



Examensarbeten

Institutionen för skogens ekologi och skötsel

2008:36

Frigörelse av kvicksilver och metylkvicksilver till bäckvatten under olika perioder efter skogsavverkning

Release of mercury and methyl mercury into streamwater during different periods after clear cutting



Mattias Björkman Westin

Examensarbete i markvetenskap, 30 hp, D-nivå

Handledare: Ulf Skyllberg

Extern handledare: Ola Kårén, Holmen Skog AB

Examinator: Tord Magnusson

ISSN 1654-1898

Umeå 2008

I denna rapport redovisas ett examensarbete utfört vid Institutionen för skogens ekologi och skötsel, Skogsvetenskapliga fakulteten, SLU. Arbetet har handledts 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.

Abstract

High levels of Hg in fish in Swedish lakes have been a problem along time in Sweden. The major concern is production and accumulation of the most toxic form of mercury; methyl mercury (MeHg). Consequently, in about half of our 83 000 lakes fish contain concentrations above the recommended limit for human consumption of 0,5 mg mercury per kg fresh weight (most of it in the form of MeHg). Consumption of fish containing too high levels of MeHg may cause problems for both humans and animals.

Three major sources of MeHg in surface waters are: 1) runoff from terrestrial areas, 2) deposition from the atmosphere, and 3) internal production of MeHg in lakes and streams. The aim of this study was to investigate the effect of clear-cutting on the concentration of Hg and MeHg into draining streams. Increased Hg export is due to an increased mobilization of complexes associated with inorganic sulphides and/or dissolved organic matter (DOM), whereas increase in MeHg concentrations may in addition be due to an enhanced production in soils of clear-cut areas. The latter process is called methylation and mediated by sulphate and iron reducing bacteria (SRB and FeRB, respectively). The activities of SRB and FeRB may be limited by the presence of sulphate and iron (III), respectively. In terrestrial systems above the highest coast line (HCL) sulphate is supposedly less available than iron (III). This is because soils high in FeS (s) (that is oxidized to sulphate) are found only below the HCL. Therefore selection of clear-cuts above and below the HCL was one major focus in this study. It could be hypothesized that if MeHg net production is mainly related to the activity of SRB, clear-cuts below the HCL may be more of a problem (causing a high net production of MeHg due to a presumably higher availability of sulphur in soils) than clear-cuts above the HCL.

In the study 24 clear-cuts and 4 reference sites above and 25 clear-cuts and 6 reference sites below HCL were selected. All clear-cuts were at least covered by 70% *Picea abies* prior to harvest and the references were all mature (> 70 years) *Picea abies* stands. Streams originating within the clear-cut and draining most of its area were sampled during 2-week period in September and October 2007. Single-factor ANOVA and Two-tailed Dunnett's test were used to statistically evaluate the results. As expected, concentrations of sulphate were significantly higher below as compared to above the HCL ($p=0.004$), when all sites (including references) were compared. No significant differences were observed for concentrations of DOC, Fe and Hg above and below HCL. Interestingly enough, concentrations of MeHg (absolute or normalized to Hg or DOC) were significantly higher above the HCL ($p<0.03$). This result suggests that MeHg was either mobilized and/or produced at higher extent above the HCL.

When all sites were compared (independent on their position in relation to the HCL), the concentrations of MeHg (absolute and normalized to DOC) and Hg (normalized to DOC) was significantly ($p<0.01$) higher in streams draining 0-4 years-old clear-cuts than in reference stands. Concentrations of Hg-tot were significantly higher at $p<0.05$. The only ancillary parameter which showed a statistic significance was the C/N-ratio, which was lower ($p<0.01$) in the 0-4 year-old clear-cuts. The lower C/N ratio may indicate a contribution from biomass (microorganisms) and low-molecular-weight organic molecules in the streams of the young clear-cuts. If so, the high MeHg concentrations may be due to a higher availability of energy-rich electron-donators to SRB and FeRB at the youngest clear-cuts.

When only sites above the HCL were considered, concentrations of MeHg were significantly higher in streams draining 0-4 years old clear-cuts ($p<0.01$ for absolute concentrations and

$p < 0.05$ when normalized to Hg or DOC), as compared to the references. For the older clear-cuts (4-10 years after harvest) no statistical differences were observed in relation to the references. Below the HCL no significant differences at $p < 0.05$ were observed. It cannot with certainty be resolved whether an increased mobilization or a net-production of MeHg (or both processes) caused the enhanced concentrations of MeHg at 0-4 years-old clear-cuts, as compared to the references.

Concentrations of inorganic Hg and Fe were significantly correlated to DOC, which is expected given the very strong complexation of Hg and Fe(III) to organic matter under oxidized conditions. The Hg/DOC ratio may be taken as a measure of Hg mobilized in the soil together with inorganic sulphides. Similarly, the Fe/DOC ratio may be taken as an estimate of Fe(II) (an indirect measure of the activity of FeRB). MeHg was only weakly correlated to DOC, indicating that a net production of MeHg was contributing to the concentration of MeHg in streams of young clear-cuts. This assumption was further corroborated by significant relationships between MeHg and the Fe/DOC ratio in streams.

Correlations observed between MeHg and Fe/DOC (significantly, positive) and sulphate (weakly negative) indicate that FeRB may play a larger role than previously recognized. If that is correct, the focus on low-lying terrain susceptible to sulphate reduction as problematic soils after clear-cut should be modified to include more well-drained soils that after a clear-cut get intermediately reduced (so called sub-oxic conditions). Further research is needed to establish the relative importance of iron(III) and sulphate reducing conditions for MeHg production and export as a consequence of forestry activities. Not until these issues are resolved, recommendations on how to modify forestry practices to minimize the negative effects on Hg biogeochemistry and MeHg accumulation in fish cannot be established.

Sammanfattning

Höga halter av kvicksilver i fisk i svenska sjöar har länge varit ett problem i Sverige. Ungefär hälften av våra 83 000 sjöar innehåller fisk med koncentrationer som överstiger den rekommenderade nivån för regelbunden konsumtion om 0,5 mg Hg/kg (färskvikt). Den kvicksilverform som är det största problemet för levande organismer är metylkviksilver (MeHg). Konsumtionen av fisk innehållande höga halter av MeHg kan orsaka problem för både människor och djur. De tre största källorna av MeHg till ytvatten är avrinning från mark, deposition från atmosfären samt intern produktion i vatten och sediment. Export av Hg och MeHg från mark kan dessutom ha en grund i skogsbruksaktiviteter. Syftet med föreliggande studie var att undersöka trakthyggesbrukets inverkan på halterna Hg och MeHg i avrinnande vatten.

Medan oorganiskt kvicksilver (Hg) är starkt associerat till löst organiskt material (DOM) i avrinnande vatten, påverkas exporten av MeHg även av en produktion i marken (metyleringsprocesser), som direkt eller indirekt kan påverkas av skogsbruk. Metyleringsprocessen, orsakas av sulfat- och järnreducerande bakterier (SRB och FeRB), vilkas aktivitet bland annat begränsas av mängden tillgänglig sulfat respektive järn(III). I markområden belägna över högsta kustlinjen (HK) kan tillgängligheten av sulfat förmodas vara lägre än för järn(III), i förhållande till områden belägna under HK. Med detta resonemang som grund valdes i denna studie objekt belägna både över och under HK. Hypotesen var att om nettoproduktionen av MeHg är relaterad till aktiviteten hos SRB, så kan hyggen under HK orsaka större problem med MeHg bildning än hyggen belägna över HK. I undersökningen valdes 24 hyggen och 4 referenser (mogna bestånd) över HK samt 25 hyggen och 6 referenser under HK. Referensbestånden bestod av minst 70 % gran *Picea abies*, och lika så hyggerna innan avverkning. Provtagningen utfördes under en två-veckors period (september-oktober 2007) i bäckar som hade sin tillrinning inom objekten och som dränerade större delen av arealen. En-vägs ANOVA följt av two-tailed Dunnett's test (jämförelse mellan var och en av de två hyggesklasserna 0-4 och 4-10 år och referensbestånden) användes för att statistiskt utvärdera resultaten.

Som väntat var halten sulfat signifikant högre i bäckar under HK ($p=0,004$) när alla objekt jämfördes. Ingen signifikant skillnad observerades däremot för DOC, Fe och Hg, emellan objekt över och under HK. Däremot var halten MeHg (absolut och normaliserad mot Hg eller DOC) signifikant högre i bäckar över HK ($p<0,03$). Resultatet visar att MeHg antingen mobiliserades och/eller producerades i högre utsträckning över HK.

Beaktande av samtliga objekt (oberoende av lokalisering i förhållande till HK), var halterna MeHg (absolut och normaliserat mot DOC) och Hg (normaliserat mot DOC) signifikant ($p<0,01$) högre i avrinningen från yngre hyggen (0-4 år), jämfört med referenserna. C/N-kvoten var signifikant lägre ($p<0,01$), vilket indikerar att det organiska materialet genomgått en förändring (delvis p g a bidrag från hyggesrester) i samband med hyggesupptagningen. Tillgång på mer lättillgängliga energirika elektrondonatorer, och därmed en ökad mikrobiell aktivitet (SRB och FeRB) på yngre hyggen, skulle kunna vara en del av förklaringen till förhöjda halter av MeHg.

När endast objekt över HK beaktades var halterna MeHg signifikant högre i avrinningen från yngre hyggen ($p<0,01$ för den absoluta halten och $p<0,05$ när normaliserat mot Hg och DOC) i förhållande till referenserna. För äldre hyggen (4-10 år) kunde ingen signifikant skillnad

observeras gentemot referenserna. Under HK kunde ingen signifikantskillnad observeras på signifikansnivån $p < 0,05$.

Det kan inte med säkerhet avgöras om en ökad mobilisering eller en högre nettoproduktion (eller båda) orsakar den högre halten av MeHg från de yngre hyggena i förhållande till referenserna. Halterna oorganiskt Hg och Fe var signifikant korrelerade i förhållande till DOC, vilket var väntat beroende på de starka komplexbindningarna av Hg och Fe(III) till organiskt material under oxiderande förhållanden. Variation av kvoten Hg/DOC kan bedömas vara en uppskattning av Hg mobiliserat i marken tillsammans med oorganiska sulfider. På liknande sätt kan variationer i kvoten Fe/DOC antas vara ett mått på halten Fe(II), vilket dessutom är ett indirekt mått på aktiviteten hos FeRB. MeHg var endast svagt korrelerad mot DOC, vilket indikerar på att en nettoproduktion av MeHg bidrar till halterna MeHg i avrinningen i bäckarna från hyggena. Detta antagande stärktes av det signifikanta förhållandet mellan MeHg och Fe/DOC i bäckvattnet.

Korrelationen mellan MeHg och Fe/DOC (signifikant positivt) och sulfat (svagt negativt) indikerar att FeRB kan spela en större roll än vad tidigare antagits. Detta kan komma att förändra fokus från låglandsterräng och sulfareduktion till att även innefatta mer väl-dränerade jordar där sub-oxiska [svagt reducerande förhållanden under reduktion av Fe(III) till Fe(II)] förhållanden kan uppkomma som en effekt av stigande grundvattenyta samt markkompaktering i samband med avverkning.

Fortsatt forskning är nödvändig för att fastställa den relativa påverkan från FeRB och SRB för produktionen och den mobilisering som orsakas av skogsbrukets aktiviteter. Först när dessa frågor är besvarade kan rekommendationer ges för hur det är möjligt att minimera den negativa effekten på Hg biogeokemi och MeHg ackumulering i fisk.

Innehållsförteckning

Abstract	3
Sammanfattning	5
Innehållsförteckning	7
1 Introduktion	8
2 Bakgrund	8
2.1 Naturliga och antropogena källor	8
2.2 Kvicksilver i mark och vatten	9
2.3 Metylering och demetylering	9
2.4 Den bäcknära zonen	10
2.5 Skogsbrukets påverkan	10
3 Material och metod	11
3.1 Urval av objekt	11
3.2 Provtagning	12
3.3 Analyser	14
3.4 Statistiska test	14
4 Resultat	15
4.1 Allmän Kemi	15
4.2 Jämförelse av objekt över och under HK	15
4.3 Jämförelse mellan hyggen och referenser	17
4.4 Jämförelse mellan hyggen och referenser över HK	19
4.5 Jämförelse mellan hyggen och referenser under HK	20
4.6 Samband mellan Hg, MeHg, Fe, sulfat och DOC	21
5 Diskussion	23
5.1 Jämförelse av objekt över och under HK	23
5.2 Jämförelser mellan alla hyggen och referenser	24
5.3 Jämförelser mellan hyggen och referenser över HK	24
5.4 Jämförelse mellan hyggen och referenser under HK	25
5.5 Metyleringsprocesser	25
6 Slutsatser	25
7 Tillkännagivanden	26
8 Referenser	27
Bilaga 1	29
Bilaga 2	31
Bilaga 3	33
Bilaga 4	35

1 Introduktion

Höga halter kvicksilver (Hg) i fisk i svenska sjöar har varit ett problem under lång tid. Av vårt lands cirka 83 000 sjöar, har ungefär 40 000 fisk med halter som överskrider den rekommenderade nivån om 0,5 mg Hg/kg för regelbunden konsumtion (Håkansson, 1996). Den form av kvicksilver som är det största problemet i levande organismer är metylkvicksilver (MeHg). Anledningen till detta är att MeHg är ett starkt neurotoxin som ackumuleras i fettrika vävnader (Grigal, 2003). Påverkan av MeHg på nervsystemet beror förutom på koncentrationen och tiden för exponering också på hurvida nervsystemet är färdigutvecklat eller om det är under utveckling. Färdigutvecklade nervsystem är mindre känsliga. Bioackumulering av Hg är främst ett problem i den akvatiska miljön. Detta har skapat problem hos människor och djur vid en för stor konsumtion av fisk innehållande höga halter MeHg (Balogh m.fl., 2002).

De tre största källorna av MeHg till ytvatten är avrinning från landmassor, deposition från atmosfären och intern produktion (Balogh m.fl. 2002). Det har gjorts undersökningar om hur skogsbruket påverkar läckaget av Hg från landmassor till ytvatten (Porvari m.fl., 2003; Garcia & Carignan, 1999). En nylig sammanställning av det rådande kunskapsläget indikerar att så mycket som 40 % av det kvicksilver som hamnar i fisk skulle kunna hänföras till skogsbrukets aktiviteter, framförallt trakthyggesbruk (Bishop m.fl., 2008). Skogsbruket kan naturligtvis inte beskyllas för utsläppet av Hg, men studier visar att både läckage och bildning av MeHg stimuleras av trakthyggesbruk. Skogssektorn är viktig för den svenska näringen och markarealen som nyttjas är mycket stor. Fortsatt forskning är därför viktig för att fastställa den eventuella påverkan som skogsbruket kan ha, samt för att ta fram rekommendationer om hur effekterna kan minimeras.

Syftet med undersökningen är att undersöka huruvida trakthyggesbruket har en inverkan på läckaget av Hg och MeHg i avrinningen från skogsmark. Hypotesen är att trakthyggesbruket har en inverkan genom både en ökad mobilisering och transport från mark till vatten, samt genom en nyproduktion av MeHg. Den senare effekten är koncentrerad till marker där en höjning av grundvattenytan resulterar i en mer reducerad (syrefattig) miljö i ytliga marklager rika på organiskt material. För att testa hypotesen valdes yngre och äldre hyggen samt mogna bestånd ut över och under Högsta kustlinjen (HK). Orsaken till att objekt valdes både över och under HK är den skillnad i mängden svavel som kan finnas i marken. Större mängd svavel kan bland annat orsaka en högre aktivitet hos sulfatreducerande bakterier och även orsaka en större mobilisering med oorganiska sulfider.

2 Bakgrund

2.1 Naturliga och antropogena källor

Kvicksilver förekommer i former med tre olika oxidationstal (Hg^0 , Hg^+ , Hg^{2+}). Ungefär 75 % av atmosfärens innehåll av kvicksilver härrör från mänskliga utsläpp och föreligger som nästan uteslutande $\text{Hg}^0(\text{g})$. Eftersom uppehållstiden för $\text{Hg}^0(\text{g})$ är ca ett år, betraktas kvicksilver som en global förorening (Grigal, 2003). Det finns både naturliga och antropogena källor av Hg. Exempel på naturliga källor är vulkaner, kemisk vittring av kvicksilverhaltig berggrund och avdunstning från vegetation, mark och vatten. De antropogena källorna av Hg delas ofta in i punktkällor och diffusa källor. Exempel på diffusa källor är förbränning av fossila bränslen och avfall (WHO, 2000). De viktigaste historiska punktkällorna i Sverige är kloralkaliindustrier och pappersmassafabriker där flertalet bedöms vara möjliga saneringsobjekt (Drott m.fl., 2007). I skogslandskapet är dock de diffusa källorna helt

dominerande och kvicksilverproblematiken med en ackumulering av MeHg i fisk i Sveriges sjöar förklaras nästan enbart av diffust nedfall kopplat till förbränning av fossila bränslen.

2.2 Kvicksilver i mark och vatten

Trots en något minskande deposition av kvicksilver de senaste 15 åren (på grund av minskad förbränning i Östeuropa) har halten i fisk fortsatt att öka (Åkerblom och Johansson, 2008). Det Hg som finns i marken är till största del bundet eller absorberat som Hg^{2+} eller Hg^0 . Det finns ett starkt samband mellan halterna av Hg och SOM (markens organiska material) i det övre mårslaget, detta samband fortsätter hela vägen ner i mineraljorden (Grigal, 2003). I syresatt mark och vatten binder Hg uteslutande till organiskt material via komplexbindningar till organiska svavelgrupper (Skyllberg m.fl., 2000; 2006a). Däremot är korrelationen mellan löst organiskt material (DOC) och MeHg i marken svagare, trots att även MeHg binder till organiska svavelgrupper (Karlsson & Skylberg, 2003). Anledningen till detta är att MeHg även nybildas i marken, oberoende av mängden organiskt material. I reducerad miljö binder både Hg och MeHg till lösta oorganiska sulfider.

Koncentrationen av MeHg och kvoten mellan koncentrationerna $\text{MeHg}/\text{Hg}_{\text{tot}}$ är vanligen högst i organiska jordar närmast vattendragen och minskar med ett ökande avstånd från vattendragen (Skyllberg m.fl., 2003). Detta överrensstämmer med slutsatsen att vissa specifika områden, exempelvis den bäcknära zonen eller våtmarker, bedöms som mycket viktiga källor för produktion, mobilisering och uttransport av MeHg till ytvatten (t.ex., Bishop m.fl., 1995; Grigal, 2003).

När Hg och MeHg når ytvattnet är således huvuddelen komplexbundet till svavelgrupper på organiska och oorganiska föreningar. Dessa lösta former står i jämvikt med Hg och MeHg bundet till fast organiskt material, och i reducerade miljöer, till ytor bestående av $\text{FeS}(s)$ eller blandformer av $\text{Fe}/\text{HgS}(s)$. Även $\text{HgS}(s)$ är en fast fas som kan bildas i reducerad miljö. Metylkvicksilver bildar ingen motsvarande fast fas. I organiskt rika jordar och sediment är övriga typer av möjliga komplex (exempelvis Cl , Br och OH) försumbara. Lösligheten för Hg och MeHg styrs således av halten DOC och oorganiska sulfider, men för att kunna bedöma lösligheten fullständigt behövs även pH, jonstyrka, och att de inblandande jämviktsreaktionerna tas i beaktande (Skyllberg m.fl., 2006b).

Det är inte bara i marken MeHg kan bildas, utan även i vattendragen, framförallt i sjösediment. En väldigt viktig komponent för bildningen av MeHg är tillgången på energirik och lätt nedbrytbart organiskt material. Detta material fungerar som energikälla för diverse bakterier som kan transformera Hg till MeHg. Det organiska materialet är därmed inte bara viktigt för transporten av Hg till vattendragen utan också för bildningen av MeHg både i marken och i vattendragen (Balogh m.fl., 2002).

2.3 Metylering och demetylering

Metyleringen sker under suboxiska och anoxiska förhållanden och utförs framförallt av sulfatreducerande bakterier (SRB) som utnyttjar redox-potentialen mellan energirika enkla organiska föreningar (elektrondonator) och SO_4 (elektronacceptor). En optimal temperatur tillsammans med energirika organiska föreningar och SO_4 stimulerar sulfatreduktion. Metyleringen sker troligtvis av en slump i samband med sulfatreduktionen, där en metylgrupp kopplas till $\text{Hg}(II)$ via metylcobalamin (metylerat vitamin B12). En förutsättning för att metyleringen ska ske är att Hg finns tillgängligt i cellen och eftersom metyleringen bedöms ske av en slump, sker med största sannolikhet en passiv transport av Hg över membranet in i cellen (Skyllberg m.fl. 2006b). Nyligen har även järn (III) reducerande bakterier (FeRB)

påvisats kunna utföra metylering (Fleming m.fl., 2006). Dessa organismer använder Fe(III) föreningar som elektron-acceptor, och resultatet blir bildning av Fe(II) som är betydligt mer lösligt än Fe(III). Höga halter av Fe i vattendrag kan därför indikera Fe(III)-reduktion.

Den motsatta reaktionen, det vill säga demetylering, sker först och främst via biotiska mekanismer. De två bäst beskrivna processerna är oxidativ och reaktiv demetylering. Vid den oxidativa demetyleringen är metylgruppen (CH_3^-) elektron-donator och oxideras till CO_2 , därigenom bildas CO_2 och Hg(II) som en del av metabolismen. Den reaktiva demetyleringen däremot kräver energi och två aktiva enzym. Det första enzymet klyver bindningen mellan CH_3^- och Hg(II), medan det andra enzymet reducerar Hg(II) till Hg^0 (Skylberg m.fl., 2006b). Demetylering kan även ske abiotiskt via fotodegradering i ytvatten. Reaktionshastigheten med vilken MeHg degraderas beror framförallt på koncentrationen MeHg och strålningens intensitet (Sellers m.fl., 1996).

2.4 Den bäcknära zonen

Den bäcknära zonen är ofta fuktigare och andelen organiskt material är ofta högre än i områden längre från bäcken. Totalhalten organiskt kol (TOC) löst i den övre delen av den mättade zonen var i paritet med TOC i bäckvattnet i en undersökning av Bishop m.fl. (1995). I samma undersökning visade en beräkning att den ökande MeHg-halten i den bäcknära zonen under hösten var tillräcklig för att förklara ökande halter av MeHg i bäckvattnet. Eftersom inget liknande observerades i de provtagna podzolerna lokaliserade längre från bäcken, drogs slutsatsen att produktion av MeHg i den bäcknära zonen var om inte den viktigaste, åtminstone en bidragande orsak till den ökande halten MeHg i bäckvattnet (Bishop m.fl., 1995).

2.5 Skogsbrukets påverkan

Kalhyggesupptagning med tillhörande markberedning och återplantering är den vanligaste metoden att ta tillvara på primärproduktionen. Trakthyggesbruket har flertalet bieffekter som följd, med bland annat temporära effekter som en höjd grundvattenyta, ökad avrinning samt en ökad mobilisering samt borttransport av näringsämnen och organiskt material. Mobilisering och transport av Hg är framförallt kopplad till organiskt material, d.v.s. både DOC och partikulärt organiskt material (POC) (Porvari m.fl., 2003).

Enligt Porvari m.fl., (2003) kan TOC i avrinningen förklara det ökande läckaget av Hg från avrinningsområdet, men inte det ökande läckaget av MeHg. I en annan undersökning stördes ett begränsat område i ett avrinningsområde med körskador utan att avverkas. Denna störning orsakade en markant höjning av läckaget av MeHg, trots att ingen signifikant skillnad observerades för läckaget av Hg (Porvari m.f l., 2003).

Vid en jämförelse mellan två olika sjöar i Québec, kunde en signifikant skillnad mellan halterna MeHg i zooplankton observeras. Den ena sjöns avrinningsområde var delvis avverkat medan den andra sjöns avrinningsområde delvis var påverkat av bränning (Porvari m.fl., 2003; Garcia & Carignan, 1999).

Skogsbruket eller andra aktiviteter som påverkar hydrologin kan orsaka ett ökat läckage av MeHg. Orsaken till detta kan vara förändrade flödesvägar för avrinningen, det kan också bero på att det bildas blockeringar för avrinningen, vilket kan skapa hotspots där optimala förhållanden för metylering uppstår (Munthe & Hultberg, 2004). Ett exempel på bieffekter från skogsbruket som kan ha en inverkan på läckaget av MeHg är kompaktering av marken på grund av de olika maskiner som används vid de olika aktiviteterna. Kompaktering leder till att

porvolymen minskar, vilket både påverkar den vattenhållande förmågan och hastigheten syret kan transporteras ned i marken (Olsson, 1977). Minskad syretillförsel och ökad vattenhalt i marken kan orsaka anoxiska förhållanden, vilket kan leda till metylering i jordar och områden där en produktion av MeHg inte ägde rum innan avverkningen.

3 Material och metod

3.1 Urval av objekt

Hyggen och avverkningsmogna bestånd (referenser) på Holmen Skogs marker valdes enligt följande procedur:

- Ur Holmens beståndsregister valdes bestånd med en granandel över 70 %, som avverkats efter 1996 eller som var avverkningsmogna bestånd (referenser).
- Bestånden kopplades mot en shape-fil för att kunna visas i GIS. Vattendrag visades som ett tema utifrån ekonomiska kartan.
- Efter detta rensades bestånd med en markfuktighet som inte var klassad som frisk eller fuktig bort.
- Av ovanstående hyggen och referenser valdes de ut som på något vis berördes av ett vattendrag valdes ut ur Holmen Skogs egna data (med utgångspunkt från GIS-analysen).
- För att säkert konstatera en belägenhet över eller under HK valdes en övre gräns på 200 m.ö.h. för bestånden under HK och ett minimum på 300 m.ö.h. för bestånden över HK.

När dessa punkter var avklarade påbörjades en gallring bland de aktuella objekten. I ett första steg valdes cirka 50 stycken bestånd över HK samt 50 stycken under HK. Det valdes även ut cirka 10 stycken referenser över HK samt 10 stycken under HK. Detta urval utfördes genom att var och ett av objekten som stämde in på ovanstående punkter utvärderades i GIS med hjälp av kartor och höjdkurvor för att kunna välja ut de objekt som var bäst lämpade. De egenskaper som eftersträvades hos de utvalda objekten var att hela eller stora delar av objektet skulle bidra till avrinningen och att bäcken helst skulle ha sin upprinnelse inom objektet.

De utvalda objekten bedömdes tillsammans med handledaren för att välja ut de mest optimala objekten för denna undersökning. Av dessa valdes 25 stycken hyggen över och 25 stycken under HK samt 5 referensbestånd över och 6 stycken under HK som sedan besöktes och provtogs. Ett önskemål var också att få en jämn åldersfördelning på de utvalda hyggerna. Den optimala fördelningen var fem hyggen inom var och ett av åldersintervallen 0-2, 2-4, 4-6, 6-8 samt 8-10 (år), både över och under HK samt fem referensobjekt över respektive under HK. Genom hela arbetet används HK som en approximation för den högsta marina gränsen (Figur 1). Den högsta marina gränsen är den högsta nivån dit saltvattnet tog sig efter istiden. Den viktigaste skillnaden mellan marker över och under HK med relevans för denna studie är mängden svavel, vanligen i formen FeS (s). Halten av SO₄ i bäckvatten förmodades att vara högre under HK som en konsekvens av oxidation av FeS(s) och efterföljande mobilisering och transport av sulfat tillsammans med avrinnande vatten.

Arbetet med att hitta hyggen och referenser som passade in på beskrivningen var tidskrävande och gjordes ytterst grundligt. Trots detta kunde vissa av objekten inte användas (ett hygge över HK och ett referensbestånd över HK), då till exempel bäckens utsträckning inte riktigt stämde med kartan och flödet i bäcken var för dåligt. Den önskade fördelningen av hyggen var svår att uppnå (Tabell 1) och indelningen ändrades till att gälla yngre hyggen, 0-4 år sedan

avverkning (avverkade mellan 2006 och 2003), och äldre hyggen, 4-10 år sedan avverkning (avverkade mellan 2002 och 1997) ,Tabell 2 och Tabell 3. Denna indelning gjordes innan de statistiska testen genomfördes (*Ad Hoc*).

3.2 Provtagning

Provtagningen utfördes under perioden 2007-09-15 till 2007-10-02 och det slutliga antalet provtagna bäckar blev 59 st. Bestånden som användes i arbetet ligger i norra Sverige, från Skellefteå i norr till Örnsköldsvik söder (Figur 1). Storleken på objekten varierade från knappt 2 ha upp till drygt 50 ha (Tabell 1). Areal anger hela objektets area (hygge respektive skogsbestånd) och inte den del som påverkade avrinningen i den provtagna bäcken. I de flesta fall bidrog hela eller största delen av objektets area till avrinningen i bäcken, undantagen var i huvudsak större objekt. Det betyder att skillnader i areal mellan hyggen och referenser i praktiken är mindre än vad som anges i tabell 1 och bilaga 1.

Provtagningen utfördes till största del precis vid utloppet av bäcken från hygget, i vissa fall flyttades provpunkten någon eller några meter om detta ansågs nödvändigt eller om det underlättade provtagningen. Vid vissa objekt hade bäcken inte sin upprinnelse inom objektet, och i dessa fall provtogs även inloppet till objektet. För sådana objekt valdes dock att utesluta provtagningen i inloppet innan den statistiska analysen av resultaten.



Figur 1: Karta över de olika objekten. Svarta cirkelar representerar hyggen över HK, de fyllda trianglarna referenser över HK, de vita cirkelarna hyggen under HK och de vita trianglarna representerar referenser under HK. Den vitgråa streckade linjen representerar den högsta marina gränsen, det vill säga den högsta nivån saltvattnet nådde under Holocen. I det nedre högra hörnet finns en översigtskarta över Sverige, där det aktuella området är utmärkt. Kartan är producerad av Mattias Björkman Westin utifrån ett underlag framtaget av SGU (högsta marina gränsen) och Holmen Skog AB (beståndsunderlag).

Vid provtagningen användes plasthandskar för att undvika kontaminering av proven vid påfyllning av de tre provflaskorna. Flaskorna fylldes till bredden för att undvika att syre tillfördes via luftbubblor. Till provtagningen av halten MeHg användes syradiskade teflonflaskor medan polyeten flaskor användes för provtagning av Hg-tot samt allmän kemi. Samtliga flaskor sköljdes ur tre gånger innan de fylldes till bredden och stängdes. Flaskorna förpackades sedan i dubbla, förslutningsbara s.k. zip-påsar och lades ner i en kylväska med kylelement. Väl tillbaka från fält mättes pH på vattnet från de allmänna kemiflaskorna. På vissa platser togs även blankprover ut för att korrigera för eventuell kontamination som kunde påverka resultatet. Dessa flaskor var fyllda med (destillerat vatten) och öppnades på hygget under en minut. Blankerna visade sig innehålla halter som understeg detektionsgränsen för Hg och MeHg.

Den första flaskan (flaska 1) av de tre som togs från varje objekt skickades till Stockholm och ITM (Markus Meili, Institutionen för tillämpad miljövetenskap) för analys av totalhalten

kvicksilver (Hg_{tot}). Flaska 2 användes för analys av metylkvicksilver (MeHg) vid Umeå Universitet (Erik Björn, Kemiska institutionen). I den tredje flaskan samlades vatten för analys av övrig vattenkemi, vilket analyserades vid SLU Umeå (Institutionen för skogens ekologi och skötsel).

3.3 Analyser

Totalhalter av S, Fe, Mn, Na och Ca i bäckvattnet analyserades på en ICP-MS (PerkinElmer Elan 6100DRC) som kalibreras externt och med Rh och Sc (Referensmaterial AB, Ulricehamn, Sweden) som interna standards. Totalhalten Cl och SO_4 i bäckvattnet analyserades med hjälp av jonkromatografi (Dionex 4000i).

DOC och löst oorganiskt kol (DIC) analyserades med hjälp av en Shimadzu TOC-5000 analyser. Absorbansen vid 254 nm analyserades med hjälp av en spektrofotometer (GBC uv/vis 920) för att beräkna specifik UVA (absorbans vid 254 nm dividerad med DOC i mg/L). pH mättes med en pH-meter (Mettler Toledo MA 130 ion meter). För absorbans och pH-mätningar beräknades ett medelvärde av tre mätningar. SUVA korrigerades även för järnhalter enligt Weishaar m.fl. (2003).

Vid analyserna av MeHg i det ofiltrerade bäckvattnet tillsattes en isotopanrikad (97,7 %) standard ($Me^{202}Hg$). Standarden tillsattes till bäckvattnet och jämviktades i minst 24 h vid 4°C i ett väl förseglat falconrör. Genom tillsatser av 100 µl acetatbuffert och 200 µl natriumtetraetylborat (1 % lösning) etylerades proverna och kunde adsorberas på tenax-adsorbenter genom bubbling med He (50 ml/min) i 9 minuter. Det adsorberade MeHg analyserades på en GC-ICPMS (Agilent 7500 ICPMS, Agilent 6890N GC). MeHg-koncentration beräknades sedan genom isotospädning. Detta gjordes för både proverna och de uttagna blankerna. Utifrån blankerna beräknades detektionsgränsen genom att använda standardavvikelsen från medelvärdet av analysvärdena från blankerna och multiplicera denna med tre. Detektionsgränsen för MeHg beräknades till 0,035 ng/L.

Vid analyserna av Hg_{tot} i bäckvattnet tillsattes BrCl vid 25° C i 12 timmar för att oxidera DOC i proverna. Sedermera tillsattes hydroxylaminhydroklorid och tenndiklorid för att reducera $Hg(II)$ till $Hg^0(g)$. Efter bubbling adsorberades $Hg^0(g)$ på en guldfälla och analyserades med fluorescensmätning (Cold-Vapor-Atomic-Fluorescence-Spectroscopy). Detektionsgränsen beräknades till 0.1 ng/L. Skillnaden mellan Hg_{tot} och MeHg beräknades sedan för att få fram halten Hg^{2+} [denna beteckning representerar i detta arbete totalhalten oorganiskt $Hg(II)$]. Alla prover var ofiltrerade vid analystillfället för samtliga parametrar. Analys av liknande bäckvattenprover visar att filtrerade prover (0.45 µm) avviker max 5 % från ofiltrerade, d v s partiklar bidrar mycket lite till kemin i vattenproverna.

3.4 Statistiska test

För att beräkna signifikansen av uppmätta skillnader mellan hyggen och referenser, samt mellan objekt över och under HK användes En-vägs ANOVA. I de fall En-vägs ANOVAN påvisat signifikanta skillnader mellan hyggen (0-4 och 4-10 år) och referenser användes i ett andra steg Dunnett's Two-tailed test (Zar, 1984). Detta test användes endast för att jämföra var och en av de två hyggesklasserna med referensen, vilket var mycket passande för försöksupplägget i denna studie. Av konservativa skäl användes ett Two-tailed test där således hypotesen att hyggesbehandlingarna kan orsaka både minskade och förhöjda halter testades.

4 Resultat

4.1 Allmän Kemi

Åldern hos de provtagna hyggena varierade och den önskade åldersfördelningen med fem hyggen inom vardera klass uppnåddes inte efter urval av lämpliga objekt (Tabell 1). Arealen på de besökta objekten varierade också kraftigt, framförallt hos hyggena över HK, där arean hos det minsta hygget var 1,8 ha medan det största hade en area av 52,7 ha. Det fanns även en skillnad i storlek vid en jämförelse mellan referenserna och hyggena, där medelarean hos referenserna var mycket mindre, framförallt över HK. Notera dock att hyggesarealen inte är densamma areal som det avrinningsområde som påverkar den provtagna bäcken. Även om avrinningsområdet för varje provtagen bäck inte bestämdes så är skillnaderna i areal mellan olika behandlingar sannolikt betydligt mindre om enbart avrinningsområdet skulle ha beaktats.

Medelvärden för pH hos objekten skiljde sig lite (om än inte signifikant), där hyggen har ett högre pH än referenser både över och under HK. Detta är enligt förväntan (Nykvist och Rosén, 1984) och beror på att sura organiska grupper på organiskt material bryts ned och även blandas med mineraljord på hygget, vilket ger ett mindre surt humuslager och något högre pH i avrinnande vatten. Intressant att notera är att både hyggen och referenser under HK uppvisar lägre pH under i jämförelse med över HK. Troligen bidrar oxidation av sulfidjordar under HK till denna skillnad. Inga signifikanta skillnader påvisades avseende koncentrationen av DOC i bäckarna (Tabell 1), vilket underlättar tolkningen av resultaten avseende mobilisering av Hg och MeHg.

Tabell 1: Det totala antalet objekt samt antalet objekt inom ålderklasserna 0-2, 2-4, 4-6, 6-8 och 8-10 år är redovisade tillsammans med intervall, medelvärden och standardavvikelse (STDAV) för areal, pH samt DOC. Grupperna är indelade i hyggen över (H. ö.) och under (H. u.) HK samt referensobjekt över (Ref. ö.) och under (Ref. u.) HK.

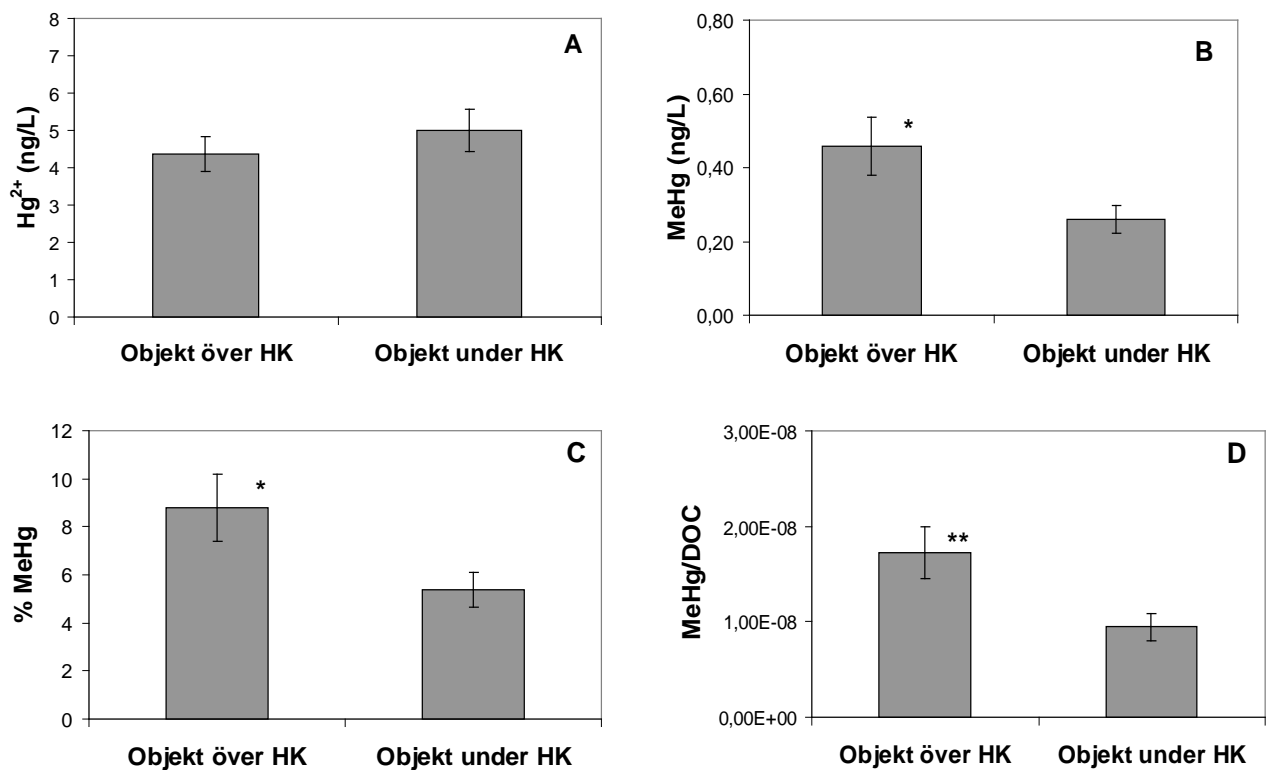
	Antal objekt (0-2/2-4/4-6/6-8/8-10)	Area (ha)		pH		DOC (mg/L)	
		Intervall	Medel ± STDAV	Intervall	Medel ± STDAV	Intervall	Medel ± STDAV
H. ö. HK	4 / 9 / 1 / 7 / 1 = 22	1,8 - 52,7	22,4 ± 13,5	4,39 - 6,87	5,74 ± 0,62	7,65 - 45,0	25,3 ± 9,9
Ref. ö. HK	4	3,0 - 6,9	4,9 ± 1,6	4,43 - 7,12	5,26 ± 1,25	18,4 - 38,0	30,5 ± 8,5
H. u. HK	2 / 5 / 8 / 2 / 8 = 25	4,7 - 44,5	14,3 ± 10,5	4,10 - 6,62	5,03 ± 0,67	11,1 - 61,6	30,9 ± 14,3
Ref u. HK	6	3,5 - 17,9	8,5 ± 5,4	4,03 - 5,5	4,81 ± 0,57	10,6 - 39,8	25,4 ± 12,1

4.2 Jämförelse av objekt över och under HK

Den allmänna kemin hos objekten över och under HK visade endast på några få skillnader. Den enda parameter (förutom Hg och MeHg) som visade en statistisk skillnad var sulfathalten, som var signifikant högre under HK (Tabell 2). För Fe, C/N, DOC och kvoten Fe/DOC i bäckvattnet fanns ingen signifikant skillnad mellan objekten över och under HK. Intressant nog fanns en signifikant skillnad för MeHg, % MeHg och kvoten MeHg/DOC, där halterna var högre i bäckvattnet från objekten över HK. Detta gällde inte för halterna Hg-tot och Hg²⁺, där ingen signifikant skillnad kunde påvisas mellan objekten över och under HK (Tabell 2 och Figur 2).

Tabell 2: Resultaten från En-vägs ANOVA där alla objekt över och under HK (inklusive referenser) jämförs. Medelhalter för respektive analyserat ämne, standardavvikelse och p-värde (sannolikheten att det är en skillnad mellan populationerna) anges.

		Över HK	Under HK
	Antal objekt	26	31
SO ₄ ²⁻	mg/L	0,54	0,80
	STDAV	0,22	0,40
	p-värde		0,004
Fe	mg/L	0,46	0,47
	STDAV	0,37	0,31
	p-värde		0,88
Mn	mg/L	0,048	0,029
	STDAV	0,058	0,026
	p-värde		0,11
Cl	mg/L	1,1	1,1
	STDAV	0,34	0,42
	p-värde		0,75
DOC	mg/L	26	30
	STDAV	10	14
	p-värde		0,25
Cl/SO ₄		2,6	1,7
	STDAV	1,7	1,0
	p-värde		0,012
Fe/DOC		0,016	0,016
	STDAV	0,011	0,010
	p-värde		1,00
C/N		78	78
	STDAV	27	25
	p-värde		0,96
SUVA		3,0	3,0
	STDAV	0,6	0,5
	p-värde		0,99
Hg-tot	ng/L	4,8	5,3
	STDAV	2,5	3,1
	p-värde		0,54
Hg ²⁺	ng/L	4,4	5,0
	STDAV	2,3	3,1
	p-värde		0,39
MeHg	ng/L	0,46	0,26
	STDAV	0,40	0,21
	p-värde		0,025
%MeHg		8,8	5,4
	STDAV	6,9	3,8
	p-värde		0,030
Hg/DOC		1,8E-07	1,7E-07
	STDAV	6,0E-08	5,3E-08
	p-värde		0,30
MeHg/DOC		1,7E-08	9,4E-09
	STDAV	1,4E-08	8,1E-09
	p-värde		0,010



Figur 2: Medelvärden av totalhalter Hg²⁺ (ng/L) (A), MeHg (ng/L) (B), % MeHg (100 x MeHg/Hg_{tot}) (C) samt kvoten mellan MeHg och DOC (MeHg/DOC (ng*L⁻¹ / ng*L⁻¹)) (D) i bäckvattnet från samtliga objekt över och under HK. Medelfelet (STDEV / √n) redovisas som felstaplar. * betyder att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 5 % och ** att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 1 % (En-vägs ANOVA, se Tabell2).

4.3 Jämförelse mellan hyggen och referenser

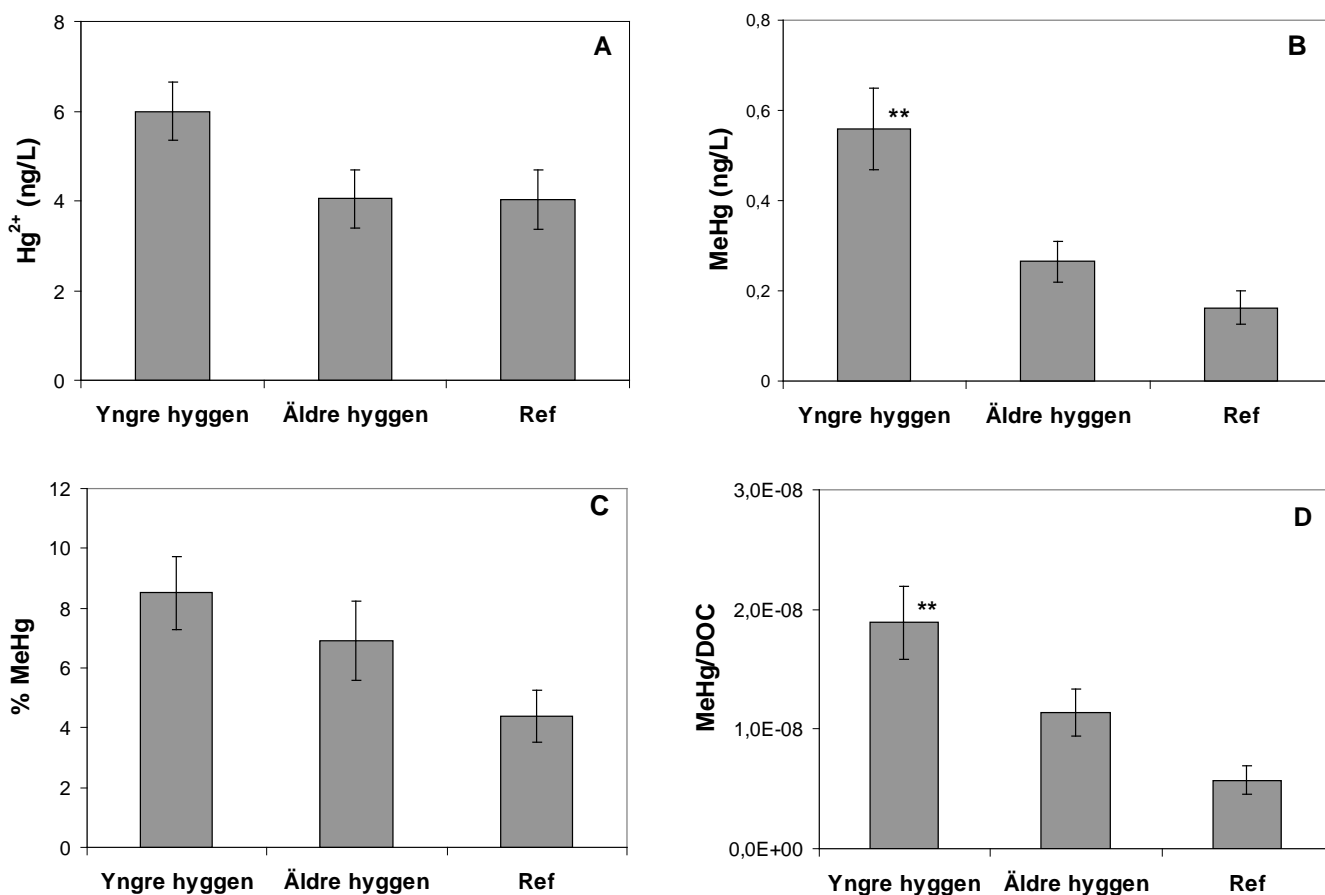
ANOVA-beräkningen, där samtliga yngre hyggen (0-4 år), äldre hyggen (4-10 år) och referenser jämfördes, oberoende om de låg över eller under HK, redovisas i bilaga 2. För de parametrar som uppvisade statistiskt säkerställda skillnader (beräknat F-värde överskred det kritiska F-värdet) gjordes en parvis statistisk jämförelse mellan hyggen (yngre och äldre) och referenser med Dunnett's test (Zar, 1984). Testet visade att absoluthalten MeHg samt kvoterna Hg/DOC och MeHg/DOC var högre i bäckvatten från yngre hyggen ($p < 0.01$), i jämförelse med referensobjekten. Även absoluthalten Hg var högre i bäckar från yngre hyggen, men på en lägre signifikansnivå ($p < 0.05$). De enda allmänkemiska parametrar som visade en statistisk skillnad var halten Mn ($p < 0.001$), som var högre på hyggen i jämförelse med referenserna, samt C/N kvoten som var lägre på yngre hyggen ($p < 0.05$). Nästan signifikanta skillnader observerades för Hg²⁺ och MeHg, som var högre på yngre hyggen (Tabell 3).

I Figur 3 redovisas de statistiska skillnaderna för några utvalda parametrar grafiskt. Notera att de statistiska skillnaderna avser jämförelse med referensbestånden (d v s inga statistiska jämförelser gjordes mellan yngre och äldre hyggen). Absoluthalten MeHg samt kvoten MeHg/DOC i bäckvattnet från yngre hyggen var signifikant skilda i jämförelse med referenserna, vilket illustreras i Figur 3. Liknande tendenser fanns även för absoluthalten Hg²⁺ samt för procenthalten MeHg. Absoluthalten MeHg, procenthalten MeHg samt kvoten

MeHg/DOC i bäckvattnet från äldre hyggen var också högre, men inga signifikanta skillnader kunde observeras.

Tabell 3: Resultat från Two-tailed Dunnett's test där samtliga yngre och äldre hyggen i studien jämförs med referensbestånden för parametrar med signifikanta skillnader enligt En-vägs ANOVA (Bilaga 2). Kritiska q-värden för signifikansnivån 10 % är 1,17*, 5 % är 2,01** och för signifikansnivån 1 % är 2,68***.

		Yngre hyggen (0-4)	Äldre hyggen (4-10)	Ref
	Antal	20	27	10
C/N	q-värde	-2,4**	-1,6*	
Mn	q-värde	2,8***	0,8	
DOC	q-värde	0,98	-0,46	
Hg-tot	q-värde	2,2**	0,12	
Hg²⁺	q-värde	1,9*	0,016	
MeHg	q-värde	3,5***	0,9	
%MeHg	q-värde	1,9*	1,2*	
Hg/DOC	q-värde	2,9***	1,1	
MeHg/DOC	q-värde	3,1***	1,4*	



Figur 3: Medelvärden av totalhalter Hg²⁺ (ng/L) (A), MeHg (ng/L) (B), % MeHg (100 x MeHg/Hg_{tot}) (C) samt kvoten mellan halterna MeHg och DOC (MeHg/DOC (ng*L⁻¹ / ng*L⁻¹)) (D) i bäckvattnet från yngre hyggen (0-4 år), äldre hyggen (4-10) samt referenser (mogna bestånd). Medelfelet är redovisat som felstaplar och signifikansberäkningarna är utförda enligt Dunnett's Two-tailed test mellan hyggen (yngre eller äldre) och referenser. * står för att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 5 % och ** för att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 1 %.

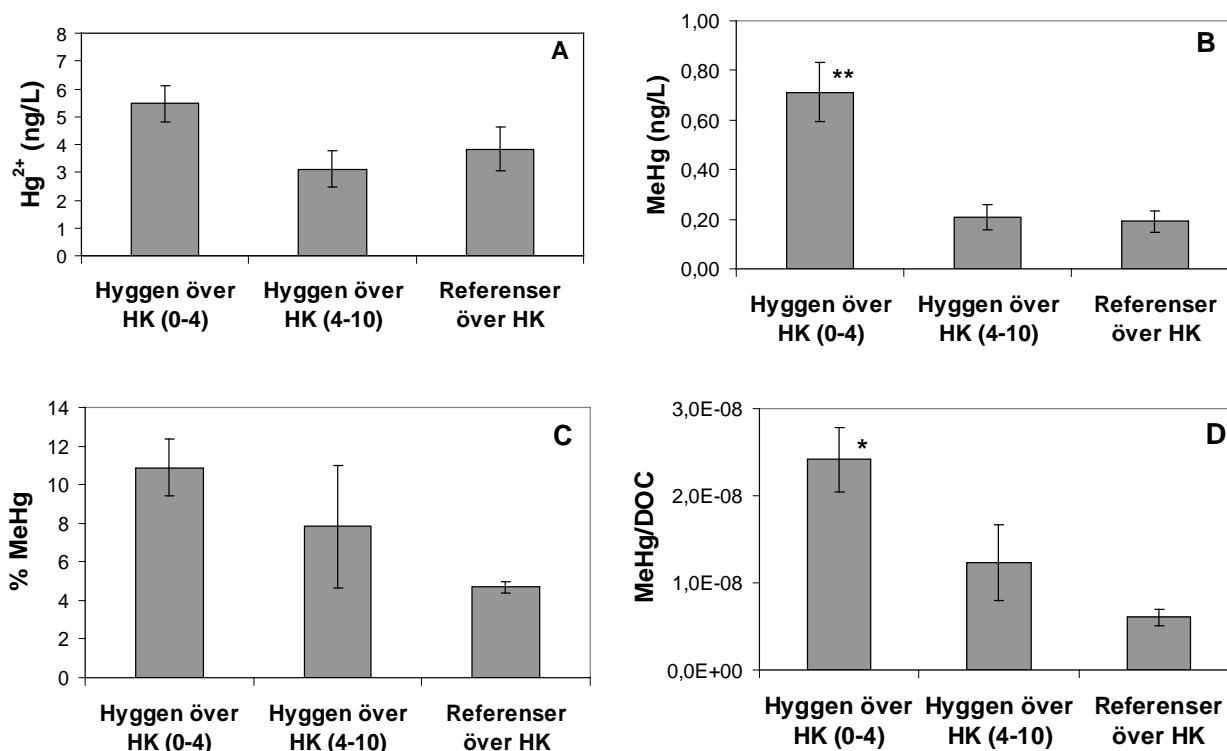
4.4 Jämförelse mellan hyggen och referenser över HK

ANOVA-beräkningen, där yngre hyggen (0-4 år), äldre hyggen (4-10 år) och referenser ovan HK jämfördes redovisas i bilaga 3. För de parametrar som uppvisade statistiskt säkerställda skillnader (beräknat F-värde överskred det kritiska F-värdet) gjordes en parvis statistisk jämförelse mellan hyggen (yngre och äldre) och referenser med Dunnett's test. För de äldre hyggerna observerades en signifikant (signifikansnivå 5 %) lägre DOC-halt i bäckvattnet i förhållande till referensobjekten. För de yngre hyggerna observerades en signifikant (signifikansnivå 1 %) högre halt MeHg i bäckvattnet i förhållande till referensobjekten. Även kvoterna Hg/DOC och MeHg/DOC var signifikant högre i bäckvattnet från yngre hyggen, i jämförelse med referensobjekten ($p < 0.05$, Tabell 4).

Tabell 4: Resultat från Two-tailed Dunnett's test där yngre och äldre hyggen över HK jämförs med referensbestånd för parametrar med signifikanta skillnader enligt en-vägs ANOVA (Bilaga 3). Kritiska q-värden för signifikansnivån 10 % är 1,14*, 5 % är 2,07** och för signifikansnivån 1 % är 2,81***.

		Yngre hyggen (0-4) över HK	Äldre hyggen (4-10) över HK	Ref över HK
	Antal objekt	13	9	4
C/N	q-värde	-2,0*	-1,8*	
Mn	q-värde	1,9*	0,34	
DOC	q-värde	-0,25	-2,1**	
Hg-tot	q-värde	1,7*	-0,53	
Hg²⁺	q-värde	1,4*	-0,57	
MeHg	q-värde	2,8***	0,1	
%MeHg	q-värde	1,6*	0,76	
Hg/DOC	q-värde	2,6**	1,4*	
MeHg/DOC	q-värde	2,6**	0,9	

I Figur 4 redovisas de statistiska skillnaderna för några utvalda parametrar grafiskt. Notera att de statistiska skillnaderna avser jämförelse med referensbestånden (d v s inga statistiska jämförelser gjordes mellan yngre och äldre hyggen). Absoluthalten MeHg ($p < 0.01$) samt kvoten MeHg/DOC ($p < 0.05$) i bäckvattnet från yngre hyggen över HK var signifikant skilda i jämförelse med referenserna, vilket illustreras i Figur 4. Liknande tendenser fanns även för absoluthalten Hg²⁺ samt för procenthalten MeHg i bäckvattnet (yngre hyggen). Procenthalten MeHg samt kvoten MeHg/DOC i bäckvattnet från äldre hyggen var också högre i jämförelse med referenserna, men inga signifikanta skillnader kunde observeras (Figur 4).



Figur 4: Medelvärden av totalhalterna Hg²⁺ (ng/L) (A), MeHg (ng/L) (B), % MeHg (100 x MeHg/Hg_{tot}) (C) samt kvoten mellan halterna MeHg och DOC (MeHg/DOC (ng*L⁻¹ / ng*L⁻¹)) (D) i bäckvattnet från yngre hyggen (0-4 år), äldre hyggen (4-10) samt referenser (mogna bestånd). Medelfelet är redovisat som felstaplar och signifikansberäkningarna är utförda enligt Dunnett's Two-tailed test mellan hyggen och referenser. * står för att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 5 % och ** för att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 1 %.

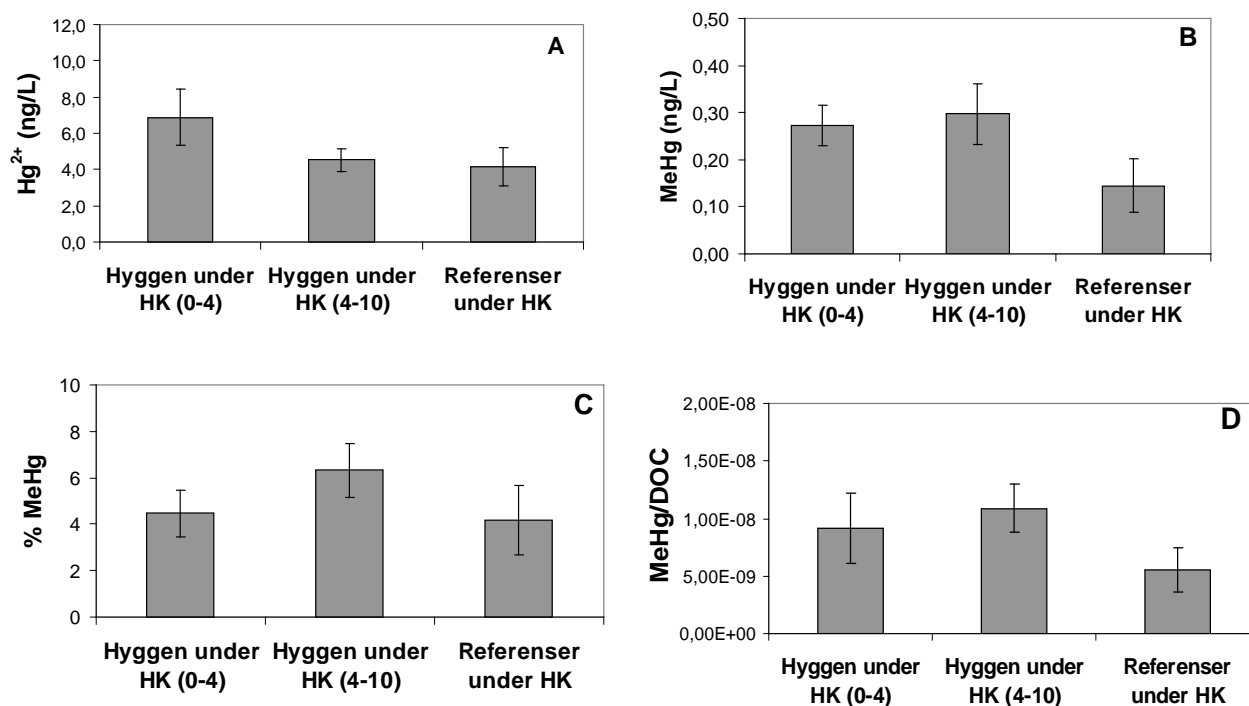
4.5 Jämförelse mellan hyggen och referenser under HK

De statistiska beräkningarna visade inte några signifikanta skillnader ($p < 0.05$) mellan hyggen och referenser under HK (Tabell 5). Liknande tendenser som över HK fanns dock då C/N var lägre ($p < 0.10$) och Hg²⁺ och Hg/DOC högre ($p < 0.10$) för yngre hyggen och MeHg och %MeHg högre ($p < 0.10$) för äldre hyggen, i jämförelse med referenserna.

Tabell 5: Resultat från Two-tailed Dunnett's test där yngre och äldre hyggen under HK jämförs med referensbestånden för parametrar med signifikanta skillnader enligt en-vägs ANOVA (Bilaga 4). Kritiska q-värden för signifikansnivån 10 % är 1,16*, 5 % är 2,05** och för signifikansnivån 1 % är 2,76***.

		Yngre hyggen (0-4) under HK	Äldre hyggen (4-10) under HK	Ref under HK
	Antal objekt	7	18	6
C/N	q-värde	-1,7*	-0,61	
Mn	q-värde	1,5*	1,0	
DOC	q-värde	1,6*	0,46	
Hg-tot	q-värde	1,7*	0,36	
Hg²⁺	q-värde	1,6*	0,3	
MeHg	q-värde	1,0	1,5*	
%MeHg	q-värde	0,14	1,2*	
Hg/DOC	q-värde	1,3*	0,3	
MeHg/DOC	q-värde	0,8	1,4*	

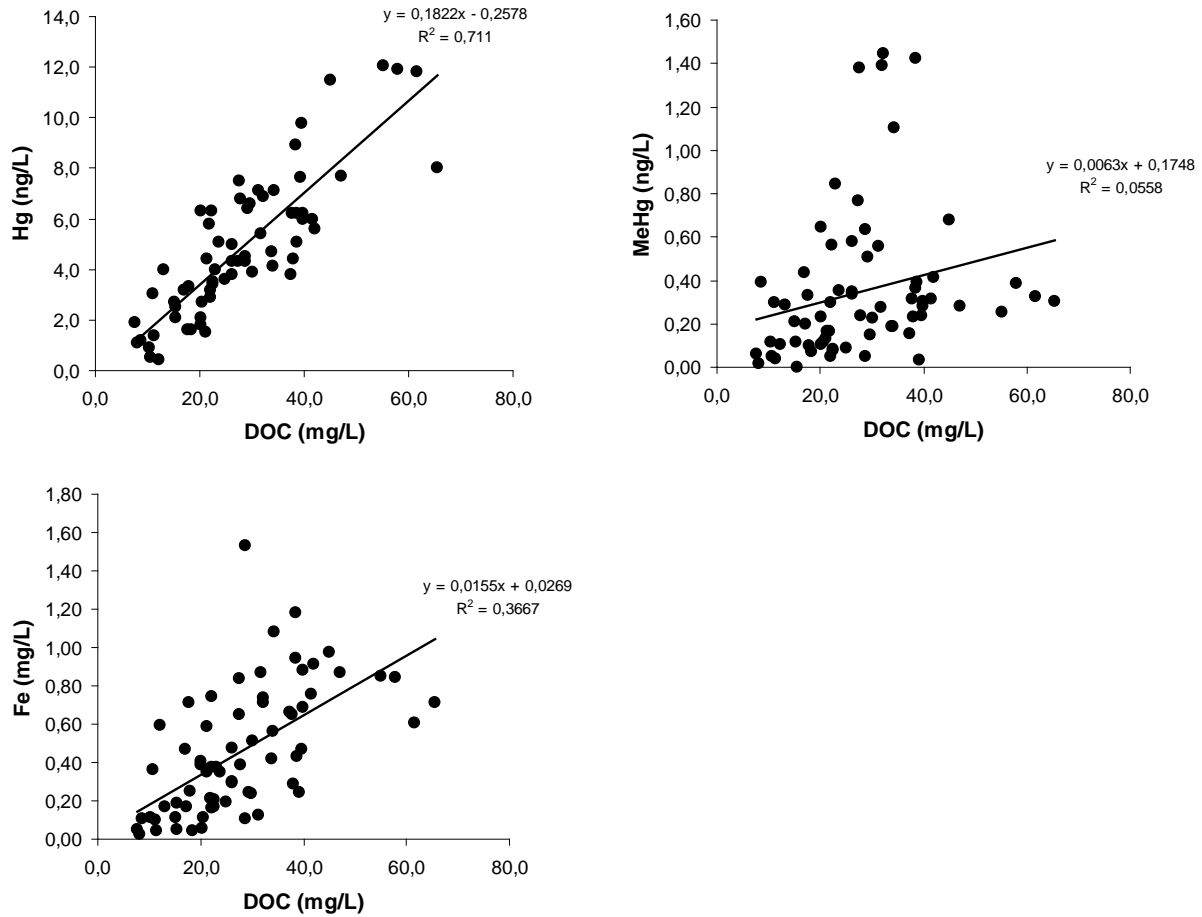
I Figur 5 redovisas de statistiska skillnaderna för några utvalda parametrar grafiskt. Notera att de statistiska skillnaderna avser jämförelse med referensbestånden (d v s inga statistiska jämförelser gjordes mellan yngre och äldre hyggen). Det fanns inga signifikanta skillnader bland de utvalda parametrarna, men tendenser som indikerade på att det fanns en skillnad i totalhalterna Hg^{2+} och MeHg samt kvoten MeHg/DOC mellan hyggen och referenser under HK.



Figur 5: Medelvärden av totalhalterna Hg^{2+} (ng/L) (A), MeHg (ng/L) (B), % MeHg ($100 \times \text{MeHg}/\text{Hg}_{\text{tot}}$) (C) samt kvoten mellan halterna MeHg och DOC (MeHg/DOC, (ng/ng)) (D) i bäckvattnet från yngre hyggen (0-4 år), äldre hyggen (4-10) samt referenser (mogna bestånd). Medelfelet är redovisat som felstaplar och signifikansberäkningarna är utförda med Dunnett's Two-tailed test mellan hyggen och referenser. * står för att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 5 % och ** för att skillnaderna är signifikanta på en signifikansnivå av 1 %.

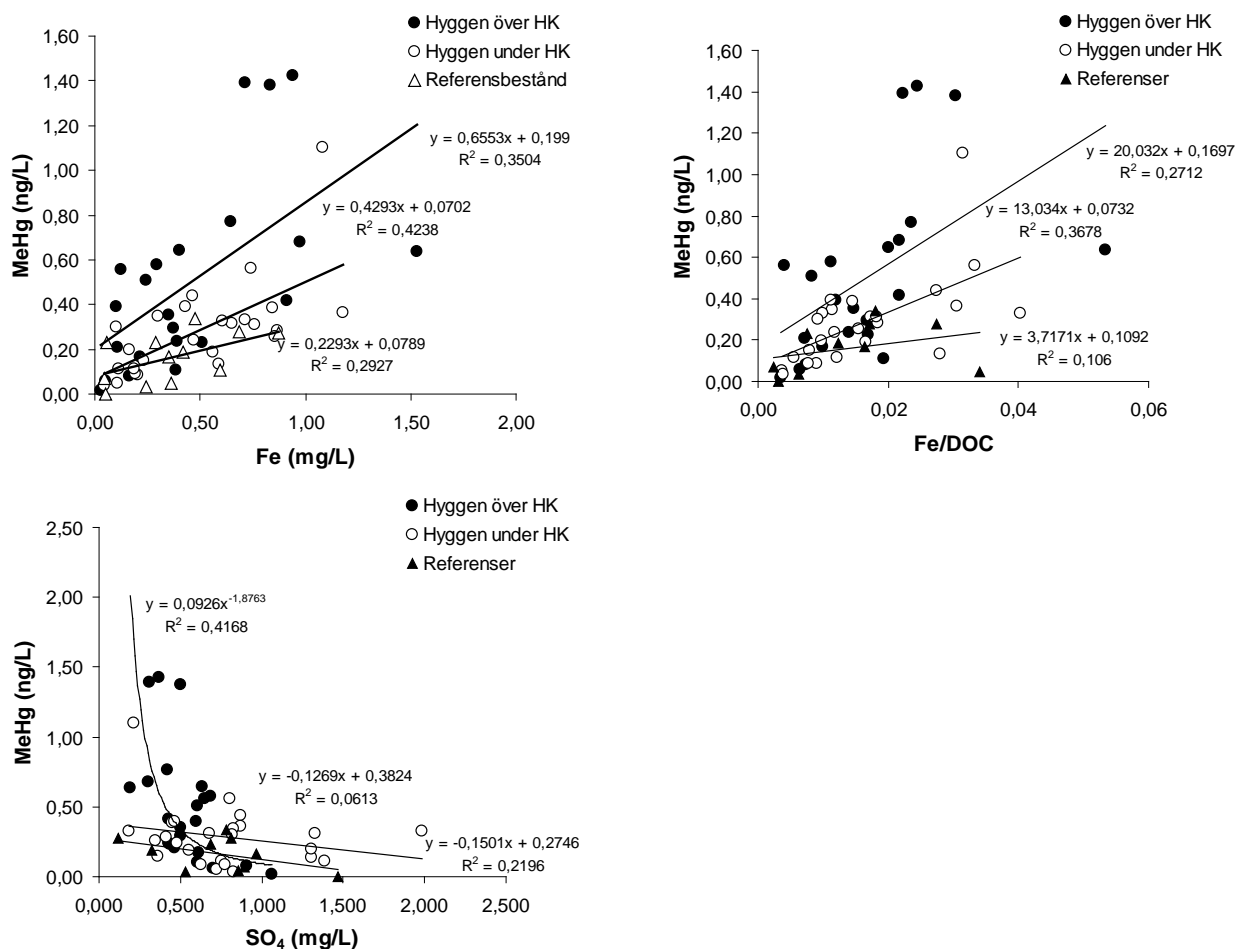
4.6 Samband mellan Hg, MeHg, Fe, sulfat och DOC

Som förväntat var halten DOC signifikant, positivt korrelerad till halterna av Hg-tot och Fe. Däremot var korrelationen mellan DOC och MeHg icke signifikant (Figur 6). Detta indikerar att delvis olika processer ligger bakom mobiliseringen av Hg och MeHg, där en nettoproduktion av MeHg sannolikt spelar in.



Figur 6: Korrelationer mellan DOC och Hg-tot, MeHg och Fe-tot för samtliga provtagna objekt (inklusive referenser).

För att indirekt utröna effekten av FeRB på MeHg produktion plottades halten Fe mot MeHg (Figur 7). Relationen visar en statistisk signifikans för samtliga tre delpopulationer (hyggen ovan HK, hyggen under HK samt referenser över + under HK). Eftersom Fe(III) ingår i Fe-tot, och kan anses vara starkt korrelerad till DOC, så kan kvoten Fe/DOC [som är ett uttryck för Fe(II)] anses utgöra ett bättre mått på Fe(II) produktion från FeRB. Även relationen mellan Fe/DOC och MeHg var statistiskt signifikant för delpopulationerna av hyggen ovan och under HK (Figur 7), men inte för referenserna. På liknande vis har halten sulfat nyttjats som ett indirekt mått på aktiviteten av SRB (Branfireun & Roulet, 2002). Precis som för Fe/DOC kvoten ger sulfathalten ett signifikant (negativt) samband med MeHg för hyggen ovan HK. Däremot är sambandet inte signifikant under HK (Figur 7).



Figur 7: Korrelationer mellan å ena sidan MeHg och Fe, Fe/DOC och sulfat i delpopulationer av hyggen ovan och under HK, samt referensbestånd. Funktionerna och R-kvadratvärdet är medtagna för varje trendlinje.

5 Diskussion

5.1 Jämförelse av objekt över och under HK

Halter av Hg i bäckvattnet från de provtagna objekten påvisade ingen skillnad över och under HK (Figur 2). Däremot observerades en skillnad mellan objekten över och under HK för halten MeHg, andelen MeHg samt för kvoten mellan MeHg och DOC. Detta var i enlighet med vår hypotes; att det skulle kunna finnas en skillnad mellan objekten över och under HK. Det som dock inte överrensstämde med hypotesen var att halterna av MeHg var signifikant högre över jämfört med under HK (Figur 2). Grunden till vår hypotes var att högre halter av SO₄, tillgängligt som ett substrat för SRB, under HK skulle stimulera metyleringsprocessen. Sulfathalten visade sig mycket riktigt vara signifikant högre under HK, men uppenbarligen kan den och dess koppling till SRB inte förklara resultaten. En möjlig orsak till att halten av MeHg generellt var högre i objekten över HK kan vara att FeRB i högre grad ligger bakom metyleringen. Järnhalten i bäcken (eller Fe/DOC som bättre relaterar till aktiviteten hos FeRB) var dock inte signifikant högre i objekten över HK. Detta kan indikera på att antalet yngre hyggen under HK (färre än över HK) kan vara en av orsakerna till skillnaderna mellan objekten över och under HK. Dessutom måste ren mobilisering av MeHg från mark till vatten särskiljas från produktion (genom metyleringsprocessen).

5.2 Jämförelser mellan alla hyggen och referenser

Både halten MeHg, kvoten mellan MeHg/DOC och Hg/DOC var signifikant ($p < 0.01$) högre i bäckvattnet från yngre hyggen (0-4 år) i jämförelse med referensbestånden. Detta indikerar att kalhyggesbruk har en inverkan på mobiliseringen av Hg och MeHg från skogsmark. Det visar också att läckaget av Hg inte enbart beror på en ökad transport av DOC, då kvoten mellan Hg/DOC är signifikant förhöjd. Förklaringen är sannolikt att oorganiska sulfider bildas på hygget och ökar mobiliseringen av Hg_{tot} . Det som också är intressant är att den mest kritiska perioden för läckaget av Hg och MeHg är de första åren efter avverkning. En orsak till detta kan vara tillgången på lätt nedbrytbart kol, vilket indikeras av den lägre C/N-kvoten i bäckvattnet från de yngre hyggerna jämfört med referensen (Tabell 3). Likaså de äldre hyggerna visade signifikant lägre C/N-kvot i jämförelse med referenserna. Även den höga manganhalten på yngre hyggen (Bilaga 2), var signifikant. Troligen är bidraget av Mn mestadels orsakat av frigörelse från hyggesrester och organiskt material som exponeras på hygget, än från redoxprocesser i mineraljorden. Mangan och kalium följs åt och frigörs i hög utsträckning från lågnedbrutet organiskt material och biomassa. Detta indikerar att hyggesresterna och deras nedbrytning resulterar i en produktion av lågmolekylära organiska föreningar (och biomassa) med något lägre C/N-kvot vilket i sin tur stimulerar metylerande organismer som FeRB och SRB. En annan orsak kan vara bildning av s.k. ”methylation hotspots” som tidigare studier satt i samband med markskador med stående vatten och organiska jordar med en förhöjd grundvattenyta efter hyggesupptagningen som ökar markarealen i vilken metylering är möjlig. Även flödesvägarna kan förändras, vilket också hör ihop med markskador och förhöjd grundvattenyta. I och med de förändrade flödesvägarna kan Hg och MeHg som innan avverkningen inte skulle transporteras till ytvattnet mobiliseras med nya flöden.

5.3 Jämförelser mellan hyggen och referenser över HK

Halterna Hg i bäckvattnet från de yngre hyggerna var inte signifikant högre än hos referenserna, men det fanns en tendens. Däremot var kvoten Hg/DOC signifikant ($p < 0.01$) förhöjd i bäckarna från yngre hyggen. Detta indikerar att den ökade mobiliseringen av Hg på yngre hyggen inte i första hand var orsakad av DOC. Den faktor som förutom DOC kan förväntas bidra till ökad mobilisering vid hyggesupptagning är oorganiska sulfider. Dessa bildas under reducerande betingelser (av SRB) och bildar starka komplex med Hg, som konkurrerar med organiska tioler (Skjällberg, 2008). På vägen genom marken mot (eller ut i) bäcken oxideras slutligen sulfiderna (till sulfat), varvid Hg kommer att binda till organiska tioler i bäckvattnet. Detta innebär att Hg/DOC kvoten ökar i bäckvatten där bidraget från lösta Hg-sulfider är betydande, vilket således var fallet för unga hyggen över HK.

För MeHg var både MeHg/DOC och absoluthalterna i bäckvattnet signifikant högre för yngre hyggen jämfört med referenserna. Samma tendens sågs också för äldre hyggen, men signifikansen var lägre. Förutom en ökad mobilisering med oorganiska sulfider (på samma vis som för Hg), kan en förhöjd netto-metylering vara bakomliggande orsaker. Detta resultat överrensstämmer med tidigare resultat från bland annat Porvari m.fl. (2003) och Schwesig & Matzner (2001). Vi tror att den huvudsakliga anledningen är att grundvattenytan höjs på stora delar av hygget, och markarealen i vilken metylering kan ske blir mycket större. Utöver detta bildas mängder av olika hotspots där en effektiv metylering kan ske på grund av markskador (och tillförsel av nytt organiskt material) som uppkommer vid avverkning. En ytterligare faktor är en hastig förändring av mårslagrets nedbrytning som sker vid en avverkning (och som förhöjs vid markomrörning) som kan orsaka en större mobilisering av både Hg och MeHg tillsammans med DOC samt en nybildning av MeHg genom stimulans av

FeRB och SRB. Procentandelen MeHg indikerar på en högre grad av metylering på hyggerna i jämförelse med referensen.

5.4 Jämförelse mellan hyggen och referenser under HK

Resultaten av jämförelser mellan hyggen (yngre och äldre) och referenser under HK överensstämmer i stora drag med resultaten över HK, även om skillnaderna inte var lika statistiskt signifikanta. En sak som gör det lite svårt att jämföra över och under är att det är ett färre antal hyggen i åldern 0-4 under HK, vilket kan göra att resultaten kan vara lite missvisande. Därför är kanske det mest intressanta resultatet analysen där objekten över och under HK är sammanslagna i yngre (0-4) och äldre (4-10) hyggen.

5.5 Metyleringsprocesser

Den starka korrelationen mellan DOC och Hg i bäckvattnet tyder på att största delen av Hg var associerat till DOC. Anledningen till detta är Hg affinitet till det organiska materialets funktionella grupper och då i synnerhet svavel-grupperna. Mellan DOC-halten och MeHg-halten fanns ingen korrelation, vilket tyder på att DOC inte är den enda faktorn bakom transporten av MeHg och/eller att det finns en nybildning av MeHg (metylering). Korrelationen mellan Fe-halten och DOC-halten indikerar att en stor del av Fe (III) finns bundet till DOC.

Det negativa sambandet mellan SO_4 och MeHg-halten i bäckvattnet, där en högre halt MeHg speglas av en lägre halt SO_4 , tyder på att metylering genom aktivitet av SRB är en av de bidragande orsakerna till förhöjda halter av MeHg i bäckvattnet. Detta har varit känt under lång tid. Sambandet mellan Fe (och Fe/DOC) och MeHg är positivt vilket kan tolkas som att FeRB ligger bakom en nybildning av MeHg. Skillnaden mellan objekten över och under HK skulle kunna förklaras av ett större bidrag från FeRB över HK, där en grundvattenyttehöjning sannolikt i högre utsträckning leder från oxiderade till sub-oxiska förhållanden (med aktivitet av FeRB och möjligen SRB) över en större yta än under HK där flacka partier redan innan hyggesupptagning kan vara sub-oxiska eller anoxiska. Om det stämmer, och FeRB har en stor inverkan på bildningen av MeHg så måste den tidigare fokuseringen på områden med stor risk för reducerade förhållanden utökas och även innefatta områden som efter avverkning övergår till intermediära (sub-oxiska) redoxförhållanden (dvs, även mer friska mark typer kan komma att behöva beaktas).

6 Slutsatser

Undersökningen visar att slutavverkning av gammal granskog har en inverkan på läckaget av MeHg och Hg, i första hand på frisk mark över HK. De första åren efter en avverkning bedöms vara den känsligaste perioden för nybildning och läckage av MeHg till ytvatten från hygge. Troligen spelar nedbrytning av organiskt material i marken, samt av hyggesrester en stor roll bakom nybildning av MeHg. Även markomrörning genom markskador eller markberedning i nära anslutning till utströmningsområden kan bidra till att tidigare mindre lättnedbrutet organiskt material bryts ner till lågmolekylära föreningar som kan stimulera metylerade bakterier. Resultaten kompletterar observationer från Kanada där avrinningsområden med trakthyggesbruk visat sig ge högre halter i plankton och fisk i nedströms belägna vatten. Effekterna var störst i jordar ovan HK, vilket sammantaget med indikationer på att järn(III) reducerande bakterier var aktiva ger en ny bild mot tidigare där i första hand sulfat-reducerande bakterier varit i fokus. Fortsatt forskning är att rekommendera för att kvantifiera och särskilja bidraget från nyproduktion (nettometylering via bakterier) och kemisk mobilisering av MeHg från marken till vattendrag. Högsta prioritet bör vara studier

där bidraget från järn (III) bakterier och sulfatbakterier kvantifieras. Detta är av stor vikt för att kunna komma till insikt om eventuella rekommendationer för att minimera effekterna vid skogsbruksåtgärder. Först när s.k. ”methylation hot spots” identifierats, kan mer precisa åtgärder för att minimera effekterna av naturliga och skapandet av nya ”methylation hot spots” föreslås.

7 Tillkännagivanden

Först och främst vill jag tacka min handledare Ulf Skyllberg för all hjälp med arbetet och rapporten. Jag vill också tacka Ida Fredriksson och Anna Karlsson för all hjälp på lab. Markus Meili (ITM, Stockholm Universitet) och Peder Blomqvist (UmU, Umeå) tackas för hjälpen med analyserna.

Jag vill även rikta ett stort tack till Holmen Skog och SLU som finansierat detta arbete. Jag vill framförallt tacka Ola Kårén, Lars Karlsson och Ulf Niederbach för all hjälp med arbetet att identifiera lämpliga objekt samt boende. Sist men inte minst vill jag tacka min familj och vänner.

8 Referenser

- Balogh, S.J., Huang, Y., Offerman, H.J., Meyer, M.L. & Johnson, K.D. 2002. Episodes of elevated methylmercury concentrations in prairie streams. *Environmental Science and Technology* 36, 1665-1670.
- Bishop, K., Lee, Y., Pettersson, C., & Allard, B. 1995. Terrestrial sources of methylmercury in surface waters: the importance of the riparian zone on the Svartberget catchment. *Water, Air, and Soil Pollution* 80, 435-444.
- Branfireun, B.A., & Roulet, N. T. 2002. Controls on the fate and transport of methylmercury in a boreal headwater catchment, north western Ontario, Canada. *Hydrology and Earth system sciences* 6(4), 785-794.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., & Skyllberg, U. 2007. Effects of oxic and anoxic filtration on determined methyl mercury concentration in sediment pore waters. *Marine Chemistry* 103, 76-83.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., & Nelson, D.C. 2006. Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and environmental microbiology* 72, 457-464.
- Garcia, E. & Carignan, R. 1999. Impact of wildfire and clear-cutting in the boreal forest on methyl mercury in zooplankton. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 56, 339-345.
- Håkansson, L. 1996. A simple model to predict the duration of the mercury problem in Sweden. *Ecological Modelling* 93, 251-262.
- Grigal, D. F. 2003. Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. *Journal of Environmental Quality* 32, 393-405.
- Lambertsson, L. (2005): Mercury species transformations in marine and biological systems studied by isotope dilution mass spectrometry and stable isotope tracers. Department of Chemistry, Umeå university, Umeå, Sweden
- Munthe, J. & Hultberg, H., 2004. Mercury and methylmercury in runoff from a forested catchment – concentrations, fluxes and their response to manipulations. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 4: 607-618.
- Nykvist, N. & Rosén, K. 1984. Effect of clear-felling and slash removal on the acidity of northern coniferous soils. *Forest Ecology and Management* 11, 157-169.
- Olsson, M. 1977. *Körskador i skogsbruket – ett markvårdsproblem*. Sveriges skogsvårdsförbunds tidskrift, häfte 2-3.
- Porvari, P., Verta, M., Munthe, J., & Haapanen, M. 2003. Forestry practices increase mercury and methyl mercury output from boreal forest catchments. *Environmental Science and Technology* 37, 2389-2393.

Schwesig, D. & Matzner, E., 2001. Dynamics of mercury and methylmercury in forest floor and runoff of a forested watershed in central Europe. *Biogeochemistry* 53, 181-200.

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

Skylberg, U. 2008. Competition among thiols, inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions – illumination of controversies and implications for MeHg net production. *Journal of Geophysical Research*, doi:10.1029/2008JG000745, In Press.

Skylberg, 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.

Skylberg, 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.

Skylberg, 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 sulphur groups. *Environmental Science and Technology* 40, 4174-4180.

Skylberg, U., Drott, A., Lambertsson, L., & Björn, E. 2006b. Förbättrad riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment., Rapport 5629 Naturvårdsverket. ISSN 0282-7298.

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fuji, R., and Mopper, K. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 27, 4702-4708.

WHO (World Health Organisation). 2000. Air Quality Guidelines – Second Edition: Mercury (Chapter 6.9). WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

Zar, J.H. 1984. Biostatistical analysis. 2nd edition. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.

Åkerblom S., Johansson K. 2008. Kviksilver i svensk insjöfisk - variationer i tid och rum Institutionen för miljöanalys, SLU vol 2008:8. (ISSN: 1403-977X). 21 sidor.

Bilaga 1

Information om samtliga provtagna objekt med objektsnummer, namn, status, tiden sedan avverkning, lokalisering, area och höjden över havet.

Objekts nr	Namn	Status	Ålder (år)	Lokalisering (100 m)		Area (ha)	H. ö. h (m)
				X	Y		
1	Brattjärn	Hygge under HK	8 - 10	71670	17564	19,4	108
2	Storliden	Hygge under HK	8 - 10	71566	17161	5,2	193
3	Aftonmora	Hygge under HK	8 - 10	71328	17402	23,9	79
4	Solbacken	Hygge under HK	8 - 10	71364	17362	7,5	98
5	Avunda	Hygge under HK	0 - 2	71166	17101	5,5	137
6	Fårberget	Hygge under HK	4 - 6	71044	17132	7,2	144
7	Sarsjöleden	Hygge under HK	4 - 6	71098	16851	9,9	193
8	Karlsberg	Hygge under HK	2 - 4	71084	16816	9,2	192
9	Harrselsfors	Hygge under HK	4 - 6	71066	16825	9,9	193
10	Torrsjön	Hygge under HK	4 - 6	70864	16818	31,4	155
11	Gambrännlandsåsen	Hygge under HK	8 - 10	70920	16812	44,5	192
12	Hössjökälen	Ref under HK		70833	16974	17,9	113
13	Mosjö	Hygge under HK	6 - 8	70834	16933	9,8	189
14	Småbrännorna	Hygge under HK	2 - 4	70786	16938	4,7	115
15	Storheden	Hygge under HK	8 - 10	70790	16953	5,6	142
16	Norrlångbergskullen	Hygge under HK	2 - 4	70784	16986	8	156
17	Norrlångbergskullen	Ref under HK		70796	16972	8,5	189
18	Gryssjösvedjan	Ref under HK		70579	16644	7,2	192
19	Gryssjösvedjan	Hygge under HK	6 - 8	70591	16620	19,5	161
20	Källsjön	Hygge under HK	4 - 6	70539	16655	17,1	137
21	Palltjärnen	Hygge under HK	4 - 6	70484	16628	30,7	129
22	Flisbäcken	Ref under HK		70489	16645	10,5	100
23	Finndal	Hygge under HK	2 - 4	70370	16652	11,1	74
24	Hötjärn	Hygge under HK	4 - 6	70444	16599	13,1	106
25	Skallberget	Hygge under HK	0 - 2	70477	16553	4,8	199
26	Håknäsbacken	Ref under HK		70575	16931	3,5	14
27	Bumyrbacken	Hygge under HK	8 - 10	70658	17024	8	13
28	Kammen	Hygge under HK	6 - 8	70757	17048	7,2	55
29	Naggfetabrännan	Hygge ovan HK	6 - 8	71223	16445	26,8	342
30	Nyby	Hygge ovan HK	6 - 8	71409	16305	13,6	324
31	Rålidberget	Ref ovan HK		71544	16344	5,3	358
32	Gransjö myrarna	Hygge ovan HK	2 - 4	71398	15836	52,7	394
33	Lill Renberget	Hygge ovan HK	2 - 4	71473	15800	25,2	491

34	Vällingberget	Hygge ovan HK	8 - 10	71095	16058	17	432
35	Pelleberget	Hygge ovan HK	6 - 8	70953	16332	38,4	384
36	Rönberget	Hygge ovan HK	2 - 4	70959	16258	6,5	323
37	Klippen	Hygge ovan HK	0 - 2	70930	16338	26,6	342
38	Grundsjökullen	Hygge ovan HK	0 - 2	70666	16444	29,3	315
39	Andersmark	Hygge ovan HK	2 - 4	70962	16107	9,5	400
40	Kattögelkullen	Hygge ovan HK	2 - 4	70963	16098	12,3	460
41	Blackfjället	Ref ovan HK		70892	16071	6,9	435
42	Trolltjärens naturreservat	Hygge ovan HK	2 - 4	70840	16110	1,8	330
43	Orrvinkullen	Hygge ovan HK	6 - 8	70746	15903	21,7	347
44	Rörmyran	Hygge ovan HK	2 - 4	70780	15938	30,5	369
45	Byxsjöliden	Hygge ovan HK	2 - 4	70762	15954	23,2	352
46	Källiden	Hygge ovan HK	6 - 8	70742	16222	44,8	375
47	Uddersjö	Hygge ovan HK	4 - 6	70728	16241	18,3	373
48	Hemlingsrödtjärnen	Hygge ovan HK	6 - 8	70593	16336	12,5	309
49	Östra utterån	Hygge under HK	2 - 4	70517	16256	5,2	162
50	Jackeberget	Ref ovan HK		70308	15903	3	352
51	Skalberget	Hygge ovan HK	6 - 8	70347	15991	3,9	365
52	Mosjö	Ref under HK		70333	16052	3,5	198
53	Österfannbybodarna	Ref under HK		70458	16194	4,6	127
54	Österfannbybodarna	Hygge under HK	4 - 6	70456	16192	31,6	147
55	Nybodarna	Hygge under HK	8 - 10	70513	16062	12,8	162
56	Gäddtjärn	Hygge ovan HK	0 - 2	70586	15974	34,5	343
57	Bodliden	Hygge ovan HK	2 - 4	70549	15931	34,9	331
58	Lillsjön	Hygge ovan HK	0 - 2	70483	15848	8,2	345
59	Ängesberget	Ref ovan HK		70469	15944	4,5	308

Bilaga 2

Nedan redovisas medelvärden och standardavvikelsen av halter och kvoter utifrån alla provtagna objekt uppdelade i yngre hyggen, äldre hyggen samt referenser. Utöver detta redovisas också F-värdet, det kritiska F-värdet (signifikansnivån 5 %) samt p-värdet utifrån En-vägs ANOVA.

		Ref	Yngre hyggen (0-4)	Äldre hyggen (4-10)
SO₄²⁻	Antal	10	20	27
	mg/L	0,74	0,55	0,75
	STDAV	0,37	0,26	0,39
	F-värde / kritiskt F-värde		2,2 / 3,2	
	p-värde		0,12	
Fe	mg/L	0,38	0,56	0,43
	STDAV	0,26	0,36	0,33
	F-värde / kritiskt F-värde		1,4 / 3,2	
	p-värde		0,26	
Mn	mg/L	0,016	0,061	0,028
	STDAV	0,010	0,060	0,029
	F-värde / kritiskt F-värde		5,2 / 3,2	
	p-värde		0,0085	
Cl	mg/L	1,1	1,2	1,0
	STDAV	0,25	0,26	0,48
	F-värde / kritiskt F-värde		0,95 / 3,2	
	p-värde		0,39	
DOC	mg/L	27	32	25
	STDAV	11	13	12
	F-värde / kritiskt F-värde		1,8 / 3,2	
	p-värde		0,18	
Cl/SO₄		2,1	2,6	1,7
	STDAV	2,1	1,3	1,1
	F-värde / kritiskt F-värde		2,6 / 3,2	
	p-värde		0,084	
Fe/DOC		0,014	0,017	0,016
	STDAV	0,010	0,011	0,010
	F-värde / kritiskt F-värde		0,28 / 3,2	
	p-värde		0,76	
C/N		93	70	78
	STDAV	18	28	25
	F-värde / kritiskt F-värde		2,9 / 3,2	
	p-värde		0,065	
SUVA		2,9	3,2	2,9
	STDAV	0,6	0,5	0,5
	F-värde / kritiskt F-värde		1,4 / 3,2	
	p-värde		0,26	
Hg	ng/L	4,2	6,5	4,3
	STDAV	2,2	3,1	2,5
	F-värde / kritiskt F-värde		4,3 / 3,2	
	p-värde		0,018	
Hg²⁺	ng/L	4,0	6,0	4,0
	STDAV	2,1	3,0	2,4
	F-värde / kritiskt F-värde		3,5 / 3,2	
	p-värde		0,038	
MeHg	ng/L	0,16	0,56	0,26
	STDAV	0,12	0,41	0,22
	F-värde / kritiskt F-värde		8,1 / 3,2	

	p-värde		0,00086	
%MeHg		4,4	8,5	6,9
	STDAV	2,7	5,3	6,7
	F-värde / kritiskt F-värde		1,8 / 3,2	
	p-värde		0,18	
Hg/DOC	10 ⁹	144	204	165
	STDAV	50	57	51
	F-värde / kritiskt F-värde		5,0 / 3,2	
	p-värde		0,010	
MeHg/DOC	10 ⁹	5,7	18,9	11,4
	STDAV	3,7	13,6	10,2
	F-värde / kritiskt F-värde		5,5 / 3,2	
	p-värde		0,0066	

Bilaga 3

Nedan redovisas medelvärden och standardavvikelsen av halter och kvoter utifrån alla provtagna objekt uppdelade i yngre hyggen, äldre hyggen samt referenser lokaliserade över HK. Utöver detta redovisas också F-värdet, det kritiska F-värdet (signifikansnivån 5 %) samt p-värdet utifrån En-vägs ANOVA.

		Ref över HK	Yngre hyggen (0-4) över HK	Äldre hyggen (4-10) över HK
SO₄²⁻	Antal	4	13	9
	mg/L	0,51	0,48	0,63
	STDAV	0,35	0,16	0,22
	F-värde / kritiskt F-värde		1,4 / 3,4	
	p-värde		0,26	
Fe	mg/L	0,41	0,60	0,28
	STDAV	0,35	0,40	0,28
	F-värde / kritiskt F-värde		2,3 / 3,4	
Mn	mg/L	0,015	0,073	0,026
	STDAV	0,011	0,072	0,027
	F-värde / kritiskt F-värde		2,8 / 3,4	
Cl	mg/L	0,95	1,27	1,00
	STDAV	0,17	0,21	0,47
	F-värde / kritiskt F-värde		2,5 / 3,4	
DOC	mg/L	31	29	20
	STDAV	9	7	11
	F-värde / kritiskt F-värde		3,8 / 3,4	
Cl/SO₄	p-värde		0,08	
	mg/L	3,27	3,02	1,74
	STDAV	3,23	1,34	0,92
Fe/DOC	F-värde / kritiskt F-värde		2,1 / 3,4	
	p-värde		0,15	
	mg/L	0,012	0,020	0,012
C/N	STDAV	0,011	0,012	0,006
	F-värde / kritiskt F-värde		2,0 / 3,4	
	p-värde		0,16	
SUVA	mg/L	102	73	74
	STDAV	16	22	33
	F-värde / kritiskt F-värde		2,1 / 3,4	
Hg (endast 12 st yngre hyggen)	p-värde		0,15	
	mg/L	3,0	3,2	2,8
	STDAV	0,7	0,4	0,7
Hg²⁺ (endast 12 st yngre hyggen)	F-värde / kritiskt F-värde		1,8 / 3,4	
	p-värde		0,19	
	ng/L	4,0	6,1	3,3
MeHg	STDAV	1,7	2,4	2,1
	F-värde / kritiskt F-värde		4,5 / 3,4	
	p-värde		0,023	
Hg²⁺ (endast 12 st yngre hyggen)	ng/L	3,8	5,5	3,1
	STDAV	1,6	2,2	2,0
	F-värde / kritiskt F-värde		3,5 / 3,4	
MeHg	p-värde		0,05	
	ng/L	0,19	0,71	0,21

	STDAV	0,09	0,43	0,15
	F-värde / kritiskt F-värde		8,0 / 3,4	
	p-värde		0,00230	
%MeHg		4,70	10,87	7,8
(endast 12	STDAV	0,58	5,11	9,6
styngre	F-värde / kritiskt F-värde		1,4 / 3,4	
hyggen)	p-värde		0,280	
Hg/DOC	10 ⁹	128	211	172
(endast 12st	STDAV	35	60	52
yngre hyggen	F-värde / kritiskt F-värde		3,8 / 3,4	
	p-värde		0,039	
MeHg/DOC	10 ⁹	6,0	24	12
	STDAV	2,0	13	13
	F-värde / kritiskt F-värde		4,4 / 3,4	
	p-värde		0,024	

Bilaga 4

Nedan redovisas medelvärden och standardavvikelsen av halter och kvoter utifrån alla provtagna objekt uppdelade i yngre hyggen, äldre hyggen samt referenser under HK. Utöver detta redovisas också F-värdet, det kritiska F-värdet (signifikansnivån 5 %) samt p-värdet utifrån En-vägs ANOVA.

		Ref under HK	Yngre hyggen (0-4) under HK	Äldre hyggen (4-10) under HK
SO₄²⁻	Antal	6	7	18
	mg/L	0,90	0,68	0,81
	STDAV	0,31	0,37	0,45
	F-värde / kritiskt F-värde		0,50 / 3,3	
Fe	p-värde		0,61	
	mg/L	0,36	0,50	0,50
	STDAV	0,21	0,31	0,34
	F-värde / kritiskt F-värde		0,46 / 3,3	
Mn	p-värde		0,64	
	mg/L	0,016	0,039	0,029
	STDAV	0,011	0,020	0,031
	F-värde / kritiskt F-värde		1,1 / 3,3	
Cl	p-värde		0,33	
	mg/L	1,16	1,08	1,07
	STDAV	0,27	0,31	0,50
	F-värde / kritiskt F-värde		0,098 / 3,3	
DOC	p-värde		0,91	
	mg/L	25	37	28
	STDAV	12	20	11
	F-värde / kritiskt F-värde		1,4 / 3,3	
Cl/SO₄	p-värde		0,25	
		1,35	1,93	1,69
	STDAV	0,32	0,93	1,21
	F-värde / kritiskt F-värde		0,50 / 3,3	
Fe/DOC	p-värde		0,61	
		0,016	0,012	0,018
	STDAV	0,011	0,005	0,011
	F-värde / kritiskt F-värde		0,80 / 3,3	
C/N	p-värde		0,46	
		87	65	80
	STDAV	18	38	20
	F-värde / kritiskt F-värde		1,5 / 3,4	
SUVA	p-värde		0,23	
		2,8	3,1	3,0
	STDAV	0,6	0,7	0,5
	F-värde / kritiskt F-värde		0,48 / 3,4	
Hg	p-värde		0,63	
	ng/L	4,3	7,2	4,8
	STDAV	2,6	4,2	2,7
	F-värde / kritiskt F-värde		1,8 / 3,4	
Hg²⁺	p-värde		0,18	
	ng/L	4,2	6,9	4,5
	STDAV	2,6	4,1	2,6
	F-värde / kritiskt F-värde		1,9 / 3,4	
MeHg	p-värde		0,18	
	ng/L	0,14	0,27	0,30
	STDAV	0,14	0,11	0,25

	F-värde / kritiskt F-värde		1,2 / 3,4	
	p-värde		0,33	
%MeHg		4,2	4,5	6,3
	STDAV	3,6	2,7	4,3
	F-värde / kritiskt F-värde		0,92 / 3,4	
	p-värde		0,41	
Hg/DOC		155	193	162
	10 ⁹			
	STDAV	59	54	51
	F-värde / kritiskt F-värde		1,1 / 3,4	
	p-värde		0,36	
MeHg/DOC		5,5	9,2	10,9
	10 ⁹			
	STDAV	4,8	8,0	8,8
	F-värde / kritiskt F-värde		0,99 / 3,3	
	p-värde		0,38	

SENASTE UTGIVNA NUMMER

- 2008:19 Författare: Anna Karlsson
Årstidsdynamik för kvicksilver i ett sötvattensediment
- 2008:20 Författare: John Erlandsson
Fukthalt i GROT – påverkande faktorer
- 2008:21 Författare: Magnus Härjegård
Föryngringsresultatet efter en vegetationsperiod med plantering, sådd och såddbrikett för svensk tall (*Pinus sylvestris* L.) och contortatall (*P. contorta*)
- 2008:22 Författare: Daniella Andersson
Early Holocene occurrence of thermophilous trees in the Storulvån valley – a study based on pollen analysis
- 2008:23 Författare: Eva Rodriguez
Vegetation history and *Picea abies* L. Karst. establishment in the Härjedalen province (central Sweden)
- 2008:24 Författare: David Elm
Dikesrensning och skyddsdikning – en fältstudie och utredning av behov i södra Sverige
- 2008:25 Författare: Ida Dahl
The effects of forest clear-cutting on stream water DOC.
- 2008:26 Författare: Anders Bergman
Betydelsen av kolkälla och mikrobiell fysiologisk status för temperaturresponsen (Q_{10}) vid nedbrytning av organiskt material
- 2008:27 Författare: Helena Gustafsson
The effect of moisture, litter and stand age on N fixation in the feathermoss, *Pleurozium schreberi*
- 2008:28 Författare: Pablo Martin Ortega
Water availability controls nitrogen fixation in the feather moss *Pleurozium schreberi*
- 2008:29 Författare: Hanna Triumf
Landskapsplanering och konnektivitetsförbättringar inom värdetrakter i Västerbottens län
- 2008:30 Författare: Pablo Garrido Rodriguez
Local vegetation history of Norwegian spruce (*Picea abies* L.) in central Scandes (Sweden) since the mid-Holocene
- 2008:31 Författare: Emma Perés
Stabilitet, rot- och stamgenskaper efter plantering med Starpot 50 i jämförelse med Hiko 50 och sådd – Resultat efter 6 - 12 år för tall och contorta i Härjedalen
- 2008:32 Författare: Pernilla Bärlund
Återväxt av blåbär (*Vaccinium myrtillus* L.) efter ångbehandling – orsaker till effektiv kontroll
- 2008:33 Författare: Staffan Ludewig
Gallringsprioritering av contortabestånd
- 2008:34 Författare: Helena Nord
Water infiltration under different land use in miombo woodlands outside Morogoro, Tanzania
- 2008:35 Författare: Daniel Yring
Plantantal och planthöjd i SCA's contortasådder i Västerbotten inom åldersintervallet 1 till 6 år efter sådd

Hela förteckningen på utgivna nummer hittar du på www.seksko.slu.se