



**Kandidatarbeten  
i Skogsvetenskap**  
Fakulteten för skogsvetenskap

**2020:5**

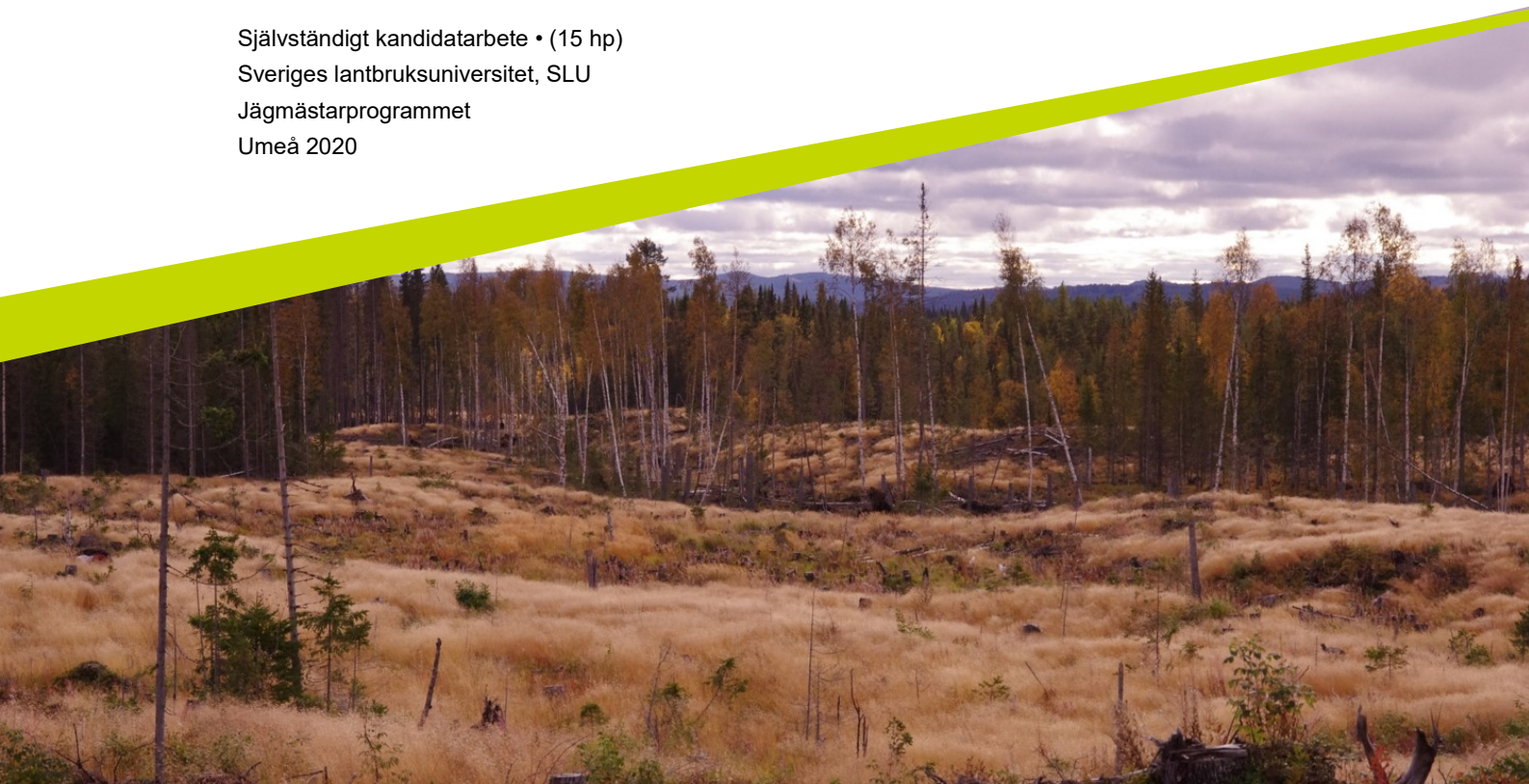
## **Metylering och reduktion av kvicksilver** – under året i skogsmarker och våtmarker i Sverige

---

*Methylation and reduction of mercury – during the year in forest soils and wetlands in Sweden*

**Elias Bergström**

Självständigt kandidatarbete • (15 hp)  
Sveriges lantbruksuniversitet, SLU  
Jägmästarprogrammet  
Umeå 2020



# Metylering och reduktion av kvicksilver – under året i skogsmarker och våtmarker i Sverige

Elias Bergström

**Handledare:** Ulf Skjellberg, Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för skogens ekologi och skötsel

**Examinator:** Tommy Mörling, Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för skogens ekologi och skötsel

**Omfattning:** 15 hp

**Nivå och fördjupning:** Grundnivå, G2E

**Kurstitel:** Självständigt kandidatarbete i skogsvetenskap

**Kurskod:** EX0911

**Program/utbildning:** Jägmästarprogrammet

**Kursansvarig inst.:** Institutionen för skogens ekologi och skötsel

**Utgivningsort:** Umeå

**Utgivningsår:** 2020

**Omslagsbild:** Ulf Skjellberg

**Serietitel:** Kandidatarbeten i Skogsvetenskap

**Delnummer i serien:** 2020:5

**Nyckelord:** MeHg, metylkvicksilver, kvicksilvermetylering, boreal skogsmark, myrmark, redoxpotential, årstrender

**Sveriges lantbruksuniversitet**

Fakulteten för skogsvetenskap

Institutionen för skogens ekologi och skötsel

## Publicering och arkivering

Godkända självständiga arbeten (examensarbeten) vid SLU publiceras elektroniskt. Som student äger du upphovsrätten till ditt arbete och behöver godkänna publiceringen. Om du kryssar i **JA**, så kommer fulltexten (pdf-filen) och metadata bli synliga och sökbara på internet. Om du kryssar i **NEJ**, kommer endast metadata och sammanfattning bli synliga och sökbara. Fulltexten kommer dock i samband med att dokumentet laddas upp arkiveras digitalt.

Om ni är fler än en person som skrivit arbetet så gäller krysset för alla författare, ni behöver alltså vara överens. Mer information om publicering och arkivering går att hitta här: <https://www.slu.se/site/bibliotek/publicera-och-analysera/registrera-och-publicera/avtal-for-publicering/>.

☐ JA, jag/vi ger härmed min/vår tillåtelse till att föreliggande arbete publiceras enligt SLU:s avtal om överlåtelse av rätt att publicera verk.

☒ NEJ, jag/vi ger inte min/vår tillåtelse att publicera fulltexten av föreliggande arbete. Arbetet laddas dock upp för arkivering och metadata och sammanfattning blir synliga och sökbara.

# SAMMANFATTNING

Att kvicksilver (Hg) är hälsofarligt har varit känt under lång tid. En av de farligaste formerna av kvicksilver är metylkvicksilver (MeHg) som ackumuleras i organiskt material. Det finns däremot kvarstående kunskapsluckor om kvicksilver, exempelvis hur metylering och reduktion varierar under året och mellan olika typer av marker. Detta arbete har sammanställt och analyserat data insamlat under året från bäckvatten som dränerar skogsjordar och våtmarksjordar för att studera reduktion och metylering av oorganiskt kvicksilver (Hg(II)), samt kopplingen mellan dessa och redoxpotential, mätt som kvoten av järn och sulfat. Arbetet undersökte även tidigare använt tillvägagångssätt för att avgöra hur mycket MeHg som var nybildat och hur mycket som utgjorts av en ökad mobilisering efter slutavverkning i skogsjordar med data från hela året. Resultaten visade cykliska trender över året för reduktion av Hg(II), bildning av MeHg och redoxpotential. Metylering och reduktion var som störst under sommaren medan redoxpotentialen var som lägst. Jämförelser mellan olika typer av skogsjordar och våtmarksjordar i Sverige visade att metyleringsomsättning inte skiljer sig åt dramatiskt och andelen MeHg är ungefär lika stor i alla områden med samma deposition. Hög mikrobiell aktivitet hos reducerande bakterier, tillgång till lättnerbrytbart organiskt material och till syrefria miljöer i marken under perioder med liten avrinning antas vara orsaker till likheten mellan marktyper och årlig cyklicitet. Slutligen gick det inte att använda tidigare tillvägagångssätt för att skilja nybildat MeHg från mobiliserat MeHg. Anledningen var att kvicksilverreduktionen under året var för stor att bortse från vilket gjorde att tidigare använt tillvägagångssätt gav upphov till orimliga resultat.

*Nyckelord: MeHg, metylkvicksilver, kvicksilvermetylering, kvicksilverreduktion, boreal skogsmark, myrmark, redoxpotential, årstrender.*

# ABSTRACT

The fact that mercury (Hg) is dangerous to health has been known for a long time. One of the most toxic forms of mercury is methyl mercury (MeHg) which accumulates in organic matter. There are remaining knowledge gaps regarding mercury, such as how methylation and reduction varies during the year and between different types of soil. This study has compiled and analysed data collected during the year from stream water that drains forest soils and wetlands to study reduction and methylation of inorganic mercury (Hg (II)), and the link between them and redox potential, measured as the ratio of iron and sulphate. The study also investigated previously used methods to determine how much MeHg was newly formed and how much was caused by increased mobilization after final harvest in forest soils with data from the whole year. The results showed cyclical trends throughout the year for reduction of Hg(II), formation of MeHg and redox potential. Methylation and reduction were greatest during the summer, while redox potential was lowest. Comparisons between different types of forest soils and wetlands in Sweden showed that methylation rates did not differ dramatically and the proportion of MeHg is approximately equivalent in all areas with similar deposition. High microbial activity of reducing bacteria, access to readily degradable organic matter and oxygen-free environments in soils during periods of low run-off are believed to be causes of the similarity between soil types and annual cyclicity. Finally, previous methods could not be used to distinguish newly formed MeHg from mobilized MeHg. The reason was that the reduction of mercury during the year was too significant to overlook, which led to previously used method being unable to estimate reasonable results.

*Keywords: MeHg, methyl mercury, mercury methylation, mercury reduction, boreal forest soil, wetland soil, redox potential, yearly trends.*

# Innehållsförteckning

|                                                                                                                                                                                                   |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tabellförteckning .....</b>                                                                                                                                                                    | <b>8</b>  |
| <b>Figurförteckning .....</b>                                                                                                                                                                     | <b>9</b>  |
| <b>Förkortningar .....</b>                                                                                                                                                                        | <b>14</b> |
| <b>1. Introduktion .....</b>                                                                                                                                                                      | <b>15</b> |
| 1.1. Processer i naturen .....                                                                                                                                                                    | 15        |
| 1.2. Är kvicksilver i naturen ett problem? .....                                                                                                                                                  | 16        |
| 1.3. Tidigare studier av kvicksilver i skogsmarker och våtmarker .....                                                                                                                            | 16        |
| 1.4. Frågeställningar och hypoteser .....                                                                                                                                                         | 17        |
| <b>2. Material och metod .....</b>                                                                                                                                                                | <b>20</b> |
| 2.1. Områdesbeskrivningar .....                                                                                                                                                                   | 20        |
| 2.2. Datainsamling och analys .....                                                                                                                                                               | 21        |
| 2.3. Val av måtenheter .....                                                                                                                                                                      | 23        |
| 2.4. Årlig proportion mellan nybildat MeHg och ökad mobilisering av MeHg efter slutavverkning .....                                                                                               | 24        |
| 2.5. Tillvägagångssätt för resultat i arbetet .....                                                                                                                                               | 25        |
| <b>3. Resultat .....</b>                                                                                                                                                                          | <b>26</b> |
| 3.1. Hur varierar metylering och reduktion av kvicksilver under året i skogsmarksjordar och våtmarksjordar i Sverige? .....                                                                       | 26        |
| 3.2. Hur skiljer sig metylering och reduktion av kvicksilver mellan olika typer av skogs- och våtmarksjordar i Sverige? .....                                                                     | 28        |
| 3.3. Är proportionen nybildat MeHg 5/6 och är ökad mobilisering orsaken bakom 1/6 av den ökade bildningen av MeHg i skogsjordar efter slutavverkning över året? .....                             | 30        |
| 3.4. Hur varierar redoxpotential i bäckvattnen under året och mellan olika typer av skogs- och våtmarksjordar i Sverige och kan detta kopplas till metylering och reduktion av kvicksilver? ..... | 33        |

|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. Diskussion.....</b>                                                                               | <b>34</b> |
| 4.1. Variationer under året.....                                                                        | 34        |
| 4.2. Variationer mellan områden .....                                                                   | 35        |
| 4.3. Proportioner av ny metylering och metylering från mobilisering i<br>slutavverkade skogsjordar..... | 36        |
| 4.4. Redoxpotentialens inverkan på metylering och reduktion av kvicksilver ....                         | 38        |
| 4.5. Arbetets svagheter och förslag på fortsatta studier.....                                           | 39        |
| 4.6. Slutsatser.....                                                                                    | 41        |
| <b>Referenser.....</b>                                                                                  | <b>42</b> |
| <b>Tack .....</b>                                                                                       | <b>45</b> |
| <b>Bilaga 1: Sjöarödd.....</b>                                                                          | <b>46</b> |
| <b>Bilaga 2: Stor-Kälsmyran .....</b>                                                                   | <b>50</b> |
| <b>Bilaga 3: Kroksjön.....</b>                                                                          | <b>54</b> |
| <b>Bilaga 4: Grundsäl .....</b>                                                                         | <b>58</b> |
| <b>Bilaga 5: Gästern.....</b>                                                                           | <b>62</b> |
| <b>Bilaga 6: Edshult .....</b>                                                                          | <b>66</b> |
| <b>Bilaga 7: Långedalen .....</b>                                                                       | <b>70</b> |
| <b>Bilaga 8: Skogsjordar .....</b>                                                                      | <b>74</b> |

## Tabellförteckning

Tabell 1. Medelvärde Hg(II)/DOC under hela året, kvot mellan CC/REF av Hg(II)/DOC samt medelvärde av MeHg/DOC under hela året för skogsjordarna grupperade efter ÖHK CC, ÖHK REF, UHK CC och UHK REF.....32

Tabell 2. Mobiliseringsjusterat MeHg/DOC (REF), andel nymetylerat MeHg/DOC (CC) samt andel MeHg/DOC (CC) som kommer från ökad MeHg mobilisering för skogsjordarna grupperade efter ÖHK CC, ÖHK REF, UHK CC och UHK REF.....32



## Figurförteckning

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figur 1. Generisk trend, baserat på rullande medelvärden, av variationen Hg(II)/DOC under året. ....                                                                                                                                                                             | 27 |
| Figur 2. Generisk trend, baserad på rullande medelvärden av variationen MeHg/DOC under året. ....                                                                                                                                                                                | 27 |
| Figur 3. Generisk trend, baserad på rullande medelvärden, av variationen MeHg/Hg(II) under året. ....                                                                                                                                                                            | 28 |
| Figur 4. Hg(II)/DOC för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeklädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar för varje område. ....  | 29 |
| Figur 5. MeHg/DOC för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeklädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar för varje område. ....    | 29 |
| Figur 6. MeHg/Hg(II) för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeklädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar för varje område. .... | 30 |
| Figur 7. Medelvärden av skogsjordarnas MeHg/DOC för hela året. ....                                                                                                                                                                                                              | 31 |
| Figur 8. Medelvärden för skogsjordarnas Hg(II)/DOC för hela året. ....                                                                                                                                                                                                           | 31 |
| Figur 9. Generisk trend, basera på rullande medelvärden, av variationen Fe/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> under året. ....                                                                                                                                                        | 33 |
| Figur 10. Fe/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeklädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar                                                                                                 |    |

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för<br>bäckvattenmätningar för varje område.....                                                  | 33 |
| Figur 11. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Sjöarödd.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                   | 46 |
| Figur 12. Variationen Hg(II)/DOC för Sjöarödd. ....                                                                                                                      | 46 |
| Figur 13. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Sjöarödd.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                     | 47 |
| Figur 14. Variationen MeHg/DOC för Sjöarödd. ....                                                                                                                        | 47 |
| Figur 15. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Sjöarödd.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                  | 48 |
| Figur 16. Variationen MeHg/Hg(II) för Sjöarödd.....                                                                                                                      | 48 |
| Figur 17. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Sjöarödd.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. .... | 49 |
| Figur 18. Variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ för Sjöarödd.....                                                                                                     | 49 |
| Figur 19. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Stor-<br>Kälsmyran. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter<br>månad. ....         | 50 |
| Figur 20. Variationen Hg(II)/DOC för Stor-Kälsmyran. ....                                                                                                                | 50 |
| Figur 21. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Stor-<br>Kälsmyran. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter<br>månad. ....           | 51 |
| Figur 22. Variationen MeHg/DOC för Stor-Kälsmyran. ....                                                                                                                  | 51 |
| Figur 23. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Stor-<br>Kälsmyran. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter<br>månad. ....        | 52 |
| Figur 24. Variationen MeHg/Hg(II) för Stor-Kälsmyran. ....                                                                                                               | 52 |

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figur 25. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Stor-Kälsmyran.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. .... | 53 |
| Figur 26. Variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Stor-Kälsmyran. ....                                                                                         | 53 |
| Figur 27. Medelvärde av variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ under året för Kroksjön.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....         | 54 |
| Figur 28. Variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ för Kroksjön. ....                                                                                                            | 54 |
| Figur 29. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ under året för Kroksjön.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....           | 55 |
| Figur 30. Variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ för Kroksjön. ....                                                                                                              | 55 |
| Figur 31. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ under året för Kroksjön.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....        | 56 |
| Figur 32. Variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ för Kroksjön. ....                                                                                                           | 56 |
| Figur 33. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Kroksjön.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....       | 57 |
| Figur 34. Variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ för Kroksjön. ....                                                                                                          | 57 |
| Figur 35. Medelvärde av variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ under året för Grundsäl.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....         | 58 |
| Figur 36. Variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ för Grundsäl. ....                                                                                                            | 58 |
| Figur 37. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ under året för Grundsäl.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....           | 59 |
| Figur 38. Variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ för Grundsäl. ....                                                                                                              | 59 |
| Figur 39. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ under året för Grundsäl.<br>Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....        | 60 |
| Figur 40. Variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ för Grundsäl. ....                                                                                                           | 60 |

|                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figur 41. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Grundsäl.                                                                               |    |
| Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                                                                                             | 61 |
| Figur 42. Variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ för Grundsäl. ....                                                                                                   | 61 |
| Figur 43. Medelvärde av variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ under året för Gästern.                                                                                  |    |
| Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                                                                                             | 62 |
| Figur 44. Variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ för Gästern. ....                                                                                                      | 62 |
| Figur 45. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ under året för Gästern.                                                                                    |    |
| Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                                                                                             | 63 |
| Figur 46. Variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ för Gästern. ....                                                                                                        | 63 |
| Figur 47. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ under året för Gästern.                                                                                 |    |
| Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                                                                                             | 64 |
| Figur 48. Variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ för Gästern. ....                                                                                                     | 64 |
| Figur 49. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Gästern. Felstaplar<br>representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. .... | 65 |
| Figur 50. Variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ för Gästern. ....                                                                                                    | 65 |
| Figur 51. Medelvärde av variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ under året för Edshult.                                                                                  |    |
| Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                                                                                             | 66 |
| Figur 52. Variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ för Edshult. ....                                                                                                      | 66 |
| Figur 53. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ under året för Edshult.                                                                                    |    |
| Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                                                                                             | 67 |
| Figur 54. Variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ för Edshult. ....                                                                                                        | 67 |
| Figur 55. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ under året för Edshult.                                                                                 |    |
| Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....                                                                                             | 68 |
| Figur 56. Variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ för Edshult. ....                                                                                                     | 68 |

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figur 57. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Edshult. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.....         | 69 |
| Figur 58. Variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ för Edshult.....                                                                                                         | 69 |
| Figur 59. Medelvärde av variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad. ....       | 70 |
| Figur 60. Variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ för Långedalen. ....                                                                                                       | 70 |
| Figur 61. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.....          | 71 |
| Figur 62. Variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ för Långedalen. ....                                                                                                         | 71 |
| Figur 63. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.....       | 72 |
| Figur 64. Variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ för Långedalen. ....                                                                                                      | 72 |
| Figur 65. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.....      | 73 |
| Figur 66. Variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ för Långedalen. ....                                                                                                     | 73 |
| Figur 67. Medelvärde av variationen $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ under året för skogsjordar. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.....       | 74 |
| Figur 68. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{DOC}$ under året för skogsjordar. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.....         | 74 |
| Figur 69. Medelvärde av variationen $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ under året för skogsjordar. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.....      | 75 |
| Figur 70. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för skogsjordar ÖHK. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad..... | 75 |
| Figur 71. Medelvärde av variationen $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ under året för skogsjordar UHK. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad..... | 76 |

# Förkortningar

För att underlätta för läsaren redogörs nedan en lista i bokstavsordning med vanligt förekommande förkortningar som används i detta arbete. Dessa förkortningar har använts för att underlätta läsningen och minska repetitiva formuleringar.

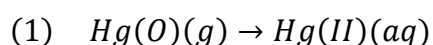
|                               |                                               |
|-------------------------------|-----------------------------------------------|
| DOC                           | Dissolved Organic Carbon (Löst organiskt kol) |
| Fe                            | Kemisk benämning för järn                     |
| Hg(II)                        | Kemisk benämning för oorganiskt kvicksilver   |
| MeHg                          | Kemisk benämning för (mono)metylkvicksilver   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Kemisk benämning för sulfat                   |
| UHK                           | Under Högsta Kustlinjen                       |
| ÖHK                           | Över Högsta Kustlinjen                        |

## 1. INTRODUCTION

Främst förbränning av fossila bränslen, men även användning av kvicksilver (Hg) i diverse mätinstrument som termometrar och industriella processer som guldbrytning och metallframställning har över tid frigjort stora mängder kvicksilver till atmosfären (Pirrone *et al.* 2010). Efter storskalig spridning i gasform, oxideras metallen till tvåvärd form, Hg(II), och ackumuleras i skogs- och våtmarksjordar (Driscoll *et al.* 2013). De senaste hundra åren har antropogena aktiviteter höjt kvicksilverhalten i skogs- och våtmarker till 3–5 gånger jämfört med förindustriella nivåer enligt modeller och mätningar i arkiv som iskärnor och torvprofiler (Johansson *et al.* 1995).

### 1.1. Processer i naturen

Kvicksilver (Hg) i atmosfären är vanligtvis i metallisk form eller gasform och har oxidationstalet 0. Gasformigt kvicksilver kan deponeras på vegetation och andra ytor, men den största delen av kvicksilvret oxideras till tvåvärt Hg, enligt ekvation 1, innan det deponeras som partiklar eller löst i nederbörd och når mark och vatten.



Viktigt att beakta är att i vissa miljöer och under särskilda omständigheter kan oorganiskt kvicksilver, Hg(II), transformeras till monometylkvicksilver (MeHg). Detta sker i cellerna av anaeroba bakterier i syrefattiga miljöer. Sulfatreducerande bakterier (Benoit *et al.* 2001), järnreducerande bakterier (Kerin *et al.* 2006) och metanogener har studerats och visats ha möjlighet att omvandla Hg(II) till MeHg (Gilmour *et al.* 2013). För att MeHg ska bildas krävs dessutom tillgång på nedbrytbart organiskt material som dessa bakterier använder som elektron-donatorer (Bravo *et al.* 2017), samt elektron-acceptorer i form av exempelvis järn (Fe(III)) (Kerin *et al.* 2006) och sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) (Benoit *et al.* 2001). Både Hg(II) och MeHg binder mycket starkt till naturligt organiskt material (NOM) vanligen till svavelgrupper kallade tioler (Song *et al.* 2018). När ämnena bundit till NOM transporteras de succesivt från mark till söt- och havsvatten. Hg(II) kan inte bara

omvandlas till MeHg utan det kan även reduceras till Hg(0) och övergå till gasform återigen till atmosfären. Likt kvicksilvermetylering kan Hg(II) reduceras vid tillgång på organiskt material i syrefria miljöer (Zheng *et al.* 2012).

## 1.2. Är kvicksilver i naturen ett problem?

Tidigare studier har visat att majoriteten av allt kvicksilver som ackumuleras i näringsvävar i akvatiska miljöer har sitt ursprung från avrinning i terrestra miljöer. Kviksilver som under industrialismen lagrats i skogsmarken antas därför utgöra den största källan till upptag i olika akvatiska organismer. Halten MeHg som bildas i estuarier har visat sig vara ringa i jämförelse med kvicksilver från terrestra miljöer (Jonsson *et al.* 2014). MeHg ackumuleras i akvatiska näringsvävar och leder succesivt till höga koncentrationer i fiskar som i många fall används som matfisk (National Research Council (US) Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury 2000). MeHg har egenskaper som gör molekylerna fettlösliga vilket leder till att MeHg kan orsaka skador på nervsystemet hos organismer (Langford & Ferner 1999). Utöver att vara ett nervgift är MeHg påvisat att bland annat skada fortplanteringsorgan, lever och njurar hos däggdjur (Dietz *et al.* 2013). Enligt toxologiska studier är kvicksilvernivåer motsvarande 150–300 mg tillräckligt för att döda en människa med vikten 70 kg (Hong *et al.* 2012). I Sverige klassas över hälften av alla sjöar som hälsovådliga vad avser innehållet av Hg i fisk, då både inhemska gränsvärden och rekommendationer från EU och FAO överskrids (Åkerblom *et al.* 2014).

## 1.3. Tidigare studier av kvicksilver i skogsmarker och våtmarker

Den process under vilken Hg(II) omvandlas till MeHg, kallad kvicksilvermetylering, har länge varit känd och studerad efter olika aspekter för att utöka förståelsen över i vilka situationer som metylering sker. Den första kända referensen på kvicksilvermetylering kommer från slutet på 1960-talet och visade kvicksilvermetylering i akvatiska miljöer (Jensen & Jernelöv 1967). Även kvicksilverreduktion har länge varit känd och studerad i akvatiska miljöer (Alberts *et al.* 1974), (Allard & Arsenie 1991), (Zheng *et al.* 2012). På senare tid har studier gjorts i boreala områden, både i Sverige, Skandinavien och i Nordamerika, dels i skogsmarker (Kronberg *et al.* 2016) och dels i olika våtmarker (Tjerngren *et al.* 2012). I norra Sverige har områden över och under högsta kustlinjen jämförts för att studera om geologiska processer och topografi påverkar metylering (Skjellberg *et al.* 2009). Det finns även studier som jämför



obrukad skog med nyligen slutavverkad skog för att urskilja vad effekterna av skogsbruk kan bidra med till metyleringen av Hg(II) (Skjellberg *et al.* 2009), (Kronberg *et al.* 2016). Även kopplingar till Fe respektive  $\text{SO}_4^{2-}$  har gjorts till kvicksilvermetylering (Skjellberg *et al.* 2009). I jämförelser mellan våtmarker har främst metyleringsprocesser studerats som en funktion av näringsrikedom för att urskilja förutsättningar som gynnar metylering (Tjerngren *et al.* 2012).

Resultatet från dessa studier är att slutavverkning främst påverkar kvicksilvermetylering i skogsmarker över högsta kustlinjen. I våtmarker gynnas metyleringen främst i myrmarker som har intermediär näringsrikedom. I våtmarker med hög näringsrikedom är även processen MeHg-demetylering av stor vikt. Denna process omvandlar MeHg till metalliskt kvicksilver (Hg(0)) eller tvåvärt kvicksilver (Hg(II)). Studier som undersökt kvicksilvermetylering efter slutavverkning av skog har visat att ca 1/6 av ökad nivå av MeHg orsakas av ökad mobilisering av tidigare bildat MeHg, och 5/6 orsakas av en ökad metylering på grund av gynnsamma förutsättningar för metylerande mikroorganismer efter slutavverkning.

Gemensamt för dessa studier är att de främst inriktats på att bestämma årsbudgetar för Hg(II) och MeHg av hela avrinningsområden i skogs- och våtmarksområden. Få studier har direkt jämfört skogsjordar med våtmarksjordar och kvicksilvermetyleringens och kvicksilverreduktionens variation under året. Dessa studier har även kopplat halter av Fe och  $\text{SO}_4^{2-}$  separat till kvicksilvermetylering men en sammanlagd koppling mellan redoxpotential, exempelvis uttryckt som en kvot av Fe och  $\text{SO}_4^{2-}$ , och kvicksilvermetylering har inte studerats tidigare. I en nyligen publicerad rapport från Skogsstyrelsen redovisas dessutom kunskapsluckor om kvicksilver i landskapet och det läggs vikt på att dessa är viktiga att besvara, inte minst för skogsbruket och dess påverkan i Sverige (Drott & Lomander 2020).

## 1.4. Frågeställningar och hypoteser

Detta kandidatarbete ämnar undersöka hur nettobildningen av kvicksilvermetylering och kvicksilverreduktion varierar längs en gradient av olika typer av skogs- och våtmarksjordar under olika tidpunkter på året. I detta arbete kommer skogliga åtgärder som slutavverkning att beaktas med avseende på hur mycket denna åtgärd påverkar ny kvicksilvermetylering och äldre mobilisering med beaktande av hela året. Även eventuella kopplingar till redoxpotential och kvicksilverreduktion och kvicksilvermetylering undersöks. Arbetet har delats upp i delmål för att tydligare kunna formulera frågeställningar och hypoteser samt för att sedan besvara ovan nämnda frågeställningar och utvärdera hypoteserna.

- a) Hur varierar metylering och reduktion av kvicksilver under året i skogsmarksjordar och våtmarksjordar i Sverige?

Hypotes: Baserat på informationen redovisad i avsnitt 1.1 är en hypotes att metylering och reduktion av kvicksilver är som störst under sommaren till följd av höga temperaturer, tillgång till lättnerbrytbart organiskt material och stillastående vatten. Motsatta förutsättningar bör gälla under vintern vilket intuitivt gör att metylering och reduktion av kvicksilver är som lägst under denna period.

- b) Hur skiljer sig metylering och reduktion av kvicksilver mellan olika typer av skogs- och våtmarksjordar i Sverige?

Hypotes: Tidigare studier presenterade i avsnitt 1.3 redovisar att kvicksilvermetylerings storlek i våtmarker varierar beroende på näringsrikedom. Studier gjorda på skogsmarksjordar presenterade i avsnitt 1.3 redovisar en tämligen stabil nivå av kvicksilvermetylering och reduktion. Hypotesen som görs till denna frågeställning är att metylering och reduktion av kvicksilver är både störst och minst i våtmarksjordar och skogsmarksjordar har en intermediär grad av både metylering och reduktion av kvicksilver vid jämförelse.

- c) Är proportionen nybildat MeHg 5/6 och är ökad mobilisering orsaken bakom 1/6 av den ökade bildningen av MeHg i skogsjordar efter slutavverkning över året?

Hypotes: Då tidigare studier presenterade i avsnitt 1.3 angett denna proportion är det rimligt att ha denna som utgångspunkt och anta att proportionen gäller.

- d) Hur varierar redoxpotential i bäckvattnen under året och mellan olika typer av skogs- och våtmarksjordar i Sverige och kan detta kopplas till metylering och reduktion av kvicksilver?

Hypotes: Baserat på tidigare studier redovisade i avsnitt 1.1 är Fe och  $\text{SO}_4^{2-}$  viktiga komponenter till kvicksilvermetylering. Eftersom denna process antas vara störst under sommaren enligt ovanstående hypotes är det rimligt att anta kvoten av  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  är störst under sommaren. Då kvoten av  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  indirekt mäter redoxpotentialen i omvänd skala bör redoxpotentialen därför vara minst under sommaren. Motsatta förutsättningar bör gälla under vintern vilket intuitivt gör att

redoxpotentialen antas vara som störst under denna period. Redoxpotentialen antas vara lika viktig oavsett marktyp och område till följd av att denna process är nödvändig för kvicksilvermetylering. Då metylering och reduktion av kvicksilver sker i snarlika miljöer under samma förutsättningar antas även kvicksilverreduktion kunna kopplas till markens redoxpotential.

## 2. MATERIAL OCH METOD

Detta avsnitt är uppdelat i fem separata delar. Den första delen redovisar områdesbeskrivningar där data samlats in och den andra redovisar hur data har samlats in. Den tredje delen definierar måtenheter för att studera kvicksilver och andra variabler som är kopplade till kvicksilvrets övergångsprocesser. Del fyra redovisar ett tillvägagångssätt för att urskilja ökad kvicksilvermetylering av nyskapade förhållanden och mobiliserat MeHg i slutavverkad skog. Den sista delen i detta avsnitt redovisar hur insamlade data har använts i detta arbete.

### 2.1. Områdesbeskrivningar

Data för detta arbete var insamlade i två studier. Den ena studien handlade i första hand om våtmarksjordar (Tjerngren *et al.* 2012) och den andra handlade i första hand om skogsjordar (Kronberg *et al.* 2016). Koordinater till skogsmarksjordar och våtmarksjordar går att se i både studiers respektive SI (Support Information). I båda studierna provtogs bäckvatten från väldefinierade avrinningsområden. I våtmarksstudien följdes inströmningen och avrinningen för åtta olika våtmarker under fyra år, 2007–2010. Våtmarkerna delades in i tre kategorier efter pH, C:N-kvot, klimat och vegetationstyp. Våtmarkerna i det nordligaste området, Västerbotten, var tre till antalet (Sjöarödd, Stor-Kälsmyran samt Kroksjön) och kan kategoriseras som näringsfattiga kärr eller blandmyrar med mäktig torvbildning. Detta är sura miljöer karakteriserade av ett lågt pH 4.3-4.8 och en hög C:N-kvot (28-37). De tre sydliga våtmarkerna (Grundsdal, Gästern samt Edshult) lokaliserade i Sörmland och Småland var mer näringsrika med ett pH-värde runt 5.6-5.8 och en C:N-kvot i intervallet 14-21. Slutligen provtogs en mosse-kärr gradient (Långedalen) på Hunneberg i Västergötland, som hade ett pH-värde motsvarande 4,6-5,1 och en C:N-kvot på 21-34. På detta sätt klassificerades de nordliga våtmarkerna som sura och näringsfattiga, mosse-kärrgradienten på Hunneberg som av mer intermediär surhet och näringsrikedom och slutligen de tre sydliga/östliga våtmarkerna som de mest näringsrika. Alla våtmarker var påverkade av tidigare genomförd dränering och de blev i varierande grad under studieperioden utsatta för höjning av vattennivån genom dämning. Dämningen gjordes till följd av det svenska miljömålet att restaurera våtmarker

som fastställts av den svenska riksdagen (miljömål nr 11 ”Myllrande våtmarker”). Samtliga våtmarker befinner sig under högsta kustlinjen.

De provpunkter som tagits i skogsjordar är lokaliserade i Västerbotten och Ångermanland och provtogs under perioden 2011–2012. Tjugo avrinningsområden valdes ut, med storleksvariationer mellan 2 och 67 ha. Tio avrinningsområden låg över högsta kustlinjen (ÖHK) och 10 under högsta kustlinjen (UHK). ÖHK är terrängen ofta kuperad och väl-dränerad medan UHK är terrängen flackare och med större förekomst av våtmarker. Altituden för områdena ÖHK varierade mellan 251 och 446 meter över havet och områdena UHK var lokaliserade mellan 6 och 113 meter över havet. Jordarna bestod generellt av sandiga sediment eller moräner. Alla områden var år 2008 beskogade av minst 80 årig barrskog alternativt barrblandskog och bestod minst av 70 % gran (*Picea abies*). Glasbjörk (*Betula pubescens*) var det näst vanligaste träslaget UHK, medan de områden som var torrare och lokaliserade på högre altitud även innehöll tall (*Pinus sylvestris*). Av de 10 avrinningsområden som låg över respektive under HK, valdes 5 ut som referenser, det vill säga områden som behölls intakta. Övriga områden slutavverkades under åren 2009–2010, vilket motsvarar 2 år innan studien genomfördes. Områdena ÖHK slutavverkades mellan 36–93% av avrinningsområdena och områdena UHK slutavverkades mellan 34–79% av avrinningsområdena. De kalavverkade områdena markbereddes inom 1 år med högläggning eller harvning för att förbereda plantering av gran. I inströmningsområden dominerade järnpodsoler, medan i bäcknära zoner och lägre liggande terräng återfanns humuspodsoler, histosoler och gleysols. Andelen torvmarker i de olika kategorierna av skogsmark var 0, 4, 9 och 18 % för respektive slutavverkade områden ÖHK, referens ÖHK, slutavverkade områden UHK samt för referens UHK. Den årliga medeltemperaturen i områdena var +2 °C ÖHK och +3 °C UHK, efter data från SMHI mätt under perioden 1961–1990. Den årliga nederbörden var 550 mm ÖHK och 650 mm UHK efter data mätt av SMHI under perioden 1961–1990. Ungefär hälften av all nederbörd kommer som snö ÖHK och 40 % som snö UHK.

## 2.2. Datainsamling och analys

I våtmarksstudien (Tjerngren *et al.* 2012) provtogs både inkommande bäckvatten från uppströms våtmarken belägen skogsmark och bäckvatten som lämnade våtmarken. Det bäckvatten som lämnade våtmarken motsvarar därmed ett avrinningsområde bestående både av uppströms liggande skogsmark och våtmark. Sammanlagt togs bäckvattenprover vid 29–34 tillfällen under perioden 2007–2010 för alla 8 olika våtmarker. Variationen i antalet provtillfällen per område beror på att bäckvattnet sinat i vissa bäckar under torra perioder och var då inte

möjliga att mäta. Insamlingsintensiteten ökade vid snösmältningen i mars och april samt på senhösten. Proverna togs därmed med hyfsad regelbundenhet men prioriterade tidpunkter med hög avrinning. I skogsmarksstudien (Kronberg *et al.* 2016) togs prover under 8 tillfällen mellan maj 2011 och maj 2012 för alla 20 provytor från bäckvatten som lämnade avrinningsområdet. Hälften av dessa områden var skogbeksäddade och hälften var sedan 2 år tillbaka slutavverkade. I bäckvattenproverna mättes halterna av MeHg (ppt), Hg (ppt), DOC (dissolved organic carbon, mg/L),  $UVA_{254}$  (UV-absorbering vid 254 nm), pH, järn (mg/L), sulfat (mg/L) eller sulfid (mg/L), klor (mg/L), natrium (mg/L), kalcium (mg/L), magnesium (mg/L) och aluminium (mg/L).

Cold Vapor Atomic Absorption Fluorescence Spectroscopy (CVAAFS) användes för att bestämma den sammanlagda koncentrationen av kvicksilver ( $Hg_{TOT}$ ) och Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICPMS) användes för att bestämma koncentrationen av MeHg. Vid bestämning av  $Hg_{TOT}$  tillsätts BrCl för att oxidera allt organiskt material i vattenprovet, följt av en tillsats av  $SnCl_2$  för att reducera allt  $Hg(II)$  till  $Hg(0)$ .  $Hg(0)$  överförs i gasform från vattenprovet till en guldfälla. Slutligen upphettas guldfällan till mer än 500 °C och kvicksilvret kvantifieras med hjälp av en fluorescence-detektor. ICPMS fungerar genom att jonisera eller excitera grundämnen genom att utsätta dem för plasma med hög temperatur. Denna metod möjliggör mätningar av grundämnen med hög noggrannhet i små koncentrationer, vilket gör den användbar till att mäta spårämnen. För att bestämma koncentrationen av MeHg tillsattes ämnet  $NaB(C_2H_5)_5$  i en acetatbuffer där reaktionens derivat ( $CH_3HgC_2H_5$ ) kan identifieras och kvantifieras via sin massa genom en ICPMS. För att kompensera eventuellt bortfall av MeHg i samband med provhanteringen tillsattes en intern isotopmärkt standard av  $Me^{200}HgCl$  till bäckvattenproverna när proverna kommit in på lab. Differensen av  $Hg_{TOT}$  och MeHg antas vara  $Hg(II)$ . Koncentrationer av DOC mättes med en Shimadzu TOC-5000 som gör mätningar genom att fullständigt förbränna DOC vid 680 °C i syrerika förhållanden. Kalium, järn och mangan mättes med Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICPOES) som identifierar ämnesspecifika våglängder i ett prov efter tillförsel av upphettad plasma. För att undvika oxidation av järn under transport till labb fylldes provrören helt fulla i fält. Sulfid mättes genom metylenblåmetoden, efter konservering av proverna i fält genom tillsats av ZnAc. Bäckvattenprovernas UV-absorption bestämdes vid 254 nm i 1 cm kvartskyvetter med instrumentet UV/VIS 920 spektrofotometer. Specific UVA ( $SUVA_{254}$ ) mättes genom att beräkna kvoten mellan UV-absorption vid 254 nm och koncentrationen av DOC efter korrigering av absorption från löst järn.

## 2.3. Val av mätenheter

Att endast studera absoluta koncentrationer av MeHg och Hg(II) kan ge missvisande resultat då dessa koncentrationer i hög grad varierar med storleken på vattenavrinningen. Som tidigare nämnts varierade storleken på de valda avrinningsområdena i skogsmark mellan 2 och 67 ha (Kronberg *et al.* 2016) och för att jämföra dessa måste hänsyn tas till områdenas storlek. Utöver detta kan absoluta koncentrationer spädas ut under perioder med höga vattenflöden. De insamlade data måste av dessa anledningar vara möjliga att justeras till samma skala och därmed möjliggöra rättvisa jämförelser dels mellan områden och dels över tid på året. Ett sätt att göra detta är genom att väga in koncentrationen DOC, som antas vara relativt linjärt korrelerade med olika variationer av kvicksilver inom avrinningsområden (Stoken *et al.* 2016), (Brigham *et al.* 2009), (Dittman *et al.* 2010).

I detta arbete användes av denna anledning kvoterna MeHg/DOC och MeHg/Hg(II) som indirekta mått på kvicksilvermetylering. MeHg/DOC avser att spegla hur mycket MeHg som finns dels under året inom olika områden och dels mellan olika områden. Kvoten kan anses spegla nettokvicksilvermetyleringen, alltså summan av bildning och nedbrytning av MeHg. Även kvoten Hg(II)/DOC beräknas för att indirekt indikera kvicksilverreduktion. En låg kvot av Hg(II)/DOC indikerar hög hastighet med vilken Hg(II) reduceras. Slutligen beräknas även kvoten MeHg/Hg(II) som ett mått på proportionen nettometylering av Hg(II). Då Hg-deposition skiljer sig mycket mellan olika regioner skiljer sig även halten av Hg(II) i marken. Generellt finns en högre deposition i södra Sverige och avtar längs en gradient norrut (Åkerblom *et al.* 2014). Eftersom Hg(II) är ett nödvändigt substrat för kvicksilvermetylering kan kvoten av MeHg/Hg(II) antas vara ett bättre jämförelsemått på kvicksilvermetylering då områden med olika Hg-deposition jämförs. Eftersom både Hg(II) och MeHg transporteras bundna till de funktionella grupperna tioler (R-S) som finns ingående i DOC (Song *et al.* 2018) speglar MeHg/DOC och Hg(II)/DOC skillnader mellan olika miljöer i områden med liknande Hg-deposition.

För att göra kopplingar till anaeroba bakteriers aktivitet samt redoxförhållanden jämförs ovan nämnda kvoter med koncentrationer av järn och sulfat. Kvoten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  avspelar redoxpotentialen i marken, där höga kvoter tyder på låg redoxpotential och låga kvoter tyder på hög redoxpotential. Om koncentrationen av järn är hög tyder detta på att det finns mycket Fe(II) då den formen är lösligare än Fe(III) som är immobil. Järn finns i reducerad form och järnreducerande bakteriers aktivitet kan antas vara en anledning till detta. Om koncentrationen av sulfat är låg betyder det att svavel är reducerat till sulfid. Detta kan återigen antas bero på närvaro av reducerande bakterier som i detta fall reducerar sulfat till

sulfid. Låg redoxpotential antas därför tyda på att järn och sulfat har reducerats och kan därför vara kopplad till kvicksilvermetylering och eventuellt kvicksilverreduktion. Detta sätt att mäta redoxpotential har inte testats tidigare utan kvoten baseras på allmänna kemiska antaganden.

## 2.4. Årlig proportion mellan nybildat MeHg och ökad mobilisering av MeHg efter slutavverkning

Slutavverkning ökar både nybildningen av MeHg och mobilisering som transporterar bort redan bildat MeHg lagrat i marken. Då båda faktorer leder till att större mängd MeHg borttransporteras från slutavverkade områden är det relevant att urskilja hur stor andel nämnda faktorer bidrar till borttransport av MeHg. Ett sätt att ge en skattning på detta finns beskriven i tidigare studier av bildningen av MeHg i skogsjordar efter skogliga åtgärder (Skjellberg *et al.* 2009). I studien undersöktes 47 bäckar som dränerade skogsjordar där slutavverkning gjorts med bäckar som dränerade 10 skogsjordar använda som referenser där motsvarande typ av skog inte slutavverkats. Denna studie baserades på data insamlat under en regnrik septembermånad. Studien visade att ungefär 1/6 av allt MeHg orsakas av ökad mobilisering av tidigare bildat MeHg, och 5/6 orsakas av en nybildat MeHg.

Genom att först jämföra kvoten  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  mellan slutavverkade områden och referensområden kan differensen antas bero på ökad avrinning.  $\text{Hg(II)}$  kan till skillnad från MeHg inte nybildas och en ökad kvot med DOC efter slutavverkning kan därmed endast förklaras genom ökad mobilisering från jorden. Detta kan ske om nya lösliga former av  $\text{Hg(II)}$  bildas, som exempelvis lösliga sulfid-komplex. I nästa steg görs antagandet att den relativa ökningen för slutavverkade områden, jämfört med referensområdena, är lika stor för  $\text{Hg(II)}$  som MeHg, då båda förväntas binda lika hårt till DOC och även mobiliseras på liknande vis med exempelvis lösta sulfid-komplex. Detta gör att referensområdenas kvot av MeHg/DOC kan justeras till att inkludera även den ökade mobiliseringen som sågs för  $\text{Hg(II)}$  efter slutavverkning. Detta innebär att  $\text{MeHg}_{\text{REF}}/\text{DOC}_{\text{REF}}$  multipliceras med kvoten  $(\text{Hg(II)}_{\text{CC}}/\text{DOC}_{\text{CC}})/(\text{Hg(II)}_{\text{REF}}/\text{DOC}_{\text{REF}})$ . Den återstående skillnaden i MeHg/DOC mellan slutavverkade områden ( $\text{MeHg}_{\text{CC}}/\text{DOC}_{\text{CC}}$ ) och referensområden korrigerade för mobilisering ( $\text{MeHg}_{\text{REF-corr}}/\text{DOC}_{\text{REF-corr}}$ ) förklaras med nybildning av MeHg efter slutavverkning. På detta sätt kan både mobiliserad mängd MeHg och nybildat MeHg, orsakat av slutavverkningen, kvantifieras (Skjellberg *et al.* 2009). En stegvis förklaring för hur skattningen görs redovisas i formlerna (2) - (4).



$$\begin{aligned}
 (2) \quad & \frac{\frac{Hg(II)_{CC}}{DOC_{CC}}}{\frac{Hg(II)_{REF}}{DOC_{REF}}} * \frac{MeHg_{REF}}{DOC_{REF}} = \left( \frac{MeHg_{REF}}{DOC_{REF}} \right)_{mob.just.} \\
 (3) \quad & \frac{MeHg_{CC}}{DOC_{CC}} - \left( \frac{MeHg_{REF}}{DOC_{REF}} \right)_{mob.just.} = \left( \frac{MeHg_{CC}}{DOC_{CC}} \right)_{nymetylering} \\
 (4) \quad & \frac{MeHg_{CC}}{DOC_{CC}} - \left( \frac{MeHg_{CC}}{DOC_{CC}} \right)_{nymetylering} = \left( \frac{MeHg_{CC}}{DOC_{CC}} \right)_{mobilisering}
 \end{aligned}$$

## 2.5. Tillvägagångssätt för resultat i arbetet

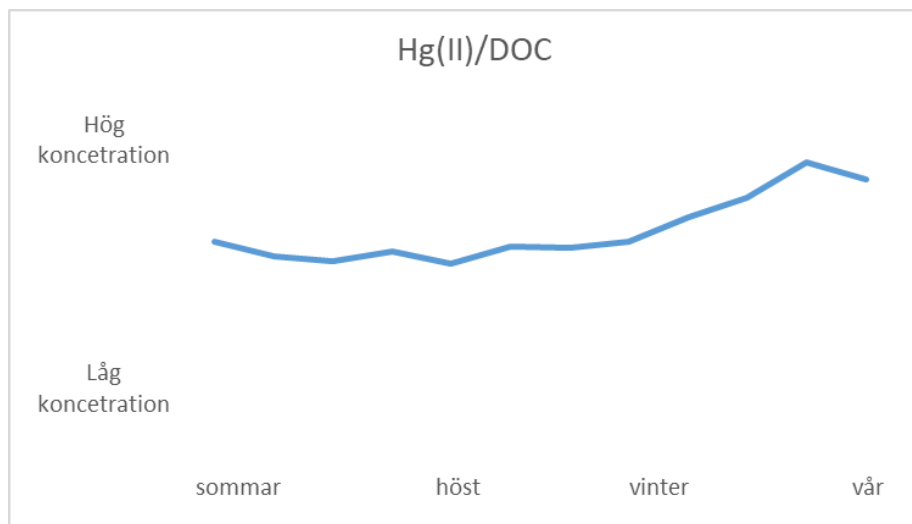
För att urskilja säsongsmässiga tidstrender för metylerings- och reduktionsaktivitet inom de olika försöksområdena under olika år kan tre separata tidsupplösta diagram som visar kvoterna MeHg/Hg(II), MeHg/DOC och Hg(II)/DOC respektive för alla områden konstrueras. Om kvicksilvermetylering följer en tidstrend, oavsett område, antas den kunna urskiljas särskilt med avseende på kvoterna och beräkningarna ovan (2) – (4). På liknande sätt kan redoxpotentialen, indirekt mätt som kvoten  $Fe/SO_4^{2-}$ , jämföras för att söka förklaring till hur aktiviteten av metylering och reduktion av Hg(II) varierar under året och hur redoxmarkörerna Fe och  $SO_4^{2-}$  samvarierar med MeHg och Hg(II) samt dess kvoter. Vid varje månad beräknas medelvärden på de fyra ovan nämnda kvoterna för alla områden. Då kvoterna i olika områden är av olika storleksordningar behöver kvoterna normaliseras till samma skala för att kunna synliggöra trender oavsett område. För att synliggöra tidstrenden under året går det att omvandla varje områdes månadskvoter till en relativ andel utifrån ursprungsmånaden. På detta sätt normaliserades alla månader för varje område i relation till ursprungsmånaden. Därefter beräknades rullande medelvärden ( $n=3$ ) mellan de normaliserade kvoterna för varje tre följande månader. Resultaten redovisades i figurer. För att jämföra storleksordningen av kvoterna mellan olika områden beräknades ett medelvärde för varje område för alla månaders kvoter. Dessa årsmedelvärden anger en årlig storleksjämförelse som komplement till den månadsbaserade. För den årliga proportionen mellan nybildat MeHg och äldre mobilisering MeHg redovisas de årliga beräknade värdena för olika skogsmarker i ett diagram. Till följd av att insamlade data var få till antalet för varje område och tidsperiod gjordes inga statistiska tester utan detta arbete blev främst en explorativ studie ämnad att studera potentiella trender och samband.

### 3. RESULTAT

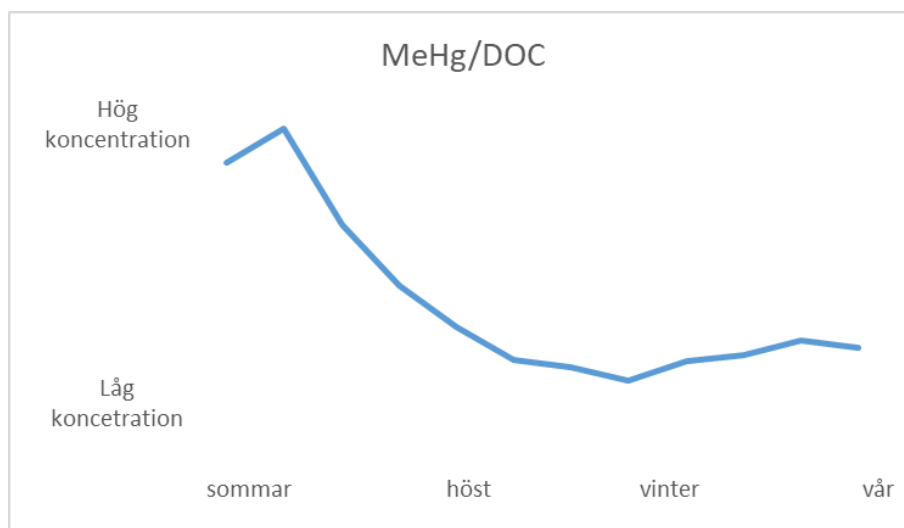
Resultaten erhållna i denna uppsats är uppdelade efter de frågeställningarna som presenterats i avsnittet 1.4.

#### 3.1. Hur varierar metylering och reduktion av kvicksilver under året i skogsmarksjordar och våtmarksjordar i Sverige?

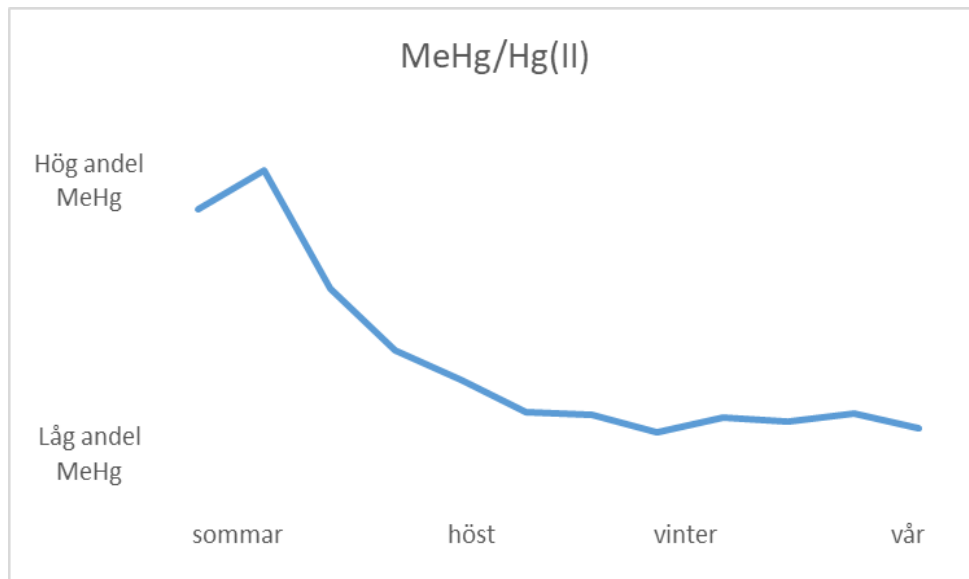
Figurerna 1–3 redovisar de generiska trenderna för de respektive kvoterna Hg(II)/DOC, MeHg/DOC och MeHg/Hg(II). Bilagorna 1–8 redovisar varje områdes variationer av Hg(II)/DOC, MeHg/DOC samt MeHg/Hg(II). Kvoten Hg(II)/DOC varierar under året och sjunker vanligtvis under månaderna mellan juni och oktober. Efter oktober återgår kvoten succesivt till nivåer före juni. Storleksordningen på kvoten varierar för olika områden i storleksordningen 0,05–0,30 µg/g. Kvoten MeHg/DOC varierar under året och är vanligtvis som störst under juni och juli månader. Under månaderna efter juli återgår kvoten successivt till nivåer före juni. Mellan maj och juni sker en intensiv ökning av kvoten. Storleksordningen på kvoten varierar för olika områden i storleksordningen 0,01–0,10 µg/g. Andelen MeHg/Hg(II) varierar under året och är vanligtvis i relativa tal mellan 10–20%. Kvoten är som störst under juni och juli månader till följd av att andelen MeHg är mycket hög och att andelen Hg(II) är låg. Under månaderna efter juli återgår kvoten succesivt till ca 10 %.



Figur 1. Generisk trend, baserat på rullande medelvärden, av variationen Hg(II)/DOC under året.



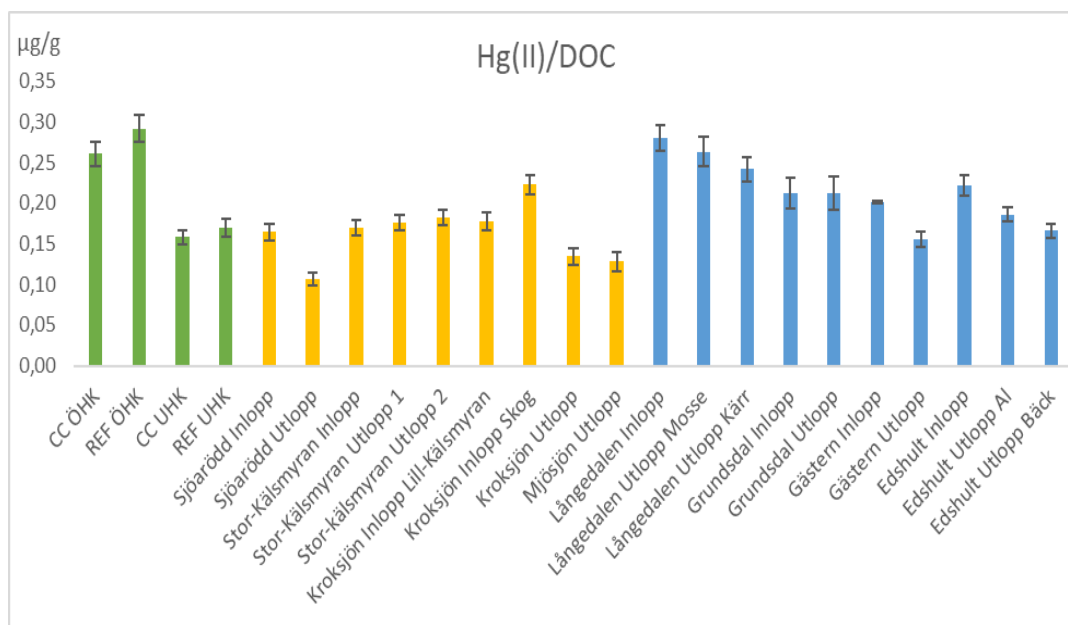
Figur 2. Generisk trend, baserad på rullande medelvärden av variationen MeHg/DOC under året.



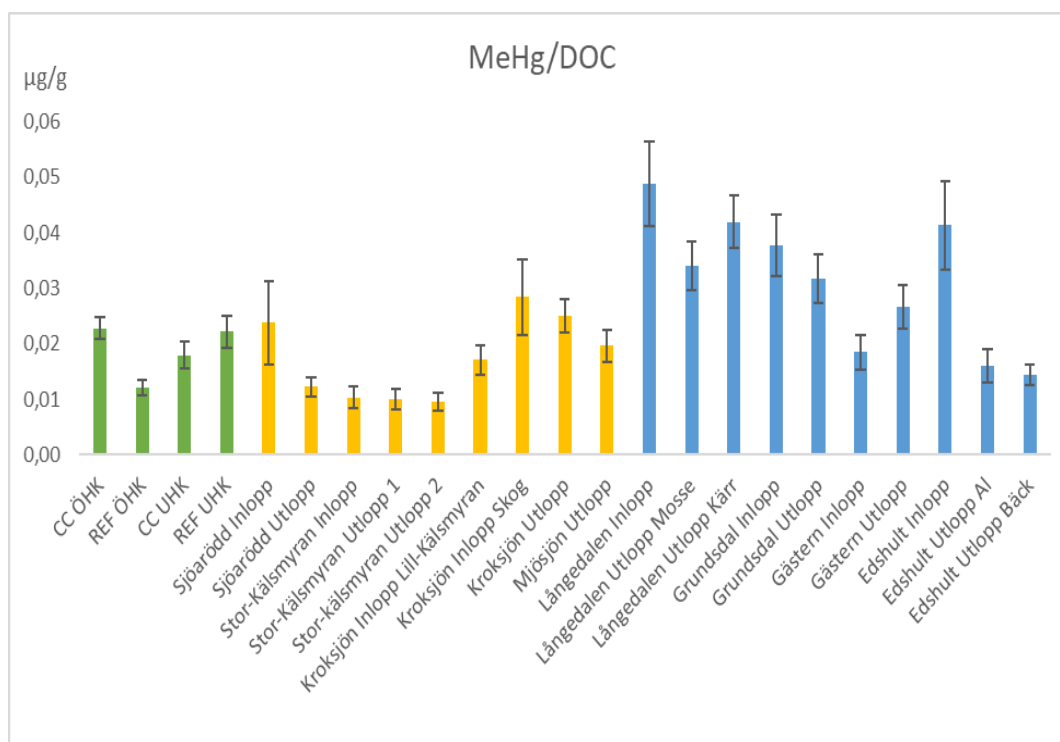
Figur 3. Generisk trend, baserad på rullande medelvärden, av variationen MeHg/Hg(II) under året.

### 3.2. Hur skiljer sig metylering och reduktion av kvicksilver mellan olika typer av skogs- och våtmarksjordar i Sverige?

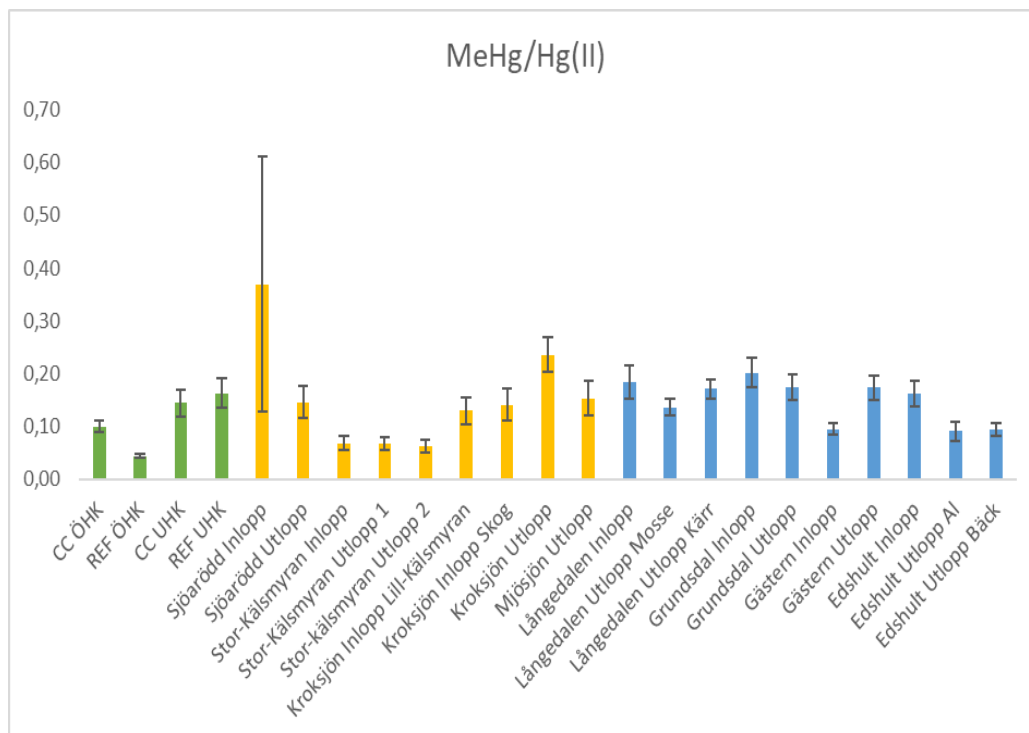
Vid jämförelser mellan olika skogs- och våtmarksjordar har medelvärden för hela året beräknats för samtliga områden. Figur 4 visar ett medelvärde för varje område under hela året för kvoten av Hg(II)/DOC. Figur 5 visar ett medelvärde för varje område under hela året för kvoten av MeHg/DOC. Figur 6 visar ett medelvärde för varje område under hela året på kvoten av MeHg/Hg(II).



Figur 4. Hg(II)/DOC för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeklädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar för varje område.



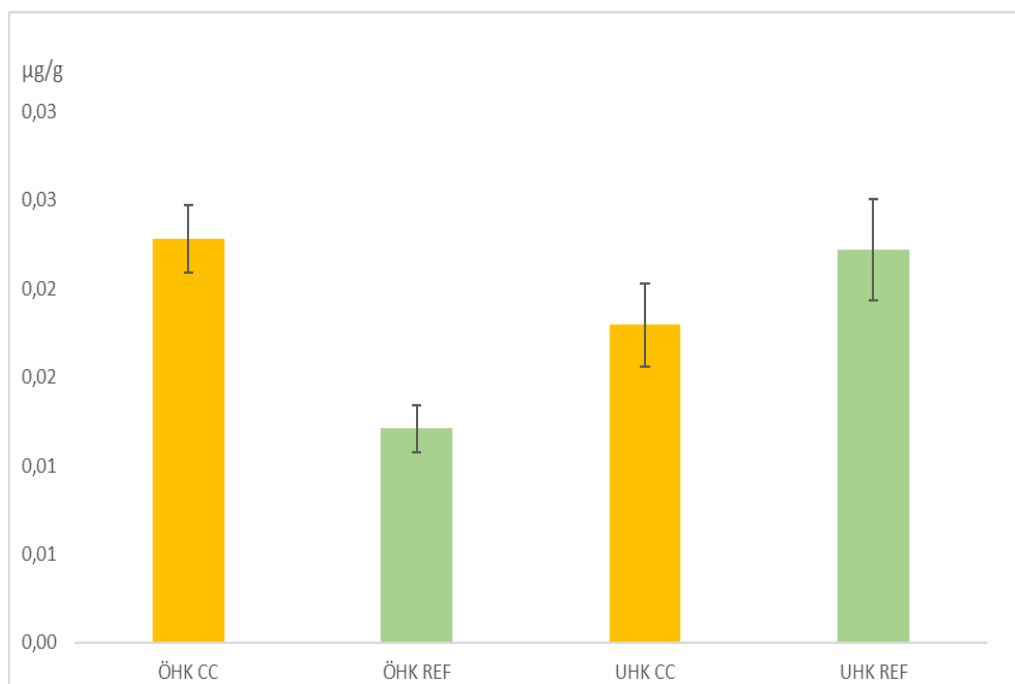
Figur 5. MeHg/DOC för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeklädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar för varje område.



Figur 6. MeHg/Hg(II) för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeksädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar för varje område.

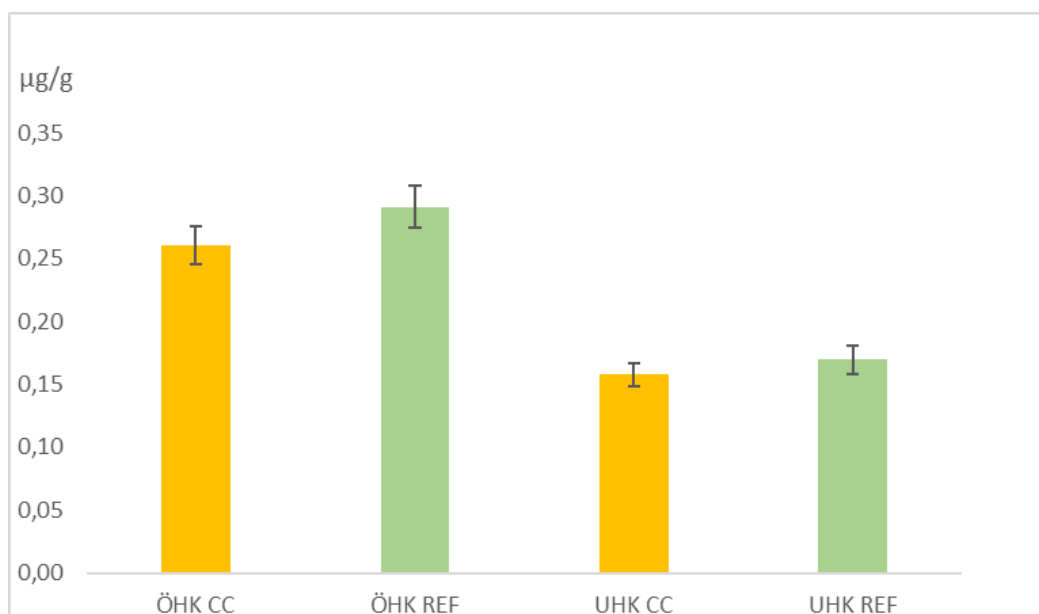
### 3.3. Är proportionen nybildat MeHg 5/6 och är ökad mobilisering orsaken bakom 1/6 av den ökade bildningen av MeHg i skogsjordar efter slutavverkning över året?

Figur 7 redovisar medelvärden från hela året av MeHg/DOC för områden som slutavverkats över högsta kustlinjen (ÖHK CC), för områden med ej avverkad skog över högsta kustlinjen (ÖHK REF), för områden som slutavverkats under högsta kustlinjen (UHK CC) samt för områden med ej avverkad skog under högsta kustlinjen (UHK REF).



Figur 7. Medelvärden av skogsjordarnas MeHg/DOC för hela året.

Figur 8 redovisar medelvärden från hela året av Hg(II)/DOC för områden som slutavverkats över högsta kustlinjen (ÖHK CC), för områden med ej avverkad skog över högsta kustlinjen (ÖHK REF), för områden som slutavverkats under över högsta kustlinjen (UHK CC) samt för områden med ej avverkad skog under högsta kustlinjen (UHK REF).



Figur 8. Medelvärden för skogsjordarnas Hg(II)/DOC för hela året.

Tabell 1 redovisar medelvärden av Hg(II)/DOC under hela året och medelvärden av MeHg/DOC under året för områden som slutavverkats över högsta kustlinjen (ÖHK CC), för områden med ej avverkad skog över högsta kustlinjen (ÖHK REF), för områden som slutavverkats under högsta kustlinjen (UHK CC) samt för områden med ej avverkad skog under högsta kustlinjen (UHK REF). I tabell 1 redovisas även kvoten av Hg(II)/DOC mellan slutavverkade områden och områden med ej avverkad skog över respektive under högsta kustlinjen.

*Tabell 1. Medelvärde Hg(II)/DOC under hela året, kvot mellan CC/REF av Hg(II)/DOC samt medelvärde av MeHg/DOC under hela året för skogsjordarna grupperade efter ÖHK CC, ÖHK REF, UHK CC och UHK REF*

|         | Medelvärde<br>Hg(II)/DOC (µg/g) | Hg(II)/DOC (CC) /<br>Hg(II)/DOC (REF) | Medelvärde av<br>MeHg/DOC (µg/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| ÖHK CC  | 0,26                            | 0,89                                  | 0,023                            |
| ÖHK REF | 0,29                            |                                       | 0,012                            |
| UHK CC  | 0,16                            | 0,93                                  | 0,018                            |
| UHK REF | 0,17                            |                                       | 0,022                            |

Tabell 2 redovisar mobiliseringsjusterat MeHg/DOC för områden med ej avverkad skog över respektive under högsta kustlinjen. I tabell 2 redovisas även MeHg/DOC som har sitt ursprung i ny metylering efter slutavverkning samt från mobilisering av redan bildat MeHg över respektive under högsta kustlinjen.

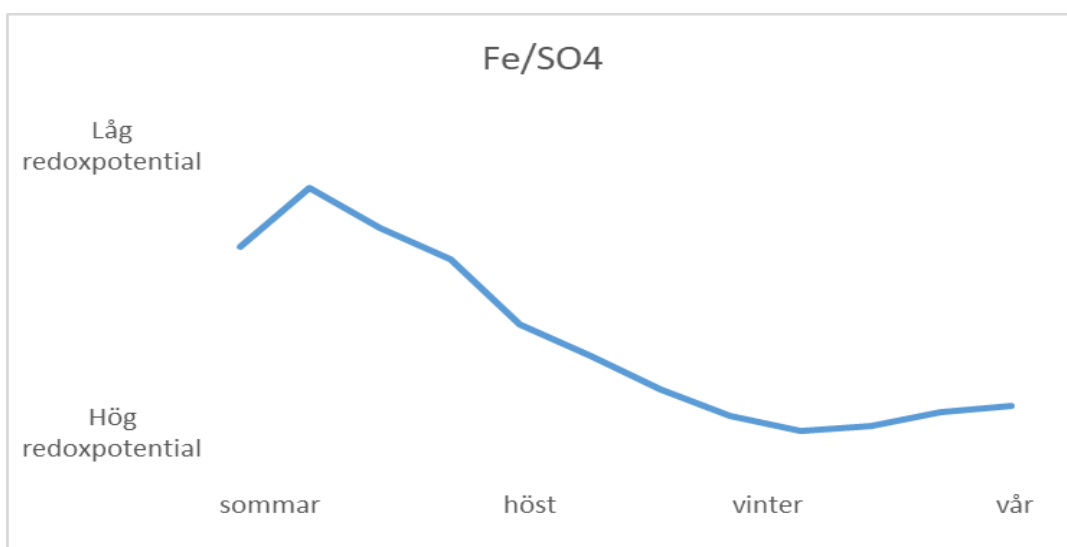
*Tabell 2. Mobiliseringsjusterat MeHg/DOC (REF), andel nymetylerat MeHg/DOC (CC) samt andel MeHg/DOC (CC) som kommer från ökad MeHg mobilisering för skogsjordarna grupperade efter ÖHK CC, ÖHK REF, UHK CC och UHK REF*

|         | MeHg/DOC (µg/g)<br>mob.just. (REF)) | MeHg/DOC (µg/g)<br>nymetylering (CC) | MeHg/DOC (µg/g)<br>mobilisering (CC) |
|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ÖHK CC  |                                     | 0,012                                | 0,011                                |
| ÖHK REF | 0,011                               |                                      |                                      |
| UHK CC  |                                     | -0,002                               | 0,020                                |
| UHK REF | 0,020                               |                                      |                                      |

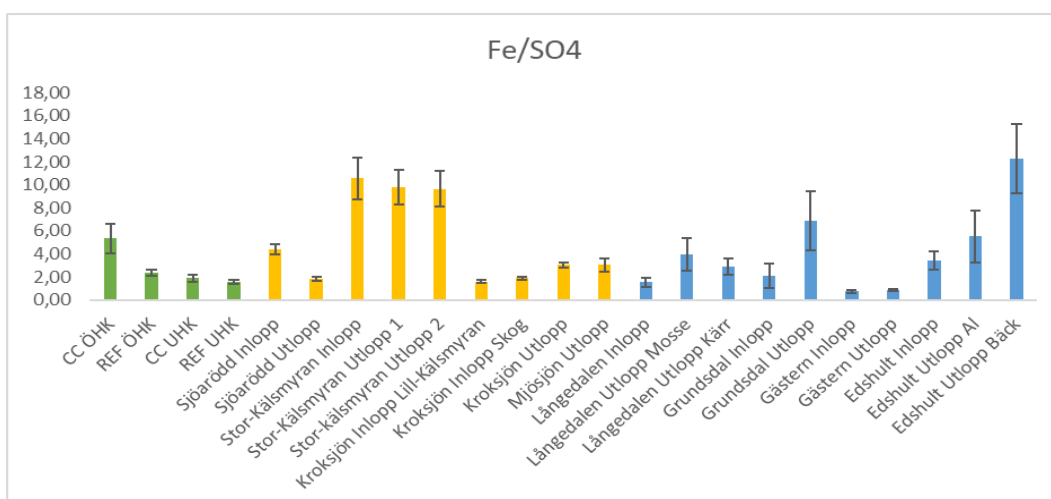


### 3.4. Hur varierar redoxpotential i bäckvattnen under året och mellan olika typer av skogs- och våtmarksjordar i Sverige och kan detta kopplas till metylering och reduktion av kvicksilver?

Precis som i resultaten presenterade i 3.1 finns det liknande trender för  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  som för  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ ,  $\text{MeHg}/\text{DOC}$  samt  $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$ . Figur 9 synliggör redoxpotentialens trend under året. Bilagorna 1–8 redovisar varje områdes variation av  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ . Figur 10 visar ett medelvärde för varje område under hela året för kvoten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ .



Figur 9. Generisk trend, basera på rullande medelvärden, av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året.



Figur 10.  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  för samtliga områden. Gröna staplar indikerar skogbeklädda områden, gula staplar indikerar våtmarker i norra Sverige och blåa staplar indikerar våtmarker i södra Sverige. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar för varje område.

## 4. DISKUSSION

Precis som i ovanstående avsnitt indelas diskussionen i detta arbete efter de frågeställningarna som presenterats i avsnittet introduktion. Slutligen presenteras förslag på vidare studier och slutsatser som syftar att sammanväga detta arbetes introduktion, metod, resultat och diskussion.

### 4.1. Variationer under året

Kvicksilvermetylering visar en cyklisk trend under året. Oavsett jordtyp och område bildas mest MeHg under sommarmånaderna. Metyleringen ökar snabbt i början av sommaren men avtar i långsammare takt under resterande del av året. Orsaker till att kvicksilvermetylering följer detta mönster beror sannolikt på ökad aktivitet av anaeroba mikrober under tidiga sommaren. Aktiviteten i sin tur drivs av stigande temperaturer i stillastående markvatten under försommarmånaderna med lite nederbörd och liten avrinning efter att kraftiga vårflöden avmattats. Även god tillgång på lättnerbrutet organiskt material då växternas fotosyntes och förnabildning kommit igång kan sannolikt vara orsaker till kvicksilvermetyleringens ökade aktivitet. Under sommarmånaderna är även kvoten av Hg(II)/DOC som lägst vilket kan förklaras med att det Hg(II) reduceras både till gasform och används som substrat till kvicksilvermetyleringen. Förhållandet mellan MeHg och Hg(II) är som störst under tidig sommar till följd av den höga aktiviteten av kvicksilvermetylering. Viktigt att beakta är att kvoten för Hg(II)/DOC fortsätter vara låg även under början på hösten medan kvoten för MeHg/DOC minskar. En möjlig anledning till detta är att kvicksilvermetylering inte är den enda anledningen till att Hg(II) minskar i bäckvattnet. Reduktion av Hg(II) till Hg(0) kan därför vara ett sannolikt alternativ till att förklara variationen av Hg(II) under året. Kvantitativt blir därför kvicksilverreduktion den stora orsaken till att Hg(II)/DOC minskar under året, dels för att kvoten Hg(II)/DOC fortsätter minska även efter kvoten MeHg/DOC slutat öka och dels för att koncentrationen av bildat MeHg är liten (0,01-0,10 µg/g) i jämförelse till koncentrationen av minskat Hg(II) (0,05-0,30 µg/g). På detta sätt är även kvicksilverreduktion cyklisk under året med hög reduktion under sommaren och

hösten och låg under vintern och våren, då vattenflödena ökar och marken syresätts igen. Ytterligare en möjlig förklaring till att  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  är liten på sommaren, men sedan ökar, kan tänkas bero på att det råder någon form av fördröjning i bäckvattnen med avseende på tillförsel av  $\text{Hg(II)}$ . Eftersom kvicksilver har egenskapen att binda mycket starkt till svavelföreningar kan tillförsel av  $\text{Hg(II)}$  i bäckvatten vara långsam relativt att omvandla  $\text{Hg(II)}$  till  $\text{MeHg}$  eller  $\text{Hg(0)}$ . Eftersom kvoten  $\text{Hg}/\text{DOC}$  använts i dessa beräkningar skulle det då innebära att andra komponenter än  $\text{DOC}$  binder och fördröjer uttransporten av  $\text{Hg(II)}$ . Hypotesen från frågeställning a) i avsnitt 1.4 verkar med dessa analyser och diskuterade resultat stämma.

## 4.2. Variationer mellan områden

Vid jämförelse mellan skogsjordar och våtmarkernas inlopp i norra Sverige och våtmarkernas inlopp i södra Sverige finns det generellt en trend att kvicksilvermetylering ökar söderut. Detta går att urskilja om ett antagande görs att inloppen till våtmarkerna i södra Sverige i första hand är representerad av skogsmark. En ökad metylering söderut kan bero på högre ökad årsmedeltemperatur och på en högre  $\text{Hg}$ -deposition i södra Sverige vilket styrker tidigare studier om  $\text{Hg}$ -deposition (Åkerblom *et al.* 2014).

Kvicksilvermetyleringen, mätt som  $\text{MeHg}/\text{DOC}$ , i utloppen på våtmarker varierar i stor grad men tycks följa mönstret att vid intermediär näringsrikedom (Långedalen Utlopp Mosse, Långedalen Utlopp Kärr) är kvicksilvermetyleringen som högst. De näringsfattiga våtmarkerna (Sjöarödd, Stor-Kälsmyran, Kroksjön) och näringsrika våtmarkerna (Grundsdal, Gästern, Edshult) har inte lika stor kvicksilvermetylering. Dessa resultat överensstämmer med tidigare studier som använt samma data (Tjerngren *et al.* 2012). Ett likartat mönster går att urskilja för  $\text{Hg(II)}$ , där skogsjordar under högsta kustlinjen har ungefär lika stor kvot av  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  som i de näringsfattiga nordliga våtmarkerna. Vid jämförelser mellan skogsmarker och våtmarker med samma  $\text{Hg}$ -deposition och topografiska förutsättningar, i detta fall att alla områden är lokaliserade UHK i norra Sverige, är både kvoten av  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  och  $\text{MeHg}/\text{DOC}$  likartad mellan områden. Om skillnaden i  $\text{Hg}$ -deposition tas i beaktande är kvoten  $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$  ett bättre mått än  $\text{MeHg}/\text{DOC}$ . Denna kvot visar en relativt stabil nivå på ungefär 10–20 %. På grund av att både  $\text{MeHg}$  och  $\text{Hg(II)}$  tenderar att öka söderut, enligt figurerna 4 och 5, kompenserar dessa koncentrationer varandra och ingen tydlig trend går att urskilja för  $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$  med latitud. Sjöarödds inlopp påvisar en stor avvikelse till denna slutsats och beror på att en mätning gav ett exceptionellt högt värde på  $\text{MeHg}/\text{DOC}$  men detta läggs inte stor vikt vid utan antas vara en avvikelse. Proportionen av  $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$  tycks därmed vara tämligen konstant över hela

landet och kvicksilvermetyleringshastigheter verkar vara relativt lika oavsett område.

Noterbart är att det finns betydligt mer Hg(II) ÖHK än UHK för både skogsjordarna och våtmarksjordarna trots att områdena sannolikt har lika mycket Hg-deposition. Förklaringen kan vara en större våtmarksandel i skogsjordarna UHK vilket redovisades i avsnitt 2.1. Detta skulle innebära att kvicksilverreduktion är större i våtmarker jämfört med skogsmarker vilket motsäger tidigare diskussion. Baserat på resultaten i denna studie antas därför att det finns en kritisk andel av våtmark i ett område för att öka kvicksilverreduktion. Stora skillnader i kvicksilverreduktion kan mätas mellan områden med mindre än 0–4 % våtmarker och områden med 9–18 % våtmarker. Däremot finns ingen stor skillnad mellan områden med 9–18 % våtmarker och områden med 100 % våtmarker, givet samma Hg-deposition. Den kritiska andelen våtmarker inom ett område för att inte öka kvicksilverreduktion antas därför vara mellan 0–4 % och 9–18%. Genom att studera och jämföra de nordliga våtmarksjordarna (bilaga 1-3) och skogsjordar (bilaga 8) går det att se att skogsmark ger högre toppar i bildningen av MeHg jämfört med våtmarker med likartad deposition, men att de senare bildar MeHg under i stort sett hela året. De högsta topparna i skogsmark kan förklaras med bättre kvalitet på det organiska materialet vilket gör det lättnerbrytbart och tillgängligt för de anaeroba bakterierna, medan en mer stabil och låg redoxpotential kan förklara en högre MeHg bildning i våtmarker under hela året. Hypotesen från frågeställning b) i avsnitt 1.4 verkar med dessa analyser och diskuterade resultat inte stämma utan var av mer komplex natur.

### 4.3. Proportioner av ny metylering och metylering från mobilisering i slutavverkade skogsjordar

Eftersom kvoten av Hg(II)/DOC mellan slutavverkningsytorna och referensytorna var mindre än 1.0 enligt tabell 1 betyder det att mobiliseringen av Hg(II) minskar efter slutavverkning. Motsatsen gäller för kvoten av MeHg/DOC som ökade i slutavverkningsområden jämfört med referensområden ÖHK men ingen förändring av kvoten MeHg/DOC kunde noteras UHK. Eftersom Hg(II)/DOC inte ökade efter slutavverkning indikerar detta antingen att den ökade mobiliseringen av Hg från marken efter slutavverkning antingen var mycket liten eller att någon annan process som inte beaktas i den enkla modellen var signifikant. Efter att studerat hur kvoten av Hg(II)/DOC varierar över året för våtmarker och skogsmarker enligt figur 1, och dessutom samvarierar med kvoten av  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  enligt figur 9, dras slutsatsen att kvicksilverreduktionen är betydande och måste

beaktas i modellen. Detta är dock svårt att ta hänsyn till eftersom kvoten av  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  är nettoresultatet av kvicksilverreduktion och mobilisering av  $\text{Hg(II)}$  från jord till vattendrag. Det betyder att det enkla tillvägagångssättet inte fungerar och måste utvecklas vidare för att även kunna ta hänsyn till kvicksilverreduktion i framtida studier. Resultat som tidigare presenterats (Skjölberg *et al.* 2009) för denna modell baserades enbart på data från en regnrik septembermånad, då kvicksilverreduktionen sannolikt var låg och likartad för slutavverkad skogsmark och ej avverkad skog. Kvoten av  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  ökade därför på hyggen som en konsekvens av ökad mobilisering. I detta arbete tas däremot hänsyn till hela året och då är kvicksilverreduktionen av större vikt. Sammantaget betyder detta att kvicksilvermetyleringen av  $\text{Hg(II)}$  var viktigare än summan av kvicksilverreduktion och mobilisering av  $\text{Hg(II)}$  ÖHK. UHK var det små skillnader i summan av både kvicksilvermetylering och kvicksilverreduktion före och efter slutavverkning.

Kvicksilverreduktion sker i liknande miljöer som kvicksilvermetylering gör, och dessutom inträffar båda processer under liknande förutsättningar. Både organiskt material och syrefria miljöer är nödvändiga för att kunna reducera  $\text{Hg(II)}$ . I organiskt material styrs kvicksilverreduktion av elektroner som doneras från kinongrupper i aromatiska strukturer (Zheng *et al.* 2012) medan aromatiska strukturer på DOC har visats dämpa processer kopplade till  $\text{MeHg}$  (Tsui & Finlay 2011). Områden UHK, beskrivet i avsnitt 2.1, är i regel flackare och fuktigare vilket hjälper till att bilda syrefria miljöer där kvicksilverreduktion kan ske i högre grad än områden ÖHK. Detta kan synliggöras genom att jämföra redoxpotentialen i skogsjordarna ÖHK respektive UHK från bilaga 8. Redoxpotentialen är betydligt högre UHK vilket tyder på att kvicksilvermetylering inte sker i stor omfattning, utan istället är kvicksilverreduktion den största bidragande faktorn till att kvoten  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  minskar. Detta orsakar att kvoten  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  blir lägre i områden UHK jämfört mot områden ÖHK. Eftersom slutavverkning vanligtvis höjer grundvattennivån i jordar (Kreutzweiser *et al.* 2008) blir dessa jordar syrefria och kan därmed gynna kvicksilverreduktion.

Baserat på detta set av data går det inte att bekräfta att nybildat  $\text{MeHg}$  motsvarar 5/6 och en ökad mobilisering motsvarar 1/6 av ökad kvicksilvermetylering i skogsjordar efter slutavverkning. Denna metod att skilja på de olika komponenterna som ökar  $\text{MeHg}$  kan användas om kvoten av  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$  mellan slutavverkningsytorna och referensytorna är större än 1.0 men försiktighet bör tas om kvoten är under detta värde. Värt att beakta är dessutom att då detta tillvägagångssätt bortser helt från kvicksilverreduktion kommer predikterade värden alltid överskatta nymetylering och underskatta mobilisering. Hypotesen

från frågeställning c) i avsnitt 1.4 gick inte att besvara då föreslaget tillvägagångssätt inte gick att tillämpa över hela året.

#### 4.4. Redoxpotentialens inverkan på metylering och reduktion av kvicksilver

Utifrån de framtagna årstrenderna mellan kvoterna av MeHg/DOC och  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  framgår det att redoxpotentialen och MeHg sannolikt är korrelerade. Som MeHg/DOC, ökar även kvoten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under sommaren. Det finns därmed generellt sett fler mikromiljöer med låg redoxpotential under sommaren. Detta kan med hög sannolikhet i sin tur vara en viktig orsak till att MeHg bildas främst under sommaren. Redoxpotentialen är hög under vintern vilket tyder på att ingen kvicksilverreduktion sker och det är därmed rimligt att anta att detta beror på att anaeroba bakterier som reducerar Fe(III) och  $\text{SO}_4^{2-}$  inte är aktiva. Intressant är att redoxpotentialen generellt fortsätter vara låg (hög kvot av  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ ) även efter det att kvoten MeHg/DOC börjat minska. Detta kan tyda på att låg redoxpotential och således indirekt hög aktivitet hos järn- och sulfatreducerande bakterier kan delta även i andra processer utöver kvicksilvermetylering. I tidigare studier gjorda för att studera inverkan på kvicksilvermetylering av Fe och  $\text{SO}_4^{2-}$  har dessa faktorer inte kunnat förklara all bildning av MeHg. Däremot har Fe och  $\text{SO}_4^{2-}$  separat kunnat korreleras i skogsjordar till att förklara 13–48 % av bildat MeHg. Detta tyder på att både Fe och  $\text{SO}_4^{2-}$  bidrar till kvicksilvermetylering men att denna process är komplex och många andra faktorer inverkar (Skjölberg *et al.* 2009). Utöver kvicksilvermetylering tycks även kvicksilverreduktion variera i liknande mönster som redoxpotentialen, med ett minimum under sommaren och maximum under vintern och våren, då syresättningen av jordarna är hög på grund av stora vattenflöden genom marken. Det är därför troligt att mikrobiell aktivitet hos anaeroba bakterier som använder Fe(III) och  $\text{SO}_4^{2-}$  som elektronacceptorer kan kopplas till både till metylering och reduktion av kvicksilver.

Noterbart är att den absoluta storleken på kvoten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  inte verkar spela en avgörande roll när jämförelser görs mellan olika områdens kvoter av MeHg/DOC eller MeHg/Hg(II). En möjlig orsak till detta är att järn- respektive sulfatreduktion kan spela olika roll i olika områden eller att järn- respektive sulfatreducerande mikrober inte de enda organismerna som reglerar kvicksilvermetylering. Tillgången på järn respektive sulfat i berggrunden spelar också stor roll för den absoluta storleken på kvoten av  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ . Enligt figur 10 finns i vissa områden som Stor-Kälsmyran en kvot av  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  som är hög medan i andra som Gästern är denna kvot låg. Motsatsen till detta gäller för kvoten MeHg/DOC mellan Stor-Kälsmyran och Gästern enligt figur 4. Värt att beakta är att dessa områden även

har olika stor Hg-deposition vilket kan bidra till hur mycket Hg(II) som finns tillgängligt för kvicksilvermetylering. Hypotesen från frågeställning d) i avsnitt 1.4 verkar med dessa analyser och diskuterade resultat inte stämma helt. Hypotesen om redoxpotential stämde för årstrenderna men inte för storleken till metylering och reduktion av kvicksilver.

#### 4.5. Arbetets svagheter och förslag på fortsatta studier

De svagheter detta arbete har är främst att resultat och diskussion baseras till stor del på en begränsad mängd data. Eftersom mätningar tagna från skogsjordar endast gjordes 8 gånger för varje område täcker dessa inte ens månadsvis mätningar, och eftersom flera mätningar togs på samma månader finns inte data för många månader under året. Mätningar från våtmarksjordarna är fler till antalet men de även dessa hade liknade svagheter då flertalet mätningar togs på specifika månader och inte över hela året. Dessa studier var främst riktade till att studera årsbudgetar av olika former av Hg inom skogsmark respektive våtmark vilket har gjort att dessa studier inte samlat in data över hela året. Detta arbete har försökt undersöka hur aktiva kvicksilverrelaterade processer är med data från studier som samlats in för att besvara andra frågeställningar, och därmed blivit mottaglig för eventuella konsekvenser. Den lilla mängden insamlade data var den främsta anledningen till att statistiska tester inte genomfördes i detta arbete och gjorde att detta därför blev en explorativ studie. Valet att inte göra några statistiska tester anses välgrundat till följd av de få mätningar i relation till arbetets frågeställningar och de stora medelfel som redovisas i figurer i bilagor 1-8. Arbetets resultat bör därför inte ses som definitiva då inga trender eller samband har testats statistiskt, men kan snarare anses vara ett förarbete till kommande studier som samlar in mer data under året för att sedan statistiskt besvara hur årstrender av kvicksilvermetylering och kvicksilverreduktion är.

Även mätenheten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  kan anses vara bristfällig i det avseende att denna enhet inte undersökts tidigare och därmed inte vara fastställd att gälla för alla frågeställningar i detta arbete som denna kvot använts för. Som synliggörs i figurer 1, 2 och 9 tycks kvicksilverreduktion, kvicksilvermetylering och redoxpotential vara korrelerade. Motsatsen kan samtidigt sägas i figurerna 4, 5 och 10 där redoxpotential inte tycks följa något samband till vare sig kvicksilvermetylering eller kvicksilverreduktion. Den relativa förändringen av kvoten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  över året kan vara ett bra mått över hur redoxpotentialen förändras på ett och samma område. Samtidigt kan absolutvärden på denna kvot kan vara direkt missvisande om olika områden jämförs. Eftersom denna kvot går mot den positiva oändligheten om koncentrationen  $\text{SO}_4^{2-}$  blir låg gör detta att vid jämförelser mellan områden som har lite  $\text{SO}_4^{2-}$  blir denna kvot mycket hög.

Samtidigt kan områden ha samma relativa förmåga att bilda MeHg eller Hg(0) även om denna kvot skulle vara mycket större eller mindre på grund av att andra nödvändiga faktorer för kvicksilvermetylering och reduktion gynnar eller begränsar processerna.

Många kunskapsluckor för metylering och reduktion av kvicksilver återstår att besvara, dels ur ett skogsbruksperspektiv och dels ur ett hälsoperspektiv. I ett skogsbruksperspektiv kan det vara av intresse att veta när på året och hur metylerings- och reduktionsprocesser är aktiva för att kunna planera skogsbruksåtgärder som kan inverka på kvicksilverprocesser. På grund av de toxiska egenskaper som kvicksilver har är det dessutom av intresse för hela samhället att fortsätta undersöka kvicksilver i naturen. Under detta arbetes gång har flera områden för fortsatta studier noterats.

- Som beskrivits genom hela detta arbete sker metylering och reduktion av kvicksilver i snarlika miljöer vid samma omständigheter. En faktor som de olika processer reagerar olika på är kvaliteten på DOC. Av denna anledning kan det vara intressant att studera kvaliteten på DOC som finns i områdena vilket inte gjorts i detta arbete.
- Vid jämförelse av skogsmarker ÖHK med våtmarker vore det att föredra våtmarker lokaliserade ÖHK. I detta arbete var inte detta möjligt eftersom inga data fanns för våtmarker ÖHK och kan därför tänkas vara ett förslag på vidare studier.
- Detta arbete fastslog att tidigare metod att undersöka hur mycket MeHg som kommer från förbättrad metyleringsmiljö och från ökad mobilisering efter slutavverkning inte var lämplig att tillämpa för undersökningar under hela året. Orsaken till detta antogs vara signifikant kvicksilverreduktion under året som inte gick att bortse från vilket använt tillvägagångssätt gjorde. Eftersom tillvägagångssättet tidigare har fungerat under vissa tider på året kan det vara av intresse att undersöka om vissa månader har mindre kvicksilverreduktion än andra och se om tillvägagångssättet kan användas under några perioder på året.
- Slutligen kan redoxpotentialen, uttryckt som kvoten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ , och dess eventuella statistiska korrelation med metylering och reduktion av kvicksilver undersökas. En möjlig undersökning skulle kunna vara att utvärdera om kvoten  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  är bättre korrelerad med metylering och reduktion av kvicksilver än Fe och  $\text{SO}_4^{2-}$  är separata.



## 4.6. Slutsatser

Att studera metylering och reduktion av kvicksilver under året och mellan områden har medfört flera tydliga trender. Viktigt att ta i beaktande är återigen att dessa trender inte har prövats med statistiska tester vilket gör att slutsatserna från detta arbete inte bör ses som definitiva utan snarare som riktlinjer.

- Kvicksilverreduktion, mätt som  $\text{Hg(II)}/\text{DOC}$ , är som störst under sommaren på året.
- Kvicksilvermetylering, mätt som  $\text{MeHg}/\text{DOC}$ , är som störst under sommaren på året.
- Proportionen  $\text{MeHg}$ , mätt som  $\text{MeHg}/\text{Hg(II)}$  är som störst under sommaren på året.
- Hg-deposition minskar över Sverige med latitud.
- Skogsmarker och våtmarker har likartad kvicksilvermetylering och kvicksilverreduktion om de befinner sig ett område med samma Hg-deposition och topografi (UHK, ÖHK).
- Kvicksilvermetyleringshastigheter är ungefär lika över hela Sverige.
- Kvicksilverreduktion i skogsmark är högre UHK än skogsmark ÖHK.
- Kvicksilvermetylering under året ökar efter slutavverkning ÖHK, men inte efter slutavverkning UHK.
- Kvicksilverreduktion är signifikant under året och kan inte bortses från vid modelleringar.
- Redoxpotentialen, mätt som  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$ , är som störst under sommaren på året.
- Redoxpotentialens absoluta storlek går inte att korrelera med kvicksilvermetyleringens absoluta storlek.

## 5. REFERENSER

- Alberts, J.J., Schindler, J.E., Miller, R.W. & Nutter, D.E. (1974). Elemental Mercury Evolution Mediated by Humic Acid. *Science*, vol. 184 (4139), ss. 895–897 American Association for the Advancement of Science.
- Allard, B. & Arsenie, I. (1991). Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system — an important process for the mercury cycle. *Water Air & Soil Pollution*, vol. 56 (1), ss. 457–464.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C. & Mason, R.P. (2001). The Influence of Sulfide on Solid-Phase Mercury Bioavailability for Methylation by Pure Cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environmental Science & Technology*, vol. 35 (1), ss. 127–132 American Chemical Society.
- Bravo, A.G., Bouchet, S., Tolu, J., Björn, E., Mateos-Rivera, A. & Bertilsson, S. (2017). Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in boreal lakes. *Nature Communications*, vol. 8 (1), ss. 1–9 Nature Publishing Group.
- Brigham, M.E., Wentz, D.A., Aiken, G.R. & Krabbenhoft, D.P. (2009). Mercury cycling in stream ecosystems. 1. Water column chemistry and transport. *Environmental Science & Technology*, vol. 43 (8), ss. 2720–2725.
- Dietz, R., Sonne, C., Basu, N., Braune, B., O'Hara, T., Letcher, R.J., Scheuhammer, T., Andersen, M., Andreasen, C., Andriashek, D., Asmund, G., Aubail, A., Baagøe, H., Born, E.W., Chan, H.M., Derocher, A.E., Grandjean, P., Knott, K., Kirkegaard, M., Krey, A., Lunn, N., Messier, F., Obbard, M., Olsen, M.T., Ostertag, S., Peacock, E., Renzoni, A., Rigét, F.F., Skaare, J.U., Stern, G., Stirling, I., Taylor, M., Wiig, Ø., Wilson, S. & Aars, J. (2013). What are the toxicological effects of mercury in Arctic biota? *Science of The Total Environment*, vol. 443, ss. 775–790.
- Dittman, J.A., Shanley, J.B., Driscoll, C.T., Aiken, G.R., Chalmers, A.T., Towse, J.E. & Selvendiran, P. (2010). Mercury dynamics in relation to dissolved organic carbon concentration and quality during high flow events in three northeastern U.S. streams. *Water Resources Research*, vol. 46 (7). DOI: <https://doi.org/10.1029/2009WR008351>.
- Driscoll, C.T., Mason, R.P., Chan, H.M., Jacob, D.J. & Pirrone, N. (2013). Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environmental Science & Technology*, vol. 47 (10), ss. 4967–4983.

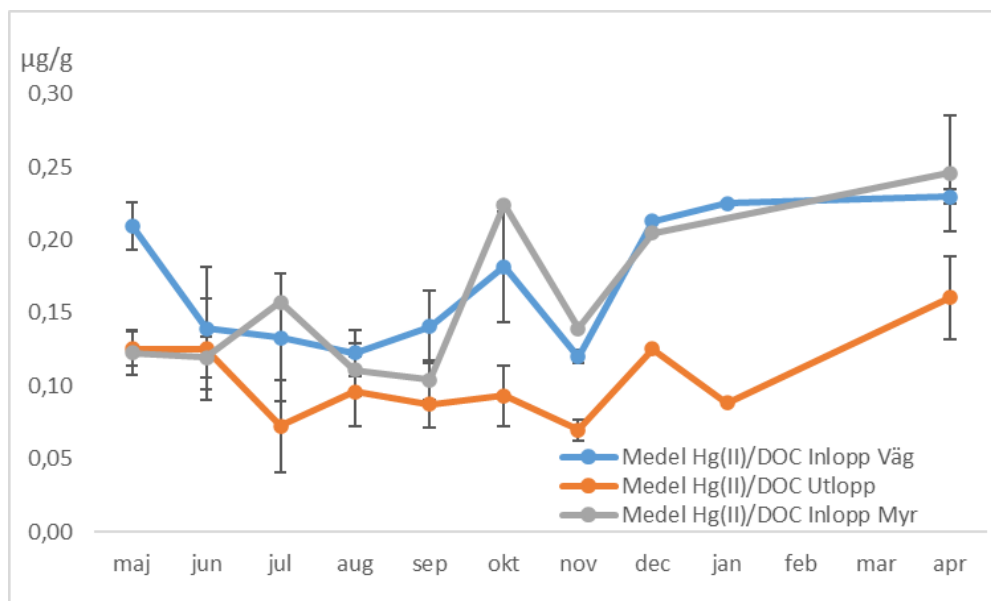
- Drott, A. & Lomander, A. (2020). *Nya råd ska minska läckage av kvicksilver från skogsbruk*. (2020/1). Jönköping: Skogsstyrelsen. Tillgänglig: [/nyhetslista/nya-rad-ska-minska-lackage-av-kvicksilver-fran-skogsbruk/](https://nyhetslista/nya-rad-ska-minska-lackage-av-kvicksilver-fran-skogsbruk/) [2020-02-28].
- Gilmour, C.C., Podar, M., Bullock, A.L., Graham, A.M., Brown, S.D., Somenahally, A.C., Johs, A., Hurt, R.A., Bailey, K.L. & Elias, D.A. (2013). Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. *Environmental Science & Technology*, vol. 47 (20), ss. 11810–11820.
- Hong, Y.-S., Kim, Y.-M. & Lee, K.-E. (2012). Methylmercury Exposure and Health Effects. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, vol. 45 (6), ss. 353–363.
- Jensen, S. & Jernelöv, A. (1967). Biosynthesis of methyl mercury. *Nordforsk Biocidinformat*, (10), ss. 4–10.
- Johansson, K., Bringmark, E., Lindevall, L. & Wilander, A. (1995). Effects of acidification on the concentrations of heavy metals in running waters in Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 85 (2), ss. 779–784.
- Jonsson, S., Skjellberg, U., Nilsson, M.B., Lundberg, E., Andersson, A. & Björn, E. (2014). Differentiated availability of geochemical mercury pools controls methylmercury levels in estuarine sediment and biota. *Nature Communications*, vol. 5 (1), ss. 1–10 Nature Publishing Group.
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D. & Mason, R.P. (2006). Mercury Methylation by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 72 (12), ss. 7919–7921.
- Kreutzweiser, D., Hazlett, P. & Gunn, J. (2008). Logging impacts on the biogeochemistry of boreal forest soils and nutrient export to aquatic systems: A Review. *Environmental Reviews*, vol. 16, ss. 157–179.
- Kronberg, R.-M., Drott, A., Jiskra, M., Wiederhold, J.G., Björn, E. & Skjellberg, U. (2016). Forest harvest contribution to Boreal freshwater methyl mercury load. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 30 (6), ss. 825–843.
- Langford, N.J. & Ferner, R.E. (1999). Toxicity of mercury. *Journal of Human Hypertension*, vol. 13 (10), ss. 651–656 Nature Publishing Group.
- National Research Council (US) Committee on the Toxicological Effects of Methylmercury (2000). *Toxicological Effects of Methylmercury*. Washington (DC): National Academies Press (US). Tillgänglig: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK225778/> [2020-03-04].
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G. & Telmer, K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10 (13), ss. 5951–5964 Copernicus GmbH.

- Skylberg, U., Westin, M.B., Meili, M. & Björn, E. (2009). Elevated Concentrations of Methyl Mercury in Streams after Forest Clear-Cut: A Consequence of Mobilization from Soil or New Methylation? *Environmental Science & Technology*, vol. 43 (22), ss. 8535–8541 American Chemical Society.
- Song, Y., Jiang, T., Liem-Nguyen, V., Sparrman, T., Björn, E. & Skylberg, U. (2018). Thermodynamics of Hg(II) Bonding to Thiol Groups in Suwannee River Natural Organic Matter Resolved by Competitive Ligand Exchange, Hg LIII-Edge EXAFS and <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, vol. 52 (15), ss. 8292–8301 American Chemical Society.
- Stoken, O.M., Riscassi, A.L. & Scanlon, T.M. (2016). Association of dissolved mercury with dissolved organic carbon in U.S. rivers and streams: The role of watershed soil organic carbon. *Water Resources Research*, vol. 52 (4), ss. 3040–3051.
- Tjerngren, I., Meili, M., Björn, E. & Skylberg, U. (2012). Eight Boreal Wetlands as Sources and Sinks for Methyl Mercury in Relation to Soil Acidity, C/N Ratio, and Small-Scale Flooding. *Environmental Science & Technology*, vol. 46 (15), ss. 8052–8060 American Chemical Society.
- Tsui, M.T.K. & Finlay, J.C. (2011). Influence of Dissolved Organic Carbon on Methylmercury Bioavailability across Minnesota Stream Ecosystems. *Environmental Science & Technology*, vol. 45 (14), ss. 5981–5987 American Chemical Society.
- Zheng, W., Liang, L. & Gu, B. (2012). Mercury Reduction and Oxidation by Reduced Natural Organic Matter in Anoxic Environments. *Environmental Science & Technology*, vol. 46 (1), ss. 292–299 American Chemical Society.
- Åkerblom, S., Bignert, A., Meili, M., Sonesten, L. & Sundbom, M. (2014). Half a century of changing mercury levels in Swedish freshwater fish. *Ambio*, vol. 43 (Suppl 1), ss. 91–103.

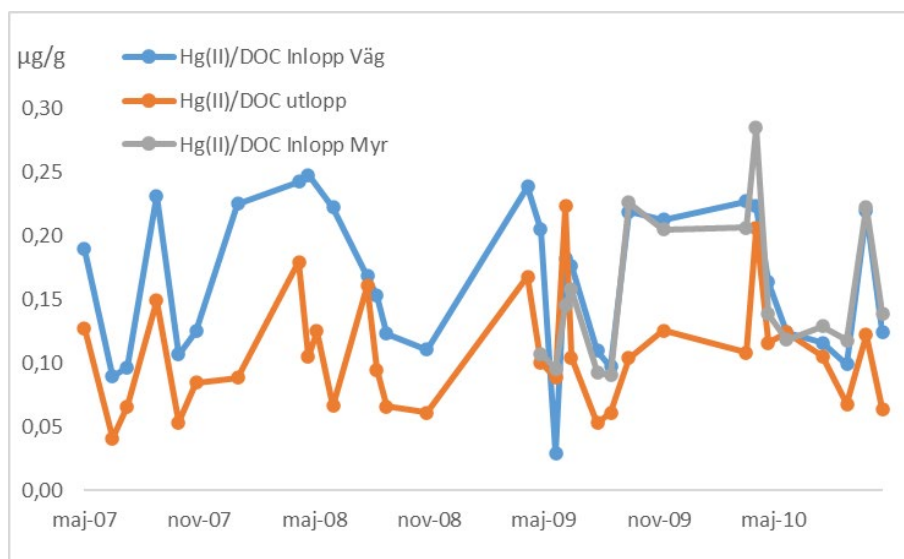
# Tack

Tack till min handledare Ulf Skyllberg som löpande gett mig återkoppling och förslag för hur jag ska förbättra detta arbete. Du har fått mig att tycka att detta arbete har både varit roligt och kunskapsmässigt givande att genomföra.

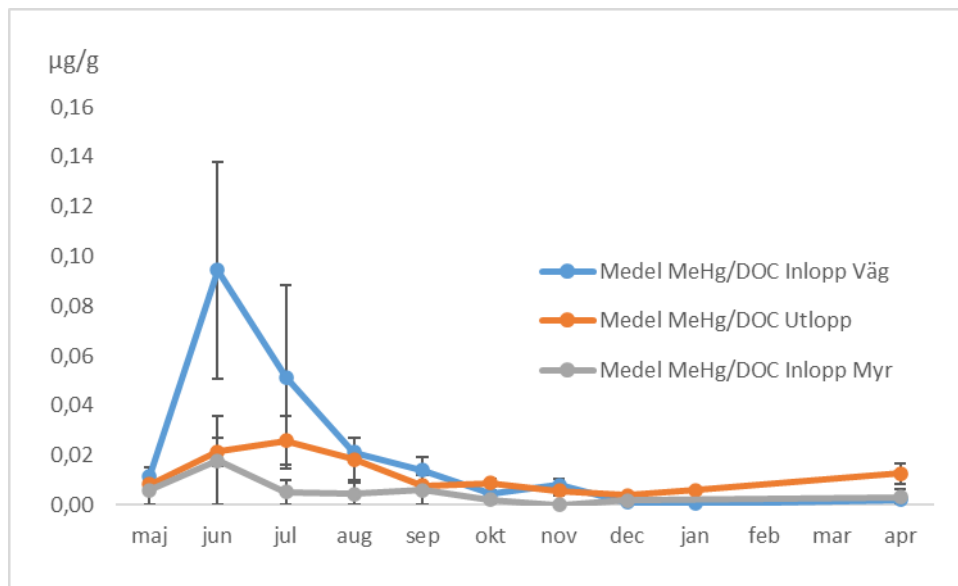
## Bilaga 1: Sjöarödd



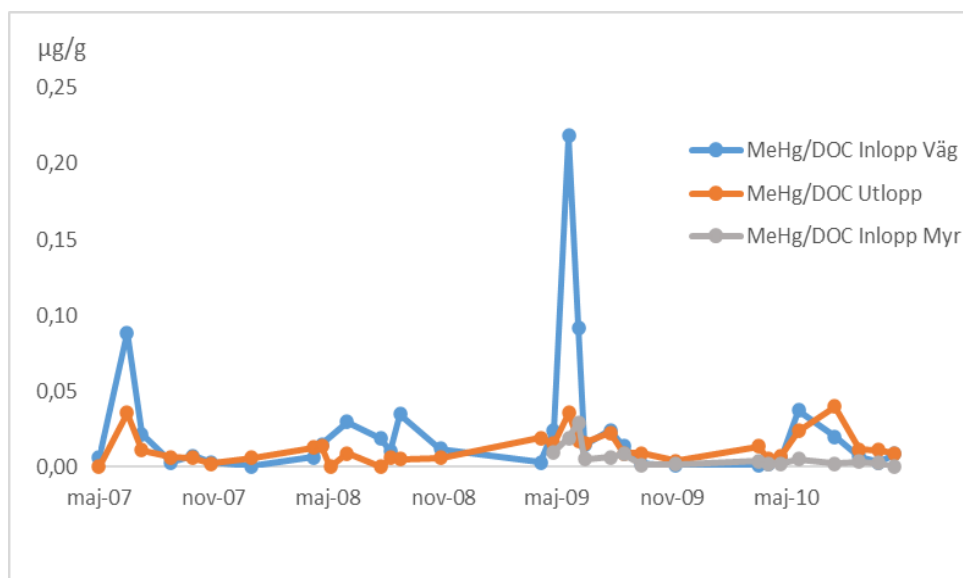
Figur 11. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Sjöarödd. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



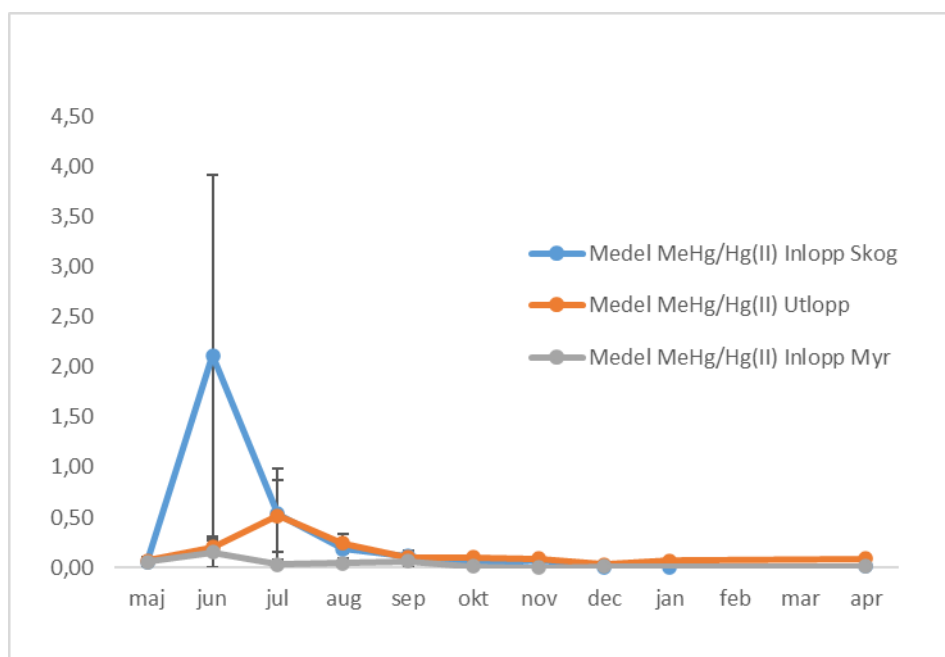
Figur 12. Variationen Hg(II)/DOC för Sjöarödd.



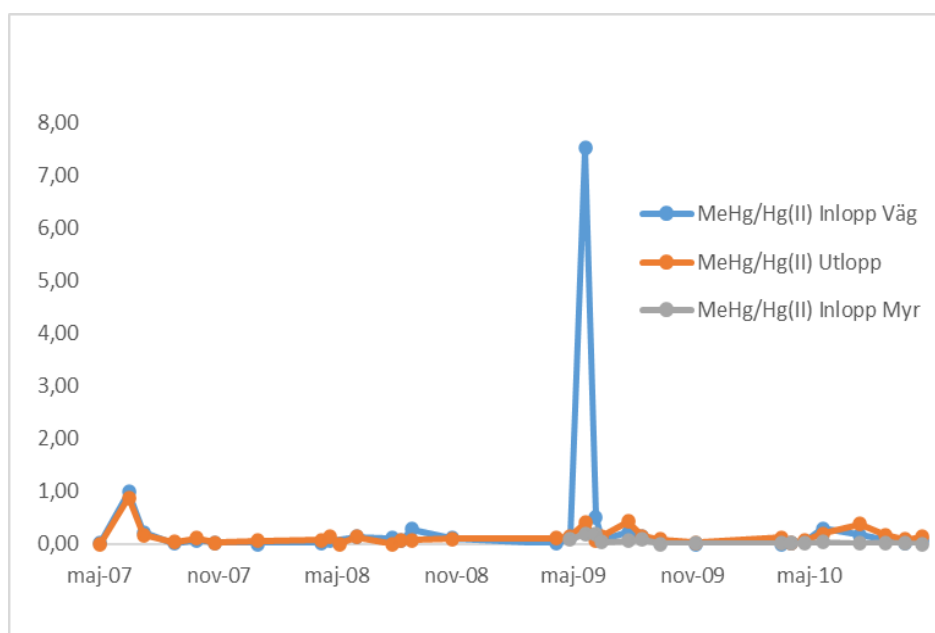
Figur 13. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Sjöarödd. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 14. Variationen MeHg/DOC för Sjöarödd.

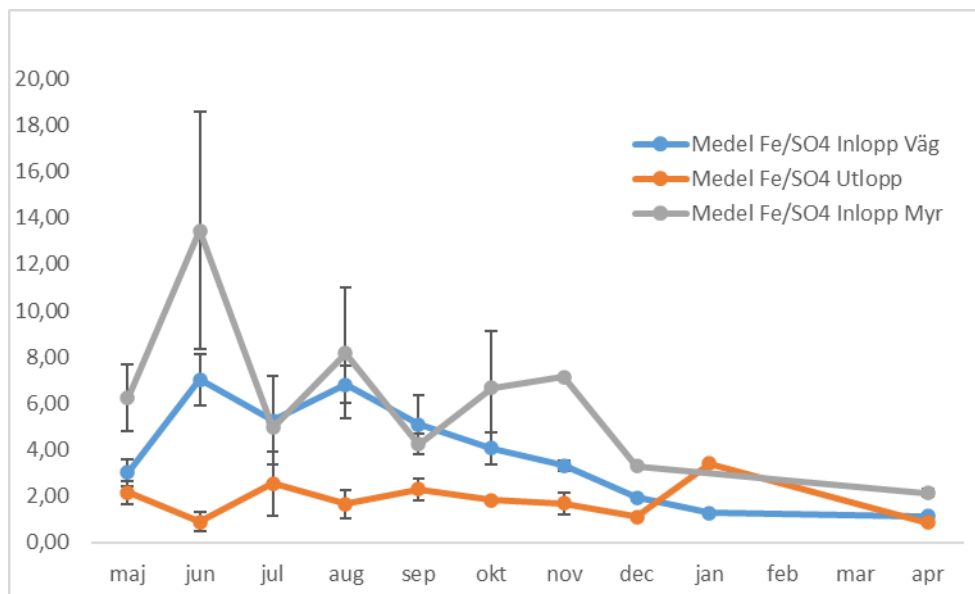


Figur 15. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Sjöarödd. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

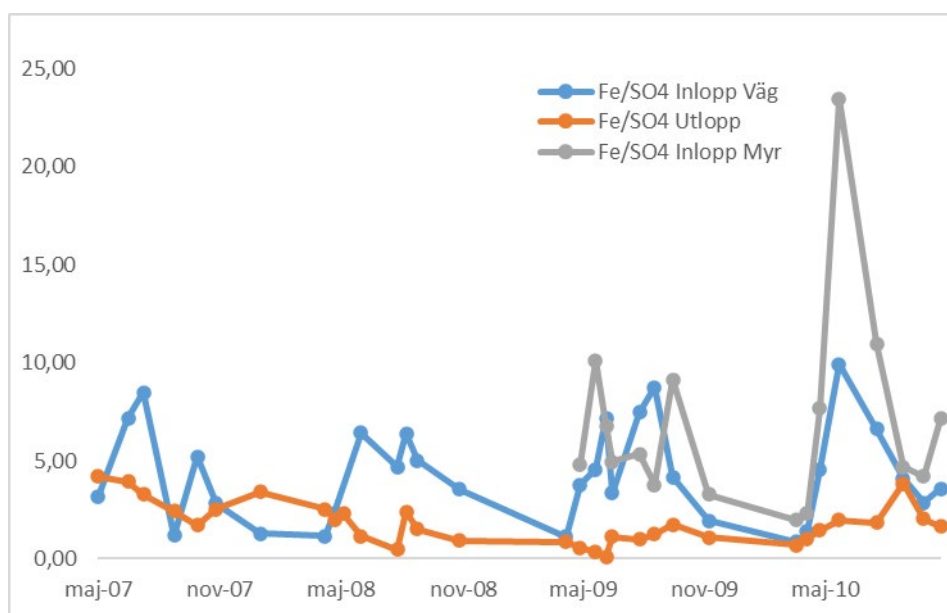


Figur 16. Variationen MeHg/Hg(II) för Sjöarödd.



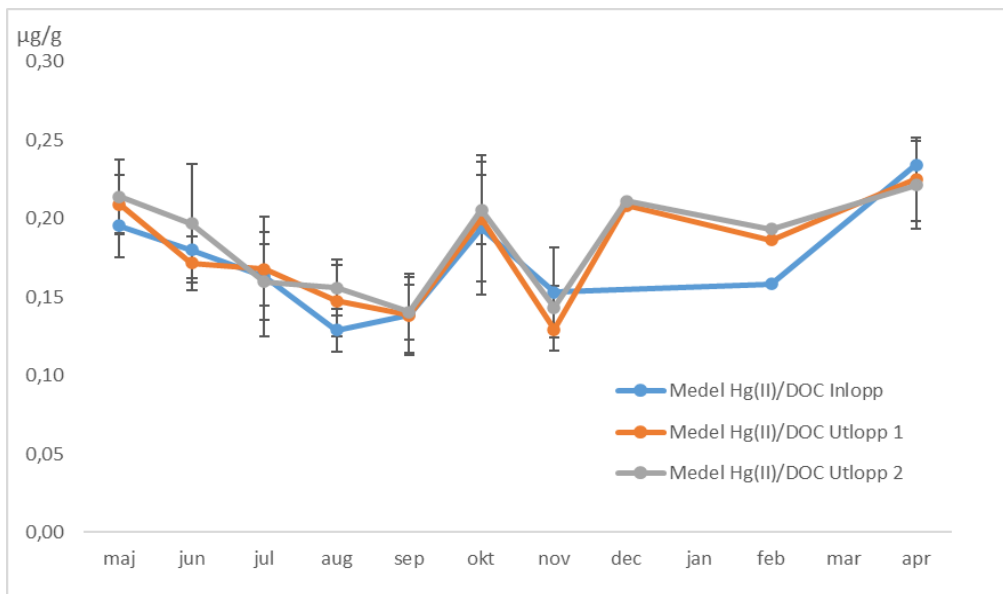


Figur 17. Medelvärde av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för Sjöarödd. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

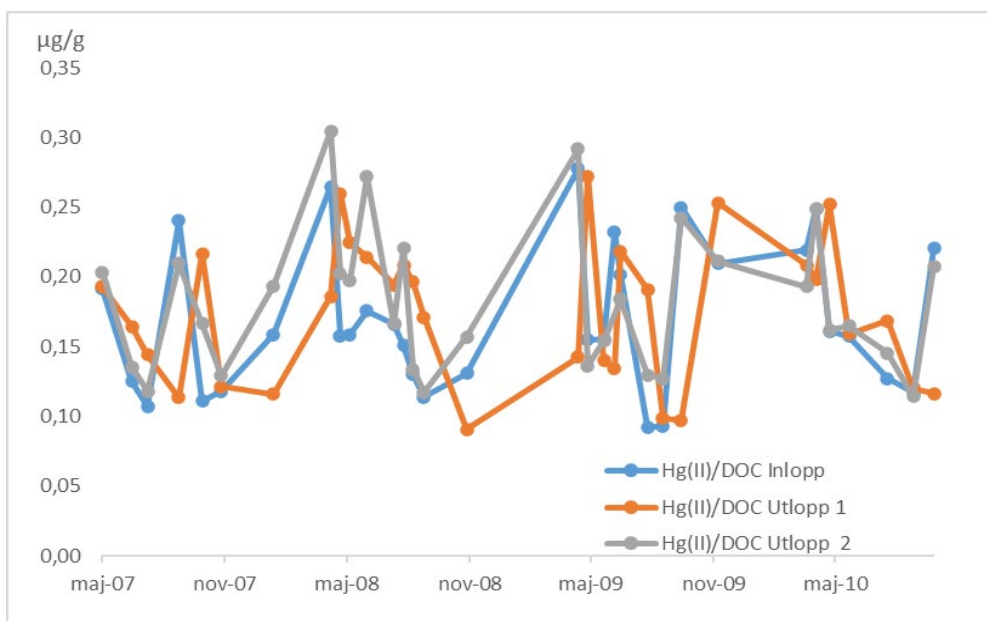


Figur 18. Variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  för Sjöarödd.

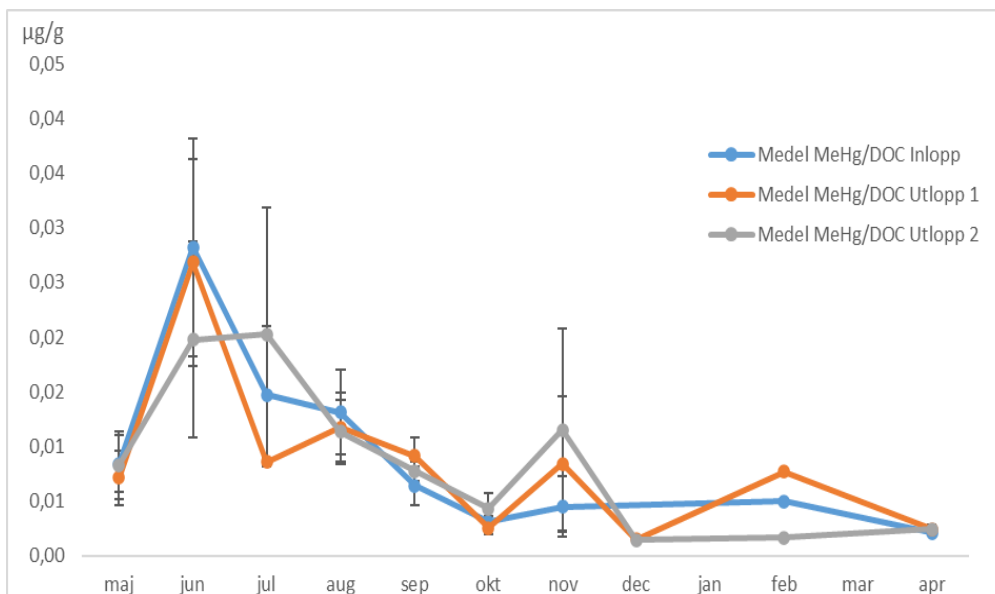
## Bilaga 2: Stor-Kälsmyran



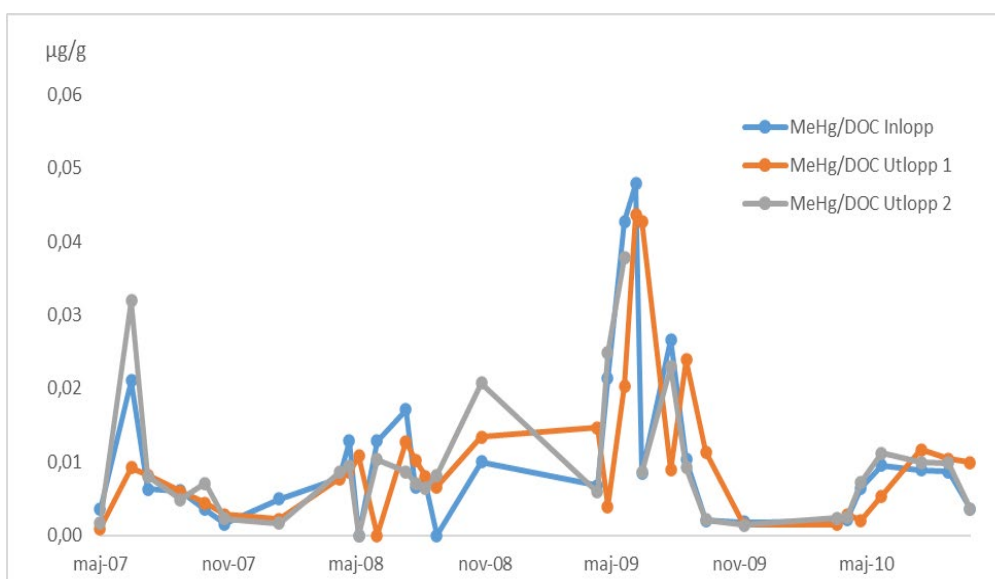
Figur 19. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Stor-Kälsmyran. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



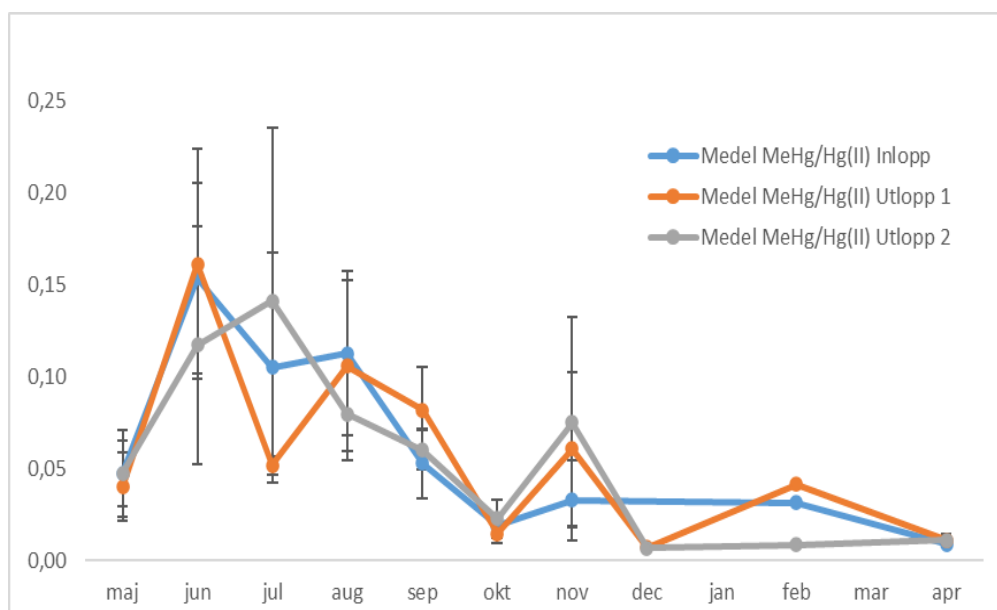
Figur 20. Variationen Hg(II)/DOC för Stor-Kälsmyran.



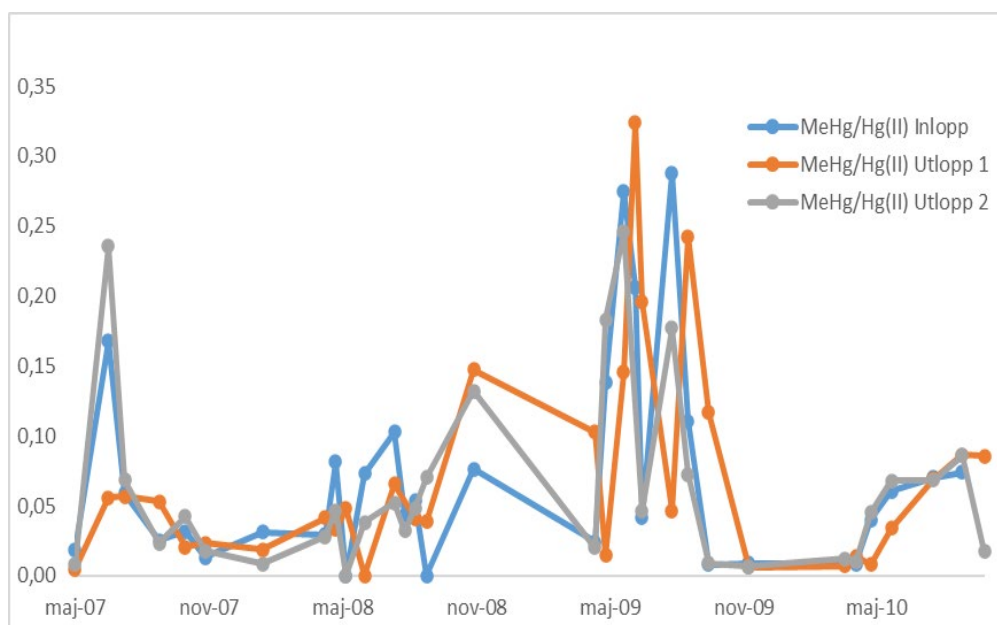
Figur 21. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Stor-Kälsmyran. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



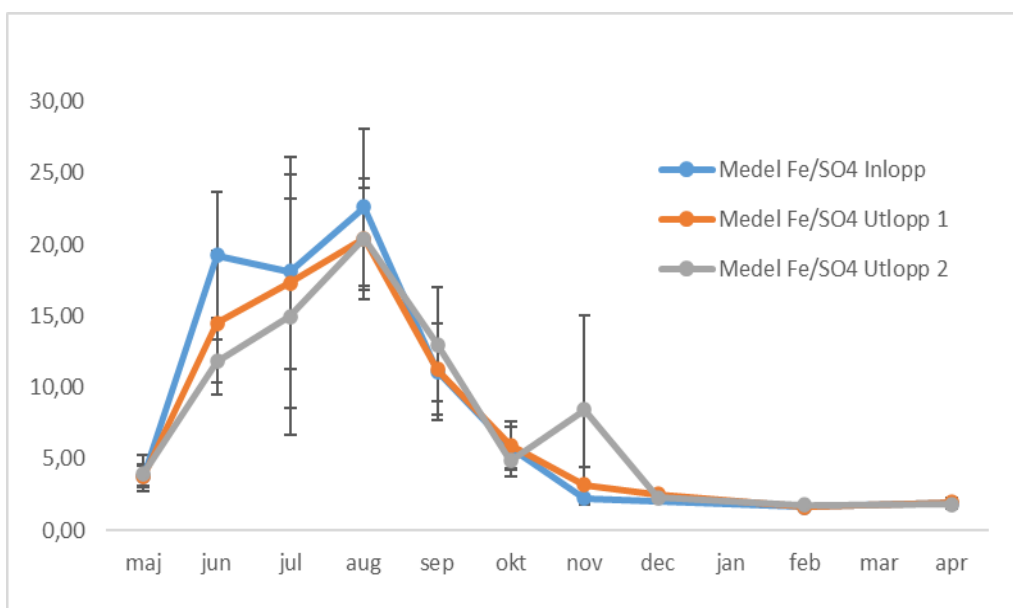
Figur 22. Variationen MeHg/DOC för Stor-Kälsmyran.



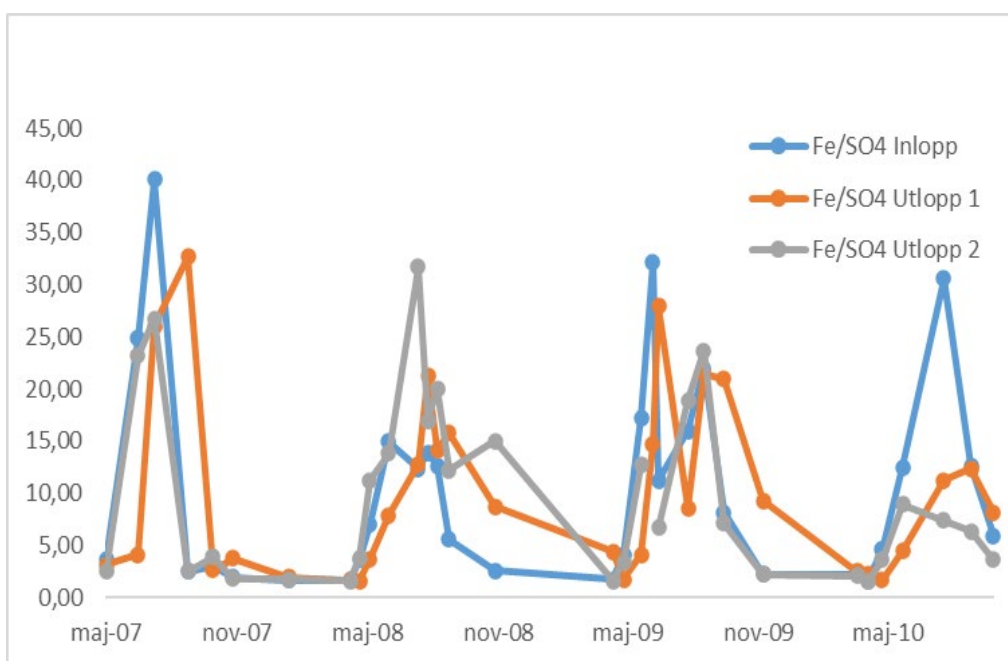
Figur 23. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Stor-Kälsmyran. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 24. Variationen MeHg/Hg(II) för Stor-Kälsmyran.

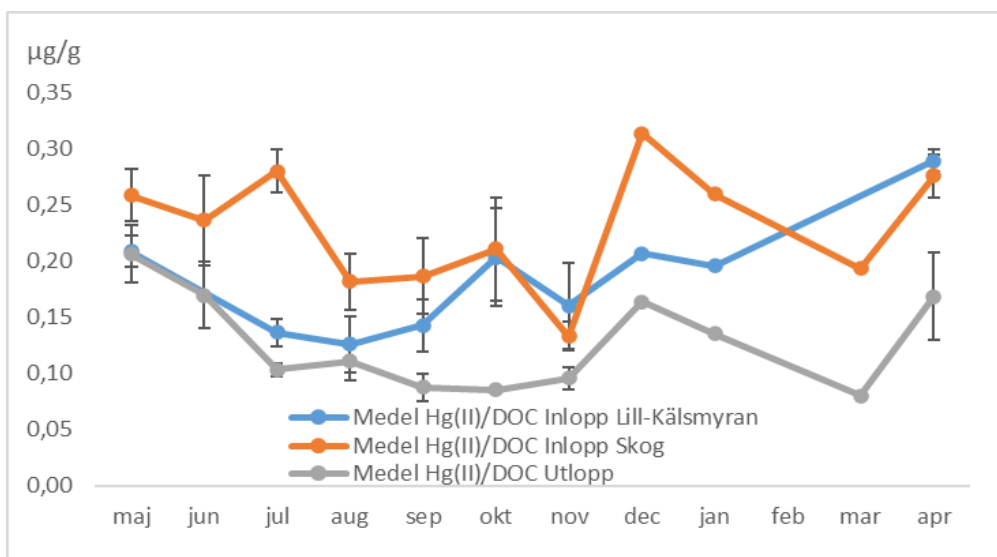


Figur 25. Medelvärde av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för Stor-Kälsmyran. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

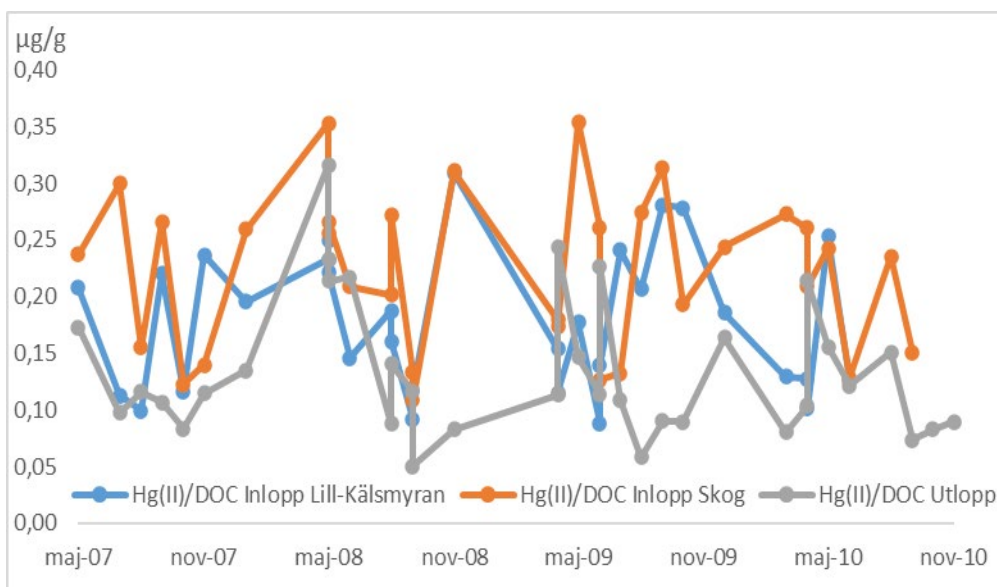


Figur 26. Variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för Stor-Kälsmyran.

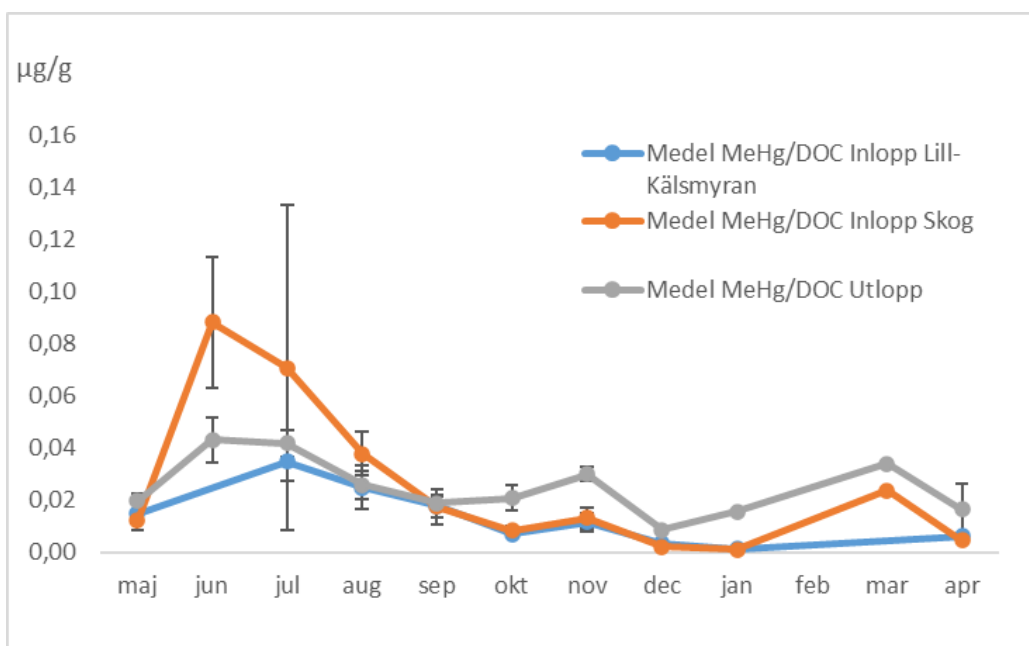
## Bilaga 3: Kroksjön



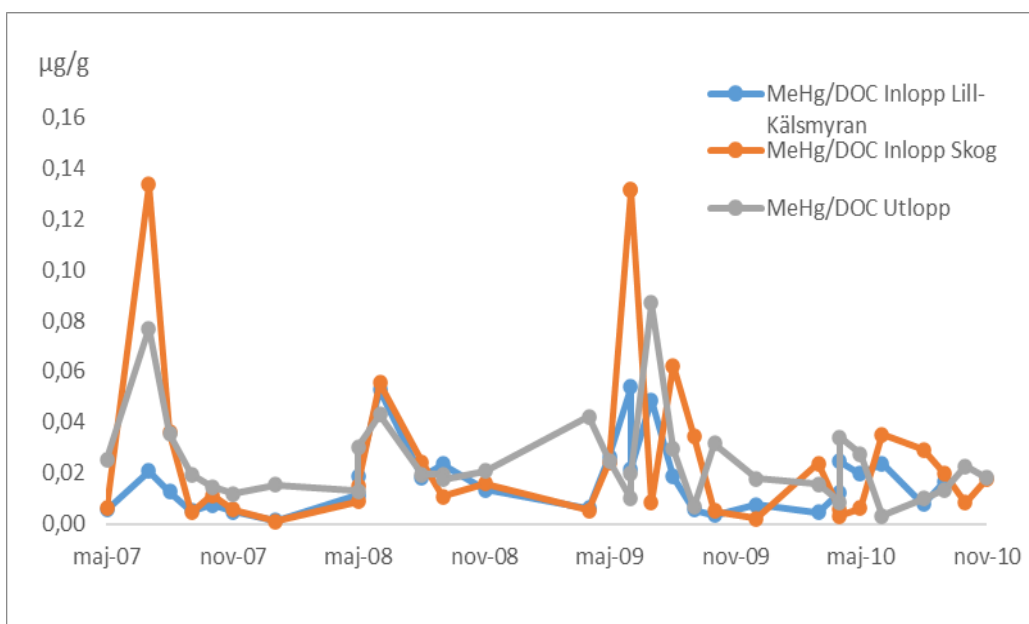
Figur 27. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Kroksjön. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



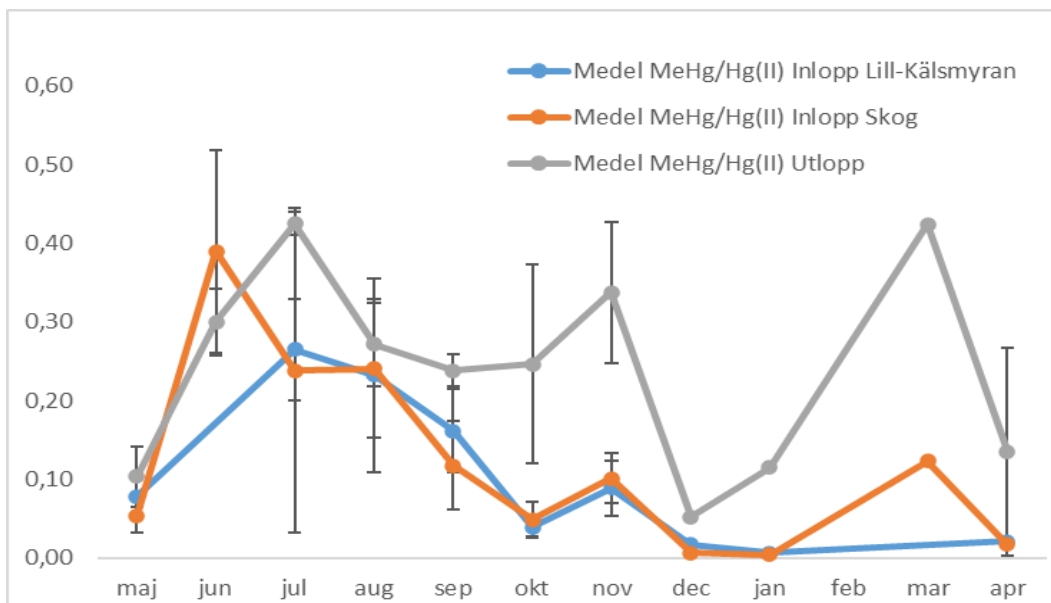
Figur 28. Variationen Hg(II)/DOC för Kroksjön.



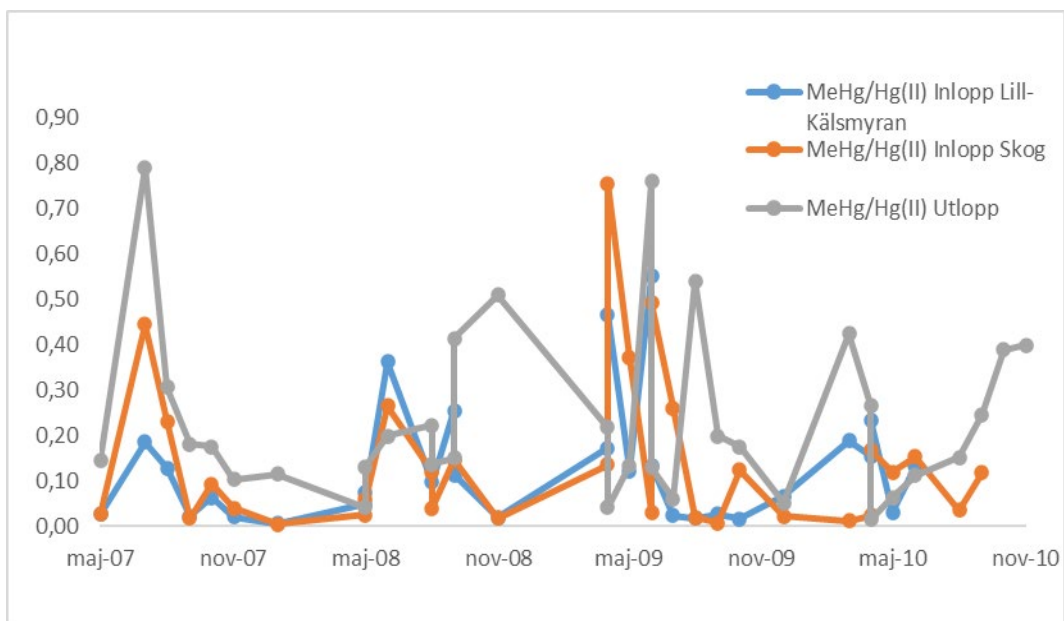
Figur 29. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Kroksjön. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 30. Variationen MeHg/DOC för Kroksjön.

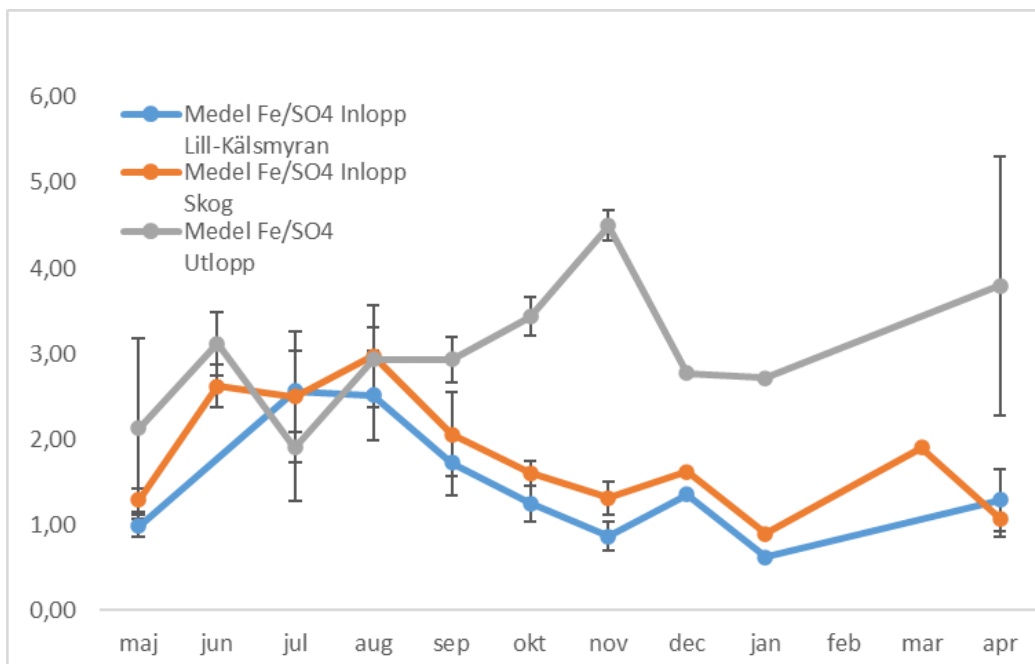


Figur 31. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Kroksjön. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

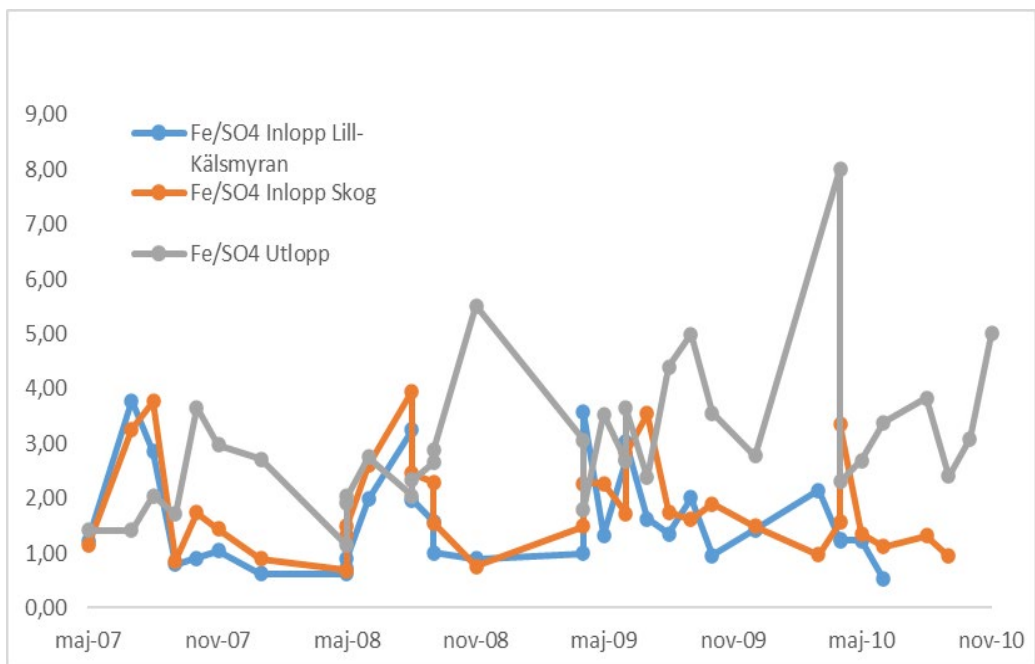


Figur 32. Variationen MeHg/Hg(II) för Kroksjön.



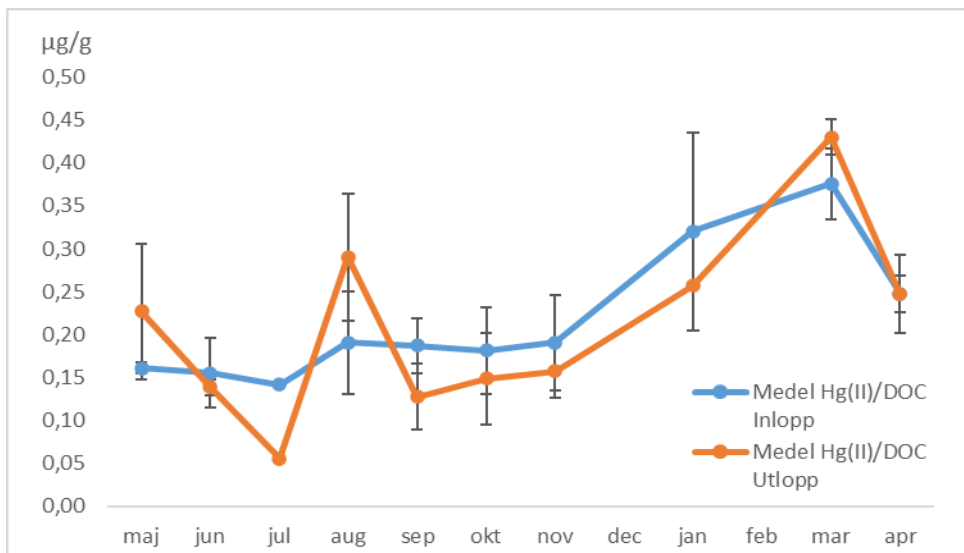


Figur 33. Medelvärde av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för Kroksjön. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

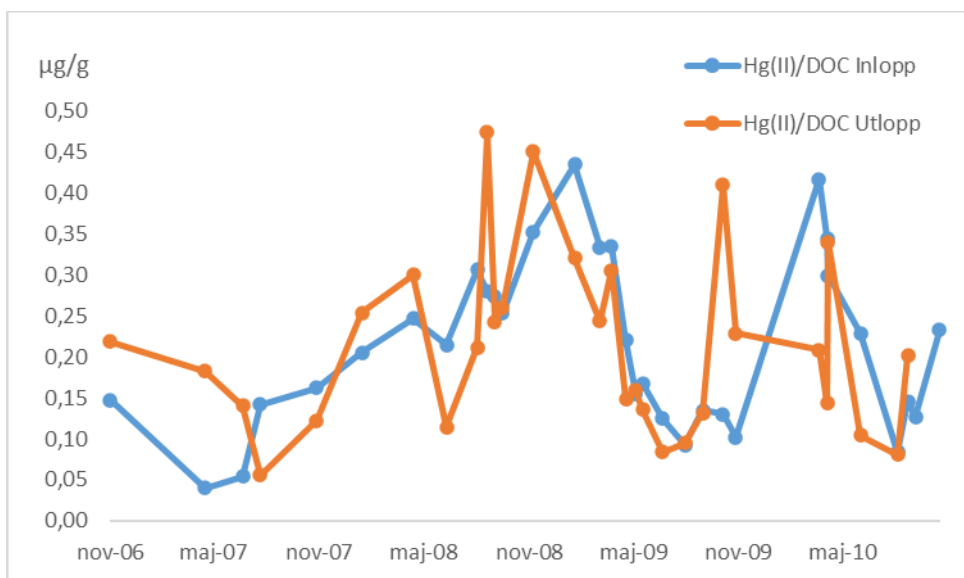


Figur 34. Variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  för Kroksjön.

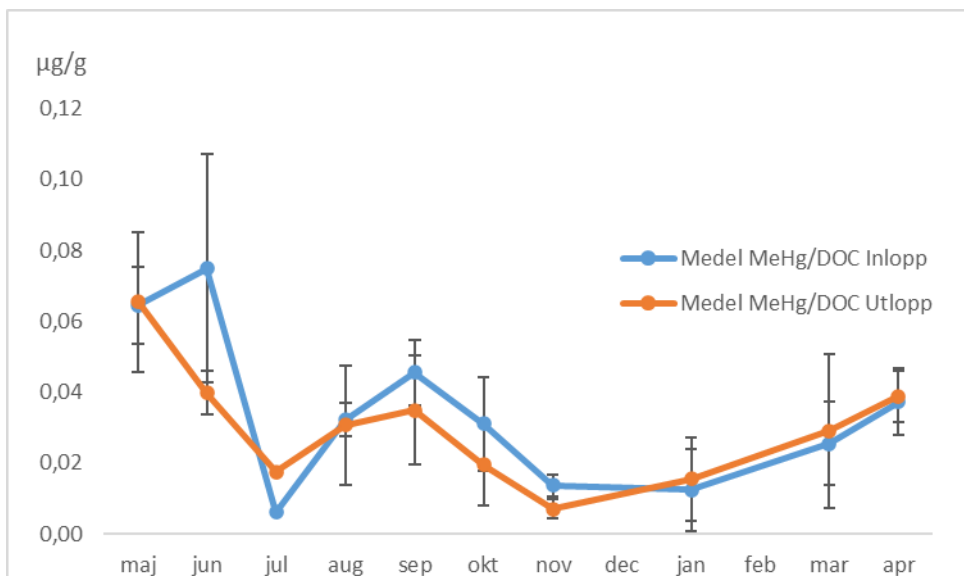
## Bilaga 4: Grundsdal



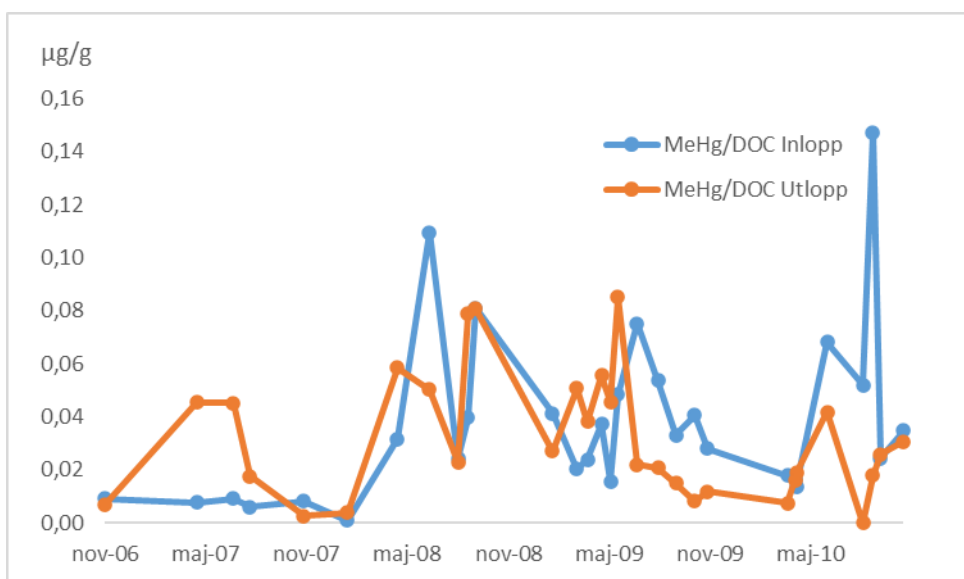
Figur 35. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Grundsdal. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



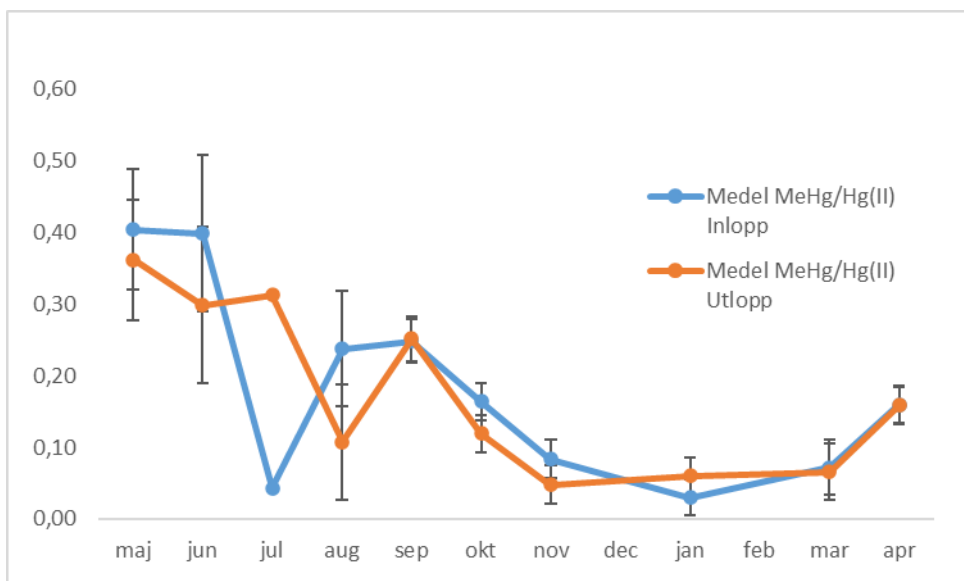
Figur 36. Variationen Hg(II)/DOC för Grundsdal.



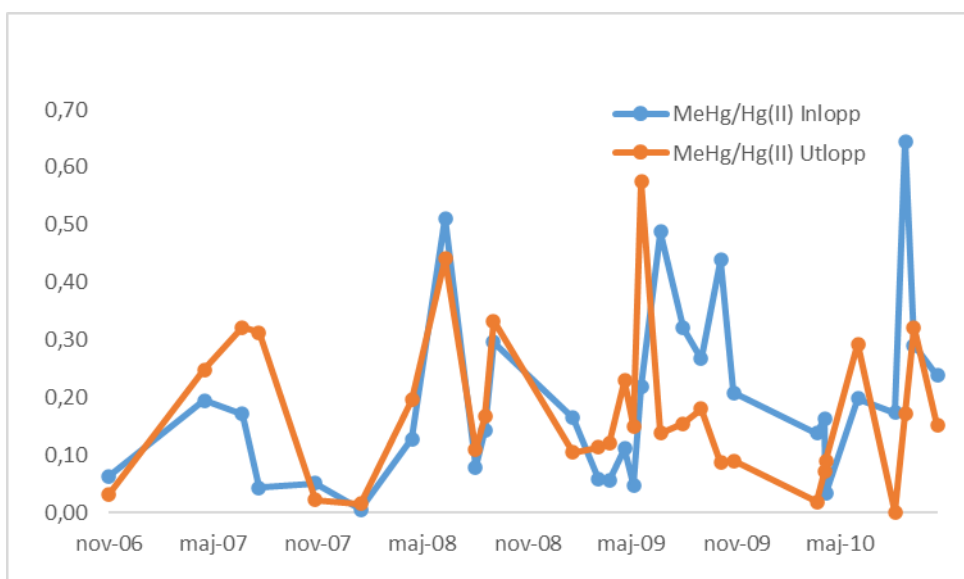
Figur 37. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Grundsdal. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



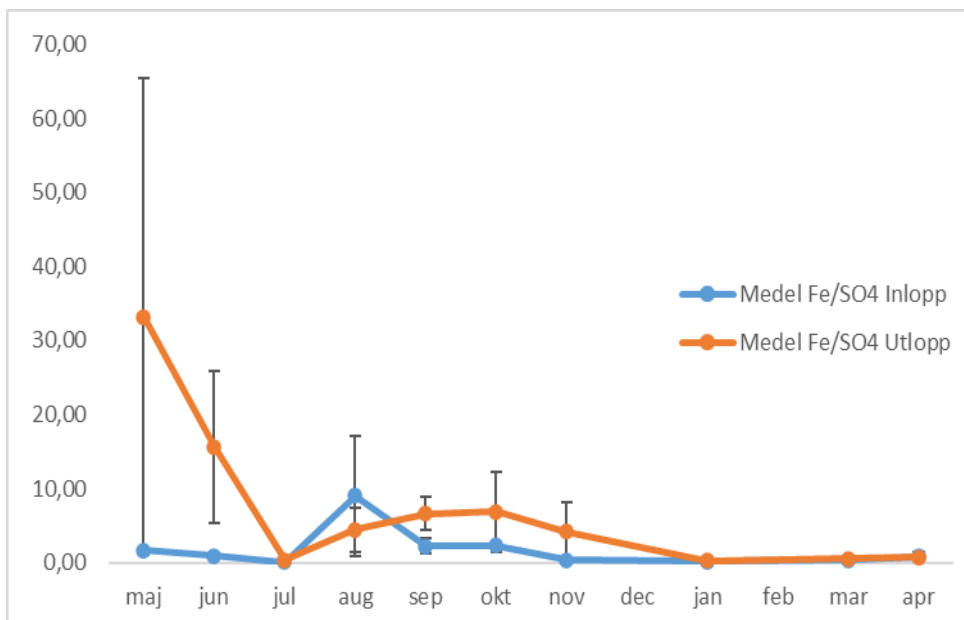
Figur 38. Variationen MeHg/DOC för Grundsdal.



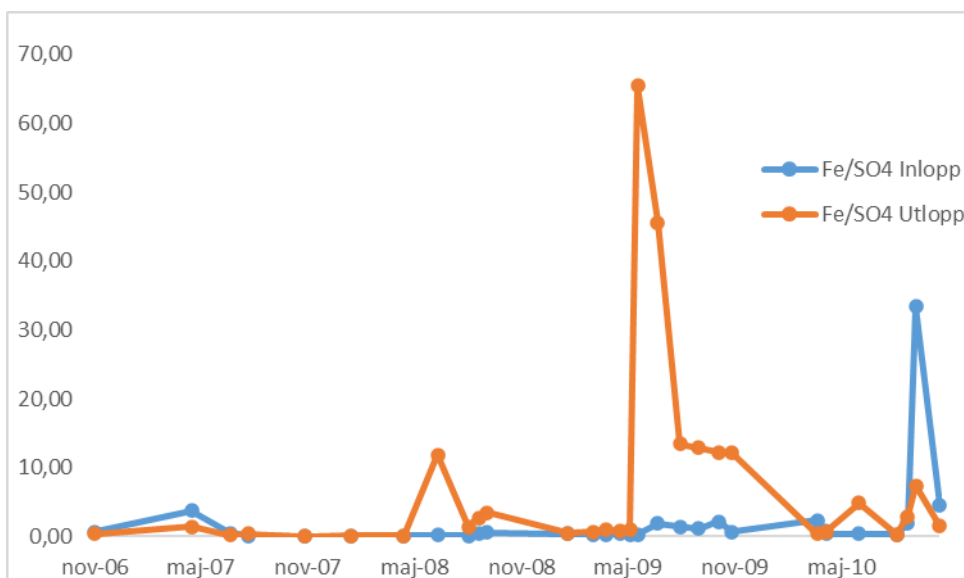
Figur 39. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Grundsdal. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 40. Variationen MeHg/Hg(II) för Grundsdal.

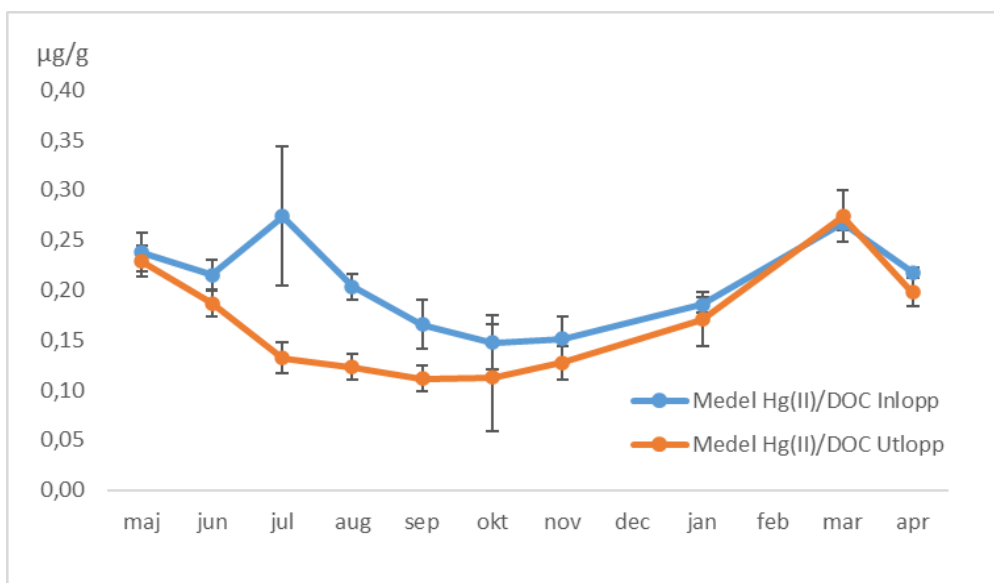


Figur 41. Medelvärde av variationen  $Fe/SO_4^{2-}$  under året för Grundsdal. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

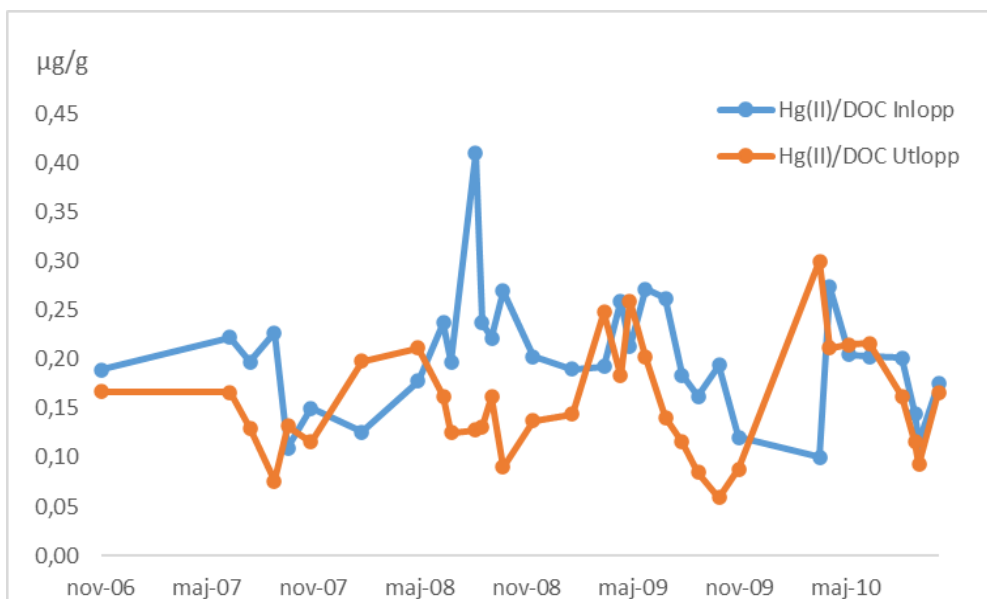


Figur 42. Variationen  $Fe/SO_4^{2-}$  för Grundsdal.

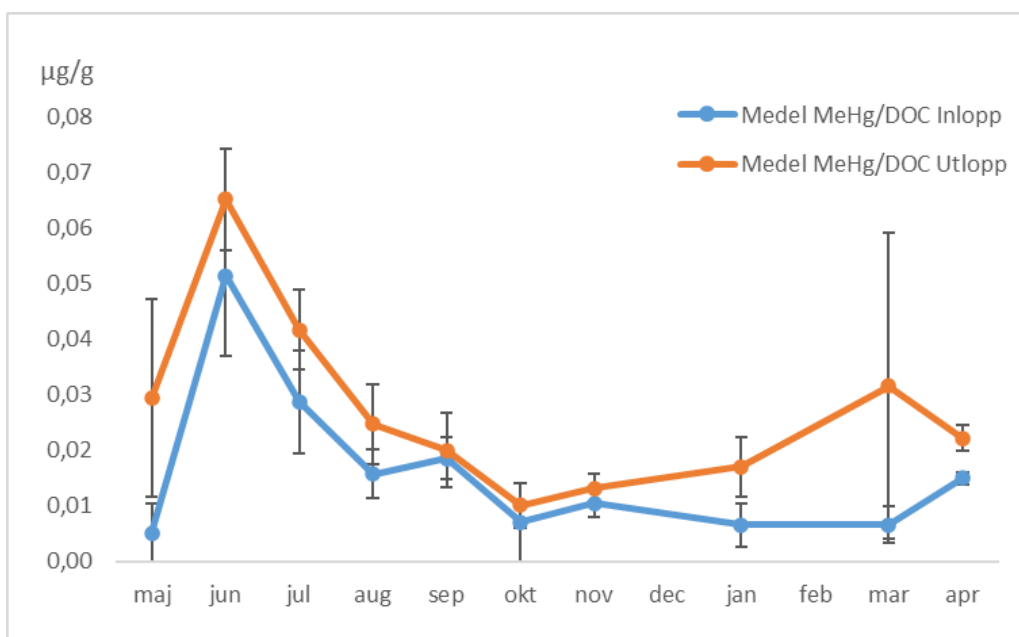
## Bilaga 5: Gästern



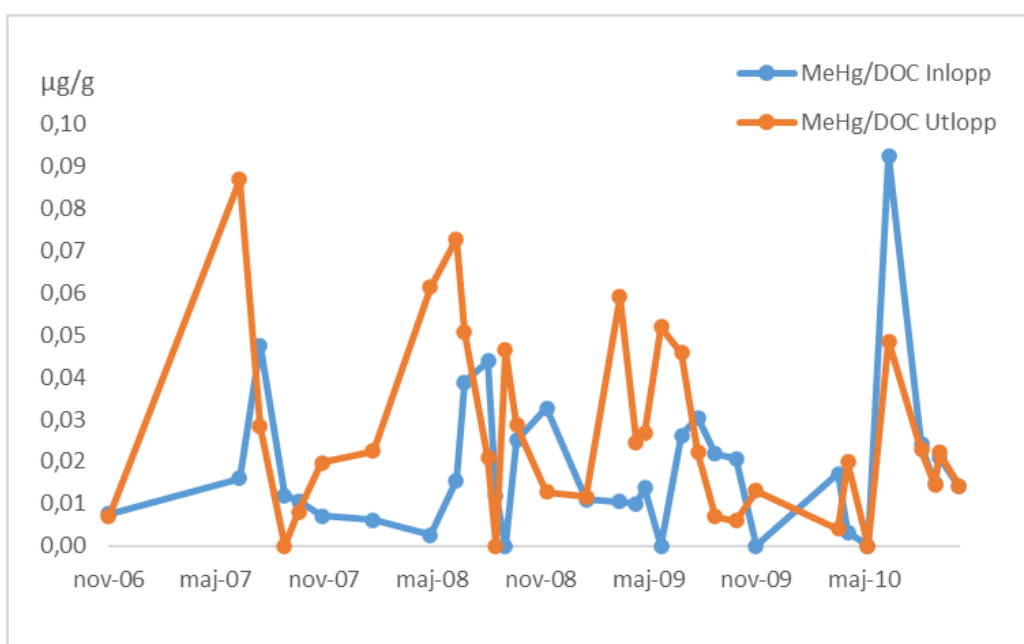
Figur 43. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Gästern. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



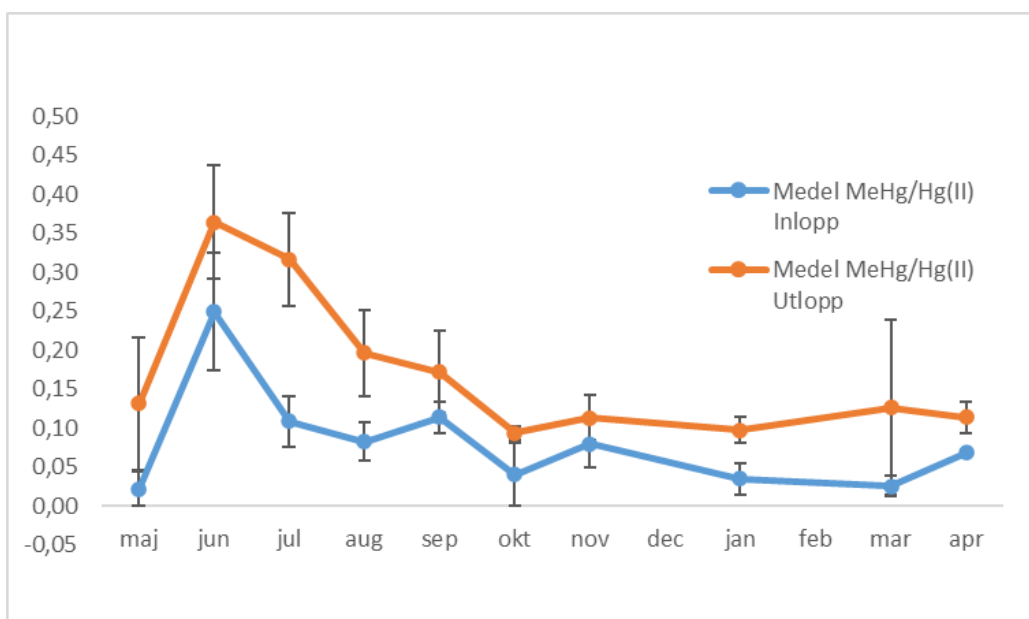
Figur 44. Variationen Hg(II)/DOC för Gästern.



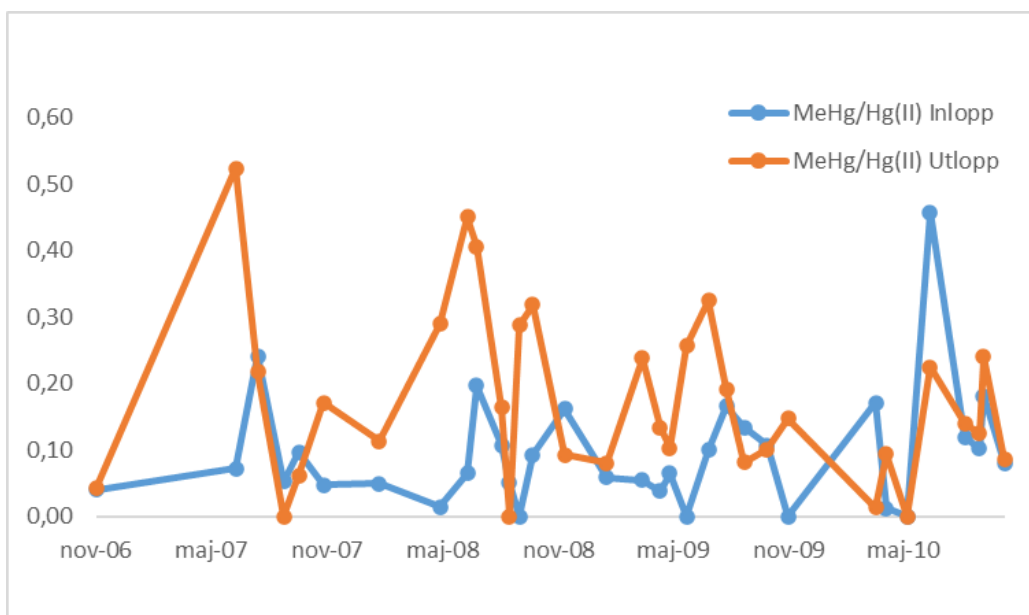
Figur 45. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Gästern. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 46. Variationen MeHg/DOC för Gästern.

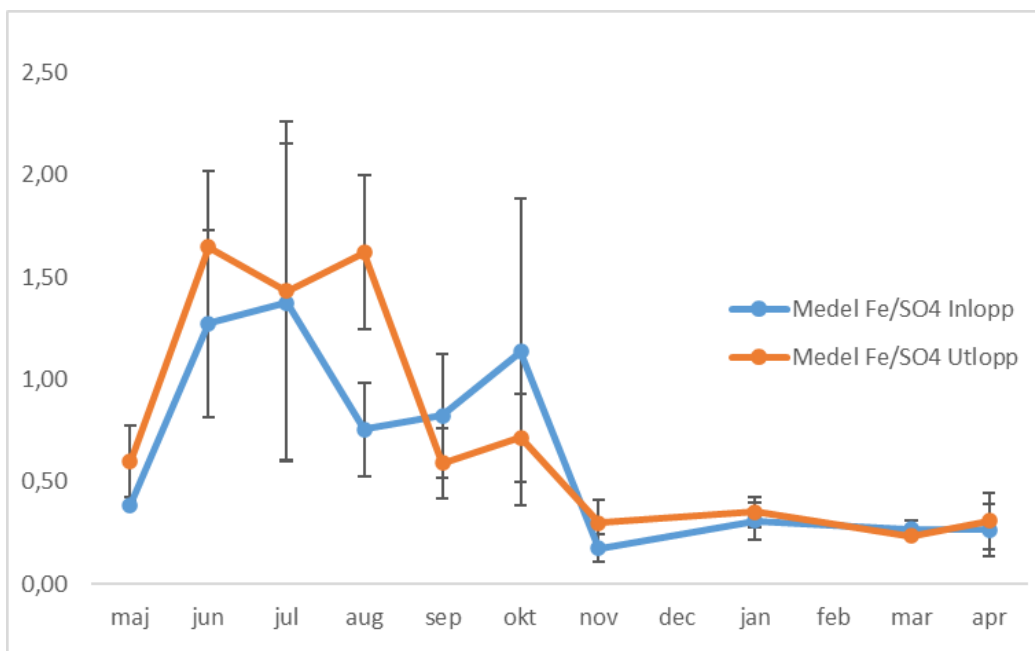


Figur 47. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Gästern. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

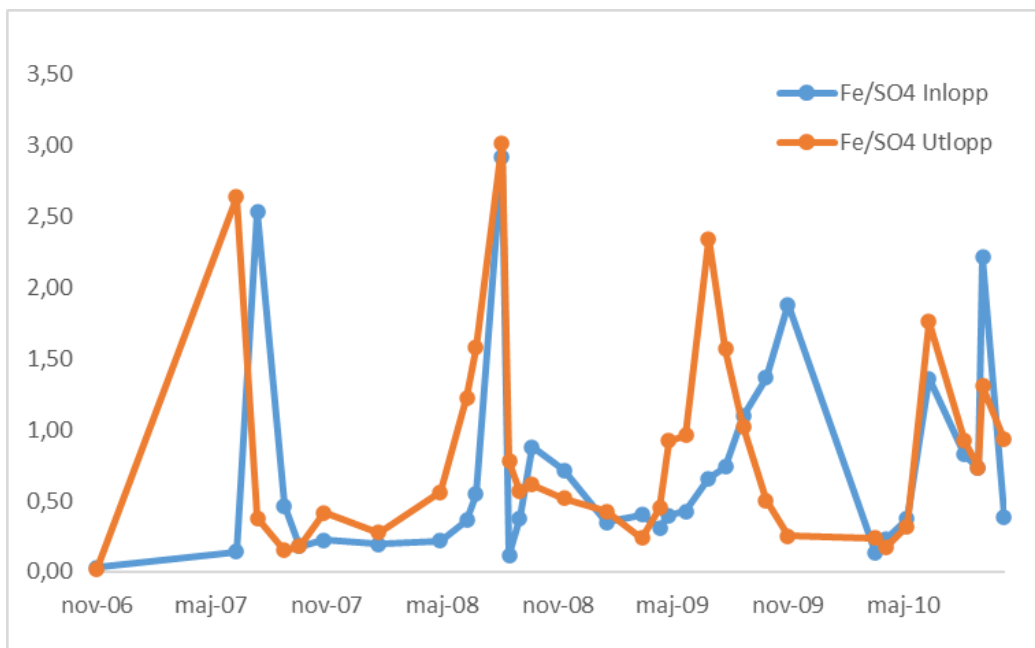


Figur 48. Variationen MeHg/Hg(II) för Gästern.



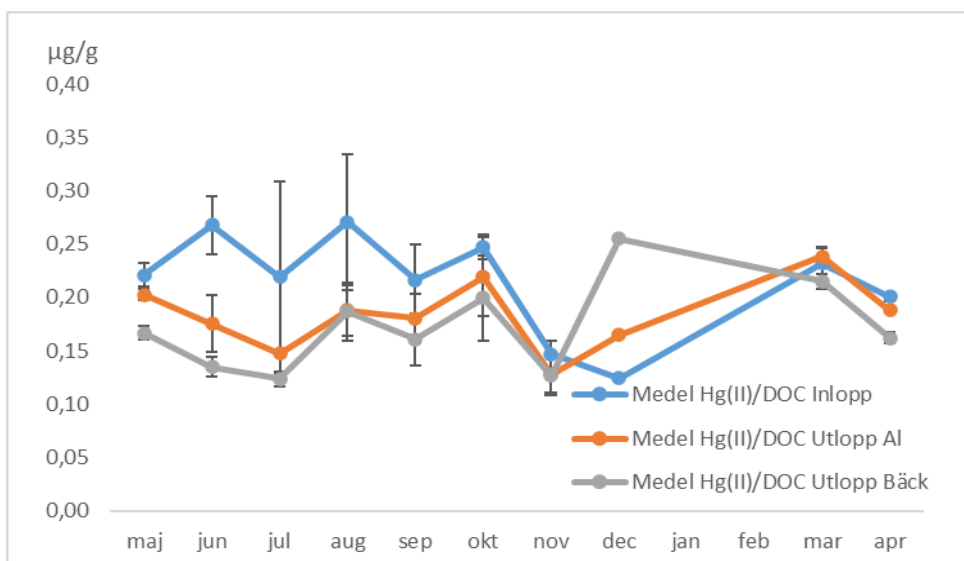


Figur 49. Medelvärde av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för Gästern. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

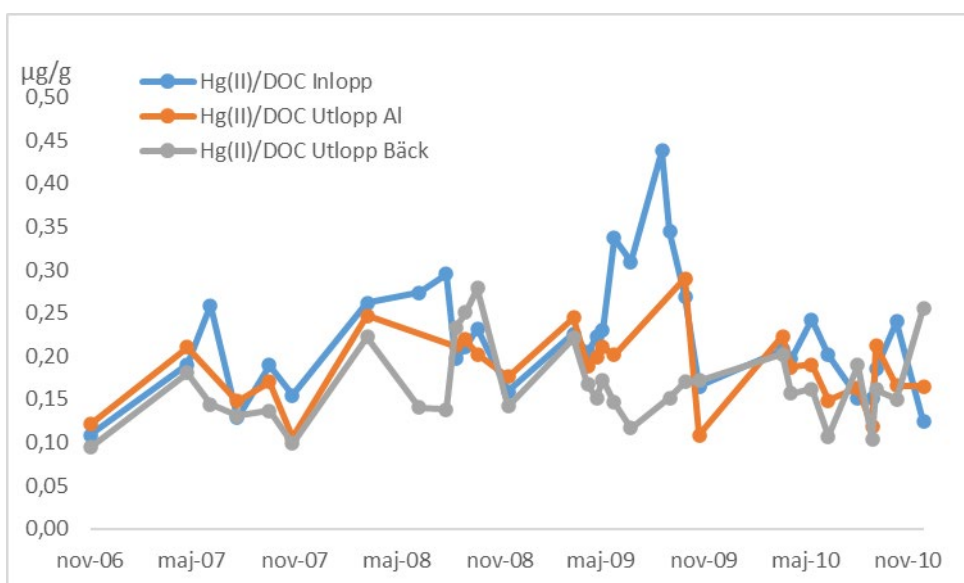


Figur 50. Variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  för Gästern.

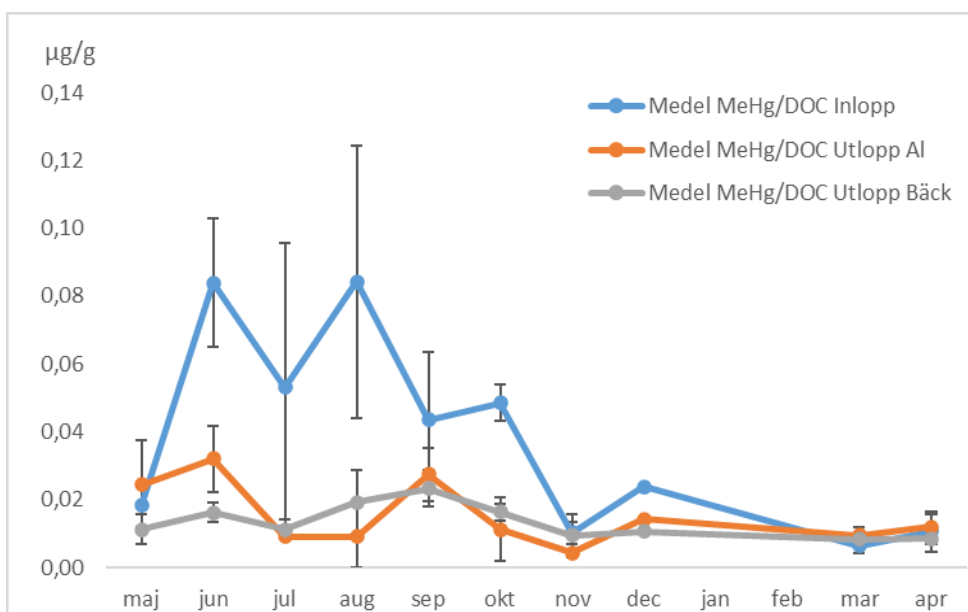
## Bilaga 6: Edshult



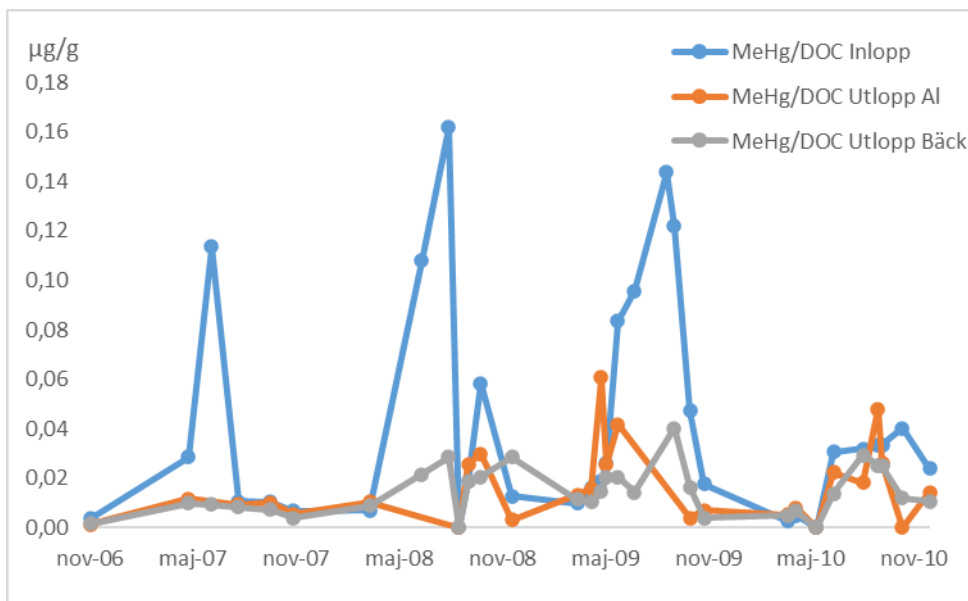
Figur 51. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Edshult. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



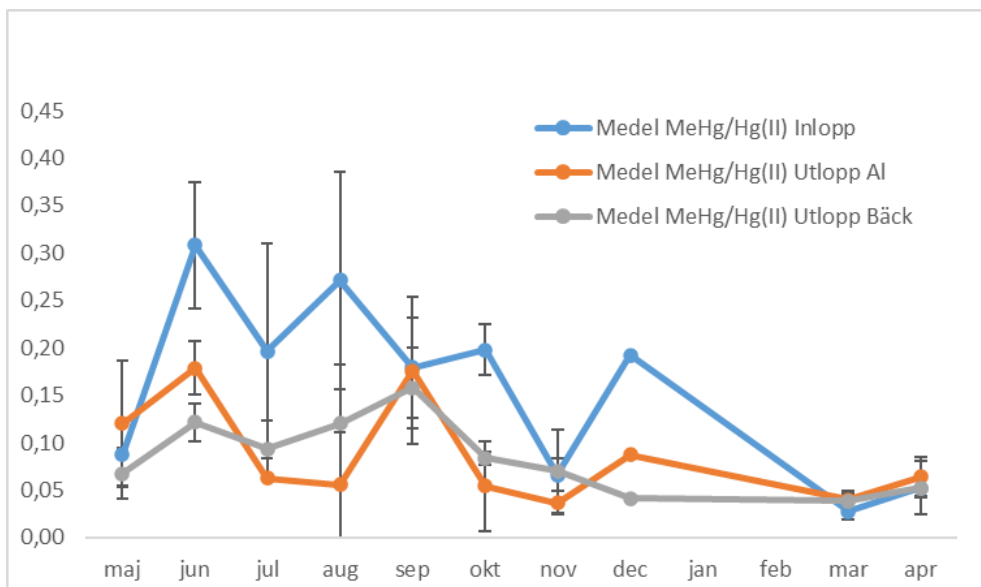
Figur 52. Variationen Hg(II)/DOC för Edshult.



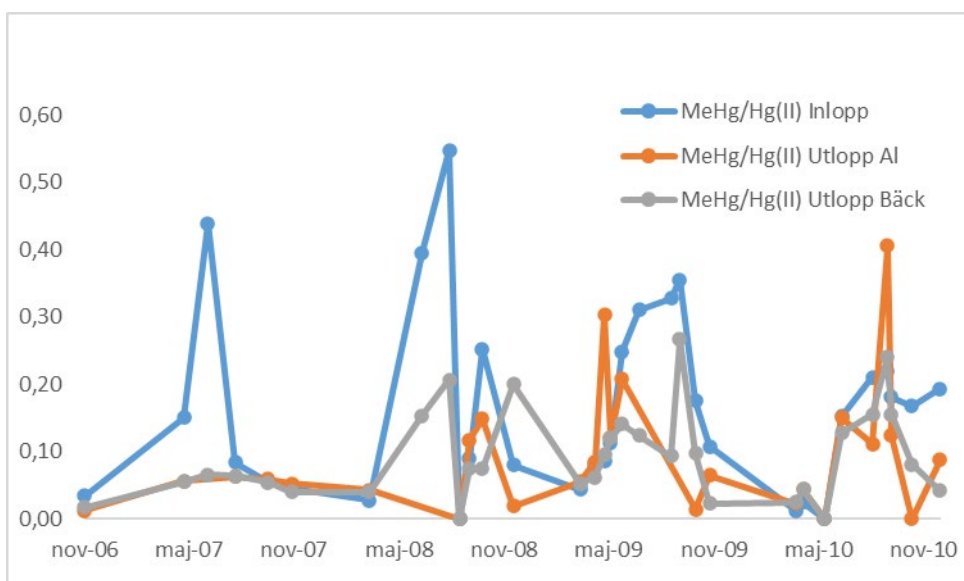
Figur 53. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Edshult. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



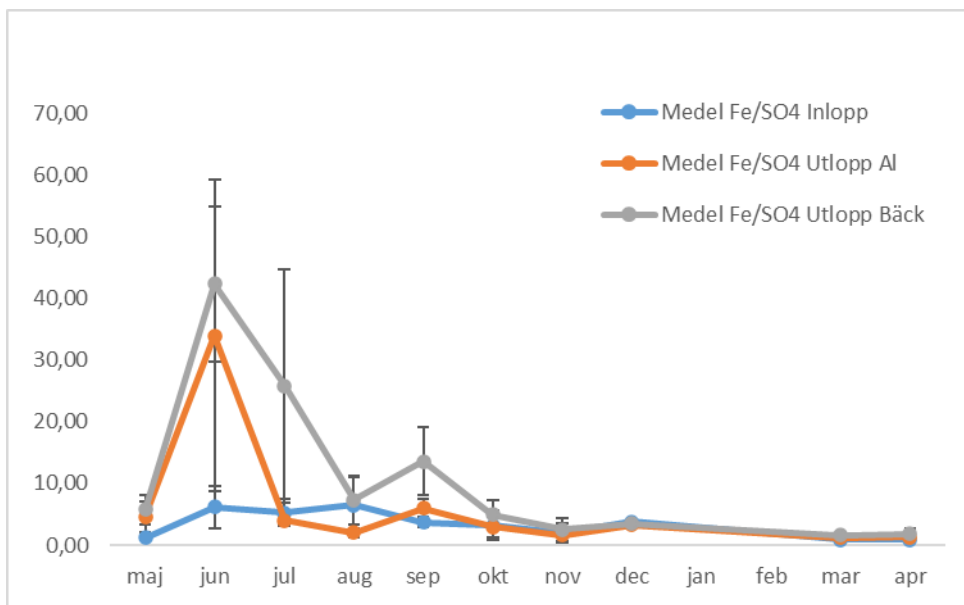
Figur 54. Variationen MeHg/DOC för Edshult.



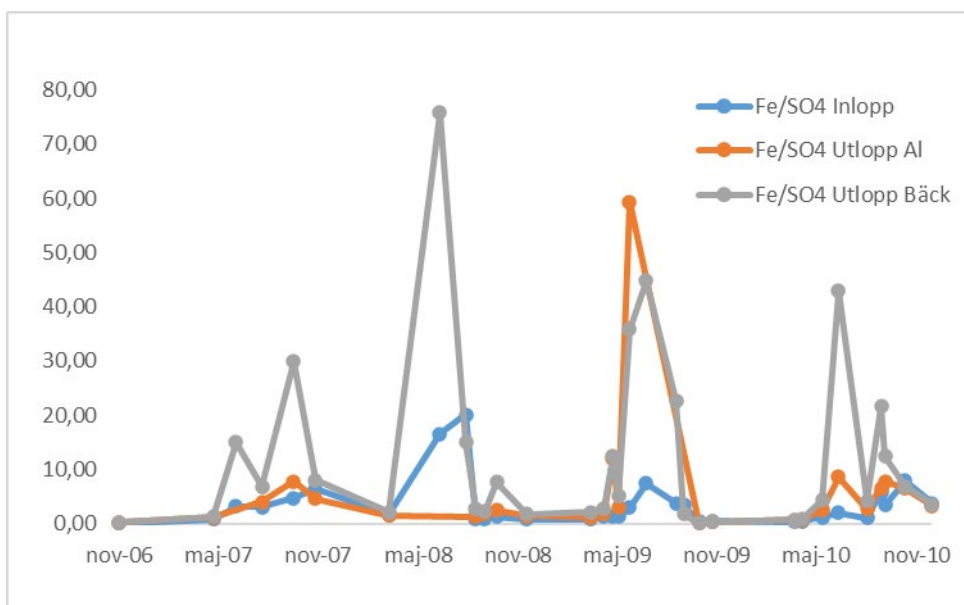
Figur 55. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Edshult. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 56. Variationen MeHg/Hg(II) för Edshult.

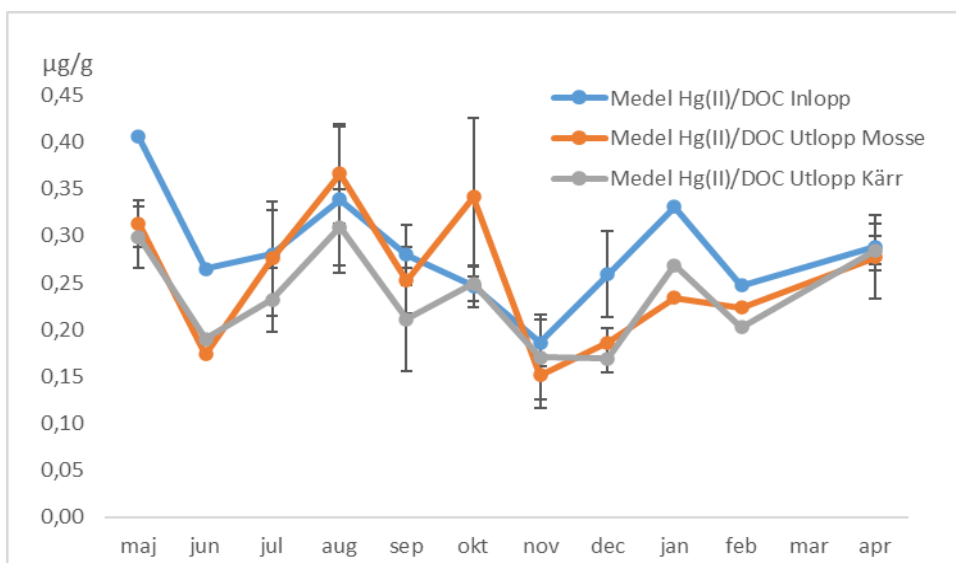


Figur 57. Medelvärde av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för Edshult. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

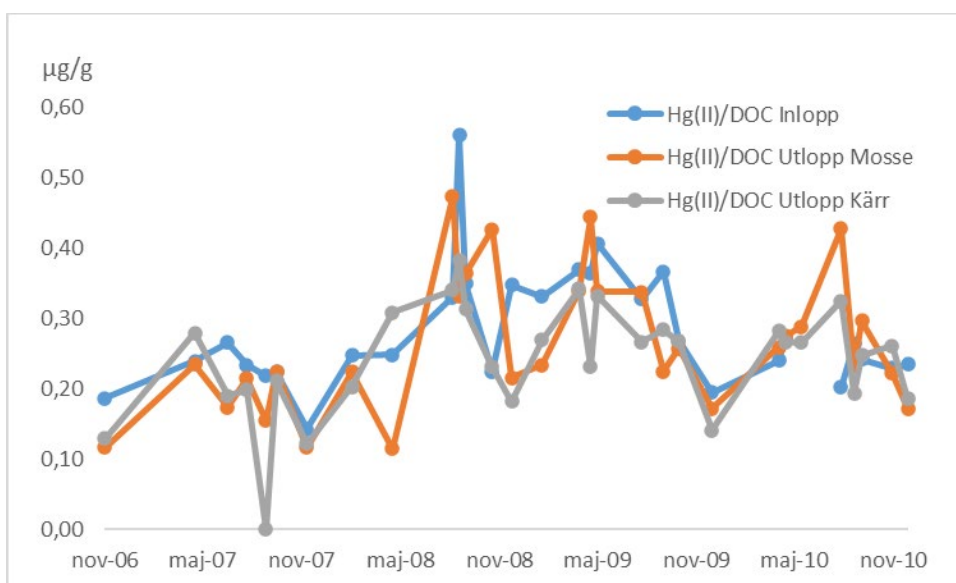


Figur 58. Variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  för Edshult.

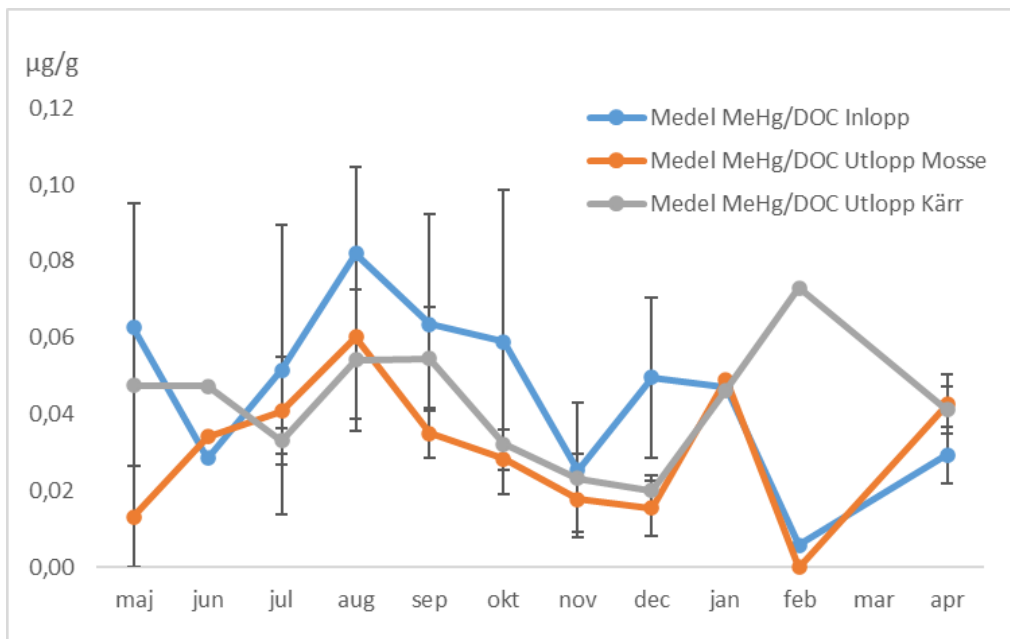
## Bilaga 7: Långedalen



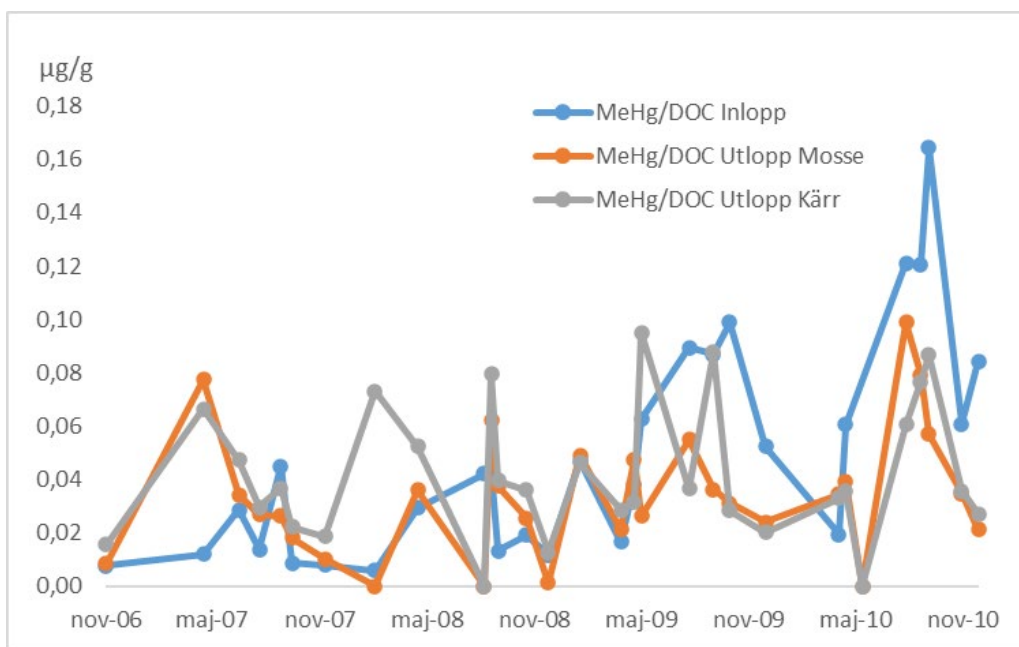
Figur 59. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



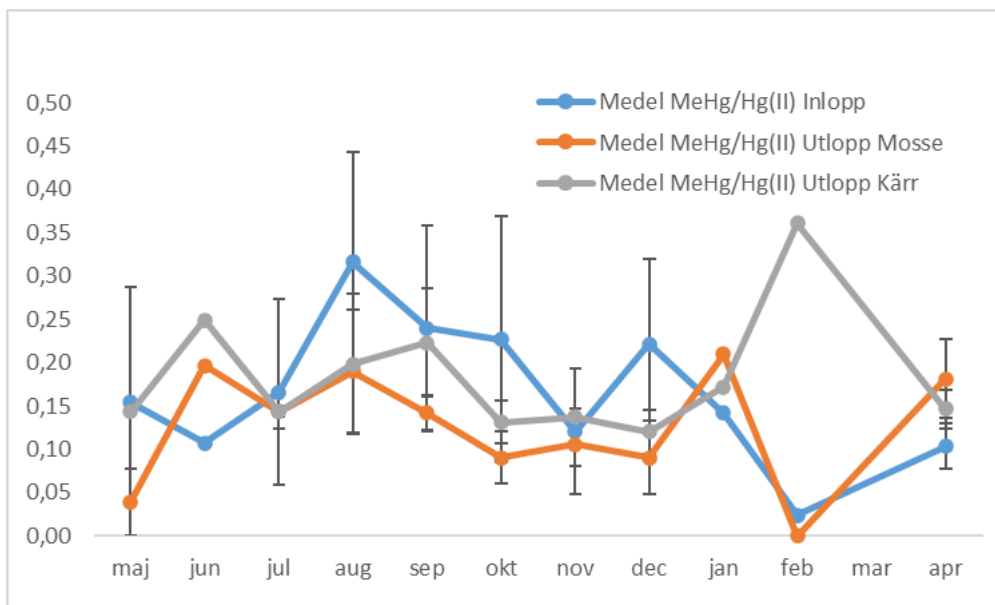
Figur 60. Variationen Hg(II)/DOC för Långedalen.



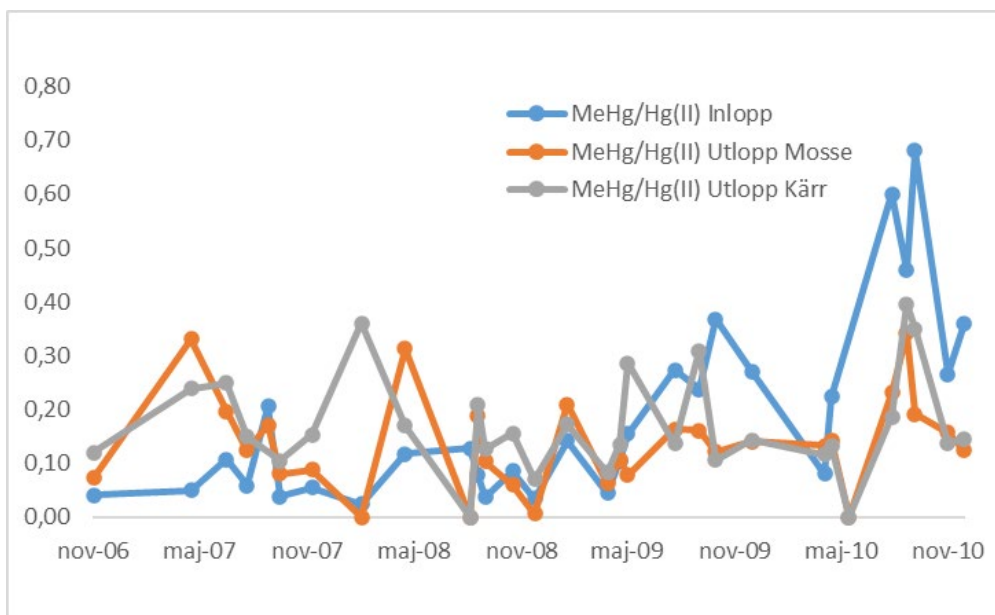
Figur 61. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 62. Variationen MeHg/DOC för Långedalen.

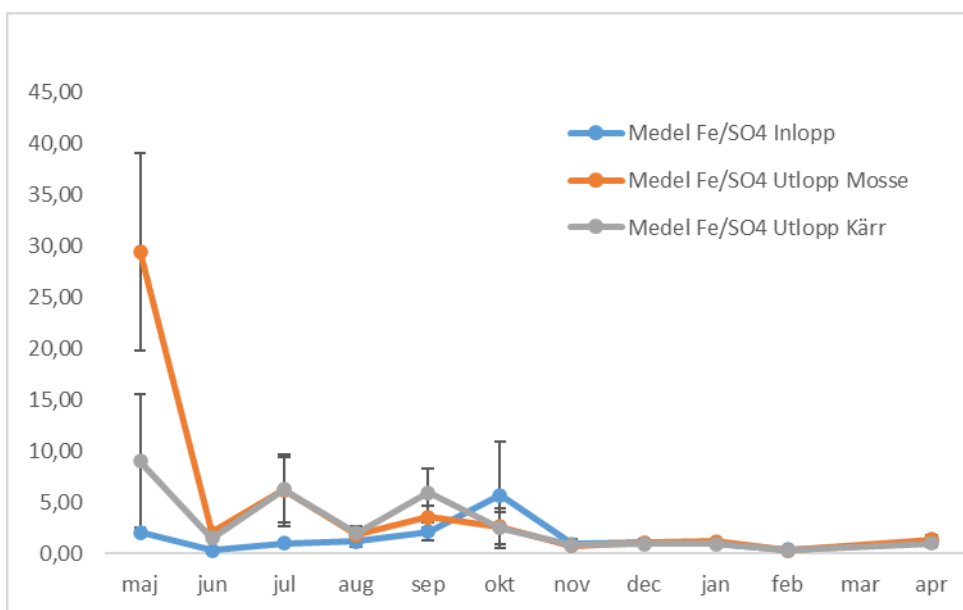


Figur 63. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

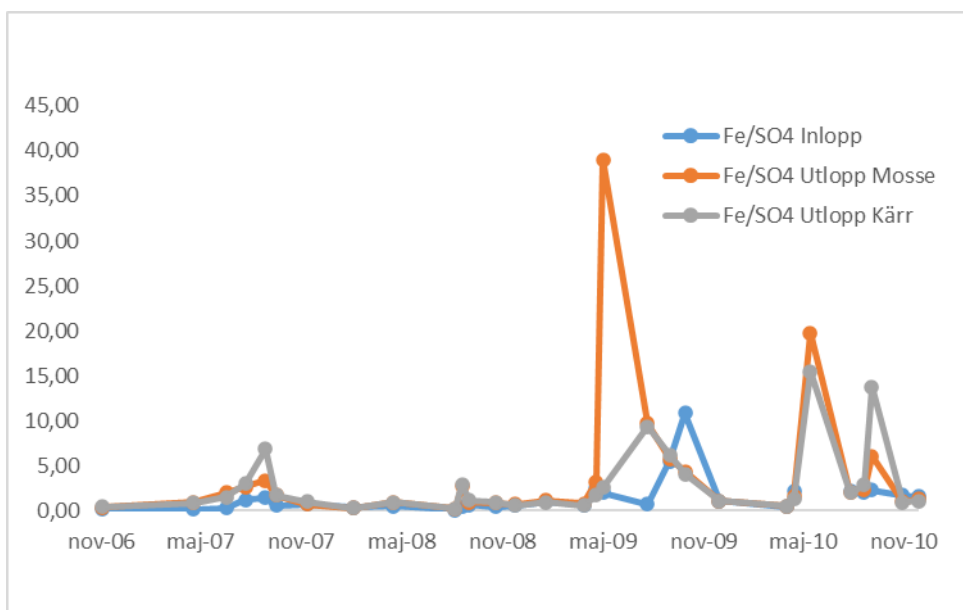


Figur 64. Variationen MeHg/Hg(II) för Långedalen.



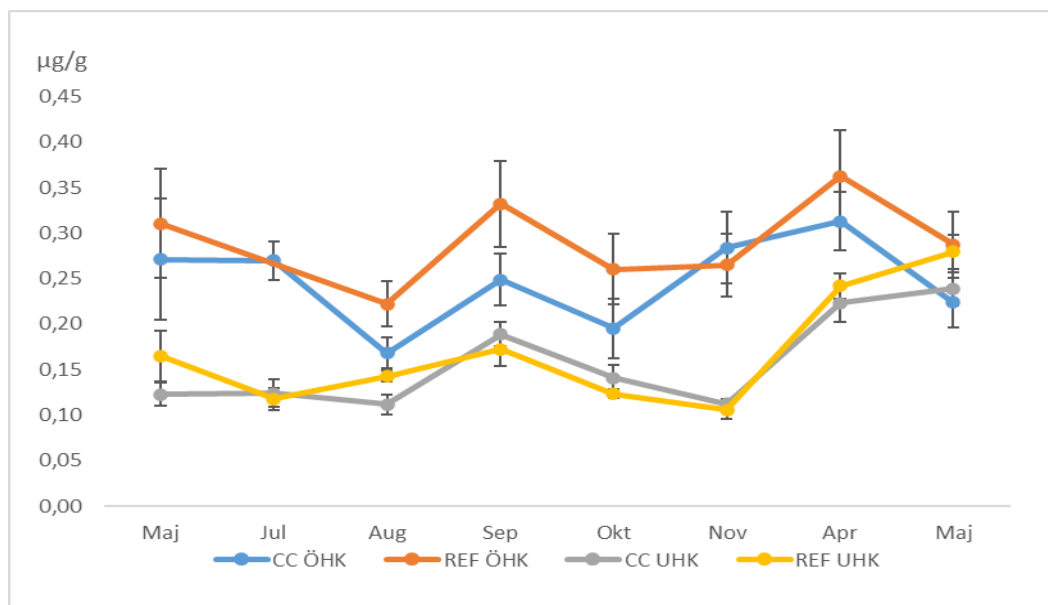


Figur 65. Medelvärde av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för Långedalen. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.

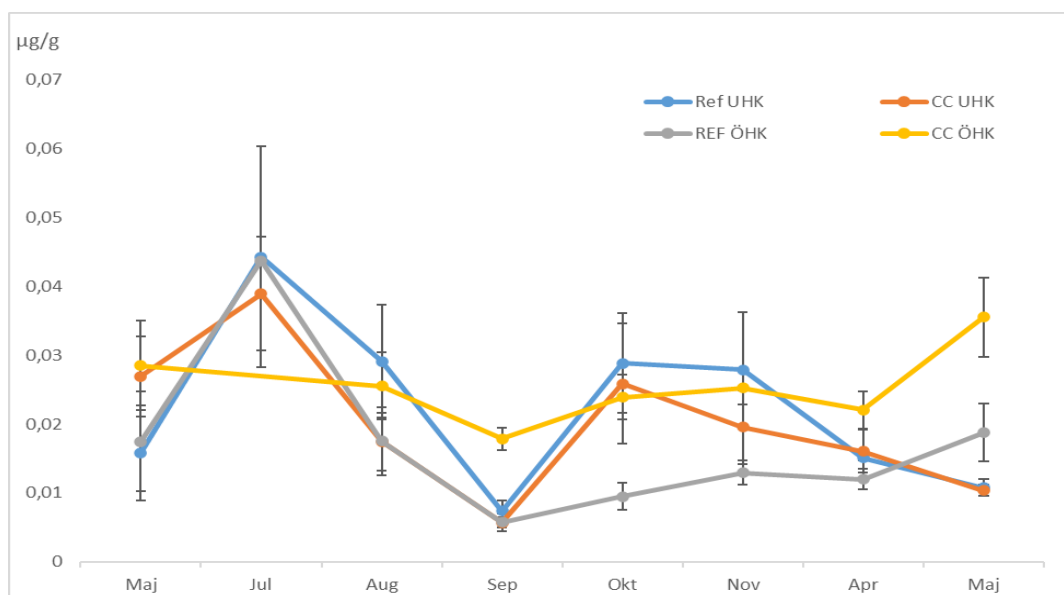


Figur 66. Variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  för Långedalen.

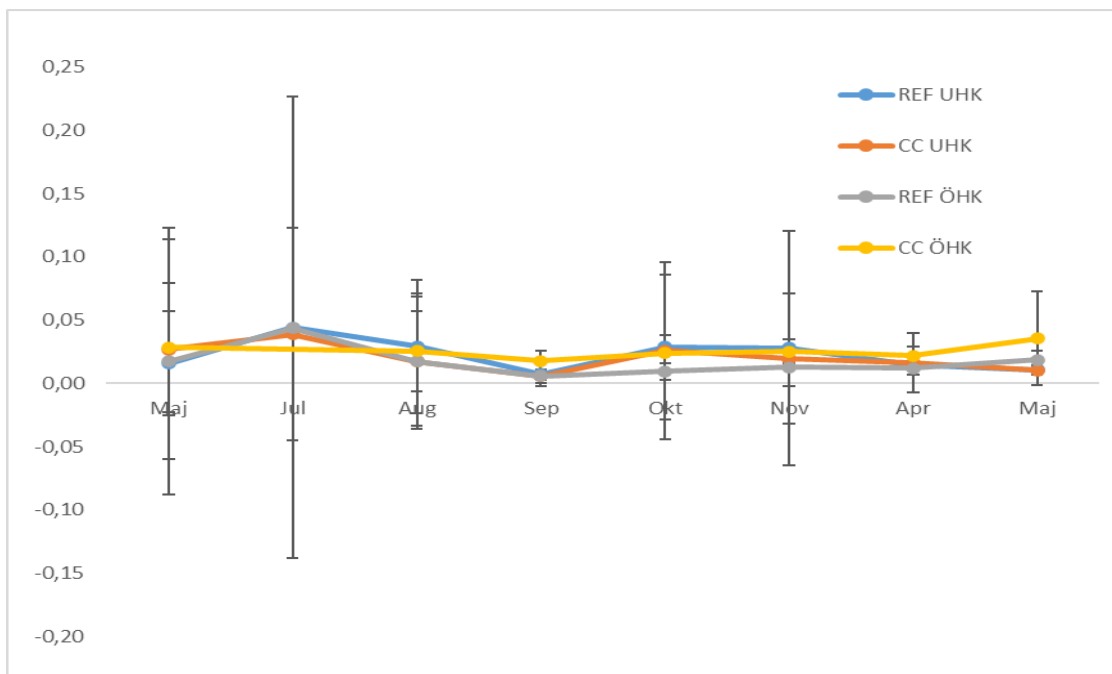
## Bilaga 8: Skogsjordar



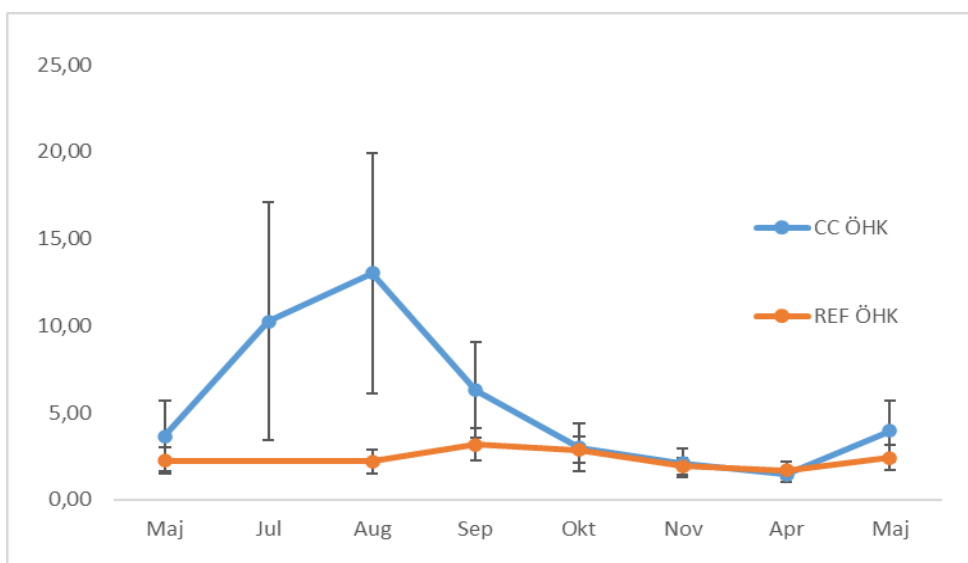
Figur 67. Medelvärde av variationen Hg(II)/DOC under året för skogsjordar. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



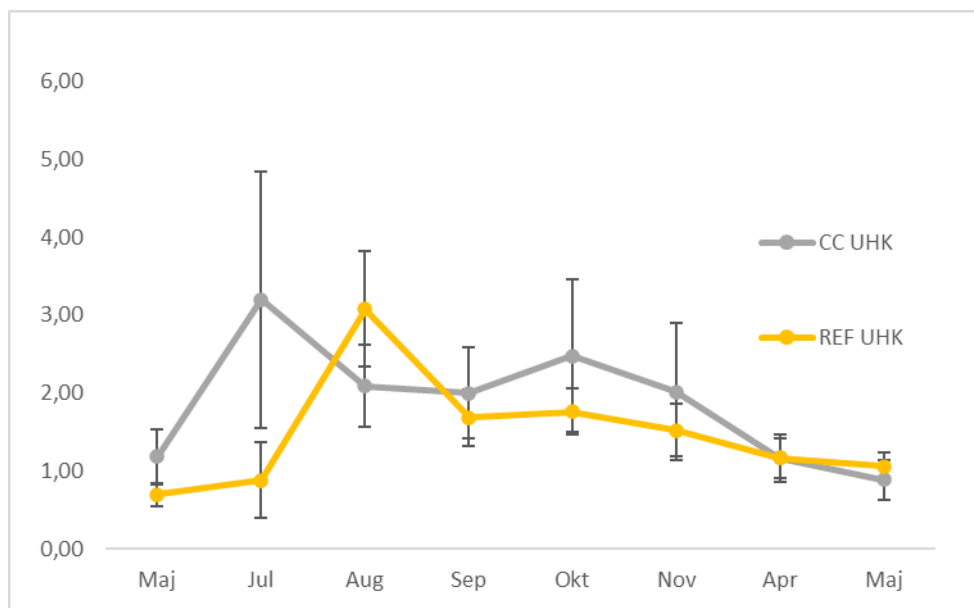
Figur 68. Medelvärde av variationen MeHg/DOC under året för skogsjordar. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 69. Medelvärde av variationen MeHg/Hg(II) under året för skogsjordar. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 70. Medelvärde av variationen Fe/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> under året för skogsjordar ÖHK. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.



Figur 71. Medelvärde av variationen  $\text{Fe}/\text{SO}_4^{2-}$  under året för skogsjordar UHK. Felstaplar representerar medelfel för bäckvattenmätningar efter månad.