

Projekt

NYKVARNS
KOMMUN



Turingen

Projekt Turingen – Miljökontroll

Undersökning av kvicksilvermetylering i perifytosamhällen



Fotografi Jonny Skarp

Maj 2014
Nykvarns kommun



WSP Environmental

Projekt Turingen – Miljökontroll

Undersökning av kvicksilvermetylering i perifytonsamhällen

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING	2
BAKGRUND OCH SYFTE	3
INLEDNING	4
GENOMFÖRANDE	5
RESULTAT	6
DISKUSSION	8
PERIFYTONTILLVÄXT OCH METYLERING	8
METYLERING I PERIFYTON JÄMFÖRT MED ANDRA KÄLLOR	9
<i>Beräkning av potentiell metylering i perifytonsamhälle</i>	10
<i>Potentiell metylering i perifyton i Turingen (ng/g TS)</i>	11
<i>Potentiell metylering i perifyton (ng/m²)</i>	11
<i>Potentiell metylerad mängd metylkvicksilver i perifytonsamhällen i Turingen</i>	13
SLUTSATSER	15
<i>Perifytontillväxt och metylering</i>	15
<i>Metylering i perifyton jämfört med andra MeHg källor</i>	15
REFERENSER	16

Projekt Turingen – Miljökontroll

Undersökning av kvicksilvermetylering i perifytonsamhällen

SAMMANFATTNING

Efter den tidigare genomförda efterbehandlingen av förorenade sediment i sjön Turingen i Nykvarns kommun finns vissa frågetecken kring vilka processer som äger rum i sjön och vad dessa kan innebära på längre sikt för kvicksilverhalterna i sjöns organismer, särskilt fisk. Eftersom det befintliga kontrollprogrammet, trots många års datainsamling, inte verkar kunna ge svar på flera av dessa frågor framtog projektets ledning förslag till två riktade undersökningar. Syftet med den ena var att undersöka omfattningen av kvicksilvermetyleringen i perifytonsamhällen samt relatera metylkvicksilver i perifyton med halter i växtplankton och vatten.

I denna rapport redovisas resultat från analys av kvicksilver (THg och MeHg), klorofyll och biomassa i perifyton som växt på artificiellt substrat i Turingen under 2012. För att uppskatta hur stor andel av mängden MeHg i Turingen som kan härstamma från metylering i perifyton beräknades potentiell metylering i perifyton.

Resultaten visar att halten MeHg i perifyton är tillräckligt hög för att kunna förklara MeHg-halten i fisk som ingår i Turingens bentiska näringskedja. Det är dock inte klarlagt om fisken i Turingen främst äter plankton eller perifyton.

Beräknad potentiell metyleringen av kvicksilver i perifyton motsvarar ca 0,2 ‰ av den mängd som årligen strömmar ut ur Turingen. Likaså visar en jämförelse av mängderna metylkvicksilver och totalkvicksilver mellan perifyton, växtplankton och vatten att perifytonsamhället är av mindre betydelse för massbalansen av kvicksilver i Turingen.

Projekt Turingen – Miljökontroll

Undersökningsrapport – riktad undersökning gällande kvicksilvermetylering i perifytonsamhällen

Bakgrund och syfte

Efterbehandling av de kvicksilverförorenade bottensedimenten i sjön Turingen i Nykvarns kommun avslutades den 31 oktober 2003. Därefter har man genom ett miljökontrollprogram fortsatt att övervaka de effekter som entreprenaderna resulterar i, främst i och nedströms Turingen.

Rapportering från kontrollprogrammet för Projekt Turingen (Petsonk et.al. 2011) samt rapporten från den specialundersökning som gjordes under 2010 (Regnell, 2011) kom fram till att efterbehandlingsåtgärderna i Tungeån och Tunesjöarna inte har lett till en tydlig minskning av metylkvicksilverhalterna i biota i sjöarna, i synnerhet i fisk. Det har spekulerats om flera tänkbara orsaker till detta:

1. Fortsatt tillförsel av total- och metylkvicksilver från Tungeån (vilket har konstaterats)
2. Fortsatt kvicksilvermetylering i det anoxiska bottenvattnet (som troligen beror på tillförsel av kvicksilver från litorala sediment och från Tungeån)
3. Tillförsel av total- och metylkvicksilver med inströmmande grundvatten
4. Metylering av kvicksilver i litorala sediment och advektiv uttransport av metylkvicksilver med grundvatten
5. Metylering av kvicksilver i perifytonsamhällen i litoralen.

Eftersom det befintliga kontrollprogrammet inte gett svar på flera av dessa frågor framtog projektets ledning förslag till två kompletterande undersökningar, främst avsedda att belysa punkt 3-5. För att finansiera dessa undersökningar gjordes en del förändringar i det pågående kontrollprogrammet.

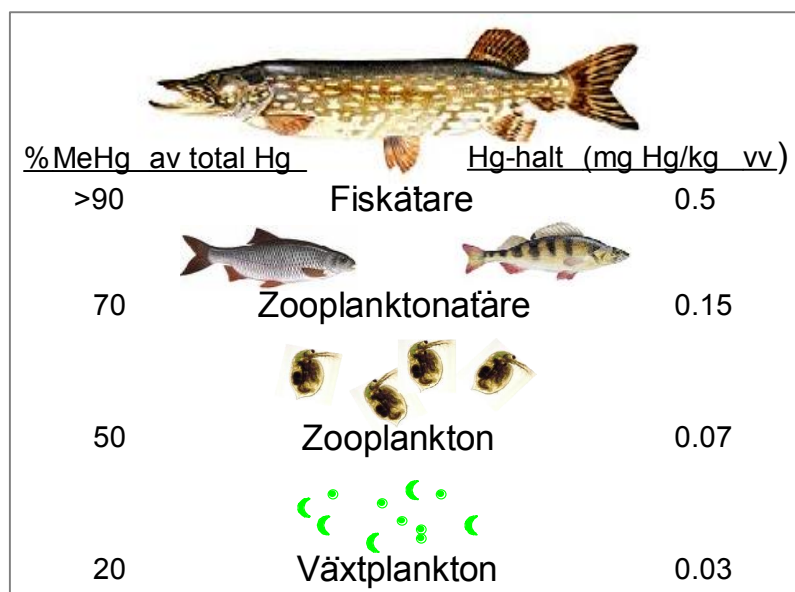
Syftet med undersökningen som redovisas i denna rapport var att utreda omfattningen av kvicksilvermetyleringen i perifytonsamhällen.

Dessutom jämfördes halterna av metylkvicksilver i perifyton med halter i växtplankton och vatten för att uppskatta om mer eller mindre MeHg tas upp i pelagiska eller bentiska näringskedjan. För att uppskatta hur stor andel av mängden MeHg i Turingen som kan härstamma från metylering i perifyton beräknades potentiell metylering i perifyton.

Inledning

I sjöar utgörs basen i näringskedjan av fytoplankton (alger i fria vattenmassan), perifyton (påväxtalger) och makrofyter (vattenväxter). Det är i basen av näringskedjan som huvuddelen av upptaget av metylkvicksilver (MeHg) sker. Vid varje överföring av biomassa från en lägre till en högre trofinivå förbränns en del av biomassan. Eftersom överföringen av MeHg jämfört med överföringen av biomassa sker med mindre förluster, ökar MeHg-halten i organismerna för varje steg i näringskedjan. Detta innebär att MeHg biomagnifieras. Organismer har generellt betydligt lättare att utsöndra oorganiskt kvicksilver, varför detta inte biomagnifieras i lika hög grad. Detta får till följd att även andelen MeHg av totalkvicksilver (THg) ökar för varje steg i näringskedjan (Figur 1).

Vad som talar för att perifyton kan orsaka betydande metylkvicksilverexponering av bentiska näringskedjor är att bakterier som ingår i "perifytonmattan" (biofilmen) metylerar Hg (Cleckner et al. 1999, Mauro et al. 2002, Desrosier et al. 2006, Tsui et al. 2010). Bildningen av ett perifytonsamhälle börjar med att bakterier koloniserar ytan (substratet), varefter perifyton och till sist diverse smådjur fortsätter koloniseringen (van Dam et al. 2002).



Figur1. Anrikning av MeHg i näringskedjan (i detta fall en pelagisk näringskedja). Notera att andelen MeHg av THg ökar samtidigt som THg-halten ökar för varje steg i näringskedjan. Angivna THg-halter (kolumnen till höger) är representativa för en svensk "normalsjö".

Perifyton kan orsaka direkt MeHg-exponering av fisk genom att fisk livnär sig av påväxt och indirekt genom att fiskars bytesdjur betar påväxt (van Dam et al. 2002). I svenska vatten kan troligen bland annat mörkt utnyttja perifyton som direkt födoresurs. I vilken utsträckning sjöars produktion av fiskbiomassa är beroende av perifyton beror på sjö morfologi (i grunda sjöar har perifyton större betydelse än i djupa sjöar), vattnets grumlighet och på vilka fiskarter som finns representerade.

Turingen är en relativt djup sjö, men siktdjupet är relativt lågt och underskrider ofta 2 m, vilket i sig talar för att perifyton spelar en mindre roll just i denna sjö. Dock finns tecken som tyder på att det konstgjorda sedimentet som lagts ut över sjöns djupbottnar har minskat algbiomassan i sjöns fria vattenmassa, vilket antas bero på lägre fosfatkoncentrationer i vattnet (Regnell 2011). Följaktligen finns anledning att misstänka att perifyton kan utgöra en viktig bas för Turingens näringsväv. Eftersom perifyton kan antas innehålla mer MeHg per viktenhet än växtplankton kan man vidare anta att perifyton kan orsaka en betydande del av fiskens MeHg-belastning.

Genomförande

Undersökningen genomfördes genom att analysera totalkvicksilver och metylkvicksilver i perifyton som har vuxit på artificiella substrat. Den 8 februari 2012 installerades artificiellt substrat av PVC-cylindrar på tre lokaler i Turingen (Figur 2 och bilaga 2). Cylindrarna installerades i genomborrade hål i isen med hjälp av ankare och flytboj på så sätt att substraten hängde 0,5m (övre ände) till 1,5 m (undre ände) under isens överkant, principskiss Figur 3.

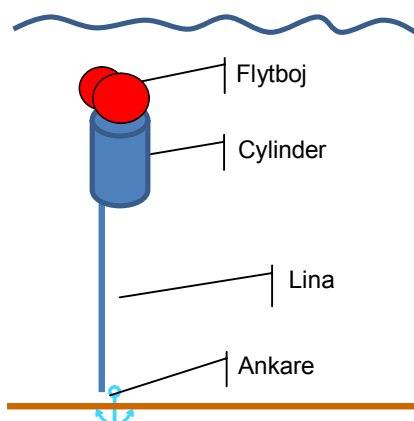
Provtagning genomfördes vid tre tillfällen: vår, sommar och höst (efter cirkulationen) 2012. Cylindrarna togs upp och påväxten skrapades av i ett polypropenkärl från vilket uttogs 1% för klorofyllanalys och återstående prov uttogs för transport till laboratorium för analys med avseende på biomassa, total kvicksilver och metylkvicksilver.

Vattenprovtagning utfördes vid alla tre tillfällen på samtliga lokaler, samt i Turingeån och Mälaren (redovisas i årsrapport). Vattenproverna analyserades med avseende på klorofyll, totalkvicksilver och metylkvicksilver i ofiltrerade och filtrerade prov.

Analysen i samtliga matriser har utförts av ALS, Luleå, se bilaga 3 för mätosäkerheter, rapporteringsgräns samt metod.



Figur2. Foto från utsättningstillfället i sjön Turingen 8 februari, 2012.



Figur3. Principskiss installation av artificiellt substrat.

Resultat

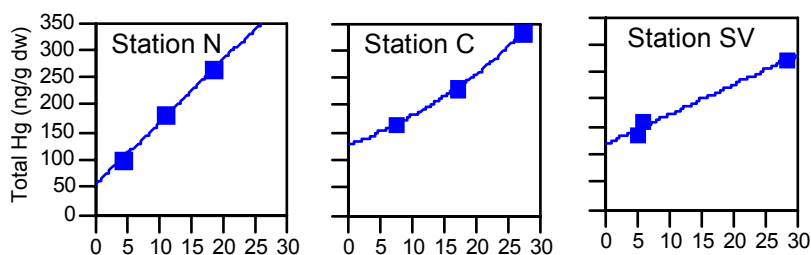
Resultaten från undersökningen av perifytonetablering på PVC-rör, upptag av Hg och innehåll av MeHg redovisas i Tabell 1.

Tabell 1 . Data från undersökningen av perifytonväxt på inkuberade PVC-rör i Turingen under 2012. PVC-rören placerades på tre olika stationer (N: norra Turingen, C: centrala Turingen och SV: södra Turingen). Chl a: klorofyll a, THg: totalkvicksilver, MeHg: metylkvicksilver.

Station	Period	Inkubation (dagar)	Torrsvikt (g/m ²)	Tillväxt (g/dag)	Chl a (mg/m ²)	THg (ng/g TS)	MeHg (ng/g TS)	MeHg% (% av THg)
N	8/2 - 29/5	110	10.9	0.099	44	184	45.8	25
N	29/5 - 24/7	56	4.2	0.075	13	101	7.9	8
N	24/7 - 25/9	63	18.6	0.295	20	265	12.2	5
C	8/2 - 29/5	110	17	0.155	82	232	181	78
C	29/5 - 24/7	56	7.5	0.134	21	166	8.9	5
C	24/7 - 25/9	63	27.2	0.432	23	333	16.2	5
SV	8/2 - 29/5	110	5.8	0.053	13	162	126	78
SV	29/5 - 24/7	56	5	0.089	15	135	13.2	10
SV	24/7 - 25/9	63	28.3	0.449	24	272	14.2	5

Tillväxten av perifyton mätt som torrsvikt per ytenhet var högst efter den sista av inkubationsperioderna (24 juli – 25 september). Klorofyll a, som troligen är ett bättre mått på perifytonbiomassan, var emellertid i två fall av tre högst efter den första inkubationsperioden (8 februari – 29 maj). Högst tillväxt och högst halter av klorofyll a erhöles vid station C, centralt i Turingen. Vad som låg bakom variationen i perifilyontillväxt är inte uppenbart.

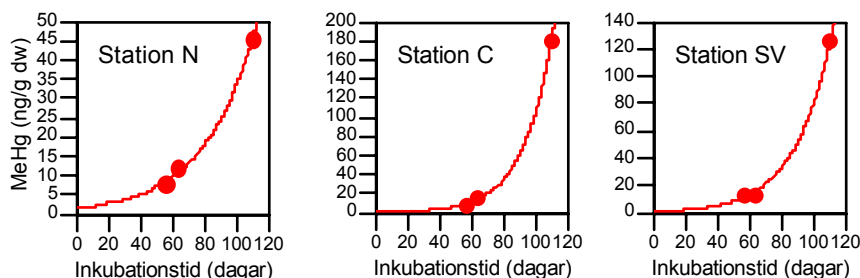
Något förvånande var att THg-halten i perifyton ökade med ökad torrsvikt per ytenhet på samtliga stationer (Figur 4).



Figur 4. Totalkvicksilverhalt i perifytonbiomassa på torrviktsbasis avsatt mot biomassa (torrvikt) per ytenhet. Resultat från inkubation av PVC-rör i Turingen under 2012.

En rimlig förväntan var att snabb tillväxt av perifyton skulle leda till en utspädning av Hg-halten. Möjligen kan det motsatta resultatet förklaras av att Hg som tas upp överlagras snabbare vid snabb tillväxt och därmed i mindre utsträckning avges tillbaka till vattnet än när överlagringen sker långsammare. Det skulle också kunna vara fråga om att kvalitativa förändringar av biomassan under perifitytonsamhällets utveckling leder till att det specifika Hg-upptaget ökar (ökat Hg-upptag per enhet biomassa).

MeHg-halten uppvisade inga samband med vare sig THg-halten eller perifitytonsamhällets torr-vikt per ytenhet (data visas ej). MeHg-halten ökade däremot med inkubationstiden vid samtliga stationer (Figur 5).



Figur 5. Metylkvicksilverhalt i perifytonbiomassa på torrviktsbasis avsatt mot inkubationstid för perifyton som koloniserade PVC-rör som inkuberades i Turingen under 2012.

En anledning till att MeHg-halten i perifitytonsamhällena på PVC-rören ökade med inkubationstidens längd kan ha varit att Hg som metylerades till stor del ackumulerades i biomassan och endast i mindre utsträckning utsöndrades till vattnet. Den extremt höga andelen MeHg av THg när MeHg-halten var som högst talar emot att MeHg-halten i perifitytonsamhällena var orsakad främst av upptag av MeHg från vattnet (Tabell 1). Notera att avsaknaden av temporala samband mellan MeHg och THg inte skall tolkas som att graden av Hg-kontaminering saknar betydelse för hur mycket MeHg som bildas i perifitytonsamhällen.

MeHg-halten föreföll öka exponentiellt under inkubationstiden (Figur 5). Detta är något förvånande med tanke på att Hg-metylering normalt uppvisar ett positivt temperaturberoende. De högsta MeHg-halterna uppmättes nämligen efter den första inkubationen, under vilken temperaturen rimligen var lägre än under de två efterföljande inkubationerna. Kanske fotokemisk deme-

tylering hade stor inverkan på MeHg-halterna. Den första inkubationen ägde delvis rum under istäcke. Detta kan ha inneburit att mindre MeHg bröts ner fotokemiskt under den första inkubationen än under påföljande inkubationer.

Diskussion

Perifytontillväxt och metylering

Perifytonmängden per ytenhet, upptaget av Hg i perifyton, metylering av Hg samt demetyleringen av MeHg (metylkvicksilver) i perifitytonsamhällen kan variera kraftigt, både under året och mellan olika substrat och sjöar. I Tabell 2 nedan jämförs data från Turingen med data från andra sjöar.

Tabell 2 Mätvärden från olika sjöar som visar perifytonmängd (torrvikt) på naturliga och artificiella substrat och innehåll av klorofyll a (Chl a), totalkvicksilver (THg) och metylkvicksilver (MeHg). Resultat från studien i Turingen under 2012 ges längst ner i tabellen.

Sjö(ar)	Substrat	Torrsvikt (g/m ²)	Chl a (mg/m ²)	THg-halt (ng/g TS)	MeHg-halt (ng/g TS)	MeHg% (% av THg)	Ref.
Sjöar i Frankrike (n = 3)	makrofyter	-	-	35 - 100	0.5 - 15	3.1 - 13	Gentes, S et.al.2013.
Oligotrof sjö i Kanada	sten	40 – 60	40 – 50	80 - 240	1.8 - 3.8	0.9 - 4.1	Desrosiers, M.et.al.2006a.
Sjöar i Kanada (n = 18)	sten	12 – 690	5 – 240	15 - 398	1.1 - 68	10	Desrosiers, M.et.al.2006b.
Sjöar i Kanada (n = 23)	sten	30 – 424	12 – 164	42 - 272	3.1 - 55	2.1 - 36	Desrosiers, M.et.al.2006c.
Reservoar Fr. Guyana	glasskiva			116±10	32±10		Dominique, et.al.2007.
Turingen	PVC	4.2 - 28.3	13 – 82	101 - 333	7.9 -181	4.6 - 78	

Av sjöarna i Tabell 2 är det endast Turingen som är Hg-kontaminerad, men Hg-belastningen av organismer är ofta hög även i uppdämda vattenmagasin, vilket reservoaren i franska Guyana är ett exempel på (Dominique, et.al.2007). Biomassan per ytenhet på PVC-rör i Turingen var jämförelsevis låg, men halterna av klorofyll a tycks stämma väl överens med de övriga studierna, vilket innebär att biomassans klorofyllhalt var förhållandevis hög i Turingen. Halterna av THg och i synnerhet MeHg var höga i Turingen. Detta förklaras rimligen av att Turingen har påverkats av lokala Hg-utsläpp. Betydligt hög andel MeHg (MeHg%) indikerar att förhållandena i Turingen leder till perifitytonsamhällen med stor Hg-metyleringspotential.

Perifytonsamhällen (biofilm, aufwuchs) består av bakterier, alger, svampar, ansamlingar av organiskt och minerogent material, samt betande smådjur. Omsättningen av ämnen såväl som av de ingående organismerna kan vara hög (van Dam, 2002). Perifytonsamhällen innehåller ofta anaeroba mikroorganismer, bland annat sulfatreducerande bakterier (SRB) och metanogena bakterier. I synnerhet SRB men även metanogena bakterier kan metylera Hg. Möjligen kan även vissa alger metylera Hg, men algernas roll i den Hg-metylering som äger rum i perifitytonsamhällen är troligen främst att de försör bakterier med lättnedbrytbart organiskt material (van Dam, 2002, Hamelin, et.al.2013, Lin, et.al. 2011).

I en studie av Hg-metylering i perifyton från en kanadensisk oligotrof sjö var temperaturen en viktig faktor (Desrosiers, M.et.al.2006a.). Hg-metyleringen vid 25 °C var 40 gånger högre än vid 15 °C och 1.3 gånger högre än vid 20 °C. Ökad mikrobiell aktivitet vid ökad temperatur var den

troliga förklaringen. Mikrobiell nedbrytning av MeHg (demetylering) kan också öka vid ökad temperatur. Det förefaller emellertid som att demetyleringen av MeHg inte är lika temperaturberoende som Hg-metyleringen (Ramlal, et al. 1993).

Det är välkänt att MeHg bryts ner fotokemiskt och att detta har stor inverkan på förekomsten av MeHg i inlandsvatten (Li, et al. 2011). Exakt hur ljus bryter ner MeHg är dock oklart (Black, et al. 2012). Eftersom perifytonsamhällen av förklarliga skäl utsätts för ljus kan troligen fotokemisk nedbrytning påverka MeHg-halterna i dessa. Dessutom påverkas MeHg-halterna i perifyton av MeHg-koncentrationen i vattnet. Att den senare påverkas av ljus står utom all tvivel. Naturligtvis påverkar ljuset dessutom perifytonsamhällenas sammansättning och därmed balans mellan mikrobiell Hg-metylering och mikrobiell MeHg-demetylering.

Eftersom sulfat kan vara en begränsande faktor för SRB, bakterier som i de flesta fall tycks orsaka en stor del av Hg-metyleringen i perifytonsamhällen (Lin, et al. 2013), kan sulfatkoncentrationen i vattnet ha inverkan på perifytonsamhällenas produktion av MeHg. Ett positivt samband mellan MeHg-halt i perifyton och sulfatkoncentration i vatten noterades i en undersökning av Hg i perifyton i 23 kanadensiska sjöar (Desrosiers, M. et al. 2006c). Ljus och tillgång på näringsämnen styr perifytonsamhällenas utbredning och sammansättning och påverkar därmed vilken roll de spelar i upptaget av Hg i sjöars näringskedjor. Troligen påverkas perifytonsamhällenas sammansättning och Hg-metylering även av substratet de växer på (makofyter, sten), men uppgifter om detta tycks saknas.

Metylering i perifyton jämfört med andra källor

Det är av visst intresse att jämföra THg- och MeHg-halterna i perifyton med de i växtplankton, eftersom detta kan ge en indikation på om mer eller mindre Hg tas upp i den bentiska näringskedjan med bas i perifyton än i den pelagiska näringskedjan med bas i växtplankton. Under 2012 bestämdes THg-halten i partikelfraktionen 25 – 300 µm i vatten som togs vid station C samt från station SM (nära station SV). Klorofyll a bestämdes i denna partikelfraktion och även i vattenprov som filtrerades med ett filter som troligen hade en porstorlek nära 1 µm. Det visade sig att klorofyllmängden i partikelfraktionen 35 – 100 µm endast utgjorde en mycket liten del (i allmänhet < 10 %) av klorofyllmängden i partiklar > 1 µm. Således utgjorde växtplankton < 25 µm huvuddelen av växtplanktonbiomassan. Detta är också vad man skulle förvänta sig (Karin Rengefors, muntligen). Dessutom kan partikelfraktionen 35 – 300 µm förväntas innehålla avsevärda mängder zooplankton. Hg-halterna i denna fraktion överskattar därför troligen Hg-halterna i växtplankton.

THg-halterna var trots detta högre i perifytonbiomassan (206 ± 75 ng Hg/g ts) (medel ± 1 standardavvikelse) än i partikelfraktionen 25 – 300 µm (161 ± 51 ng Hg/g ts). MeHg mättes inte i partikelfraktionen 25 – 300 µm under 2012, men väl under 2010. Under 2010 låg MeHg-halten i denna partikelfraktion (n = 4) inom intervallet 35 – 138 ng Hg/g ts. Dessa MeHg-halter var i genomsnitt något högre än de i perifyton på PVC-substrat (n = 9) under 2012 (8 – 181 ng Hg/g ts). Eftersom MeHg anrikas betydligt mer i näringskedjan än oorganiskt Hg, överskattas troligen MeHg-halten i växtplankton i väsentlig grad av MeHg-halten i partikelfraktion 35 – 300 µm.

När Hg metyleras av anaeroba mikroorganismer avges MeHg i stor utsträckning från bakteriecellen (Regnell, 2011). Detta förklarar att MeHg till stor del är i löst form i anoxiskt bottenvatten. Förekomsten av sulfid underlättar utsöndringen av MeHg, eftersom MeHgSH är ett starkt och vattenlösligt komplex. I väl syresatt vatten är sulfidhalterna så låga att metylkvicksilvret istället tas upp av organismer, först och främst längst ner i näringskedjan. Från dessa (fytoplankton, perifyton) anrikas sedan MeHg steg för steg i näringskedjan.

Troligen är utsöndringen av MeHg från perifytonsamhällena av liten betydelse för halterna av MeHg i vattnet. När MeHg avges från bakterier kan det tas upp av alger och andra organismer som ingår i perifytonsamhället och därmed kvarhållas i detta. Snarare gäller att perifyton tar upp MeHg från vattnet, vilket kan förklara en del av perifytonsamhällenas innehåll av MeHg. Perifyton kan därmed undandra MeHg från sjöars pelagiska näringskedjor (som baseras på plankton), dock troligen inte i betydande omfattning. Dominique, et al. (2007) har visat att det är betning av perifyton som förklarar att MeHg i perifyton kan orsaka en stor del av upptaget av MeHg i sjöars organismer, inklusive fisk. Vissa fiskarter livnär sig direkt på perifyton, medan andra företrädesvis äter smådjur som tagit upp sitt MeHg-innehåll genom betning av perifyton. Uppmätta halter kvicksilver i perifyton från Turingen ligger i flera fall högre än de halter som redovisats av Dominique et al. (2007), se Tabell 2. En slutsats man kan dra är att MeHg-halterna i perifyton från Turingen är tillräckligt höga för att kunna förklara MeHg-halten i fisk som ingår i Turingens bentiska näringskedja. Frågan är dock vad fisken och fiskens föda i Turingen främst livnär sig på, plankton eller perifyton.

Beräkning av potentiell metylering i perifytonsamhälle

Ett annat sätt att relatera betydelsen av metylering i perifyton för Turingens kvicksilverflöden är att beräkna potentiell metylering.

För att särskilja en eventuell metyleringsprocess av kvicksilver i perifyton från anrikning från omgivande vatten (biokoncentration) har halten av totalkvicksilver och metylkvicksilver i perifyton jämförts med motsvarande halter i omgivande vatten. En ökad andel metylkvicksilver i förhållande till totalkvicksilver kan betyda att en aktiv metylering sker i perifyton, alternativt att metylkvicksilver anrikas från omgivande vatten i högre grad än övriga kvicksilverspecies (till exempel p g a större benägenhet att fästa till ytor, fettlöslighet, etc). Då själva metyleringsprocessen inte har studerats går det inte att skilja dessa processer i aktuell studie. Därför har vi antagit att om andelen metylkvicksilver i perifyton ökar jämfört med andelen metylkvicksilver i omgivande vatten kan det vara en metylering som sker specifikt i perifytonsamhället. Denna specifika ökning/skillnad mellan metylkvicksilver i omgivande vatten och metylkvicksilver i perifyton benämns i här som *potentiell metylering*.

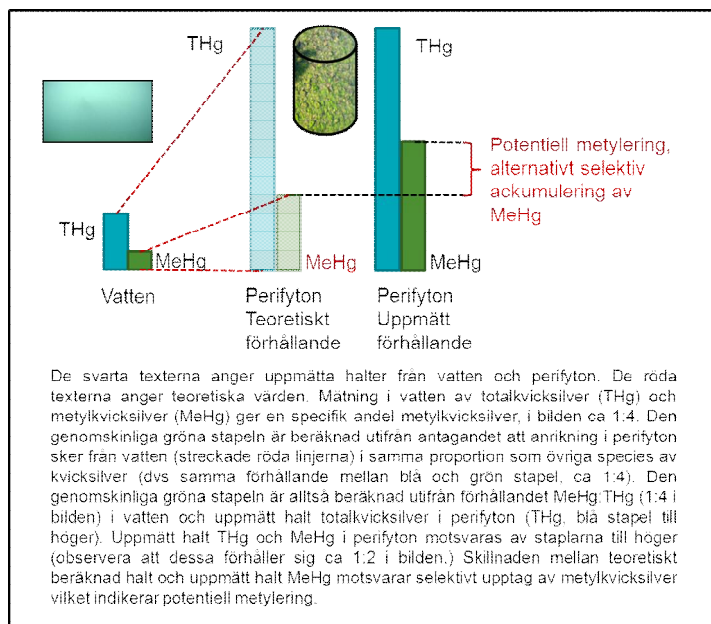
Konceptet för beräkning av potentiell metylering illustreras i Figur 6. Det teoretiska passiva upptaget av metylkvicksilver (bioackumulation) i perifyton har beräknats utifrån andelen MeHg (MeHg/THg) i filtrerat vatten och THg uppmätt i perifyton. Beräkningen av teoretisk ökning i perifyton har alltså baserats på halter i vatten.

$$\text{teoretisk ökning MeHg i perifyton} = THg_{\text{perifyton}} \times \left(\frac{MeHg_{\text{filtrerat vatten}}}{THg_{\text{filtrerat vatten}}} \right)$$

Vidare har beräknats specifik ökning av MeHg i perifyton. Detta har utförts enligt följande beräkning:

$$\begin{aligned} \text{specifik ökning MeHg i perifyton (Potentiell metylering)} \\ = MeHg_{\text{perifyton}} - \text{teoretisk ökning MeHg i perifyton} \end{aligned}$$

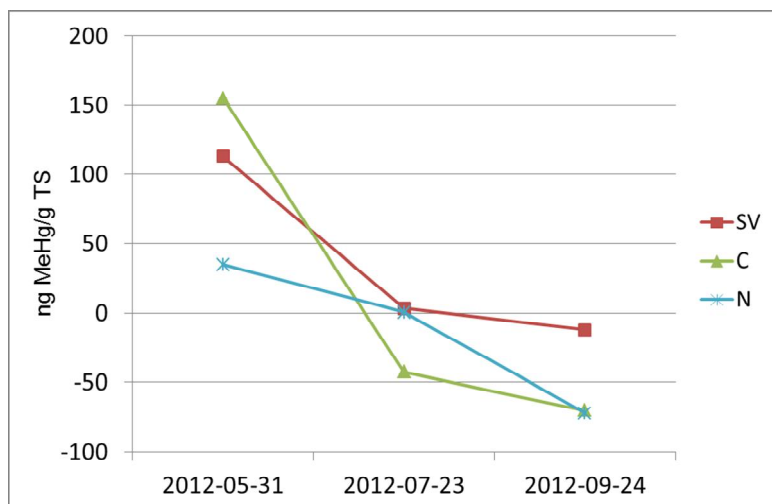
Projekt Turingen – Miljökontroll
Undersökning av kvicksilvermetylering i perifitytonsamhällen



Figur 6. Konceptskiss för beräkning av metylering i perifyton.

Potentiell metylering i perifyton i Turingen (ng/g TS)

I Figur 7 redovisas potentiell metylering av kvicksilver för samtliga lokaler och tidpunkter som beräknats enligt beskrivning ovan. Resultaten visar att den specifika metyleringen i perifyton var som högst under den första inkubationsperioden mellan februari och maj. Därefter var andelen MeHg lika stor eller lägre i perifyton jämfört med omgivande vatten.



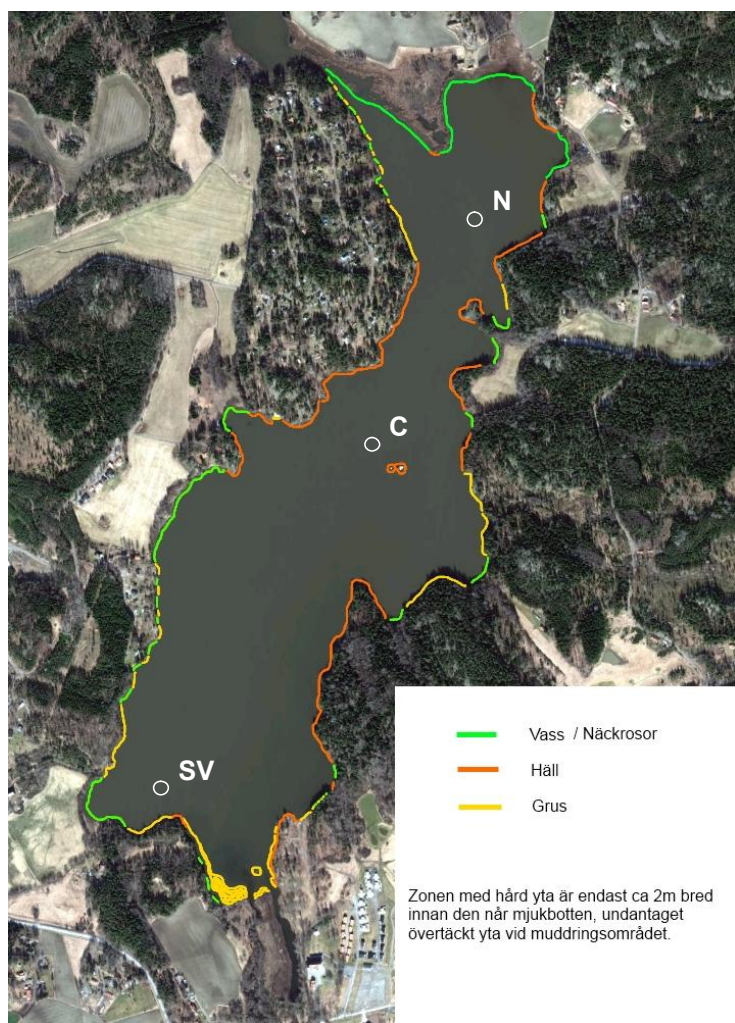
Figur 7. Potentiell metylering i perifytonsamhället. Metylering anges som ng ackumulerad MeHg/g TS, skillnaden mellan uppmätt halt MeHg i perifyton och beräknad halt MeHg i perifyton (baserat på MeHg/THg).

Potentiell metylering i perifyton (ng/m²)

För att utvärdera betydelsen av metylering i perifyton för Turingens kvicksilverflöden har även potentiell metyleringen per kvadratmeter substrat beräknats, genom att dividera uppmätt mängd

MeHg och THg med provtagningsytan (m^2). Baserat på medelvärden från samtliga tidpunkter och stationer i sjön ger beräkningen en teoretisk bioackumulation i perifyton på 580 ng/m^2 substrat. Medelmängden metylkvicksilver i perifyton på artificiellt substrat är 630 ng/m^2 substrat. Potentiell metylering av kvicksilver i perifyton är differensen mellan dessa värden, d v s $630 - 580 \text{ ng/m}^2 = 50 \text{ ng/m}^2$.

För att utvärdera betydelsen av metylering i perifytonsamhället för Turingens kvicksilveromsättning har den potentiella metyleringen per areaenhet multiplicerats med arean av fast botten respektive vassytan som är tillgänglig för perifytonpåväxt. Areaberäkningarna baseras bl a på en bedömning av vilka olika botten typer som finns längs Turingens stränder, se Figur 8.



Figur 8. Sjön Turingen, Nykvarns kommun. Strandtyp: Grön – vass / näckrosor, orange – häll, gul – grus. (Bedömning gjord av Jonny Skarp, januari 2013). Vita cirkel -Placering av artificiella substrat för påväxt av perifyton.

Area – Fast botten Aktuell studie har inriktats på att studera metylering i biofilm på fast substrat där tillväxt av perifyton är rikligast. Strandområden med fast botten har lokaliserat genom att studera Turingens batymetri (bilaga 1) och anta att kraftig lutning i strandlinjen betyder fast bot-

tenstruktur. Även fältiakttagelser har beaktas. Strandlinje med fast botten i Turingen visas i Figur 8 och uppskattades (med GIS) omfatta 3085 meter.

För att beräkningen ska vara jämförbar med utplacerade artificiellt substrat bedöms perifyton växa ned till 2 m djup. Det djup som det artificiella substratet var placerat i, 0,5-1,5 m under vattenytan. Bottenytan som koloniserats har beräknats genom att utnyttja Pythagoras sats för en rätvinklig triangel. Djup (2 m) och strandlinjens bredd (2 m) motsvarar tillsammans kateterna och botten i en punkt motsvarar hypotenusan.

Bottenyta med hårt substrat = Strandlinjens längd med fast botten * Hypotenusan (botten i en punkt), d v s:

$$3085 \times \sqrt{2^2 + 2^2} \approx 8700 \text{ m}^2$$

Vid flera platser i sjön förekommer håll i vattenbrynet vilket tyder på att botten stupar betydligt brantare ner än 45° där. Dessutom börjar mjukbotten ofta vid grundare djup än vid 2 m djup (Jonny Skarp, muntl.), varför denna beräkning kommer att överkatta hårt som substrat d v s tillgänglig yta för perifyton. Å andra sidan tar beräkningen inte hänsyn till ytförstorande egenskaper p g a substratets ojämnheter. Varför vi bedömer att beräkningen ger ett acceptabelt närmevärde. I dagsläget har vi inte funnit några studier över hårda bottenars ytförstorande egenskaper eller skrovlighet i litteraturen.

Area - Vass Vänerens vattenvårdförbund (2012) delar in vass och säv i tre täthetsklasser; 1: enstaka (mindre än 50 strån per kvadratmeter), 2: gles (mellan 50 och 200 strån per kvadratmeter), 3: tät (över 200 strån per kvadratmeter). Baserat på fältobservationer (Jonny Skarp muntl.) antas här gles vasstäthet inom intervallet 100 - 200 strån/ m².

Övriga antaganden som har använts i beräkningarna är:

Vasslängd i vatten: 1 m

Vassbältets bredd: 2 meter

Diameter ett vasstrå: 1 cm

Längdmeter vassbälte längs Turingens stränder, se Figur 8: 2 800 m

Mantelytans area är omkretsen på cylinder x höjden, $2\pi \times h$

Baserat på ovanstående antaganden är tillgänglig vassyta för perifytontillväxt: 18.000 – 35.000 m².

Potentiell metylerad mängd metylkvicksilver i perifytonsamhällen i Turingen

Med hjälp av analysdata avseende THg och MeHg i vatten och perifyton, samt beräknade yta av vass och fast bottensubstrat har en skattning utförts av den årliga potentiella kvicksilvermetyleringen i perifytonsamhället i Turingen. Skattningen bedöms kunna motsvara potentiell metylerad mängd under ett år eftersom beräkningarna baseras på provtagning och analys från tre tillfällen mellan maj och september och det artificiella substratet sattes ut i februari. Resultatet av beräkningarna redovisas i Tabell 3.

Tabell 3. Mängd metylkvicksilver som bildas i perifytosamhällen på olika typer av hårt substrat i sjön Turingen, Nykvarns kommun.

Substrat	Area (m ²)	Potentiell metylering (ng MeHg/ m ²)	Potentiell metylerad mängd MeHg (mg)
Vass	18000 – 35000	50	0,87 – 1,7
Fast botten	8700	50	0,4
Summa	26700 - 43700	50	1,3-2,1

Enligt resultat från andra undersökningar tycks primärproduktionen vara lägre hos perifyton på vass jämfört med epipelisk (biofilm på mjuka bottenar) produktion (Liboriussen och Jeppesen, 2003). Detta gör att osäkerheten kring vasstäthet och vassbältenas utbredning kan vara mindre avgörande avseende beräkning av metylering på vasssubstrat. Beräkningar i denna utredning har dock inte gjort någon skillnad mellan potentiell metylering på vass eller fast substrat.

Ytterligare osäkerheter finns naturligtvis när det gäller representativiteten för de artificiella ytorna. Utredningar visar dock att artsammansättningen av perifyton är densamma på artificiella substrat (bambu) och vass, samt att det är mindre än 10% skillnad i biomassa mellan perifytiska alger på bambu och vass (Tarkowska-Kukuryk & Mieczan, 2012).

Aktuell utredning indikerar att den potentiella metyleringen av kvicksilver i perifyton i Turingen bidrar med ca 1-2 mg MeHg/år. Denna mängd motsvarar ca 0,2 ‰ av den mängd som årligen strömmar ut ur Turingen, d v s Turingens årliga omsättning av metylkvicksilver, givet ett ungefärligt årligt vattenutflöde på 40 miljoner m³ (se Årsrapport Turingen 2010, figur 53, s. 47) och en halt i vatten motsvarande Tabell 4. Resultaten indikerar att metylering av kvicksilver i perifyton är av mindre betydelse för omsättning av metylkvicksilver i Turingen. Detta är i sig intressant då det finns forskning som indikerar just metylering i perifyton som potentiell nyckelprocess (se t ex Cleckner, 1999).

Betydelsen av metylering i perifyton 1-2 mg/år för hela Turingen verkar även vara av mindre betydelse när man jämför med halterna av MeHg i i pelagisk växtplankton (metylering, alternativt selektiv bioackumulation av MeHg) som är beräknat till 100 mg/år (Tabell 4). Beräkningen är utförd som för perifyton, men på volymsgrund (ng/l) istället för per ytenhet (ng/m²). Även en jämförelse av mängderna metylkvicksilver och totalkvicksilver mellan perifyton, växtplankton och vatten indikerar att perifytosamhället är av mindre betydelse för massbalansen av kvicksilver i Turingen.

Tabell 4. Halter metylkvicksilver, totalkvicksilver samt metylering i vatten, perifyton och växtplankton i sjön Turingen Nykvarns kommun.

Post	enhet	Vatten	Perifyton	Växtplankton
Biomassa	kg TS	-	390 – 640	1500
Volym Turingen (Meili, 1998)	m ³	5 300 000	-	-
halt Hg		0,010 µg/l	0,21 µg/g TS	0,15 µg/g TS
halt MeHg		0,273 ng/l	47 ng/g TS	83 ng/g TS
Hg, total mängd i Turingen	mg	54 180	97 – 160	180
MeHg, total mängd i Turingen	mg	1 450	17 – 27	
Metylering			48 ng/ m ²	71 ng/g TS
Metylering, totalt i Turingen	mg	-	1,3 - 2,1	100

Slutsatser

Perifytontillväxt och metylering

MeHg-halterna i perifyton i Turingen ligger i nivå och ibland högre än de halter som uppmätts i studie där betning av perifyton har vistats vara orsaken till förhöjda MeHg halter i fisk. Uppmätta MeHg halter i perifyton från Turingen är således tillräckligt höga för att kunna förklara MeHg-halten i fisk som ingår i Turingens bentiska näringskedja.

Metylering i perifyton jämfört med andra MeHg källor

Aktuell utredning indikerar att den potentiella metyleringen av kvicksilver i perifyton i Turingen motsvarar ca 0,2 % av den mängd som årligen strömmar ut ur Turingen. Även en jämförelse av mängderna metylkvicksilver och totalkvicksilver mellan perifyton, växtplankton och vatten indikerar att perifytosamhället är av mindre betydelse för massbalansen av kvicksilver i Turingen.

Stockholm 2014-06-18

WSP Environmental
Mark och Vatten Stockholm

Upprättad av:
Karin Tornberg/Peter Plantman WSP
Olof Regnell Lund universitet

Granskad av:
Andrew Petsonk/John Sternbeck WSP

BILAGOR

- Bilaga 1. Batymetri i Turingen
Bilaga 2. Foton
Bilaga 3. Kemiska analysrapporter

REFERENSER

- Black, F. J. et al. 2012. Factors controlling the abiotic photo-degradation of monomethylmercury in surface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **84**: 492-507.
- Cleckner, L. B. et al. 1999. Mercury methylation in periphyton of the Florida Everglades. *Limnol. Oceanogr.* **44**: 1815-1825.
- Desrosiers, M. et al. 2006a. Mercury methylation in the epilithon of Boreal Shield aquatic ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 1540-1546.
- Desrosier, M. et al. 2006b. Short-term responses to watershed logging on biomass mercury and methylmercury accumulation by periphyton in boreal lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **63**: 1734-1745.
- Desrosier, M. et al. 2006c. Total mercury and methylmercury accumulation in periphyton of Boreal Shield lakes: Influence of watershed physiographic characteristics. *Sci. Total. Environ.* **355**: 247-258.
- Dominique, Y. et al. 2007. Biofilm and mercury availability as key factors for mercury accumulation in fish (*CURIMATA CYPRINOIDES*) from a disturbed Amazonian freshwater system. *Environ. Tox. Chem.* **26**: 42-52.
- van Dam, A. A. et al. 2002. The potential of fish production based on periphyton. *Rev. Fish. Biol. Fish.* **12**: 1 – 31.
- Gentés, S. et al. 2013. Incidence of invasivemacrophytes on methylmercury budget in temperate lakes: central role of bacterial periphytic communities. *Environ. Pollut.* **172**: 116-123.
- Hamelin, S. et al. 2013. Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton. *Env. Sci. Tech.* **45**: 7693-7700.
- Li, Y. et al. 2011. Estimation of the major source and sink of methylmercury in the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.* **46**: 5885-5893.
- Liboriussen, L. & Jeppesen, E. 2003. Temporal dynamics in epipelagic, pelagic and epiphytic algal production in a clear and turbid shallow lake. *Freshwater Biology* **48**: 418 - 431
- Lin, T. Y. et al. 2013. Investigation of mercury methylation pathways in biofilm versus planktonic cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. *Environ. Sci. Technol.* (in press)
- Mauro, J. B. N., et al. 2002. Mercury methylation in macrophytes, periphyton, and water – comparative studies with stable and radio-mercury additions. *Anal. Bioanal. Chem.* **374**: 983-989.
- Meili, M. 1998. Kvikksilver i Turingeå-systemet (Norrtälje/Nykvarn): Systemanalys av tillstånd, trender, omsättning och saneringsalternativ. Projekt Turingen
- Ramlal, P. S. et al. 1993. Sites of methyl mercury production in remote Canadian Shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **50**: 972-979.
- Pedrero, Z. et al. 2012. Transformation, localization, and biomolecular binding of Hg species at subcellular level in methylating and nonmethylating sulfate-reducing bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **46**: 11744-11751.
- Regnell, O. 2011. Analys av faktorer som styr förekomsten av totalkvicksilver och metylkvicksilver i Turingens och Lilla Turingens vattenmassor, plankton och fisk. Rapport till Nykvarns kommun.

Projekt Turingen – Miljökontroll
Undersökning av kvicksilvermetylering i perifitytonsamhällen

- Petsonk, A. & Land, M. 2011. Projekt Turingen – Miljökontroll: Lägesrapport – Uppföljningsperiod 2010 (januari 2010 – 31 december 2010). Rapport till Nykvarns kommun.
- Tarkowska-Kukuryk, M. & Mieczan, T., (2012). Effect of substrate on periphyton communities and relationships among food web components in shallow hypertrophic lake. *J. Limnol.* 71(2); 279-290.
- 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.
- Vänerns vattenvårdförbund, 2012. Förändringar i strandvegetationen vid Vänern, effekter av nedisningen vårvintern 2011.
- WSP, 2013. Projekt Turingen – Miljökontroll, Lägesrapport – Uppföljningsperiod 2012.