligt förhöjda i jämförelse med de processer som försiggår i sedimenten utan tillsats av en MeHg-spik. Trots den större konstanten för demetylering är de tillgängliga halterna av MeHg betydligt lägre än för Hg(II), varför nettoresultatet i de flesta sediment som undersöktes blev en nettometylering. Eftersom metyleringshastigheten minskar mot djupet, medan demetyleringen är mer konstant, uppvisade några djupare sediment en nettodemetylering.

4.5 Samband mellan porvattenkemi och metylering

För att utröna betydelsen av porvattenkemin för nettoproduktion av metylkvicksilver i sediment undersöktes sambandet mellan beräknad koncentration av en viss kvicksilverform i porvattnet, å ena sidan, och: 1) den experimentellt bestämda specifika hastighetskonstanten för potentiell metylering K_m , eller 2) total metylkvicksilverhalt i sedimentet, å andra sidan. Det första sambandet visar betydelsen av porvattenkemin för den momentant bestämda metyleringshastigheten, medan det andra sambandet visar betydelsen av porvattenkemin för den långsiktiga ackumuleringen av metylkvicksilver i sedimenten.

4.5.1 Samband med specifik metyleringshastighetskonstant (K_m)

För att utröna vilka former av kvicksilver som är tillgängliga för metylering plottades koncentrationer av olika beräknade Hg-former i porvatten, som oberoende variabel (x), mot den beroende variabeln K_m (y). De x-variabler som testades var: i) total koncentration av Hg i porvattnet, ii) koncentration av $\text{Hg}(\text{SR})_2$, iii) total koncentration av oorganiska Hg-sulfider, samt iv) koncentration av neutrala Hg-sulfider ($\text{Hg}(\text{SH})_2^0 + \text{HgS}^0$). Sambanden utvärderades för var och en av de tre modellerna.



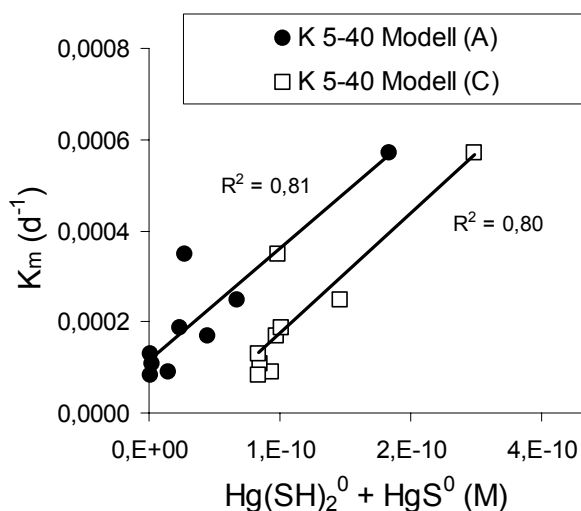
Figur 10. Relationer mellan den specifika konstanten för potentiell metylering, K_m , och porvattenkoncentration av: a) kvicksilver, b) oorganiska Hg-sulfider, c) organiska Hg-komplex, och d) neutrala, oorganiska Hg-sulfider. Data från 5-40 cm i tre sedimentprofiler i Köpmanholmen (okt-04), modell (A), och från 6-100 cm i två sedimentprofiler i Skutskär (dec-04), modell (C).

Det enda samband som var statistiskt signifikant för brackvattensmiljöerna var relationen mellan neutrala Hg-sulfider och K_m . Det bästa sambandet uppvisades om ytsedimenten (0-6 cm) exkluderades och om modell (A) nyttjades för sedimenten i Köpmanholmen och modell (C) för sedimenten i Skutskär (Figur 10a-d). Notera att relationen med totalhalten Hg, organiska komplex och total koncentration av Hg-sulfider var mycket svaga eller obefintliga.

Ytsedimenten gav en betydligt högre metyleringshastighet i jämförelse med djupare sediment och passade inte in i de linjära sambanden. Detta mönster är väl känt från tidigare studier (t ex Lambertsson och Nilsson, 2006) och beror med stor sannolikhet på att både tillgängligheten och variationen av energirikt organiskt material från primärproduktion är större på ytan av sedimenten. Anledningen är att energirikt kol framförallt produceras i den fria vattenmassan av frilevande plankton och alger under sommar och höst. Det finns alltså goda skäl till varför ytsedimenten inte riktigt passar in i relationen. Notera att storleken på K_m i ytsedimenten från brackvattensmiljöerna är betydligt lägre än för ytsedimenten i de hög-produktiva sötvattensmiljöerna (Tabell 7), men inte fundamentalt avviker från K_m i de något djupare sedimenten.

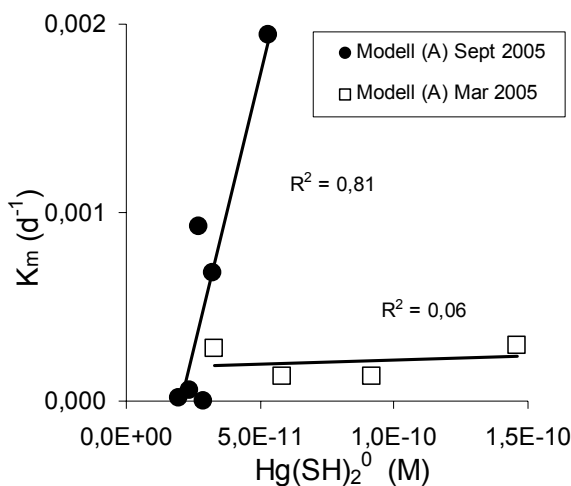
Vad finns det för skäl till att modell (A) passar bäst i Köpmanholmen, medan modell (C) ger bäst resultat i Skutskär? Som vi kunde konstatera i kapitel 4.3.2, och som framgår av Figur 8, har DOC betydelse för lösligheten av kvicksilver i sedimenten från Köpmanholmen, Turingen, Övre Svartsjön och från Nötöfjärden, medan sedimenten från Skutskär, Karlshäll och Marnästjärnen inte visar något samband med DOC. Dessa figurer ger således viktig information om vilken av de tre kemiska modellerna som kan vara mest relevant i olika sediment. För Köpmanholmen bör således inte modell (B) vara relevant, eftersom den ger ett resultat där organiska komplex är försumbara i jämförelse med sulfidkomplex (Tabell 6). Så är också fallet, modell (B) ger en mindre signifikant samband mellan neutrala Hg-sulfider och K_m ($r^2 = 0.41$, $p=0.035$, data visas inte). Modell (A) och (C) ger båda ett signifikant ($p<0.001$) samband mellan neutrala Hg-sulfider och K_m (Figur 11). Trots detta pekar både Hg EXAFS och TD-mätningar på att en ren HgS(s)-fas inte finns närvarande i sedimentet. I Skutskär, däremot, visar både Hg EXAFS och TDC att HgS(s) och/eller en blandfas mellan HgS(s) och FeS(s) finns närvarande. Sammantaget ger både löslighetsrelationer med DOC och sulfider, samt Hg EXAFS och TDC-mätningar argument för varför modell (A) böra vara den mest relevanta i Köpmanholmens sediment, medan modell (C) är mest relevant i Skutskär.

För högproduktiva sötvattensmiljöer kunde signifikanta samband endast erhållas för en delpopulation bestående av de mest minerogena sedimenten i Marnästjärnen och Turingen. Våra TD-mätningar indikerar att det kan finnas en mindre mängd HgS(s) i dessa sediment, eller en blandfas med FeS(s). Bäst samband med neutrala Hg-sulfider erhöles med modell (B), $r^2=0.50$, $p=0.021$, men även totalhalten Hg i porvattnet gav ett signifikant samband med K_m . Detta indikerar att HgS⁰(aq) inte bara fanns närvarande, utan även dominerade porvattenkemin i dessa sediment, vilket även modell (B) visar (Tabell 6). Då data från de återstående två



Figur 11. Sambandet mellan koncentrationen av neutrala Hg-sulfider i porvattnet, beräknad med modell (A) och modell (C), och den specifika konstanten för potentiell metylering, K_m , för sedimentdjupen 5-40 cm i Köpmanholmen (okt-04).

högproduktiva sötvattensedimenten (Övre Svartsjön och Nötöfjärden) inkluderades, försämrades sambandet. Däremot var storleksordningen på halten neutrala Hg-sulfider och K_m likartad på alla dessa platser. Vi tolkar försämringen av sambandet som att en variation av energirikt organiskt material mellan och inom dessa yt-sediment orsakade en variation i K_m (se nedan).

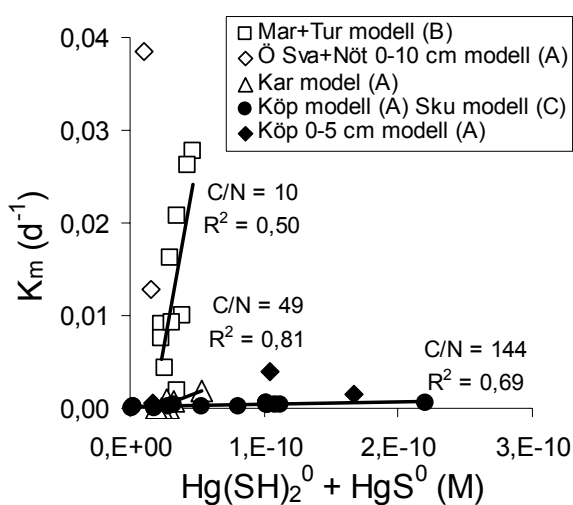


Figur 12. Sambandet mellan den specifika konstanten för potentiell metylering, K_m , och koncentrationen av neutrala Hg-sulfider i sedimentet från Karlshäll under högvintern 2005 (0-20 cm) samt under hösten 2005 (0-10 cm). Modell (A) användes, men snarlika resultat erhålls även med Modell (B) och (C).

Den lågproduktiva sötvattensmiljön i Karlshäll provtogs både under ca 80 cm tjock is under vintern (i början av mars 2005) och under september månad samma år. Metyleringshastigheten var betydligt högre under hösten (se Tabell 7). I Figur 12

visas sambandet mellan neutrala Hg-sulfider och K_m för dessa prover. Under hösten var sambandet signifikant (oberoende av om modell A, B eller C användes), medan inget samband kunde ses under högvintern (oberoende av vilken modell som användes). Vi tolkar detta som ett utslag av variation i tillgången på energirika kolföreningar. Under hösten är tillgången på organiskt material från primärproducerande plankton och alger på topp. Detta tillskott av energirikt kol kan underhålla stora metylerande bakteriepopulationer, vilket avspeglas i en hög metyleringshastighet. Under vintern är det mesta av kolet förbrukat och primärproduktionen är låg eller helt vilande. Detta gör att populationen av metylerande bakterier är liten, eller helt vilande.

I Figur 13 visas samtliga samband mellan koncentrationer av neutrala Hg-sulfider och K_m för de tre data set som vi indelat sedimenten i: 1) brackvattensediment (Köpmanholmen och Skutskär), 2) sötvattensediment med låg primärproduktion (Karshäll), och (3) sötvattensediment med hög primärproduktion (Marnästjärn, Turingen). Noterbart är att lutningen på linjerna skiljer sig åt mellan miljöerna i ordningen brackvatten < låg-produktivt sötvatten < hög-produktivt sötvatten. På samma vis minskar C/N-kvoten mellan dessa miljöer. Vår tolkning är att C/N-kvoten kan användas som ett grovt mått på miljöernas primärproduktion och indirekt på tillgången på energirika kolföreningar. Pelagiska plankton i sötvattenmiljöer uppvisar vanligen en C/N-kvot runt 5-8 (Kendall m. fl., 2001).



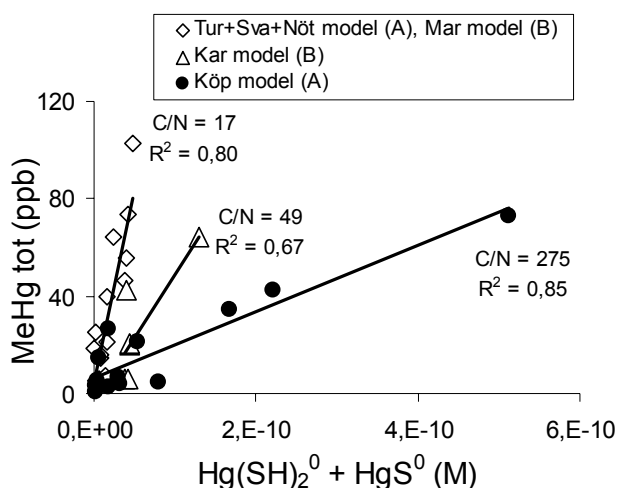
Figur 13. Samband mellan den specifika konstanten för potentiell metylering, K_m , och halten av neutrala Hg-sulfider i porvatten för tre dataset: 1) Brackvattensediment: Köpmanholmen 5-40 cm, modell (A) + Skutskär 6-100 cm, modell (C) – data som i Figur 10d, 2) sötvattensediment i Karshäll sep-05, 0-10 cm, modell (A) – data som i Figur 12, 3) sötvattensediment i Turingen + Marnästjärn 0-10 cm, modell (B). Medelvärden för ytsediment för Köpmanholmen (Köp) och för Övre Svartsjön (Ö Sva) och Nötöfjärden (Nöt), beräknade med modell (A), finns med som jämförelse, men ingår inte i de korrelationer som anges. Kol/kväve-kvoten (C/N) anger medelvärden för ingående sedimentprover i respektive dataset. Sötvattenmiljöer har öppna och brackvattenmiljöer fyllda symboler.

Plotten visar således att den högproduktiva sötvattensmiljön (Marnästjärn och Turingen) tillhandahåller mer energirikt kol (speglat av en låg C/N-kvot) i jämförelse med den lågproduktiva sötvattensmiljön (Karshäll) och brackvattenmiljöerna

(Köpmanholmen och Skutskär). Naturligtvis spelar även sedimentens djup en viss roll, då brackvattenmiljöerna representeras av sediment ner till hela 1 m, där tillgången på nytt och energirikt kol böra vara mycket liten. Notera dock att ytsediment från Köpmanholmen är inlagda i Figur 13, och att metyleringshastighetskonstanten är betydligt lägre än i sötvattenssedimenten även för dessa.

4.5.2 Samband med totalhalt metylkvicksilver

På samma vis som för K_m , visade halten av neutrala Hg-sulfider i porvatten signifikanta samband med totalhalt metylkvicksilver. Generellt var sambanden med totalhalt MeHg än starkare och även ytsedimenten passade in i bilden. I Figur 14 visas samband uppdelade på brackvattenssediment (Köpmanholmen), lågproduktiva sötvattenssediment (Karlshäll), samt högproduktiva sötvattenssediment (Marnästjärn, Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden). Sambanden var signifikanta på 99.9% nivån ($p < 0.001$) utom för de 6 datapunkterna i Karlshäll ($p = 0.048$). Notera att samtliga sedimentdjup som provtogs är med i denna plott. I Skutskär var sambandet något svagare ($r^2 = 0.39$, $p = 0.06$, $n = 16$), och visas inte i plotten.

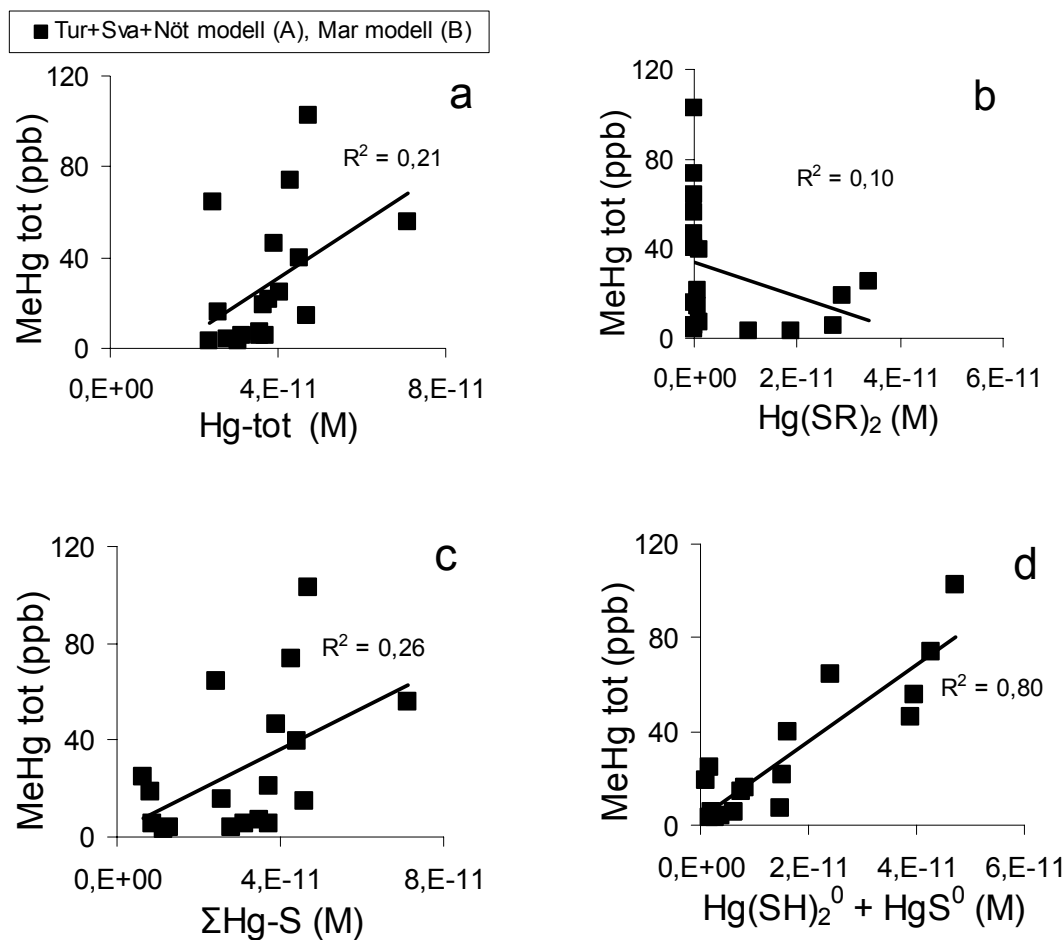


Figur 14. Samband mellan totalhalt av metylkvicksilver i sedimenten och koncentrationen av neutrala Hg-sulfider i porvatten. Samtliga sedimentproppar ingår från Turingen (Tur), Övre Svartsjön (Ö Sva), Nötöfjärden (Nöt), Karlshäll (0-10 cm, sep-05), Köpmanholmen (0-40 cm, okt-04) samt två sedimentprofiler från Skutskär (0-100 cm, dec-04). Sötvattenmiljöer har öppna och brackvattenmiljöer fyllda symboler.

I likhet med Figur 13, varierar lutningen på relationen i Figur 14 negativt med C/N-kvoten. Det betyder att i sötvattenmiljöerna med en hög primärproduktion (låg C/N-kvot) är metyleringen mer effektiv per molekyl neutral Hg-sulfid [$\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ eller HgS^0]. I Karlshälls sötvattenssediment är primärproduktionen något lägre och likaså ackumuleringen av metylkvicksilver, medan brackvattenmiljöerna visar den lägsta primärproduktionen (hög C/N-kvot) och minst lutning. Brackvattensedimenten i Skutskär visade en liknande lutning som i Köpmanholmen (data inte visade).

Liknande resonemang som ovan har förts av Benoit m. fl. (2003) för sediment som inte varit påverkade av lokala utsläpsskällor. En högre temperatur och en större tillgång på energirika kolföreningar antogs vara orsaken till att sambandet

mellan totalhalt metylkvicksilver i sedimenten och halten av neutrala Hg-sulfider visade en större lutning i Everglades, jämfört med estuariemiljöer längs utloppet av Patuxent River, Chesapeake Bay i östra USA (Benoit m. fl., 1999). Experimentella studier med rena oorganiska kvicksilvermalmer visar på liknande sätt att metyle-rings-hastigheten via sulfatreducerande bakterier (*Desulfobulbus propionicus*) bestäms av halten $\text{HgS}^0(\text{aq})$ samt storleken på bakteriepopulationen (Benoit m. fl., 2001). Den senare ökar med tillgången på energirika kolföreningar.



Figur 15. Sambandet mellan totalhalt av metylkvicksilver i sötvattensediment och koncentrationen i porvatten av följande kvicksilverformer: a) totalhalt Hg, b) organiska komplex, c) alla Hg-sulfider, och d) summan av neutrala Hg-sulfider. Modell (A) användes för sediment från Turingen, Övre Svartsjön, Nötöfjärden. Modell (B) användes för sediment från Marnästjärn.

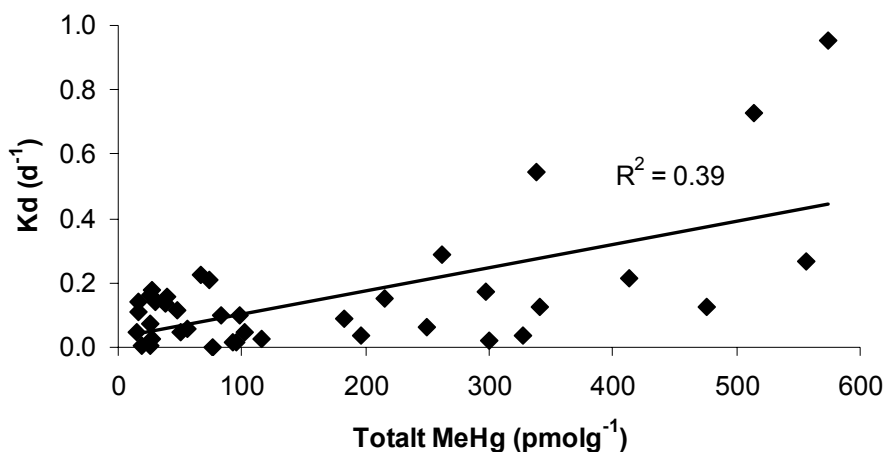
En mer noggrann analys av populationen av sötvattensediment ingående i Figur 14, visas i Figur 15a-d. Av denna framgår att neutrala Hg-sulfider gav den starkaste relationen med totalhalt MeHg ($p < 0,001$), men att även summan av både neutrala och negativt laddade Hg-sulfider gav ett visst signifikant samband ($p = 0,033$).

4.6 Samband mellan porvattenkemi och demetylering

I motsats till metylering kan en mängd olika organismer bidra till demetylering av MeHg genom flera olika mekanismer (se kapitel 1). Detta gör att det sannolikt är svårare att hitta signifikanta samband mellan porvattenkemi och demetylering, och att hitta generella förklaringar. Enligt vår kännedom, finns ingen publicerad studie där samband mellan olika former av metylkvicksilver i porvatten och demetylering studerats. Vi har undersökt samband mellan porvattenkemi och demetyleringshastighet för Köpmanholmen, Skutskär, Karlshäll, Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden.

4.6.1 Samband mellan totalhalter och demetylering

För att få en allmän bild av de faktorer som styr demetyleringen på de studerade lokalerna kan samband mellan totalhalter och demetylering användas. Om alla prover nyttjas i en analys erhålls inget signifikant samband mellan totalhalten kvicksilver och demetylering, trots ett stort spann i totalkvicksilverhalter. Däremot erhålls ett signifikant ($p < 0.05$), positivt samband mellan total metylkvicksilverhalt och demetylering (Figur 16). Detta indikerar att substratinducerade mekanismer för demetylering förekommer, och att demetyleringen induceras av metylkvicksilver. Det är dock värt att notera att halterna av totalkvicksilver och metylkvicksilver följs åt på vissa av lokalerna.



Figur 16. Relation mellan totalhalt metylkvicksilver i sediment och specifika hastighetskonstanten för potentiell demetylering, K_d , för samtliga lokaler, d v s Köpmanholmen (sep-05), Skutskär (jun-05), Karlshäll (sep-05), Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden.

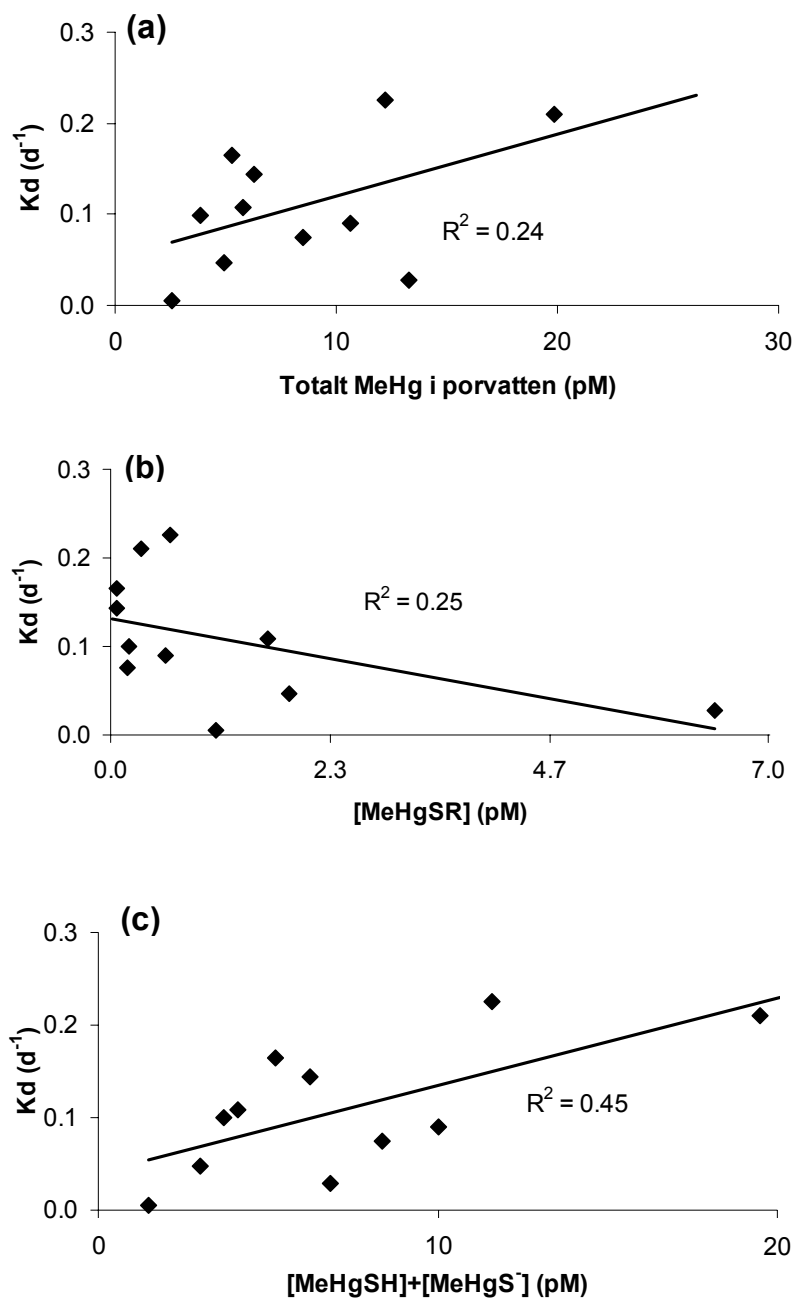
4.6.2 Samband mellan metylkvicksilverformer i porvatten och demetylering

Samband mellan olika former av metylkvicksilver i porvatten och demetylering studerades i första hand för två delpopulationer av data: brackvattensediment från Köpmanholmen och Skutskär, respektive sötvattensediment från Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden. För sötvattensediment fanns en signifikant ($p < 0.05$)

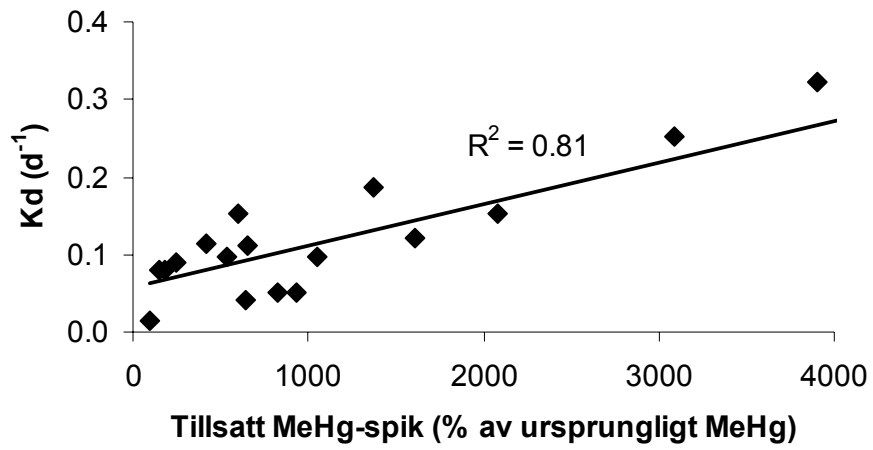
positiv relation mellan koncentrationen av MeHgSH och MeHgS⁻ i porvatten och den potentiella specifika konstanten för demetylering, K_d , medan övriga former av metylkvicksilver i porvattnet inte gav några signifikanta samband (Figur 17). På grund av osäkerhet angående pKa-värdet för MeHgSH har summan av både den protonerade och den dissocierade formen plottats i Figur 17. Sambandet indikerar att formen av MeHg avgör upptaget och det är inte osannolikt att det är ett passivt upptag av i första hand MeHgSH som dominerar. För brackvattensediment fanns däremot inte någon signifikant relation mellan någon form av metylkvicksilver i porvatten och K_d . Resultaten indikerar en skillnad mellan lokaler eller olika miljöer. Notera att fördelningen mellan olika species i porvattnet var mycket likartad för alla lokaler, se 4.3.2.

En förklaring till skillnaden mellan de olika miljöerna skulle kunna vara att demetylerande organismer i sötvattensmiljö är mer känsliga för vilken form metylkvicksilvret förekommer i. En annan tänkbar förklaring är att olika demetyleringsmekanismer kan variera mellan olika miljöer eller med skillnader i totalhalten metylkvicksilver. Som tidigare nämnts (4.6.1) finns ett signifikant positivt samband mellan totalhalten metylkvicksilver och demetylering för ett data-set inkluderande samtliga sediment. Detta indikerar att mekanismer som induceras av metylkvicksilver är aktiva, i alla fall för de lokaler som har höga halter av MeHg. Den genomsnittliga totalhalten metylkvicksilver var för Köpmanholmen och Skutskär 186 pmol/g torrsvikt, medan den för Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden var 44 pmol/g torrsvikt.

Det är tidigare visat att bidraget från olika demetyleringsmekanismer varierar beroende på totalhalten av MeHg och Hg(II). Bidraget från reduktiv demetylering (se kapitel 1) har visat sig öka på platser med höga totalhalter (Marvin-DiPasquale et al., 2000). Det är alltså tänkbart att avsaknad av samband med MeHg-former i brackvattensedimenten kan förklaras av exceptionellt höga totalhalter av MeHg [och Hg(II)] och att ett stort bidrag från reduktiv demetylering suddar ut skillnader i den demetylering som styrs av passivt upptag av specifika former som MeHgS⁻/MeHgSH. Detta resonemang styrks av en stark relation mellan storleken på MeHg-spiken och den specifika hastighetskonstanten för potentiell demetylering i sedimenten från Skutskär (dec-04), Figur 18. Detta är ett tecken på att substratinducerade demetyleringsprocesser var aktiva i sedimentet i Skutskär och det är visat i ett flertal studier att reduktiv demetylering är en substratinducerad mekanism (Robinson och Tuovinen, 1984). Liknande experiment i sediment från Köpmanholmen (okt-04) och Karlshäll (mar-05) påvisade inget samband med storleken på tillsatt MeHg, vilket skulle kunna förklaras av en lägre halt på spiken.



Figur 17. Samband mellan specifika hastighetskonstanten för potentiell demetylering, K_d , och a) totalhalt metylkvicksilver i porvatten, b) metylkvicksilver associerat till organiska tioler i lösning, c) metylkvicksilver associerat till oorganiska sulfider i lösning i sötvattensjöarna Turingen, Övre Svartsjön och Nötöfjärden.



Figur 18. Test av substratinducerad demetylering i sedimentet från Skutskär genom att relatera spiken till den specifika hastighetskonstanten för potentiell demetylering, K_d .

5 Slutsatser och riskbedömning

- En jämförande studie visar att provtagning, extraktion av porvatten och provupparbetning för metylkvicksilveranalys måste utföras utan kontakt med luftens syre. Om luft ges tillträde kan metylkvicksilverhalten i porvatten underskattas med flera hundra procent.
- Sammansättningen av kvicksilver i sedimentens fasta fas varierade mellan de sju objekten i studien. I ytan (0-5 cm) av ett brackvattensediment (Köpmanholmen) och tre sötvattensediment (Turingen, Övre Svartsjön, Nötöfjärden) dominerade Hg bundet till tiolgrupper associerade till partikulär organisk substans (fibermaterial). I brackvattensedimentet i Skutskär dominerade en fast Hg-sulfid (cinnober eller metacinnober), medan det inte kan uteslutas att sötvattensedimentet i Marnästjärn kan innehålla HgS(s) eller en blandfas av HgS/FeS(s), trots att lösligheten av Hg(II) låg på gränsen till undermättnad. Ytsedimenten i Karlshälls fiberbankar indikerar närvaro av en blandfas mellan HgS(s) och FeS(s) under vintern, men en oxidation under hösten resulterade i tiolbundet Hg.
- Lösligheten av metylkvicksilver och oorganiskt kvicksilver bestäms båda av tillgången till lösta organiska tioler (associerade till DOC) och oorganiska sulfider i porvattnet. För oorganiskt kvicksilver är det också avgörande om HgS(s), eller en blandfas mellan HgS(s) och FeS(s) finns närvarande. Generellt varierade den oorganiska sulfidhalten mer än DOC, både inom och mellan lokaler. Sannolikt är variationen av oorganiska sulfider även stor under året. Andra faktorer, exempelvis pH och jonstyrka, har viss betydelse för lösligheten.
- Experimentellt bestämda hastighetskonstanter för potentiell metylering och demetylering varierar mellan och inom sedimenten på de platser som provtagits och storleksordningen på konstanterna stämmer väl överens med tidigare studier i USA och Frankrike. Generellt minskar metyleringskonstanten med djupet i sediment, beroende på minskad tillgång på energirika kolföreningar, medan demetyleringshastigheten är mer konstant. Sammantaget uppvisar ytsediment en nettometylering, medan djupare belägna sediment kan uppvisa en nettodemetylering. Sannolikt varierar både metylerings- och demetyleringshastigheten betydligt över året. Ackumulering av metylkvicksilver i samtliga sju studerade sediment visar dock att över en årscykel sker en nettometylering.
- Samband mellan beräknade halter av olika kvicksilverformer i porvatten och experimentellt bestämda hastighetskonstanter för potentiell metylering, samt totalhalter av metylkvicksilver i sediment, visar att halten av neutrala Hg-sulfider [HgS^0 och $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$] i lösning är avgörande för tillgängligheten av oorganiskt kvicksilver för metylerande bakterier. Det relativa bidraget från HgS^0 och $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ avgörs till stor del av sammansättningen av den fasta fasen.

- Skillnader i kol/kväve-kvoter mellan olika sediment indikerar att tillgången på energirikt organiskt material, tillsammans med halten neutrala Hg-sulfider avgör hastigheten på metyleringen, och därmed till stor del halten ackumulerat metylkvicksilver i förorenade sediment. Sambanden indikerar att andra faktorer, exempelvis tillgången på sulfat, sannolikt inte är avgörande för skillnader mellan olika sediment i ackumulation av metylkvicksilver.
- För sötvattensediment finns ett samband mellan porvattenkemi och demetylering, medan detta samband saknas för brackvattensediment. För hela datamaterialet finns ett positivt samband mellan total metylkvicksilverhalt och demetylering. Resultatet indikerar skillnader i det relativa bidraget från reduktiv, substratinducerad demetylering mellan platser med olika totalhalt metylkvicksilver. Även skillnader i mikrobiell sammansättning mellan brackvatten- och sötvattensmiljöer skulle kunna vara en viktig faktor. Något mått på mikrobiell sammansättning har inte inkluderats i denna studie.
- Resultaten visar att en riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment, förutom totalhalter av Hg(II) och MeHg, bör innehålla en kvantifiering av:

1) **Halten neutrala Hg-sulfider.** Resultaten styrker den rådande uppfattningen i vetenskapsamhället att neutrala Hg-sulfider i porvattnet är en förutsättning för metyleringsprocessen och en uppbyggnad av metylkvicksilver i sediment. Halten neutrala Hg-sulfider bestäms förutom av totalhalten löst sulfid av pH, halten löst organisk substans samt av jämviktsreaktioner med fasta faser som HgS(s) och FeS(s). Tyvärr finns det inga enkla tumregler för att avgöra halten av neutrala Hg-sulfider. Den kan beräknas med hjälp av enkla modeller utifrån mätningar av totalhalter Hg i porvattnet samt pH, DOC och H₂S(aq).

2) **Primärproduktion.** Även om studier av primärproduktion inte varit fokus i denna studie, indikerar resultaten att tillgången på energirika kol-föreningar är av stor betydelse för bildning av metylkvicksilver. Små sötvatten med eutrof karaktär och hög primärproduktion utgör riskobjekt.

Baserat på de sju objekten i studien, visade sötvattenmiljöer med hög primärproduktion och höga halter av neutrala Hg-sulfider både den högsta metyleringshastigheten och den högsta %-andelen MeHg i sedimenten. Marnästjärn samt Övre Svartsjön och Nötöfjärden är sådana objekt. Turingen uppvisade lägre halter av neutrala Hg-sulfider än de tre övriga sötvattenobjekten i södra och Mellansverige, och därmed även lägre metyleringskonstant och totalhalt MeHg. Karlshälls fiberbankar uppvisade lika höga eller högre halter av neutrala Hg-sulfider som övriga sötvatten, men ett kallare klimat och sannolikt sämre tillgång till energirika kol-föreningar minskar metyleringshastighet och ackumulation av MeHg.

Brackvattensedimentet i Köpmanholmen uppvisade en relativt liten metyleringskonstant, även i ytan, trots höga halter av neutrala Hg-sulfider, vilket vi förklarar med en begränsad tillgång på energirikt kol. Ytsedimenten i Skutskär uppvisade en betydligt högre metyleringshastighet än i Köpmanholmen, men längre ner i sedimentet var konstanten likartad den i Köpmanholmen.

6 Vetenskapliga uppsatser producerade inom projektet

Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E. and Skyllberg, U., 2006. Effects of oxic and anoxic filtration on determined methyl mercury concentrations in sediment pore waters. *Marine Chemistry. In press.*

Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E. and Skyllberg, U. Influence of mercury speciation in pore water on methyl mercury production in contaminated sediments. *Submitted.*

Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E. and Skyllberg, U. Pore water methyl mercury speciation and rates of methyl mercury degradation in contaminated sediments. *Submitted.*

Skyllberg, U., Drott, A., Björn, E., Biester, H., Shchukarev, A., Bender-Koch, C., Thieme, J. Solid phase and pore water speciation in mercury contaminated sediments. *Manuscript in Prep.*

7 Tillkännagivanden

Vi i projektgruppen är mycket tacksamma för all hjälp vi fått med båtar, laboratoriefaciliteter, assistans och intresserat bemötande i samband med provtagning. Speciella tack till: Karlshäll: Christin Jonasson, Botniakonsult AB (numera Ramböll AB) och Lisbeth Drugge, Luleå Kommun; Skutskär: Nils Ivarsson, STORA-ENSO och Anders Hellman, GVT AB; Marnästjärn: Göran Eriksson, Ludvika Kommun; Turingen: Ronald Bergman, Nykvarns kommun och Jonny Skarp, Yoldia Miljökonsult AB; Övre Svartsjön: Anders Helgeé och Jens Nilsson, Hultsfreds kommun; Nötöfjärden: Anna Aleljung, Länsstyrelsen i Kalmar län. Vi vill även tacka Johan Nordbäck, SGI, Tommy Hammar, Länsstyrelsen i Kalmar, Olof Regnell, Lunds Universitet, Hampus von Post, Per Persson, Umeå Universitet, Rune Berglind, FOI, Mats Nilsson, SLU, och inte minst Bo Svensson, Linköpings Universitet, för konsultation.

Utöver NV har finansiering tillhandahållits från Marksaneringscentrum Norr (MCN), Umeå Marina Forskningscentrum (UMF) och Centrum för Miljövetenskaplig Forskning i Umeå (CMF).

8 Referenser

Barkay T, Gillman M & Turner RR (1997). *Effects of Dissolved Organic Carbon and Salinity on Bioavailability of Mercury*. Applied and Environmental Microbiology 63(11), 4267-4271.

Basinger, M. A.; Casas, J. S.; Jones, M. M.; Weaver, A. D. *Structural requirements for Hg(II) antidotes*. Journal of inorganic and nuclear chemistry 1981, 43, 1419-1425.

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

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 (Ipr3)*. Environmental Science & Technology, 35(1): 127-132.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Heyes, A., Mason, R.P. and Miller, C.L., 2003. *Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems*. ACS Symposium Series, 835: 262-297.

Biester, H.; Scholz, C. *Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extraction*. Environmental Science and Technology 1997, 31, 233-239.

Bufflap, S.E. and Allen, H.E., 1995. *Sediment pore water collection for trace metal analysis: a review*. Water Research, 29: 165-177.

Choi, S.-C., Chase, T.J. and Bartha, R., 1994. *Enzymatic catalysis of mercury methylation by desulfovibrio desulfuricans LS*. Applied and Environmental Microbiology, 60: 1342-1346.

Compeau, G. C.; Bartha, R. *Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment*. Applied and Environmental Microbiology 1985, 50, 498-502.

Devereux, R.; Winfrey, M. R.; Winfrey, J.; Stahl, D. A. *Depth profile of sulfate-reducing bacterial ribosomal RNA and mercury methylation in an estuarine sediment*. FEMS Microbiology Ecology 1996, 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.

Drott, A.; Lambertsson, L.; Björn, E.; Skyllberg, U., 2006. *Effects of oxic and anoxic filtration on determined methyl mercury concentrations in sediment pore waters*. Marine Chemistry, In Press.

Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E. and Skyllberg, U., 2006. *Influence of mercury speciation in pore water on methyl mercury production in contaminated sediments*. Submitted.

Dyrssén, D.; Wedborg, M. *The sulfur-mercury(II) system in natural waters*. Water Air and Soil Pollution 1991, 56, 507-519.

Essington, M.E., 2004. *Soil and water chemistry- an integrative approach*. CRC press, Boca Raton London New York Washington DC.

Fassett, J. D.; Paulsen, P. J. *Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis*. Analytical Chemistry 1989, 61, 643A-649A.

Hintelmann, H.; Keppel-Jones, K.; Evans, R. D. *Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability*. Environmental Toxicology and Chemistry 2000, 19, 2204-2211.

Huerta-Diaz, M. A.; Morse, J. W. *Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta 1992, 56, 2681-2702.

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.

Karlsson, T. and Skyllberg, U., 2003. *Bonding of ppb levels of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil organic matter*. Environmental Science and Technology, 37: 4912-4918.

Kendall, C.; Silva, S. R.; Kelly, V. J. *Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter of four large rivers systems across the United States*. Hydrological processes 2001, 15, 1301-1346.

Khwaja, A. R.; Bloom, P. R.; Brezonik, P. L. *Binding constants of divalent mercury (Hg²⁺) in soil humic acids and soil organic matter*. Environmental Science & Technology 2006, 40, 844-849.

Kim, E.-H., Mason, R. P., Porter, E. T., och Soulen, H. L. 2006. *The impact of resuspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: A mesocosm study*. Marine Chemistry. In Press.

King, J. K.; Kostka, J. E.; Frischer, M. E.; Saunders, F. M.; Jahnke, R. A. *A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria*. Environmental Science & Technology 2001, 35, 2491-2496.

Lambertsson, L.; Björn, E. *Validation of a simplified field-adapted procedure for routine determinations of methyl mercury at trace levels in natural water samples using species-specific isotope dilution mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2004, 380, 871-875.

- Lambertsson L och Nilsson M. *Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments*. Environmental Science & Technology 2006, 40, 1822-1829.
- Larsson, T.; Björn, E.; Frech, W. *Species specific isotope dilution with on line derivatisation for determination of gaseous mercury species*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 2005, 20, 1232-1239.
- 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.
- 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.
- Mason, R., Bloom, N., Capellino, S., Gill, G., Benoit, J. and Dobbs, C., 1998. *Investigation of porewater sampling methods for mercury and methylmercury*. Environmental Science and Technology, 32(24): 4031-4040.
- Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C. and Rickard, D., 1987. *The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters*. Earth-Science Reviews, 24: 1-42.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F. and Parkhurst, D.L., 1990. *Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations*. In: D.C. Melchior and R.L. Bassett (Eds.), Chemical Modeling of Aqueous Systems II. ACS Ser. 416. American Chemical Society, Washington DC, pp. 398-413.
- 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.
- Qian, J.; Sklyberg, U.; Frech, W.; Bleam, W. F.; Bloom, P. R.; Petit, P. E. *Bonding of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil and stream organic matter as determined by X-ray absorption spectroscopy and binding affinity studies*. Geochimica et Cosmochimica Acta 2002, 66, 3873-3885.
- Ravichandran, M.; Aiken, G. R.; Ryan, J. N.; Reddy, M. M. *Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades*. Environmental Science & Technology 1999, 33, 1418-1423.
- Robinson J. B. och Tuovinen O. H. *Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological, biochemical, and genetic analyses*. Microbiological reviews, 1984, 48, 95-124.

Rodríguez R. C.; Tessier, E.; Amouroux, D.; Guyoneaud, R.; Duran, R.; Caumette, P.; Donard, O. F. X. *Mercury methylation/demethylation and volatilisation pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes*. Marine Chemistry 2004, 90, 107-123.

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

Schwarzenbach, G. and Schellenberg, M., 1965. *Die komplexchemie des methylquecksilber-kations*. Helvetica Chimica Acta, 48: 28-46.

Skylberg, U.; Xia, K.; Bloom, P. R.; Nater, E. A.; Bleam, W. F. *Binding of mercury(II) to reduced sulfur in soil organic matter along upland-peat soil transects*. Journal of Environmental Quality 2000, 29, 855-865.

Skylberg, U.; Qian, J.; Frech, W.; Xia, K.; Bleam, W.F. *Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment*. Biogeochemistry 2003, 64, 53-76.

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

Smith, R. M.; Martell, A. E. *Critical stability constants Vol 4: Inorganic complexes*; Plenum press: New York, 1976.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.

Tossell, J. A. *Calculation of the structures, stabilities, and properties of mercury sulfide species in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry A 2001, 105, 935-941.

US EPA Method 1631, Revision E: *Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, 2002*.

Wolfenden S, Charnock JM, Hilton J, Livens FR & Vaughan DJ (2005) *Sulfide species as a sink for mercury in lake sediments*. Environ Sci Technol 39, 6644-6648.

Tabell 1. Koordinater, årsmedeltemperatur, C/N-kvot och variationsbredd av totalhalter C, S, Fe, Hg och MeHg i sedimenten.

Miljö	Site	Tid	Djup (cm)	Koordinater (N Lat., O Long.)	Temp ^f (°C)	C (%)	C/N	S (%)	Fe (%)	Hg (nmol/g dw)	MeHg (pmol/g dw)
Brackvatten	Köp ^a	Sep	0-40	63° 10' 20", 18° 35' 50"	3.6	3.7-23	30-1286	0.37-0.78	0.3-2.6	1.0-1143	4.4-387
	Köp ^a	Sep	0-10			1.7-31	14-450	0.25-0.83	0.4-1.9	8.0-1100	19-328
	Sku ^b	Dec	0-100	60° 39' 15", 17° 23' 24"	4.6	11-19	24-59	1.0-3.8	1.1-4.9	15-404	8.3-297
Sötvatten	Kar ^c	Mar	0-20	65° 36' 20", 22° 4' 53"	1.6	29-39	36-68	0.59-0.66	1.3-2.3	14-17	13-106
	Kar ^d	Sep	0-10			29-44	37-74	0.58-0.64	1.0-2.3	3.9-36	27-300
	Mar ^c	Jun	0-10	60° 8' 39", 15° 12' 32"	4.4	15-17	9-10	1.7-2.3	4.0-4.2	85-138	216-476
	Tur ^d	Jun	0-10	59° 13' 7", 17° 26' 54"	6.3	5.0-6.0	10-12	0.30-0.44	3.2-4.4	5.9-23	16-26
	Nöt ^e	Jun	0-10	57° 9' 21", 16° 28' 21"	6.8	22-39	20-57	0.92-1.3	0.8-2.1	5.1-9.6	33-258
	Sva ^c	Jun	0-10	57° 27' 5", 15° 32' 36"	6.6	28-30	16-17	1.5-2.2	2.8-4.5	2.7-5.2	66-183

^an = 16, ^bn = 17, ^cn = 4, ^dn = 6, ^en = 5, ^f Årsmedeltemperatur (°C) 1961-1990 vid närmaste klimatstation (SMHI).

Tabell 2. Variationsbredd för pH, joner samt totalhalter Hg och MeHg i porvatten från sedimentprofiler

Lokal och datum	Tid	Djup (cm)	pH	DOC (mM)	SO ₄ ²⁻ (µM) ^a	H ₂ S (µM) ^b	Cl ⁻ (mM)	Hg(II) pM	MeHg pM
Köpmanholmen	Sep	0-40	6.64-7.64	4.9-42	130-6500	< 0.3-682	81-88	184-1950	41-250
	Sep	0-10	6.39-6.77	2.4-74	100-3200	124-628	80-86	119-1940	10-457
Skutskär	Dec	0-100	6.52-8.15	5.1-10	150-3100	< 0.3-193	87-93	70-917	51-423
Karlshäll	Mar	0-20	5.80-5.88	0.74-1.1	10	< 0.3-25	0.5-2.0	65-204	39-64
	Sep	0-10	5.79-6.20	0.85-1.3	17-74	< 0.3-21	0.2-0.6	37-129	5.0-9.0
Marnästjärn	Jun	0-10	6.49-6.74	1.0-1.5	27-69	< 0.3-1.9	0.4-0.7	24-47	2.1-19
Turingen	Jun	0-10	6.65-6.98	0.78-1.4	138-365	< 0.3-7.3	0.6-0.7	23-37	2.6-8.5
Nötöfjärden	Jun	0-10	5.78-6.65	1.7-3.2	13-50	< 0.3-51	0.4-0.8	26-339	9.5-26
Ö. Svartsjön	Jun	0-10	6.35-7.05	2.2-2.7	21-140	< 0.3-2.5	0.2-0.3	38-47	3.8-12

^aBeräknat som [total S]-[H₂S+HS⁻]-[total org-S] ^bDetektionsnivå = 0.3 µM

Tabell 6. Fördelning av dominerande kvicksilverkomplex i porvatten, beräknat med de tre modellerna (A), (B) och (C). Organiska komplex med tioler betecknas $\text{Hg}(\text{SR})_2$ och summan av negativa, oorganiska sulfidkomplex betecknas Σ neg Hg-S.

	Modell (A); reaktioner (1)-(8)			Modell (B); reaktioner (1)-(9)			Modell (C); reaktioner (1)-(10)		
	$\text{Hg}(\text{SR})_2$	$\text{Hg}(\text{SH})_2^0$	Σ neg Hg-S	$\text{Hg}(\text{SR})_2^0$	$\Sigma \text{Hg}(\text{SH})_2^0 + \text{HgS}^0$	Σ neg Hg-S	$\text{Hg}(\text{SR})_2$	$\Sigma \text{Hg}(\text{SH})_2^0 + \text{HgS}^0$	Σ neg Hg-S
Köp	27	8	65	1	68 (54) ^a	31	17	42	51
Skv	27	8	65	1	78 (73) ^a	21	22	36	42
Kar	13	57	30	0	99 (98) ^a	1	3	94	3
Mar	35	20	45	0	99 (99) ^a	1	Undermättnad i relation till $\text{HgS}(\text{s})$		
Tur	31	12	57	0	97 (97) ^a	2	Undermättnad i relation till $\text{HgS}(\text{s})$		
Nöt	21	24	55	0	98 (94) ^a	0	Undermättnad i relation till $\text{HgS}(\text{s})$		
Sva	17	33	45	0	99 (99) ^a	1	Undermättnad i relation till $\text{HgS}(\text{s})$		

^a % HgS^0 av total koncentration av Hg i porvatten

Tabell 7. Medelvärden för specifik metylerings- (K_m) och demetyleringskonstant (K_d) samt nettometylering vid 25°C och 48 timmar. Vid negativa värden anges ett intervall. Antalet observationer anges före respektive konstant (N).

Lokal och tidpunkt	Djup (cm)	N	K_m (d ⁻¹) ×1000	N	K_d (d ⁻¹) ×1000	Nettometylering pmol g ⁻¹ (torrvikt)
Köpmanholmen, okt-04	0-5	3	2.0	2	94	15.6 ± 17.8
	5-10	3	0.4	2	91	1.8 ± 1.4
	10-15	3	0.2	1	203	-5.1
	15-20	3	0.2	-	-	-
	20-40	4	0.1	-	-	0.61 ± 0.04
Köpmanholmen, sep-05	0-5	8	4.8	8	82	21.0 ± 6.4
	5-10	7	0.3	7	71	3.5 ± 4.9
Skutskär, dec-04	0-6	3	8.1	-	-	-
	6-12	3	0.8	-	-	-
	12-18	4	0.5	-	-	-
	18-25	2	0.4	-	-	-
	20-100	4	0.3	2	80	-5.8 ± 0.2
Skutskär, jun-05	0-5	2	12.3	2	240	75 ± 22
Skutskär, invalln. jun-05	0-5	2	2.3	2	840	-5.6 – 9.6
Karlshäll, mar-05	0-6	2	0.3	-	-	-
	6-20	2	0.1	-	-	-
Karlshäll, sep-05	0-5	3	0.3	2	27	-0.36 – 0.35
	5-10	3	0.9	2	72	-0.19 – 15.3
Marnästjärn, jun-05	0-5	2	27.0	2	124	191 ± 9.8
	5-10	2	9.5	2	162	86 ± 9.6
Turingen, jun-05	0-10	6	10.0	6	91	6.6 ± 4.8
Övre Svartsjön	0-10	4	38.4	3	138	13.4 ± 3.9
Nötöfjärden	0-7	3	16.0	2	119	8.4 ± 3.1
	7-15	2	8.0	2	<10	4.1 ± 4.0

Förbättrad riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment

RAPPORT 5629

NATURVÅRDSVERKET
ISBN 91-620-5629-8
ISSN 0282-7298

För att nå målet med bättre riskbedömningar av kvicksilverförorenade sediment har nettobildning, löslighet och biologisk tillgänglighet av en av de mest toxiska formerna av kvicksilver, metylkvicksilver, identifierats som kritiska faktorer och därför kvantifierats. Resultaten visar att halten av neutrala kvicksilversulfider och tillgången på energirika kolföreningar bestämmer både metyleringshastigheten och långsiktig ackumulering av metylkvicksilver. Kvantifiering av dessa bör därför, tillsammans med totalhalter av kvicksilver och metylkvicksilver, ingå som en del av underlaget vid riskbedömning av kvicksilverhaltiga sediment.

Naturvårdsverket har inte tagit ställning till innehållet i rapporten. Författarna svarar ensamma för innehåll, slutsatser och eventuella rekommendationer.

Kunskapsprogrammet Hållbar Sanering samlar in, bygger upp och sprider kunskap om förorenade mark- och vattenområden. Genom Hållbar Sanering kan myndigheter, forskare och företag söka bidrag för utredningar, seminarier och utvecklingsprojekt som täcker kunskapsluckor på kort och lång sikt. Hållbar Sanering styrs av en programkommitté som består av representanter från Banverket, Göteborgs stad, KTH, Linköpings Universitet, Länsstyrelsen i Kalmar, Naturvårdsverket, Norges Teknisk- Naturvetenskaplige Universitet; SGI, SLU, Sydkraft SAKAB och Umeå Universitet.