

Projekt



Turingen

Analys av faktorer som styr förekomsten av totalkvicksilver och metylkvicksilver i Turingens och Lilla Turingens vattenmassor, plankton och fisk

Rapport till Nykvarns kommun

2011-05-23

Olof Regnéll, Cinnobex-MBC

SAMMANFATTNING

Inflödet av metylkvicksilver (MeHg) med Turingeån samt kvicksilvermetylering i Turingens och L. Turingens anoxiska vattenmassor under termoklinen förklarar troligen huvuddelen av anrikningen av Hg i Turingens och L. Turingens pelagiska näringskedjor. Hg-metyleringen i djupbottnarnas sediment orsakade däremot endast en mindre del av uppbyggnaden av MeHg i sjöarnas vattenmassor under 2010.

Omsättningen av MeHg i sjöarna är hög genom att det sker betydande förluster av MeHg från vattenmassan, troligen främst genom fotokemisk nedbrytning av MeHg i de övre vattenskikten. Förlusterna av MeHg i sjöarna innebar faktiskt att mer MeHg kom in från externa källor, främst med Turingeån, än vad sjöarna exporterade till Mälaren under provtagningsperioden 8 februari – 30 november. En budgetberäkning för sjöarnas övre och syresatta vattenskikt i augusti indikerade att externa och interna MeHg-källor var av samma storleksordning.

Hg-exponeringen av organismer som ingår i den bentiska näringskedjan skulle i betydande grad kunna orsakas av Hg-metylering i littoralzonens sediment samt i epifytonsamhällen på stenar, makrofyter och andra ytor. Littoralzonen ingick emellertid inte i det provtagningsprogram som utfördes under 2010 och som denna rapport bygger på. Ett studium av Hg-metyleringen i littoralzonen och vad denna innebär för upptaget av Hg i bentiska organismer bör ingå i kommande provtagningsprogram för att få en heltäckande bild av alla möjliga MeHg-källor som påverkar Hg-koncentrationerna i Turingens och L. Turingens organismer.

Bildningen av MeHg i vattnet under termoklinen styrdes av mängden Hg som tillfördes dessa vattenskikt samt av sulfidbildningen. Sulfidens roll i Hg-metyleringen är att den extraherar Hg från organiskt material och bildar lipofila Hg-sulfidkomplex som tas upp av Hg-metylerande bakterier. Sulfidbildningen styrdes i sin tur av mängden lättnedbrytbart organiskt kol, troligen främst i form av sedimenterande alger. Eftersom sulfathalterna i Turingesjöarna är höga är tillgången på sulfat en mindre kritisk faktor än tillförseln av organiskt kol i bildningen av sulfid och MeHg.

En faktor som troligen påverkade primärproduktionen och därmed tillförseln av organiskt kol var fosfor. Att döma av klorofyll *a* – koncentrationerna var primärproduktionen betydligt högre i L. Turingen än i Turingen, vilket kan kopplas till de högre fosforhalterna i L. Turingen än i Turingen. En trolig förklaring till skillnaderna i fosforkoncentration mellan sjöarna är att aluminiumgelen i Turingen har bundit upp och möjligen fortfarande binder upp fosfor.

En högre förekomst av sedimenterande alger i L. Turingen kan ha varit anledningen till att sulfatreduktionen var något intensivare i L. Turingen än i Turingen. Sulfatreduktionen resulterade emellertid i mindre MeHg-bildning i L. Turingen än i Turingen, vilket kan hänföras till den större förekomsten av Hg i Turingen.

Hg som kommer in med Turingeån och som är bundet till löst organiskt kol (DOC) tycks utgöra huvuddelen av det Hg som metyleras under termoklinen i Turingens centrala delar. Med tanke på vattentemperaturen bör Turingeåns vatten röra sig på nivåer som ungefär motsvarar övre delen av termoklinen under sommaren. Här och längre ner binder järn och aluminium till DOC, vilket leder till utflockning av DOC och därmed till sedimentation av Hg till djupare vattenlager. Möjligen kan partikelbundet Hg som kommer in med Turingeån betyda mer för Hg-metyleringen i Turingens södra delar som ligger närmare åmynningen, något som skulle kunna utredas i framtida undersökningar.

Anledningen till att åtgärderna i Turingeån och Turingen hittills inte har lett till lägre Hg-halter i sjöorganismerna är troligen att Hg- och MeHg-transporten i Turingeån inte har minskat, trots omläggningen av åfåran. Att täckningen av mynningsområdet och utläggningen av aluminiumgelen inte har haft någon påvisbar effekt i detta hänseende kan bero på att kvicksilvret i de täckta sedimenten i förhållandevis liten utsträckning spreds och metylerades.

Om det är ett korrekt antagande att aluminiumgelen orsakade de lägre fosforkoncentrationerna i vattnet och därmed den lägre primärproduktionen i Turingen än i L. Turingen, borde aluminiumgelen enligt ovan förda resonemang ha minskat MeHg-bildning i Turingens vattenmassa. Detta kan också ha skett, men effekten på Hg-halterna i sjöbiotan kan ha uteblivit på grund av att bioutspädningen av MeHg samtidigt minskade som ett resultat av lägre primärproduktion.

Vad som troligen skulle ge en snabb minskning av Hg-halterna i Turingens och L. Turingens biota är en sanering av Turingeån som leder till kraftigt sänkta kvicksilverhalter i åvattnet.

Hg-halterna i fisk, zooplankton och växtplankton var som tidigare klart högre i Turingen och L. Turingen än i Sundsörsviken, Mälaren. Som väntat ökade MeHg-halten uppåt i näringskedjan. Någon skillnad i Hg-halt eller MeHg-halt mellan abborre och mört i åldersklasserna 0+, 1+ och 2+ kunde inte ses.

Det fanns inga tydliga tecken på att Hg-belastningen påverkade fiskens tillväxt. Av visst intresse var att 2+ abborrar från Mälaren var signifikant större än 2+ abborrar från Turingen och L. Turingen på våren men inte på hösten. Detta skulle kunna tolkas som att en förhöjd stress till följd av Hg-belastning slog igenom som minskad tillväxt/ökad vikt förlust enbart under vinterperioden då fiskens födointag är lågt.

INNEHÅLLSLISTA

1.	Inledning	5
1.1	Målsättningar	5
1.2	Interna och externa metylkvicksilverkällor	6
1.2.1	Externa MeHg-källor	6
1.2.2	Interna MeHg-källor	6
1.2.3	MeHg-produktion och nedbrytning i sjöar	7
1.3	Anrikning av metylkvicksilver i vattenorganismer	8
2.	Metodik	10
2.1	Beräkning av ämnesmängder i vattenmassan	10
2.2	Beräkning av ämnestransporter	12
2.3	Statistik	12
3.	Resultat och diskussion	13
3.1	Metylkvicksilvermängder i sjöarnas vattenmassor	13
3.2	Inflöde av metylkvicksilver med Turingean	14
3.3	Atmosfärsdeposition av metylkvicksilver på sjöytorna	16
3.4	Inflöde av metylkvicksilver med övrigt vatten	17
3.5	Utflöde av metylkvicksilver från L. Turingen till Mälaren	17
3.6	MeHg-budget för Turingens och L. Turingens vattenmassor	19
3.7	Hg-metylering i Turingen och L. Turingen	22
3.7.1	Skiktningförhållanden, temperatur, syrgashalter, grumlighet och pH	23
3.7.2	Vertikala koncentrationsgradienter för MeHg och associerad vattenkemi	24
3.7.3	Samband mellan MeHg, oorganiskt Hg och sulfatreduktion	31
3.8	THg-budget för Turingens och L. Turingens vattenmassor	34
3.9	Budgetar för POC, DOC och fosfor	35
3.10	Hg i biota	38
3.10.1	THg och MeHg i plankton	38
3.10.2	THg och MeHg i fisk	40
3.10.3	Varför har åtgärderna inte lett till sänkta Hg-halter i fisken?	46
4.	Förslag till fortsatta studier	47
5.	Slutsatser	48
6.	Tack	49
7.	Referenser	49
8.	Bilagor (1, 2 och 3)	51

1. Inledning

Turingen och Lilla Turingen är sammanhängande sjöar som kontaminerats med kvicksilver (Hg) genom att Turlingeån har transporterat Hg-föroreningar från Nykvarns pappersbruk till Turingen. Utflödet från L. Turingen mynnar i Sundsörsviken, södra Mälaren.

För att minska Hg-belastningen på Turingesjöarnas organismer har olika åtgärder vidtagits. Dessa innefattar omläggning av Turlingeåns åfåra, övertäckning av mynningsområdet med geotextilduk, tätskikt och skyddskikt, utläggning av aluminiumgel över Turingens djupbottnar, samt anläggning av vall utmed Turlingeån norr om E20.

Åtgärderna har emellertid hittills inte lett till tydliga minskningar av Hg-halterna i sjöarnas organismer (Petsonk och Land 2011). Ett provtagningsprogram utformades därför för att ta reda på varför de förväntade effekterna av åtgärderna har uteblivit. Provtagningsprogrammet sattes i verket under 2010 och gav bland annat detaljerad information om sjöarnas vattenkemi och om uppbyggnaden av olika former av Hg i vattenmassan under sommaren då sjöarna skiktades. Hg- och MeHg-halter mättes även i växtplankton, zooplankton och fisk.

1.1 Målsättningar

Huvudmålsättningen med denna rapport är att förklara vilka faktorer som är avgörande för hur mycket Hg som tas upp av vattenorganismer i Turingen och Lilla Turingen.

Metylkvicksilver (CH_3Hg^+ , MeHg) är den Hg-form som anrikas i sjöars näringskedjor. Därför var det av stor vikt att identifiera källorna till det MeHg som tas upp av plankton och fisk samt att utreda vilka miljöfaktorer som påverkar förekomsten av MeHg i Turingen och Lilla Turingen.

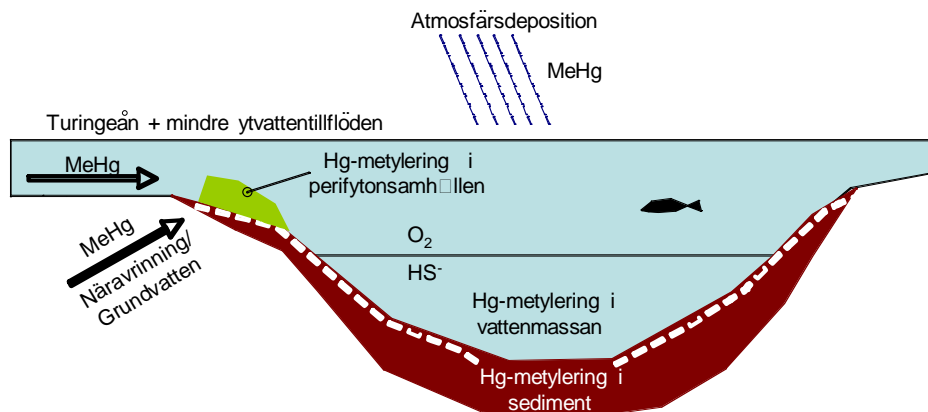
Centrala frågor som utreds i rapporten listas nedan.

- Förklaras MeHg i plankton och fisk främst av extern tillförsel av MeHg eller av att Hg metyleras i sjöarna?
- Vilka miljöfaktorer påverkar hur mycket MeHg som bildas i sjöarna?
- Varifrån kommer kvicksilvret som metyleras i sjöarna?

Vidare görs en utvärdering av mätresultatens tillförlighet och förslag ges till fortsatta studier som kan bringa ytterligare klarhet i frågeställningarna ovan.

1.2 Interna och externa metylkvicksilverkällor

Möjliga interna och externa MeHg-källor som orsakar MeHg-exponering av Turingens och L. Turingens organismer visas i **Figur 1.1** nedan.



Figur 1.1. Externa metylkvicksilverkällor (Turingeån, atmosfärsdeposition, näravrinning, grundvatteninflöden) och interna (Hg-metylering i ytsediment, i den anoxiska delen av vattenmassan, samt i perifytonsamhällen) som troligen alla i viss grad orsakar Hg-belastning av Turingens och L. Turingens organismer.

1.2.1 Externa MeHg-källor

MeHg tillförs sjövattnet med Turingeån som dominerar Turingens och Lilla Turingens vattenbudget. Turingeån är fortfarande förorenad med Hg och förhöjd förekomst av organiskt material, t.ex. från cellulosafiber, orsakar troligen Hg-metylering i åns sediment och i zonen runt ån i vilken åvatten och markvatten blandas (den hyporheiska zonen). Hg-metylering kan i rinnande vatten även förekomma i ”påväxt” på stenar och växter (Tsui et al. 2010). Vid tidigare undersökningar har relativt höga MeHg-koncentrationer uppmätts i Turingeåns vatten. MeHg-koncentrationen uppmättes vid flera tillfällen i Turingeån under 2010. Detta tillsammans med beräkningar av dygnsflöden av vatten möjliggjorde uppskattningar av hur mycket MeHg som tillfördes Turingen med Turingeåns vatten under 2010.

En annan extern MeHg-källa är nederbörd. Förekomsten av MeHg i nederbörd kan vara tillräckligt hög för att direktdeposition på sjöytan skall utgöra en viktig term i en sjös MeHg-budget, men knappast för Turingen och Lilla Turingen med tanke på det lokala kontamineringsläget. MeHg-koncentrationen mättes i nederbörd under 2010. Därmed gick det att uppskatta effekten av direktdeposition av MeHg med nederbörd på sjöarnas MeHg budget.

Ytterligare externa MeHg-källor är mindre ytvattentillrinning, näravrinning och grundvattenutflöden. Dessa flödens inverkan på sjöarnas MeHg-budget kan inte utredas, eftersom inga mätningar har utförts som ger direkt vägledning om storleken på dessa. Man kan dock utgå från att dessa MeHg-flöden är marginella i jämförelse med de MeHg-mängder som orsakas av Turingeåns inflöde och av Hg-metylering i sjöarna.

1.2.2 Interna MeHg-källor

Intern produktion av MeHg (Hg-metylering) kunde förväntas förekomma i Turingesjöarnas ytsediment, anoxiska delar av vattenmassan under termoklinen samt i perifytonsamhällen i littoralzonen (**Figur 1.1**). Mätningar av MeHg och relaterad vattenkemi i vattenmassan utgjorde underlag för bedömning av ytsedimentets och vattenmassans relativa roll i uppbyggnaden

den av MeHg i vattenmassan i och under termoklinen. Däremot utfördes inga mätningar som möjliggjorde bedömning av Hg-metyleringen i perifytosamhällen.

1.2.3 MeHg-produktion och nedbrytning i sjöar

Hg-metylering sker främst under den varma delen av året och orsakas av mikrobiell aktivitet i ytsediment och i vattenmassan. Generellt gäller att Hg metyleras av anaeroba mikroorganismer i miljöer där nedbrytningen av organiskt material leder till att syret förbrukas. Ju mer Hg som föreligger i sådana miljöer ju mer MeHg produceras, eftersom sannolikheten att en bakterie exponeras för Hg ökar med ökad förekomst av Hg. Hg måste emellertid vara i en form som tas upp av bakterier, annars sker troligen endast en ytterst begränsad Hg-metylering. Det kan också nämnas att Hg-halter över en viss nivå kan hämma den mikrobiella aktiviteten och därmed Hg-metyleringen, eller inducera enzymssystem som bryter ner MeHg (Shaeffer et al. 2004).

Sulfatreduktion är en anaerob mikrobiell process som leder till att sulfid bildas. Sulfid extraherar tvåvärt Hg, Hg(II), från organiskt material och bildar HgS. Detta föreligger delvis som komplexet Hg(SH)₂, vilket har lipofil karaktär och därmed söker sig till ytor, bland annat till bakterieceller (Hudson et al. 1994). Sulfatreduktion förekommer i stort sett i alla sjöar vars bottenvatten blir syrefritt under sommaren. Eftersom sulfatkoncentrationerna är relativt höga och vattnet tämligen näringsrikt kan en hög sulfidproduktion i Turingesjöarna förväntas.

Vattnet ovanför littoralzonens grunt liggande sediment är syrerikt, vilket innebär att sedimentytan är oxiderad. Metyleringen av Hg kan förväntas äga rum strax under det oxiderade skiktet som består bland annat av järn- och manganoxider. Dessa fungerar som en diffusions-spärr och motverkar därmed att MeHg läcker ut i vattnet.

Littoral sediment belägna i zoner av grundvattenutflöden kan emellertid vara betydande källor till MeHg i vattenmassan (Krabbenhoft et al. 1998). En annan källa till MeHg i littoralzonen är påväxtalger på stenar och makrofyter (Cleckner et al. 1999, Desrosiers et al. 2006). Påväxtalger utnyttjas som kolkälla av bakterier som utnyttjar exudat och bryter ner döda algceller. Det kan förefalla mindre sannolikt att sulfid bildas i påväxtsamhällen på grund av den höga tillförseln av syrgas, men det finns studier som tyder på att sulfatreduktion kan förekomma i dessa och att därmed Hg(SH)₂ skulle kunna bildas (Cleckner et al. 1999). Speciellt nattetid då syrgasproduktionen har avstannat kan sannolikt respirationen leda till att allt syre förbrukas i de inre delarna av påväxtsamhällena.

Profundala sediment som ligger under eller på samma nivå som termoklinen under sommaren kan förlora sitt skikt av järn- och manganoxider, vilket innebär att läckaget av MeHg till det överliggande vattnet ökar. När syrgastillförseln upphör och enkla organiska molekyler har förbrukats av anaeroba mikroorganismer avtar emellertid den mikrobiella aktiviteten i sedimentet, vilket innebär att Hg-metyleringen avtar. Hg-metyleringen förflyttas då från ytsedimentet till vattenskikten ovanför. I synnerhet är förhållandena i termoklinen gynnsamma för mikrobiell aktivitet och i nedre delen av termoklinen och strax under denna är förhållandena gynnsamma för sulfatreducerande bakterier (SRB) (Watras och Bloom 1994). Förutom att SRB överför organiskt bundet Hg(II) till Hg(SH)₂, vilket medför att kvicksilvret tas upp av bakterier, är förmågan att metylera Hg utbredd i denna bakteriegrupp (Ullrich et al. 2001).

I sjöar som Turingen, för vilka en stor del av vattenmassan blir anoxisk under sommaren, kan man förvänta att huvuddelen av MeHg-produktionen äger rum i vattenmassan. Hur mycket

MeHg som bildas kan antas bero på hur mycket lättnedbrytbart organiskt material och Hg som tillförs vattenlagren nedanför termoklinen. Organiskt material och Hg som belastar Turingens anoxiska vattenmassa skulle kunna utgöras av sedimenterande alger, resuspendrat sediment och av Hg-kontaminerade organiska partiklar, kolloider och löst organiska ämnen som flödar in med Turingeån. Tillförsel av sulfat och andra näringsämnen än organiskt kol, exempelvis fosfor, kan också öka Hg-metyleringen, beroende på om nedbrytningen av organiskt material begränsas av fosfortillgången och om sulfatreduktionen begränsas av sulfattillgången. Fosfor kan öka Hg-metyleringen även genom att öka primärproduktionen och därmed öka mängden sedimenterande alger och mängden perifyton. Det finns också en koppling mellan sulfat och fosfor genom att sulfatreduktion och bildning av sulfid kan leda till att bindningen mellan järn och fosfor bryts och att därmed fosfor frigges (Roden och Edmonds 1997; Lamers et al. 1998).

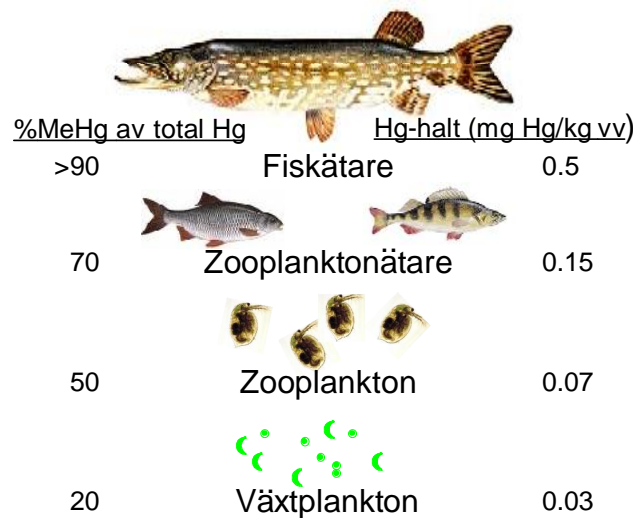
MeHg i sjövattnet bryts ner av solljus genom att vattenburet Fe(III) reduceras till Fe(II), vilket kan oxideras tillbaka till Fe(III) genom en reaktion med väteperoxid (H_2O_2) under bildning av hydroxylradikaler ($OH\cdot$) (Sellers et al. 2001, Hammerschmidt och Fitzgerald 2010). Dessa omvandlar MeHg till metanol och Hg(II) (Chen et al. 2003).

Bakteriell nedbrytning av MeHg förekommer också, men denna är troligen av mindre betydelse än den fotokemiskt betingade nedbrytningen av MeHg, åtminstone i grunda sjöar och i sjöar med gott siktdjup. Det förfaller sannolikt att MeHg kan brytas ner även som ett resultat av syresättning av hela vattenmassan i samband med höstcirkulationen, eftersom detta leder till att Fe(II) som har förelegat i det anoxiska bottenvattnet då kommer i kontakt med väteperoxid. I vilket fall som helst försvinner en stor del av metylkvicksilvret i vattenmassan i samband med höstcirkulationen. Förutom genom nedbrytning kan minskningen i mängden MeHg förklaras av upptag i biomassa och sorption till sediment (Regnell et al. 1997). Troligen har nedbrytning av MeHg stor betydelse för MeHg-koncentrationen i sjövattnet och därmed för upptaget av MeHg i sjöars pelagiska näringskedjor. Höga syrgashalter och hög ljusintensitet kan förväntas gynna nedbrytningen av MeHg. Höga koncentrationer av organiskt material i vattnet minskar troligen nedbrytningen av MeHg genom att minska ljusintensiteten och genom att organiska ämnen förbrukar hydroxylradikaler.

1.3 Anrikning av metylkvicksilver i vattenorganismer

Fytoplankton (växtplankton), makrofyter (vattenväxter) och perifyton (mikroalger som växer på fasta ytor) tar upp Hg från vattnet. Eftersom Hg i syresatt sjövattnet ovanför termoklinen normalt består till 90 – 95 % av oorganiskt Hg(II) är det främst sådant Hg som tas upp i basen av näringskedjan. Anrikningen i förhållande till vattnet, biokoncentrationsfaktorn (BCF), är emellertid högre för MeHg än för oorganiskt Hg(II). Detta gäller i ännu högre grad anrikningen av Hg från födan. Anrikningen av MeHg från födan (biomagnifikationen) är kraftig, medan oorganiskt Hg knappast anrikas alls. Detta medför att Hg-koncentrationen ökar för varje steg i näringskedjan, liksom andelen av totalkvicksilver (THg) som utgörs av MeHg (**Figur 1.2**). En stark koppling mellan Hg-halt i organismer från de övre trofinivåerna och mängden MeHg i vattenmassan kan förväntas, i synnerhet för organismer som ingår i den pelagiska näringskedjan vars bas är fytoplankton och zooplankton. För organismer i den bentiska näringskedjan vars bas är perifyton, makrofyter och ryggradslösa bottenlevande djur är denna koppling inte lika uppenbar. Bentiska organismer kan nämligen ta upp MeHg direkt från sedimentet i littoralzonen och genom att utnyttja MeHg-producerande perifytonsamhällen som födoresurs. Betare och bottenlevande organismer i littoralzonen kan därmed anrika MeHg i en grad som inte har en direkt koppling till mängden MeHg i vattenmassan. Fisk med ett starkt bentiskt

inslag i dieten kan följaktligen förväntas uppvisa svagare samband med mängden MeHg i vattnet än fisk som mer renodlat söker föda i den pelagiska näringskedjan.



Figur 1.2. Kvicksilverhalter och andelar av totalkvikksilverhalten som utgörs av metylkvikksilver på olika trofnivåer i den pelagiska näringskedjan. Värdena är representativa för en "normal" svensk sjö.

En exponering för MeHg leder till högst upptag i organismer om den sker när tillväxten är som högst, det vill säga under sommarhalvåret. Detta måste man ta hänsyn till när man bedömer olika MeHg-källors inverkan på MeHg-halten i vattenorganismer. Inte bara tidskopplingen utan även rumskopplingen är naturligtvis viktig. MeHg som bildas och föreligger i den anoxiska vattenmassan är i stor utsträckning isolerat från organismerna som lever i den syresatta, väl omblandade övre delen av vattenmassan. Man kan därmed anta att MeHg-källor i littoralen, samt MeHg som direkt tillförs ytvattnet med nederbörd och åvatten har proportionellt sett större inverkan på MeHg-halterna i organismerna än MeHg som produceras i profunda sediment och i anoxiskt vatten under termoklinen. Det sker dock en viss transport av MeHg från den anoxiska vattenmassan till de övre vattenlagren i samband med att termoklinen sjunker under sommaren. Dessutom utsätts organismerna för en puls av bottenvattnet i samband med att vattenmassan cirkulerar på hösten.

Man kan heller inte utesluta att zooplankton exponeras för MeHg i termoklinen, eftersom de förflyttar sig neråt i vattenpelaren när ljusintensiteten tilltar under dagen. En möjlig förklaring till beteendet är att undvika predation (Lampert 1989). I en studie av MeHg-halten i zooplankton i en sjö i Wisconsin, USA, som skiktades under sommaren fann man att mängden MeHg som byggdes upp i bottenvattnet (hypolimnion) var korrelerad med upptaget av MeHg i zooplankton under sommaren. Högst MeHg-halter i zooplankton uppmättes en kort tid efter höstcirkulationen (Herrin et al. 1998).

En annan faktor av potentiellt stor betydelse för hur mycket MeHg som tas upp av vattenorganismer är i vilken form metylkvikksilvret föreligger i vattnet. Om det är bundet till lösta ämnen eller partiklar som inte tas upp eller äts upp av organismer minskar dess upptag i näringskedjan. Exempelvis minskar metylkvikksilvrets biotillgänglighet av humusämnen i vattnet (Monson och Brezonik 1999; Sjöblom et al. 2000).

Hur produktiv en sjö är (sjöns trofigrad) kan påverka MeHg-halterna i vattenorganismer genom att bioutspädningen är större i en produktiv sjö än i en näringsfattig sjö (Pickhardt et al.

2002; Chen och Folt 2005). Samtidigt kan en stor produktion av växtplankton gynna den mikrobiella aktivitet som orsakar Hg-metylering.

De enskilda organismernas tillväxt kan också påverka organismernas MeHg-halter. I vissa fall kan troligen även det omvända gälla, det vill säga att hög MeHg-belastning leder till låg tillväxt på grund av att metylkvicksilvret stör metabolismen. Om två individer av samma art och ålder, exempelvis 1-åriga abborrar, är olika stora som ett resultat av olika födokonvertering (andelen av födans vikt som omvandlas till biomassa) leder detta troligen till att den mindre individen med lägst födokonvertering har högre MeHg-halt. Om födokonverteringen är den samma och den större individen är större på grund av den äter mer än den mindre individen kan detta istället innebära att den större individen har högst Hg-halt, i synnerhet om den större individen söker föda på högre trofinivåer än den mindre individen. Det finns således inget klart samband mellan fiskars tillväxt och deras MeHg-halter. För rovfiskar gäller dock allmänt att Hg-halten i fisk ökar med fiskens storlek och ålder, vilket beror främst på att storleksökning leder till att fisken söker föda på allt högre trofinivåer.

2. Metodik

För beskrivning av metodik rörande provtagning och kemiska bestämningar hänvisas till Petsonk och Land 2011. Här beskrivs de beräkningssätt och den statistik som utnyttjats vid nedanstående analys av resultaten.

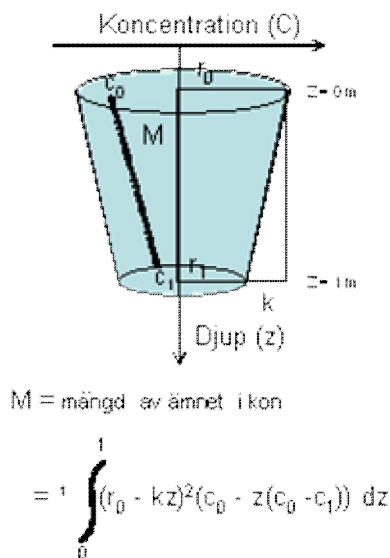
2.1 Beräkning av ämnesmängder i vattenmassan

Mängden av ett ämne i en sjös vattenmassa kan räknas ut som koncentrationen av ämnet multiplicerat med vattenmassans volym. Problemet är att koncentrationen varierar med djupet, i synnerhet när vattenmassan är skiktad. Man kan därför dela upp vattenmassan i delvolymerna vilket har gjorts. Utifrån en framtagen hypsograf har Turingens respektive L. Turingens volym delats upp i 1-metersskikt: 0 – 1 m, 1 – 2 m, 2 – 3 m, etc. (uppgifter erhållna av Ronald Bergman). Ett någorlunda acceptabelt sätt att räkna ut ämnesmängderna i varje delvolym är att räkna ut en representativ ämneskoncentration för varje delvolym.

Även inom varje delvolym kan dock ämneskoncentrationen variera avsevärt med djupet. Man skulle kunna ansätta en genomsnittskoncentration, men detta skulle leda till en överskattning av ämnesmängden om koncentrationen ökar med djupet och till en underskattning om koncentrationen minskar med djupet, i synnerhet om tvärsnittsarean av volymen minskar kraftigt med djupet. För att minska detta problem omvandlades delvolymerna (0 - 1 m, 1 – 2 m, etc.) till stympade koner med höjden 1 m. Den översta tvärsnittsarean (A_0) för skiktet 0 – 1 m är naturligtvis sjöytan. Motsvarande radie (r_0) erhålls genom sambandet $A_0 = \pi r_0^2$. Den nedre tvärsnittsarean (A_1) och därmed r_1 ges sedan av skiktets volym. Genom att upprepa denna procedur för delvolymerna under (för vilken A_1 är den övre begränsningsytan) kan samtliga tvärsnittsareor och därmed radier räknas ut. Genom att sedan anta att koncentrationen C_z i intervallet 0 - 1 m för varje delvolym varierar linjärt med djupet (z) kan man räkna mängden av ämnet i delvolymerna (**Figur 2.1**). Koncentration C_0 i delvolymens övre gräns och koncentrationen C_1 i delvolymens nedre gräns beräknades genom interpolering. Här användes de koncentrationsbestämningar som närmast omgärdade de djup som motsvarade den övre respektive undre gränsen för delvolymerna.

Ett problem med denna beräkningsmetod uppstod för Turingen (men inte för L. Turingen) genom att radien för tvärsnittsarean på djupet 9 m blev negativ (-10.5 m). Det gick således

inte att forcera in sjövolymen mellan 8 och 9 m i en stympad kon givet den övre tvärsnittsarean. Detta kan ha att göra med att volymen mellan 8 och 9 m har underskattats något eller kanske mer troligt att Turingens tvärsnittsarea varierade kraftigt diskontinuerligt med djupet mellan 8 och 9 m. Den stora skillnaden i volym mellan ovanliggande 1-m skikt och skiktet 8 – 9 m talar för det senare. Den negativa radien motsvarar att konen fullföljdes till konspetsen mellan 8 och 9 m och fortsatte efter denna (mot timglasform). Volymen nedanför spetsen är rent matematiskt negativ och innebär att ämnesmängden i denna volym är negativ. Delvolymerna nedanför 8 m är dock så små och den negativa volymen så liten i förhållande till dessa delvolymerna att detta hade marginell effekt på uträkningen av ämnesmängderna. I de fall $C_0 = C_1$ skulle den negativa volymen inte ha någon effekt alls på uträkningen. Inget gjordes därför för att korrigera felet. Det vore annars möjligt att ansätta genomsnittskoncentrationer för delvolymerna mellan 8 – 9 respektive mellan 9 – 10 m.



Figur 2.1. Uträkning av ämnesmängden (M) i en delvolym av en sjö, där delvolymen med djupet 1 m har omvandlats till en stympad kon. Ämneskoncentrationen C_0 vid delvolymens övre gräns antas förändras linjärt till ämneskoncentrationen C_1 vid delvolymens nedre gräns.

För delvolymerna ovanför termoklinen antogs att koncentrationen som uppmätts i ytvattnet var representativ för alla delvolymerna och att $C_0 = C_1$. För dessa delvolymerna skulle man således lika gärna kunna ha räknat ut ämnesmängden som den uppmätta koncentrationen multiplicerat med vattenvolymen.

Vid uträkningen av ämnesmängderna togs ingen hänsyn till sjöarnas magasinförändringar under provtagningsperioden.

Ämneskoncentrationerna i vattenpelaren uppmättes vid station D i Turingen och vid station L i Lilla Turingen vid 8 tillfällen under 2010. Vid de tillfällen då vattenpelaren var skiktad mättes koncentrationerna på flera djup i och under termoklinen. Provtagningsdjupen bestämdes med utgångspunkt från *in situ* mätningar av vertikala profiler för temperatur, löst syrgas, pH, konduktivitet, redoxpotential och grumlighet (**Bilaga 1**). Vid samtliga provtagningsstillfällen togs vattenprov i vattenytan och strax ovanför botten.

När sjöarna var omblandade och vattenprov togs enbart i yt- och bottenvatten bestämdes ämneskoncentrationerna vid de olika volymernas gränssytor genom linjär interpolering.

2.2 Beräkning av ämnestransporter

Med hjälp av erhållna dygnsflöden (beräknade från pegelavläsningar vid Kungsbron, och uppräknade genom jämförelser med modellerade flödesdata från SMHI till att gälla vid Turingeåns utflöde i Turingen) och de ämneskoncentrationer som uppmättes i Turingeåns vatten strax ovanför utflödet i Turingen (station TV) kunde de ämnesmängder som tillfördes Turingen med Turingeån uppskattas. Dygnskoncentrationerna har uppskattats genom linjär interpolering mellan de koncentrationer som uppmättes i ån vid 8 tillfällen mellan den 8 februari och den 30 november 2010.

För att beräkna ämnesutflödena från L. Turingen till Mälaren användes motsvarande flödesdata för utflödet till Mälaren (i genomsnitt 25 % högre flöden än vid Turingeåns utlopp i Turingen) samt ämneskoncentrationer i L. Turingens ytvatten (ovanför termoklinen) vid station L. Dessa koncentrationer antogs vara representativa för utflödet till Mälaren.

För att beräkna ämnestransporterna från Turingen till L. Turingen antogs att ämneskoncentrationerna i ytan (ovanför termoklinen) vid station D var representativa för vattnet som flödade mellan sjöarna. Vattenflödet mellan sjöarna uppskattades med en ekvation för vilken antogs att sjöarna utöver Turingeåns inflöde tillfördes vatten som motsvarade 25 % av Turingeåns vattenföring vid utflödet i Turingen. Uppdelningen av detta "extravatten" mellan sjöarna gjordes i proportion till sjöarnas ytor. Vidare antogs att sjöarnas magasinförändringar (i absoluta tal) skedde i proportion till sjöytorna (**Bilaga 2**). THg-koncentrationen i "extravattnet", vilket bestod av tillrinning med mindre vattendrag och direktdeposition av nederbörd på sjöytorna, antogs vara 5 ng Hg/L och MeHg-koncentrationen 0.1 ng Hg/L. Detta motsvarade c:a 30 % respektive 40 % av motsvarande volymsintegrerade medelkoncentrationer i Turingeån. Andelen MeHg av THg var relativt låg i Turingeån (c:a 2 %), vilket kan ha berott på att en stor del av kvicksilvret i vattnet var partikelbundet.

Våtdepositionen av kvicksilver (THg och MeHg) direkt på sjöytan kunde beräknas med hjälp av uppmätt koncentration i nederbördsvatten och volymen nederbördsvatten i uppsatta våtdepositions-mätare. Volymen nederbörd i mätaren omvandlades till mm nederbörd varefter det gick att beräkna den totala volymen nederbörd och ämnesmängden i denna som direktdeponerades på sjöytorna. Eftersom THg-bestämningarna gav misstänkt låga värden antogs att THg-koncentrationen i nederbörden var 10 ng Hg/L (John Munthe, IVL, muntligen).

2.3 Statistik

Samband mellan olika variabler undersöktes med linjär regression. F-test användes för att testa om regressionslinjens lutning var signifikant skild från 0. Skillnader i linjära förhållanden mellan två variabler undersöktes med ANCOVA (analysis of covariance). Exempelvis användes ANCOVA för att testa om lutningen av regressionslinjen mellan Hg-koncentration och MeHg-koncentration i vattenpelaren var signifikant olika mellan Turingen och L. Turingen.

För att testa skillnader mellan medelvärden användes ANOVA (analysis of variance). Exempelvis användes ANOVA för att testa om Hg-halt i suspenderade partiklar skilde sig åt mellan Turingen och L. Turingen.

Om $P < 0.05$ ansågs signifikant skillnad föreligga mellan jämförda datamängder. I några fall logaritmerades värdena innan signifikanstestet utfördes.

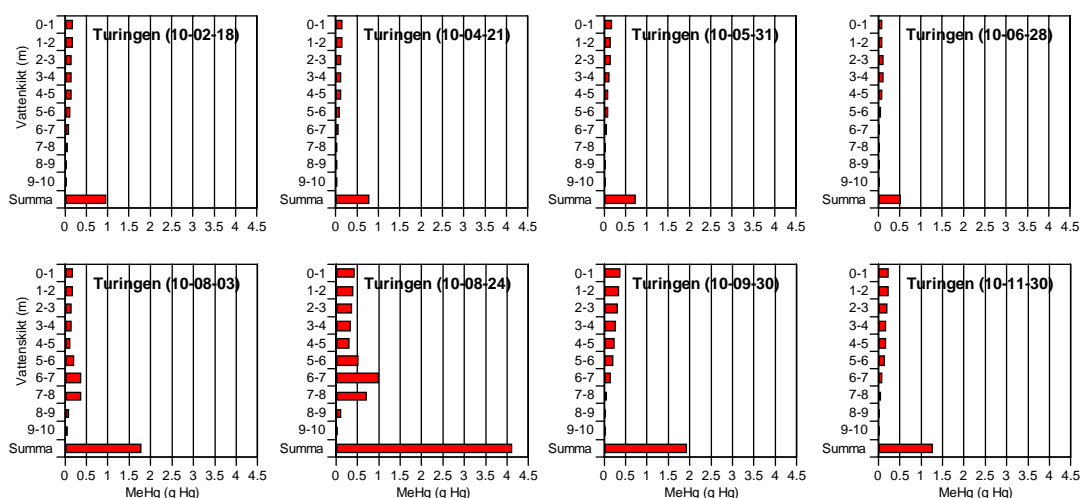
3. Resultat och diskussion

I detta avsnitt görs en analys av resultaten från provtagningarna under 2010 med sikte på att kunna belysa frågeställningarna som listades i rapportens inledning.

3.1 Metylkviksilvermängder i sjöarnas vattenmassor

Eftersom MeHg men inte oorganiskt Hg anrikas i den akvatiska näringskedjan är det av stor vikt att fastställa hur stora mängder MeHg som förekommer i Turingen och L. Turingen, var i vattenmassan MeHg föreligger och varifrån det kommer. När det gäller upptag i den pelagiska näringskedjan är det dessutom extra viktigt att fastställa varifrån metylkvicksilvret kommer som föreligger i ytvattnet ovanför termoklinen under sommaren då organismerna tillväxer som mest och därför också anrikas som mest MeHg. MeHg som föreligger i och under termoklinen är också tillgängligt för upptag, främst för organismer som tillhör den pelagiska näringskedjan (se avsnitt 1.2.4), men mindre tillgängligt än MeHg som föreligger i väl syresatta vattenskiikt (epilimnion).

Profilprovtagningarna i Turingen och L. Turingen när sjöarna var skiktade möjliggjorde beräkningar av mängden MeHg även när MeHg uppvisade kraftiga koncentrationsändringar med djupet. Från provtagningen i slutet av juni till provtagningen i slutet av augusti var sjöarna termiskt skiktade. Vid provtagningarna dessförinnan och därefter var vattenmassan omblandad. I **Figur 3.1** visas hur den beräknade MeHg-mängden i Turingens vattenmassa förändrades under året.



Figur 3.1. Mängden MeHg i olika skikt av Turingens vattenmassa vid angivna tidpunkter. Den nedersta stapeln visar den totala mängden meHg i vattenmassan.

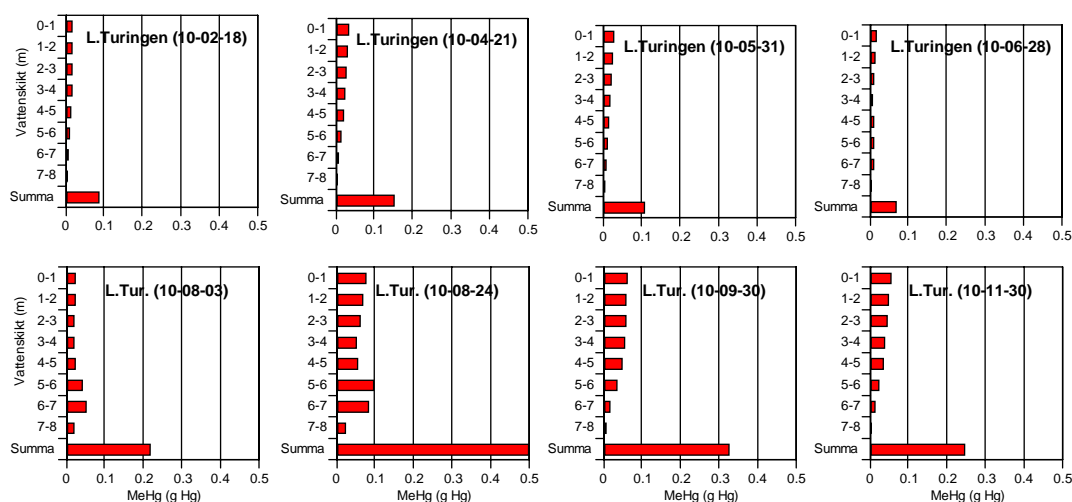
Fram till provtagningen i slutet av juni var MeHg-mängden på alla nivåer förhållandevis låg. Vid provtagningen tidigt i augusti hade emellertid MeHg-mängderna ökat kraftigt för att kulminera vid provtagningen i slutet av augusti. Vid provtagningen i slutet av september hade MeHg-mängderna minskat, dock inte påtagligt i de ytligaste vattenskiikten. Denna trend fortsatte till den sista provtagningen i slutet av november.

En stor del av ökningen av mängden MeHg i vattnet under senare delen av sommaren orsakades av Hg-metylering under termoklinen. Man kan notera att den största ökningen ägde rum i skiktet mellan 6 och 7 m, vilket talar för att en stor del av Hg-metyleringen ägde rum i vat-

tenmassan. I detta skikt som utgjorde 7 % av Turingens volym förelåg 24 % av allt MeHg i vattenmassan.

Ökningen av MeHg i vattenskikten ovanför termoklinen kan till betydande del ha orsakats av Turingeån (se avsnitten 3.2 och 3.6). De relativt stora MeHg-mängderna i de ytliga skikten efter att sjöarna hade cirkulerat orsakades troligen till stor del av inblandning av det MeHg-rika bottenvattnet. Minskningen av den totala MeHg-mängden efter cirkulationen kan ha förklarats av en kombination av processerna demetylering av MeHg, utflöde av vatten till L. Turingen och vidare till Mälaren samt MeHg-upptag i biota.

MeHg-mängden i L. Turingens uppvisade en variation över tiden som var snarlik den i Turingen (Figur 3.2).



Figur 3.2. Mängden MeHg i olika skikt av L. Turingens vattenmassa vid angivna tidpunkter. Den nedersta stapeln visar den totala mängden meHg i vattenmassan. Notera att skalan på x-axeln inte är den samma som i Figur 3.1.

I L. Turingen låg 1-m skiktet med högst innehåll av MeHg vid mätningen den 24 augusti en meter högre än i Turingen, d.v.s. mellan 6 och 7 m. Möjliga förklaringar till detta diskuteras i andra delar av rapporten (se avsnitt 3.7.2). Skiktet mellan 6 och 7 m utgjorde 9 % av L. Turingens volym men innehöll 19 % av allt MeHg i L. Turingens vattenmassa. Den volymsintegrerade medelkoncentrationen av MeHg var i L. Turingen den 24 augusti 0.57 ng Hg/L. Motsvarande värde för Turingen var 0.78 ng Hg/L.

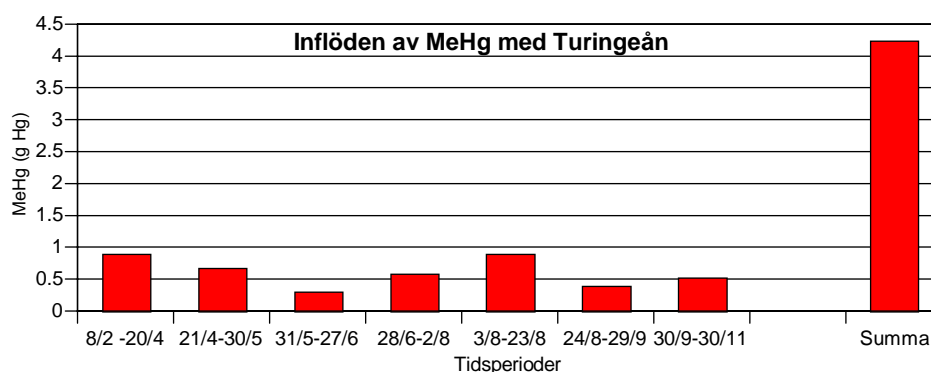
Efter filtrering (0.45 μ m) minskade mängden MeHg i vattnet med c:a 37 ± 10 % (medel \pm 1 Sd, n=8) i Turingen och med 34 ± 21 % (n=8) i L. Turingen. Några tydliga tids- eller rums-trender vad gäller andel MeHg som passerade filter förelåg inte. När det gäller anoxiskt vatten finns alltid risken att det sker utfällningar på grund av att provet oxideras i provflaskan eller under filtreringen. Metodiken för provtagningsmetodik och provförvaring var emellertid utformad för att minimera risken för oxidation.

3.2 Inflöde av metylkvicksilver med Turingeån

Turingeån har stor inverkan på Turingen och L. Turingens vattenomsättning. Med ett genomsnittligt flöde av 0.6 m³/s orsakar Turingeåns vatten c:a 3.6 teoretiska vattenutbyten/år i Turingen och för Turingen och L. Turingen tillsammans c:a 3 teoretiska vattenutbyten/år. Detta

medför att vattenkemin i sjöarna påverkas starkt av Turingeån. Sedimentationen av partikelbundna föroreningar som kommer in med Turingeåns vatten är störst närmast mynningen och avtar med ökad distans från mynningen i riktning mot L. Turingen och Mälaren. Detta framkom exempelvis vid en sedimentundersökning utförd 1996 i Turingen, L. Turingen och i Mälarens närområde. Undersökningen visade att Hg-halten i sedimenten var högst nära åns mynning för att avta med ökat avstånd från denna (Persson 1996). Lösta och kolloidala ämnen har förutsättningar att transporteras längre och kan påverka vattenkemin längre bort från mynningen. Partikelbundna ämnen som sedimenterat kan emellertid resuspenderas och på så vis spridas, eller övergå till löst eller kolloidal form.

För att grovt bedöma Turingeåns effekt på MeHg-halterna i Turingens och L. Turingens organismer kan man först jämföra de MeHg-mängder som kommer in med Turingeån (**Figur 3.3**) med de mängder MeHg som förelåg i sjöarnas vattenmassor (**Figureerna 3.1 och 3.2**). Denna jämförelse visar att det under perioden 8 februari till den 30 november kom in ungefär lika mycket MeHg med Turingeån som den mängd MeHg som Turingens vattenmassa innehöll som mest, d.v.s. vid provtagningen den 24 augusti (**Figur 3.1**).



Figur 3.3. Beräknade mängder MeHg som kom in med Turingeåns vatten till Turingen för angivna delperioder under 2010. Stapeln längst till höger visar den sammanlagda mängden för hela perioden 26 mars - 30 november.

När man studerar kortare tidsintervall framgår tydligt att inflödet av MeHg med Turingeån inte kan förklara variationen i mängden MeHg i Turingens vattenmassa. Exempelvis ökade MeHg-mängden i vattenmassan mellan den 28 juni och den 24 augusti med 3.6 g Hg medan det under samma period flödade in 1.5 g MeHg med Turingeån. Dessutom har vi hittills inte tagit hänsyn till förluster av MeHg från Turingens vattenmassa i form av utflöden och nedbrytning av MeHg. Om vi däremot antar att Turingeåns vatten främst påverkade vattnet ovanför termoklinen (0 – 5 m) (**Bilaga 1**) och jämför förändringen i mängden MeHg ovanför termoklinen med inflödet av MeHg med Turingeån finner vi att dessa mängder, 1.3 respektive 1.5 g, är mycket lika. Detta tyder på att inflödet av MeHg med Turingeån stod för en stor del av MeHg-exponeringen av vattenorganismerna i den fria vattenmassan under sommaren, det vill säga då organismernas tillväxt och därmed upptag av MeHg var som högst. För att vara säker på detta måste man emellertid även ta hänsyn till förluster av MeHg från Turingen.

Av det MeHg som flödade in med Turingeån mellan 28 juni och den 24 augusti passerade hela 98 % filter (0.45 µm). Detta indikerar att metylkvicksilvret som kom in med Turingeån under sommaren hade hög biotillgänglighet. För hela mätperioden från den 8 februari till den 30 november passerade 79 % av metylkvicksilvret i Turingeåns vatten filter. I Pauliströmsån, Kalmar län, var andelen MeHg som passerade filter också kring 80 % (Regnell et al. 2009). En förklaring till den höga andelen MeHg som passerade filter kan vara att MeHg som tillförs Turingeån har utsöndrats av bakterier och att MeHg som fortfarande är associerat med bakte-

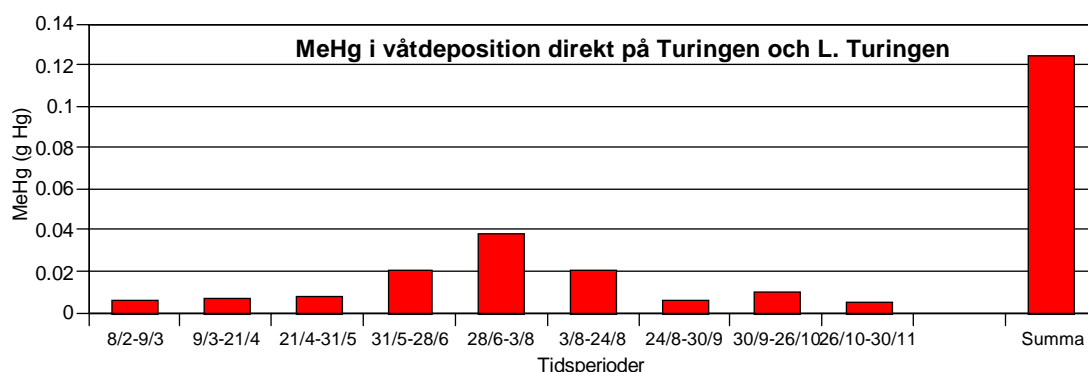
rier filtreras bort när inkommande vatten från hyporheiska zonen passerar genom åbankarna och sedimenten. I sjövattnet under termoklinen är däremot MeHg delvis associerat med Hg-metylerande bakterier och i det epilimniska vattnet tar alger upp MeHg. Detta kan förklara att en större andel av MeHg var partikelbundet i sjövattnet (se avsnitt 3.1) än i åvattnet.

Det övergripande intrycket är att MeHg i Turingeåns vatten hade signifikant effekt på mängden biotillgängligt MeHg i Turingens ytvatten under sommaren. MeHg-koncentrationerna i åvattnet varierade med ungefär en faktor 10 och var högst under en period med förhållandevis högt flöde under sommaren, vilket överensstämmer väl med iakttagelser från en annan å av liknande storlek (Regnell et al. 2009). En viss osäkerhet föreligger vad gäller bestämningarna av mängderna MeHg som ån tillförde Turingen, eftersom betydande förändringar av MeHg-koncentrationen kan ha skett mellan provtagningarna (n = 8 för provtagningsperioden). Helt säkert gäller att Turingeåns del i Turingens och L. Turingens MeHg-budget varierar avsevärt mellan olika år, inte minst för att även MeHg-bildningen i Turingen och L. Turingen säkert kan uppvisa betydande mellanårsvariationer.

Beräkningen av MeHg-mängden i Turingen och L. Turingen beräknades från uppmätta koncentrationer vid station D respektive station L som ligger tämligen centralt belägna i respektive sjö. Man kan emellertid inte vara helt säker på att dessa stationer speglade volymsintegrerade medelkoncentrationer för hela vattenmassan. För Turingen skulle man kunna tänka sig att vattenmassan närmast Turingeåns mynning innehöll mer MeHg per volymsenhet än vid station D, men å andra sidan bör detta ha kompensrats åtminstone delvis av att vattenmassan norr om station D innehöll mindre MeHg än vid station D.

3.3 Atmosfärsdeposition av metylkvicksilver på sjöytorna

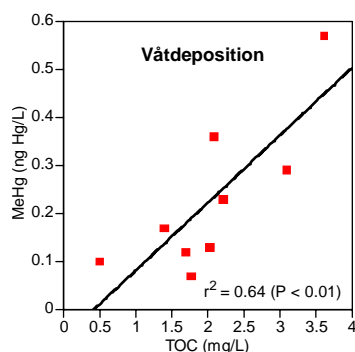
Den sammanlagda nederbördsvolymen mellan den 8 februari och 30 november var 475 mm enligt uppmätta volymer vatten i våtdepositionsprovtagaren. Den volymsintegrerade MeHg-koncentrationen i nederbördsvattnet var 0.22 ng Hg/L baserat på nio uppmätta koncentrationer. Utifrån dessa värden var mängden MeHg som deponerades på sjöytorna (Turingen + L. Turingen) under perioden 0.12 g Hg (Figur 3.4).



Figur 3.4. Beräknade mängder MeHg som våtdeponerades direkt på Turingens + L. Turingens vattenyta för angivna delperioder under 2010. Stapeln längst till höger visar den sammanlagda mängden för hela perioden 8 februari - 30 november.

Man ser direkt vid en jämförelse med mängderna MeHg som kom in med Turingeån (Figur 3.3) att mängderna MeHg som våtdeponerades direkt på sjöytorna inte utgör mer än en ringa del av sjöarnas MeHg-budget. Dock tycks huvuddelen av våtdepositionen av MeHg ha ägt rum under sommaren då upptaget av MeHg i organismer är som högst (Figur 3.4).

I jämförelse med andra studier (St. Louis et al. 1995) förefaller MeHg-koncentrationerna i nederbörd vara rimliga, möjligen åt det höga hållet. Eftersom våtdepositionsprovtagaren inte var placerad i helt öppen terräng utan i ett bestånd av sly är det fullt tänkbart att vegetationen påverkade innehållet i provtagaren. MeHg-koncentrationen var positivt korrelerad med TOC-koncentrationen (organiskt C) i nederbördsvattnet (**Figur 3.5**). En möjlig förklaring till detta är att reaktivt Hg i atmosfären metyleras abiotiskt av organiska ämnen i atmosfären (Hammerschmidt et al. 2007), men det är också möjligt att sambandet har att göra med att vegetationen i provtagarens närhet var en källa till både MeHg och TOC.



Figur 3.5. MeHg-koncentrationen avsett mot TOC-koncentrationen i våtdepositionsprover tagna under 2010.

En viktig slutsats är att man kan avskriva att atmosfärsdeposition av MeHg direkt på sjöytorna förklarar mer än en marginell del av vattenorganismernas exponering för MeHg i Turingen och L. Turingen.

3.4 Inflöde av metylkvicksilver med övrigt vatten

De mängder MeHg som kom in i Turingen och L. Turingen på annat sätt än med Turingeåns vatten kan beräknas till c:a $0.25 \times 0.4 = 10\%$ av de mängder som kom in med Turingeån (se **avsnitt 2.2**), d.v.s. c:a 0.4 g Hg^1 . Av denna MeHg-mängd utgjorde deposition med nederbörd direkt på sjöytorna c:a 0.12 g Hg (**Figur 3.4**). Om inte MeHg-koncentrationen i övriga tillrinnande vattendrag har kraftigt underskattats, vilket inte finns skäl att tro, står det klart att Turingens och L. Turingens helt dominerande externa MeHg-källa är Turingeån.

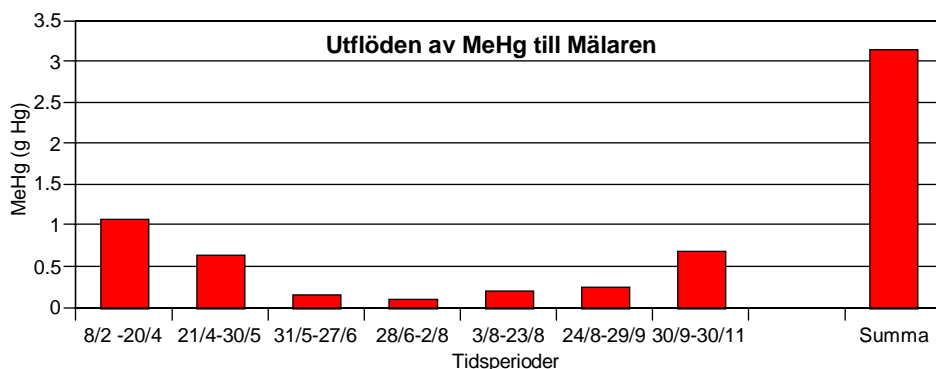
3.5 Utflöde av metylkvicksilver från L. Turingen till Mälaren

Något som har avgjort stor betydelse vid bedömningen av de olika MeHg-källornas inverkan på mängden MeHg i sjövattnet är förlusttermer av MeHg.

En uppenbar förlustterm i Turingens och L. Turingens sammantagna budget är utflödet från L. Turingen till Mälaren. Beräkningen av mängderna MeHg i utflödet² (**Figur 3.6**) och en jämförelse av dessa MeHg-mängder med motsvarande MeHg-mängder som transporterades in i Turingen med Turingeån (**Figur 3.3**) indikerar att Turingen och L. Turingen sammantaget är en sänka för MeHg som kommer in med Turingeån, trots betydande metylering i sjöarna under termoklinen. Dessutom kan man inte utesluta att MeHg kan ha tillförts sjöarnas vatten genom läckage av MeHg från littoral sediment, i synnerhet i zoner med grundvattenutflöden.

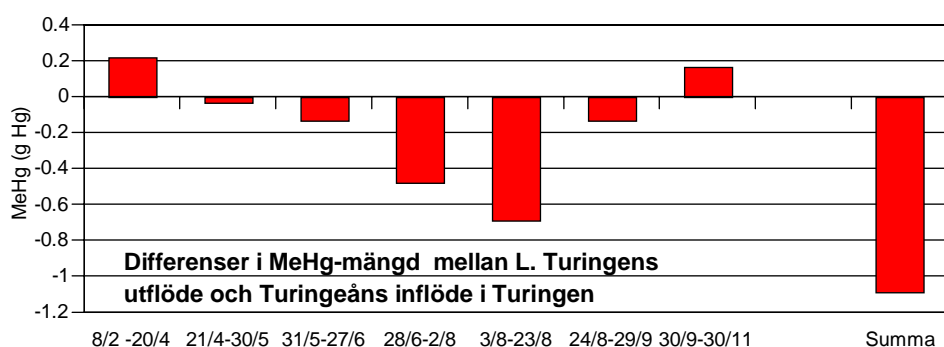
¹ MeHg-koncentrationerna i detta vatten har antagits vara 40 % av MeHg-koncentrationerna i Turingeån.

² Beräkningen baseras på MeHg-halter i L. Turingen.



Figur 3.6. Beräknade mängder MeHg i utgående vatten från L. Turingen till Mälaren för angivna delperioder under 2010. Stapeln längst till höger visar den sammanlagda mängden för hela perioden 8 februari - 30 november.

Den enda perioderna då mer MeHg lämnade sjöarna än vad som kom in med Turingeån var vårperioden 8 februari - 20 april och sommar/höstperioden 24 augusti - 29 september under vilka cirkulation av vattenmassorna inträffade (**Figur 3.7**). Den relativt glesa provtagningen gör att man inte kan vara säker på att beräkningarna av inflödande och utflödande mängder MeHg visar de rätta förhållande mellan dessa. Inte heller är det helt säkert att MeHg-koncentrationen i L. Turingens ytvatten alltid speglade koncentrationen i utflödet till Mälaren, men slutsatsen att sjöarna undandrog MeHg från vidare transport sett över en årscykel stämmer troligen.



Figur 3.7. Beräknade differenser mellan utgående mängder MeHg med L. Turingens utflöde till Mälaren och inkommande MeHg-mängder till Turingen med Turingeån under angivna delperioder under 2010. Stapeln längst till höger visar den sammanlagda differensen för hela perioden 8 februari - 30 november. Negativa staplar visar att det har skett förluster av MeHg från vattnet som har transporterats genom Turingen och L. Turingen.

Det är iögonfallande att sjöarna undandrog som mest MeHg under de två sommarperioderna 28 juni - 2 augusti och 3 augusti - 23 augusti. Mer än 1 g Hg i form av MeHg försvann enligt beräkningarna för dessa två perioder tillsammans. Detta kan delvis förklaras med att inflödet av MeHg med Turingeån var högt under dessa perioder (**Figur 3.3**) och att detta avspeglade sig i utflödet först efter en viss fördröjning, samt att de högsta halterna i utflödet kanske inte registrerades av provtagningen. Det är emellertid sannolikt att flera olika processer utöver utflöde av vatten minskade MeHg-mängderna i sjövattnet. En ungefärlig bedömning av hur mycket MeHg som demetylerades fotokemiskt i Turingen och L. Turingen under nämnda sommarperioder kan utgå ifrån de mängder MeHg som i genomsnitt förelåg i den översta halvmeteren av vattenmassan (c:a 0.1 g Hg), en nedbrytningshastighet av 10 % per dag (Sellers et al. 2001) och de två periodernas sammanlagda längd (57 d). Man kommer då fram till att

0.6 g Hg i form av MeHg demetylerades under perioden, vilket skulle förklara huvuddelen av den beräknade skillnaden mellan den mängd MeHg som kom in med Turingeån och den mängd som gick ut med utflödet till Mälaren under de två perioderna (c:a 1 g Hg). Notera att man trots detta inte kan utesluta att Hg-metyleringen i sjöarna tillförde betydande mängder MeHg till det utgående vattnet, eftersom förlusterna av MeHg skulle kunna vara betydligt större än vad det ovanstående räkneexemplet tyder på. Utöver fotokemiskt betingad nedbrytning sker förluster genom mikrobiell nedbrytning, upptag i biota och sedimentation av MeHg.

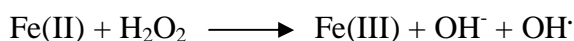
3.6 MeHg-budget för Turingens och L. Turingens vattenmassor

Om MeHg-mängden i Turingens och L. Turingens vattenmassor endast styrdes av extern tillförsel och av förluster med utflödet skulle förändringen över tid i MeHg-mängd i respektive vattenmassa följa förändringen av det ackumulerade nettoinflödet. Ju mindre detta gäller, ju mer inverkan har interna processer i sjöarna på mängden MeHg som föreligger i vattenmassan. Sådana processer är Hg-metylering, nedbrytning av MeHg (demetylering) och att MeHg bioackumuleras och sedimenteras. I **Figur 3.8** visas för både Turingen och L. Turingen hur vattenmassans innehåll av MeHg varierar över tiden tillsammans med det ackumulerade nettoinflödet av MeHg (nettoinflöde = skillnaden mellan inflödet av MeHg från externa källor och utflödet av MeHg från sjöns vattenmassa med utgående vatten).

Man kan börja med att notera att mängden MeHg i Turingens och L. Turingens vattenmassor uppvisade stark samvariation ($r^2 = 0.90$, $P < 0.0005$). Detta gällde även för de delar av vattenmassorna som sommartid låg över termoklinen ($r^2 = 0.89$, $P < 0.001$). Kurvorna för nettoinflöde av MeHg överensstämmer däremot mestadels dåligt med kurvorna som visar MeHg-mängderna i vattenpelaren (**Figur 3.8**). Således var det främst interna processer som påverkade MeHg-mängden i vattenpelaren. Den temporala samvariationen i MeHg-mängd mellan sjöarnas vattenmassor kan förklaras av att väder och årstid styr interna processer som påverkar MeHg-mängden i vattenmassan.

För den övre delen av vattenmassan i Turingen (0 – 5 m) sammanfaller emellertid kurvorna för MeHg-mängd och ackumulerat nettoinflöde väl, vilket tyder på att MeHg-mängden i Turingens epilimnion under sommaren påverkades starkt av Turingeåns inflöde (**Figur 3.8**). Under augusti ökade inflödet av MeHg från Turingeån kraftigt, vilket också avspeglar sig i en massökning av MeHg i Turingens epilimnion. För vattenmassan under termoklinen (5 - 10 m) tillkom dessutom en stor mängd MeHg som orsakades av Hg-metylering i sjön.

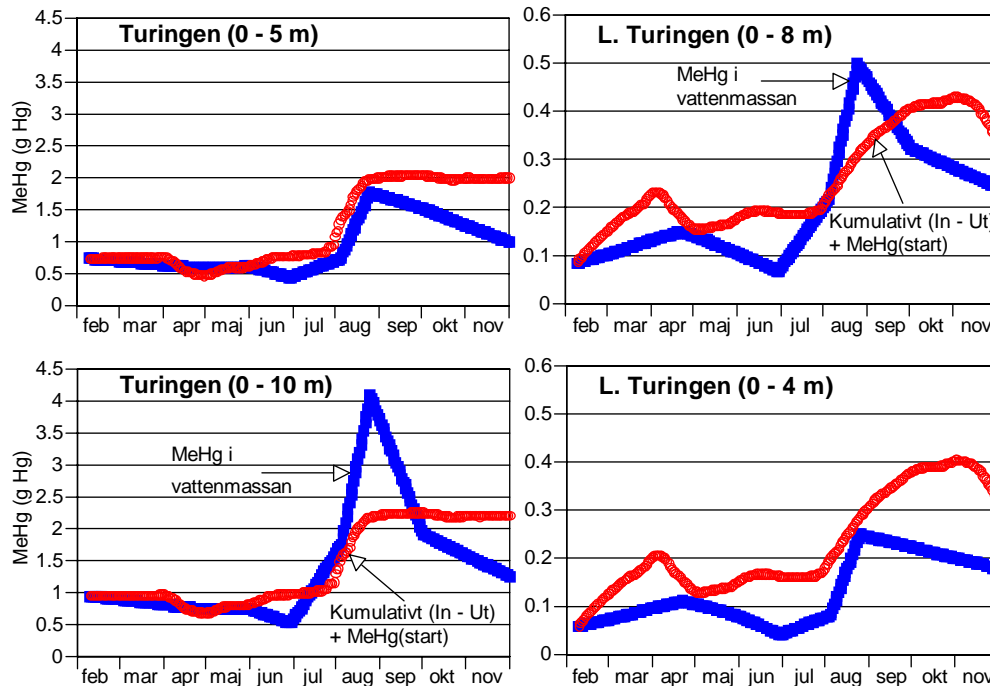
Under september minskade MeHg-mängden i vattenmassan kraftigt i båda sjöarna, trots att det ackumulerade nettoinflödet av MeHg inte hade vänt neråt och i fallet L. Turingen fortsatte uppåt. Förklaringen till detta är att Hg-metyleringen upphörde i och med att hela vattenmassan syresattes och att MeHg bröts ner, troligen främst på grund av hydroxylradikalbildning i samband med att tvåvärt järn oxideras till trevärt järn av väteperoxid (Fenton-reaktionen):



Hydroxylradikalen reagerar sedan med metylgruppen, vilket leder till att metylkvicksilvret demetyleras:



Fe(II) bildas genom fotokemisk reduktion av Fe(III) (Hammerschmidt och Fitzgerald 2010). Dessutom innebär vattenmassans cirkulation och syresättning att Fe(II) från det anoxiska bottenvattnet kan oxideras i Fenton-reaktionen (Regnell et al. 1997). Även väteperoxid bildas fotokemiskt i sjövattnet (Häkkinen et al. 2004). Ytterligare förluster av MeHg i samband med vattenmassans cirkulation kan orsakas av upptag i biota och sedimentation (Regnell et al. 1997, Sellers et al. 2001).



Figur 3.8. Förändringar över tiden i kumulativt nettoinflöde av MeHg (röda kurvor) och av MeHg -mängden i vattenmassan (blåa kurvor) för Turingen och L. Turingen under 2010. Det kumulativa nettoinflödet har getts ett startvärde som sammanfaller med startvärdet för MeHg-mängden i vattenmassan. De två nedersta graferna visar MeHg-mängden i den del av vattenmassan som under större delen av sommaren låg över termoklinen. I dessa grafer har den kumulativa nettoimporten antagits vara den samma som för hela vattenmassan, eftersom det är ytvattnet som främst berörs av denna. Kurvorna har genererats genom interpolation mellan mätillfällena (n = 8).

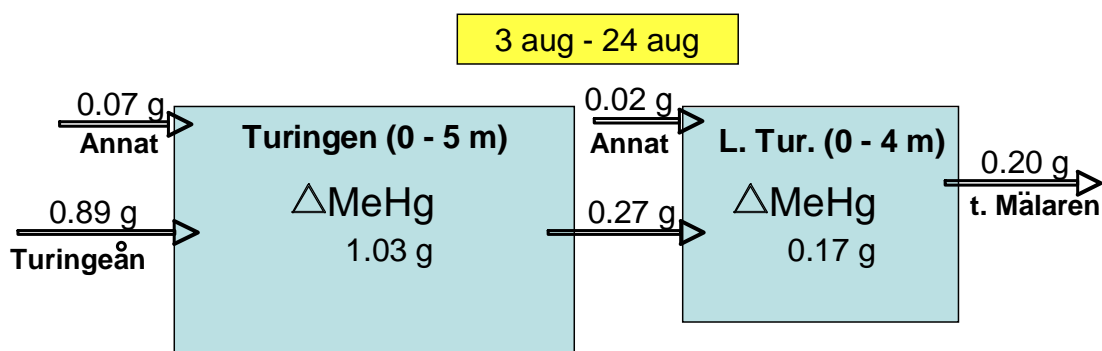
Det är värt att notera att för båda sjöarna gällde att MeHg-mängden i vattenmassan vid periodens slut hade ökat mindre från startvärdet än vad som motsvarades av det kumulativa nettoinflödet under samma period (**Figur 3.8**). Detta överensstämmer med det tidigare konstaterandet att sjöarna under undersökningsperioden sammantaget undandrog MeHg från vidare transport till Mälaren (**Figur 3.7**).

Förändringen i MeHg-mängden i vattenmassan (ΔMeHg) är en funktion av intern MeHg-produktion ($\text{MeHg}_{\text{int}(+)}$), förluster av MeHg genom interna processer i sjön ($\text{MeHg}_{\text{int}(-)}$) och nettoinflödet av MeHg ($\text{MeHg}_{\text{net}(+)}$). Synbarligen hade inflödet av MeHg med Tungeån under augusti stor inverkan på MeHg-mängden i Turingens epilimnion (**Figur 3.8**). Den snabbt ökade MeHg-transporten i Tungeån under augusti berodde troligen på att höga flöden på sommaren leder till ökad MeHg-transport i åar (Balogh et al. 2004, Regnell et al. 2009). En viktig fråga är hur stor del av ökningen av MeHg-mängden i Turingens epilimnion under augusti som orsakades av inflödet med Tungeån och hur stor del som osakades av Hg-metylering i sjön. För att kunna besvara detta måste man känna till förlusterna av MeHg orsakade av interna processer i sjön ($\text{MeHg}_{\text{int}(-)}$). Sjöarna undandrog som mest MeHg när MeHg-mängden i epilimnion ökade som mest, d.v.s under augusti (**Figur 3.7**), vilket kan verka mot-

sägelsefullt. Detta kan emellertid förklaras av det höga inflödet av MeHg från Turingeån under augusti, retentionseffekten, och att MeHg bröts ner fotokemiskt i epilimnion. Notera här att nedbrytningen av MeHg i absoluta tal är en funktion av MeHg-koncentrationen:

$$-d\text{MeHg}/dt = k[\text{MeHg}].$$

För Turingen var skillnaden mellan inflödet och utflödet av MeHg som ägde rum mellan den 3 och 24 augusti c:a 0.7 g Hg. Samtidigt ökade MeHg-mängden i Turingens epilimnion med c:a 1 g (**Figur 3.9**). Inflödet av MeHg från Turingeån och med övrigt tillrinnande vatten (inklusive direkt våtdeposition) motsvarade 74 % av denna ökning. Detta förutsätter emellertid att det inte skedde några förluster av MeHg i Turingen ($\text{MeHg}_{\text{int}(-)} = 0$). Den interna produktionen av MeHg i sjön ($\text{MeHg}_{\text{int}(+)}$) skulle i så fall förklara 26 % av ΔMeHg . Denna andel skulle behöva vara högre om MeHg samtidigt bröts ner, togs upp i biota och sedimenterade. En överslagsberäkning baserad på den genomsnittliga mängden MeHg i den översta halvmetern av vattenmassan mellan den 3 och 24 augusti och antagandet att 10 % av detta MeHg bryts ner fotokemiskt per dygn (Sellers et al. 2001) resulterar i att 0.3 g Hg bröts ner. Om även denna mängd tas hänsyn till skulle den interna Hg-metyleringen istället förklara 40 % av ΔMeHg i epilimnion. Gissningsvis innebär organismers upptag av MeHg och sedimentation av MeHg förhållandevis små förluster av MeHg från epilimnion.



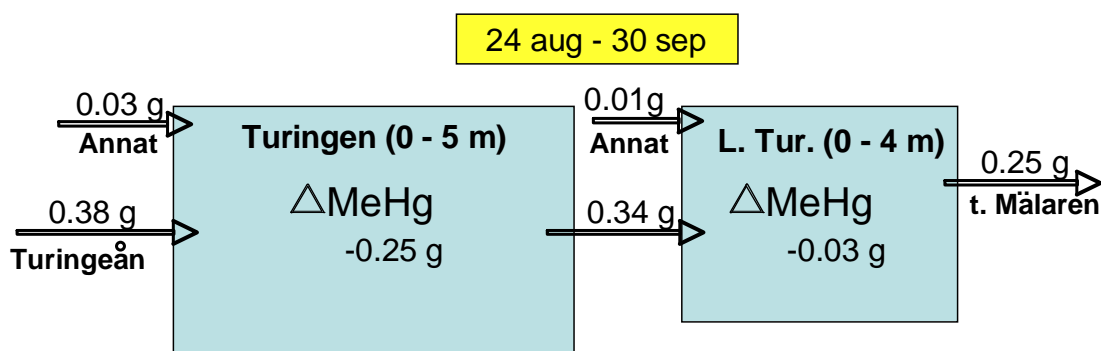
Figur 3.9. En metylkvicksilverbudget för Turingens och L. Turingens epilimnion för angiven tidsperiod. Med ΔMeHg menas förändringen i MeHg-mängd i epilimnion mellan slutet och början av perioden. "Annat" MeHg är extern tillförsel från mindre källor, inklusive direkt våtdeposition. Mängdangivelserna är i g Hg.

L. Turingen undandrog procentuellt sett betydligt mindre av det MeHg som tillfördes externt (huvudsakligen från Turingen) (**Figur 3.9**). Detta är också vad man skulle förvänta, eftersom retentionstiden för inflödande vatten är betydligt kortare i L. Turingen än i Turingen. Detta minskar både den direkta retentionseffekten och tiden för nedbrytning av MeHg. Utan hänsyn till MeHg-förluster skulle inflödet av MeHg från externa källor förklara 78 % av ΔMeHg i L. Turingen mellan den 3 och 24 augusti. Om vi gör samma antagande som ovan vad gäller den fotokemiska nedbrytningen av MeHg skulle externa källor istället förklara 69 % och därmed den interna Hg-metyleringen i L. Turingen förklara 31 % av ΔMeHg i epilimnion.

En slutsats man kan dra är att både Turingeån och den interna Hg-metyleringen i sjöarna hade signifikant effekt på MeHg-mängden i Turingens respektive L. Turingens epilimnion. Vilken av dessa MeHg-källor som har störst effekt på MeHg-koncentrationen i epilimnion en given sommar och därmed för upptaget av MeHg i den pelagiska näringskedjan kan antas bero på väderförhållandena. Om höga flöden i Turingeån inträffar, som i augusti 2010, ökar Turingeåns inverkan på Turingens och L. Turingens MeHg-budget. Det kan nämnas här att Turinge-

ån även påverkar den interna Hg-metyleringen i synnerhet i Turingen men troligen även i L. Turingen genom att tillföra Hg och näringsämnen till sjön (se avsnitten 3.8 och 3.9).

Under den påföljande perioden (24 augusti – 30 december) skedde en total omblandning av sjöarnas vattenmassor. MeHg-mängderna i sjöarnas vattenmassor sjönk kraftigt (**Figur 3.8**), vilket orsakades av att Hg-metyleringen i vattenmassan upphörde som ett resultat av syresättningen (se avsnitt 3.7), mindre inflöde av MeHg med Turingeån, samt nedbrytning, upptag i biota och sedimentation av MeHg. I de övre delarna av vattenmassorna som under skiktningens perioden utgjorde epilimnion var MeHg-förlusterna inte lika dramatiska, vilket kan förklaras med att bottenvattnet som tidigare hade varit isolerat och som innehöll höga MeHg-halter blandades upp i hela vattenmassan. Detta bidrog också till att exporten av MeHg från sjöarna ökade något i förhållande till den tidigare perioden (**Figur 3.10**).



Figur 3.10. En metylkvicksilverbudget för Turingens och L. Turingens övre vattensikt för angiven tidsperiod. Med Δ MeHg menas förändringen i MeHg-mängd i epilimnion mellan slutet och början av perioden. "Annat" MeHg är extern tillförsel från mindre källor, inklusive direkt våtdeposition. Mängdangivelserna är i g Hg.

3.7 Hg-metylering i Turingen och L. Turingen

Hg-metylering kan äga rum i ytsediment, i den anoxiska vattenmassan och i perifitytonsamhällen i littoralen (**Figur 1.1**). Här behandlas emellertid bara den Hg-metylering som gav upphov till de höga MeHg-koncentrationerna i vattenmassan i och under termoklinen på sommaren. Detta innebär inte att Hg-metylering i littoralzonen var oväsentlig, bara att den inte har undersökts. Betydelsen av Hg-metyleringen i littoralzonen för upptaget av MeHg i Turingens och L. Turingens organismer skulle kunna utredas i framtida studier.

Analysen av Hg-metyleringen fokuserar på:

- Var kvicksilvret metylerades som orsakade uppbyggnad av MeHg i och under termoklinen
- Faktorer som begränsade Hg-metyleringen
- Varifrån kvicksilvret kom som metylerades

Vattenkemi som kan förväntas ha nära koppling med förekomsten av MeHg i vattnet är THg-koncentrationen, sulfat/sulfid-koncentrationen och koncentrationen av organiska ämnen (se avsnitt 1.2.3). Starkast koppling i vertikalled i vattenpelaren mellan MeHg och dessa vattenkemiska variabler kan förväntas när MeHg-koncentrationernas förändring med djupet speglar MeHg-produktionens förändring med djupet. När MeHg-koncentrationerna i vattenpelaren påverkas starkt av närheten till andra platser där Hg metyleras och från vilka MeHg sprids, exempelvis sediment, kan sambanden mellan MeHg och övrig vattenkemi vara svagare eller se annorlunda ut.

Under termoklinen är vattenrörelserna små, vilket dramatiskt minskar ämnestransporter från sediment till överliggande vatten i jämförelse med ämnestransporter från littorala sediment, eftersom den senare ökar på grund av vattenrörelser. Dock utgör det oxiderade ytskiktet på littorala sediment en diffusionsspärr för bland annat MeHg.

När Hg-metyleringen äger rum företrädesvis i sedimentet förväntar man sig att MeHg-koncentrationen i det överliggande vattnet ökar mot sedimentytan. Faktorer som påverkar hur den vertikala koncentrationsprofilen ser ut när diffusion från sediment förklarar förekomsten av ett ämne i vattnet beror på ämnets rörlighet (diffusivitet), hur koncentrationen av ämnet i sedimentets porvatten varierar över tiden, om ämnets löslighetsförhållanden ändras i rummet eller tiden, etc.

Vad som gäller för ämnen i löst form vars spridning sker genom vertikal diffusion från sediment är att koncentrationsgradienten avtar med ökat avstånd från sedimentet, vilket ger en konkav koncentrationsprofil. Detta kan härledas från Fick's första lag: $J = -D(dc/dx)$, där J = diffusionsflödet, D = ämnets diffusionskoefficient och dc/dx är koncentrationsgradienten som driver masstransporten. Här gäller att det vertikala diffusionsflödet avtar med ökat avstånd från diffusionskällan, d.v.s. sedimentet. Hur stor diffusionsflödet är vid en given koncentrationsgradient beror på ämnets diffusionskoefficient (diffusivitet) som normalt anges i enheten cm^2/s . För MeHgSH som är den form av MeHg som kan antas läcka från sediment är $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ vid 20°C (Clarisse et al. 2009). Diffusion från sediment sker även i sidled, men i allmänhet är då diffusionssträckorna betydligt längre till en given punkt i vattenmassan.

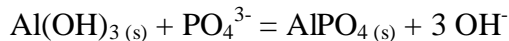
3.7.1 Skiktningförhållanden, temperatur, syrgashalter, grumlighet och pH

Vertikala profiler för temperatur, syrgasmättnad pH och grumlighet visas i **Bilaga 1**. Dessa mättes *in situ* med en vertikal upplösning på ett par cm. Av dessa profiler framgår att vattenmassan i både Turingen och L. Turingen var termiskt skiktad under sommaren. Den 28 juni började termoklinen ca 3 m under vattenytan i Turingen och något längre upp i L. Turingen. Termoklinens nedre gräns var på djupet 6 m i Turingen och mellan 4 och 5 m i L. Turingen. Under sommarens lopp sjönk termoklinens läge, för att så småningom helt uttraderas vid höst-cirkulationen.

Nära ytan låg pH på mellan 7 och 8 hela sommaren. Dessa höga värden förklaras av att fotosyntesen "förbrukar" vätejoner. Under ytan sjönk pH-värdena kontinuerligt mot botten i Turingen vid provtagningen den 28 juni. Detta förklaras av att vätejoner frigörs i samband med att organiskt material bryts ner under syrgasförbrukning (i princip fotosyntesen baklänges). I takt med allt intensivare anaerobi i bottenvattnet under sommaren ökade pH från och med det djup där den aeroba nedbrytningen upphörde ner mot botten. Detta förklaras av att anaerob nedbrytning av organiskt material "förbrukar" vätejoner. I L. Turingen kunde man se detta fenomen redan vid provtagningen den 28 juni. Möjligen uppstod sådana förhållanden senare i Turingen än i L. Turingen på grund av att Turingen syresattes något av Turingeåns utflöde. Ytterligare en förklaring kan vara att mer lättnedbrytbart organiskt material sedimenterade per ytenhet i L. Turingen än i Turingen på grund av högre primärproduktion i L. Turingen.

Vid den sista *in situ* – profilmätningen (den 24 augusti) ökade pH mycket kraftigt från termoklinen och ner till djupet 7 m i Turingen och överskred pH-värdet 8.5. Detta kan ha orsakats helt eller delvis av elektrodproblem, men det förefaller samtidigt möjligt att aluminiumgelen i Turingen ökar pH-värdet genom att hydroxyljoner i aluminiumgelen byts ut mot

andra anjoner. Under djupet 7 m minskade emellertid pH vilket talar emot att gelen hade någon inverkan på pH. Man kunde annars tänka sig reaktionen:



En följdreaktion skulle kunna vara:



Grumlighet kan orsakas av alger, bakterier, diverse suspenderade partiklar och utfällningar. Lokala maxima i grumlighet ovanför och under termoklinen var mest markanta i Turingen. En del av dessa maxima sammanföll med höga klorofyllhalter och utgjordes därför troligen delvis av alger. Samtidigt var klorofyllhalterna högst i L. Turingen (se avsnitt 3.7.2).

3.7.2 Vertikala koncentrationsgradienter för MeHg och associerad vattenkemi

Ett studium av vertikala koncentrationsprofiler i och under termoklinen är ett första steg i analysen av var och under vilka förhållanden det MeHg bildades som byggdes upp i vattenmassan under sommaren (**Figureerna 3.1 och 3.2**).

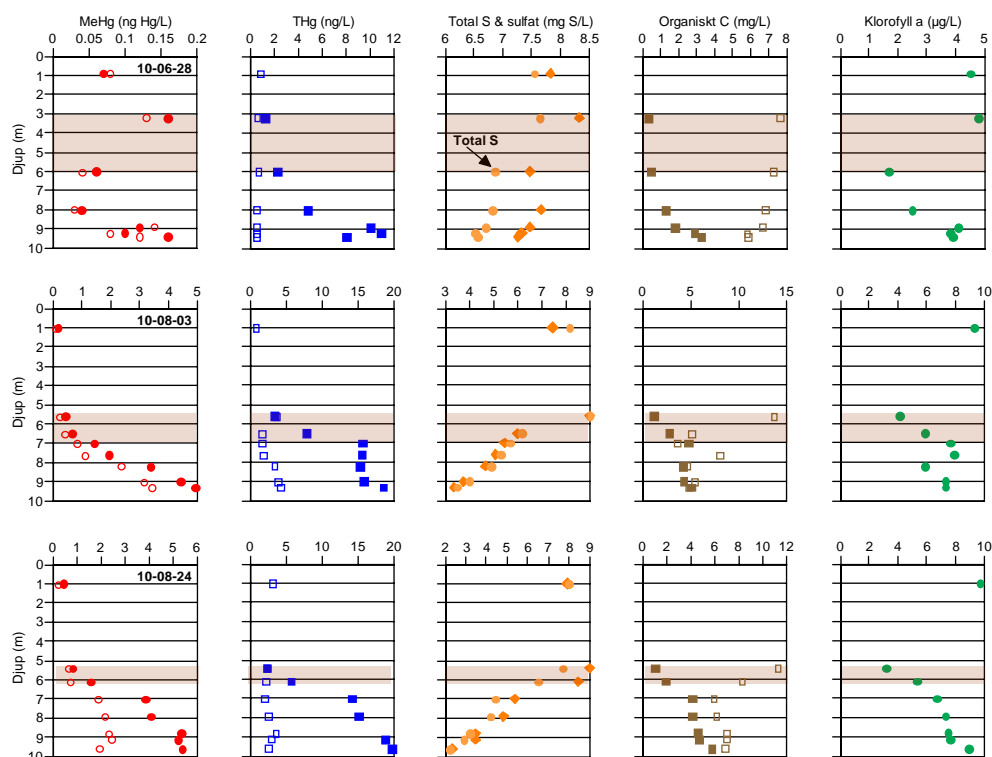
Redan vid provtagningen den 31 maj var både Turingen och L. Turingen skiktade med syrgasmättnader i bottenvattnet på låga 20 respektive 10 %, medan full syresättning rådde i ytvattnet. Järn- och mangankoncentrationerna var förhöjda i bottenvattnet relativt ytvattnet i bägge sjöarna, mest i L. Turingen, vilket visade att bottenvattnet var påverkat av anaerob mikrobiell aktivitet. Dock hade ingen sulfatreduktion ägt rum, att döma av att sulfathalterna var lika höga i bottenvattnet som i ytvattnet i bägge sjöarna (data visas ej).

Varken THg-koncentrationen efter filtrering (THg_d) eller MeHg-koncentrationen före (MeHg) eller efter filtrering (MeHg_d) var högre i bottenvattnet än i ytvattnet i någon av sjöarna vid provtagningen den 31 maj. Därmed hade ingen frisättning av Hg från partiklar ägt rum och ej heller någon metylering. Detta stämmer väl överens med att ingen sulfatreduktion ännu hade ägt rum och därmed ingen sulfid hade bildats som extraherar Hg från organiskt material samt överför Hg till en form (neutrala sulfidkomplex) som metyleras. Koncentrationen av suspenderade partiklar (susp) och partikelbundet Hg (THg_p) var emellertid högre i bottenvattnet än i ytvattnet, vilket kan ha orsakats av resuspension av partiklar från sedimentytan, eller av utfällningar (data visas ej).

Vid de tre sommarprovtagningarna som utfördes den 28 juni, den 3 augusti och den 24 augusti togs vattenprover från flera olika djup från station D i Turingen och från station L i L. Turingen. Provtagningen dirigerades till de djup som utifrån *in situ* mätning av bland annat temperatur, syrgashalt, pH och grumlighet bedömdes som mest informativa. Prover togs i ytvattnet, från övre och undre delen av termoklinen, vid lokala grumlighetsmaxima under termoklinen samt därunder på djup allt närmare sedimentytan, det senare för att få en uppfattning om läckaget av ämnen från bottensedimenten.

Turingen den 28 juni

I Turingen den 28 juni fanns en generell tendens till ökande MeHg-halter i riktning mot botten-sedimentet i det bottenära vattnet. Dock var koncentrationsprofilen även i det bottenära vattnet oregelbunden, vilket tyder på att MeHg i bottenvattnet inte utgjordes uteslutande av MeHg som mobiliserades från botten-sedimenten. MeHg-koncentrationen var förhållandevis hög även i den övre delen av termoklinen. Gemensamt för vattnet i den övre delen av termoklinen och bottenvattnet var att klorofyllhalterna var förhållandevis höga. Därför kan man misstänka att MeHg i alger (i bottenvattnet alger som sedimenterat) delvis kan ha förklarat de höga MeHg-koncentrationerna i dessa vattenskiikt (**Figur 3.11**).



Figur 3.11. Vertikala koncentrationsprofiler i Turingens vattenmassa (vid station D) vid tre tillfällen under sommaren för MeHg, THg, sulfat-S & total S, organiskt C och klorofyll *a*. För MeHg, sulfat-S och total S visar fyllda symboler koncentrationen i ofiltrerat vatten. För övriga ämnen visar fyllda symboler koncentration av ämnet i partikelbunden form. Ofyllda symboler visar koncentrationen i filtrerat vatten (0.45 µm). De skuggade djupen visar termoklinens läge. Partikelbundet organiskt C beräknades som (glödrest av susp) x 0.5. Notera att koncentrationsskalorna skiljer sig åt mellan de tre provtagningarna.

Växtplanktonprovet som togs i Turingen den 7 juli hade en MeHg-halt på 65 ng Hg/g TS. För att uppnå MeHg-koncentrationen 0.15 ng Hg/L (**Figur 3.11**) skulle således krävas att en liter vatten innehöll $0.15/65 \text{ g} = 0.0023 \text{ g}$ (2.3 mg) torrsubstans växtplankton. När dessa prover togs innehöll emellertid en liter vatten endast 0.64 mg TS i form av växtplankton. Korrelationen mellan MeHg i ofiltrerat vatten och klorofyll i vertikalled var ($r^2 = 0.45$), och nästan signifikant ($P < 0.1$), vilket gör att man kan anta att förekomsten av alger hade en viss effekt på hur MeHg-koncentrationen i vattnet.

MeHg-koncentrationerna i och under termoklinen var den 28 juni inte mycket högre än i yt-vattnet, vilket visar att enbart små mängder Hg hade metylerats i sedimentet och/eller i vattnet under termoklinen. Detta berodde på att sulfidproduktionen fortfarande var låg och att därför neutrala Hg-sulfidkomplex, vilka metyleras av bakterier, inte hade bildats i någon större omfattning. Man kan i sammanhanget notera att THg-koncentrationen i filtrerat vatten (THg_d)

inte var förhöjd i bottenvattnet relativt ytvattnet. Att produktionen av sulfid fortfarande var låg framgår av att sulfathalterna endast minskade långsamt med ökat djup under termoklinen (**Figur 3.11**). I sedimentet skedde troligen sulfatreduktion, men inte i tillräckligt hög grad för att ge någon stor effekt på vare sig MeHg eller sulfat i vattnet ovanför. Att de uppmätta sulfat-S koncentrationerna var högre än den uppmätta total S koncentrationerna tyder på att bestämningarna av sulfat-S koncentrationerna ledde till för höga värden, eller att bestämningarna av total S koncentrationerna inte var kvantitativa.

Partikelbundet kvicksilver (THg_p) uppvisade en koncentrationsprofil som kan ge intrycket av att THg_p förklarades främst av resuspension av partiklar från sedimentet, men så var nog inte fallet. Istället förklaras THg_p -profilen troligen främst av en ökande överföring av DOC (löst organiskt kol) till POC (partikelbundet organiskt kol) med ökat djup. POC och DOC var varandras spegelbilder ($r^2 = 0.97$, negativ korrelation) vilket starkt indikerar att DOC omvandlades till POC (**Figur 3.11**). Troligen skedde detta främst genom att DOC "flockades ut" av Fe och Al. Korrelationen (r^2) mellan POC och partikelbundet Fe var 0.90 och mellan POC och Al 0.96. Detta är i överensstämmelse med att Wachenfeldt & Tranvik (2008) fann att sedimentationen av organiskt material i svenska skogssjöar till största delen förklaras av utflockning av DOC. I kontrollerade försök i inneslutningar (limnocoraller) i Skärshultsjön, Småland, fann man att DOC samfällades med Fe (Wachenfeldt et al. 2008). I **Bilaga 3** visas de vertikala koncentrationsprofilerna för partikelbundet och löst (filterpasserande) Fe, Mn, P, S och Al. Vad som ytterligare stöder att POC till stor del utgjordes av utflockat DOC var att korrelationen (r^2) mellan POC och klorofyll var 0.07, det vill säga svag. Variationen i POC förklarades således inte av variationen i förekomst av alger eller algrester.

Ovanstående samband innebär att de profundala sedimenten inte var den dominerande källan till partikelbundet THg i Turingens vattenpelare under termoklinen vid provtagningen 2010-06-28. Istället var det DOC från andra källor än de profundala sedimenten som förde med sig kvicksilvret. En viktig källa var Turingean (**se avsnitt 3.9**). Korrelationen (r^2) mellan koncentrationen av THg_p och koncentrationen av POC i vattnet var 0.72 ($P < 0.05$). Detta lämnar ett visst utrymme för att DOC i vattenpelaren hade olika källor och därmed olika THg-halt.

Kvoten mellan partikelbundet THg_p och POC var mer än 30 – 75 ggr högre än kvoten mellan THg i filtrerat vatten (THg_d) och DOC. Detta indikerar att det skedde en fraktionering av det organiska kolet, d.v.s. att det var DOC med stor förmåga att binda Hg som företrädesvis föll ut. Liknande fraktionering iakttoogs när järn orsakade utfällning av DOC i en våtmark som gränsade till en å i Småland, dock inte lika kraftig (Regnell et al. 2009). En möjlig förklaring till den stora skillnaden i THg-halt mellan POC och DOC som uppmättes i Turingen är att THg_d -koncentrationen felbestämde (underskattades).

Andelen MeHg av THg i ofiltrerat vatten (där THg i ofiltrerat vatten har räknats ut som summan av THg_p och THg_d) var högst i övre delen av termoklinen (8 %) och varierade därunder mellan 1 – 2 %. Troligen orsakade MeHg i alger den förhållandevis höga andelen MeHg i termoklinen. Därunder kan den låga andelen MeHg ha orsakats av att demetyleringen var större än metyleringen. Längst ner mot botten skedde en liten ökning av andelen MeHg, vilken kan ha orsakats av Hg-metylering i bottenvattnet eller i det underliggande ytsedimentet, men förekomst av alger/algrester kan också ha orsakat åtminstone en del av denna ökning (**Figur 3.11**).

Turingen den 3 augusti

Mellan provtagningen den 28 juni och den som ägde rum den 3 augusti skedde en kraftig ökning av MeHg-koncentrationen under termoklinen i Turingen. Koncentrationsprofilens utseende den 3 augusti kan leda till antagandet att MeHg i bottenvattnet förklarades av mobilisering av MeHg från sedimentet. Man kan dock skönja en viss konvexitet hos koncentrationsprofilen med störst koncentrationsgradient mellan 7.6 och 8.2 meters djup, vilket indikerar att Hg metylerades även i vattnet (**Figur 3.11**).

Utöver att MeHg hade ökat kraftigt kan man notera att THg, främst THg_d, hade ökat och att sulfatkoncentrationen minskade påtagligt med djupet under termoklinen (Figur 20). Nu sammanföll koncentrationerna av sulfat-S och total S närmast perfekt, vilket faktiskt kan tolkas som att andra svavelföreningar än sulfat förelåg i vattnet med tanke på att total S var lägre än sulfat-S vid provtagningen den 28 juni (**Figur 3.11**). Sulfid kunde inte detekteras, men detta berodde sannolikt på otillräcklig konservering av proverna som skulle analyseras med avseende på sulfidinnehåll. Sulfatkoncentrationerna minskade med djupet på grund av sulfatreduktion, vilket betyder att sulfid bildades. Sulfid kan undandras vattnet genom utfällning av järnsulfid, vilket troligen inträffade, men detekterbara rester av sulfid (> 50 µg/L) borde ha funnits kvar i vattenmassan. Sulfatkoncentrationen var högre i övre delen av termoklinen än i ytan, vilket kan förklaras med att sulfid diffunderade upp i termoklinen och där oxiderades till sulfat.

Korrelationen (r^2) mellan MeHg i ofiltrerat vatten och sulfat var 0.98 och följaktligen högsignifikant ($P < 0.0001$, negativ korrelation), vilket ligger helt i linje med det faktum att sulfatreduktion i ett stort antal studier har visat sig vara den mikrobiella process som är starkast kopplad till Hg-metylering (se **avsnitt 1.2.3**). Värdena från de två översta provtagningsnivåerna togs inte med i korrelationen, eftersom redoxpotentialen på dessa nivåer var för hög för att sulfatreduktion skulle äga rum.

Den högsta andelen MeHg av THg (THg = summan av THg_d och THg_p) i ofiltrerat vatten var 22 % och uppmättes på djupet 9 m, d. v. s. c:a 1 m ovanför sedimentytan. På djupet 9.3 m var andelen den samma. Andelen MeHg av THg i filtrerat vatten var emellertid betydligt högre och som högst 81 %, vilket visar att metylering minskar kvicksilvrets benägenhet att bindas till partiklar i anoxisk miljö. Andelen MeHg var inte uppseendeväckande hög med tanke på att det rörde sig om anoxiskt bottenvattnet. Watras et al. (2006) fann att MeHg under sommaren kunde utgöra upp till 90 % av THg i anoxiskt bottenvattnet i en sjö i Wisconsin.

I filtrerat ytvattnet låg andelen MeHg av THg på 13 % och i övre delen av termoklinen på 6 %. Troligen var nettometyleringen negativ i den övre delen av termoklinen, det vill säga att demetylering dominerade över metylering. Hög demetylering i övre delen av termoklinen skulle kunna förklaras av att hydroxylradikaler genereras när Fe(II) oxideras till Fe(III) (Regnell et al. 1997).

Den vertikala koncentrationsprofilen för THg_p hade ändrats påtagligt sedan mätningen den 28 juni. Korrelationen (r^2) mellan THg_p och POC var 0.97 och därmed betydligt starkare än vid föregående mättillfälle (Figur 22). Detta tyder på att Hg var mer jämnt fördelat över alla typer av POC än tidigare. Detta skulle kunna vara följderna av att i stort sett allt Hg_p hade extraherats av sulfid och att sedan neutrala Hg-sulfidkomplex hade tagits upp av POC genom hydrofob interaktion. Den ökade koncentrationen THg_d i bottenvattnet kan ha utgjorts av laddade Hg-sulfidkomplex, och/eller av kolloidalt HgS (**Figur 3.11**).

Den starka korrelationen mellan THg_p och POC kan tyckas strida mot att turbiditeten i vattnet varierade starkt och därmed gav intryck av att partikelsammansättningen var heterogen (**Bilaga 1**). Vad det var för partiklar eller kolloider som orsakade grumlingen är oklart. Korrelationen (r^2) mellan turbiditet och partikelhalt (susp) och den mellan turbiditet och POC var svag: 0.22 respektive 0.13. Partiklarna skulle därför kunna ha utgjorts av kolloider som passerade 0.45 μm filter, exempelvis kolloidala sulfider och/eller kolloidala organiska utfällningar. Kolloidala organiska utfällningar kan tänkas utgöra ett övergångstillstånd mellan DOC och POC. Vid filmningen av bottenvattnet sågs på flera djup ”dimslöjor” som kan ha utgjorts av kolloider och som kan ha förklarat variationen i turbiditet (Roger Huononen, muntligen). Således är det fullt tänkbart att Hg och organiskt C som var bundet i dessa skikt av kolloidala partiklar inte kom med i bestämningen av THg_p och POC.

Som vid mätningen den 28 juni förelåg ett negativt samband ($r^2 = 0.76$) mellan POC och DOC. Detta samband var statistiskt signifikant både för ologarimerade och logarimerade värden ($P < 0.05$). Korrelationen (r^2) mellan POC och partikelbundet Fe var 0.93 och mellan POC och partikelbundet Al 0.91, vilket konfirmerade att DOC ”flockades ut” av järn och aluminium (**Bilaga 3**). Att det negativa sambandet mellan POC och DOC hade försvagats i förhållande till föregående mättillfälle kan ha varit en effekt av att mängden bakterier hade ökat.

Turingen den 24 augusti

Mellan den 3 och 24 augusti förändrades MeHg-koncentrationerna i Turingens vattenpelare under termoklinen inte så mycket. Koncentrationsprofilernas konvexitet hade emellertid ökat och då främst för den del av metylkvicksilvret som passerade filter. Detta indikerar att de nivåer på vilka Hg-metyleringen var som högst låg högre upp i vattenpelaren än vid mätningen den 3 augusti. Man kan notera att koncentrationsgradienten för MeHg var som högst mellan djupen 6.1 och 7 m, mot tidigare mellan 7.2 och 8 m (**Figur 3.11**). Denna förflyttning uppåt av Hg-metyleringzonen under sommaren har noterats även i andra sjöar (Watras och Bloom 1994).

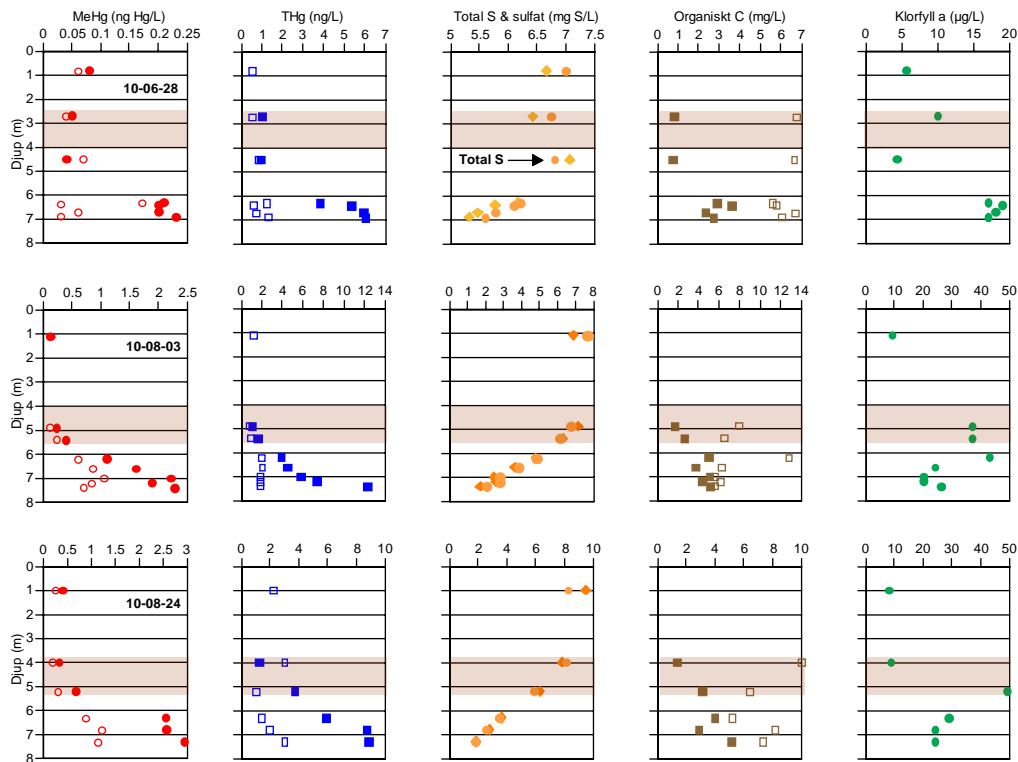
Korrelationen (r^2) mellan THg_p och POC var 0.97 och följaktligen lika stark som vid den föregående mätningen. Grumligheten (*in situ* mätning) uppvisade nu en jämnt ökande trend mot botten (**Bilaga 1**), vilket tyder på en betydligt mer homogen partikelsammansättning under termoklinen än vad som var fallet den 3 augusti. Dessutom överensstämde profilen för grumlighet väl med profilerna för POC ($r^2 = 0.96$), vilket indikerar att organiska partiklar som kunde filtreras bort utgjorde en stor del av partikelmängden.

Lilla Turingen den 28 juni

Det är slående att klorofyllhalterna och därmed primärproduktionen var högre i L. Turingen än i Turingen (**Figurerna 3.11 och 3.12**). Detta kan tänkas ha berott på att koncentrationen av totalfosfor var mycket högre i L. Turingen än i Turingen, vilket i sin tur kan tänkas ha berott på att aluminiumgelen i Turingens sediment binder och har bundit upp fosfor (**Bilaga 3**).

Korrelationen (r^2) mellan MeHg i ofiltrerat vatten och klorofyll *a* var 0.86 ($P < 0.005$) och betydligt starkare än i Turingen. Detta skulle man kunna tolka som att MeHg i L. Turingens vattenmassa vid denna provtagning orsakades till avsevärd del av MeHg-innehållet i fytoplankton. I bottenvattnet var MeHg-koncentrationen c:a 0.2 ng Hg/L och i fytoplankton var MeHg-halten den 7 juli 61 ng Hg/g TS. TS-halten i fytoplanktonprovet var 0.75 mg/L. Utifrån dessa siffror skulle alger bara ge upphov till en MeHg-koncentration på 0.05 ng Hg/L. Man

kan därmed trots den starka korrelationen mellan klorofyll *a* och MeHg ifrågasätta om MeHg i fytoplankton utgjorde mer än en relativt liten del av metylkvicksilvret i vattenmassan.



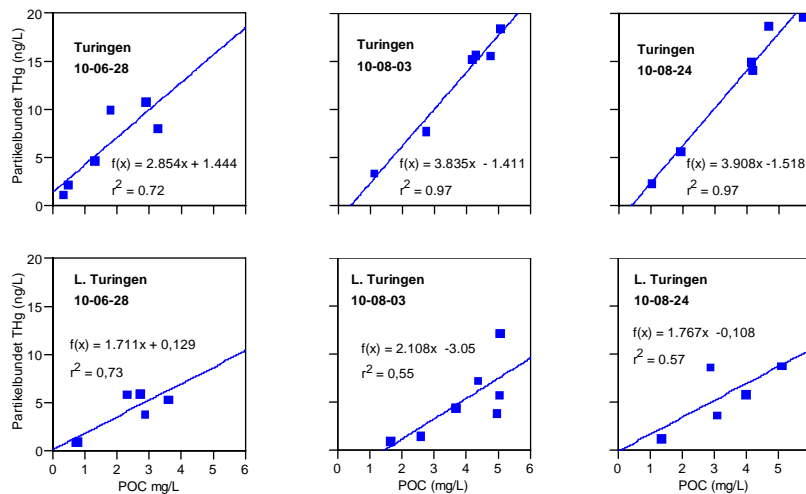
Figur 3.12. Vertikala koncentrationsprofiler i L. Turingens vattenmassa (vid station L) vid tre tillfällen under sommaren för MeHg, THg, sulfat-S & total-S, organiskt C och klorofyll *a*. För MeHg, sulfat-S och total S visar fyllda symboler koncentrationen i ofiltrerat vatten. För övriga ämnen visar fyllda symboler koncentration av ämnet i partikelbunden form. Ofyllda symboler visar koncentrationen i filtrerat vatten (0.45 µm). De skuggade djupen visar termoklinens läge. Partikelbundet organiskt C beräknades som (glödrest av susp) x 0.5. Notera att koncentrationsskalorna skiljer sig åt mellan de tre provtagningarna.

Liksom i Turingen var MeHg-koncentrationerna i bottenvattnet vid denna provtagning inte dramatiskt förhöjda gentemot de som rådde i ytvattnet. Sulfatreduktionen verkade emellertid ha kommit något längre än i Turingen, eftersom sulfathalterna sjönk något mer med ökat djup i L. Turingen än i Turingen. Detta kan ha inneburit att Hg-sulfidkomplex bildades i vattenskiktet närmast botten eller i ytsedimentet och att dessa gav upphov till viss Hg-metylering.

Koncentrationsprofilen för THg_p liknade den i Turingen och THg_p var liksom i Turingen korrelerad med POC ($r^2 = 0.73$, $P < 0.05$). DOC och POC var negativt korrelerade ($r^2 = 0.67$, $P < 0.05$), vilket tyder på att POC även i L. Turingen delvis förklarades av utflockning av DOC. Den första korrelationen blev starkare efter logaritmering av värdena ($r^2 = 0.91$, $P < 0.005$) medan den mellan DOC och POC blev svagare och ej signifikant ($r^2 = 0.59$, $P < 0.1$).

Att den negativa korrelationen mellan DOC och POC var betydligt svagare i L. Turingen än i Turingen kan ha berott på att sedimenterande alger utgjorde en större andel av POC i L. Turingen än i Turingen. En hög förekomst av fytoplankton kan också förklara att THg_p- och POC-profilen i L. Turingen såg olika ut på de djupare provtagningsnivåerna i vattenpelaren. Trots högre primärproduktion i L. Turingen än i Turingen var POC-koncentrationen något högre i Turingen än i L. Turingen, vilket kan hänföras till att mer DOC flockades ut i Turingen än i L. Turingen (**Figurerna 3.11 och 3.12**).

THg_p-koncentrationerna var nästan dubbelt så höga i Turingen som i L. Turingen. Detta bör ha att göra med att L. Turingen ligger längre bort från källan till Hg-kontaminerat DOC som föll ut i och under termoklinen. En ANCOVA-analys visar att ökningen av THg_p med POC inte var signifikant större i Turingen än i L. Turingen den 28 juni ($P > 0.3$), men vid samtliga tre provtagningar under sommaren var regressionslinjens lutning brantare i Turingen än i L. Turingen och signifikant brantare ($P < 0.05$) den 24 augusti (**Figur 3.13**). Detta kan tolkas som att DOC som föll ut i L. Turingen hade lägre Hg-kontamineringsgrad än DOC som föll ut i Turingen och/eller att Hg-halten i POC späddes ut av sedimentterande fytoplankton.



Figur 3.13. Koncentrationen av partikelbundet Hg (THg_p) avsett mot koncentrationen av partikulärt organiskt kol (POC) i Turingen (översta raden) och L. Turingen (nedersta raden) för de tre mätningarna som utfördes i respektive vattenpelare under sommaren. Symbolerna visar uppmätta värden på olika djup i vattenpelaren i och under termoklinen.

Lilla Turingen den 3 augusti

Liksom i Turingen hade MeHg-koncentrationerna i vattnet i och under termoklinen ökat dramatiskt i jämförelse med de koncentrationer som rådde vid den föregående mätningen (**Figur 3.12**). Profilen för MeHg var oregelbunden nära sedimentytan, vilket tyder på att MeHg i vattnet även närmast sedimentytan förklarades främst av Hg-metylering i det anoxiska bottenvattnet. För MeHg_d ser man dessutom en tydlig minskning av koncentrationen mot botten längst ner i profilen. Av vikt är att sulfatkoncentrationerna hade sjunkit betydligt mer i L. Turingen än i Turingen, eftersom detta kan förklara att den nivå på vilken Hg-metyleringen ägde rum låg högre i vattenpelaren i L. Turingen än i Turingen (**Figurerna 3.11 och 3.12**). Troligen kan den intensivare sulfatreduktionen i L. Turingen hänföras till att mer högkvalitativt organiskt C i form av fytoplankton sedimenterade i L. Turingen än i Turingen. Mindre syresättning av L. Turingen på grund av längre avstånd från Turingean kan också ha spelat in. Temperaturen var lägre i L. Turingen än i Turingen (**Bilaga 1**), men detta tycks ha betytt mindre för den mikrobiella aktiviteten än skillnaden i mängd högkvalitativt organiskt C.

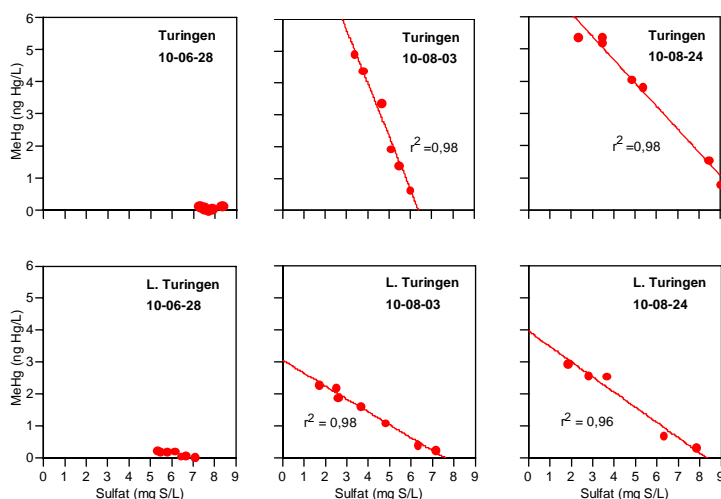
Korrelationen (r^2) mellan MeHg i ofiltrerat vatten och sulfat var 0.98 (samma som i Turingen) och följaktligen högsignifikant ($P < 0.0001$, negativ korrelation). I korrelationen ingick värden från samliga nivåer utom den översta (ytprovet).

Lilla Turingen den 24 augusti

Som för Turingen hade MeHg- och THg-koncentrationerna i vattenpelaren i och under termoklinen i L. Turingen inte ändrats påtagligt sedan den förra mätningen. Man kan emellertid se att MeHg-koncentrationen ökat något och THg-koncentration minskat något. Hg-metyleringen tycks ha ökat avsevärt mellan djupen 5 och 6 meter, men avtagit något på djup därunder (**Figur 3.12**). Hg-metyleringen föreföll därmed ha varit högst strax under termoklinen. Denna iakttagelse överensstämmer med mätningar av Hg-metylering i kanadensiska sjöar (Eckley och Hintelmann 2006).

3.7.3 Samband mellan MeHg, oorganiskt Hg och sulfatreduktion

Det har redan noterats att korrelationen mellan MeHg och sulfat var starkt negativt, d.v.s. att sambandet mellan Hg-metylering och sulfatreduktion var starkt i både Turingen och L. Turingen. När man jämför Turingen och L. Turingen med avseende på sambandet mellan MeHg- och sulfatkoncentrationen finner man att ökningen av MeHg-koncentrationen ökade snabbare med minskad sulfatkoncentration i Turingen än i L. Turingen (ANCOVA, ($P < 0.0001$)) (**Figur 3.14**). Detta är en viktig iakttagelse, eftersom den visar att Hg-belastningen har stor inverkan på hur mycket MeHg som bildas och innebär att en minskad Hg-belastning skulle leda till lägre produktion av MeHg i bägge sjöarna.



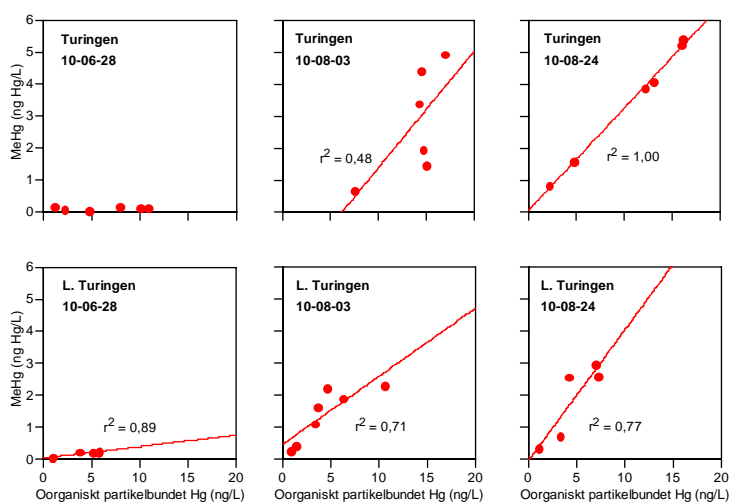
Figur 3.14. MeHg-koncentrationen i ofiltrerat vatten avsatt mot sulfatkoncentrationen i Turingen (översta raden) och i L. Turingen (nedersta raden) för de tre mätningarna som utfördes i respektive vattenpelare under sommaren. Symbolerna visar uppmätta värden på olika djup i vattenpelaren i och under termoklinen.

Koncentrationen av oorganiskt Hg (IHg) kan räknas ut som skillnaden i koncentration mellan THg och MeHg: $IHg = THg - MeHg$. Denna beräkning av IHg är möjlig, eftersom MeHg normalt sett är den enda organiska Hg-föreningen i sjövattnet som förekommer i mätbara koncentrationer. För Hg i filtrerat vatten gäller att $IHg_d = THg_d - MeHg_d$ och för partikulärt Hg att $IHg_p = THg_p - MeHg_p$. Uppenbarligen skulle sambandet mellan IHg och MeHg vara negativt om THg är konstant. En övergång från IHg till MeHg sker när IHg metyleras och vice versa när MeHg bryts ner till IHg. I praktiken finner man dock ofta ett positivt samband mellan MeHg och antingen IHg_p eller IHg_d . Regnell och Hammar (2004) fann ett starkt samband mellan MeHg och IHg_d i en våtmark i nordöstra Småland. Detta förklarades troligen av att Hg-metyleringen skedde i proportion till hur mycket Hg i form av sulfidkomplex som extraherades från fast organiskt material. Även om det sedan var Hg-sulfidkomplex som hade ta-

gits upp av bakterier som metylerades, utgjorde detta IHg_p en så liten del av allt IHg_p att inget samband mellan IHg_p och MeHg kunde ses.

I Turingen och L. Turingen förelåg inte i något fall ($n = 6$) något positivt signifikant samband mellan IHg_d och MeHg vertikalt i vattenpelaren (data visas ej). En förklaring till detta skulle kunna vara att IHg_d -koncentrationerna inte bestämdes kvantitativt, d.v.s. att en del Hg som förelåg starkt bundet inte kom med i analysen. Hg-sulfidkomplex är starka komplex, varför just de Hg-komplex som metyleras kan ha utgjort del av det Hg som inte kvantifierades. Man kan dock tänka sig att det inte förelåg något samband mellan MeHg och IHg_d på grund av att IHg_d utgjordes av laddade Hg-sulfidkomplex, vilka inte tas upp av bakterier och metyleras, eller helt enkelt på grund av att bildningen av neutrala Hg-sulfidkomplex inte var starkt kopplad till koncentrationen av IHg_d (koncentrationen av IHg i filtrerat vatten). Man skulle till och med kunna tänka sig ett negativt samband mellan produktionen av neutrala Hg-sulfidkomplex och IHg_d , eftersom en hög IHg_d -koncentration kan vara resultatet av att laddade snarare än neutrala Hg-sulfidkomplex bildas. De neutrala Hg-sulfidkomplexen är hydrofoba och tas därför upp av organiska partiklar, inklusive bakterier, medan de laddade förblir i lösning.

Det förelåg emellertid i Turingen och L. Turingen i fem fall av sex ett positivt signifikant samband mellan MeHg och IHg_p (**Figur 3.15**).



Figur 3.15. MeHg-koncentrationen i ofiltrerat vatten avsatt mot koncentrationen av oorganiskt partikelbundet Hg (IHg_p) i Turingen (översta raden) och L. Turingen (nedersta raden) för de tre mätningarna som utfördes i respektive vattenpelare under sommaren. Symbolerna visar uppmätta värden på olika djup i vattenpelaren i och under termoklinen.

Den 28 juni förelåg inget samband mellan MeHg och IHg_p i Turingen, vilket kan förklaras med att Hg-metyleringen under termoklinen ännu inte hade kommit igång (**Figur 3.11**). I L. Turingen förelåg ett positivt signifikant mellan MeHg och IHg_p även den 28 juni, men regressionslinjens lutning var mycket svagare än vid de två provtagningarna i augusti. Möjlig var det förekomsten av fytoplankton som styrde både MeHg- och IHg_p -koncentrationen. Denna tolkning ligger i linje med det ovan noterade signifikant positiva sambandet mellan MeHg och klorofyll i L. Turingen den 28 juni.

Det mest anmärkningsvärda av sambanden är det i det närmaste perfekta linjära sambandet mellan MeHg och IHg_p i Turingen den 24 augusti. En rimlig tolkning är att IHg_p speglade hur mycket Hg i form av neutrala Hg-sulfidkomplex som hade tagits upp av Hg-metylerande bakterier. Efter att Hg har metylerats utsöndrar bakterierna en del av metylkvicksilvret. Det var

alltså summan av partikelbundet och löst MeHg (= MeHg) som var så starkt korrelerad med IHg_p. I Turingen var 49 % och i L. Turingen 41 % av metylkvicksilvret i och under termoklinen i löst form (passerade 0.45 µm filter) den 24 augusti.

Det kan tyckas märkligt att på samtliga provtagna djup under termoklinen i Turingen den 24 augusti i stor sett allt IHg_p (eller en konstant andel av IHg_p) skulle ha utgjorts av Hg som hade tagits upp av Hg-metylerande bakterier. Uppenbarligen utgjordes Hg i vattnet under termoklinen av Hg-sulfidkomplex, varav de neutrala hade tagits upp av bakterier. En kvantitativ omvandling av Hg till Hg-sulfidkomplex är rimlig, eftersom dessa har betydligt högre stabilitet än Hg-DOC komplex. IHg_p som inte utgjordes av Hg-sulfidkomplex som hade tagits upp av bakterier måste antingen ha eliminerats genom sulfidextraktion eller sedimenterat bort från vattenpelaren.

En viktig konsekvens av det starka sambandet mellan MeHg och IHg_p och att regressionslinjen gick genom origo (**Figur 3.15**) är att det inte lämnas mycket utrymme för läckage av MeHg från sedimenten, eller av inflöde av MeHg från någon annan källa. Således speglade metylkvicksilvrets vertikala koncentrationsprofil under termoklinen hur mycket Hg som metylerades på de olika nivåerna i vattenpelaren. En annan slutsats man kan dra är att den vertikala diffusionen var en betydligt långsammare process än Hg-metyleringen.

Av de fyra regressionslinjerna mellan MeHg och IHg_p som baserades på data från augusti då påtaglig sulfatreduktion och Hg-metylering skedde i båda sjöarna under termoklinen var det endast en vars skärning av x-axeln var påtagligt skild från origo (**Figur 3.15**). Denna regressionslinje var för data från Turingen den 3 augusti. En möjlig förklaring till att denna regressionslinje hade ett positivt intercept på x-axeln är att de högsta MeHg-koncentrationerna, vilka uppmättes närmast sedimentytan, var påverkade av läckage av MeHg från sedimenten.

Sammantaget tyder dessa samband på att MeHg-mängderna i och under termoklinen förklarades till absolut största delen av Hg-metylering i vattenmassan under termoklinen. Ett visst läckage av MeHg från de underliggande profundala sedimenten förekom troligen, men detta påverkade endast MeHg-koncentrationerna närmast sedimentytan och därmed en liten andel av den totala sjövolymen.

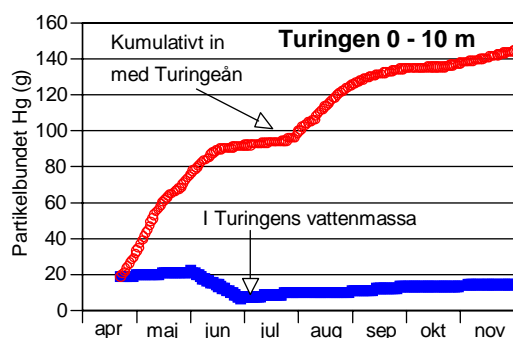
En viktig fråga är vad som begränsar den bakteriella aktiviteten och varifrån kvicksilvret kom som omvandlades till neutrala Hg-sulfidkomplex och sedan metylerades. Vad som skulle kunna gälla är att främst sedimentande alger utgör bränsle för bakterierna i den anoxiska vattenmassan, trots att alger utgjorde en ganska liten andel av POC under termoklinen (< 10 % baserat på koncentrationerna av klorofyll *a*), medan kvicksilvret som omvandlas till MeHg främst utgörs av Hg som kommit in i vattenmassan som DOC-bundet Hg. Steger et al. (2011) fann att den mikrobiella biomassan i sediment i några skogssjöar uppvisade stark korrelation med fosfor men inte med DOC, vilket tolkades som att det var organiskt kol från alger som främst utnyttjades av mikroorganismerna. Det är också möjligt att det högkvalitativa organiska kolet från alger möjliggör utnyttjande av även annat organiskt kol.

3.8 THg-budget för Turingens och L. Turingens vattenmassor

Turingeåns roll vad gäller MeHg-mängderna i Turingens och L. Turingens vattenmassor ovanför termoklinen (epilimnion) sommartid utreddes i **avsnitt 3.6**. Av analysen framgick att både Hg-metylering i sjöarna och inflödet av MeHg med Turingeån hade signifikant effekt på MeHg-mängderna i epilimnion som är den del av sjöarnas vattenmassa där sjöarnas pelagiska organismer uppehåller sig under sommaren.

En intern källa till MeHg i epilimnion var Hg-metylering i vattenmassan under termoklinen. I **avsnitt 3.7.3** drogs slutsatsen att MeHg-produktionen här var starkt beroende av tillförseln av Hg. Vidare noterades i **avsnitt 3.7.2** att en stor del av det partikulära organiska kolet (POC) förklarades av utflockning av löst organiskt kol (DOC) och att THg_p i synnerhet i Turingen uppvisade ett starkt samband med POC (**Figur 3.13**). Utflockningen av DOC orsakades av förekomst av Fe(II) och Al(III) i och under termoklinen. Denna utflockning var med stor sannolikhet orsaken till en stor del av den höga turbiditeten och de ”dimslöjor” som observerades i Turingens bottenvatten (**Bilaga 1**). Det förefaller därmed som att det mesta av det Hg som metylerades under termoklinen tillfördes sjöarna i DOC-bunden form snarare än i POC-bunden form.

Vi kan börja med att konstatera att mängden partikelbundet THg i Turingens vattenmassa föreföll vara oberoende av inflödet av partikelbundet Hg med Turingeån, åtminstone på kort sikt (**Figur 3.16**).

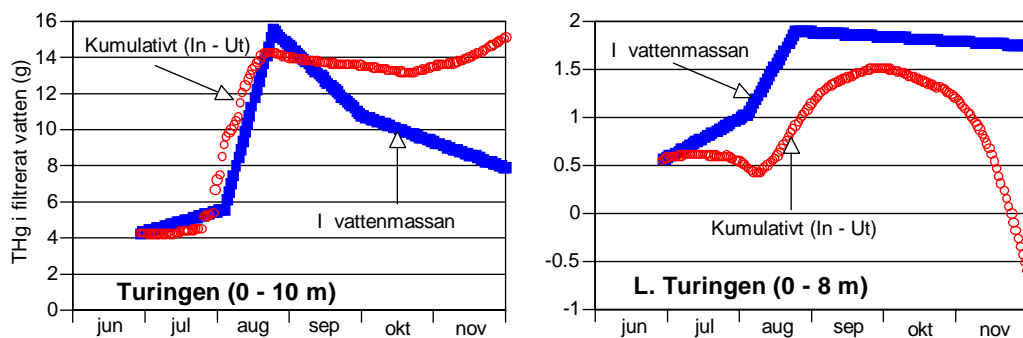


Figur 3.16. Det kumulativa inflödet av partikelbundet Hg (THg_p) (> 0.45 µm) med Turingeåns vatten (röd kurva) samt mängden THg_p i Turingens vattenmassa (blå kurva) under provtagningsperioden 2010. Det kumulativa inflödets startvärde har satts till THg_p-mängden vid mätperiodens start. Vid provtagningen i februari mättes inte THg_p. Kurvorna har genererats genom interpolation mellan mättillfällena (n = 7).

En rimlig förklaring till att mängden THg_p i Turingens vattenmassa verkar ha varit oberoende av mängden THg_p som kom in med Turingeån är att huvuddelen av de Hg-bärande partiklarna sedimenterade nära åns mynning. Möjligen kan södra delen av Turingen ha påverkats mer än djuphålan vid station D (från vilken vattenproven togs som uträkningen av THg_p-mängden baseras på). På längre sikt kan det partikelbundna kvicksilvret tänkas påverka Hg-belastningen av vattenmassan och därmed Hg-metyleringen i denna genom att en del av kvicksilvret frigörs från partiklar som har sedimenterat. En troligen viktigare spridningsmekanism är resuspension. Från partiklar som sedimenterar ner under termoklinen kan Hg extraheras av sulfid och bilda neutrala Hg-sulfidkomplex som metyleras.

För Turingen överensstämde det kumulativa nettoinflödet av THg_d (THg i filtrerat vatten) väl med förändringen i THg_d-mängd i vattenmassan under sommaren (**Figur 3.17**). Detta tyder på

att det till stor del var THg_d från Turingeån som metylerades i Turingens vattenmassa under termoklinen. Även L. Turingens vattenmassa tycks ha påverkats av inflödet av THg_d med Turingeån. Effekten av detta på THg_d -mängden i L. Turingen kom något senare än i Turingen, vilket kan förklaras av Turingens retentionseffekt. Efter sommaren föll det kumulativa nettoinflödet stadigt i L. Turingen och hamnade tillslut på minus för hela provtagningsperioden som för THg_d var från den 28 juni till den 30 november. Eftersom THg_d -mängden i L. Turingens vattenmassa inte minskade i motsvarande grad är den enda förklaringen till det negativa nettoinflödet (positiva nettoexporten) att partikelbundet Hg gick i lösning eller bildade kolloider. Detta förefaller dock inte så troligt, så det negativa nettoinflödet är sannolikt ett resultat av osäkerhet i bestämningen av främst THg_d . Det som orsakade det negativa nettoinflödet var att de uppmätta THg_d -koncentrationerna i epilimnion var något högre i L. Turingen än i Turingen i slutet av perioden och att vattenflödet var större ut från L. Turingen än mellan sjöarna.



Figur 3.17. Förändringar över tiden i kumulativt nettoinflöde av THg_d (röda kurvor) och av THg_d -mängden i vattenmassan (blåa kurvor) för Turingen och L. Turingen under 2010. Det kumulativa nettoinflödet har getts ett startvärde som sammanfaller med startvärdet för THg_d -mängden i vattenmassan. Kurvorna har genererats genom interpolation mellan mättillfällena ($n = 5$). THg_d analyserades ej i Turingeån före den 28 juni.

En viktig slutsats är att ett minskat inflöde av DOC-associerat Hg med Turingeån skulle minska produktionen av MeHg i både Turingens och L. Turingens vattenmassa, i synnerhet om detta inflöde minskas sommartid.

3.9 Budgetar för POC, DOC och fosfor

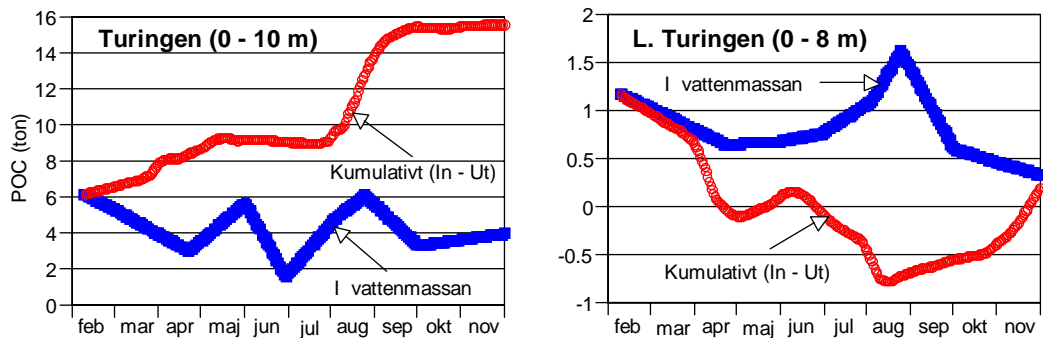
Inflödet av POC och DOC med Turingeån har troligen inte så stor effekt på den mikrobiella aktivitet (sulfatreduktion) som orsakar Hg-metylering i Turingen och L. Turingen. Snarare är det organiskt kol från primärproduktionen i sjöarna som är begränsande för sulfatreduktionen. Man kan dock inte utesluta att även det importerade organiska kolet till viss del kan utnyttjas av mikroorganismer, ett utnyttjande som kan underlättas av att även fosfor tillförs. Dessutom är troligen primärproduktionen begränsad av fosfor.

Precis som man skulle förvänta undandrog Turingen avsevärda mängder POC från vidare transport (**Figur 3.18**). Troligen förklarades detta främst genom sedimentation och endast till mindre del av mineralisering av kolet. Man kan vidare notera att mängden POC i Turingens vattenmassa inte reflekterade nettoinflödet av POC, vilket stöder slutsatsen som drogs ovan att det är omvandlingar mellan DOC som styr POC-mängden i vattenmassan.

Även i L. Turingen var det omvandlingar mellan DOC och POC som styrde POC-mängden i vattenmassan. Den interna bildningen av POC dominerades troligen även i L. Turingen av

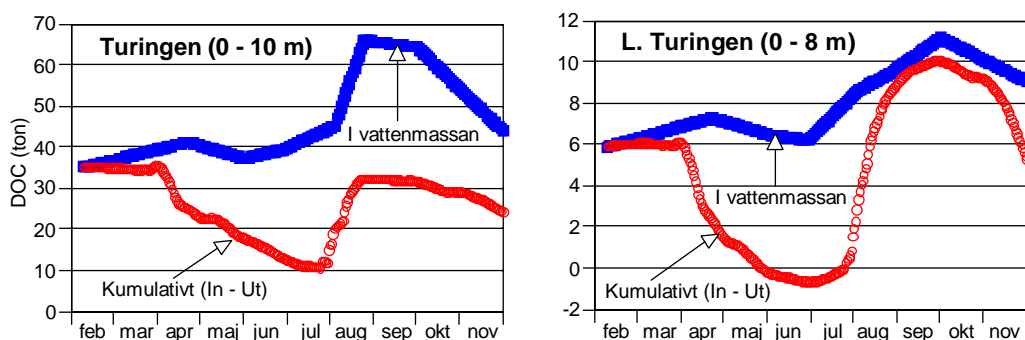
utfällning av DOC, men primärproduktionen kan ha spelat en större roll än i Turingen. Gissningsvis utgjorde bakteriers upptag av DOC en mindre del av POC-bildningen i båda sjöarna.

Vad som skilde sjöarna åt var att L. Turingen var en källa och inte en sänka av POC. Den främsta anledningen till detta var att Turingen redan hade undandragit stora mängder POC som kom in med främst Turingeån.



Figur 3.18. Förändringar över tiden i kumulativt nettoinflöde av POC (röda kurvor) och av POC-mängden i vattenmassan (blåa kurvor) för Turingen och L. Turingen under 2010. Det kumulativa nettoinflödet har getts ett startvärde som sammanfaller med startvärdet för POC-mängden i vattenmassan. Kurvorna har genererats genom interpolation mellan mättillfällena ($n = 8$).

I båda sjöarna ökade DOC-mängden något sett över hela provtagningsperioden februari – november, trots att sjöarna var nettoexportörer av DOC. Detta tyder på att DOC producerades i sjöarna. Utöver primärproduktion av organiskt kol kan nettoeffekten av omvandlingarna mellan DOC och POC ha varit att POC omvandlades till DOC.



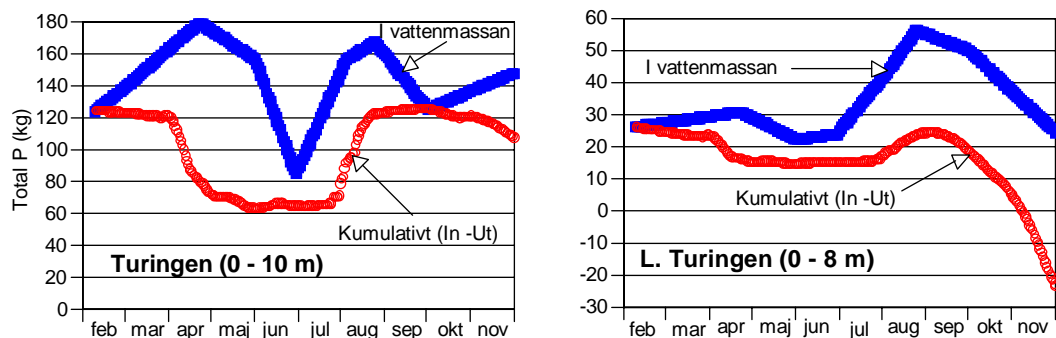
Figur 3.19. Förändringar över tiden i kumulativt nettoinflöde av DOC (röda kurvor) och av DOC-mängden i vattenmassan (blåa kurvor) för Turingen och L. Turingen under 2010. Det kumulativa nettoinflödet har getts ett startvärde som sammanfaller med startvärdet för DOC-mängden i vattenmassan. Kurvorna har genererats genom interpolation mellan mättillfällena ($n = 8$).

I likhet med THg_d -mängden (**Figur 3.17**) påverkades DOC-mängden i båda sjöarnas vattenmassor av Turingeåns inflöde under augusti (**Figur 3.19**). Detta konfirmerar slutsatsen att Turingeån var den främsta källan till Hg-DOC komplex som efter omvandling till Hg-sulfidkomplex togs upp av bakterier och metylerades.

Ett annat ämne med potentiell effekt på den mikrobiella aktiviteten och därmed Hg-metyleringen är fosfor. Fosfor är normalt det ämne som styr primärproduktionen i sjöar. Ökad primärproduktion gynnar den mikrobiella aktiviteten i sjöars bottenvatten, eftersom sediment-

erande alger utgör högkvalitativt organiskt kol. Dessutom kan en tillförsel av fosfor innebära att mikroorganismerna kan utnyttja organiskt kol med lägre fosforhalt än algceller. Tillförsel av fosfor kan således leda till högre Hg-metylering men även till ökad bioutspädning av MeHg. Effekten av fosfor på Hg-halten i sjöarnas organismer är därmed osäker.

I Turingen ökade fosformängden i vattenmassan något under provtagningsperioden (8 februari – 30 november). Samtidigt var sjön en nettoexportör av fosfor, dock inte med mycket. L. Turingen var en betydligt större nettoexportör. Mest fosfor exporterades från L. Turingen i samband med cirkulationen av vattenmassa på hösten, vilket rimligen berodde på att det fosforrika bottenvattnet blandades upp i vattenmassan (**Figur 3.20**).



Figur 3.20. Förändringar över tiden i kumulativt nettoinflöde av totalfosfor (röda kurvor) och av totalfosformängden i vattenmassan (blåa kurvor) för Turingen och L. Turingen under 2010. Det kumulativa nettoinflödet har getts ett startvärde som sammanfaller med startvärdet för totalfosformängden i vattenmassan. Kurvorna har genererats genom interpolation mellan mättillfällena ($n = 8$).

Mängden fosfor var c:a 3 gånger högre i Turingen än i L. Turingen, men fosforkoncentrationerna var c:a två gånger högre i L. Turingen än i Turingen. Den större mängden fosfor i förhållande till volymen i L. Turingen, trots större nettoexport av fosfor, kan åtminstone delvis ha förklarats av att aluminiumgelen i Turingen binder upp fosfor. En annan tänkbar förklaring är att något eller några av L. Turingens mindre tillflöden för med sig betydligt mer fosfor än vad som har antagits vid beräkningen av de kumulativa nettoflödet. I denna beräkning antogs att fosforkoncentrationerna i de mindre tillflöden var de samma som i Turingeån.

Ökningen av fosformängden i Turingens vattenmassa under sommaren kan ha varit en effekt både av internbelastning i samband med järnreduktion och sulfidbildning och av den relativt höga vattenföringen i Turingeån under augusti. I L. Turingen kan ökningen av fosformängden under sommaren ha orsakats till stor del av internbelastning.

Generellt gäller att beräkningarna av nettoinflödet av ämnen är något osäker, eftersom koncentrationer mättes endast vid åtta tillfällena och variationen i koncentration i det in- och utgående vattnet mellan mättillfällena är okänd. Dock finns ingen anledning att tro att detta skulle ha gett upphov till grova feluppskattningar.

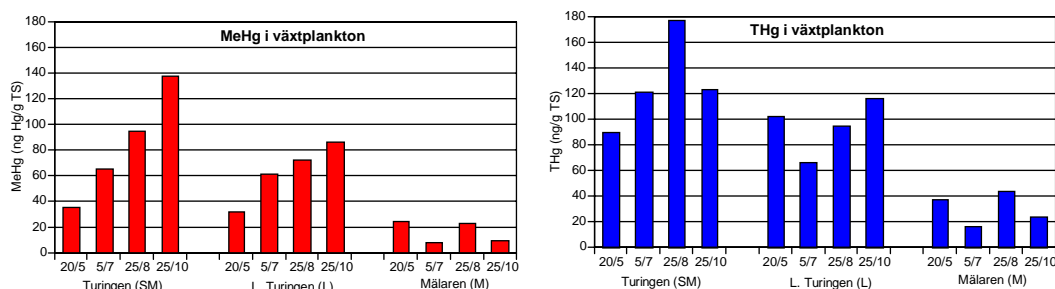
3.10 Hg i biota

Basen i näringskedjan utgörs av fytoplankton, makrofyter och perifyton (påväxtalger). Det är i denna som huvuddelen av kvicksilvret tas upp som sedan anrikas i näringskedjan. Ju högre upp i näringskedjan en organism befinner sig, ju mindre andel av organismens Hg-belastning förklaras av upptag av Hg direkt från vattnet. Praktiskt taget allt Hg i rovfisk förklaras av upptag av MeHg från födan. Eftersom det är Hg i form av MeHg som anrikas i näringskedjan är det av stor vikt att ta reda på varifrån metylkvicksilvret kommer som tas upp i basen av näringskedjan.

3.10.1 THg och MeHg i plankton

Under 2010 mättes vid fyra tillfällen THg och MeHg i fytoplankton från Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och i Mälaren (station M) nära inflödet från L. Turingen. Fytoplankton antogs utgöra huvuddelen av de partiklar som passerade maskstorleken 300 µm men inte passerade maskstorleken 25 µm. Troligen fanns en del mindre zooplankton med i proverna, eftersom det finns zooplankton i storleksintervallet 50 – 1500 µm (Naturvårdsverket 2003).

Som väntat var THg- och MeHg-halterna betydligt högre i fytoplanktonproverna från Turingen och L. Turingen än i fytoplanktonproverna från Mälaren (**Figur 3.21**).



Figur 3.21. MeHg- och THg-halter i fytoplanktonprover (partiklar 25 - 300 µm) tagna i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och i Mälaren utanför inflödet från L. Turingen (station M) vid fyra tillfällen (datum anges) under 2010.

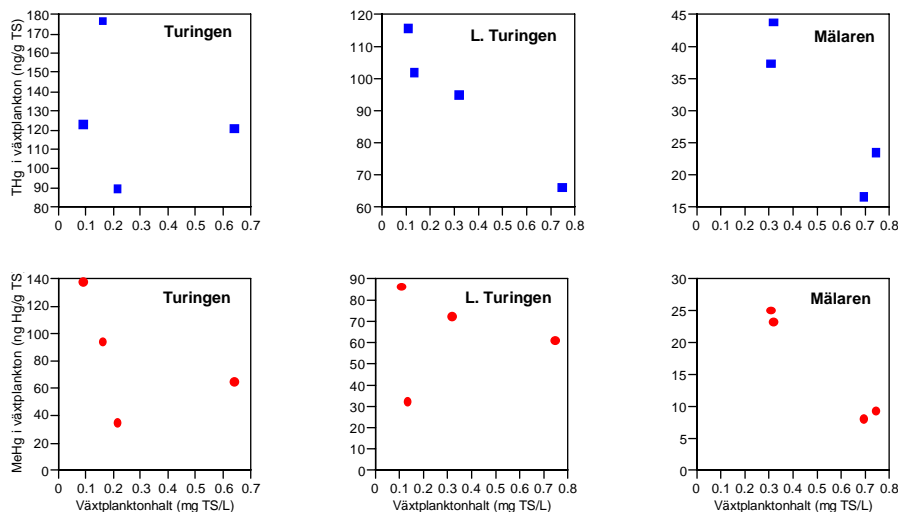
Både för THg och MeHg kan man se en tydlig gradient med minskande halter i fytoplankton med ökat avstånd från Tungeåns mynning i Turingen. En förklaring till detta är att MeHg förs in med åvattnet. En annan förklaring är att Tungeån för med sig Hg som utgör en stor del av det Hg som metyleras i sjöarna (se avsnitten 3.6 och 3.8).

Det faktum att MeHg-halterna i fytoplanktonproverna ökade under sommaren och hösten ligger i linje med ökad Hg-metylering under sommaren och med ökad MeHg-exponering vid höstcirkulationen, eftersom höstcirkulationen leder till intrång av bottenvatten med höga MeHg-koncentrationer. Det får anses oklart om det var MeHg som kom in med Tungeån, eller Hg-metylering i sjöarna som förklarade huvuddelen av upptaget av MeHg i fytoplankton under vår, sommar och tidig höst. Det förefaller mest troligt att det var Hg-metylering i vattnet under termoklinen som var den största interna källan till MeHg i växtplankton, men i vilken utsträckning MeHg avges till vattnet från littoral (strandnära) sediment har ännu inte undersökts.

I jämförelse med andra sjöar förefaller THg-halterna i fytoplankton i Turingen inte vara särskilt höga. Exempelvis var THg-halten i fytoplankton från Little Rock Lake, Wisconsin, USA, kring 300 ng Hg/g TS (Watras och Bloom 1992). Denna sjö ligger långt från industrier och påverkas endast av lokala bakgrundskoncentrationer av Hg i nederbörd.

Däremot var andelen MeHg av THg i fytoplanktonproven från Turingen och L. Turingen jämförelsevis mycket hög, vilket även gäller för fytoplanktonproven från Mälaren. Andelen MeHg av THg i fytoplankton är normalt c:a 20 % men i fytoplanktonproven från Turingen, L. Turingen och Mälaren var andelen MeHg 64 ± 32 , 69 ± 26 respektive 52 ± 11 % (medel \pm 1 sd). En sannolik förklaring till detta är att THg-bestämningarna inte var kvantitativa eller att proverna även innehöll zooplankton.

Bioutspädning är en faktor som kan vara värd att kommentera. Stora mängder fytoplankton kan leda till att THg-halten i fytoplankton minskar och därmed även THg-halten i organismer längre upp i näringskedjan (Chen och Folt 2005). Samma sak bör gälla för MeHg, men MeHg-mängden i vattnet varierar i många fall kraftigt under året, mer än THg-mängden, vilket kan dölja tendensen till ett negativt samband mellan algmängd och MeHg-halt. Det fanns en tendens till negativt samband mellan THg-halten i fytoplankton och mängden fytoplankton per volymenhet, åtminstone i L. Turingen och Mälaren. I Mälaren förelåg ett negativt samband även mellan MeHg-halten och växtplanktonhalten (**Figur 3.22**).

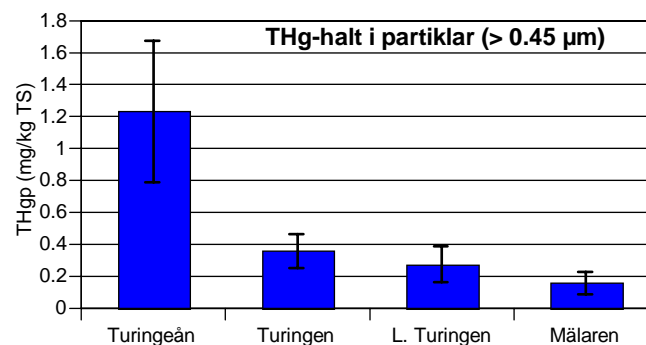


Figur 3.22. THg- respektive MeHg-halten i växtplankton (partiklar 25 - 300 μ m) avsatt mot växtplanktonhalten i vattnet för Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M).

Även i zooplankton (partiklar $> 300 \mu$ m) var THg-halterna inte särdeles förhöjda i Turingen och L. Turingen i förhållande till andra sjöar. THg-halten i zooplanktonproverna ($> 300 \mu$ m) var i Turingen, L. Turingen och i Mälaren 158 ± 41 , 124 ± 17 respektive 50 ± 20 ng Hg/g TS. Dessa värden kan jämföras med uppmätta THg-halter i zooplankton från 10 sjöar i norra Skåne som inte har påverkats av direktutsläpp av Hg. För de senare låg THg-halterna i zooplankton i intervallet $< 30 - 210$ ng Hg/g TS (medel: 100 ng Hg/g TS) (Meili et al. 2004). I referenssjön Enegrenen i Svartsjöprojektet (Småland) var MeHg-halten i zooplankton 63 ± 4 ng Hg/g TS vilket kan antas motsvara c:a 120 ng THg/g TS. Att inte heller THg-halterna i zooplankton föreföll särdeles förhöjda i Turingen och L. Turingen är ytterligare en indikation på att bestämningarna av THg i fast material inte är tillförlitliga och har resulterat i för låga värden. Detta gäller emellertid inte bestämningarna av THg_p som utfördes av IVL i Göteborg.

Det är förvånande att THg-halten inte var högre i zooplanktonproverna än i fytoplanktonproverna. Förutom att zooplankton kan ha förekommit i fytoplanktonproverna är det möjligt att trådformiga kolonibildande alger kontaminerade zooplanktonproven.

När det gäller frågan om THg-halten i växtplankton- och zooplanktonproverna var för låga (bestämningarna gjordes av ALS) ges en viss vägledning av de THg-halter som uppmättes av IVL, Göteborg i vattenburna partiklar $> 0.45 \mu\text{m}$ (**Figur 3.23**). När man jämför värdena för Turingen och L. Turingen i **Figur 3.23** med de i **Figur 3.21** ser man att THg-halten i partikelfraktionerna $> 0.45 \mu\text{m}$ var c:a dubbelt så hög som i partikelfraktionerna 25 - 300 μm (fytoplankton). Växtplanktonproverna togs dessutom närmare Turingeåns utflöde (från station SM), vilket uppenbarligen är en källa till Hg-kontaminerade partiklar (**Figur 3.23**), än proverna för vilka THg-halten i vattenburna partiklar $> 0.45 \mu\text{m}$ bestämdes (från station D).



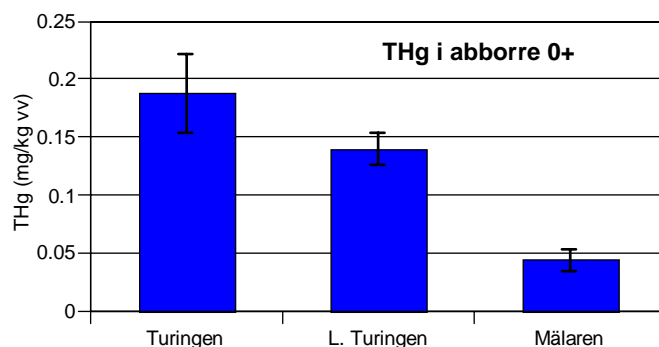
Figur 3.23. THg-halter uppmätta under 2010 i vattenburna partiklar ($> 0.45 \mu\text{m}$) i Turingeån (station TV), Turingens ytvatten (station D), L. Turingens ytvatten (station L) och i Mälarens ytvatten (station M). Till skillnad från växt- och zooplanktonproven bestämdes THg-halterna i dessa prover inte av ALS utan av IVL, Göteborg. Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 standardavvikelse ($n = 6 - 7$).

3.10.2 THg och MeHg i fisk

Abborre 0+

I abborre 0+ (fångade på hösten) var THg-halten signifikant högre i Turingen än i L. Turingen och signifikant högre i L. Turingen än vid stationen M i Mälaren (**Figur 3.24**). Andelen MeHg av THg var 130 ± 12 , 113 ± 32 respektive 131 ± 34 % för de individer som mättes både med avseende på THg och MeHg ($n = 5$ för respektive sjö), vilket är ytterligare en indikation på att bestämningarna av THg-halter i fast material inte var kvantitativa. Även MeHg-halterna var signifikant högre i Turingen än i L. Turingen ($P < 0.05$) och signifikant högre i L. Turingen än i Mälaren ($P < 0.0001$) (ANOVA). I synnerhet de uppmätta MeHg-halterna men även de uppmätta THg-halterna i abborre 0+ från Turingen och L. Turingen var mycket höga i jämförelse med vad som kan betraktas som lokala bakgrundshalter. I en undersökning av THg i småabborre (c:a 100 mm, fångade i augusti) från sjöar i Stockholms län 2004 var medianvärdet för de 26 sjöarna 0.048 mg Hg/kg v v (Lindestrom och Tröjbom 2006).

I den ovan refererade undersökningen ingick abborre från Norra Turingen. Ett samlingsprov bestående av 10 individer av medellängd 75 mm analyserades med avseende på THg. I detta prov uppmättes THg-halten 0.24 mg Hg/kg v v, vilket är högre än i abborre 0+ av ungefär samma längd (77 ± 2 mm i Turingen och 80 ± 1 mm i L. Turingen) från Turingen och L. Turingen i föreliggande undersökning (**Figur 3.24**). Detta ligger i linje med ovan angivna indikationer på att bestämningarna av THg-halter i fast material har resulterat i för låga värden i föreliggande undersökning.

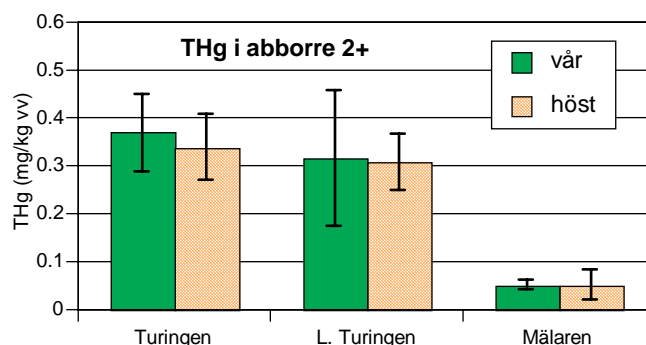


Figur 3.24. THg-halter i abborre 0+ fångade på hösten 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och i Mälaren (station M). Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 standardavvikelse ($n=9-10$).

Jämförelser av längd såväl som av vikt hos abborre 0+ mellan sjöarna visade att abborrens tillväxt var signifikant högre i L. Turingen ($P < 0.01$, ANOVA) än i Turingen och Mälaren. Det förelåg ingen signifikant skillnad mellan Turingen och Mälaren i detta avseende. En rimlig slutsats är att abborrens Hg-belastning inte påverkade tillväxthastigheten, i alla fall inte mer än att andra faktorer hade större betydelse. (Se dock nedan!)

Abborre 2+

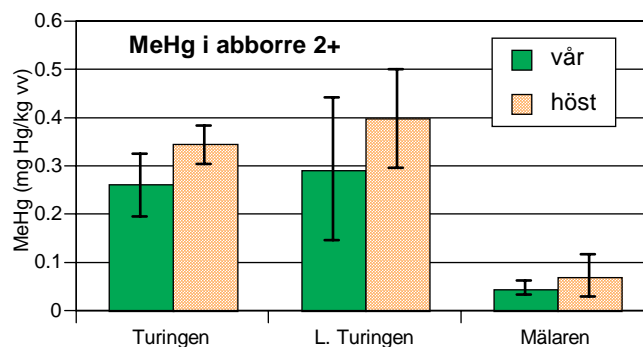
Abborre 2+ fångades både höst och vår. Ett oväntat förhållande var att THg-halterna inte tycktes ha ökat i abborrarna mellan vår och höst, trots att Hg normalt anrikas främst under tillväxtfasen på sommaren (**Figur 3.25**).



Figur 3.25. THg-halter i abborre 2+ fångade våren och hösten 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M). Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 standardavvikelse (vår: $n=10$, höst: $n=8-10$).

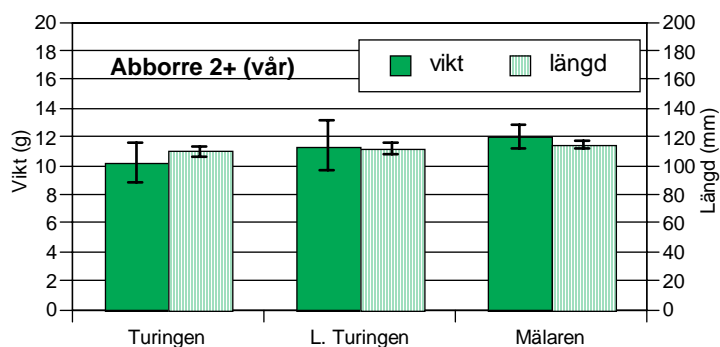
I de abborre 2+ individer fångade på våren som analyserades både med avseende på THg- och MeHg-halt var andelen MeHg av THg i Turingen, L. Turingen och Mälaren 84 ± 5 , 88 ± 8 respektive 90 ± 6 %. Dessa värden är rimliga och tyder inte på att THg-halterna var underskattade. I de abborre 2+ individer fångade på hösten som analyserades både med avseende på THg- och MeHg-halt var andelen MeHg av THg 119 ± 21 , 134 ± 19 respektive 140 ± 45 %, vilket tyder starkt på att THg-halten var underskattad i dessa abborrar. Detta skulle kunna förklara varför THg-halten i abborre 2+ inte tycktes ha ökat mellan vår och höst (**Figur 3.25**).

Varför THg-halten inte kunde bestämmas kvantitativt i "höstabborrarna" men väl kanske i "vårabborrarna" är oklart. När man jämför MeHg-halterna i abborre 2+ fångad vår och höst framträder det förväntade förhållandet att Hg-halterna ökar under sommaren (**Figur 3.26**).



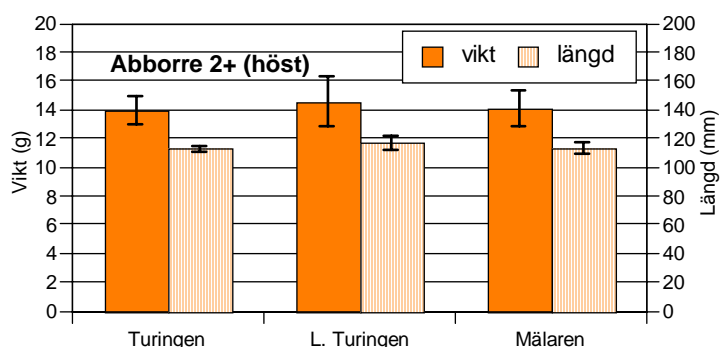
Figur 3.26. MeHg-halter i abborre 2+ fångade våren och hösten 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M). Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 standardavvikelse ($n = 5$, utom för Mälaren höst: $n = 3$).

Till skillnad från abborre 0+ var abborre 2+ fångade på våren längre och tyngre i Mälaren än i både Turingen och L. Turingen ($P < 0.05$, ANOVA) (**Figur 3.27**).



Figur 3.27. Längd och vikt för abborre 2+ fångade våren 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M). Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 standardavvikelse ($n = 10$).

För abborre 2+ fångade på hösten förelåg emellertid ingen signifikant storleksskillnad mellan sjöarna (**Figur 3.28**).



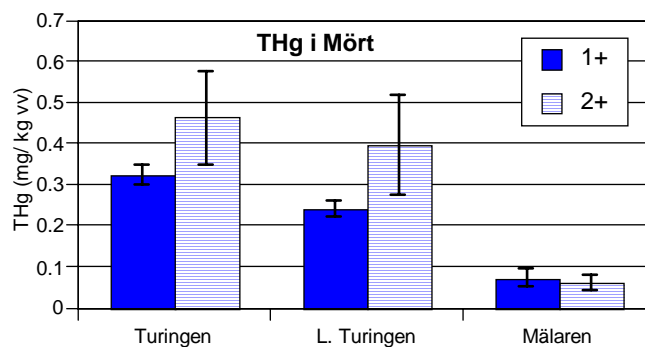
Figur 3.28. Längd och vikt för abborre 2+ fångade hösten 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M). Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 standardavvikelse ($n = 8 - 10$).

En möjlig förklaring till de till synes motstridiga resultaten rörande Hg-belastningens effekt på fiskens tillväxt är att denna manifesteras på vintern i form av sämre tillväxt då abborren har mindre möjlighet än under sommarhalvåret att genom ökad födokonsumtion kompensera för den stress som Hg-belastningen ger upphov till.

Mört

Mört fångades enbart på hösten. För mört 1+ var den uppmätta THg-halten signifikant högre i Turingen än i L. Turingen ($P < 0.005$) och signifikant högre i båda dessa sjöar än i Mälaren ($P < 0.0001$) (**Figur 3.29**). Några signifikanta skillnader i mörtens storlek mellan sjöarna förelåg inte (data visas ej). Detta, i likhet med för abborre 0+ och 2+ fångad på hösten, skulle kunna förklaras med att god födotillgång under sommaren kompenserade för högre stress från Hg-belastning. Antalet analyserade mört 1+ var relativt få (**Figur 3.29**). För de individer som analyserades med avseende på både THg och MeHg ($n = 2$ för alla tre sjöarna) var andelen MeHg i Turingen, L. Turingen och Mälaren 59 – 102, 54 – 101 respektive 104 – 108 %. Dessa värden tyder på att andelen av kvicksilvret i fiskproverna som kvantifierades var ytterst varierande.

För mört 2+ var THg-halterna signifikant högre i Turingen och L. Turingen än i Mälaren ($P < 0.001$) men inte signifikant högre i Turingen än i L. Turingen ($P < 0.2$). Både i Turingen och i L. Turingen var THg-halterna i mört 2+ högre än i mört 1+, men inte i Mälaren (**Figur 3.29**).



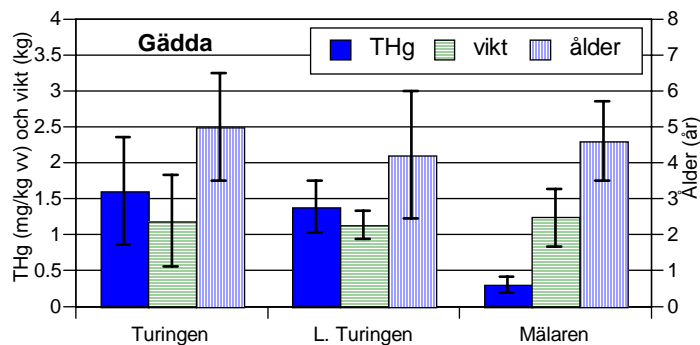
Figur 3.29. THg-halter i mört 1+ och 2+ fångade hösten 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M). Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 sd (1+: $n = 2-6$, 2+: $n = 4-8$).

Några signifikanta storleksskillnader för mört 2+ mellan sjöarna förelåg inte (data visas ej). Andelen MeHg av THg i mört 2+ som analyserades både med avseende på THg och MeHg från Turingen, L. Turingen och Mälaren var 117 ± 19 , 100 ± 19 respektive 96 ± 29 % ($n = 3$ för samtliga sjöar). Även dessa värden tyder på att andelen av kvicksilvret i fiskproverna som kvantifierades var varierande med en klar tendens för att THg-halterna underskattades.

För ingen av sjöarna förelåg någon signifikant skillnad mellan mört 2+ och abborre 2+ fångade på hösten avseende THg- eller MeHg-halt. Mört 2+ var signifikant tyngre och längre än abborre 2+ i Turingen och L. Turingen ($P < 0.05$) men i Mälaren var abborre 2+ signifikant tyngre än mört 2+ ($P < 0.0005$), trots att mörten tenderade att vara något längre (data visas ej)

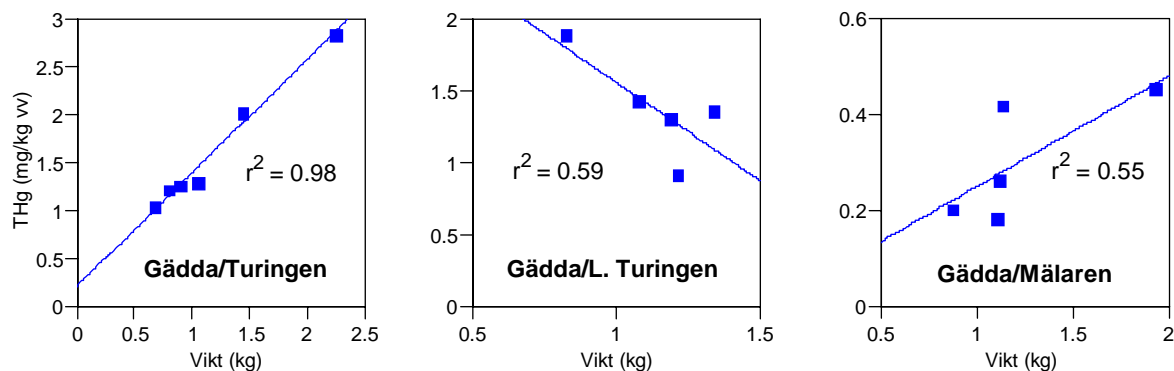
Gädda

Gäddornas THg-halt var signifikant högre i Turingen och L. Turingen än i Mälaren ($P < 0.005$) (**Figur 3.30**).



Figur 3.30. THg-halter i gädda fångade aug/sep 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M). Även vikt och ålder visas. Osäkerhetsintervallet kring medelvärdet är ± 1 sd ($n = 5 - 6$).

THg-halten var som väntat positivt och starkt korrelerad med vikten i Turingen ($r^2 = 0.98$, $P < 0.0001$) men anmärkningsvärt nog negativt korrelerad med vikten i L. Turingen, dock ej signifikant. I Mälaren var korrelationen positiv men inte signifikant (**Figur 3.31**).



Figur 3.31. THg-halter avsatta mot vikt för gädda fångade aug/sep 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M).

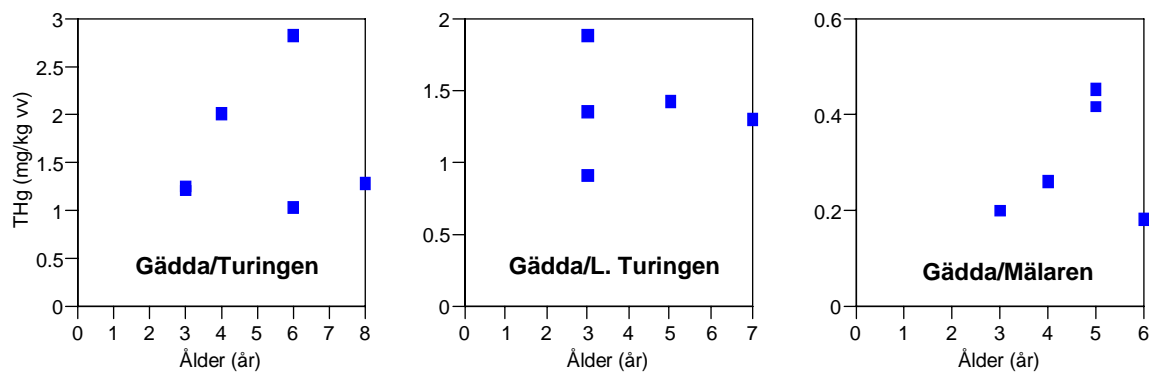
Den mest näraliggande förklaringen till det negativa sambandet (eller snarare bristen på ett positivt samband) mellan THg och vikt för gäddor från L. Turingen är att gäddorna låg inom ett snävt storleksintervall. Dock skilde sig storleksintervallet inte särskilt mycket från det som gäddorna från Turingen låg inom. Tendensen till ett negativt samband skulle kunna tolkas (på mycket osäkra grunder) som att THg-belastningen hämmade tillväxten. Samtidigt var gäddornas tillväxt i flera fall mycket hög i L. Turingen med 3+ individer som överskred 1 kg. Således skedde en eventuell tillväxthämning orsakad av Hg från en hög tillväxtnivå.

Ytterligare en möjlig orsak till ett negativt samband mellan THg och vikt är att vikten i viss mån speglar fiskens födokonvertering. Detta gäller naturligtvis främst om fiskar av samma ålder jämförs. Ju högre födokonvertering, ju mindre måste fisken äta för att uppnå en viss vikt. Därmed är intaget av MeHg med födan omvänt proportionellt mot födokonverteringen om individer med ungefär samma vikt jämförs. Detta gäller dock under förutsättning att det inte är främst födovallet som styr graden av födokonvertering, eftersom byten som ger hög födokonvertering samtidigt kan innehålla förhållandevis höga MeHg-halter.

Om skillnader i vikt inom en ålderskategori istället är orsakad av olika stor konsumtion av föda skulle man inte förvänta sig ett negativt samband mellan THg och vikt, snarare ett positivt samband.

Utifrån regressionslinjerna mellan THg-halt och vikt kommer man fram till att en 1-kg gädda har THg-halten 1.4 mg/kg vv (1.4 ppm) i Turingen, 1.6 ppm i L. Turingen och 0.25 ppm i Mälaren. Sjäklart är det problematiskt att utnyttja regressionslinjer på detta sätt när förhållandet mellan THg-halt och vikt är relativt svagt som i Mälaren eller negativt som i L. Turingen.

Avsaknaden av korrelation mellan THg-halt och ålder för gäddorna (**Figur 3.32**) är intressant och tyder på att tidsaspekten hade underordnad betydelse vad gäller förhållandet mellan nettoackumuleringen av Hg (skillnaden mellan upptag och utsöndring) och anläggning av biomassa (viktökning). Detta är något förvånande, kanske främst på grund av att gäddans födokonvertering minskar med åldern (Mann 1982). En möjlig förklaring är att nettoackumuleringen av Hg minskar ungefär proportionellt med födokonverteringen. Varför detta skulle gälla är emellertid långt ifrån glasklart.



Figur 3.32. THg-halter avsatta mot ålder för gädda fångade aug/sep 2010 i Turingen (station SM), L. Turingen (station L) och Mälaren (station M).

Avsaknaden av ett statistiskt samband i en enkel regression utesluter inte ett kausalt samband mellan THg-halt och ålder. Dock var ålder inte heller någon signifikant variabel som förklarade variationen i gäddornas THg-halt efter att effekten av vikt togs bort i stegvisa regressioner. Detta gällde för alla tre sjöarna (data visas ej).

Uppenbarligen hade andra faktorer än de som är hårt knutna till ålder störst inverkan på THg-halten i gäddorna. Sådana faktorer kan ha varit genetiskt styrd variation i födokonvertering, olika val av bytesdjur med olika MeHg-halter och näringsinnehåll, olika jaktstrategier som leder till att olika mycket energi spenderas per erhållen födomängd, etc. Däremot var viktrelaterade faktorer av stor betydelse för THg-halten i gäddor från Turingen (**Figur 3.31**), av vilka den viktigaste troligen var att ökad storlek innebär ökad MeHg-halt i födan. I L. Turingen tycks födokonverteringen ha haft förhållandevis stor inverkan på gäddornas THg-halt (och/eller *vice versa*). Det behöver emellertid inte föreligga någon skillnad mellan Turingen och L. Turingen i dessa avseenden. Det kan ha varit slump att motsatta förhållanden mellan gäddornas THg-halt och vikt erhöles, samt ett resultat av något olika storleksfördelning för de två grupperna av gäddor.

Ålderbestämningen gjordes med hjälp av vingbenet, vilket är det mest säkra sättet att bestämma gäddans ålder, så det finns ingen uppenbar anledning att misstänka att åldersbestämningarna var felaktiga, annat än att Hg-halten och vikten inte uppvisade något samband med ålder. Nästan alla gäddor var honor. En gädda från Turingen och en gädda från Mälaren var hannar.

Eftersom MeHg inte mättes i gäddorna (vilket heller inte är brukligt eftersom praktiskt taget allt Hg i gäddor är i form av MeHg) går det inte att bedöma i vilken mån bestämningarna av THg i gäddorna var kvantitativa. Om certifierade referensmaterial hade analyserats samtidigt med gäddproven hade man fått direkt svar på detta. Utifrån att bestämningarna av THg i abborre, mört och växtplankton troligen underskattades kan man misstänka att samma sak gällde för THg-halterna i gädda.

3.10.3 Varför har åtgärderna inte lett till sänkta Hg-halter i fisken?

Åtgärderna som innefattar omläggning av Turingeån, skyddsåtgärder i mynningsområdet och aluminiumgelutläggning på Turingens centrala djupbottnar har inte lett till någon påvisbar effekt på fiskens THg-halter. Man får därför förmoda att vattenorganismernas exponering för MeHg inte har minskat.

Turingeåns vatten för fortfarande med sig stora mängder av både MeHg och Hg som kan metyleras i sjöarna (**se avsnitt 3.6 och 3.8**). Det är inte säkert att åtgärderna i Turingeån har lett till att dessa mängder har minskat.

Utläggningen av aluminiumgelen kan ha varit verkningslös på grund av att de sediment som isolerats inte har varit någon betydande källa till det MeHg som tas upp av organismerna. Huvuddelen av metylkvicksilvret som byggs upp under termoklinen bildas i stället i det anoxiska bottenvattnet (**se avsnitt 3.7**). Vad som styr hur mycket MeHg som bildas i det anoxiska bottenvattnet är tillförseln av Hg och sulfatreduktionen. Sulfatreduktionen leder till att sulfid bildas. Sulfiden extraherar Hg från löst och partikulärt organiskt material och bildar Hg-sulfidkomplex som tas upp av bakterier och metyleras av dessa. Sulfatreduktionen i sin tur är beroende av att sjön skiktas och att organiskt material tillförs vattnet under termoklinen. Troligen är organiskt kol i form av sedimenterande alger av stor betydelse, även om detta utgör en mindre del av allt organiskt kol som tillförs vattnet under termoklinen.

Man får vidare förmoda att tillförseln av Hg till vattnet under termoklinen inte har minskat, vilket kan ha att göra med att inflödet av Hg med Turingeån inte har minskat och inte heller tillförseln av Hg från andra källor, exempelvis från de littorala sedimenten vilka inte har åtgärdats.

Aluminiumgelen tycks påverka fosforomsättningen i Turingen genom att den binder fosfor och därmed minskar sjöns internbelastning av fosfor (**se avsnitten 3.7.1 och 3.9**). Eftersom fosfor normalt är ett begränsande näringsämne för primärproduktionen i sjöar kan detta förklara att klorofyllhalterna var betydligt lägre i Turingen än i L. Turingen (**Figurerna 3.11 och 3.12**). Lägre algproduktion innebär rimligen att mindre alger sedimenterar ner i vattnet under termoklinen än tidigare, vilket borde få som effekt att den mikrobiella aktiviteten minskar, inklusive sulfatreduktionen. Samtidigt kan en lägre algbiomassa innebära att bioutspädningen av MeHg i sjön har minskat.

4. Förslag till fortsatta studier

Det utökade provtagningsprogrammet under 2010 gav väsentlig information, främst om vad som förklarar uppbyggnaden av MeHg i Turingens och L. Turingens vattenmassor. Denna information är väsentlig, eftersom det är Hg i form av MeHg som anrikas i sjöars näringsvävar. Om man kände till alla källor till MeHg som har stor inverkan på vattenorganismernas MeHg-exponering skulle man kunna utforma åtgärder som sänkte Hg-halten i sjöarnas organismer.

Något som hittills inte har undersökts är MeHg-halterna i perifytosamhällen på fasta ytor i littoralen (exempelvis påväxt på stenar). Perifytosamhällen kan utgöra en viktig källa till MeHg, dels för att MeHg-halterna i perifytosamhällen i flera studier har visat sig kunna vara höga och dels för att perifyton kan antas utgöra en viktig födoresurs för sjöarnas organismer. Provtagning av påväxt kan göras i samband med provtagningen av fytoplankton och zooplankton. Utöver provtagning genom avskrapning av naturliga ytor i littoralen (strandnära grunda delar av sjön), kan artificiella material med lämpliga ytegenskaper sättas ut som kan koloniserats av påväxtorganismer.

En annan källa till MeHg av potentiellt stor betydelse är sediment i littoralen som är belägna i utströmningszoner för grundvatten. Det finns därför anledning att lokalisera dessa utströmningszoner och bedöma vilka inflöden av grundvatten det är fråga om. I ett senare skede kan det bli aktuellt att mäta MeHg-koncentrationen i porvatten i de sediment som befunnits ligga i utströmningszoner. Årstidsvariationer i utströmningsflöden och MeHg-koncentrationer i porvatten kan utnyttjas för att bedöma hur mycket MeHg som kommer ut i sjöarna som ett resultat av grundvatteninflöden.

För att kunna uttala sig med säkerhet om den relativa betydelsen av externa och interna MeHg-källor för sjöarnas totala MeHg-belastning måste man känna till omsättningen av MeHg i sjöarna. Här är det främst den fotokemiska nedbrytningen av MeHg i de övre vattenskikten som bör studeras. Ett lämpligt förfarande är att inkubera vattenprov med tillsatt MeHg, helst isotopmärkt, på olika nivåer i vattenpelaren. Ljusintensiteten på dessa nivåer mäts samtidigt, helst för synligt ljus, UV-A och UV-B.

Det finns anledning att mäta nedbrytningen av MeHg även i termoklinen. Nedbrytning av MeHg i termoklinen kan orsakas av att tvåvärt järn diffunderar upp i denna och oxideras till trevärt järn under bildning av hydroxylradikaler. Bildning av hydroxylradikaler kan förväntas vara hög när anoxiskt bottenvatten blandas med syresatt vatten under sjöarnas cirkulation på hösten. Det finns därför anledning att inkubera vattenprov med tillsatt MeHg på olika nivåer i vattenpelaren under höstcirkulationen.

Hg-omsättningen i Turingen och L. Turingen är mycket intressant och sjöarna borde därför utnyttjas för forskning. Ett samarbetsprojekt om Turingen som drivs av miljökonstuler tillsammans med forskare har förutsättningar att leda till ny kunskap om kvicksilvrets miljö kemi till gagn för skötsel av sjöar och vattendrag i allmänhet och för Turingenprojektet i synnerhet. Efter en noggrann kartläggning av kvicksilveromsättningen i Turingen kunde nya åtgärder mot de höga Hg-halterna i fisken bli aktuella.

5. Slutsatser

- Uppbyggnaden av MeHg under termoklinen i Turingen och L. Turingen under sommaren beror till största delen på Hg-metylering i det anoxiska vattnet under termoklinen.
- Hg-metyleringen i vattnet under termoklinen sker genom att sulfid extraherar Hg från organiskt material och bildar Hg-sulfidkomplex som tas upp av Hg-metylerande bakterier.
- Hg-metyleringen under termoklinen är en funktion av mängden Hg som tillförs och sulfatreduktionen.
- Sulfatreduktionen är en funktion av mängden lättnedbrytbart organiskt kol i form av alger som tillförs vattenskikten under termoklinen.
- Mängden lättnedbrytbart kol som sedimenterar ner i vattnet under termoklinen kan ha minskat i Turingen som en följd av att alumnumgelen binder upp fosfor som är ett näringsämne som begränsar algproduktionen. Detta kan ha lett till minskad Hg-metylering.
- Turingeån är den främsta källan till det Hg som metyleras i sjöarnas anoxiska vattenmassor.
- Turingeån har också stor effekt på sjöarnas MeHg-budget genom att den tillför MeHg.
- Atmosfärsdepositionen av MeHg är av underordnad betydelse.
- Under provtagningsperioden 8 februari till den 20 november tillfördes Turingen och L. Turingen mer MeHg från externa källor (främst Turingeån) än vad sjöarna exporterade till Mälaren. Den främsta förklaringen till detta är troligen att MeHg bryts ner fotokemiskt i de övre delarna av sjöarnas vattenmassor.
- THg-halterna i fytoplankton, zooplankton och fisk har i åtminstone några fall underskattats på grund av att den analysmetodik som har använts inte medger kvantitativ bestämning av Hg. Även THg-koncentrationen i filtrerat vatten har troligen underskattats.
- De uppmätta Hg-halterna i abborre 0+ är c:a 4 gånger högre än regionala bakgrundshalter.
- Både i Turingen och i L. Turingen överskred de uppmätta Hg-halterna i 1-kg gäddor den gamla svartlistningsgränsen på 1 mg Hg/kg vv.
- Effekter av MeHg-belastningen på fiskens tillväxt kan inte uteslutas.
- Effekterna av åtgärderna i Turingeån och Turingen på fiskens Hg-halt har uteblivit, troligen främst på grund av att Turingeån tillför ungefär lika mycket Hg och MeHg som tidigare och på grund av att Hg-metyleringen i Turingens och L. Turingens vattenmassor fortfarande är hög. I Turingens fall kan minskad primärproduktion ha lett till minskad bioutspädning av MeHg.
- Interna MeHg-källor som inte har studerats men som kan vara av stor betydelse för sjöarnas MeHg-budget är Hg-metylering i perifytonsamhällen (biofilm på stenar, vattenväxter och andra fasta ytor) samt Hg-metylering i littoral sediment som påverkas av grundvattenutflöden.

6. Tack

Resultaten som denna rapport bygger på togs fram tack vare en väl fungerande projektorganisation (Andrew Petsonk, WSP Environmental), professionellt genomförd provtagning (Roger Huouonen, Yoldia AB och Jonny Skarp, Skarps Miljöteknik), tillförlitliga MeHg-analyser (ALS) och THg-analyser (IVL), flödesberäkningar utförda av Magnus Land, WSP Environmental och sjövolymsberäkningar utförda av Ronald Bergman.

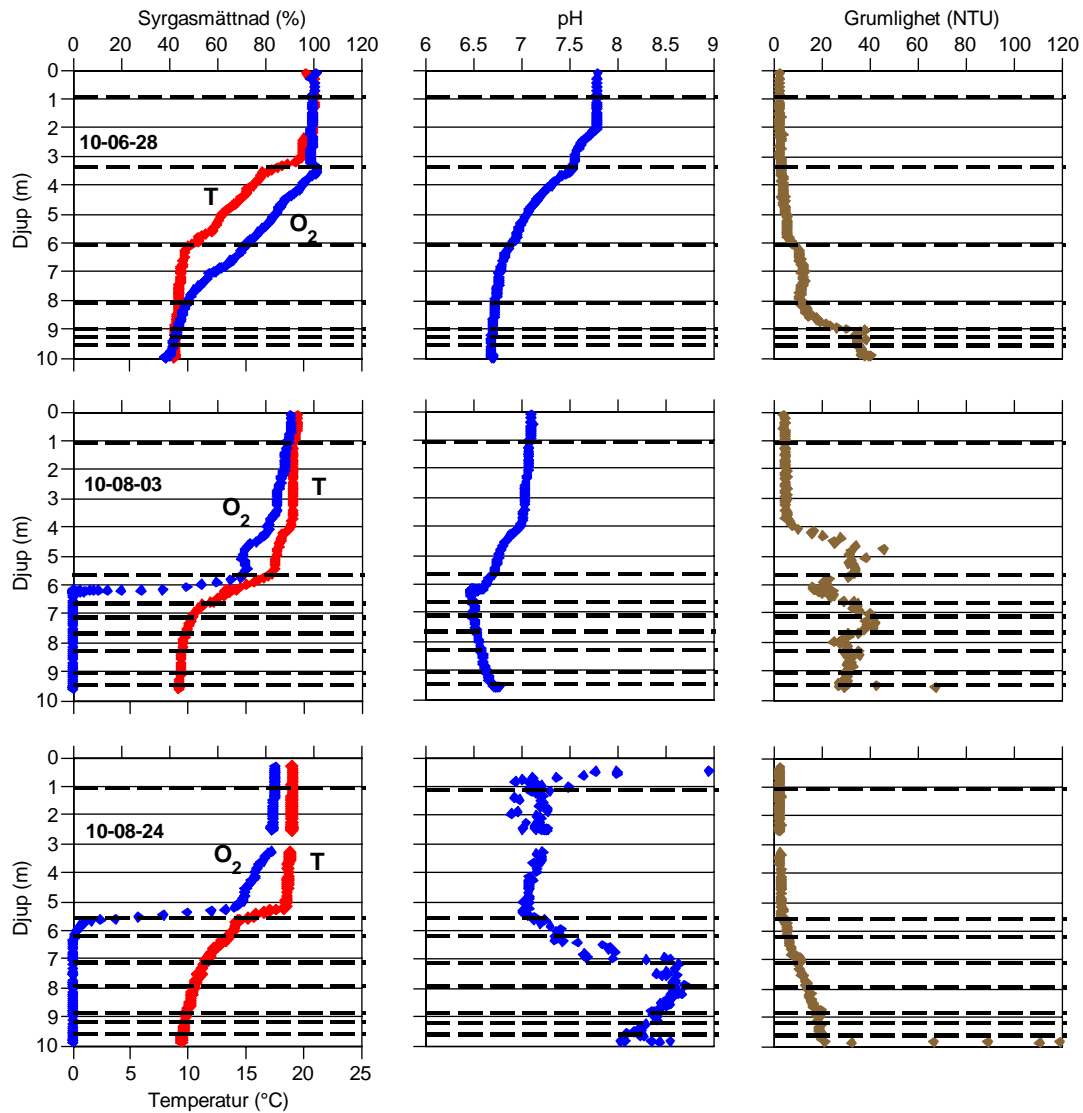
7. Referenser

- Balogh, S. J. et al. 2004. Redox chemistry in Minnesota streams during episodes of increased methylmercury discharge. *Environ. Sci. Technol.* **38**: 4921- 4927.
- Chen, C. Y. och Folt, C. L. 2005. High plankton densities reduce mercury biomagnification. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 115 - 121.
- Chen, J. et al. 2003. Degradation of monomethylmercury chloride by hydroxyl radicals in simulated natural waters. *Water Res.* **37**: 2496 – 2504.
- Clarisse, O. et al. 2009. Methylmercury speciation in the dissolved phase of a stratified lake using the diffusive gradient in thin film technique. *Environ. Pollut.* **157**: 987 – 993.
- Cleckner, L. B. 1999. Mercury methylation in periphyton of the Florida Everglades. *Limnol. Oceanogr.* **44**: 1815 – 1825.
- Desrosiers, M. et al. 2006. Mercury methylation in the epilithon of boreal shield aquatic ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 1540 - 1546.
- Eckley, C. S. och Hintelmann H. 2006. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. *Sci. Total Environ.* **368**: 111 – 125.
- Hammerschmidt, C. R. et al. 2007. Aqueous phase methylation as a potential source of methylmercury in wet deposition. *Atmos. Environ.* **41**: 1663 -1668.
- Hammerschmidt, C. R. och Fitzgerald, W. F. 2010. Iron-mediated photochemical decomposition of methylmercury in an Arctic Alaskan lake. *Environ. Sci. Technol.* **44**: 6138- 6143.
- Herrin, R. T. et al. 1998. Hypolimnetic methylmercury and its uptake by plankton during fall stratification: A key entry point of mercury into lake food chains? *Limnol. Oceanogr.* **43**: 1476 – 1486.
- Hudson, R. J. M. et al. 1994. Modelling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and its application to the MTL study lakes. Sidorna 473 – 523 i ”Mercury Pollution. Integration and Synthesis”. Redaktörer: CJ Watras och J. W. Huckabee. Lewis Publishers. Boca Raton/Ann Arbor/London/Tokyo.
- Häkkinen, P. J. et al. 2004. Hydrogen peroxide distribution, production, and decay in boreal lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **61**: 1520 – 1527.
- Krabbenhoft, D. P. et al. 1998. Methyl mercury dynamics in littoral sediments of a temperate seepage lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **55**: 835 - 844.
- Lamers, L. P. M. et al. 1998. Sulfate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Environ. Sci. Technol.* **32**: 199 – 205.
- Lampert, W. 1989. The adaptive significance of diel vertical migration of zooplankton. *Functional Ecol.* **3**: 21 – 27.
- Lindström, L. och Tröjbom. 2006. Kvicksilver i fisk. Resultat från en inventering i Stockholms län 2004. Rapport 2006:07. Länsstyrelsen i Stockholm.
- Mann, R. H. K. 1982. The annual food consumption and prey preferences of pike (*Esox lucius*) in the River Frome, Dorset. *J. Animal Ecol.* **51**: 81 – 95.
- Meili, M. et al. 2004. Kvicksilver i fisk och födodjur i 10 skånska sjöar 2002. Skåne i utveckling: 2004:19. Länsstyrelsen i Skåne.

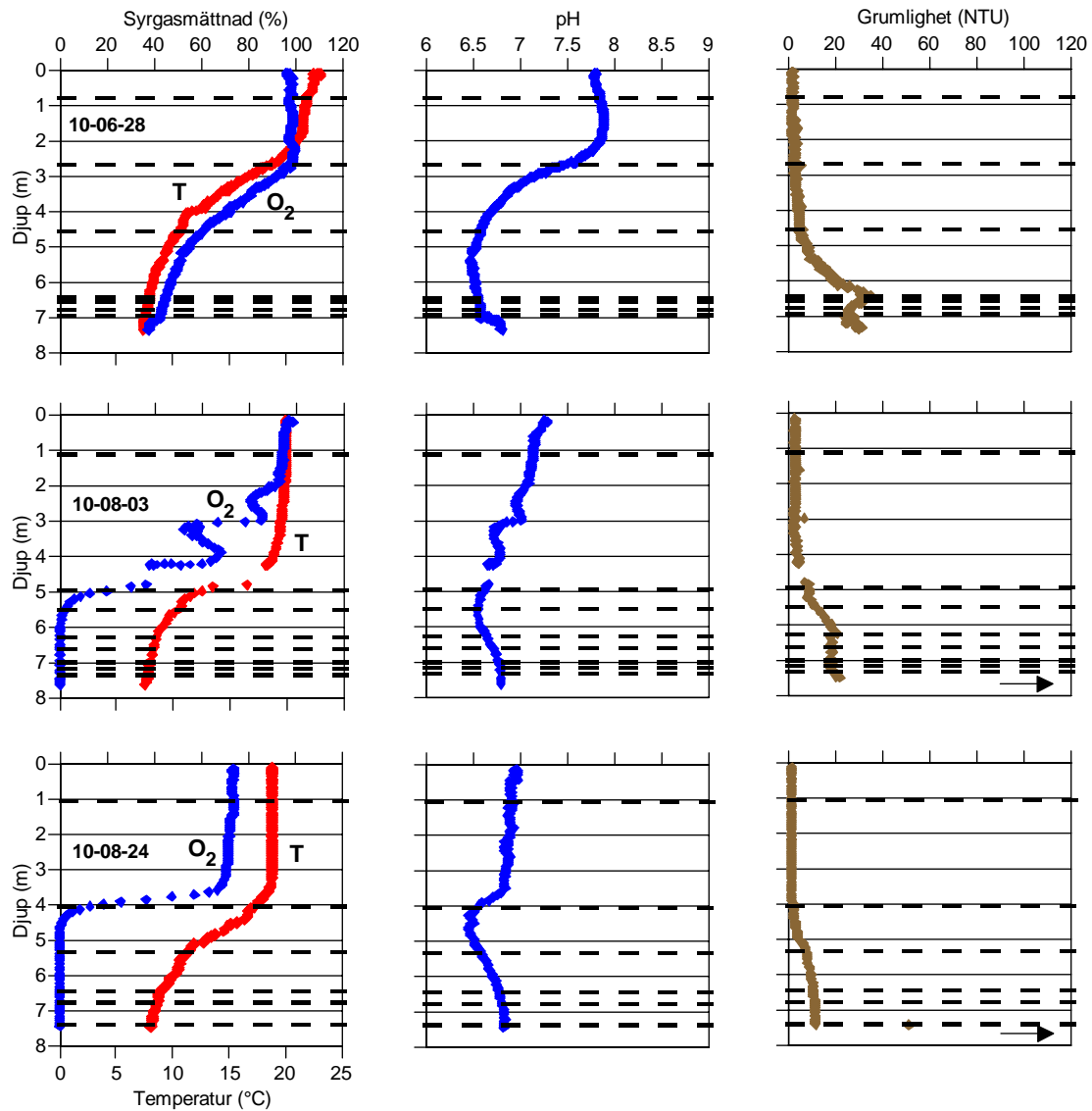
- Monson, B. A. och Brezonik, P. L. 1999. The influence of food, aquatic humus, and alkalinity on methylmercury uptake by *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**: 560 -566.
- Naturvårdsverket. 2003. Djurplankton i sjöar. Version 1:1 2003-05-07.
- Persson, J. 1996. Undersökning av förorenade sediment i Turingen och dess närområde i Mälaren. Uppsala universitet.
- Petsonk, A. och Land, M. 2011. Projekt Turingen – Miljökontroll: Lägesrapport – Uppföljningsperiod 2010 (januari 2010 – 31 december 2010). Rapport till Nykvarns kommun.
- Pickhardt, P. C. et al. 2002. Algal blooms reduce the uptake of toxic methylmercury in freshwater food webs. *PNAS* **99**: 4419-4423.
- Regnell, O. et al. 1997. Factors controlling temporal variation in methyl mercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake. *Limnol. Oceanogr.* **42**: 1784 – 1795.
- Regnell, O. et al. 2009. Mercury in a boreal forest stream – role of historical mercury pollution, TOC, temperature, and water discharge. *Environ. Sci. Technol.* **43**: 3514 – 3521.
- Regnell, O. och Hammar, T. 2004. Coupling of methyl and total mercury in a microtrophic peat bog in southeastern Sweden. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **61**: 2014 – 2023.
- Roden, E. E. och Edmonds J. W. 1997. Phosphate mobilization i iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Arch. Hydrobiol.* **139**: 347 -378.
- Schaeffer, J. A. et al. 2004. Role of the bacterial organomercury lyase (MerB) in controlling methylmercury accumulation in mercury-contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.* **38**: 4304 – 4311.
- Sellers, P. et al. 2001. Fluxes of methylmercury to the water column of a drainage lake: The relative importance of external and internal sources. *Limnol. Oceanogr.* **46**: 623 – 631.
- Sjöblom, A. et al. 2000. The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by *Chaoborus* larvae and loss by volatilization. *Sci. Total Environ.* **261**: 115 – 124.
- Steger, K. et al. 2011. Microbial biomass and community composition in boreal lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* **56**: 725 – 733.
- St Louis, V. L. et al. 1995. Wet deposition of methyl mercury in northwestern Ontario compared to other geographic locations. *Water Air Soil Pollut.* **80**: 405 – 414.
- Tsui, M. T. K. et al. 2010. In situ production of methylmercury within a stream channel in northern California. *Environ. Sci. Technol.* **44**: 6998 – 7004.
- Ullrich, S. M. et al. 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **31**: 241 -293.
- Wachenfeldt, E. et al. 2008. Linking allochthonous dissolved organic matter and boreal lake sediment carbon sequestration: the role of light-mediated flocculation. *Limnol. Oceanogr.* **53**: 2416 – 2426.
- Wachenfeldt, E. och Tranvik, L. J. 2008. Sedimentation in boreal lakes – the role of flocculation of allochthonous dissolved organic matter in the water column. *Ecosystems* **11**: 803 – 814.
- Watras, C. J. et al. 2006. The methylmercury cycle in Little Rock Lake during experimental acidification and recovery. *Limnol. Oceanogr.* **51**: 257 – 270.
- Watras, C. J. och Bloom N. S. 1992. Mercury and methylmercury in individual zooplankton: implications for bioaccumulation. *Limnol. Oceanogr.* **37**: 1313 – 1318.
- Watras, C. J. och Bloom N. S. 1994. The vertical distribution of mercury species in Wisconsin Lakes: accumulation in plankton layers. Sidorna 137 – 152 i ”Mercury Pollution. Integration and Synthesis”. Redaktörer: CJ Watras och J. W. Huckabee. Lewis Publishers. Boca Raton/Ann Arbor/London/Tokyo.

8. Bilagor (1, 2 och 3)

Bilaga 1a: Vertikala profiler för temperatur, löst syre, pH och grumlighet i Turingen vid tre tillfällen sommaren 2010. De streckade linjerna visar på vilka nivåer i vattenpelaren som vattenprov togs.



Bilaga 1b: Vertikala profiler för temperatur, löst syre, pH och grumlighet i Lilla Turingen vid tre tillfällen sommaren 2010. De streckade linjerna visar på vilka nivåer i vattenpelaren som vattenprov togs. Pilar visar att värdena för grumlighet gick utanför skalan, möjligen på grund av resuspension av sediment.



Bilaga 2: Vattenflöden genom Turingen och Lilla Turingen

Den totala volymen som som flödar in i Turingen via Turlingeån (V_{IN}) beräknas med ekvation 1 (skillnaden i total volym mellan S-HYPE och MODELL är försumbar).

$$V_{IN} = \int Q_{S-HYPE IN} \cdot dt = \int Q_{MODELL IN} \cdot dt \quad [1]$$

Den totala volymen som flödar ut ur Lilla Turingen till Mälaren (V_{UT}) beräknas med ekvation 2.

$$V_{UT} = \int Q_{S-HYPE UT} \cdot dt = 1,25 \cdot \int Q_{S-HYPE IN} \cdot dt \quad [2]$$

Flödesökningen mellan utloppet och inloppet (Q_E) fördelas proportionellt mot sjöarnas yta, dvs 83 % till Turingen och 17 % till Lilla Turingen. Vidare måste flödesökningen vid enskilda tidpunkter baseras på S-HYPE snarare än MODELL eftersom Q_E är oberoende av Turlingeåns reglering. Vi kan därför ansätta följande:

$$Q_E = 0,25 \cdot Q_{S-HYPE IN} = Q_{E1} + Q_{E2} \quad [3]$$

$$Q_{E1} = 0,83 \cdot 0,25 \cdot Q_{S-HYPE IN} \quad [4]$$

$$Q_{E2} = 0,17 \cdot 0,25 \cdot Q_{S-HYPE IN} \quad [5]$$

När det totala inflödet skiljer sig från det totala utflödet sker en magasinförändring. För Turingen och Lilla Turingen kan därför ekvation 6 respektive 7 ställas upp.

$$Q_{IN} + Q_{E1} = Q_{MELLAN} + \Delta M_1 \quad [6]$$

$$Q_{MELLAN} + Q_{E2} = Q_{UT} + \Delta M_2 \quad [7]$$

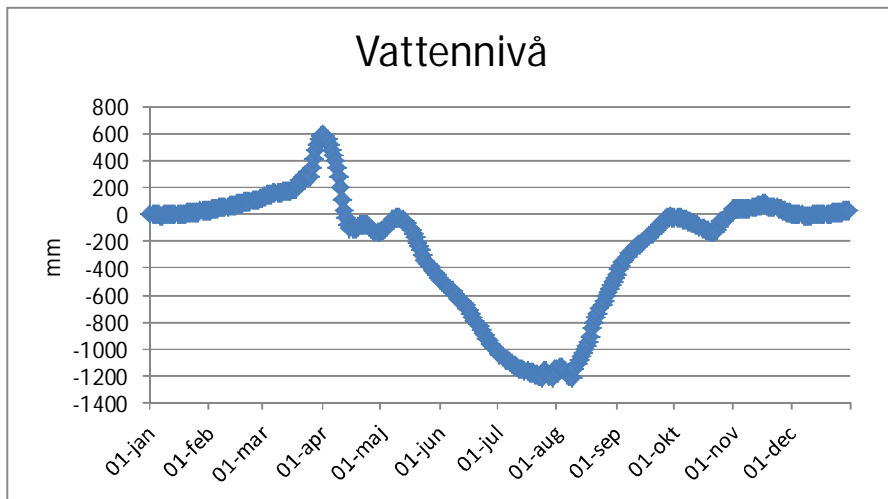
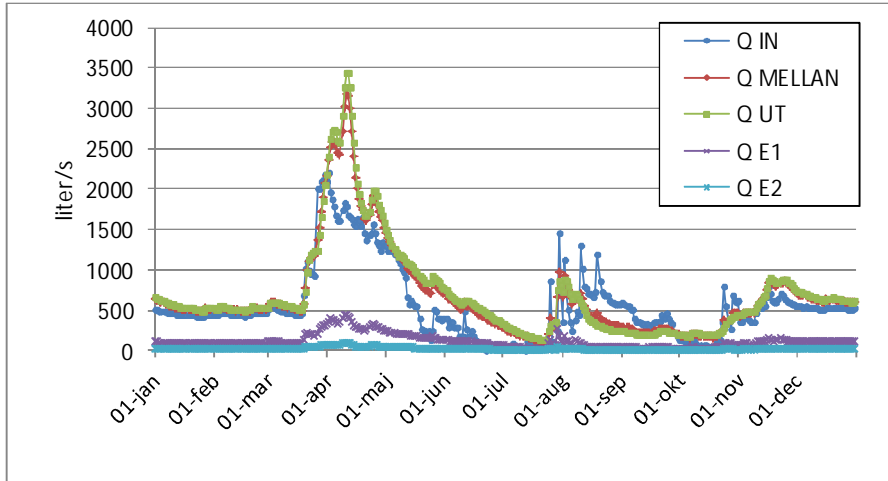
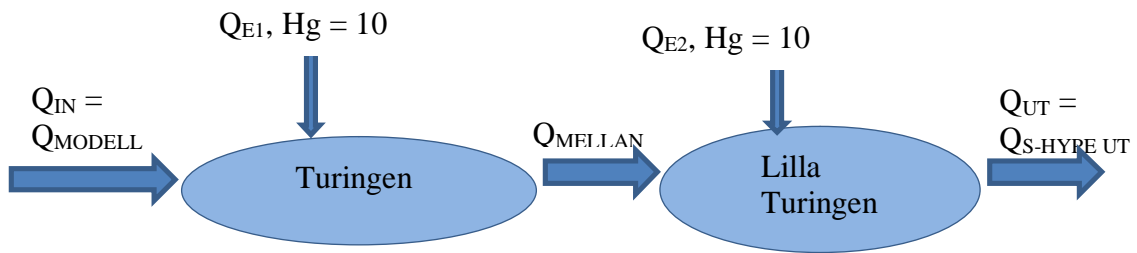
Eftersom det är samma vattennivå (H) i både Turingen och Lilla Turingen bör magasinförändringen fördelas proportionellt mot sjöarnas area. Det betyder att

$$\Delta M = Q_{IN} + Q_E - Q_{UT} = \Delta M_1 + \Delta M_2 = A_1 \Delta H + A_2 \Delta H \quad [8]$$

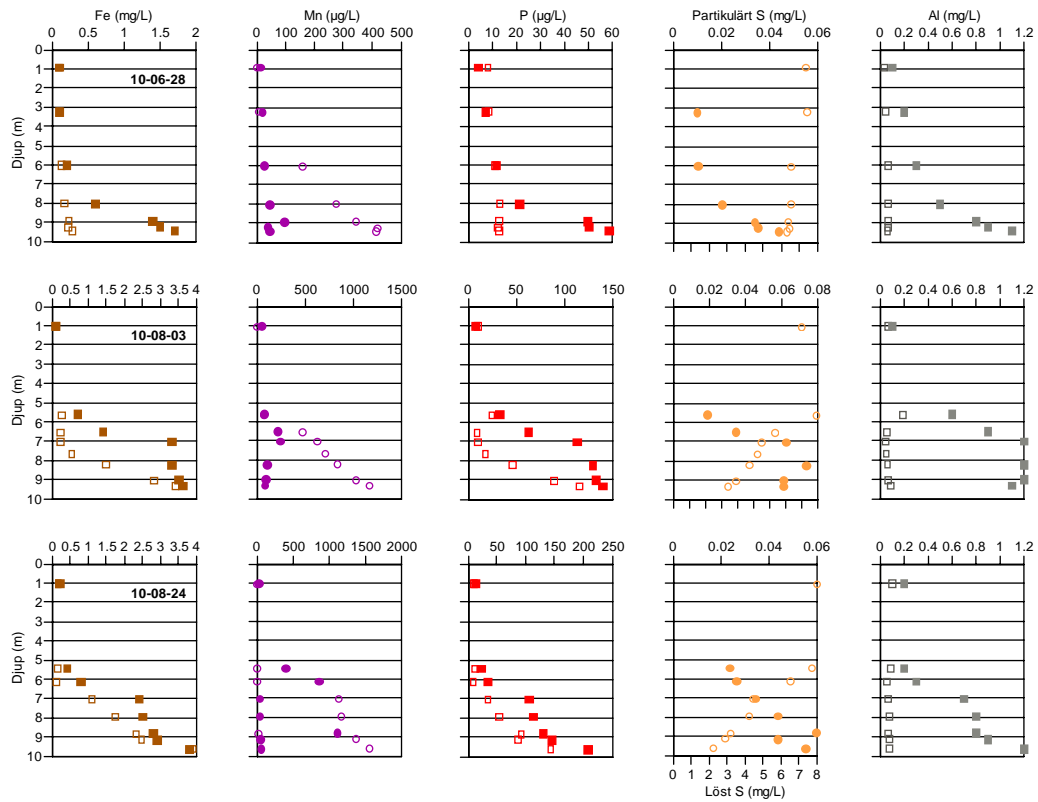
Där A_1 och A_2 är arean för Turingen respektive Lilla Turingen. Om ekvation 8 sätts in i ekvation 6 och 7, och ekvation 7 subtraheras från ekvation 6 erhålls

$$Q_{MELLAN} = \left(Q_{IN} + Q_{E1} + Q_{UT} - Q_{E2} + \frac{Q_{IN} + Q_E - Q_{UT}}{A_1 + A_2} \cdot (A_2 - A_1) \right) / 2 \quad [9]$$

På detta sätt blir det inga problem även om inflödet är större än utflödet vid någon tidpunkt. Figur 2 visar beräknade flöden och figur 3 visar beräknade nivåvariationer i sjön.



Bilaga 3a: Vertikala koncentrationsprofiler för total Fe, total Mn, total P, total S och total Al i Turingen vid tre tillfällen sommaren 2010. Fyllda symboler visar koncentrationen av ämnet i partikelbunden form och ofyllda symboler visar koncentrationen av ämnet i filtrerat vatten (0.45 µm).



Bilaga 3b: Vertikala koncentrationsprofiler för total Fe, total Mn, total P, total S och total Al i Lilla Turingen vid tre tillfällen sommaren 2010. Fyllda symboler visar koncentrationen av ämnet i partikelbunden form och ofyllda symboler visar koncentrationen av ämnet i filtrerat vatten (0.45 µm).

