



Examensarbeten

Institutionen för skogens ekologi och skötsel

2007:12

Löslighet och metylering av kvicksilver i en förorenad sjö (Ala-Lombolo) i Kiruna kommun



Foto: Tomas Nylund

Björn Erhagen

Examensarbete i markvetenskap, 20 p, D-nivå

Handledare: Ulf Skyllberg

Examinator: Tord Magnusson

ISSN 1654-1898

Umeå 2007

I denna rapport redovisas ett examensarbete utfört vid Institutionen för skogens ekologi och skötsel, Skogsvetenskapliga fakulteten, SLU. Arbetet har handletts och granskats av handledaren, och godkänts av examinator. För rapportens slutliga innehåll är dock författaren ensam ansvarig.

This report presents an MSc thesis at the Department of Forest Ecology and Management, Faculty of Forest Sciences, SLU. The work has been supervised and reviewed by the supervisor, and been approved by the examiner. However, the author is the sole responsible for the content.

SLU
Institutionen för skogens ekologi och skötsel
901 83 UMEÅ

Innehåll

Innehåll	3
English Summary	4
1. Inledning	5
2. Bakgrund	5
2.1 Utsläppshistorik.....	5
2.2 Processer i atmosfären.....	5
2.3 Processer i mark och akvatiska system	6
2.3.1 Kemisk löslighet och speciation.....	6
2.3.2 Metylering	7
2.3.3 Demetylering.....	8
3. Material och metod	8
3.1 Platsbeskrivning	8
3.2 Provtagning av sediment och extraktion av porvatten	9
3.3 Kemiska analyser av porvattnet	9
3.4 Totalhalter C, N, S, Fe, MeHg och Hg i sedimenten	10
3.5 Bestämning av potentiell metylerings- och demetyleringshastighet.....	10
3.6 Beräkning av Fördelningskonstanten K_d	11
4. Resultat och Diskussion	11
4.1 Det fasta sedimentets kemi.....	11
4.2 Porvattnets kemi	13
4.2.1 Faktorer som bestämmer lösligheten av Hg.....	14
4.2.2 Faktorer som bestämmer lösligheten av MeHg.....	16
4.3 Interaktion mellan Fe(II) och HS^-	17
4.4 Metyleringshastighet K_m – Demetyleringshastighet K_d	20
5. Slutsatser	22
6. Tillkännagivanden	23
7. Referenser	23

English Summary

Transformation of inorganic mercury (Hg) to methyl mercury (MeHg) is a biotic process that is proposed to be conducted primarily by sulphate reducing bacteria (SRB). The formation of MeHg is of great interest because it is the mercury species that biomagnifies to the greatest extent in the aquatic food webs; about 90 % of all Hg in fish is MeHg. Our understanding of factors involved in the production of MeHg is very important for making a reliable risk assessment. The purposes of this study were to investigate the different factors that control the solubility of Hg and the production of MeHg in a contaminated lake sediment.

The lake Ala-Lombolo, Kiruna municipality, is well-known to be contaminated by mercury from different sources. Sediment cores were sampled at three different locations (N, SW and SE) in the lake and divided in three different layers; 0-5, 5-10 and 10-15 cm. To minimize the contact with air, 1 litre plastic buckets were completely filled with sediment as fast as possible and then sealed and put in a cooling bag during the 8 hour transport to Umeå. In the laboratory, samples were homogenized in a N₂-filled glove-box and divided into sub-samples for determination of total concentrations of Hg-tot, MeHg, C, N, S and Fe in the sediment and Hg, MeHg, organic and inorganic carbon, pH, dissolved H₂S, Cl and SO₄ in the pore water. The potential methylation/demethylation rates were determined in sediment sub-samples after incubation 48 hours at 23 °C.

The lake is highly contaminated with a total Hg concentration varying between 20 and 60 mg kg⁻¹ in the solid phase and between 0,05 and 0,77 nM in the pore water. For MeHg the concentration ranges from 6,6 to 29,2 µg kg⁻¹ in the solid phase and from 0,00019 to 0,0014 nM in the pore water. The depth distribution of MeHg differs from Hg, with the highest concentration of MeHg in the top sediment layer (0-5 cm). The likely reason for that is a sedimentation of energy rich organic matter from dead algae, which is stimulating sulphate reducing bacteria, at the surface. As a result, Hg is transformed to MeHg. This conclusion was supported by incubation experiments, verifying that the methylation rates were highest in the top 0-5 cm sediment layer. The solubility of Hg is known to be controlled by the complexation with thiol groups in dissolved organic matter (DOM) and by inorganic bisulfides (HS⁻). In Ala-Lombolo relatively high concentrations of bisulfides, indirectly regulated by the formation of FeS (s), controls Hg solubility. At 5-10 and 10-15 cm depths the formation of neutral dissolved neutral Hg-sulphides and bi-sulphides control the methylation rates. In contrast to Hg, the solubility of MeHg was not controlled by inorganic sulphides alone, indicating that also organic thiols contributed to the solubility of MeHg. Incubation experiments showed that the long term build-up of MeHg in the sediment, reflected by the % MeHg/Hg-tot ratio, was strongly positively correlated to the formation of methyl mercury during 48 hours under laboratory conditions, reflected by the specific methylation rate constant (K_m, d⁻¹). This suggests that the % MeHg/Hg ratio in sediments may be a good proxy for the short term methylation rate and thus a good parameter for risk assessment analyses.

Keywords: Mercury, methyl mercury, methylation, sulphate reducing bacteria, dissolved organic matter, thiols, sulphides, risk assessment, sediment

1. Inledning

Kvicksilver är ett av de farligaste miljögifterna och är därför ett högt prioriterat element vid efterbehandling av förorenade områden. Av Sveriges ca 83 000 sjöar är ca 30 000 förorenade av kvicksilver som en konsekvens av förbränning av fossila bränslen, hälsomyndigheten rekommenderar inte en regelbunden konsumtion av fisk från dessa sjöar. Kvicksilver ackumuleras i fisk via dess föda. Studier har visat att omkring 90 % av allt kvicksilver i fisk består av metylkvicksilver (CH_3Hg). Metylkvicksilver är mycket giftigt p.g.a. dess förmåga att lösas i och lagras i fettvävnad, bl. a. hos fiskar. Därför är det av stor vikt att ta reda på de faktorer som styr bildningen av metylkvicksilver. Det är också viktigt att veta vad som styr lösligheten av Hg och MeHg i vatten eftersom det i stor utsträckning påverkar tillgängligheten av Hg till sulfatreducerande bakterier (SRB), som antas stå för metyleringen av Hg till MeHg, samt biotillgängligheten av bildat MeHg. Syftet med detta arbete är att beskriva förhållanden och de olika faktorer som påverkar bildningen av MeHg i sedimentet, samt vad som reglerar lösligheten av MeHg och Hg i sjön Ala-lombolo i Kiruna. Ökar man kunskapen om de faktorer som påverkar bildning MeHg kan man göra en mer korrekt riskbedömning vilket leder till en mer ekonomisk gångbar efterbehandling och en bättre miljö.

2. Bakgrund

2.1 Utsläppshistorik

Kvicksilver förekommer naturligt i vår natur, och har ett naturligt kretslopp med flöden från bl.a. vulkaner, vind som blåser upp stoft från torra kontinentala områden, flyktighet av gaser från vegetation, jordar, hav och sjöar. Utsläppen har ökat kraftig genom mänsklig påverkan, de första utsläppskällorna kom från gruvbrytning och smältning av metaller. Sedan industrialismens start har nya utsläppskällor kommit till, framförallt användandet av fossila bränslen, nyttjande av kvicksilver i industriella processer, inom jordbruket och i konsumtionsrelaterade sopor. Man brukar skilja på olika typer av globala utsläppskällor och punktkällor. De förra är diffusa utsläpp, främst från förbränning av fossila bränslen. Med punktkällor menas att ett begränsat området runt utsläppskällan förorenas (Lindqvist m.fl. 1984). I Sverige förekommer punktkällor vid gamla industrier som nyttjat kvicksilver som en komponent. Det kan handla om pappersmassatillverkning där fenykvicksilver användes som konserveringsmedel. Användandet av bekämpningsmedel för bekämpning av växtparasiter på utsäde inom jordbruket vara också en stor källa för utsläppen, detta skede genom användning av fenykvicksilver. Detta lede till att många fröätande fåglar blev förgiftade vilket lede till en ackumulering av kvicksilver i näringskedjan. I slutet av 1970 började frågor kring vår miljö att väckas och forskare runt om i världen började forska kring miljöfrågor så som försurning och kväveläckage. I samband med detta såg man att fisk i humus rika sjöar hade höga halter av MeHg i sig utan att ha industriella emissioner i närheten. Detta bidrog till intresset för forskning kring kvicksilver och just metylering (t ex Lindqvist m.fl. 1984).

2.2 Processer i atmosfären

I atmosfären utgörs 95 % av allt kvicksilver av gasformigt $\text{Hg}(0)$, även kallat elementärt kvicksilver. Elementärt kvicksilver är mycket stabilt i atmosfären och har en uppehållstid inom intervallet 0,5-2 år, vilket gör att $\text{Hg}(0)$ kan transporteras långt från utsläppskällan. Andra former av kvicksilver som finns i atmosfären är den tvåvärda formen $\text{Hg}(\text{II})$, vilken är

mycket mer reaktivt än Hg(0) och förekommer i komplex med bl.a. kloridjoner (HgCl₂), eller bundet till organiska partiklar. Deposition av kvicksilver till marken sker antingen som torrdeposition eller våtdeposition. Det tvåvärda kvicksilvret deponeras till största delen via våtdeposition antingen direkt som Hg(II) eller partikelbundet via nederbörden (Sigel m.fl., 1997). Depositionen av elementärt kvicksilver sker nästan enbart via torrdeposition. I atmosfären sker en omvandling av Hg(0) till Hg(II), denna process påskyndar deponering till marken. Efter deposition till marken omvandlas kvicksilvret till olika former. Elementärt kvicksilver omvandlas genom oxidationsprocesser till Hg(II). För Hg(II) kan en omvandling ske till Hg(0) som återemitteras till atmosfären.

2.3 Processer i mark och akvatiska system

Kvicksilver är starkt beroende av olika omvärldsfaktorer för dess förekomstform. Det handlar om pH, redox, och adsorptionsegenskaper hos ytor och partiklar. En viktig komponent i marken är organiskt material. Det minerogena materialet består ofta av en hög andel grövre material vilket saknar adsorptionsförmåga. Kvicksilvers bindning i mark sker uteslutande till det organiska materialet, och dess funktionella grupper, främst tiolgrupper (Skjällberg m.fl., 2006b). Organiskt bundet Hg i olika miljöer kan sedan omvandlas till MeHg genom aktivitet från i första hand SRB. Akvatiska ekosystem speciellt viktiga för produktion och bioackumulering av MeHg är sjöar som har ett syrefritt språngskikt, nyanlagda vattenreservoarer samt sjöar utsatta för sur nederbörd och våtmarker (Benoit m.fl., 2001). I boreala skogar har våtmarker och utströmningsområdena identifieras som miljöer viktiga för netto - produktion av MeHg. Här sker den största tillförseln av Hg via atmosfärisk deposition av Hg(II) som i marken bildar komplex med bl.a. humus (Skjällberg m.fl., 2003). Om grundvattenytan varierar kraftigt under året kan rätt redoxpotential uppstå för SRB, och tidvis ge optimala miljöer för nettometylering. Detta innebär att våtmarker anses vara en stor källa av MeHg till de omkringliggande miljöerna (Galloway m.fl., 2004). Lösligheten av Hg ökar också eftersom mer organiska material (humus) kommer i lösning vid grundvattenökningen och kan leda till en ökad transport av Hg/MeHg till nedströms belägna sjöar.

2.3.1 Kemisk löslighet och speciation

Den kemiska speciationen av Hg är av stor betydelse för biotillgängligheten av Hg för metylerande bakterier. Det är många olika faktorer som inverkar på metyleringshastigheten, framförallt tillgången och kvaliteten på naturligt organiskt material (NOM). NOM inte bara styr speciationen av Hg, utan nyttjas även som substrat (e⁻ donator) av SRB samtidigt som det även styr redoxpotentialen i jordar och sediment (Drott m.fl., 2007a). Kvicksilver bildar mycket starka komplex med svavel, dessa bindningar är mycket starkare än till bl.a. syre och kväve (Skjällberg m.fl., 2006a). I oxiderad miljö sker bildningen främst till organisk tiolgrupper RSH. I anoxisk miljö sker komplexbindning främst med oorganiska sulfider och bisulfider; HS⁻. En viktig faktor som påverkar bildningen av oorganiska Hg-sulfidkomplex är tillgången på järn (Fe). Järn(III) reduceras lättare än sulfat, vilket leder till att den reducerande formen Fe(II) alltid kommer att finnas närvarande då sulfider bildas. Vid höga halter av Fe(II) och HS⁻ sker reaktion 1 som resulterar i att järnsulfid bildas FeS (s).



Beroende på olika omvärldsfaktorer kan en rad olika former av järnsulfider bildas från amorfa former av FeS(s) till mer kristallin FeS₂(s) (pyrit). Järn(II)-tillgång leder till halten oorganiska

sulfider i lösningen hålls ner och eftersom Hg är så starkt kopplad till sulfiderna kommer kvicksilvers löslighet att minska om järn(II) ökar.
I reducerad miljö bildar kvicksilver även en fast fas (HgS) med sulfider.



Det finns två olika former av HgS(s); röd cinnabar HgS och svart metacinnabar HgS. Röd cinnabar har en kristallin struktur och är 2-koordinerad, medan den svarta metacinnabar har en amorf 4-koordinerad struktur. På grund av HgS(s) låga löslighet med avseende på Hg kan bildningen av den fasta fasen av HgS(s) innebära en sänka för Hg (Ravichandran m.fl., 1999). Det som styr lösligheten av Hg vid närvaro av HgS(s), är dock tillgången på lösta sulfider som HS⁻. Bildningen av HgS(s) inhiberas ofta p.g.a. komplexering av Hg till tiolgrupper i DOM, eller p.g.a. bildning av blandfaser med FeS; Hg/FeS(s). Bildning av denna typ av blandfas kallas pyritisering

MeHg bildar ingen fast fas med sulfider men däremot starka komplex med tiolgrupper i NOM och med sulfidgrupper på ytorna av FeS(s). I porvattnet bildar MeHg och Hg en rad olika komplex med organiska tioler MeHgSR⁰ och Hg(SR)₂⁰. Med oorganiska sulfider bildar MeHg och Hg bland annat MeHgSH⁰, MeHgS⁻, Hg(SH)₂⁰, HgS₂H⁻, HgS₂²⁻ och polysulfider som Hg(Sx)₂²⁻, HgSxOH⁻ och HgSx⁰, där x står för en svavelkedja om 3-6 atomer. Polysulfidbildning kräver närvaro av elementärt svavel (S₈). I miljöer där tillgång på organiskt material och sulfider är låg, t ex i marina ekosystem, sker istället en komplexbindning till halider som Cl och Br (Skylberg m.fl., 2006b).

2.3.2 Metylering

Metylering är en process som till största del sker genom aktivitet av sulfatreducerande bakterier (SRB). SRB är obligat anaeroba vilket innebär att de kräver syrefria förhållanden under hela sin livscykel och som elektronacceptor använder de sig av sulfat (SO₄²⁻) samt organiska kol (enkla kolväten som acetat, butyrat, lactat eller alkoholer) som elektrondonator (Benoit m.fl., 2003; Fenchel m.fl., 1999). Det är i samband med sulfatreduktionen som metylering av Hg(II) inträffar. För att metyleringen ska ske måste Hg(II) transporteras in i bakteriecellen. Metyleringen har varit ett livligt diskuterat ämne men nu anser man att en metylgrupp (CH₃) förs över från metycobalamin, som är ett vitamin B12, till Hg(II). Fortfarande vet man inte riktigt den exakta reaktionsvägen men indikationer visar att metyleringen troligtvis sker av en slump, att det är en så kallad sidoreaktion (Benoit m.fl., 2003). För att molekyler ska transporteras över biologiska membraner krävs det ett aktivt upptag eller ett passivt upptag. Med anledning till att metyleringen ansågs vara en sidoreaktion sker upptaget passivt genom diffusion. För att ett passivt upptag ska ske krävs att molekylerna är lipofila och små. Det har även visats att molekyler som är oladdade lättare diffunderar genom membranerna in till cellen (Barkay m.fl., 1997). Med anledning av detta har de neutrala Hg-komplexen en stor betydelse för metyleringen. För att sammanfatta så är faktorer som påverkar SRB:s aktivitet viktiga för en nettoproduktion av MeHg, dessa faktorer är i första hand: 1) tillgången på energirika organiska kolföreningar (e⁻ donator), 2) Sulfat, (e⁻ acceptor), 3) temperatur, samt 4) tillgången på lösta, neutrala Hg-komplex. Alla dessa faktorer är viktiga för metyleringen. Sett till en längre tidsperiod så spelar även totalkoncentrationen av Hg i sedimentet/jorden en roll (Drott m.fl., 2007b).

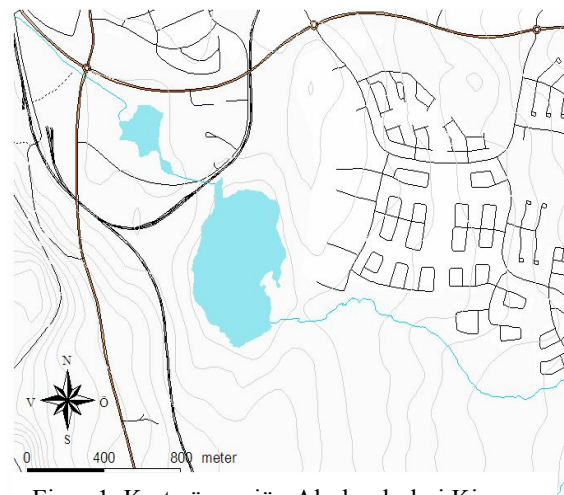
2.3.3 Demetylering

Sönderdelning av metylkvicksilver är en process vilket kallas för demetylering, det är en process som sker både genom biotiska och abiotiska reaktioner. För den biotiska demetylering finns det två olika processerna; reduktiv och oxidativ demetylering. Reduktiv demetylering är en aktiv demetyleringsmekanism i vilket två gener kodar för två olika enzym, där det ena enzymet klyver bindningen mellan CH_3 och Hg(II) och det andra enzymet reducerar Hg(II) till Hg(0) . Oxidativ demetylering innebär att organismen använder metylgruppen som elektron-donator, som därefter oxideras till CO_2 vilket också blir slutprodukten tillsammans med Hg(II) (Marvin-Dipasquale m.fl., 2000). Denna process sker så väl i anaeroba som i aeroba miljöer och är inte en avgiftningsprocess utan en process för att utvinna energi. I förorenade vatten och under aeroba förhållanden är det främst reduktiv demetylering som förekommer, och oxidativ demetylering sker främst i anoxisk miljö där sediment inte är så mycket förorenade. Vad gäller det båda processerna så sker det inte någon förlust av Hg från systemet vid oxidativ demetylering därför att slutprodukten är Hg(II) . Däremot vid reduktiv demetylering avges Hg i till atmosfären genom bildning av Hg(0) . Demetylering sker också genom en abiotisk reaktion; foto-demetylering. Det är first-order reaktion vilket innebär att hastigheten är proportionellt mot koncentrationen av MeHg och intensiteten av solstrålningen (Sellers m.fl., 1996).

3. Material och metod

3.1 Platsbeskrivning

Provtagningen utfördes i sjön Ala-Lombolo, Kiruna ($67^{\circ}50'N$, $20^{\circ}14' E$), den 15 oktober 2006. Ala-lombolo är belägen söder om centrala Kiruna och får sitt vatten från Loussajoki och har sitt utlopp i Torne älv (Hoffsten m.fl., 2005). Sjön är till ytan ca 27 hektar och har ett medeldjup på ca 2m. Sjön är mycket förorenad av kvicksilver (Sanfridsson., 2003) men också av andra metaller samt PCB. Fram till 1954 var sjön en recipient för det kommunala reningsverket och har därför mottagit kvicksilver främst från LKAB: s laboratorium och folktandvården (Hoffsten m.fl., 2005). I slutet av andra världskriget dumpade försvarsmakten ammunition i sjön som också bidrar till dess föroreningsnivå. På grund av sjöns nordliga läge är vegetationsperioden kort och medelvattentemperaturen är låg. Sjöns relativa näringsrikedom samt litenhet ger dock en relativt hög primärproduktion under den korta högsommaren, vilket reflekteras av en relativt låg C/N kvot. Tillförsel av NOM från omgivningarna är sannolikt mycket låg. Den låga C/N kvoten indikerar en koncentrerad input av NOM från alger och plankton under högsommaren, som sannolikt ger en kort aktivitetstopp för allehanda organismer, inklusive SRB. Sett över hela året får dock sjön klassificeras som lågproduktiv. Temperatursumman (med $5^{\circ}C$ som tröskelvärde) för området är endast $522^{\circ}C$ (Drott m.fl., 2007b).



Figur 1. Karta över sjön Ala-lombolo i Kiruna

3.2 Provtagning av sediment och extraktion av porvatten

För sedimentproverna användes en så kallad kajakprovtagare av polykarbonat-material med en innerdiameter på 70 mm. Tre provpunkter valdes ut i olika delar av sjön, där vardera en sedimentprofil provtogs ner till 15 cm. Profilerna var uppdelade i 5 cm-skikt; 0-5 cm, 5-10 cm och 10-15 cm. Eftersom relativt mycket sediment behövdes för analyserna samt för att få en bättre redox-buffert under resan och under lagring, så fylldes 1L-burkar till brädden med flera sedimentproppar tagna från en area av ca 1 m² kring varje provpunkt. Uppdelningen av proverna skedde i båten och för att undvika att sedimenten reagera med syre fylldes provburkarna helt innan de förslöts noga. Proverna förvarades under transporten i kylväskor med kyl-klabbar för att minimera all form av biologisk aktivitet. Vid hemkomst homogeniserades proverna i laboratorium och för att inte utsätta sedimenten för syre skedde allt arbetet med sedimenten i en glovebox under närvaro av N₂. Studier av Drott m.fl. (2007a) visar att koncentrationen av filtrerat MeHg i porvatten under oxiska förhållanden var flera gånger mindre än under anoxiska förhållanden. Anledningen till det beror på att MeHg adsorberas till nybildade Fe(III)/Mn(III/IV) oxy/hydroxider ytor vid kontakt med luft under porvattenextraktion samt filtrering (Drott m.fl., 2007a). Därefter mättes pH med en pH-meter (Mettler Toledo MA 130 ion meter, Mettler Toledo InLab 413 IP 67 elektrod) och H₂S mättes med en H₂S microsensor (Unisense, Danmark). Delprov togs ut för mätning av potentiell metylering/demetyleringshastighet, samt för analys av totalhalter av Hg, MeHg, Fe, S, och N. Delproven fördes över till 50 ml Falcon-rör. För att få fram porvatten prover fylldes 50 ml Falcon-rör med sediment och centrifugerade i 15 min vid 4000 rpm (Avanti J-20XP, Beckman Coulter). Efter centrifugeringen användes en 20 ml spruta för att suga upp porvattnet och därefter filtrera det genom ett polykarbonatfilter (Millex AP20 glass fibre pre-filter and Millex HA mixed cellulosa-ester filter, 0.45 µm) till ett 20 ml Falcon rör. Porvattnet delades upp i tre olika Falcon rör för analyser av Hg/MeHg, DOC och för Fe som innan analys surgjordes med hjälp av 1 M HCl (för att förhindra utfällning av Fe(III)-hydroxider under lagring).

3.3 Kemiska analyser av porvattnet

I porvattnet bestämdes följande parametrar; DOC, Cl, Br, S, Fe och MeHg/Hg. Totalhalter av MeHg och Hg i porvattnet bestämdes efter isotoptillsats för att korrigera för eventuella sidoreaktioner under analysen. För MeHg användes Me²⁰²Hg-standard isotop (97,7 %) som tillsattes i porvattnet, därefter fick jämvikten ställa in sig under 24 h. Proverna förvarades i 4°C i tätt slutna Falcon rör. Sedan etylerades proverna med NaB(C₂H₅)₄. Den derivatiserade MeHg fördes över till en adsorberande Tenax kolonn. Detta skede genom att den derivatiserade MeHg bubblades med He (50 ml/min) i 10 min. Den etylerade MeHg desorberades från Tenax till en GC-ICPMS system (Agilent 7500 ICPMS, Agilent 6890N GC). För bestämning av Hg användes ²⁰¹Hg(II) anrikad standard (98.11%) som tillsattes i porvattnet och jämvikt fick ställa in sig enligt samma sätt som för MeHg. Efter att jämvikten fått ställa in sig användes BrCl för att oxidera proverna i minst 12 h och vid 25 °C, och för reduktion av proverna användes hydroxylamine hydrochloride och SnCl₂. Genom bubbling med He 50 ml/min i 10 min samlades Hg(0)(g) upp på en guldfälla. Genom uppvärmning desorberades Hg(0)(g) från guldfällan och fördes in i en GC-ICPMS- system.

Koncentrationerna av MeHg och Hg beräknades enligt Fassett och Paulsen (18). Som kontroll gjordes en serie av blanka prover som analyserades tillsammans med de övriga proverna och resultatet kontrollerades mot de blanka proverna. MeHg-blank proverna hade ett medel koncentrationen på 0,08 ng L⁻¹ och Hg-tot blanken 2 ng L⁻¹. För att kontrollera koncentrationen av isotop standarden användes reversibel isotop utspädning, den naturliga isotop fördelningen av MeHg (MeHgCl, Pestanal grade, Ridel-de Haen) och Hg(II) (HgCl₂,

99,999 %, Sigma- Aldrich) standarder. För Hg(II) kontrollen användes naturlig isotop standard som spikades till proven och analyserades tillsammans med de andra proven. Beräkning av koncentrationen Hg(II) i porvattnet gjordes genom att subtraherades MeHg koncentrationen från koncentrationen av totala halten Hg.

Det lösta organiska materialet (DOC) analyserades med hjälp av Shimadzu TOC-5000 analyser. Till analysen av Cl och Br i porvatten användes jonkromatografi (Dionex 4000i) och för S och Fe i porvatten användes en ICP-MS (PerkinElmer Elan 6100 DRC). Som intern standard tillsattes Rh och Sc (Referensmaterial AB, Ulricehamn, Sweden) för att säkerställa driften hos ICP-MS-instrumentet.

3.4 Totalhalter C, N, S, Fe, MeHg och Hg i sedimenten

För bestämning av totalhalterna av kol (C) och Kväve (N) i sedimentet användes en Perkin Elmer 2400 CHN elemental analyser. Sedimentet torkades, homogenisera och maldes innan analysen. Totalhalterna av S och Fe i sedimentet bestämdes genom totalupplösning i ett slutet system (EPA 3052). Till systemet tillsattes 300 mg sediment som fick upplösas i det slutna systemet i 15 min vid 180 °C två gånger med 10 ml koncentrerad HNO₃ och 3 ml HF och en tredje gång med 4 ml HNO₃ och 2 ml H₂O₂. En ICP-AES (Perkin Elmer) användes för bestämning av totalhalterna av S och Fe. Som referensens användes standardiserade referensmaterial av buskkvistar, äppellöv och älvsediment. Totalhalterna av Hg bestämdes med en LECO AMA 254 kvicksilver analyser. Noggrannheten av mätningarna kontrollerades genom att analysera referenssedimenten MESS-2 (National Research Council of Canada) och IAEA-356 (International Atomic Energy Agency) som innehåller 0,092 och 7,62 mg Hg kg⁻¹. Totalhalterna av MeHg bestämdes genom species specifik isotopspädning. Isotopanrikad Me²⁰⁰Hg⁺ tillsattes till 0,5 % av Hg-tot, som specifik intern standard och ¹⁹⁹Hg(II) tillsattes till ca 40 % av total Hg som standard. Den senare för att korrigera för eventuell bildning av metylkvicksilver under upparbetning och analys. MeHg etylerades med NaB(C₂H₅)₄ och extraherades med KBr/CuSO₄/H₂SO₄/CH₂Cl₂ därefter analyserade på en GC-ICPMS (Agilent 7500 ICPMS, Agilent 6890N GC). Koncentrationen av MeHg beräknades genom isotopspädning (Fasset och Paulsen, 1989). Som kontroll kontrollerades isotopstandarden genom omvänd isotopspädning och då användes en naturlig isotopsammansättning (MeHgCl, Pestanal grade, Riedel-de Haen, HgCl₂ 99,999 %, Sigma- Aldrich).

3.5 Bestämning av potentiell metylerings- och demetyleringshastighet

För att bestämma den potentiella metylering/demetyleringshastigheten spikades homogeniserat sediment med en lösning av isotopanrikat ²⁰¹Hg(II) [98,11 %] till 40 % av Hg-tot koncentrationen. Proverna inkuberades därefter i totalt mörker vid 23 °C i en glovebox under N₂(g) i 48 h. Efter 48 h stoppades inkubationen genom frysning vid -20 °C. Tiden för inkubationen bestämdes genom en separat studie som visar att metyleringen är linjär under 48 h inkubation. För bestämning av produktionen av MeHg spikades proverna med Me²⁰⁰Hg⁺ motsvarande 0,5 % av Hg-tot koncentration. För att korrigera för eventuell bindning av MeHg under provhanteringen och analysen tillsattes ¹⁹⁹Hg(II) till lösningen motsvarande 40 % av Hg-tot. MeHg extraherades från sedimentet med en lösning av Br/CuSO₄/H₂SO₄/CH₂Cl₂ följt av derivatisering med NaB(C₂H₅)₄ och efterföljande analys med GC-ICP-MS (Agilent 6890N GC, 7500a ICP-MS). För att bestämma koncentrationen metylerat ²⁰¹Hg(II) användes omvänd isotopspädning från den uppmätta kvoten Me²⁰²Hg/Me²⁰¹Hg och den bestämda totala ursprungliga metylkvicksilverkoncentrationen. För att kontrollera standardisotopernas

koncentration användes omvänd isotopspädning genom användningen av den naturliga isotopfördelningen av MeHgCl och HgCl och lösningar av standarder (MeHgCl Pestanal grade, Riedel-de Haen and HgCl₂ 99,999 % Sigman-Aldrich). Noggrannheten i detektion av MeHg kontrollerades genom analys av marina referenssediment BCR 580 och IAEA-356. Detektionsgränsen för MeHg beräknades till 0,02 ng g⁻¹. MeHg analyserna har en precision på 3 % relativ standardavvikelse (RSD) detta baseras på inkubationen och analysen av 9 prover. För att beskriva metyleringen användes en så kallad first order reaktionen (Paul, E.A. 1996). Till detta antas att demetylering av nybildat ²⁰¹MeHg (²⁰¹Hg Spik) är försumbart under 48h. Detta beror på att koncentrationerna av ²⁰¹MeHg är väldigt låg initialt. För att beräkna ut den potentiella, specifika metyleringskonstanten (K_m) användes first order reaktionen $K_m = \frac{[^{201}\text{MeHg}]}{([^{201}\text{Hg}] * t)}$ där t är 2 dagar (48 h).

3.6 Beräkning av Fördelningskonstanten K_d

Fördelningskonstanten (log K_d) för Hg och MeHg visar fördelningen av Hg respektive MeHg mellan den fasta fasen och porvattnet. Själva uträkningen går till så att totalhalten av Hg i mol kg⁻¹ (jord) divideras med Hg-tot i mol L⁻¹ i porvattnet, samma beräkning genomförs också för MeHg.

4. Resultat och Diskussion

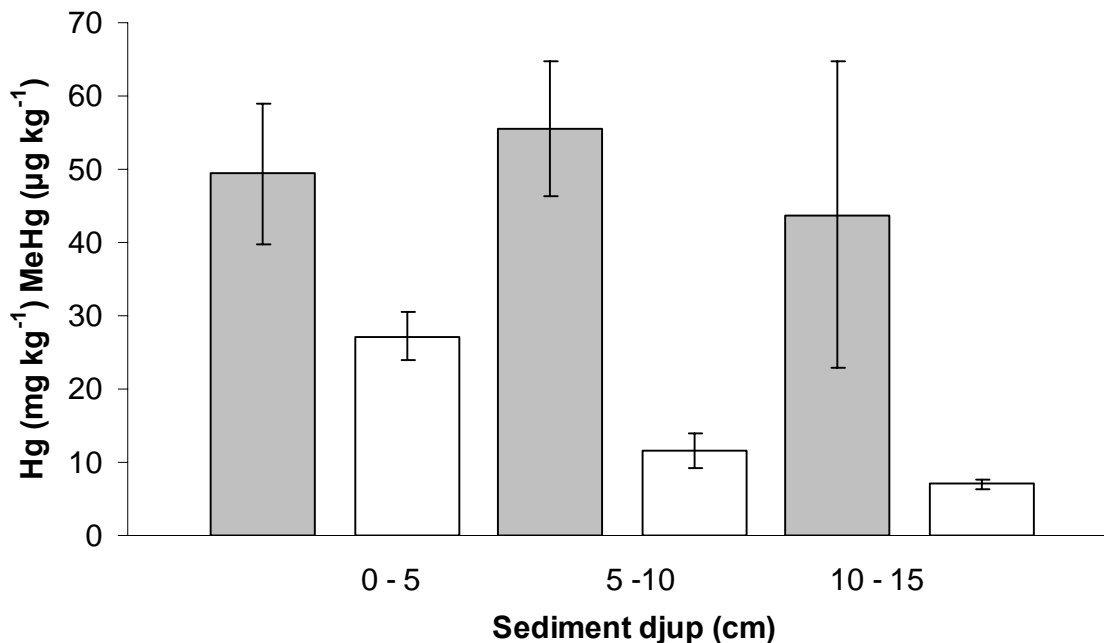
Resultaten visar entydigt att sjön är kraftigt förorenad av kvicksilver med totalhalter på drygt 60 mg kg⁻¹ i den fasta fasen och 0,74 nM i porvattnet. Halterna av metylkvicksilver varierar mellan 6,6 – 29,6 µg kg⁻¹ i den fasta fasen och mellan 0,0009 – 0,0067 nM i porvattnet.

4.1 Det fasta sedimentets kemi

Tabell 1. C/N-kvot, C/S-kvot, totalhalter av C, S, Fe, N, Hg och MeHg i samtliga sedimentprover.

Löpnr.	Djup cm	C mgg ⁻¹	C/N	S mgg ⁻¹	C/S	Fe mgg ⁻¹	N mgg ⁻¹	Hg _{tot} mgkg ⁻¹	MeHg µgkg ⁻¹
1	0-5	196	9	52	38	9,4	22	60,2	29,2
2	5-10	204	9	62	33	8,0	21	45,3	13,7
3	10-15	243	9	44	55	4,9	26	51,5	7,8
4	0-5	196	9	58	34	9,2	21	46,3	28,9
5	5-10	194	10	67	29	9,1	19	58,1	8,9
6	10-15	196	10	43	46	5,0	19	20,1	6,6
7	0-5	195	9	46	43	8,3	22	41,8	23,5
8	5-10	201	9	50	40	6,4	21	63,0	12,1
9	10-15	233	10	42	55	4,7	24	59,7	6,6

Tabell 1 visar totalhalter av C, N, S, Fe, Hg och MeHg i sedimentet i Ala-Lombolo. Halterna av organiskt kol är jämt fördelat i sjöns sediment och ligger kring 20 % vilket visar att ca 40 % av sedimentet består av organiska material. Halterna av Fe och S är höga med ett medel på 7,2 mg g⁻¹ respektive 5,2 mg g⁻¹. Den höga halten av S, som matchas av lika hög halt av Fe indikerar att sedimentet har en FeS(s) - fas.



Figur 2. Grå stapel: Hg, Vit stapel: MeHg. Medelvärde för totalhaltskoncentrationen av Hg och MeHg för sedimentdjupen 0-5, 5-10, 10-15 cm. Felstaplarna representerar standardavvikelsen (SD) för de tre provpunkterna.

Naturvårdsverket har utarbetat bedömningsgrunder för miljö kvalitet i sjöar och vattendrag. Man använder en 5 gradig skala där 5 indikerar mycket höga halter och en ökad risk för biologiska effekter redan vid kort exponering. För sediment och Hg ligger klass 5 på $> 5 \text{ mg kg}^{-1}$ torr vikt (Wiederholm m.fl., 1999). Detta värde skall jämföras med halterna i Ala-Lombolo som visar en relativt jämn fördelning med en medelkoncentration omkring 50 mg kg^{-1} . Kvicksilverhalterna i Ala-Lombolo överskrider alltså gränsen för den högsta klassningen med en faktor 10, vilket tydligt visar att sjön är kraftigt förorenad. För MeHg varierar halterna mer, främst då i djupled med en högre koncentration i de övre skikten (0-5 cm) (Tabell 1, Figur 2). Den högsta koncentrationen av MeHg uppmättes till 30 µg kg^{-1} och medelvärdet var på 15 µg kg^{-1} (Figur 1). Standardavvikelsen för Hg och MeHg var relativt liten förutom för Hg på 10-15 cm djup, vilket visar att variationen i Hg-halten mellan de olika provpunkterna var störst på detta djup.

Anledningen till att halterna av MeHg är betydligt högre i de översta skikten (0-5 cm) är att tillgången på energirikt kol är högre i de över delarna av sedimenten, vilket är en faktor som gynnar aktiviteten hos metylerande bakterier. Kol-kväve kvoten (C/N) i sedimentet ligger stabilt runt 9, vilket indikerar att kolet mestadels kommer från avdött plankton och alger, som har en C/N kvot omkring 5-8 (Kendall m.fl., 2001). Resultatet att koncentrationen MeHg är högst i ytsedimentet är i linje med en rad tidigare studier av olika sediment (t.ex. Drott m.fl., 2007b).

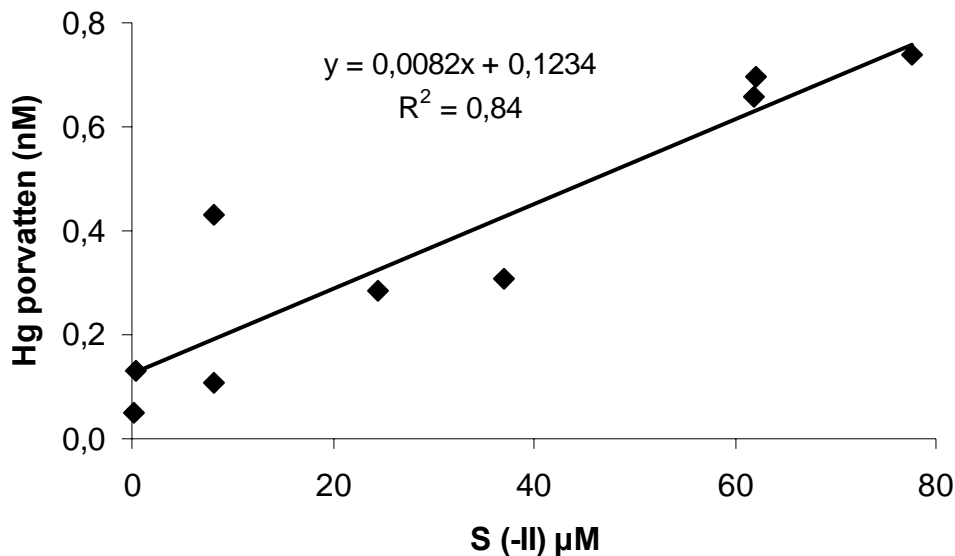
4.2 Porvattnets kemi

Tabell 2. Koncentration av löst organiska kol (DOC), löst oorganiska kol (IC), lösta sulfider (S-II_{tot}), bisulfider (HS⁻), järn (Fe²⁺), sulfat (SO₄²⁻), kvicksilver (Hg), metylkviksilver (MeHg) och pH i porvattnet.

Löpnr.	Djup (cm)	pH	DOC mg L ⁻¹	IC mg L ⁻¹	S(-II) _{tot} (µM)	HS ⁻ (µM)	Fe(II) (µM)	SO ₄ ²⁻ (µM)	Hg (nM)	MeHg (nM)
1	0-5	6,98	26	30	8,2	4,0	4,0	591	0,11	0,0009
2	5-10	7,10	54	39	61,9	34,5	2,6	100	0,66	0,0017
3	10-15	6,93	54	41	36,9	17,0	1,2	181	0,31	0,0032
4	0-5	7,48	29	32	0,4	0,3	3,5	717	0,13	0,0067
5	5-10	7,17	50	37	62,0	37,0	0,5	861	0,70	0,0032
6	10-15	7,22	48	38	77,6	48,4	0,4	217	0,74	0,0020
7	0-5	7,13	50	41	0,2	0,1	8,6	329	0,05	0,0040
8	5-10	7,11	54	40	24,5	13,8	1,2	285	0,29	0,0028
9	10-15	6,97	56	42	8,1	3,9	1,7	164	0,43	0,0015

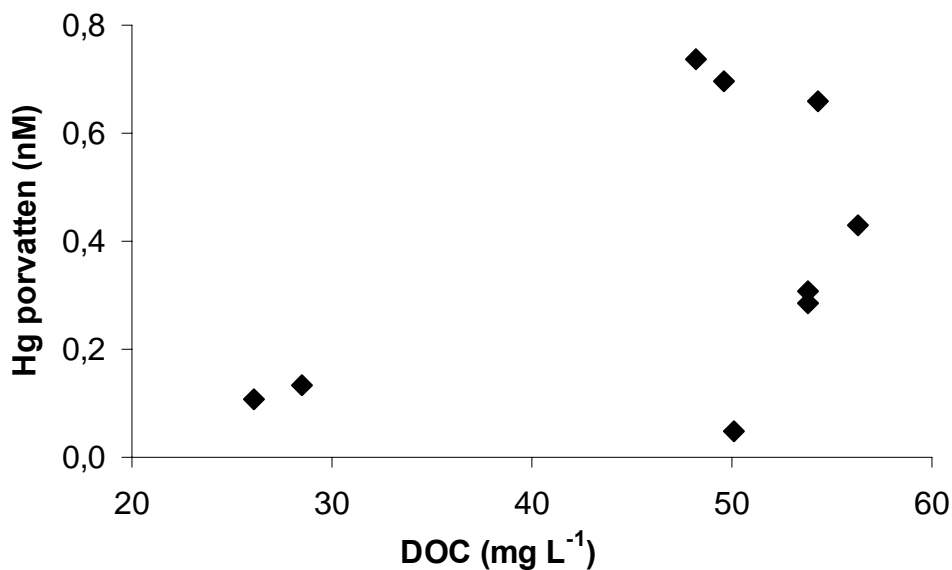
Porvattnet uppvisar ett pH omkring 7 och halten DOC (löst organiska kol) varierar mellan 26,1-56,3 mg L⁻¹. Sulfat (SO₄²⁻) uppvisar halter mellan 164 och 861 µM och är den dominerande formen av svavel i porvattnet. I sedimentet är halter av sulfat av stor vikt eftersom det används till stor del som elektronaccepter vid oxidation av organiska material under syrefria förhållanden (Fenchel m.fl., 1999). Resultatet visar att halten av sulfat i Ala-Lombolo är hög vilket innebär att det inte är en begränsade faktor för SRB vilket det kan vara i andra terrestra system. För marina system är tillgången på sulfat ofta nästan obegränsade, däremot kan en hög halt av sulfat leda till en hög koncentration av sulfid vilket verkar negativt på Hg metyleringen genom bildning av laddade HgS-komplex (Benoit m.fl., 1999). Med tanke på den höga sulfidhalten kan järnet i porvattnet antas vara uteslutande i tvåvärd form; Fe(II). Halterna av sulfider uppvisar en kraftig ökning från skikt 0-5 till 5-10 cm, för att sedan minska igen. Koncentrationen av MeHg visar ett omvänt mönster och minskar med djupet, främst då för den fasta fasen men även för porvattnet i två provpunkter av tre. Nyligen studier i andra typer av system och med en mer fullständig kemisk modell har dock ifrågasatt att absoluthalten oladdade Hg-sulfider skulle minska vid högre sulfidhalter (Drott m.fl., 2007b).

4.2.1 Faktorer som bestämmer lösligheten av Hg



Figur 3. Relationen mellan Hg och totalhalten av sulfider i porvattnet.

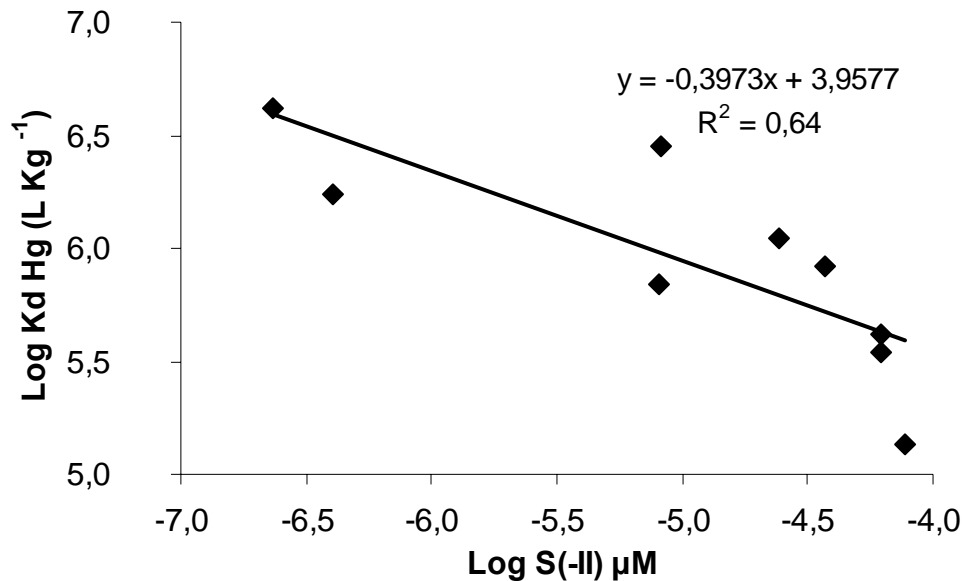
Eftersom Hg är så starkt associerat till svavel bestäms lösligheten av Hg av tillgängligheten till lösta organiska tioler (RSH-grupper) och oorganiska sulfider. I reducerade miljöer sker bindningen främst till oorganiska sulfider [HS^- , $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$] vilket visas i Figur 3 där en ökad halt sulfider i porvattnet också ökar Hg i porvattnet. Sambandet är statistiskt signifikant ($p < 0,001$), $R^2 = 0,84$.



Figur 4. Relation mellan halten kvicksilver (Hg) och löst organiskt material (DOC) i porvatten.

I oxiderade miljöer styrs Hg:s löslighet ofta av organiska tiolgrupper (jfr Skyllberg m.fl., 2003), och ett positivt samband kan därför förväntas mellan Hg och DOC i oxiderade

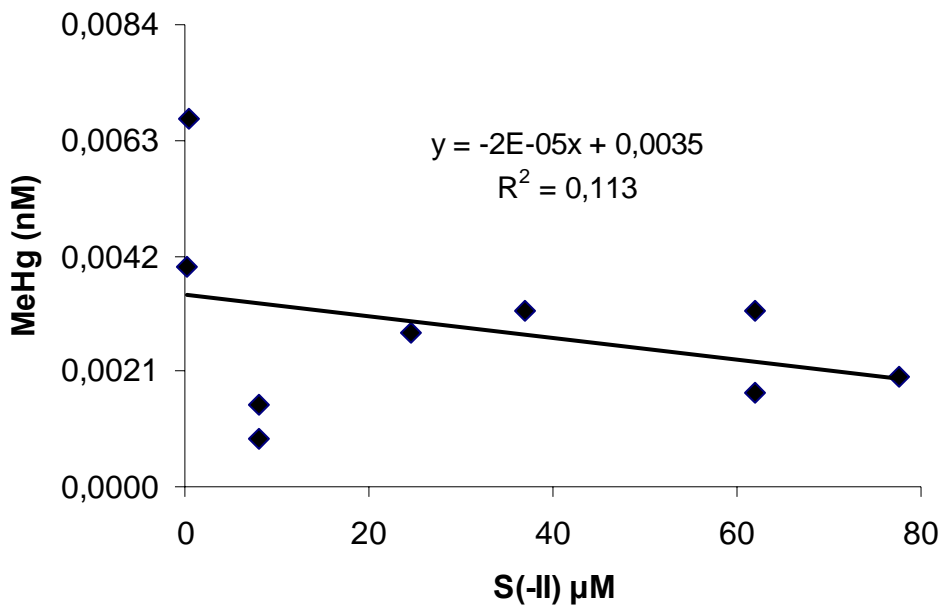
sediment och jordar. Vid låga koncentrationer av Hg kan DOC förhindra bildning av den fasta fasen av HgS(s), detta på grund av den starka bindningen till tiol-grupperna i det organiska materialet (Ravichandran, 1999). Vilket leder till en ökad lösligheten av Hg. Figur 4 visar att Hg och DOC inte är positivt relaterade i Ala-Lombolo. Detta styrker ytterligare att det är de oorganiska sulfiderna som bestämmer lösligheten för Hg och inte organiska tioler. Detta beror på att koncentrationen av HS⁻ är så hög att bisulfiden konkurrerar ut de organiska tiolerna.



Figur 5. Relation mellan Fördelningskonstanten log K_d för Hg och totalhalten sulfider i porvattnet, S(-II).

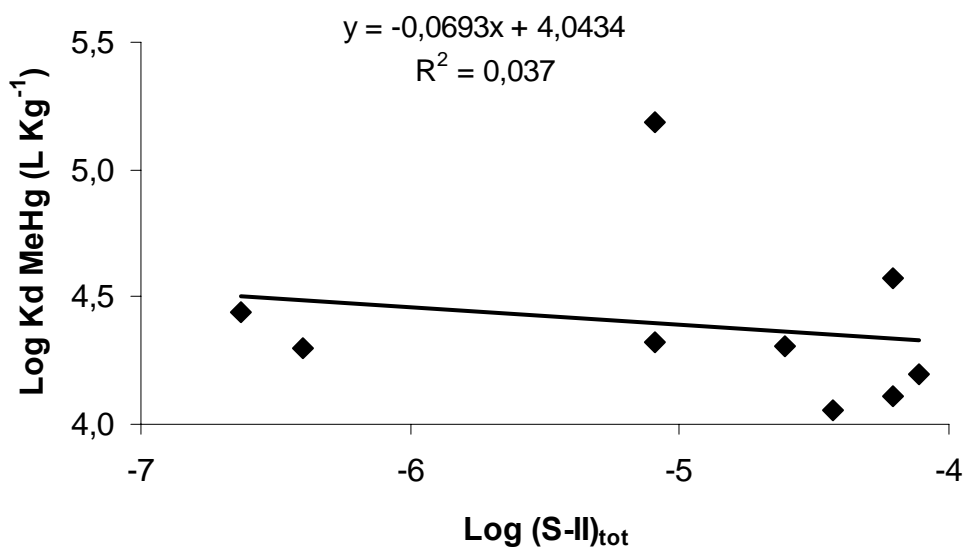
Eftersom halten av Hg i porvatten även påverkas av totalhalten Hg i sedimentet, kan en normalisering vara på sin plats. Den s.k. fördelningskonstanten (K_d , L kg⁻¹) är porvattenhalten av Hg normaliserad för totalhalten, och sedan en invertering av kvoten. Relationen mellan fördelningskonstanten K_d för Hg och S(-II) (Figur 5) visar ett signifikant, negativt samband vilket innebär att lösligheten av Hg ökar vid högre halter av sulfider. Tillsammans med Figur 3 visar detta att lösligheten av Hg bestäms av lösta oorganiska sulfider. Det är totalhalten Hg och jämvikterna mellan den fasta fasen och lösta sulfidkomplex som bestämmer fördelningen. Hur jämvikterna styr bestäms även av olika faktorer bl.a. jonstyrka, pH. Faktorer som komplicerar relationen är bildning av den fasta fasen HgS(s) samt de höga halterna av järn (Fe) som finns närvarande. I sådana miljöer tror man att blandfaser mellan Hg/FeS(s) kan bildas. Som framgår av tabell 1 och 2 finns det i Ala- Lombolo både tillgång till organiskt material och oorganiska sulfider, vilket betyder att man kan utesluta en komplexbindning med halider (Br, Cl) som är vanlig i marina miljöer med låga halter organiska material och oorganiska sulfider.

4.2.2 Faktorer som bestämmer lösligheten av MeHg



Figur 6. Relationen mellan löst MeHg och totalhalten sulfider i porvattnet.

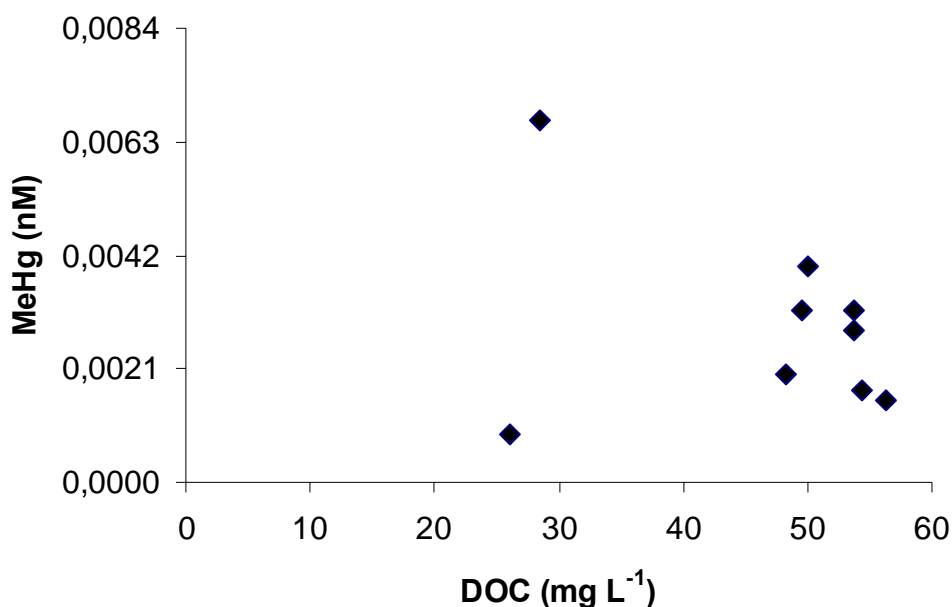
Metylkviksilver bildar i motsats till Hg inga fasta faser tillsammans med sulfider, men däremot starka komplex med tiolgrupper och med sulfider på ytor av FeS(s). Figur 6 visar relationen mellan MeHg (nM) och sulfider (μM) i porvattnet. Relationen visar inget signifikant samband vilket indikerar att lösligheten av MeHg inte bestäms av sulfider i porvattnet.



Figur 7. Relation mellan fördelningskonstanten $\log K_d$ för MeHg och totalhalten lösta sulfider i porvattnet, S (-II).

Halten av MeHg i porvattnet påverkas av halten av MeHg i sedimentet så därför görs en normalisering på samma vis som för Hg. Fördelningskonstanten för MeHg visas här (Figur

7) som en funktion av oorganiska sulfider. Relationen visar inget samband vilket indikerar att de lösta oorganiska sulfiderna inte påverkar MeHg:s löslighet.



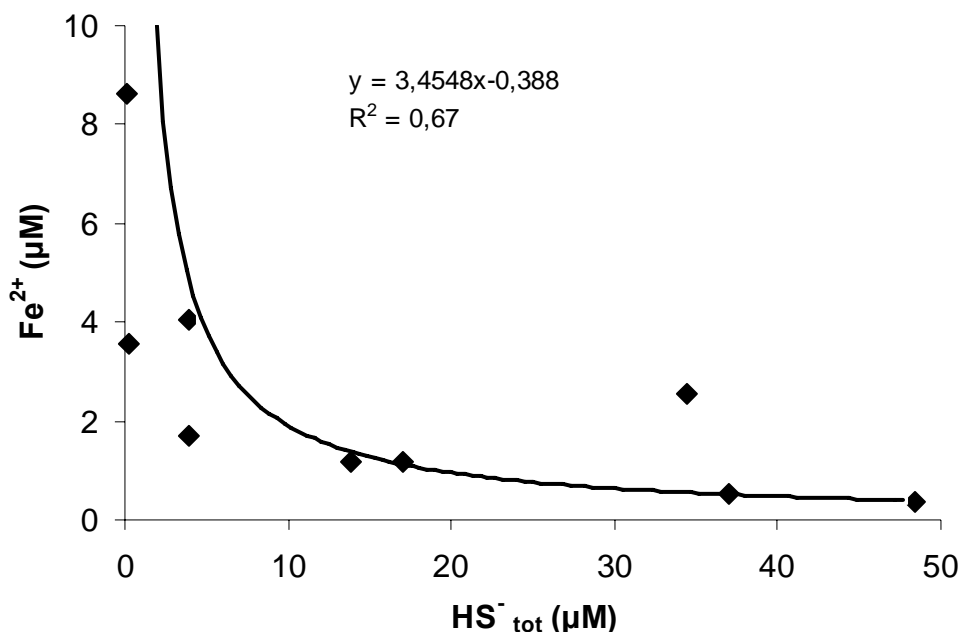
Figur 8. Relationen mellan MeHg (nM) och DOC (mg L⁻¹) i porvattnet.

I figur 8 visas relationen mellan MeHg (nM) i och DOC (mg L⁻¹) i porvattnet, vilken inte gav något signifikant samband. Slutsatsen är att lösligheten av MeHg bestäms av både tioler och oorganiska sulfider i lösning samt adsorptionsjämvikter till ytor av t ex FeS(s). Fördelningen mellan dessa former måste modelleras för att kunna kvantifieras och tyvärr saknas för närvarande relevanta jämviktskonstanter för ytorna.

4.3 Interaktion mellan Fe(II) och HS⁻

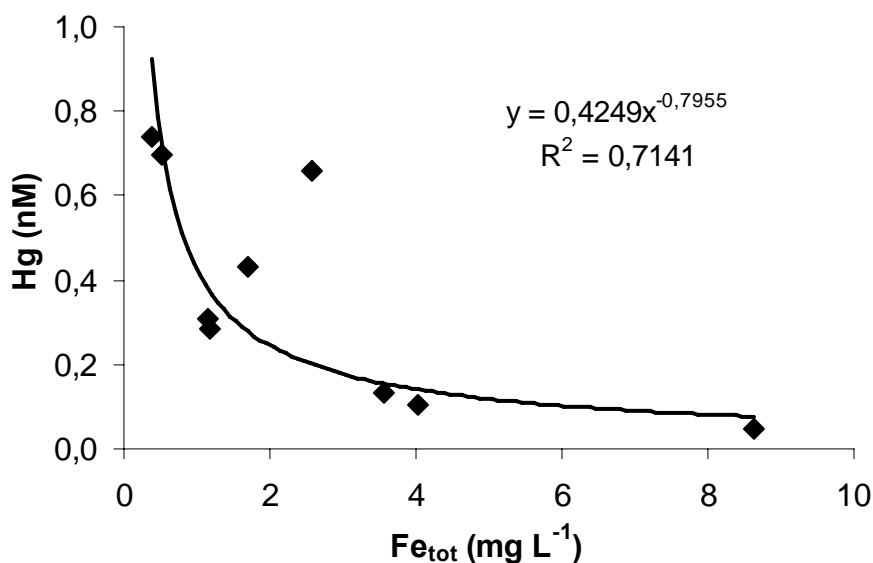
För att testa om lösligheten av järn och HS⁻ regleras av den fast fasen FeS(s), så plottades relationen mellan Fe(II) (under antagandet att allt löst Fe förelåg som Fe(II)) och HS⁻ (Figur 9). Den teoretiska lösligheten, för reaktion (1); $H^+ + FeS(s) \leftrightarrow Fe^{2+} + HS^-$ är inlagd i Figur 9 som en heldragen linje. Då pH hade en mycket liten variation mellan de olika proven, adderades ett medel-pH-värde om 7,12 ($10^{-7,12}$) till jämviktskonstanten för bildning av FeS(s) ($10^{-3,6}$). Den konditionella konstanten (gällande enbart vid pH 7.12) $10^{-10,7}$ nyttjades sedan för att beräkna den teoretiska lösligheten enligt ekvation 3.

$$[Fe^{2+}] [HS^-] = 10^{-10,7} \quad (3)$$



Figur 9. Relation mellan Fe^{2+} och $\text{HS}^- \text{ tot}$. Linje teoretisk löslighet enligt ekvation 3.

Lösligheten av oorganiska sulfider (HS^-) är uppenbart kopplad till halten Fe(II) via lösligheten av FeS(s) . Som Figur 9 visar minskar HS^- i lösningen vid en ökad halt Fe(II) . Detta på grund av att amorft järnsulfid FeS(s) (se reaktion 1) bildas. I och med att FeS(s) bildas kommer lösligheten av HS^- i lösningen att minska och eftersom Hg är starkt kopplad till sulfiderna minskar Hg:s löslighet. Med tiden kan även kristallina former av FeS(s) bildas samt övergångsfaser mellan FeS(s) och $\text{FeS}_2(\text{s})$ vilket beror på omvärldsfaktorer som temperatur, pH, fördelningen mellan Fe/ S samt tillgången på organiska material. Denna process brukar även kallas för pyritisering när pyrit $\text{FeS}_2(\text{s})$ bildas.

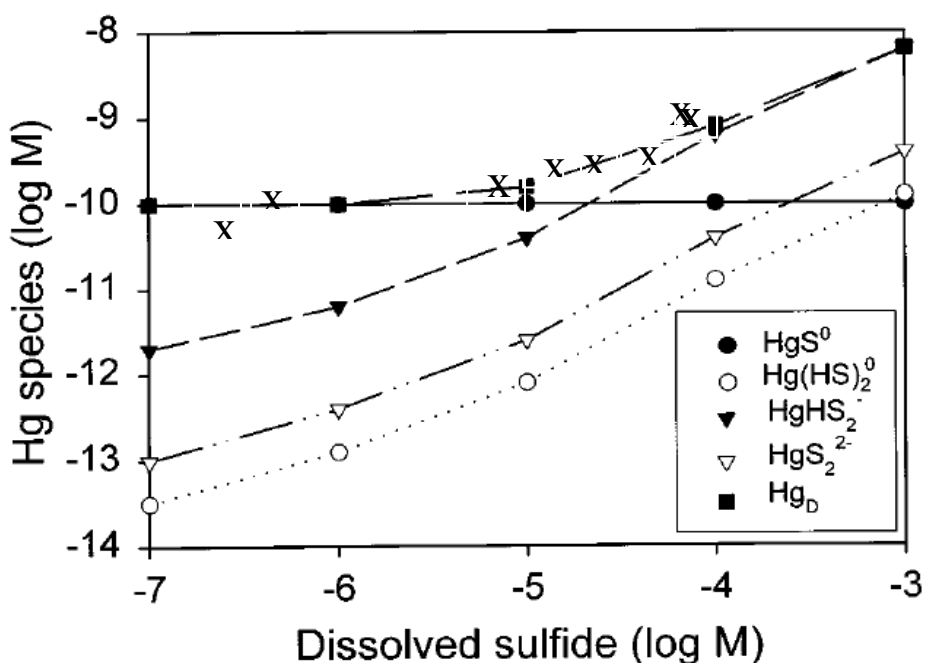


Figur 10. Relationen mellan Hg i porvattnet och Fe_{tot} .

I linje med resonemanget ovan visar Figur 10 ett signifikant, negativt samband mellan Hg och Fe. En hög koncentration av Fe i porvattnet innebär att halten Hg är låg. Detta kan förklaras av att $[\text{HS}^-]$ minskar, och därmed även koncentrationen av löst Hg, vid ökad halt Fe(II) (se figur 9). I porvattnet är Hg inblandad i en rad olika komplexa jämvikter med bi-sulfider (se tabell 3), det som händer är att när FeS(s) fällt ut enligt reaktion (1) kommer jämvikterna i reaktion 4, 5, och 6 förskjutas åt vänster detta leder till en minskning av både Hg-sulfider i lösningen både neutrala och laddade komplex.

Tabell 3. Sulfidkomplex med kvicksilver och järn(II) samt deras bildningskonstanter (K_f).

Reaktion	$\log K_f$	Referens
4 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{Hg}(\text{SH})_2^0$	37,7	(Benoit m.fl., 1999)
5 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{HgS}_2\text{H}^- + \text{H}^+$	31,5	(Benoit m.fl., 1999)
6 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{HgS}_2^{2-} + 2\text{H}^+$	23,2	(Benoit m.fl., 1999)
7 $\text{HgS(s)} = \text{HgS}^0(\text{aq})$	-10,0	(Benoit m.fl., 1999)
8 $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- = \text{FeS(s)} + \text{H}^+$	-3,6	(Morse m.fl., 1987)



Figur 11. Hg speciation i relation till beräknad sulfidkoncentration (Benoit m fl. 1999), baserad på reaktion (4)-(7) i Tabell 3. Totalhalten Hg för de 9 proverna från Ala-Lombolo är inlagt i figuren i form av X och överensstämmer väl med en löslighet baserad på Benoits modell.

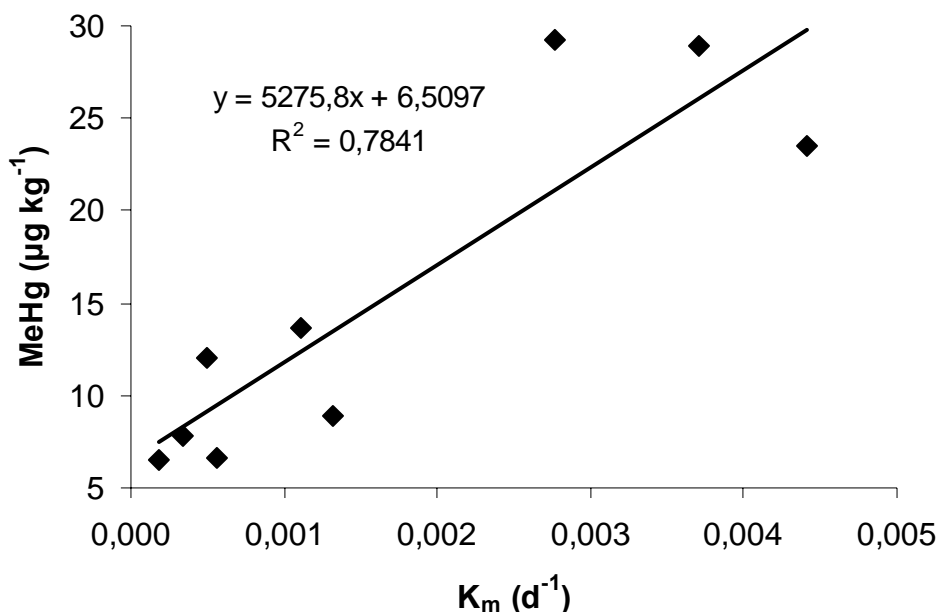
Figur 11 visar hur de olika Hg-sulfidkomplexen, beräknade enligt reaktionerna i Tabell 3, varierar med sulfidhalt. Koncentrationen av HgS^0 är konstant över hela sulfidgradienten eftersom den står i jämvikt med den fasta fasen HgS(s) , medan $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ ökar till den är det dominerade neutrala Hg-sulfidkomplexet vid höga sulfidhalter. Om den modell som Benoit et al. (1999) stämmer så dominerar $\text{HgS}^0(\text{aq})$ i prover med $10 \mu\text{M}$ sulfider eller lägre, och HgHS_2^- vid högre sulfidhalter. Med denna modell är HgS^0 den viktigaste formen för passivt upptag av SRB och följande metylering.

4.4 Metyleringshastighet K_m – Demetyleringshastighet K_d

Den specifika metyleringshastighetskonstanten (K_m) och demetyleringshastighetskonstanten (K_d) ger mått på potentiell metylering/demetylering i sedimenten. I Tabell 4 redovisas värden för K_m och K_d . Anledningen till att det saknas värden för K_d på djup 5-10 och 10-15 beror på allt för höga spiktillsatser, vilket i sig kan initiera demetylering. Det som också måste poängteras är att K_m är beräknad som % av Hg-spiken som metylerats under 24 timmar vid 21°C i laborationsmiljö. Därför kan man bara jämföra olika sediment med varandra och inte referera till den verkliga konstanten i naturlig miljö. Data från andra platser än Ala-Lombolo är medtagna för att kunna jämföra resultaten. Dessa data kommer ifrån tidigare studier av Drott m.fl., 2007b. Beroende på de olika miljöerna är de indelade i tre olika kategorier: 1) Sötvattensediment med låg primärproduktion, 2) Sötvatten med hög primärproduktion och 3) brackvattensediment. Uppdelningen av de olika miljöerna har gjorts efter olikheter i salthalt, organiska halt, C/N-kvot och årlig medeltemperatur. För primärproduktion finns skillnader beroende på klimatet olika vegetationsperiodens längd och skillnader i C/N-kvoten. En låg C/N- kvot beskriver en omsättning av energirikt kol från plankton och frilevande alger, medan däremot en högre C/N-kvot sannolikt innebär en mer svårnedbrytbara kolförening. För K_m är värdena generellt som högst i det översta skiktet där tillgången på energirikt kol sannolikt är störst. För K_d är det tvärtom, d.v.s. konstanten ökar med ökat djup. Detta visar att ytsedimentet redovisar en nettometylering, men de djupare skikten kan uppvisa en nettodemetylering (Skjällberg m.fl., 2006b). Den högsta potentiella metyleringshastigheten har sötvattensediment med hög primärproduktion vilket har ett K_m omkring 8 – 38,4 ($d^{-1} * 1000$). Ala-Lombolo som är ett sötvattensediment med låg primärproduktion har ett K_m omkring 0,4-3,6 vilket är betydligt lägre än i sötvattensedimentet med hög primärproduktion. Även för K_d är värdena högre för sötvattensediment med högre primärproduktion vilket kan beror på den längre vegetationsperioden. Problemet med att förstå skillnader i demetylering är att demetyleringen kan ske av en rad olika mikroorganismer och via olika reaktionsvägar. Som exempel har tidigare studier av Lambertsson & Nilsson (2006) visat att varken mängden organiska material eller halten sulfider påverkar demetyleringen. Eftersom oxidativ demetyleringen inte är en avgiftningsprocess utan en process där organismen utvinner energi kommer Hg inte att försvinna från sedimentet eftersom slutprodukten är Hg(II). Däremot vid den reduktiv demetylering sker det en förlust av Hg från sedimentet i form av elementärt Hg(0). En annan viktig skillnad mellan de två olika mekanismerna är att oxidativ demetylering kan ske av både anaerob och aeroba organismer mot reduktiv som endast sker av aeroba organismer (Lambertsson & Nilsson, 2006).

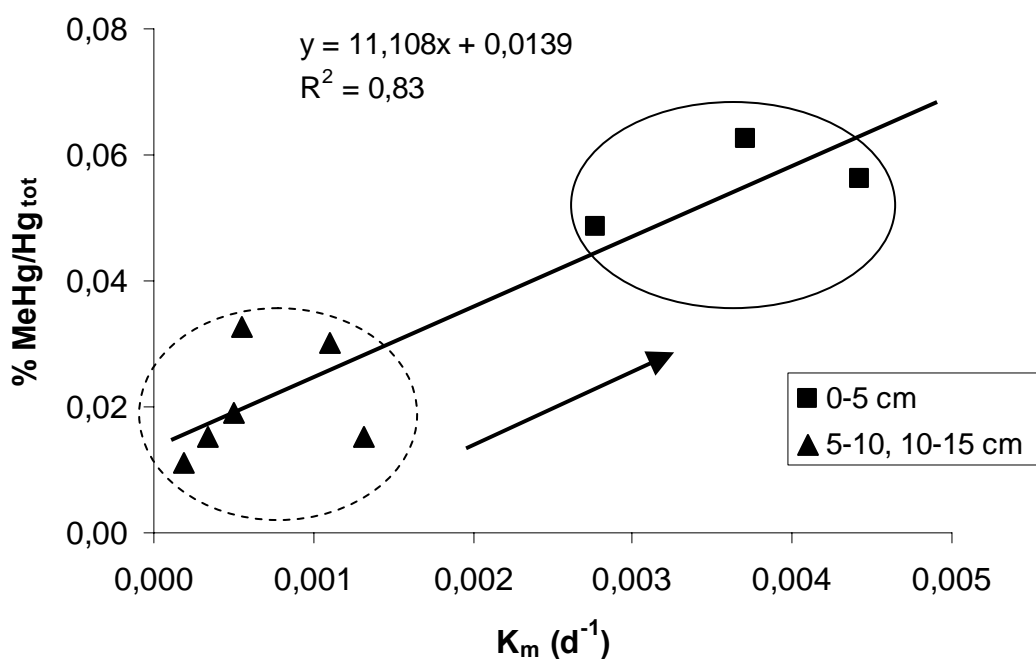
Tabell 4. Medelvärden för specifik metyleringshastighetskonstant (K_m) och demetyleringskonstant (K_d) vid 21°C och under 24 timmar.

Miljö	Djup (cm)	K_m (d^{-1}) *1000	K_d (d^{-1})*1000
Ala-Lombolo (låg primärproduktion)	0-5	3,6	16,9
	5-10	1,0	>0,001
	10-15	0,4	>0,001
Brackvattensediment	0-40	0,1-4,8	71-203
Sötvattensediment med låg primärproduktion	0-20	0,1-0,9	27-72
Sötvattensediment med högre primärproduktion	0-15	8-38,4	91-162



Figur 12. Relationen mellan MeHg i sedimentet och den specifika metyleringshastighetskonstanten (K_m).

Den specifika metyleringshastighetskonstanten (K_m) visas i figur 12 tillsammans med halten MeHg i sedimentet. Reaktionen är signifikant ($r^2 = 0,78$) vilket innebär att K_m , som är den potentiella metyleringshastigheten bestämd i laboratorium under 48 h, även speglar den verkliga koncentrationen av MeHg i den naturliga miljön. Resultatet visar att man får samma bild som efter fleras års produktion och ackumulering av MeHg i den verkliga miljön. Detta visar att metyleringsprocessen är överordnad andra processer som demetylering samt output-input av MeHg.



Figur 13. Förhållandet mellan % MeHg/Hg i sediment och den specifika metyleringshastighetskonstanten K_m . Pilen indikerar en ökad tillgång på energirikt kol.

Koncentrationen av MeHg i sedimentet är i stort sett ett resultat av en hög metylering. Sambandet i figur 13, som är statistiskt signifikant ($r^2 = 0,83$), visar att även % MeHg/Hg (som är kvoten mellan MeHg och Hg i % i sedimentet) speglas av den potentiella metyleringshastigheten. Den svarta pilen i figur 13 visar en ökad mängd tillgängligt energirikt kol mot ytan av sedimentet. De tre översta fyrkantiga plottarna med den heldragna ringen är de tre översta skikten av sedimentet (0-5 cm). Anledningen till den högre andel MeHg beror just på en högre tillgänglighet av energirikt kol. För de djupare skikten är det andra faktorer som påverkar hastigheten på metyleringen, bl.a. tillgången på neutrala Hg-komplex som är av stor betydelse för metyleringen (Drott m.fl., 2007b).

5. Slutsatser

- 1) Lösligheten av Hg i sedimentet regleras av tillgången på lösta bisulfider (HS^-).
- 2) Halten lösta bisulfider regleras i sin tur i hög grad av jämvikten med FeS(s) . Det betyder att höga halter av järn (II) indirekt reglerar lösligheten av Hg.
- 3) Lösligheten av MeHg regleras sannolikt av en kombination av bisulfid (HS^-) och organiska tioler associerad till löst organiska material, samt jämvikter med MeHg adsorberat till FeS(s) -ytor.
- 4) MeHg-halten är som störst i översta skiktet av sedimentet vilket visar betydelsen av en tillförsel av energirikt organiskt material (avdöda plankton) för metyleringen.
- 5) % MeHg i sedimentet, ett mått på den långsiktiga nettometyleringen, är signifikant positivt korrelerad till den potentiella metyleringshastigheten bestämd på lab under 48 h.
- 6) Riskbedömning av kvicksilversedimentet bör baseras på löslighet av Hg och MeHg samt metyleringspotential. Studier visar att % MeHg i sedimentet är ett bra mått på nettobildningen av MeHg. Lösligheten bestäms av ett komplext samspel mellan S, Fe och organiska material.

6. Tillkännagivanden

Jag vill börja med att tacka min handledare Ulf Skyllberg. Utan din expertis och hjälp hade detta arbete aldrig blivit av. Jag skulle vilja tacka Andreas Drott och Torbjörn Karlsson som hjälpte mig under laborationsarbetet, samt Lars Lambertsson och Birgitta Olsson som utförde de kemiska analyserna. Till slut vill jag även tacka mina vänner som stöttat mig under arbetets gång.

7. Referenser

- Barkay, T., Gillman, M., & Turner, R. R. 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 4267-4271.
- Benoit, J.M, Gilmour, C.C., Mason, P.R., & Heyes, A. 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science and Technology*, 33, 951-957.
- Benoit, J, M., Gilmour, C, C., & Mason, P. R. 2001. The influence of sulphide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus*. *Environmental Science and Technology* 35, 127-132.
- Benoit, J. M., Gilmour, C.C., Heyes, A., Mason, R. P., & Miller, R. P. 2003. Geochemical and Biological Controls over Methylmercury Production and Degradation in Aquatic Ecosystems. *ACS Symposium Series*, 835: 262-297.
- Fassett, J. D., & Paulsen, P.J. 1989. Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis. *Analytical Chemistry*, 61, 643A-649A.
- Fenchel, T., King, G. M., & Blackburn, T.H. 1999. *Bacterial biogeochemistry: The ecophysiology of mineral cycling*. 124 p. Second edition, Elsevier Academic Press. Amsterdam.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., & Skjällberg, U. 2007a. Effects of oxic and anoxic filtration on determined methyl mercury concentration in sediment pore waters. *Marine Chemistry* 103, 76-83.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., & Skjällberg, U., 2007b. Importance of dissolved neutral mercury sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 41, 2270-2276.
- Galloway, M.E., & Branfireun, B.A. 2004. Mercury dynamics of a temperate forested wetland. *Science of the Total Environment* 325, 239-254.
- Hoffsten, P. O., Johnson, T., Uppman, M., & Sjöström, E. 2005. Undersökning av biota, sediment och vatten i Ala- lombolo, Yli lombolo, Kuollitusjärvi, Jukkasjärvi och Kallojärvi. Pelagia Miljökonsult AB.
- Kendall, C., Silva, S.R, & Kelly, V .J. 2001. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter of four large river systems across the United States. *Hydrological Processes*, 15, 1301-1346.
- Lambertsson, L., & Nilsson, M. 2006. Organic material: The primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. *Environmental Science and Technology* 41, 1822-1829.
- Lindqvist, O., Jernelöv, A., Johansson, K., & Rodhe, H. 1984. Mercury in the Swedish environment, global and local sources. National Swedish environment protection board.

Marvin-DiPasquale, M., Agee, J., McGowan, C., Oremland, R. S., Thomas, M., Krabbenhoft, D., & Gilmour, C. 2000, Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems: *Environmental Science and Technology*, 34, 908-916.

Morse, M. W, Millero, J. F, Cornwell. C. J, & Rickard. D. 1987. The chemistry of the hydrogen sulphide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Science Reviews*, 24 1-42.

Paul, E.A., & Clark, F.E. 1996. *Soil microbiology and biochemistry*. Second edition, Academic Press, San Diego California.

Ravichandran, M., Aiken, G. R., Ryan, J. N., & Reddy, M., M. 1999. Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (Mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environmental Science and Technology* 33, 1414-1423.

Sanfridsson, A. C. 2003. Kvikksilverformer inom prioriterade marksaneringsområden i Norr- och Västerbotten. Umeå universitet.

Sigel, A., & Sigel, H. 1997. *Meta lions in biological systems*, volume 34. Marcel Dekker, Inc. New York.

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

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

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

Skyllberg, U., Drott, A., Lambertsson, L, & Björn, E. 2006b. Förbättrad riskbedömning av kvikksilverförorenade sediment., Rapport 5629 Naturvårdsverket.

Sellers, P., Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., & Machutchon, A. R. 1996. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature* 380, 694-696.

Wiederholm, T. 1999. *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet, Sjöar och vattendrag.*, Naturvårdsverket ISSN: 0282-7298; 4920.

TIDIGARE UTGIVNA NUMMER

- 2007:1 Författare: Sören Möller Pedersen.
Model of individual tree mortality for trembling aspen, lodgepole pine, hybrid spruce and subalpine fir in northwestern British Columbia.
- 2007:2 Författare: Richard Dermer.
Picea mariana ((P. Mill.) B.P.S), *P. abies* (L.), *Pinus contorta* (Dougl.) och *P. sylvestris* (L.). – En jämförelse av produktion och potentiell kvalitet hos försöksbestånd i Jämtlands län.
- 2007:3 Författare: Johan Oskarsson och Martin Busk.
Rätten till Norrland – nutida strider, historisk arena.
- 2007:4 Författare: Malin Svensson.
Vattenkvalitén i Fredstorpsbäcken – dikad bäck på fastigheten Rämningstorp i Skara kommun.
- 2007:5 Författare: Maija Kovanen.
Growth responses in Swedish boreal coniferous forests after addition of nitrogen as sewage sludge pellets.
- 2007:6 Författare: Jonas Kling
Att återställa en naturlig ordning. Skogshistoria och restaureringsbränning i Långsidbergets naturreservat
- 2007:7 Författare: Thomas Tjernell
Vindfällning, tillväxt och plantuppslag i en 13-årig granskärm i Medelpad
- 2007:8 Författare: Sofia Grape
Inverkan av nederbörd, temperatur och frost på årsringens egenskaper hos boreal tall (*Pinus sylvestris* L.)
- 2007:9 Författare: Christian Folkesson
Marktillstånd och potentiell borbrist på åkermark planterad med gran i Västerbottens län
- 2007:10 Författare: Johan Persson
Föryngringsresultat och beräknad virkesproduktion i naturligt föryngrade tallbestånd i Västerbotten under mitten av 1990-talet
- 2007:11 Författare: Elisabeth Lindström
Vad påverkar skogsägarnas naturhänsyn vid föryngringsavverkning i region Mellannorrland?