

Bildning och spridning av metylkvicksilver

Den svaga länken i riskbedömning av
kvicksilverkontaminerade sediment

Elaheh Lotfi Kalahroodi, Tove Bratthäll,
Mukesh Kumar, Wei Zhu, Emmanuel Tessier,
Océane Asensio, Magnus Karlsson,
Johann Breitenstein, Stefan Bertilsson,
David Amouroux, Ulf Skyllberg, Erik Björn

RAPPORT 7183 | APRIL 2025



Bildning och spridning av metylkvicksilver

Den svaga länken i riskbedömning av
kvicksilverkontaminerade sediment

av Elaheh Lotfi Kalahroodi¹, Tove Bratthäll¹, Mukesh Kumar²,
Wei Zhu², Emmanuel Tessier³, Océane Asensio³, Magnus Karlsson⁴,
Johann Breitenstein², Stefan Bertilsson⁵, David Amouroux³,
Ulf Skyllberg² och Erik Björn¹

1. Kemiska institutionen, Umeå universitet
2. Skogens ekologi och skötsel, Sveriges Lantbruksuniversitet
3. Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, Frankrike
4. IVL Svenska Miljöinstitutet
5. Institutionen för vatten och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet

Naturvårdsverket
Tel: 010-698 10 00
E-post: registrator@naturvardsverket.se
Postadress: Naturvårdsverket, SE-106 48 Stockholm
Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN 978-91-620-7183-7
ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket 2025

Tryck: Arkitektkopia AB, Bromma 2025
Omslagsfoto: Tove Bratthäll

Förord

Denna rapport med titeln: *Bildning och spridning av metylkvicksilver – den svaga länken i riskbedömning av kvicksilverkontaminerade sediment* presenterar resultaten av ett av sex beviljade projekt inom utlysningen *Förorenade Sediment* från 2020. Forskningsresultaten från denna utlysning syftar till att ta fram kunskapsunderlag som behövs för åtgärder och styrmedel avseende risker med och spridning av förorenade sediment och farliga ämnen från förorenade sediment.

Projektet har finansierats med medel från Naturvårdsverkets miljöforskningsanslag till stöd för Naturvårdsverkets och Havs- och vattenmyndighetens kunskapsbehov.

Denna rapport är författad av Elaheh Lotfi Kalahroodi (Umeå universitet), Tove Bratthäll (Umeå universitet), Mukesh Kumar (SLU), Wei Zhu (SLU), Emmanuel Tessier (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Océane Asensio (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Magnus Karlsson (IVL), Johann Breitenstein (SLU), Stefan Bertilsson (SLU), David Amouroux (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Ulf Skyllberg (SLU), och Erik Björn (Umeå universitet).

Författarna ansvarar för rapportens innehåll.

Stockholm, februari 2025

Marie Uhrwing
Avdelningschef för Hållbarhetsavdelningen

Preface

This report *Bildning och spridning av metylkvicksilver – den svaga länken i riskbedömning av kvicksilverkontaminerade sediment* presents the results of one of the six funded projects within the call Contaminated Sediments from 2020. The research results from this call aim to provide the knowledge base needed for measures and policy instruments regarding risks with and spread of contaminated sediments and hazardous substances from contaminated sediments.

The project has been financed with the environmental research grants from the Swedish Environmental Protection Agency (SEPA) to support the knowledge needs of SEPA and the Swedish Agency for Marine and Water Management.

This report is written by Elaheh Lotfi Kalahroodi (Umeå University), Tove Bratthäll (Umeå University), Mukesh Kumar (SLU), Wei Zhu (SLU), Emmanuel Tessier (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Océane Asensio (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Magnus Karlsson (IVL), Johann Breitenstein (SLU), Stefan Bertilsson (SLU), David Amouroux (Université de Pau et des Pays de l'Adour), Ulf Skyllberg (SLU), och Erik Björn (Umeå University)

The authors are responsible for the content of the report.

Stockholm, February 2025

Marie Uhrwing
Department head, Sustainability Department

Innehåll

Förord	3
Preface	4
Sammanfattning	6
Summary	7
1. Introduktion	8
2. Metod	10
2.1 Bildning av metylkvicksilver i förorenade sediment	10
2.1.1 Provtagning	10
2.1.2 Inkuberingsexperiment	11
2.1.3 Hg analyser	12
2.1.4 Karakterisering av organiskt material	12
2.1.5 Bestämning av svavel speciering	13
2.1.6 Övriga kemiska analyser	13
2.2 Spridning av kvicksilver	13
2.2.1 Provtagning	14
2.2.2 Övriga kemiska analyser	14
2.2.3 Bestämning av Hg koncentrationer	14
2.2.4 Bestämning av Hg isotopsammansättning	15
3. Resultat med sammanfattande analys	16
3.1 MeHg bildning	16
3.1.1 Biogeokemiska egenskaper för 25 undersökta sediment	17
3.1.2 Koncentrationer av HgT och MeHg samt MeHg/HgT kvot	18
3.1.3 Hastighetskonstanter för Hg(II) metylering och MeHg demetylering i sediment	20
3.1.4 Hg speciering i fastfas	21
3.1.5 Hg speciering i porvatten	22
3.1.6 Sammansättning av organiskt material i porvatten och sediment	23
3.1.7 Faktorer som styr MeHg bildning i sediment	25
3.2 Hg spridning	26
3.2.1 Koncentration and HgT och MeHg och MeHg/HgT kvot i sediment och biota	26
3.2.2 Isotopsammansättningen av Hg	28
3.2.3 Massoberoende isotopfraktionering, $\Delta^{199}\text{Hg}$ -MIF	29
3.2.4 Massberoende isotopfraktionering, $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF	30
4. Diskussion	33
5. Slutsatser	36
6. Författarnas tack	37
7. Källhänvisning	38

Sammanfattning

I det här projektet har studerats bildning av metylkvicksilver (MeHg) i kvicksilverförorenade sediment och spridning av kvicksilver (Hg) från sådana sediment. De specifika målsättningarna har varit att identifiera faktorer som styr bildning av MeHg och att utvärdera möjligheterna att spåra spridning av Hg till omgivande miljö med hjälp av Hg-isotopmätningar. Den övergripande målsättningen är att ta fram ny kunskap och nya verktyg som en grund för vidareutveckling av riskbedömningar av kvicksilverförorenade sediment. Kvicksilver utgör allvarliga hot mot ekosystem och människors hälsa, främst genom bildning och spridning av neurotoxiskt MeHg i akvatiska ekosystem, och MeHg är ofta en "riskbestämmande" förorening i sediment. Nuvarande riskbedömningar baseras normalt på uppmätta koncentrationer och inkluderar inte potentialen för bildning och spridning av MeHg. Detta försvårar möjligheterna att inkludera miljöförändringar i riskbedömningar vilket är en begränsning då flera miljöförändringsprocesser förväntas få stor påverkan på omsättningen av Hg i miljön.

För studierna av MeHg-bildning provtogs förorenade sediment från 25 lokaler längs Sveriges ostkust, från Piteå till Norrköping, för att säkerställa ett urval av sediment med stor variation i biogeokemiska egenskaper. Totalkoncentrationen av Hg (HgT), koncentrationen av MeHg och MeHg/HgT-kvoten varierar alla stort mellan de 25 undersökta sedimenten, 31–8700 ng/g, 0,39–38 ng/g respektive 0,08–6,4 %. Studierna baseras på hypoteserna att bildningen av MeHg i förorenade sediment styrs av tillgängligheten av oorganiskt tvåvärt Hg (Hg(II)), som utgör substrat för MeHg, och sammansättningen på organiskt material, som styr aktiviteten av mikroorganismer som metylerar Hg(II) till MeHg. Tillgängligheten för metylering av Hg(II) styrs av dess kemiska speciering i sedimentets partikelfas och i porvattnet. Våra resultat tyder på att variationen i Hg(II) speciering är anmärkningsvärt liten mellan sedimenten och resultaten ger inte ett tydligt stöd för hypotesen att denna faktor är viktig för att förklara skillnaderna i bildning eller koncentration av MeHg i sedimenten. Resultaten ger ett tydligare stöd för hypotesen att MeHg-bildning styrs av sammansättningen på organiskt material, och att det främst är mängden labilt humusrikt material som tillförs med landarinning som orsakar variation i Hg(II) metylering i sedimenten. En viktig slutsats är därför att eventuella förändringar i landavrinning kan få stor betydelse för MeHg-bildning i förorenade sediment i kustmiljöer. Resultaten visar dock även att för sediment med noterbart hög MeHg-halt och MeHg/HgT kvot så förklaras detta främst av låg MeHg demetylering och inte av hög Hg(II) metylering. Detta fenomen har inte generellt rapporterats i tidigare studier. Orsakerna är oklara men resultaten pekar på en kunskapslucka som är viktig att fylla.

För studierna av Hg-spridning genomfördes en detaljerad studie av området runt fiberbanken i Köpmanholmen. Mätningar av Hg-isotopsammansättning i sediment och biota styrker att Hg sprids från fiberbanken till omgivande sediment och till seston i den ovanliggande vattenmassan. Mätningarna visar även på spridning av Hg från fiberbanken till bentisk biota men det är mer oklart hur stor denna spridning är utanför fiberbanken. Isotopmätningarna visar också att Hg i fisk från området runt fiberbanken endast i liten utsträckning genomgått fotokemiska processer, vilket tyder på relativt kort uppehållstid av detta Hg i ljusexponerad vattenmassa. Mätningarna kan dock inte med säkerhet särskilja i vilken utsträckning Hg i fisk har sitt ursprung i fiberbanken och från landavrinning.

Summary

In this project, the formation of methylmercury (MeHg) in mercury-contaminated sediments and the spread of mercury (Hg) from such sediments were studied. The specific objectives were to identify factors that control the formation of MeHg and to evaluate the potential of tracing the spread of Hg to the surrounding environment by Hg isotope measurements. The overall aim is to develop new knowledge and tools to improve risk assessments of mercury-contaminated sediments. Mercury poses serious threats to ecosystems and human health, primarily through the formation and spread of neurotoxic MeHg in aquatic ecosystems, and MeHg is often a “risk-determining” contaminant in sediments. Current risk assessments are typically based on measured concentrations and do normally not include the potential for formation and spread of MeHg. This complicates the ability to incorporate environmental changes in risk assessments, which is a limitation given that several environmental change processes are expected to significantly impact Hg cycling in the environment.

For the studies on MeHg formation, contaminated sediments from 25 locations along Sweden’s east coast, from Piteå to Norrköping, were sampled to ensure a selection of sediments with a wide range of biogeochemical properties. The total concentration of Hg (HgT), the concentration of MeHg, and the MeHg/HgT ratio vary greatly among the 25 sediments studied, at 31–8 700 ng/g, 0.39–38 ng/g, and 0.08–6.4 %, respectively. The studies are based on the hypotheses that the formation of MeHg in contaminated sediments is controlled by the availability of inorganic divalent Hg (Hg(II)), which serves as a substrate for MeHg, and the composition of organic material, which controls the activity of microorganisms that methylate Hg(II) to MeHg. The availability for methylation of Hg(II) is governed by its chemical speciation in the sediment’s particle phase and in porewater. Our results suggest that the variation in Hg(II) speciation is remarkably small among the sediments, and the results do not clearly support the hypothesis that this factor is important in explaining differences in the formation or concentration of MeHg in the sediments. The results provide stronger support for the hypothesis that MeHg formation is controlled by the composition of organic material, and that it is primarily the amount of labile humic-rich material introduced through land runoff that causes variation in Hg(II) methylation in the sediments. An important conclusion, therefore, is that any changes in land runoff could have significant impacts on MeHg formation in contaminated sediments in coastal environments. However, the results also show that for sediments with notably high MeHg concentrations and MeHg/HgT ratios, this is primarily explained by low MeHg demethylation rather than high Hg(II) methylation. This phenomenon has not generally been reported in previous studies. The reasons are unclear, but the results indicate a knowledge gap that is important to address.

For the studies on Hg spread, a detailed study of the area around the fiber bank in Köpmanholmen was conducted. Measurements of the Hg isotope composition in sediment and biota confirm that Hg spreads from the fiber bank to the surrounding sediment and to seston in the overlying water mass. The measurements also indicate the spread of Hg from the fiber bank to benthic biota, but the extent of this spread outside the area of the fiber bank is less clear. Isotope measurements also show that Hg in fish from the area around the fiber bank has undergone photochemical processes to a limited extent, suggesting a relatively short residence time of this Hg in light-exposed water masses. However, the measurements cannot reliably distinguish the fractions Hg in fish originating from the fiber bank versus land runoff.

1. Introduktion

Kvicksilver (Hg) är en viktig ”riskbestämmande” förorening i sediment. Miljö- och hälsorisker med Hg är till stor del relaterade till bildning och spridning av metylkvicksilver (MeHg) som bildas genom mikrobiell metylering av oorganiskt tvåvärt Hg, Hg(II). Metylkvicksilver är neurotoxiskt och biomagnifierar i näringsvävar.¹ En tillräckligt detaljerad förståelse av processerna för bildning och spridning av MeHg är viktigt för att effektivt hantera Hg-förorenade sediment.

Metylkvicksilver är i många fall den förorening som bestämmer riskklassen för en förorenad sedimentplats (t.ex. för många fibersediment), även om bedömningarna ofta är förknippade med betydande osäkerheter.² Förutom koncentrationer av totalkvicksilver (HgT) och MeHg i sediment är potentialen för bildning och spridning av MeHg viktig för en förfinad riskbedömning. Skjellberg et al.³ presenterade 2006 en rapport ”Förbättrad riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment” inom kunskapsprogrammet Hållbar sanering. Ett viktigt fokusområde i den studien var betydelsen av kemiska former, specieringen, av löst Hg(II) i porvatten för bildning av MeHg i förorenade sediment. Även betydelsen av sammansättning på naturligt organiskt material (NOM) belystes i studien. I detta projekt bygger vi vidare på den utveckling som skett inom området de senaste 20 åren och fokuserar på två övergripande kunskapsluckor angående risk med Hg i förorenade sediment genom att:

1. Identifiera faktorer som styr bildning av MeHg i förorenade sediment.
2. Utvärdera metodik baserat på mätning av Hg-isotoper för att spåra spridningen av Hg från förorenade sediment till den omgivande miljön.

Mikrobiell bildning av MeHg styrs av lösta Hg(II)-komplex tillgängliga för cellulärt upptag av metylerande mikroorganismer och av sådana organismers förekomst och metabolisk aktivitet.¹ Koncentrationen av lösta Hg(II)-komplex styrs till stor del av kemiska strukturer (kemisk speciering, här ”speciering”) av Hg(II) i fasta och adsorberade faser av sedimentet. Laboratorieexperiment har visat att fördelningen mellan Hg(II) som är bundet till tiolgrupper i naturligt organiskt material (Hg(NOM-RS)₂) och Hg(II) bundet som sulfidmineraler (metacinnabar, β-HgS) är en viktig faktor för MeHg-bildning i sediment.⁴⁻⁶ Det är dock oklart om denna process är begränsande för MeHg-bildning i förorenade fibersediment i miljön. Den metaboliska aktiviteten hos Hg(II)-metylerande mikroorganismer i sediment styrs främst av den molekylära sammansättningen av organiskt material. Studier har visat att ”labilt” organiskt material,^{7,8} i synnerhet molekyler med ursprung i klorofyll, proteiner, och lipider⁹ samt ”färskt” humusrikt material,¹⁰ främjar MeHg-bildning i sjösediment och boreala våtmarker. Organiskt material i förorenade sediment är ofta en komplex blandning av föreningar med varierande nedbrytningsstatus med ursprung från primärproduktion i vattenmassan, landavrinning och, för fibersediment, industriell massafiber. Mesokosmosexperiment^{11,12} och fältstudier⁹ har visat att organiskt material från växtplankton främjar MeHg-bildning, medan material från industriell massafiber inte verkar främja en hög grad av MeHg-bildning.^{6,7}

Det är dock fortfarande oklart hur Hg-speciering och sammansättning på organiskt material varierar i Hg-förorenade fibersediment och under vilka miljöförhållanden den ena eller andra faktorn begränsar MeHg-bildningen. Huruvida bildningen begränsas av Hg(II) speciering i sedimentet eller av tillförseln av labilt organiskt material från den omgivande miljön (pelagisk primärproduktion och/eller landavrinning) har stor betydelse för effekter av miljöförändringar, markanvändning och förvaltning av resurser i vattenmiljön i närheten av det förorenade området, samt för att optimera åtgärder. I denna studie fokuserar vi på att klargöra dessa aspekter för Hg-förorenade fibersediment längs Sveriges ostkust.

En annan central fråga för risker med Hg-förorenade sediment är i vilken utsträckning Hg sprids från sådana områden till omgivande miljö och, för kustområden, hur stora dessa Hg-bidrag är i jämförelse med tillförsel av Hg via atmosfärisk deposition och landavrinning.

Att spåra spridningen av Hg från förorenade platser till den omgivande miljön är en stor utmaning som inte enkelt kan lösas genom mätningar av enbart Hg koncentrationer. Detta beror på varierande bidrag från bakgrundskällor (främst avrinning och nederbörd) som är svåra att kvantifiera. Den kvantitativa betydelsen av lokalt förorenat sediment för den totala Hg-belastningen i akvatiska ekosystem är därför osäker. Metoder baserade på mätningar av stabila isotopsignaturer av Hg kan ge källspecifika ”fingeravtryck” och är det mest lovande tillvägagångssättet för spårning av Hg-källor.^{13–15}

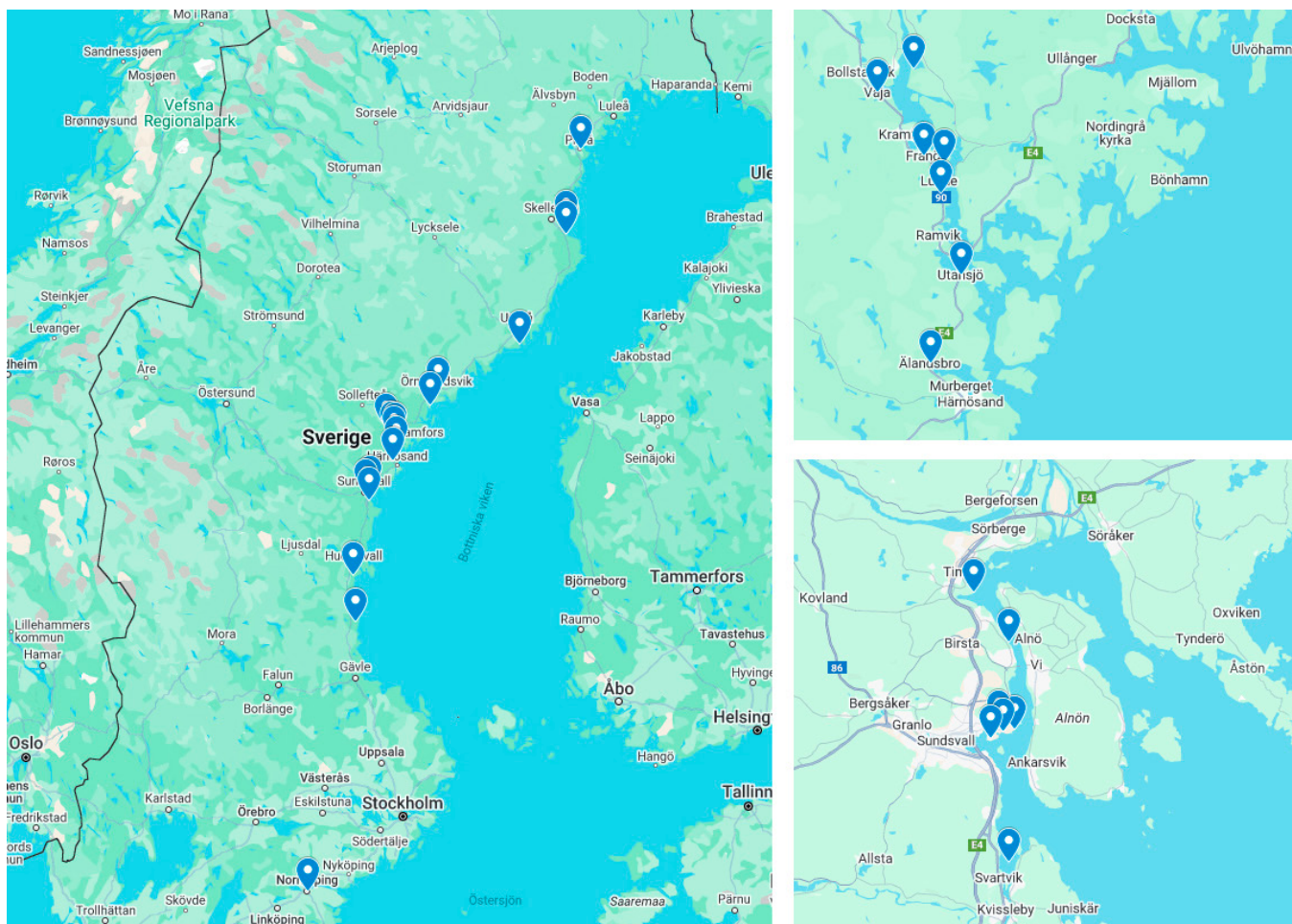
Isotopsammansättningen av Hg i miljöprover varierar på grund av processer som leder till massberoende fraktionering (MDF, $\delta^{202}\text{Hg}$) och massoberoende fraktionering (MIF, för udda $\Delta^{199}\text{Hg}$ och $\Delta^{201}\text{Hg}$, och jämna $\Delta^{200}\text{Hg}$ och $\Delta^{204}\text{Hg}$ isotoper) av isotoper.^{13, 14} ”State-of-the-art” analytiska tekniker gör det möjligt att mäta denna variabilitet vilket tillhandahåller ett potentiellt kraftfullt verktyg för källspårning av Hg i miljön. En utmaning är att även spridningsprocesserna ger upphov till isotopfraktionering vilket försvårar identifiering och kvantifiering av bidragen från specifika källor.¹⁶ I denna studie genomför vi en omfattande pilotstudie på ett utvalt område, Köpmanholmen, för att utvärdera och optimera användningen av stabila Hg-isotopmätningar för att spåra spridningen av Hg från förorenat sediment till omgivande sediment och biota.

2. Metod

2.1 Bildning av metylkvicksilver i förorenade sediment

2.1.1 Provtagning

Den övergripande strategin var att provta ett förhållandevis stort antal lokaler (25 st) längs en nord-sydlig kustgradient från Piteå till Norrköping (Figur 1, Tabell 1) med syfte att få sedimentprover med variation i relevanta biogeokemiska egenskaper. De specifika lokalerna och koordinaterna valdes baserat i första hand på information från Norrlin och Josefsson,¹⁷ Apler et al.¹⁸ och Norrlin et al.¹⁹ utifrån kriterierna att lokalerna skulle representera fibersediment med förhöjda halter av Hg. Vi valde att använda 0–5 cm ytsediment i studien baserat på en förstudie av tre lokaler (Bureå, Köpmanholmen, Sundsvall) som visade att processerna för nettobildning av MeHg är mest aktiva i detta skikt.



Figur 1. Karta som visar de 25 provtagningslokaler som undersökts med avseende på bildning av metylkvicksilver i förorenade sediment. Koordinater för respektive provtagningsplats finns angivet i Tabell 1.

Provtagningarna genomfördes 16–27 augusti 2023 i samarbete med Voice of the Ocean (<https://voiceoftheocean.org/>) på Midocean-fartyget M/S Ocean Seeker. Sedimentproppar provtogs med en GEMAX twin corer med 90 mm id plexiglasrör försedda med metallkoner längst ner. Omedelbart efter provtagning skiktades sedimentpropparna med en dedikerad utrustning och 0–5 cm ytsediment överfördes till polypropylen plastburkar. Skiktningen genomfördes under en N₂ gasström. För varje provtagningslokal polades 0–5 cm ytsediment från tre sedimentproppar. Proverna förvarades sedan mörkt vid 4 °C ombord innan biltransport till laboratorier vid Umeå universitet för vidare hantering. Tiden mellan provtagning och ankomst till Umeå universitet var en till tre dagar. I laboratoriet homogeniserades sedimentproven under inert atmosfär i handsbox ("Vinyl anaerobic chamber, Coy Laboratory products) och delprover togs ut för specifika experiment och analyser. Porvatten extraherades genom att centrifugera sediment vid 4500 rpm i 20 min följt av sekventiell filtrering (0,45 µm och 0,20 µm, Filtropur S, Sarstedt) i handsbox.

2.1.2 Inkuberingsexperiment

Hastighetskonstanterna för Hg(II) metylering (k_{met}) och MeHg demetylering (k_{demet}) bestämdes genom att inkubera sediment med isotopanrikade Hg föreningar, så kallade "tracers". Totalt fyra olika tracers användes, tre Hg(II) och en MeHg. ¹⁹⁹Hg(II) tillsattes i form av ett löst komplex (i.e. HgCl₂(aq), benämns ¹⁹⁹Hg(aq)) och antas representera ett Hg(II) substrat med maximal tillgänglighet för metylering. ²⁰⁴Hg(II) tillsattes i form av Hg-tiolkomplex genom att först jämvikta ²⁰⁴Hg(II) med naturligt organiskt material från torvjord²⁰ (benämns ²⁰⁴Hg(NOM)) och ¹⁹⁸Hg(II) tillsattes i form av metacinnabar (benämns ¹⁹⁸HgS(s)). ²⁰⁴Hg(NOM) och ¹⁹⁸HgS(s) syntetiserades enligt Jonsson et al.⁴ och antas representera de två dominerade kemiska strukturerna för Hg(II) species i fibersediment.⁶ MeHg tillsattes som kloridkomplexet Me²⁰⁰HgCl och antas representera MeHg-substrat med maximal tillgänglighet för demetylering. Totala koncentrationen av Hg (HgT) bestämdes i varje sedimentprov med "combustion" AAS (DMA-80, Milestone) innan inkubering och tillsatserna av isotop-tracers anpassades till cirka 10, 30, 100 och 0,3 % av HgT för ¹⁹⁹Hg(aq), ²⁰⁴Hg(NOM), ¹⁹⁸HgS(s) och Me²⁰⁰HgCl. Proverna homogeniserades efter tracer tillsatt och delades i två delprover där det ena inkubades 24 h i mörker i handsbox och sedan frystes vid –20 °C och det andra delprovet frystes in vid –20 °C omedelbart (inom 20 min). Proverna frystorkades sedan. Förstudien visade att bildningen av MeHg är linjär under åtminstone 24 h och en pseudo-första ordningens k_{met} approximerades därför enligt:

$$k_{\text{met}} = \frac{([Me^{xxx}Hg]_{t24} - [Me^{xxx}Hg]_{t0})}{[^{xxx}Hg(II)]_{\text{tillsatt}} \times t} \quad (d^{-1}) \quad \text{Ekvation 1}$$

Där $[Me^{xxx}Hg]_{t24}$ och $[Me^{xxx}Hg]_{t0}$ är uppmätt koncentration Me^{xxx}Hg för respektive tracer vid tiden 24 och 0 h, $[^{xxx}Hg(II)]_{\text{tillsatt}}$ är koncentrationen i sedimentet av tillsatt tracer och t är tiden i dygn.

Konstanten k_{demet} för MeHg demetylering beräknades enligt första ordningens reaktionskinetik:

$$k_{\text{demet}} = -1 \times \frac{(\ln[Me^{200}Hg]_{t24} - \ln[Me^{200}Hg]_{t0})}{t} \quad (d^{-1}) \quad \text{Ekvation 2}$$

2.1.3 Hg analyser

Koncentrationen av HgT i porvatten bestämdes efter BrCl uppslutning enligt US EPA metod 1631E²¹ och analys med ”cold-vapor” (Cetac HGX-200) induktivt kopplad plasma masspektrometri (Agilent 8900). Kvantifiering gjordes med isotoputspädning och en ²⁰¹Hg(II) isotopstandard (Oak Ridge National Laboratories, TN, USA, batch 180691) tillsattes till proverna före uppslutning. Koncentrationen av HgT i frystorkade sediment bestämdes efter syrauppslutning (HNO₃/HCl, 3/1 v/v) i mikrovågs-system enligt metod US EPA 3051A²² och analys på motsvarande sätt som porvatten efter utspädning av syraextrakten med 0,2 M HCl. Koncentrationen av MeHg i frystorkade sediment bestämdes enligt Lambertsson et al.²³ genom extraktion med KBr/H₂SO₄/CuSO₄, upprening, derivatisering med NaB(C₂H₅)₄, ”purge-and-trap” och analys med termisk desorption (Markes-100) gaskromatografi-ICPMS (Agilent 7890-7700). Kvantifiering gjordes med isotoputspädning och en Me²⁰¹Hg standard (ISC-Science, Gijón, Spanien) tillsattes till proverna innan extraktion.

Försök gjordes att bestämma kemisk speciering av Hg(II) i sedimenten med synkrotronljusbaserad ”extended X-ray absorption fine structure spectroscopy” (Balder, MAX IV, Lund och I20-Scanning, Diamond Light Source, UK) och med programmerbar termisk desorption AAS. Halterna av HgT visade sig dock vara för låga i nästan samtliga sediment. Vi använde därför istället sekventiell extraktion för att bestämma fraktioner av Hg(II) i sedimenten. Denna typ av metodologi ger inte direkt information om kemiska strukturer men om ”bindningsstyrka”. Vi bestämde fördelningen av HgT mellan två fraktioner som antas motsvara Hg(II) bundet till tiolgrupper i organiskt material (extraktion med 6 M HNO₃)²⁴ och Hg(II) bundet i sulfidmineralstrukturer (extraherat med aqua regia).¹⁴

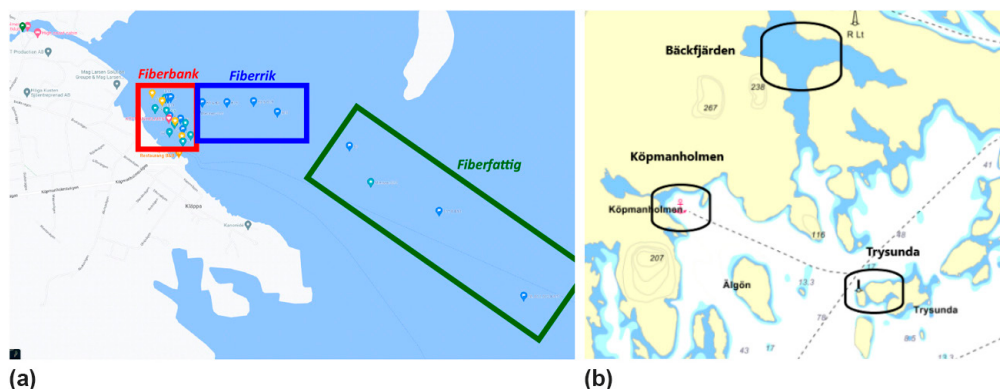
2.1.4 Karakterisering av organiskt material

Organiskt material i sedimentets partikulära fas karakteriserades med pyrolys-GCMS (Py-GCMS) vid Biopolymer Analytical Platform, Umeå Plant Science Centre, Sverige. Frystorkade sedimentprover homogeniserades med kulkvarn före analys. Proverna pyrolyserades vid 450 °C (Frontier Laboratories pyrolysator Modell PY-3030iD, autosampler Modell AS-1020E, Japan) och pyrolysisprodukterna separerades och detekterades (Agilent, 7890A-5975C, Agilent Technologies AB, Sverige). Pyrolysisprodukterna identifierades genom jämförelse med referensspektra i Wiley och NIST-biblioteken samt med publicerade data. Signaler för de identifierade föreningarna integrerades och uttrycks som relativ abundans för respektive förening av den total signalen i hela det kromatografiska området. Identifierade föreningar grupperades efter troligt ursprung i 12 olika klasser: ALK: n-alkaner; ARO: aromater med okänt ursprung; CONT: föreningar från provhantering; EST: steroler; FA: fettsyra; ISO: isoprenoider; LG: föreningar från guaiacyl- och syringylenheter i lignin; N: kväveföreningar; PAH: polycykliska aromatiska kolväten; PS: polysackarider; TER: terpenoider och UNK: okända föreningar. Organiskt material i porvatten karakteriserades med fluorescensspektroskopi. Excitations—emissionsmatriser bestämdes för våglängdsområdena 240–450 nm respektive 209–615 nm (Fluoromax-4, Horiba Jobin Yvon, 1 cm kyvett). Ramansignalen för vatten användes för att normalisera signalerna för olika provkomponenter och specifika, vanligt använda, parametrar beräknades (Peak A: aromatiska humusföreningar med terrestriskt ursprung; Peak C: humusföreningar med terrestriskt ursprung; Peak T: proteinlika föreningar av mikrobiellt ursprung; A/C kvot: indikator för fotokemiskt eller mikrobiellt nedbrutna humusföreningar; biologiskt index (BIX): indikator för biologiskt nedbrutna föreningar.²⁵

Specieringen av svavel i sedimenten bestämdes med synkrotronljusbaserad "X-ray absorption near edge spectroscopy" (XANES). Frystorkade prover förvarades i N₂ fyllda kärl och analyserades vid Beamline 4B7A in Beijing Synchrotron Radiation Facilities (BSRF), Kina. Datainsamling och bearbetning gjordes enligt metoder beskrivna av Song et al.²⁶ Detekterade svavel species kategoriserades som reducerade (summa av pyrite (FeS₂), Mackinawite (FeS), tioler, organiska mono- och disulfider) eller oxiderade (summa av sulfoxid, sulfoner och sulfat).

Övriga kemiska parametrar bestämdes med väletablerade standardmetoder. Totalhalten av kol och kväve bestämdes med elementaranalys (Flash EA 2000, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) kopplad till en isotopkvot-masspektrometer (Delta V, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany). Halten löst organiskt kol (DOC) bestämdes som icke-flyktigt organiskt kol med Shimadzu totalkolanalysator. Halten löst sulfid bestämdes spektrofotometriskt enligt den modifierade metylenblåmetoden.²⁷ Koncentrationerna av spårelement i sediment bestämdes med ICPMS efter mikrovågsuppslutning på samma sätt som för HgT.

För att studera spridning av Hg från en förorenad fiberbank valde vi att genomföra en omfattande studie av en utvald lokal, Köpmanholmen. De främsta orsakerna till valet av denna lokal var att den tidigare har studerats med avseende på olika aspekter av Hg biogeokemi och att Hg-halterna är förhållandevis höga.



Figur 2. Karta som visar provtagningsplatser för (a) sediment, porvatten, ytvatten, bentisk biota och seston och (b) abborre och strömming som undersökts med avseende på spridning av kvicksilver från förorenat sediment.

2.2.1 Provtagning

Sediment, vatten, seston ($> 90 \mu\text{m}$), bivalver (*Macoma baltica*), isopoder (*Saduria entomon*), amfipoder (*Gammarus sp.* och *Monoporeia affinis*), polychaeter (*Marenzelleria sp.*) och chironomider provtogs från tre zoner i Köpmanholmen (N 63°10'17.8", E 18°35'25.0"), Figur 2. Vi hänvisar till dessa tre zoner som fiberbank, fiberrika och fiberfattiga sediment baserat på undersökningar av SGU.¹⁸ Provtagningarna gjordes i maj 2022, september och oktober 2023 samt maj 2024 med Umeå marina forskningscentrums forskningsfartyg R/V Botnica. Sedimentproppar provtogs och 0–15 cm ytsediment skivades och förvarades under kvävgas vid 4 °C för transport till laboratoriet på motsvarande sätt som beskrivits i avsnitt 2.1.1. Porvatten extraherades med centrifugering av sediment vid 21600 g i 30 min. Porvatten, vatten ovanför sedimentzonerna och åvatten (provtaget vid Nätraåns mynning i Åfjärden, N63°10'39.5", E18°34'23.5") filtrerades genom 0,22 μm och förvarades vid 4 °C. Seston (blandning av plankton, detritus och mineralpartiklar suspenderade i vattenmassan) provtogs med $> 90 \mu\text{m}$ sestonhåv i september och oktober 2022.

Bentisk biota samlades in genom sedimentprovtagning med "grab sampler" (0,1 m²) och sedimenten silades och kvarvarande biota plockades ut manuellt. Biota silades genom 5 mm och 1 mm från totalt 19–22 sedimentprov från vardera av de tre sedimentzonerna i Figur 2. Varje art av insamlade biotaprover förvarades i brackvatten i separata polypropylenburkar med slutna lock i 24 timmar vid 4 °C för att möjliggöra tarmtömning. Abborre (*Perca fluviatilis*) och strömming (*Clupea harengus*) fiskades vid Köpmanholmen, Trysunda (N 63°08'37.6", E 18°44'50.4") och Bäckfjärden (N 63°14'14.9", E 18°41'14.5") av Svenska Miljöinstitutet med forskningsfartyg R/V Grisslan i augusti 2023. Vikt, längd och kön bestämdes på varje fisk som sedan förvarades vid –18 °C. Alla sediment och biotaprover vägdes, frystes, frystorkades och maldes.

2.2.2 Övriga kemiska analyser

Vattenprover karakteriserades med avseende på pH (GMH 5550-elektrod, GREISINGER), löst organiskt kol, totalkväve (Shimadzu TOC-5000-analysator, Shimadzu Corporation, Japan), den korrigerade specifika UV-absorbansen vid 254 nm, (SUVA_{254nm}, L mg⁻¹ cm⁻¹, Lambda 750, PerkinElmer), löst sulfid (Fonselius 2007), klorid och sulfat (Dionex ICS-4000 kapillär HPIC-system, Dionex Corporation, USA) och fosfor, svavel, kadmium, kobolt, nickel, krom, koppar, bly, zink, arsenik och järn (ICPMS, Agilent 8900).

2.2.3 Bestämning av Hg koncentrationer

Koncentrationen av THg och MeHg i sediment bestämdes enligt beskrivningarna ovan. Koncentrationerna av MeHg och Hg(II) i biotaprover bestämdes efter alkalisk hydrolys med tetrametylammoniumhydroxid^{28, 29} i ett mikrovågssystem (Discover SP-D, CEM corporation) med en autosampler Explorer. Efter uppslutning pH-justerades extrakten och analyserades med isotoputspädning och TDGC-ICPMS som beskrivits ovan för MeHg. Referensmaterial ERM-580 (estuarinsediment), BCR-414 (plankton) och Tort-3 (hummer) analyserades för att validera analyserna. Vattenprover uppkoncentrerades före analys enligt Jiskra et al.³⁰

2.2.4 Bestämning av Hg isotopsammansättning

För analys av stabila Hg-isotoper upplösts fasta prover först med 14 M HNO₃ (69 %, INSTRA-ANALYZED, J.T. Baker) och sedan tillsattes H₂O₂ (30 %, OPTIMA, Fischer Chemical). Analys utfördes med en multikollektor-ICPMS (MC-ICPMS, Nu Instrument) med ”cold-vapor” provintroduktion.³¹ Ett tallium-referensmaterial (NIST-997) introducerade samtidigt via ett desoliveringssystem (DSN-100, Nu Instrument) för att korrigera för instrumentell massbias.³² Ett standard-prov ”bracketing”-system användes för att beräkna Hg-isotopsammansättning ($\delta^x\text{Hg}(\text{‰})$, x = 199 till 204) relativt ett standardreferensmaterial (NIST-3133, n=269).

Den massberoende isotopfraktioneringen (MDF), $\delta^x\text{Hg}$, uttrycks som:

$$\delta^x\text{Hg}(\text{‰}) = 10^3 \left[\frac{(^x\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{prov}}}{(^x\text{Hg}/^{198}\text{Hg})_{\text{NIST-3133}}} - 1 \right] \quad (\text{Ekvation 3})$$

Där $^x\text{Hg}/^{198}\text{Hg}_{\text{NIST-3133}}$ är medelvärdet av isotopkvoten för två bracketing-standarder.

Den massoberoende fraktioneringen (MIF) beräknas som avvikelse från den teoretiska linjära massberoende fraktioneringen (MDF, $\delta^{202}\text{Hg}$) och uttrycks med stora delta ($\Delta^x\text{Hg}$):^{33, 34}

$$\Delta^x\text{Hg} = \delta^x\text{Hg} - (\delta^{202}\text{Hg} \times \beta_{\text{kin}}) \quad (\text{Ekvation 4})$$

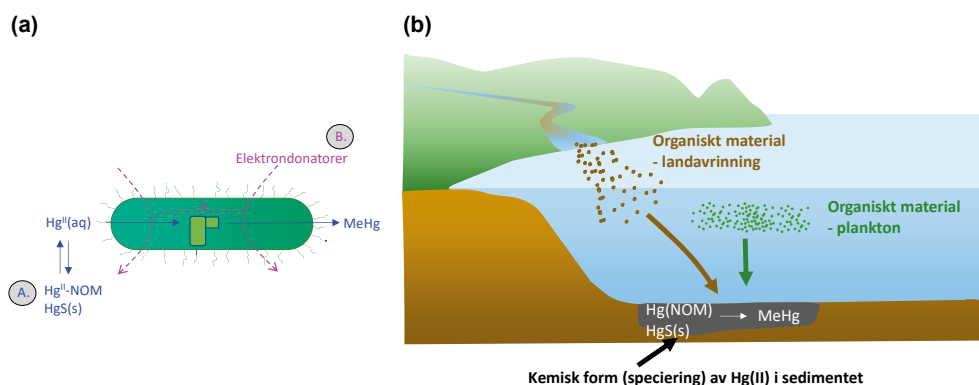
$$\beta_{\text{kin}} = \ln(m_{198}/m_x)/\ln(m_{198}/m_{202}) \quad (\text{Ekvation 5})$$

Reproducerbarheten utvärderades med hjälp av ett sekundärt referensmaterial (8610 UM-Almaden) som analyserades i varje analytisk session med uppmätta värden på $-0,56 \pm 0,13\text{‰}$ för $\delta^{202}\text{Hg}$, $-0,03 \pm 0,089\text{‰}$ för $\Delta^{199}\text{Hg}$ och $-0,05 \pm 0,09\text{‰}$ (2SD, n=70) för $\Delta^{201}\text{Hg}$, i överensstämmelse med tidigare arbete.³² Referensmaterial BCR-414 (plankton), IAEA-452 (kammussla *Pecten maximus Sp.*), SRM-1944 (sediment), ERM CE-464 (tonfisk) och SRM-947 (fiskmuskel) mättes för att validera Hg-isotop-analyserna. $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ -lutningar bestämdes från den linjära passningen av $\Delta^{199}\text{Hg}$ mot $\Delta^{201}\text{Hg}$ med OriginLab 2020.

3. Resultat med sammanfattande analys

3.1 MeHg bildning

Figur 3 illustrerar schematiskt målsättningarna och de underliggande hypoteserna för studierna av MeHg bildning i projektet. Den övergripande målsättningen är att identifiera faktorer som styr bildning av MeHg i förorenade sediment. Figur 3a illustrerar vår hypotes att MeHg bildningen i huvudsak styrs av två processer: kemisk speciering av Hg(II) i sedimentets partikulära fas, vilket styr lösligheten av Hg(II) och därmed tillgängligheten för cellulärt upptag av mikroorganismer som metylerar Hg(II) till MeHg (A. i Figur 3a); tillgång på metaboliska elektrondonatorer för denna typ av mikroorganismer vilket styr deras metaboliska aktivitet (B. i Figur 3b). Figur 3b illustrerar våra hypoteser att: specieringen av Hg(II) i förorenade fibersediment styrs av fördelningen mellan två kemiska strukturer, Hg(II) bundet till tiolgrupper i NOM (Hg(NOM) i Figur 3b) och Hg(II)-sulfid mineralfasen metacinnabar (HgS(s) i Figur 3b); och att tillgången på elektrondonatorer styrs av tillförseln av organiskt material från landavrinning och från planktonproduktion i vattenmassan.



Figur 3. Illustration av projektets målsättning och hypoteser angående bildning av MeHg i förorenade fibersediment. (a) Specieringen av Hg(II) i sedimentets partikulära fas (Hg(NOM) och HgS(s)) styr lösligheten av Hg(II) och tillgängligheten för cellupptag av metylerande mikroorganismer, och tillgången på elektrondonatorer styr mikroorganismernas metaboliska aktivitet. (b) I förorenade fibersediment förekommer Hg(II) främst bundet till tiolgrupper i NOM (Hg(NOM)) och som Hg(II)-sulfid mineralfasen metacinnabar (HgS(s)), och tillgången på elektrondonatorer styrs av tillförseln av organiskt material från landavrinning och från planktonproduktion i vattenmassan.

3.1.1 Biogeokemiska egenskaper för 25 undersökta sediment

Alla halter i rapporten uttrycks per torrsvikt för sediment och biota prover. Sedimenten (0–5 cm) från de 25 provtagningslokaler varierar påtagligt i biogeokemiska egenskaper, Hg koncentrationer och nettobildning av MeHg (Tabell 1). Halten organiskt kol ligger för de flesta sediment mellan 1 och 20 vikt% men tre sediment från Sundsvall (lokaler 18, 19, 21) avviker med höga halter, cirka 30 vikt%. Kvoten C/N varierar mellan 10 och 107 där en högre kvot indikerar större inslag av massafiber i sedimenten.^{7,35} Naturliga sediment längs Norrlandskusten innehåller typiskt < 1 till drygt 10 vikt% organiskt kol och har typiskt en C/N kvot runt 10.³⁶

Tabell 1. Provtagningslokaler från norr till söder som undersökts med avseende på bildning av metylkvicksilver i förorenade sediment. Halterna av organiskt kol (OC), totalhalt kvicksilver (HgT) och metylkvicksilver (MeHg) är angivna per vikt torrsubstans. Sedimenten med högst HgT halt är indikerade i fet stil och föroreningskällan (fenylkvicksilver (fenyl-Hg) och/eller elementärt kvicksilver (Hg(0)) är angiven i de fall den är känd.

Lokal	Koordinater	Förorenings-källa	OC (vikt%)	C/N	HgT (ng/g)	MeHg (ng/g)	MeHg/HgT (%)
1-Piteå	65° 15' 57.33" N 21° 30' 57.45" E		11	27	220	2,9	1,4
2-Ursviksfjärden	64° 41' 40.87" N 21° 10' 3.30" E		3	13	270	0,74	0,27
3-Örviken	64° 40' 29.59" N 21° 12' 26.47" E		3	12	720	2,8	0,39
4-Bureå	64° 37' 35.47" N 21° 14' 32.24" E	fenyl-Hg	16	56	2 760	12	0,42
5-Obbola-Holmsund	63° 41' 33.14" N 20° 19' 48.32" E		5	10	270	5,4	2,0
6-Örnsköldsvik	63° 15' 54.97" N 18° 43' 6.59" E	Hg(0), fenyl-Hg	8	14	1 450	24	1,7
7-Köpmanholmen	63° 10' 24.7" N 18° 35' 28.6" E	Hg(0)	1	14	3 200	5,9	0,19
8-Köpmanholmen	63° 10' 19.3" N 18° 35' 32.8" E	Hg(0)	3	37	8 700	8,4	0,10
9-Hornsudden	62° 59' 6.96" N 17° 46' 59.83" E		1	15	31	0,56	1,8
10-Väja	62° 58' 33.52" N 17° 43' 13.58" E		21	107	94	0,39	0,42
11-Frånö	62° 54' 36.83" N 17° 51' 8.22" E		3	14	260	0,62	0,24
12-Svanö	62° 53' 56.04" N 17° 53' 47.28" E		3	13	110	1,2	1,0
13-Nensjö	62° 52' 6.65" N 17° 52' 39.54" E		3	12	130	1,4	1,1
14-Utansjö	62° 46' 7.23" N 17° 56' 10.34" E		15	61	600	1,4	0,23
15-Älandsbro	62° 40' 27.46" N 17° 51' 57.92" E	fenyl-Hg	19	57	4 800	3,9	0,080
16-Klinger	62° 28' 22.72" N 17° 20' 42.89" E	Hg(0)	13	14	4 000	4,5	0,11
17-Alnöundet	62° 26' 17.41" N 17° 23' 33.33" E	Hg(0)	5	19	1 200	18	1,5
18-Sundsvall	62° 23' 32.8" N 17° 23' 27.6" E		36	70	180	9,0	5,1
19-Sundsvall	62° 23' 30.08" N 17° 22' 30.78" E		32	65	260	8,9	3,4
20-Sundsvall	62° 23' 42.0" N 17° 22' 23.1" E		2	12	550	7,2	1,3
21-Sundsvall	62° 23' 22.79" N 17° 21' 38.43" E		28	53	600	38	6,4
22-Svartviksfjärden	62° 19' 1.26" N 17° 23' 11.72" E		19	51	59	0,69	1,2
23-Iggesund	61° 37' 18.18" N 17° 10' 9.19" E		4	10	240	1,8	0,73
24-Ljusne	61° 12' 17.33" N 17° 8' 58.96" E		10	30	210	1,7	0,81
25-Norrköping	58° 38' 6.76" N 16° 11' 36.55" E	?	7	15	1 900	12	0,66

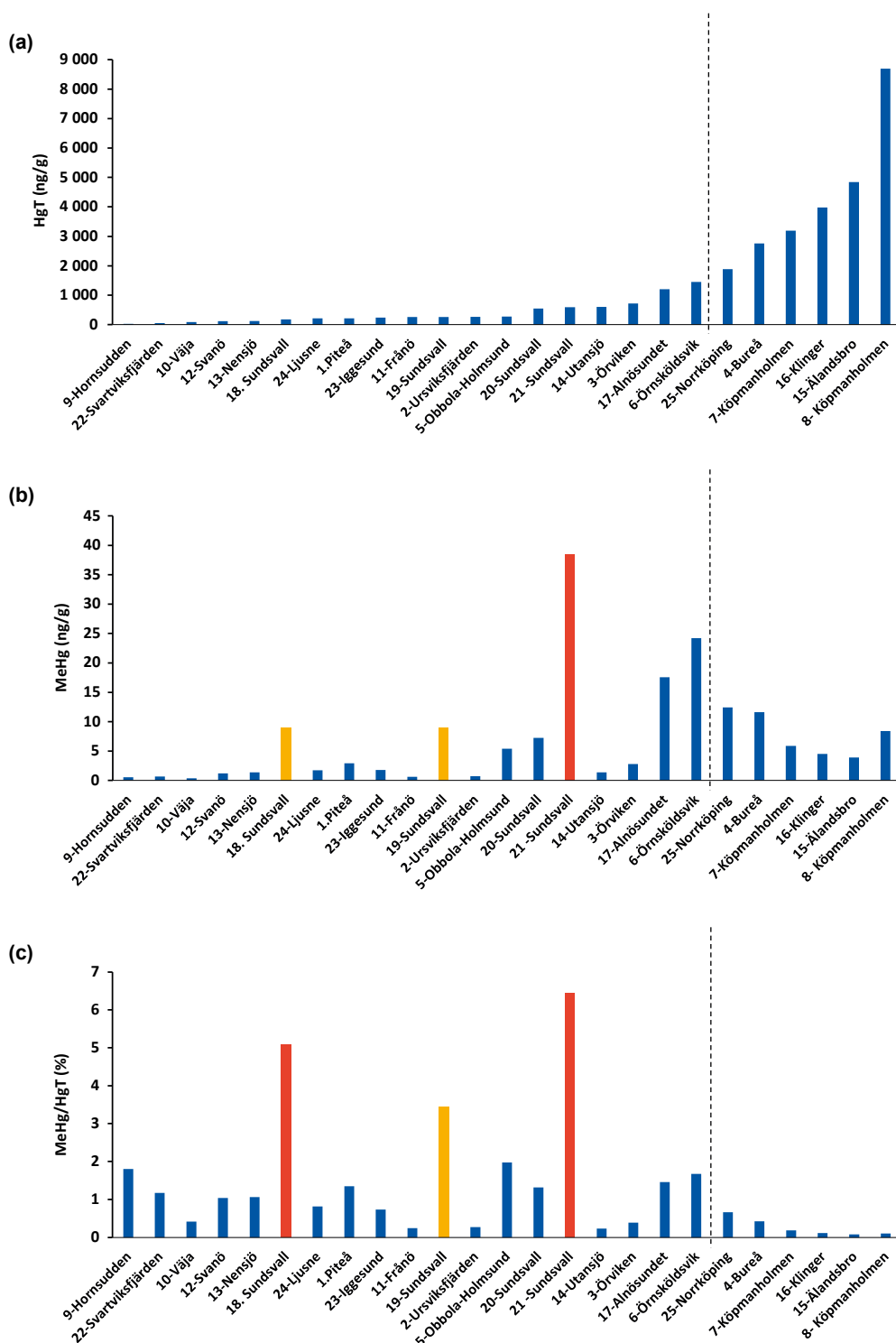
Svavelhalten är hög i de flesta sediment (3–15 mg/g) och den kemiska specieringen av svavel (bestämd med S XANES) visar på reducerande betingelser i sedimenten med i genomsnitt 72 % reducerade svavelspecies. Fem lokaler (3-Örviken, 9-Hornsudden, 14-Utansjö, 22-Svartviksfjärden och 23-Iggesund) avviker med påtagligt lägre svavelhalt (< 2 mg/g) och tre av dem (lokaler 9, 22, 23) har en större andel oxiderade svavelspecies (42–57 %) än övriga sedimentprover. Porvattnet för dessa tre sediment har de högsta halterna av löst organisk kol (DOC) och de högsta värdena för parametrar ($SUVA_{254nm}$ och Peak C) som indikerar humusrikt organiskt material från landavrinning. En annan grupp av sediment (lokaler 10 och 14–21) visar kraftigt förhöjda halter (10–140 $\mu\text{mol/l}$) av löst sulfid i porvattnet jämfört med majoriteten av sedimenten (0,6–8 $\mu\text{mol/l}$). Det bör dock noteras att löst sulfid detekteras i samtliga porvatten. Det finns inget tydligt samband mellan halterna av sulfid och sulfat i porvatten. Sulfathalten är lägre, < 50 mg/L, i de nordligaste lokalerna (1–8) och 70–130 mg/L i lokalerna längre söderut (undantag 20-Sundsvall med 37 mg/L).

3.1.2 Koncentrationer av HgT och MeHg samt MeHg/HgT kvot

Totala koncentrationen av Hg (HgT) i sedimenten spänner ett stort koncentrationsintervall, 31–8700 ng/g (medel 1300 ng/g, median 270 ng/g) (Tabell 1, Figur 4). Det är dock noterbart att flertalet av dessa 0–5 cm ytsediment är måttligt förorenade med en HgT halt < 1000 ng/g. Åtta sediment visar extra höga halter, > 1000 ng/g, och för sju av dessa är det känt att Hg tidigare använts i industriella processer i nära anslutning till provtagningslokalerna, antingen elementärt Hg (Hg(0)) som katalysator i klor-alkali processen eller fenyl-Hg som biocid vid massaproduktion. För övriga lokaler är det inte känt om Hg använts aktivt för industriella syften eller om kontamineringen skett mer indirekt. Resultaten visar att för lokaler där det är känt att Hg aktivt använts är HgT halten i 0–5 cm ytsediment kraftigt förhöjd ännu i dag. Det är tydligt att överlagring av de förorenade fibersedimenten med naturligt sediment hittills inte resulterat i en minskning av HgT halterna till bakgrunds nivåer.

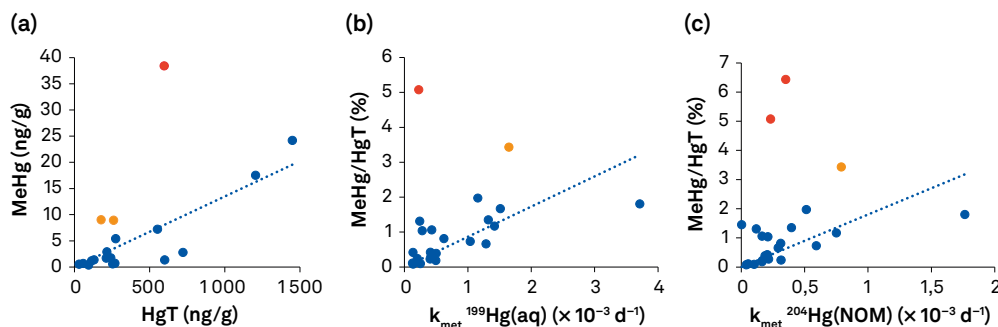
Koncentrationen av MeHg och kvoten MeHg/HgT (proxy för nettobildning av MeHg) varierar stort för de 25 sedimenten, 0,39–38 ng/g (medel 7,0 ng/g, median 3,9 ng/g) respektive 0,08–6,4 % (medel 1,3 %, median 0,81 %) (Tabell 1, Figur 1). För hela datasetet finns inget statistiskt univariat samband mellan halterna av MeHg och HgT ($p > 0,05$). En huvudorsak till detta är att MeHg halterna är oproportionellt låga för sedimenten med de högsta HgT halterna, $\geq \sim 2000$ ng/g. Följaktligen är också MeHg/HgT kvoten låg för dessa sediment, 0,08–0,5 %.

För sediment med lägre HgT halt än ~ 2000 ng/g finns ett signifikant samband mellan HgT och MeHg koncentrationer (Figur 5a, $r^2 = 0,71$, $p < 0,001$). Detta samband tyder på att upp till HgT koncentrationer på ~ 2000 ng/g är halten av "substrat", Hg(II), en av de faktorer som begränsar MeHg bildning i fibersedimenten. Det faktum att MeHg koncentration och MeHg/HgT kvot minskar med ökande HgT koncentration vid HgT halter > 2000 ng/g visar att den högsta graden av Hg-förorening sammanfaller med minskad kapacitet för MeHg bildning för dessa 25 sediment. Dessa resultat är i linje med tidigare studier och visar på en tydlig begränsning med att använda HgT koncentrationen som en proxy-parameter för att bedöma risker orsakade av MeHg i förorenade sediment.



Figur 4. Koncentrationer av (a) totalkvicksilver (HgT) och (b) metylkvicksilver (MeHg) samt (c) kvot av MeHg/HgT i förorenade sediment från 25 undersökta lokaler. Lokalerna är arrangerade med avseende på ökande HgT koncentration. Den streckade linjen mellan lokalerna 6-Örnsköldsvik och 25-Norrköping indikerar en brytpunkt där MeHg koncentration inte längre ökar med HgT koncentration i sedimenten. Provlokaler med avvikande hög MeHg koncentration och MeHg/HgT kvot är indikerade med gul eller röd färg (se vidare Figur 5). Halterna är angivna per vikt torrsubstans.

Tre sediment från Sundsvall (lokaler 18, 19, 21) avviker delvis från de generella trenderna i Figur 4b,c och uppvisar avvikande hög halt MeHg och, ännu tydligare, hög MeHg/HgT kvot. Dessa sediment är indikerade med orange eller röd färg i Figurerna där de orangefärgade har inkluderats i regressionsanalyserna i Figur 5 men de rödfärgade har inte inkluderats. Dessa tre Sundsvall-sediment är desamma som uppvisar avvikande hög halt av organiskt kol som beskrivits i avsnitt 3.1.1. De tre sedimenten avviker inte på något uppenbart sätt i biogeokemiska parametrar. Avvikelserna diskuteras vidare nedan i avsnitt 3.1.3.



Figur 5. Samband mellan (a) koncentrationerna av totalkvicksilver (HgT) och metylkvicksilver (MeHg), $r^2 = 0,71$, $p < 0,001$; (b) hastighetskonstanten för metylering (k_{met}) av en isotopanrikad $^{199}\text{Hg}(\text{aq})$ tracer och MeHg/HgT kvot, $r^2 = 0,53$, $p < 0,001$; och (c) k_{met} av en isotopanrikad $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ tracer och MeHg/HgT kvot, $r^2 = 0,40$, $p < 0,001$. Hastighetskonstanterna är uttryckta som andel metylerad Hg(II) per dygn. Gulmarkerade och rödmarkerade datapunkter motsvarar lokalerna som indikeras med samma färger i Figur 4. Gulmarkerade datapunkter är inkluderade i regressionsanalysen och rödfärgade datapunkter är inte inkluderade.

3.1.3 Hastighetskonstanter för Hg(II) metylering och MeHg demetylering i sediment

För att studera mer i detalj processerna för nettobildning av MeHg i fibersediment bestämdes hastighetskonstanter för Hg(II) metylering (k_{met}) och MeHg demetylering (k_{demet}) för totalt fyra olika isotopanrikade Hg "tracers". Tre Hg(II) tracers med olika kemisk struktur användes. $^{199}\text{Hg}(\text{II})$ tillsattes i form av ett löst komplex (i.e. $\text{HgCl}_2(\text{aq})$) benämns $^{199}\text{Hg}(\text{aq})$ och representerar ett Hg(II) substrat med maximal tillgänglighet för metylering. $^{204}\text{Hg}(\text{II})$ tillsattes i form av Hg-tiolkomplex genom att först jämvikta $^{204}\text{Hg}(\text{II})$ med naturligt organiskt material (benämns $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$) och $^{198}\text{Hg}(\text{II})$ tillsattes i form av metacinnabar (benämns $^{198}\text{HgS}(\text{s})$). $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ och $^{198}\text{HgS}(\text{s})$ antas representera de två dominerade kemiska strukturerna för Hg(II) species i fibersediment, se nedan avsnitt 3.1.4. Metylkvicksilver tillsattes som kloridkomplexet $\text{Me}^{200}\text{HgCl}$ och representerar MeHg substrat med maximal tillgänglighet för demetylering.

De beräknade k_{met} värdena varierar i intervallen $[3-40] \times 10^{-3}$ per dygn (d^{-1}) för $^{199}\text{Hg}(\text{aq})$, $[0,06-19] \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ för $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ och $[0,006-0,23] \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ för $^{198}\text{HgS}(\text{s})$ för de 25 sedimentproverna. Värdena på k_{met} för $^{199}\text{Hg}(\text{aq})$ ligger generellt i nivå med det förhållandevis breda intervall som rapporterats för fibersediment i tidigare studier.^{7,37} Värdena är högre än för jämförbara fibersediment från svenska norrlandskusten i Drott et al.^{7,37} men sedimenten i de studierna innehöll högre halter av HgT jämfört med denna studie. Endast ett fåtal studier har tidigare rapporterat k_{met} värden för Hg(NOM) och HgS(s) i sediment och då bara för enstaka lokaler.^{4,6} Jonsson et al.⁴ rapporterade k_{met} värden för Hg(NOM) och HgS(s) på $29 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ respektive $1,2 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ för icke-kontaminerade sediment från Örefjärden och Zhu et al.⁶ rapporterade $[10-20] \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$

respektive $[-0,25-1] \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ för samma två Hg tracers för ett kontaminerat sediment från Köpmanholmen. Våra resultat visar att k_{met} värdet i genomsnitt är en faktor 470 högre för $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ än för $^{198}\text{HgS}(\text{s})$ vilket kan jämföras med en faktor 25–30 högre i de två tidigare studierna. Sammantaget visar resultaten från dessa inkuberings-experiment tydligt att skillnaden i metylering mellan $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ och $^{198}\text{HgS}(\text{s})$ är stor. Fördelningen av nativt Hg(II) mellan dessa två species i fibersedimenten i de olika kustmiljöerna skulle potentiellt kunna vara en begränsande faktor för MeHg bildning. I detta sammanhang avser ”nativt Hg” kvicksilver som föreligger i sedimenten i naturen, oavsett om det härrör från en lokal föroreningskälla eller inte, och särskiljs från Hg som tillsätts till sedimenten i laboratorieexperiment.

Figur 5b och c visar signifikanta samband mellan k_{met} för $^{199}\text{Hg}(\text{aq})$ respektive $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ och MeHg/HgT kvot för nativt Hg i sedimenten. Kvoten MeHg/HgT påverkas av fyra processer i sedimenten, (i) metylering av Hg(II), (ii) demetylering av MeHg samt (iii) tillförsel och (iv) borttransport av MeHg. Sambanden i Figur 5b och c tyder på att metylering av Hg(II) generellt är den viktigaste processen för MeHg/HgT kvoten i sedimenten.

Som noterats i avsnitt 3.1.1 avviker tre sediment från Sundsvall (18, 19, 21) med hög MeHg/HgT kvot. Resultaten i Figur 5b och c visar att den höga kvoten i dessa prover inte enbart är en konsekvens av hög hastighetskonstant för Hg(II) metylering (orange- och rödfärgade datapunkter). Istället visar bestämningen av hastighetskonstanten för MeHg demetylering, k_{demet} (bestämd med $\text{Me}^{200}\text{HgCl}$ tracer), att demetyleringen är mycket låg i Sundsvallsedimenten 18, 19 och 21. Faktum är att ingen demetylering detekterades i de 24 h långa inkuberingsexperimenten för dessa tre sediment (detsamma gäller för 9-Hornsudden och 11-Frånö) vilket är ovanligt för ytsediment. Vi drar slutsatsen att för sedimenten Sundsvall-18, 19 och 21 är låg MeHg demetylering en viktig process bakom de höga MeHg koncentrationerna och MeHg/HgT kvoterna. För de 20 sedimentprover med detekterbar MeHg demetylering varierar k_{demet} värdet i intervallet $[4-330] \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$. På motsvarande sätt som k_{met} ligger dessa k_{demet} värden generellt i nivå med det breda intervall som uppmäts i tidigare studier av kontaminerade sediment.^{7,38}

3.1.4 Hg speciering i fastfas

Som diskuterats i avsnitt 3.1.2 varierar HgT halterna påtagligt i de undersökta fibersedimenten. Även om halterna i de flesta fall är förhöjda jämfört med bakgrundshalter är de ändå såpass låga att specieringen av Hg(II) inte kan bestämmas med direkta mätmetoder. Vi använde istället sekventiell extraktion för att bestämma olika fraktioner av Hg(II) i sedimenten. Denna typ av metodologi ger ingen direkt information om kemiska strukturer men ger information om ”bindningsstyrka” av Hg(II) vilket, bland annat, styrs av kemisk struktur. Vi bestämde fördelningen av HgT mellan två fraktioner som antas motsvara Hg(II) bundet till organiskt material (bindning till tiolgrupper) och Hg(II) bundet som HgS(s) strukturer. Dessa två fraktioner antas därmed i princip motsvara $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ respektive $^{198}\text{HgS}(\text{s})$ tracers. Fördelningen av Hg(II) mellan de två extraktionsfraktionerna är 73–95 % Hg(NOM) och 5–27 % HgS(s) för de 25 sedimenten. Dessa resultat stämmer väl med tidigare studier av Hg-förorenade fibersediment där fraktioneringen av Hg(II) bestäms med samma sekventiella extraktionsmetod¹⁶ som i vår studie, med programmerbar termisk desorption-AAS⁶ eller med Hg ”extended X-ray absorption fine structure” spektroskopi efter tillsats av Hg(II) till sedimentprover.³ De faktum att Hg(NOM) fraktionen dominerar i samtliga sediment och att Hg(NOM) har betydligt högre till-

gänglighet för metylering än HgS(s) , tyder på att specieringen av Hg(II) i sedimentets fasta/adsorberade faser inte är en avgörande faktor för variationen i MeHg bildning mellan kontaminerade fibersediment. Om man antar i praktiken obetydligt bidrag från HgS(s) till MeHg bildning skulle variationen i andel Hg(NOM) , 73–95 %, resultera i en variation för k_{met} och MeHg/HgT kvot på cirka 30 % för de 25 sedimenten. Den observerade variationen på två till tre tiopotenser är påtagligt högre.

3.1.5 Hg speciering i porvatten

Tidigare studier med modellsystem^{39–43} och med Hg-kontaminerade fibersediment⁷ har tydligt visat att den kemiska specieringen av Hg(II) i vattenfasen är av stor betydelse för cellulärt upptag och metylering av Hg(II) i mikroorganismer. Dessa studier har lyft fram det neutralt laddade Hg-sulfidkomplexet Hg(SH)_2^0 och Hg-komplex med specifika lågmolekylära tioler, framförallt cystein, som Hg(II) species med hög tillgänglighet för metylering.

I de 25 sediment som inkluderats i vår studie är halten av löst sulfid i porvatten förhållandevis hög, 0,6–140 μM . Specieringen av Hg(II) utgörs därför i huvudsak av en fördelning mellan Hg-sulfidkomplexen HgS_2H^- och HgS_2^{2-} där den exakta fördelningen styrs av pH och där HgS_2H^- dominerar i del flesta fall. Det neutralt laddade komplexet Hg(SH)_2^0 utgör ~0,5 till 5 % av löst Hg i dessa porvatten. Halten av Hg(II) komplex med tiolföreningar är låg och utgör i samtliga sediment $\leq 0,3$ % av löst Hg(II) . I nio prover visar modellen utfällning av kristallin HgS(s) , och i tre av dessa prover (3-Örviken, 8-Köpmanholmen, 13-Nensjö) dominerar HgS(s) specieringen (74–79 %) i porvatten. Proverna med hög andel HgS(s) visar dock inte uppenbart lägre MeHg koncentration eller metyleringshastighet och vi finner generellt inga signifikanta univariata samband mellan Hg(II) speciering i porvatten och någon MeHg parameter.

På grund av den mycket låga tillgängligheten för metylering av HgS(s) kunde man förvänta sig lägre MeHg i prover med hög andel HgS(s) . I den termodynamiska modellen har vi använt stabilitetskonstanter för kristallin HgS(s) men laboratorie-experiment har visat att tillgängligheten för metylering är betydligt högre för nanopartikulära och/eller amorfa HgS species.^{44, 45} Tyvärr saknas termodynamiska konstanter för sådana species och vi kan därför inte inkludera dem i modellerna. Det är också fortfarande osäkert under vilka betingelser de bildas i sedimentporvatten. Halten av Hg-komplex med tioler i de undersökta porvattnen är i viss mån osäker då inga halter av tioler har kunnat mätas i detta projekt. Halterna av tioler i sedimentporvatten har istället beräknats genom att multiplicera uppmätt DOC koncentration (μM) med en konstant tiolkoncentration per DOC från Liem-Nguyen et al.⁴⁶ (840 μmol tiol per mol DOC). Givet de förhållandevis höga sulfidhalterna i porvatten bedömer vi det som mindre sannolikt att Hg-tiol komplex skulle utgöra en betydande fraktion av lösta Hg(II) -komplex i dessa sediment. Detta utesluter dock inte att även en låg koncentration av Hg-tiol komplex kan utgöra en stor andel av biotillgängligt Hg(II) i porvatten. Det bör också generellt noteras att den metod (termodynamisk modellering) vi använt för att bestämma Hg(II) speciering i porvatten inte inkluderar kinetikprocesser, vilka potentiellt kan påverka specieringen.

Tidigare studier på fibersediment har visat på signifikanta samband mellan Hg(SH)_2^0 och MeHg koncentration och/eller metyleringshastighet.^{7, 35} Generellt har starka samband påvisats för subsediment från samma lokal eller små, förhållandevis homogena, grupper av lokaler. För större, mer heterogena, grupper av lokaler har sambanden varit svagare eller icke-signifikanta. Som beskrivits ovan inkluderar vår

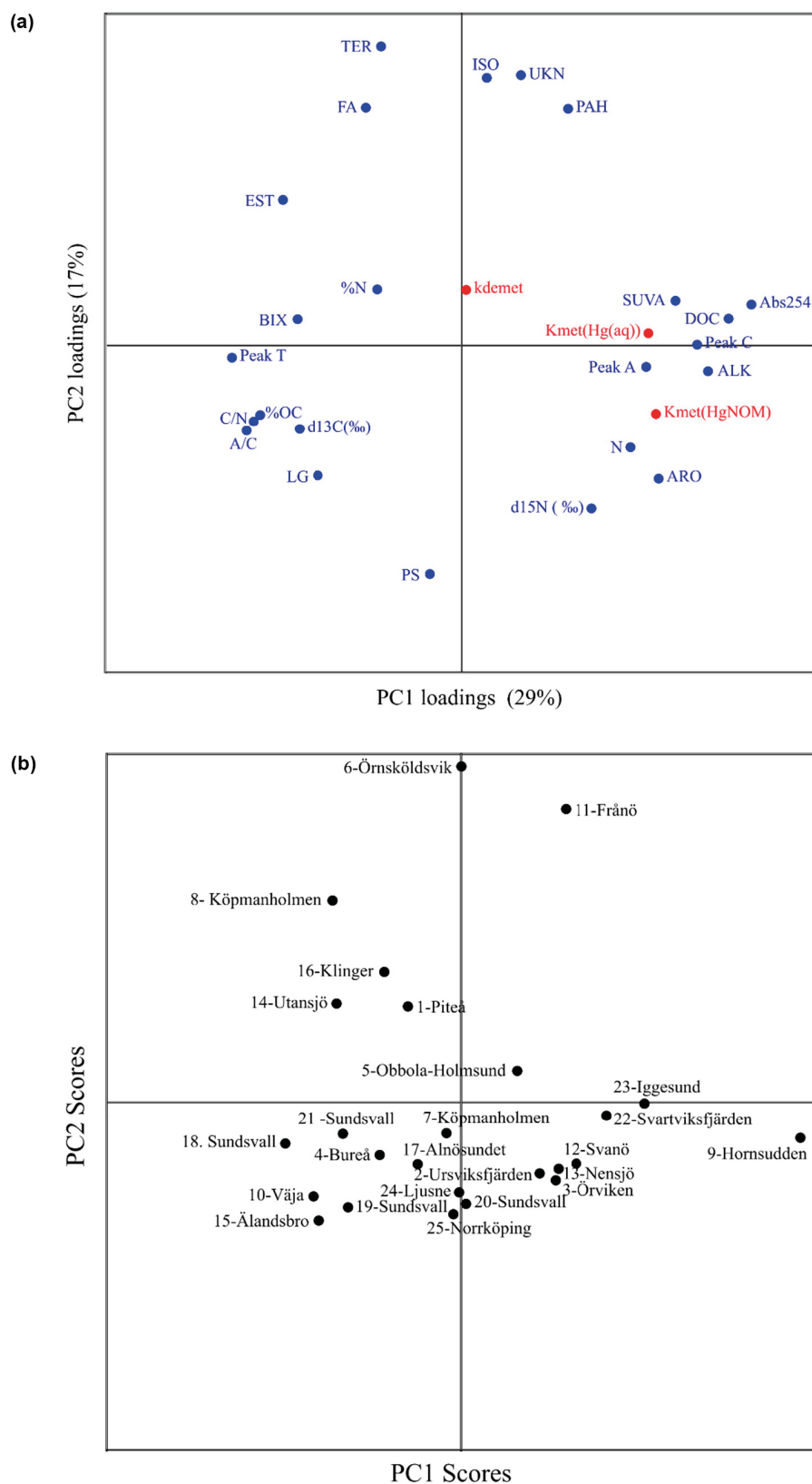
studie ett brett span av heterogena kustsediment och våra resultat tyder inte på att Hg(II) speciering i porvatten, under betingelser med kemisk jämvikt, kan förklara variationen i bildning eller koncentration av MeHg i de undersökta fibersedimenten.

3.1.6 Sammansättning av organiskt material i porvatten och sediment

Sammansättningen av organiskt material bestämdes i sedimentens porvatten med optisk spektroskopi (fluorescens och absorption) och i partikelfas med Py-GCMS. Signalerna som uppmättes med optisk spektroskopi klassificerades i sex index-parametrar och de kemiska föreningar som identifierades med Py-GCMS klassificerades i tolv grupper.

I Figur 6a och b visas "loading" respektive "score" plottar för en principalkomponent-analys (PCA) över sammansättning av organiskt material i sedimenten som inkluderar parametrarna bestämde med optisk spektroskopi och med Py-GCMS samt ytterligare ett antal mer "klassiska" parametrar (TOC, TN, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, DOC). Spektroskopi-parametrarna separerar i två grupper längs principalkomponent 1 i loading-plotten (Figur 6a). Gruppen med positiva värden utgörs av parametrar som indikerar humusrikt organiskt material med låg grad av nedbrytning, det vill säga "färskt" humusrikt organiskt material (Peak C, Peak A, SUVA) vilka också samvarierar med DOC-halt. Gruppen med negativa värden utgörs av parametrar som indikerar organiskt material med högre grad av nedbrytning via fotokemiska och/eller mikrobiella processer (Peak T, A/C kvot, BIX), vilka också samvarierar med TOC-halt och C/N kvot i sedimenten. De 25 provtagnings-lokalerna fördelas kontinuerligt längs denna gradient i principalkomponent 1 (Figur 6b). Som diskuterats i avsnitt 3.1.1 separerar lokalerna 9-Hornsudden, 22-Svartviksfjärden och 23-Iggesund ut med höga värden på parametrar som indikerar hög halt av färskt humusrikt organisk material i porvatten (positiva värden längs principalkomponent 1 i Score-plotten). Lokalerna 18, 19 och 21 vid Sundsvall separerar ut med höga värden på TOC och C/N och mer nedbrutet organiskt material (negativa värden längs principalkomponent 1 i Score-plotten).

Parametrar från Py-GCMS analys som indikerar n-alkaner (ALK) och aromatiska (ARO) föreningar grupperar i loading-plotten tillsammans med parametrar för färskt humusrikt organisk material. Detta resultat är rimligt då humussubstanser består av komplexa blandningar av alifatiska och aromatiska strukturer. Steroler (EST, vilka delvis är produkter från nedbrytning av cellmembran) och nedbrytningsprodukter av lignin (LG) grupperar i viss mån med optiska parametrarna som indikerar nedbrutet organiskt material. Även detta resultat visar på en samstämmighet mellan informationen som fås med de olika analysteknikerna och provtyperna. I huvudsak separerar dock Py-GCMS data sediment-proverna längs principalkomponent 2, vilket visar att optisk spektroskopi och Py-GCMS också till stor del fångar olika information om organiskt material i fibersediment. Parametrar med positiva värden i loading-plotten för principalkomponent 2 inkluderar nedbrytningsprodukter från terpenier (TER och ISO) och fettsyror (FA), medan polysackarider (PS), som utgör nedbrytningsprodukter av cellulosa, har ett negativt värde. En univariat analys indikerar att nedbrytningsprodukter från terpenier och fettsyror förekommer i höga halter när halten av polysackarider understiger ett visst tröskelvärde. Mikroorganismer bryter generellt lättare ner cellulosa än terpenier och våra resultat tyder på att terpenier bryts ner i större omfattning först när merparten av cellulosan är förbrukad. Sedimenten från 1-Piteå, 6-Örnsköldsvik, 8-Köpmanholmen, 11-Frånö, 14-Utansjö och 16-Klinger separerar ut (positiva värden i score-plotten för principalkomponent 2) med höga halter nedbruten terpen och låga halter polysackarider.



Figur 6. Principalkomponentanalys av variabler för sammansättning på organiskt material och för hastighetskonstanterna för Hg(II) metylering (k_{met}) och MeHg demetylering (k_{demet}) i 25 förorenade sediment: (a) "loading" plot som visar gruppering av de undersökta variablerna, (b) "score" plot som visar gruppering av provtagningslokaler med avseende på variablerna i analysen. Första principalkomponenten (PC1) förklarar 29 % och PC2 förklarar 17 % av variationen i datasetet.

3.1.7 Faktorer som styr MeHg bildning i sediment

I Figur 6 är också inkluderat k_{met} och k_{demet} (indikerade med röd färg i loading-plotten) som i stort grupperar längs principalkomponent 1. Hastighetskonstanterna för metylering (k_{met}) av $^{199}\text{Hg}(\text{aq})$ och $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$ grupperar med parametrar för ”färskt” humusrikt organiskt material (positiva värden), vilket indikerar att denna typ av organiskt material är en viktig faktor som driver $\text{Hg}(\text{II})$ metyleringen i sedimenten. Prover med mer nedbrutet organiskt material visar lägre metyleringshastighet. Dessa resultat överensstämmer med tidigare studier av Hg metylering i bäverdammar.¹⁰ Fibersediment i kustområden och bäverdammar i boreala landskap är två mycket olika typer av miljöer men resultaten från Herrero et al.¹⁰ och vår studie tyder på att tillförsel av humusrikt organiskt material är en viktig process för $\text{Hg}(\text{II})$ metylering i båda miljöerna. Det är noterbart att processerna för nedbrytning av cellulosa och terpenier inte alls samvarierar med k_{met} parametrarna.

För att mer specifikt identifiera biogeokemiska parametrar som korrelerar med MeHg parametrar (k_{met} , k_{demet} , MeHg koncentration och MeHg/HgT kvot) genererades ”partial least squares” (PLS) modeller som innefattar fler parametrar än de som beskriver sammansättning av organiskt material in Figur 6. Individuella modeller genererades för k_{met} ($R^2=0,67$, $Q^2=0,19$), k_{demet} ($R^2=0,73$, $Q^2=0,12$), MeHg koncentration ($R^2=0,84$, $Q^2=0,37$) och MeHg/HgT kvot ($R^2=0,86$, $Q^2=0,44$). Prediktionsförmågan hos modellerna är svag till måttlig och resultaten måste därför tolkas med försiktighet.

Modellen för k_{met} (en model med k_{met} för både $^{199}\text{Hg}(\text{aq})$ och $^{204}\text{Hg}(\text{NOM})$) visar motsvarande utfall som PCA modellen när det gäller samband med organiskt material. Värdena på k_{met} är positivt korrelerade med SUVA, Peak C och Peak A och negativt korrelerade med BIX, Peak T, och A/C kvot. Därutöver visar PLS modellen en positiv korrelation mellan k_{met} och koncentrationen $\text{Hg}(\text{DOM-RS})_2$ och en negativ korrelation med halten löst sulfid i porvatten och med $\log K_d$. Parametern $\log K_d$ beräknas som kvoten mellan Hg-halt i partikelfas och i vattenfas, dvs ju högre löslighet desto lägre K_d värde. Korrelationerna är svaga men indikerar att högre löslighet av $\text{Hg}(\text{II})$ och högre koncentration av $\text{Hg}(\text{II})$ -tiol komplex i porvatten ($\text{Hg}(\text{DOM-RS})_2$) leder till ökad metylering i sedimenten. Tidigare studier visar tydligt att ökad löslighet av $\text{Hg}(\text{II})$ generellt ger högre metylering.^{4, 44} Det är mer osäkert om $\text{Hg}(\text{II})$ -komplex med tioler har högre tillgänglighet för metylering än $\text{Hg}(\text{II})$ -komplex med sulfid ($\text{Hg}(\text{SH})_2$, HgS_2H , HgS_2^{2-}). Detta beror främst på att tioler antas förekomma som en blandning av ett stort antal olika föreningar (varav merparten är oidentifierade⁴⁷) i miljön och att laboratorieexperiment har visat att tillgängligheten för metylering varierar påtagligt för olika specifika $\text{Hg}(\text{II})$ -tiol komplex.^{41, 42}

Modellen för hastighetskonstanten för MeHg demetylering (k_{demet}) är osäker då fem sedimentprover har k_{demet} värden lägre än detektionsgränsen. I modellen har vi satt k_{demet} värdet till halva detektionsgränsvärdet men det bör noteras att k_{demet} värdena som predikteras av modellen för dessa prover ligger långt över detektionsgränsen. Det är likväl intressant att notera att k_{demet} korrelerar med koncentration av näringsämnen (N, P), biologisk aktivitet (BIX) och Hg-halt (HgT) i modellen. Demetylering av MeHg sker via ett flertal mikrobiella och kemiska processer varav endast en mekanism är klarlagd i detalj. Mikroorganismer kan demetylera MeHg (och reducera $\text{Hg}(\text{II})$) via en specifik uppsättning enzymer som kodas av det så kallade *mer*-operonet.⁴⁸ Genuttrycket av *mer*-operonet triggas av exponering för Hg och reaktionerna är mycket energikrävande för mikroorganismerna.⁴⁸ Dessa faktum skulle kunna förklara de empiriska korrelationerna i PLS modellen för k_{demet} .

Koncentrationen av MeHg är positivt korrelerad med parametrarna A/C kvot och EST och negativt korrelerad med Peak C i PLS modellen. Därutöver visar PLS modellen på en positiv korrelation med totalhalten Hg (HgT) och N. Som diskuterats i avsnitt 3.1.2 i anslutning till Figur 4 är sambandet mellan halterna av MeHg och HgT förhållandevis komplext.

Modellen för MeHg/HgT kvot visar framförallt på de faktorer som diskuterats tidigare i rapporten. Kvoten är positivt korrelerad med TOC% och negativt korrelerad med HgT halt. Därutöver visar modellen på ett negativt samband med $\log K_d$ på motsvarande sätt som för k_{met} .

3.2 Hg spridning

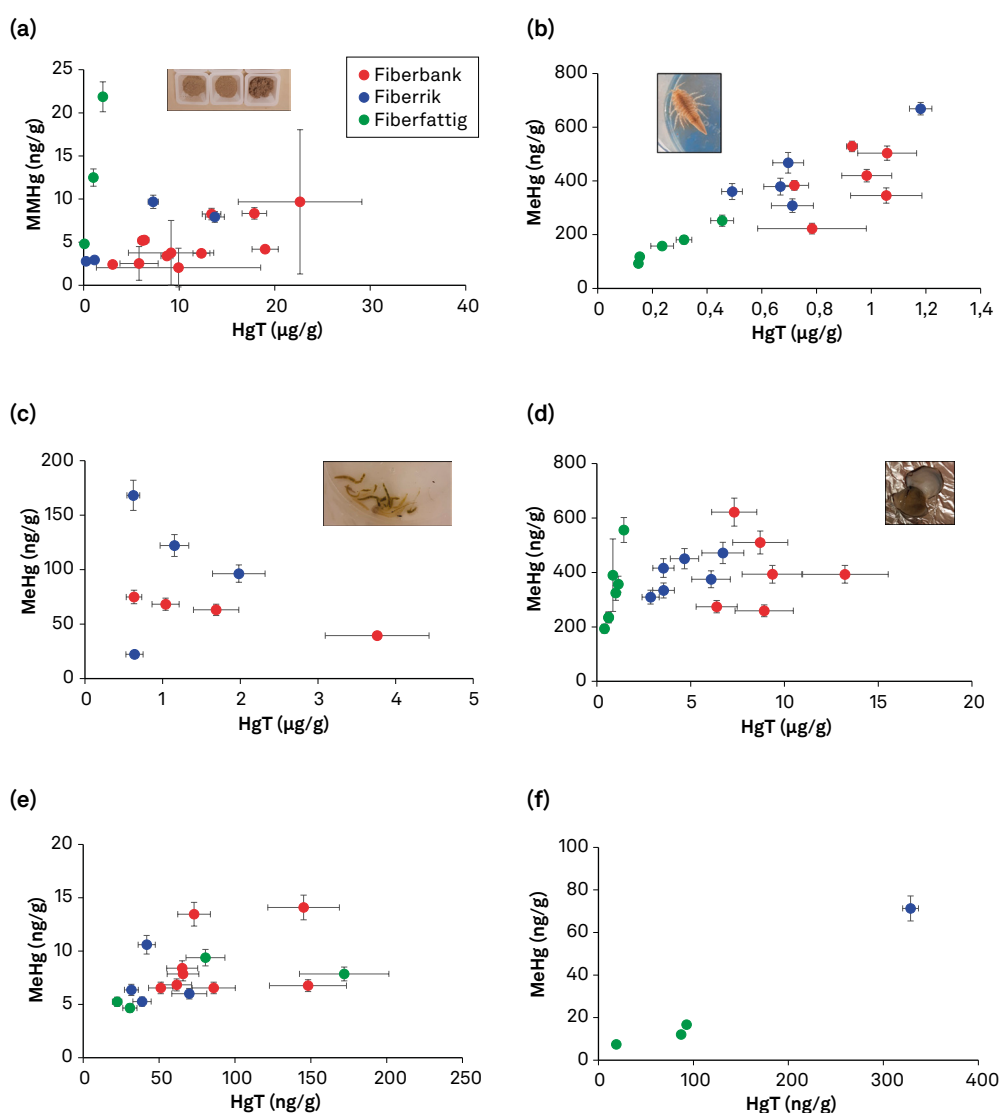
Spridning av Hg från en fiberbank till omgivande miljö undersöktes i detalj vid en utvald lokal, Köpmanholmen. De främsta orsakerna till valet av denna lokal är att den tidigare har studerats med avseende på olika aspekter av Hg biogeokemi^{6, 7, 37, 38, 49} och att Hg-halterna är höga. Vi bestämde koncentrationer av HgT och MeHg samt isotopsammansättning av HgT i sediment, porvatten, vatten från Nätraån, bentisk biota, seston och fisk (abborre och strömming). I de flesta fall togs prover längs spatials gradienter från fiberbanken ut mot det yttre estuariet (Figur 2).

3.2.1 Koncentration and HgT och MeHg och MeHg/HgT kvot i sediment och biota

Koncentrationen HgT i sediment minskar från fiberbank ($11 \pm 1,7 \mu\text{g/g}$) > fiberrika sediment ($5,6 \pm 3,1 \mu\text{g/g}$) > fiberfattiga sediment ($1,0 \pm 0,56 \mu\text{g/g}$) vilket är förväntat (Figur 7). Koncentrationen MeHg ($4,9 \pm 0,7$, $5,8 \pm 1,8$, $13 \pm 4,9 \text{ ng/g}$) och MeHg/HgT kvoten ($0,05 \pm 0,01$, $0,38 \pm 0,20$ och $2,7 \pm 1,0 \%$) visar däremot ett omvänt förhållande och ökar längs samma gradient. Resultaten stämmer överens med de i Figur 4b och c som visar att MeHg halten inte är högst i fibersediment med högst HgT. Koncentrationen HgT i bentisk biota följer i princip samma spatials mönster som i sediment. Halten MeHg följer dock ett motsatt spatials mönster för isopoder och bivalver jämfört med sediment. Halterna av MeHg i dessa biota är högst i fiberbanken trots att MeHg halten i sedimentet där är lägst. För amfipoder, polychaetes och chironomider finns inte MeHg data för alla tre sedimenttyperna.

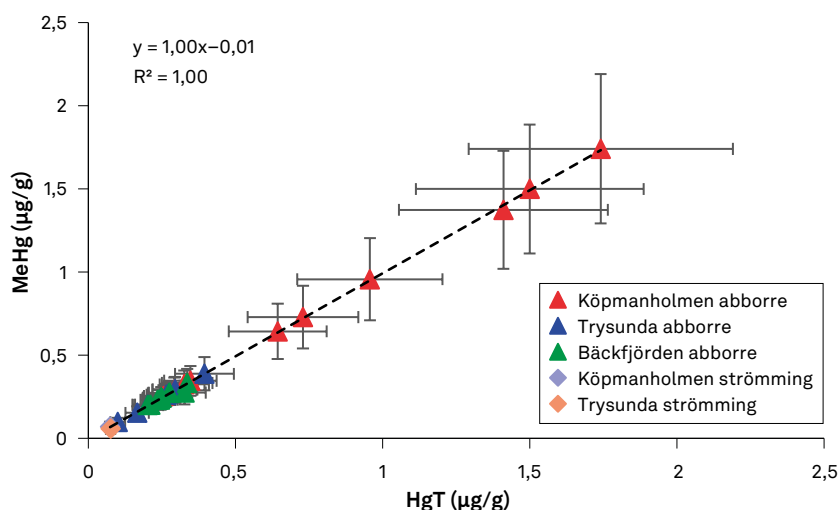
Orsakerna för de till synes motsatta spatials gradienterna för MeHg koncentration i sediment och bentisk biota är inte uppenbar och flera förklaringsmodeller är tänkbara. En förklaring kan vara att ytterligare Hg källor förutom sedimenten bidrar till det MeHg som ackumuleras i bentisk biota. Den andra potentiellt viktiga Hg källan i det inre estuariet vid Köpmanholmen är MeHg tillförsel med landavrinning via Nätraån. Mesokosmexperiment har visat på avsevärt högre biotillgänglighet för MeHg från simulerad landavrinning jämfört med MeHg som bildas i sediment, både för bentisk och pelagial biota.⁵ Organiskt material som binder MeHg i älvvatten flockulerar och sedimenterar generellt i estuarier på grund av den ökade saliniteten.⁵⁰ Det är inte känt hur deponeringsmönstret ser ut i Köpmanholmenområdet men om den största andelen deponeras nära Nätraåns mynning skulle det kunna förklara de höga MeHg halterna i bentisk biota i fiberbanken. En annan, principiellt tänkbar, förklaring är högre biotillgänglighet av MeHg i fiberbanken jämfört med fiberrika och fiberfattiga sediment. Denna förklaringsmodell är osäker eftersom kunskapen

generellt är mycket begränsad kring vilka mekanismer som styr tillgängligheten av MeHg för bentisk biota. Studier på våtmarksjordar och sjösediment har visat att MeHg bindning till tiolgrupper i organiskt material⁴⁶ och/eller till ytor av järnsulfid-mineraler⁵¹ styr lösligheten av MeHg. Det är dock oklart om löslighet styr tillgängligheten för bentisk biota. En tredje förklaringsmodell är *in vivo* metylering i bentisk biota av Hg(II) som ackumulerats från sedimenten. Metylering *in vivo* av Hg(II) har uppmärksamats för fisk^{52,53} och metyleringsgenerna (*hgcA* och *hgcB*) har rapporterats finnas i tarmfloran hos zooplankton.⁵⁴ Det är dock oklart om MeHg bildas *in vivo* i zooplankton eller i bentisk biota. Halten ackumulerad Hg(II) är mycket hög i bivalver från fiberbankssedimenten och även en låg grad av *in vivo* metylering skulle ha stor betydelse. För isopoder är dock halten Hg(II) lägre och andelen MeHg hög, cirka 40–60 %, vilken svårigen kan förklaras med *in vivo* metylering.



Figur 7. Koncentrationer av totalkvicksilver (HgT) och metylkvicksilver (MeHg) i (a) sediment, (b) isopoder, (c) chironomider, (d) bivalver, (e) seston och (f) amfipoder från de tre sediment-zonerna fiberbank, fiberrika fiberfattiga sediment i Figur 2.

Abborre och strömming fiskades vid tre lokaler, Köpmanholmen, Trysunda och Bäckfjärden (Figur 2). För abborre utgör MeHg nära 100 % av HgT i samtliga prover. För strömming analyserades ett kompositprov från Köpmanholmen (10 individer) och ett från Trysunda (5 individer) och andelen MeHg av HgT är 77 % respektive 94 % för dessa prover. För abborre är halten av MeHg påtagligt högre vid Köpmanholmen jämfört med Trysunda och Bäckfjärden (Figur 8) medan halten för de två kompositproverna för strömming inte skiljer sig åt. Halterna i abborre vid Trysunda och Bäckfjärden ligger på en typisk nivå för referensområden längs svenska ostkusten.⁵⁵ Halterna i abborre från Köpmanholmen varierar påtagligt mellan individer och tycks fördelas i tre grupper med halter i samma nivå som referensområdena (0,26–0,35 µg/g HgT), intermediära halter (0,64–0,96 µg/g HgT) och kraftigt förhöjda halter (1,4–1,7 µg/g HgT). Variationen förklaras främst av att HgT halterna ökar linjärt med ålder på abborre (2–5 år) vid Köpmanholmen. Vid referensområdena finns inget samband mellan HgT halterna (0,17–0,40 µg/g HgT) och ålder (2–5 år) på abborre.



Figur 8. Koncentrationer av totalkvicksilver (HgT) och metylkvicksilver (MeHg) i fisk från de tre områdena Köpmanholmen, Trysunda och Bäckfjärden i Figur 2.

3.2.2 Isotopsammansättningen av Hg

Isotopsammansättningen av Hg kan potentiellt ge information om ursprung och biogeokemiska processer av Hg i miljöprover. Alla grundämnen med minst två isotoper, inklusive Hg, genomgår så kallad massberoende isotopfraktionering (mass dependent fractionation, "MDF") som påverkar samtliga grundämnets isotoper baserat på isotopmassa. Många typer av biogeokemiska processer leder till mer eller mindre omfattande MDF effekter. Därutöver är Hg ett av få grundämnen där man observerat massoberoende isotopfraktionering (mass independent fractionation, "MIF") i naturen. Massoberoende isotopfraktionering orsakas av specifika biogeokemiska processer som ger fraktionering av antingen isotoper med udda masstal eller med jämna masstal. De tydligaste exemplen av Hg-MIF är fotokemisk reduktion av Hg(II) till Hg(0) och fotokemisk demetylering av MeHg till Hg(II). Båda dessa processer leder till anrikning av isotoper med udda masstal (¹⁹⁹Hg och ²⁰¹Hg) i substraten för reaktionerna, det vill säga i Hg(II) vid fotoreduktion och i MeHg vid fotodemetylering.

I den här studien gjorde vi initialt försök att selektivt mäta isotopsammansättningen för Hg(II) och MeHg i de olika provtyperna. Trots ett omfattande utvecklingsarbete lyckades vi inte ta fram tillförlitliga metoder för detta. Alla resultat för Hg isotopsammansättning som presenteras i rapporten representerar därför total-Hg i proverna. Som framgår av Tabellerna 2 och 3 varierar andelen MeHg för hela data setet i praktiken från nära 0 till nära 100 % vilket måste beaktas när resultaten tolkas.

3.2.3 Massoberoende isotopfraktionering, $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$

Sedimentproverna från de tre zonerna fiberbank, fiberrika och fiberfattiga sediment (Figur 2) visar alla på en $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ nära 0 ‰ (Tabell 2). Detta visar att Hg i sedimenten inte genomgått fotokemiska reaktioner i någon betydande omfattning. Resultatet är typiskt för industriellt förorenade sediment¹⁶ och tyder på att Hg i sedimenten från hela det undersökta området till allra största del härrör från den industriella föroreningen. Kvicksilver som tillförs estuariet med landavrinning via Nätraån har ett $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ värde på $0,19 \pm 0,08$ ‰ vilket är en ganska liten skillnad jämfört med Hg i sedimenten. Att skillnaden är liten försvårar att särskilja Hg från dessa två källor i biotaprover. För sediment är det dock tydligt att Hg i alla tre zoner (fiberbanken, fiberrikt, fiberfattigt) härrör från den industriella föroreningen (Tabell 2).

För bentisk biota är det numeriska värdet på respektive medelvärde av $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ något högre än i sedimentet men skillnaderna är inte i något fall statistiskt signifikant. Medelvärdena för $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ i biota visar lägre numeriska värden än Hg i Nätraån och det varierar för olika biota och sedimenttyp om skillnaderna är signifikanta eller inte. Sammantaget visar dock resultaten tydligt att Hg ackumulerat i bentisk biota inte har genomgått fotokemiska processer i någon betydande omfattning vilket stöder förklaringen att de ackumulerar merparten av Hg från den industriella Hg föroreningen i sedimentet och inte från landavrinning.

För pelagial biota (seston och abborre) är det tydligt att Hg i olika utsträckning genomgått fotokemiska processer innan bioackumulering. Variabiliteten i $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ är generellt högre i pelagial biota än i bentisk biota och i sediment, och skillnaderna mellan pelagial biota och sediment är inte alltid signifikant. Den höga variabiliteten i $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ är i sig en indikation på fotokemiska processer för Hg ackumulerat i pelagial biota. Skillnaden i $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ mellan fibersedimenten och Nätraån är av samma storleksordning som variabiliteten i $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ för pelagial biota. För Köpmanholmenområdet kan man därför inte med säkerhet särskilja på ackumulering av Hg från landavrinning via Nätraån och Hg som mobiliserats från sedimentet till vattenmassan och där delvis genomgått fotokemiska processer innan bioackumulering. För abborre är $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ signifikant högre i Trysunda än i Köpmanholmen och Bäckfjärden. Den högre graden av fotodemetylering för Trysunda förklaras med längre transport av MeHg från källan, landavrinning och eventuellt fiberbanken. Den högre $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ vid Trysunda jämfört med Bäckfjärden tyder på att ackumuleringen från sedimenten i respektive område är låg, annars skulle man förvänta sig liknande $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$ värden för fisk från de två områdena.

Fotodemetylering av MeHg vid Trysunda stöds också av lutningen för sambandet $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$, $1,35 \pm 0,13$ ($R_{\text{pearson}} = 0,98$), i abborre från denna lokal. Ett värde på 1,35 är signifikativt för MeHg fotodemetylering. För abborre från Köpmanholmen och Bäckfjärden är lutningen lägre, $0,84 \pm 0,03$ ($R_{\text{pearson}} = 0,94$) respektive $0,93 \pm 0,32$ ($R_{\text{pearson}} = 0,93$), med värden som normalt indikerar fotoreduktion av Hg(II) ^{33, 56, 57}. Det är dock svårt att identifiera en förklaringsmodell med fotoreduktion av Hg(II) innan metylering och bioackumulering i abborre vid dessa lokaler och det är oklart vilka mekanismer som orsakar en lutning på 0,84–0,93 för $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ sambandet i detta fall.

Generellt är Hg-MIF värdena för abborre i vår studie låga jämfört med det flesta tidigare studier på fisk, inklusive strömming i Bottenhavet och Bottenviken.⁵⁸ Detta kan förklaras av att MeHg har sitt ursprung från det förorenade sedimentet och/eller från landavrinning som har cirkulerat i vattenmassan jämförelsevis kort tid (kort tid för fotodemetylering) innan bioackumulering.

3.2.4 Massberoende isotopfraktionering, $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF

Den massberoende isotopfraktionering, $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF, visar på större skillnader än $\Delta^{199}\text{Hg}$ -MIF för de två Hg källorna fibersediment och Nätraån (Tabell 3). Isotop-signaturerna för $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF ger ytterligare tydligt stöd för tolkningen att Hg sprids från fiberbanken till omgivande sediment, till bentisk biota och även till seston. Resultaten tyder på att fiberbanken är den huvudsakliga källan för Hg i sediment och i seston i hela det undersökta området i Figur 2a.

För bentisk biota kan man se en tydlig trend med ökande $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF värden från fiberbank < fiberrikt sediment < fiberfattigt sediment för flera organismer. Tolkningen av dessa resultat är komplex. En rimlig faktor bakom resultaten är att bidraget till Hg i bentisk biota minskar för fiberbanken och ökar för landavrinning längs dessa tre sedimentzoner. Isotopsignaturen för $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF i biota påverkas dock även i hög grad av processerna för bioackumulering vilket bland annat resulterar i ett signifikant samband mellan %MeHg (av total Hg) och $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF i biota (Figur 9). Fenomenet är känt från tidigare studier och är en konsekvens av att organismer effektivare utsöndrar isotoper med lägre massa så att Hg som bioackumuleras anrikas i isotoper med högre massa. Resultaten med ökande $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF i bentisk biota längs sedimentgradienten kan därför troligtvis i stor utsträckning förklaras av ökad %MeHg. Fiskarter som abborre befinner sig generellt på en högre trofisk nivå i näringsväven än bentisk biota och bioackumuleringsprocesserna för MeHg är än mer komplexa. I våra data kan signaturerna för $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF i fisk inte enkelt tolkas eftersom de ligger avsevärt högre än signaturen i de båda källorna (fiberbanken och Nätraån). Sammanfattningsvis är det svårt att kvantifiera de relativa bidragen från fiberbanken och Nätraån till Hg i bentisk biota och fisk i de provtagna områdena.

Tabell 2. Massoberoende isotopfraktionering, $\Delta^{199}\text{Hg-MIF}$, för Hg i sediment, vatten och biota. Medelvärde anges med fet stil och standardfel inom parentes.

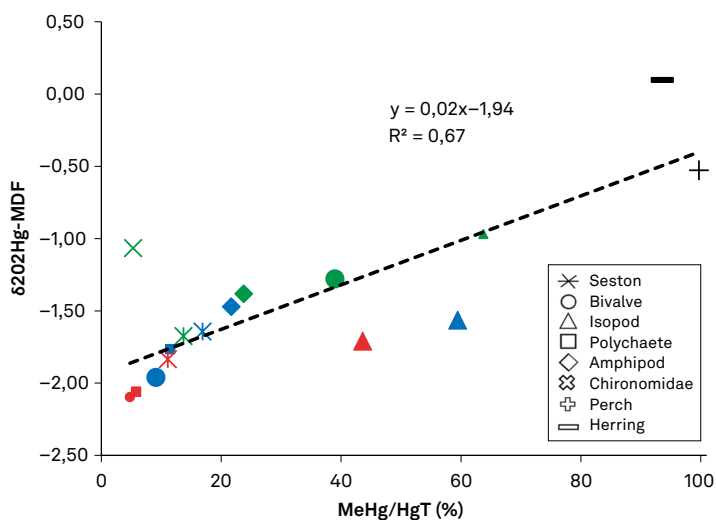
	Köpmanholmen			Trysunda	Bäckfjärden
	Fiberbank	Fiberrik	Fiberfattig		
Nätraån	0,19 (0,08) 15 % MeHg (baserat på Bravo et al.)				
Sediment	−0,01 (0,03)^A 0,05 % MeHg	0,00 (0,07)^A 0,39 % MeHg	−0,05 (0,02)^A 2,7 % MeHg		
Porvatten	0,12 (0,06) 10 % MeHg (baserat på Zhu et al.)				
Isopoder	0,03 (0,08) 44 % MeHg	0,07 (0,08) 59 % MeHg	0,06 (0,09) 64 % MeHg		
Chironomider	0,08 (0,12)	0,01 (0,09) 5 % MeHg	−0,03 (0,09) 5 % MeHg		
Polychaetes	0,00 (0,06) 6 % MeHg	−0,02 (0,04) 11 % MeHg			
Bivalver	0,06 (0,03) 5 % MeHg	0,07 (0,05) 9 % MeHg	0,00 (0,10) 39 % MeHg		
Amfipoder		0,03 (0,09) 22 % MeHg	−0,04 (0,30) 24 % MeHg		
Seston	−0,01 (0,14)^{a,A} 11 % MeHg	0,17 (0,05)^{a,B} 17 % MeHg	0,15 (0,21)^{a,A} 14 % MeHg		
Abborre		0,23 (0,12)^a 100 % MeHg	0,69 (0,23)^b 100 % MeHg	0,32 (0,06)^a 100 % MeHg	

Skilda små bokstäver indikerar statistiskt signifikanta (Anova, Tukey test) skillnader mellan lokaler. Skilda stora bokstäver indikerar statistiskt signifikanta (Anova, Tukey test) skillnader mellan provtyper. Andelen MeHg (%) i Nätraån och i porvatten har uppskattats baserat på Bravo et al.⁵⁹ respektive Zhu et al.⁶

Tabell 3. Massberoende isotopfraktionering, $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF, för Hg i sediment, vatten och biota. Medelvärde anges med fet stil och standardfel inom parentes.

	Köpmansholmen			Trysunda	Bäckfjärden
	Fiberbank	Fiberrik	Fiberfattig		
Nätraån	-0,80 (0,01) 15 % MeHg (baserat på Bravo et al.)				
Sediment	-1,71 (0,05) 0,05 % MeHg	-1,66 (0,07) 0,39 % MeHg	-1,70 (0,23) 2,7 % MeHg		
Porvatten	-1,93 (0,17) 10 % MeHg (baserat på Zhu et al.)				
Isopoder	-1,71 (0,19) 44 % MeHg	-1,57 (0,15) 59 % MeHg	-0,97 (0,15) 64 % MeHg		
Chironomider	-2,10 (0,13)	-1,07 (0,14) 5 % MeHg	-1,06 (0,14) 5 % MeHg		
Polychaetes	-2,06 (0,06) 6 % MeHg	-1,77 (0,33) 11 % MeHg			
Bivalver	-2,10 (0,09) 5 % MeHg	-1,96 (0,08) 9 % MeHg	-1,28 (0,19) 39 % MeHg		
Amfipoder		-1,47 (0,14) 22 % MeHg	-1,38 (0,34) 24 % MeHg		
Seston	-1,84 (0,21) 11 % MeHg	-1,64 (0,25) 17 % MeHg	-1,68 (0,39) 14 % MeHg		
Abborre		-0,53 (0,25) ^a 100 % MeHg	-0,15 (0,08) ^b 100 % MeHg		-0,25 (0,07) ^a 100 % MeHg

Skilda små bokstäver indikerar statistiskt signifikanta (Anova, Tukey test) skillnader mellan lokaler. Andelen MeHg (%) i Nätraån och i porvatten har uppskattats baserat på Bravo et al.⁵⁹ respektive Zhu et al.⁶

Figur 9. Samband mellan medelvärden av MeHg/HgT kvot och $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF för biotaprover.

4. Diskussion

Bildning av MeHg i sediment förutsätter tillgång till Hg(II) ”substrat” för metylering och metaboliskt aktiva mikroorganismer som uttrycker generna *hgcA* och *hgcB*. För riskbedömning av sediment med avseende på MeHg är därför en grundläggande frågeställning om halten Hg(II) begränsar mängden MeHg som bildas. I rapporten använder vi totalhalten av Hg (HgT) som proxy för Hg(II) i sediment (men inte för biota) då MeHg endast utgör 0,1–6 % av HgT och resterande del antas vara Hg(II). PLS modellen för MeHg halt i sedimenten visar på ett positivt samband mellan HgT och MeHg halter för hela data setet i den här studien. Detta visar att HgT halten är en viktig parameter också för riskbedömningar med avseende på MeHg. En mer detaljerad analys av resultaten visar dock på ett komplext samband. För det första så är MeHg halterna inte högst i sedimenten med de högsta HgT halterna och dessa sediment har de lägsta MeHg/HgT kvoterna (proxy för sedimentens potential/kapacitet för nettobildning av MeHg). För det andra avviker vissa specifika sediment med hög MeHg halt och MeHg/HgT kvot. Dessa resultat visar på en tydlig begränsning med att basera riskbedömningar på HgT halter och på betydelsen att förstå i mer detalj vilka processer förutom halten av Hg(II) som styr nettobildning och koncentration av MeHg i sedimenten.

PLS modellen för hastighetskonstanten för Hg(II) metyleringen (k_{met}) visar svaga korrelationer med halten Hg(II)-thiol komplex i porvatten ($\text{Hg}(\text{DOM-RS})_2$) och lösligheten av Hg (invers korrelation med $\log \text{KD}$). Sammantaget ger våra resultat dock inget starkt stöd för hypotesen att kemisk speciering av Hg(II) i fastfas eller vattenfas är en avgörande faktor för skillnaderna i MeHg koncentration eller Hg(II) metylering som observerats mellan de undersökta sedimenten. Tidigare studier visar mycket tydligt att specieringen av Hg(II) både i fast fas^{4,5} och vattenfas^{7,39,41} är principiella avgörande faktorer för MeHg bildning. Resultaten från våra inkuberingsexperiment med tre olika Hg(II) tracers överensstämmer med detta och våra resultat motsäger inte tidigare studier. Vår studie bidrar med ny kunskap genom att visa att Hg(II) specieringen i både fast fas och vattenfas är anmärkningsvärt konstant (trots de stora skillnaderna i svavelspeciering och halten löst sulfid i sedimenten) mellan de 25 undersökta sedimenten. Skillnaderna i metylering mellan sedimenten kan därför inte förklaras av Hg(II) speciering. Det ska dock noteras att vi använt en indirekt sekventiell extraktionsmetodik för att bestämma två fraktioner av Hg(II) i sedimentens partikulära fas. Vår ursprungliga målsättning var att använda direkta mätningar med synkrotronljus-baserad röntgenspektroskopi för att bestämma specieringen. Den typen av mätningar ger direkt kemisk strukturinformation och är generellt betydligt mer tillförlitlig än sekventiella extraktioner. Halterna av Hg i sedimenten som provtogs var dock generellt för låga för mätningar med röntgenspektroskopi. Betydelsen för MeHg bildning av Hg(II) speciering i sedimentpartiklar behöver studeras vidare i takt med att tekniker för röntgenspektroskopi utvecklas till att möjliggöra mätning av lägre halter.

Resultaten i vår studie ger tydligast stöd för hypotesen att sammansättningen på organiskt material är en avgörande faktor för skillnaderna i Hg(II) metylering mellan sedimenten. Sambandet är dock komplext och delvis olika egenskaper hos det organiska materialet korrelerar med MeHg koncentration och MeHg/HgT kvot jämfört med k_{met} . För k_{met} stämmer våra resultat med tidigare studier av andra miljöer¹⁰

och pekar framförallt på betydelsen av färskt humusrikt material från landavrinning som en nyckelfaktor för Hg(II) metylering i kontaminerade sediment i kustmiljöer. Som diskuterats tidigare i rapporten måste dock dessa slutsatser ses i perspektiv av den låga till måttliga prediktiva förmågan för de statistiska modeller som genererats.

En central slutsats från studien är betydelsen av låg MeHg demetylering i vissa sediment. I de fall prover avviker med noterbart hög MeHg halt och MeHg/HgT kvot förklaras detta främst av låg MeHg demetylering och inte av hög Hg(II) metylering. Detta fenomen har inte generellt rapporterats i tidigare studier. Drott et al.³⁸ har visat på stor variation i MeHg demetylering i förorenade sediment beroende på sedimentdjup och halter av nativt MeHg och HgT och av tillsatt MeHg tracer. Även anmärkningsvärt hög MeHg demetylering observerades av Drott et al. för vissa specifika sediment. Resultaten i vår studie, med icke-detekterbar MeHg demetylering i flera sediment, är dock ovanlig för ytsediment där metylerings- och demetyleringsprocesser normalt är mest aktiva. Demetylering av MeHg sker via multipla mikrobiella och kemiska mekanismer och vår kunskap om dessa processer är mycket begränsad förutom mekanismerna baserat på *mer*-operonet (diskuterat i avsnitt 3.1.7). Anledningen till den låga demetyleringen som vi observerar i fem specifika sediment är oklar men uppenbart viktig.

Resultaten för spridning av Hg från fiberbanken i Köpmanholmen visar att HgT koncentrationer i biota minskar med minskande HgT koncentration i sedimenten längs spatiala gradienter från fiberbank – fiberrika – fiberfattiga sediment. För MeHg däremot är trenden för flera biotatyper den omvända och halterna i biota minskar trots att de ökar i sedimenten. Detta anmärkningsvärda resultat belyser tydligt den centrala frågan om ursprunget av MeHg i biota. Rådande teoribildning för MeHg i biota utgår från (1) bildning av MeHg under anaeroba betingelser i sediment, jord och vatten, (2) bioupptag av MeHg från vatten eller, för vissa typer av bentisk biota, partiklar och (3) anrikning av MeHg med ökad trofisk nivå i näringsväven. Varje process moduleras av ett antal faktorer och för studier över större geografiska områden finns inget enkelt samband mellan halten MeHg i källan (t.ex. sediment) och i biota. Likväl är det svårt att förklara det omvända sambandet mellan MeHg i sediment och bentisk biota över ett så begränsat geografiskt område som observeras för Köpmanholmen i den här studien. Koncentrationerna av HgT, MeHg och Hg(II) (beräknat som skillnaden mellan HgT och MeHg koncentrationerna) i biota följer samma trend som HgT och Hg(II), men inte MeHg, i sediment. Dessa resultat tyder på att Hg(II) i biota har sitt ursprung i sedimenten men att MeHg i biota påverkas av mer komplexa processer. En möjlig förklaring till våra observationer skulle kunna vara högt bioupptag av Hg(II) från sediment följt av metylering *in vivo* i bentisk biota. Studier har visat *in vivo* MeHg bildning i fisk^{52, 53} och att Hg(II) metyleringsgenerna (*hgcA* och *hgcB*) förekommer i tarmsystem hos zooplankton.⁵⁴ Det är dock fortfarande oklart om bildning av MeHg sker i bentisk biota. Studier med isotopanrikade Hg(II) och MeHg tracers visar att bentisk biota och plankton ackumulerar både Hg(II) och MeHg från sediment.^{5, 60} I fall Hg(II) metyleras *in vivo* i en liten utsträckning i sådana organismer kommer betydelsen av processen vara störst i sediment med hög halt Hg(II). Det är teoretiskt tänkbart att *in vivo* metylering sker i flera typer av biota men att bidraget i miljöer som inte är högkontaminerade med Hg(II) är litet/försumbart jämfört med upptag av MeHg. En annan process som skulle ge samma effekt, åtminstone på pelagial biota, är metylering av Hg(II) i den syresatta vattenmassan. Studier har visat att MeHg kan bildas i syresatt vatten, både i partikelaggregat (möjligen med mikroanaeroba zoner⁶¹) och vid höga halter humusrikt DOC.⁶² Höga

MeHg halter i seston, amfipoder och fisk i anslutning till fiberbankar skulle kunna vara en konsekvens av mobilisering av Hg(II) från sedimentet och metylering i den ovanliggande vattenmassan.

Isotopanalyserna av Hg ($\Delta^{199}\text{Hg}$ -MIF och $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF) visar att Hg har spridits från fiberbanken till omgivande sediment. Förutsatt att isotopsignaturerna för Hg som härrör från fiberbanken, landavrinning och atmosfärsdeposition är tillförlitliga bör Hg isotopanalyser möjliggöra att bestämma hur stort geografiskt område som påverkas av fiberbanken med avseende på spridning av Hg till sediment. Denna typ av analyser kan dock inte användas för att bedöma om spridningen är pågående eller om den uteslutande skett under perioder med aktiv industriell verksamhet.

Spridning av Hg till biota är under alla omständigheter pågående processer och uppmätta $\Delta^{199}\text{Hg}$ -MIF signaturer bekräftar att Hg i bentisk biota i den undersökta zonen vid Köpmanholmen huvudsakligen har sitt ursprung från den industriella föroreningen. Resultaten kan dock inte uppenbart visa om bildningen av bioackumulerat MeHg sker i sedimenten och/eller i bentisk biota. Förvisso varierar $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF signaturen i bentisk biota mellan de tre sedimentzonerna beroende på fördelningen mellan Hg(II) och MeHg. Tolkningen av denna observation är dock svår eftersom $\delta^{202}\text{Hg}$ -MDF påverkas av många processer, inklusive Hg(II) metylering, MeHg demetylering, sorption-desorption och bioupptag. Det är därför osäkert om ens species-specifik isotopanalys av Hg(II) och MeHg i sediment och biota skulle klargöra var i systemet bioackumulerad MeHg bildas.

Resultaten för abborre visar att Hg i praktiken förekommer uteslutande som MeHg. De mycket höga halterna av Hg i merparten av abborrarna från Köpmanholmen jämfört med Trysunda och Bäckfjärden kan knappast förklaras på annat sätt än bidrag från fiberbanken. Den enda andra tänkbara källan är tillförsel av Hg från landavrinning via Nätraån. Skillnaderna i $\Delta^{199}\text{Hg}$ -MIF mellan fiberbanken och Nätraån är dock för liten för att med säkerhet särskilja bidragen från de två källorna och bekräfta betydelsen av fiberbanken för Hg i abborre.

Analys och datatolkning av Hg isotopsignaturer är komplexa och vidare utveckling av båda dessa aspekter är troligtvis nödvändiga innan Hg isotopsignaturer kan användas rutinmässigt i riskbedömningsarbete.

5. Slutsatser

Resultaten i studien visar att MeHg koncentration och MeHg/HgT kvot i sediment är effektiva parametrar för att identifiera sediment med hög och låg kapacitet för nettobildning av MeHg. Dessa parametrar ger dock ingen information om vilken av de två processerna Hg(II) metylering och MeHg demetylering som orsakar variationer i nettobildningen. Att särskilja de två processerna är viktigt främst för att bättre kunna förutse hur olika typer av miljöförändringar kan påverka nettobildningen av MeHg i framtiden.

I den här studien visar vi att för de 25 Hg-förorenade sediment som undersökts längs svenska ostkusten är tillförsel av färskt humusrikt organiskt material en nyckelfaktor för Hg(II) metylering i sedimenten. Ökad landavrinning kan därför innebära risk för ökad MeHg bildning och koncentration i förorenade sediment i kustområden. Våra resultat visar dock även att de sediment som uppvisar högst MeHg koncentration och MeHg/HgT kvot främst utmärks av låg MeHg demetylering. Fenomenet med utpräglat låg MeHg demetylering i vissa förorenade sediment har inte tidigare rapporterats och orsakerna är oklara. I den här studien identifieras inga uppenbara faktorer som är relaterade till låg MeHg demetylering och denna kunskapslucka är viktig att fylla.

I studien kunde mätningar av Hg-isotopsammansättning i sediment och biota styrka att Hg sprids från fiberbanken till omgivande sediment och till seston i den ovanliggande vattenmassan. Mätningarna tyder vidare på att också Hg som ackumuleras i bentisk biota till största del har sitt ursprung i sedimentet. Isotopmätningarna visar också att Hg i fisk från området runt fiberbanken endast i liten utsträckning genomgått fotokemiska processer, vilket tyder på relativt kort uppehållstid av detta Hg i ljusexponerad vattenmassa. Mätningarna kan dock inte med säkerhet särskilja i vilken utsträckning Hg i fisk har sitt ursprung i fiberbanken och från landavrinning.

6. Författarnas tack

Studien finansierades av medel från Naturvårdsverket (2020-00035). Voice of the Ocean Foundation (VOTO) anslag nummer 60-023 täckte en fältprovtagningskampanj under sommaren 2023. VOTO-teknikerna Gunnar Johnsson och Marcus Melin genomförde sedimentprovtagningen tillsammans med Umeå universitet ombord på Midocean-fartyget Ocean Seeker. Vi tackar personal från Umeå marina forskningscentrum (Anna Plambo Bergman, Mikael Peedu, Marlène Johansson, Mikael Molin, Robin Bergman) samt IVL Svenska Miljöinstitutet (Joakim Hållén, Arvid Jonsson) och Karlssons Ekosystemtjänster (Anders Johansson) för enastående support vid provtagningar med R/V Botnica respektive R/V Grisslan. Vi tackar Umeå marina forskningscentrum och Sveriges Lantbruksuniversitet (Ilse van Duuren, Meredith Blackburn) för kemiska analyser. Vi tackar personal vid Beamline 4B7A, Beijing Synchrotron Radiation Facilities för svavel XANES analyser.

7. Källhänvisning

1. Bravo, A. G.; Cosio, C., Biotic formation of methylmercury: A bio-physico-chemical conundrum. *Limnol. Oceanogr.* **2020**, 65 (5), 1010–1027.
2. Stjärne, A.; Rydja, K.; Haglund, E. *Riskklassning av fiberhaltiga sediment i Västernorrlands län*; 2019.
3. Skjällberg, U.; Drott, A.; Lambertsson, L.; Björn, E. *Förbättrad riskbedömning av kvicksilverförorenade sediment*; 2006.
4. Jonsson, S.; Skjällberg, U.; Nilsson, M. B.; Westlund, P. O.; Shchukarev, A.; Lundberg, E.; Björn, E., Mercury Methylation Rates for Geochemically Relevant Hg-II Species in Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (21), 11653–11659.
5. Jonsson, S.; Skjällberg, U.; Nilsson, M. B.; Lundberg, E.; Andersson, A.; Björn, E., Differentiated availability of geochemical mercury pools controls methylmercury levels in estuarine sediment and biota. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4624.
6. Zhu, W.; Song, Y.; Adediran, G. A.; Jiang, T.; Reis, A. T.; Pereira, E.; Skjällberg, U.; Björn, E., Mercury transformations in resuspended contaminated sediment controlled by redox conditions, chemical speciation and sources of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, 220, 158–179.
7. Drott, A.; Lambertsson, L.; Björn, E.; Skjällberg, U., Importance of dissolved neutral mercury sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41 (7), 2270–2276.
8. Kim, M.; Han, S.; Gieskes, J.; Deheyn, D. D., Importance of organic matter lability for monomethylmercury production in sulfate-rich marine sediments. *Science of the Total Environment* **2011**, 409 (4), 778–784.
9. Bravo, A. G.; Bouchet, S.; Tolu, J.; Björn, E.; Mateos-Rivera, A.; Bertilsson, S., Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in boreal lakes. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14255.
10. Ortega, S. H.; Catalan, N.; Björn, E.; Grontoft, H.; Hilmarsson, T. G.; Bertilsson, S.; Wu, P. P.; Bishop, K.; Levanoni, O.; Bravo, A. G., High methylmercury formation in ponds fueled by fresh humic and algal derived organic matter. *Limnol. Oceanogr.* **2018**, 63, S44–S53.
11. Liem-Nguyen, V.; Jonsson, S.; Skjällberg, U.; Nilsson, M. B.; Andersson, A.; Lundberg, E.; Björn, E., Effects of Nutrient Loading and Mercury Chemical Speciation on the Formation and Degradation of Methylmercury in Estuarine Sediment. *Environ Sci Technol* **2016**, 50 (13), 6983–90.
12. Jonsson, S.; Andersson, A.; Nilsson, M. B.; Skjällberg, U.; Lundberg, E.; Schaefer, J. K.; Akerblom, S.; Björn, E., Terrestrial discharges mediate trophic shifts and enhance methylmercury accumulation in estuarine biota. *Sci. Adv.* **2017**, 3 (1), e1601239.
13. Blum, J. D.; Sherman, L. S.; Johnson, M. W., Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences. In *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol 42, Jeanloz, R., Ed. Annual Reviews: Palo Alto, 2014; Vol. 42, pp 249–269.

14. Wiederhold, J. G.; Skjellberg, U.; Drott, A.; Jiskra, M.; Jonsson, S.; Bjorn, E.; Bourdon, B.; Kretzschmar, R., Mercury Isotope Signatures in Contaminated Sediments as a Tracer for Local Industrial Pollution Sources. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49 (1), 177–185.
15. Kwon, S. Y.; Blum, J. D.; Yin, R.; Tsui, M. T. K.; Yang, Y. H.; Choi, J. W., Mercury stable isotopes for monitoring the effectiveness of the Minamata Convention on Mercury. *Earth-Science Reviews* **2020**, 203, 22.
16. Wiederhold, J. G., Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49 (5), 2606–2624.
17. Norrlin, J.; Josefsson, S. *Förorenade fibersediment i svenska hav och sjöar*; SGU-rapport 2017:07: 2017.
18. Apler, A.; Nyberg, J.; Jönsson, K.; Hedlund, I.; Heinemo, S.-Å.; Kjellin, B. *Kartläggning av fiberhaltiga sediment längs Västernorrlands kust*; SGU-rapport 2014:16: 2014.
19. Norrlin, J.; Josefsson, S.; Larsson, O.; Gottby, L. *Kartläggning och riskklassning av fiberbankar i Norrland*; SGU-rapport: 2016:21: 2016.
20. Skjellberg, U.; Drott, A., Competition between Disordered Iron Sulfide and Natural Organic Matter Associated Thiols for Mercury(II)-An EXAFS Study. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (4), 1254–1259.
21. USEPA Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry; Washington, DC, 2002.
22. METHOD 3051A: MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS, revision 1; US EPA: 2007.
23. Lambertsson, L.; Lundberg, E.; Nilsson, M.; Frech, W., Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during in situ ethylation and determination. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16 (11), 1296–1301.
24. Hall, G. E. M.; Pelchat, P.; Percival, J. B., The design and application of sequential extractions for mercury, Part 1. Optimization of HNO₃ extraction for all non-sulphide forms of Hg. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis* **2005**, 5, 107–113.
25. Catalán, N.; Obrador, B.; Felip, M.; Pretus, J. L., Higher reactivity of allochthonous vs. autochthonous DOC sources in a shallow lake. *Aquatic Sciences* **2013**, 75 (4), 581–593.
26. Song, Y.; Adediran, G. A.; Jiang, T.; Hayama, S.; Bjorn, E.; Skjellberg, U., Toward an Internally Consistent Model for Hg(II) Chemical Speciation Calculations in Bacterium-Natural Organic Matter-Low Molecular Mass Thiol Systems. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54 (13), 8094–8103.
27. Fonselius, S. H. D. n., D.; Yhlén, B., Determination of hydrogen sulphide. In *Methods of Seawater Analysis*, 3rd ed.; Wiley-VCH: New York, 2007; pp 91–100.
28. Clémens, S.; Monperrus, M.; Donard, O. F. X.; Amouroux, D.; Guérin, T., Mercury speciation analysis in seafood by species-specific isotope dilution: method validation and occurrence data. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, 401 (9), 2699–2711.

29. Renedo, M.; Bustamante, P.; Tessier, E.; Pedrero, Z.; Cherel, Y.; Amouroux, D., Assessment of mercury speciation in feathers using species-specific isotope dilution analysis. *Talanta* **2017**, *174*, 100–110.
30. Jiskra, M.; Heimbürger-Boavida, L. E.; Desgranges, M. M.; Petrova, M. V.; Dufour, A.; Ferreira-Araujo, B.; Masbou, J.; Chmeleff, J.; Thyssen, M.; Point, D.; Sonke, J. E., Mercury stable isotopes constrain atmospheric sources to the ocean. *Nature* **2021**, *597* (7878), 678–+.
31. Epov, V. N.; Berail, S.; Jimenez-Moreno, M.; Perrot, V.; Pecheyran, C.; Amouroux, D.; Donard, O. F. X., Approach to Measure Isotopic Ratios in Species Using Multicollector-ICPMS Coupled with Chromatography. *Analytical Chemistry* **2010**, *82* (13), 5652–5662.
32. Berail, S.; Cavaleiro, J.; Tessier, E.; Barre, J. P. G.; Pedrero, Z.; Donard, O. F. X.; Amouroux, D., Determination of total Hg isotopic composition at ultra-trace levels by on line cold vapor generation and dual gold-amalgamation coupled to MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2017**, *32* (2), 373–384.
33. Bergquist, B. A.; Blum, J. D., Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science* **2007**, *318* (5849), 417–420.
34. Blum, J. D.; Johnson, M. W., Recent Developments in Mercury Stable Isotope Analysis. In *Non-Traditional Stable Isotopes*, Teng, F. Z.; Watkins, J.; Dauphas, N., Eds. 2017; Vol. 82, pp 733–757.
35. Skjllberg, U.; Drott, A.; Lambertsson, L.; Bjorn, E.; Karlsson, T.; Johnson, T.; Heinemo, S. A.; Holmström, H., Net methylmercury production as a basis for improved risk assessment of mercury-contaminated sediments. *Ambio* **2007**, *36* (6), 437–442.
36. Lambertsson, L.; Nilsson, M., Organic material: The primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (6), 1822–1829.
37. Drott, A.; Lambertsson, L.; Bjorn, E.; Skjllberg, U., Do potential methylation rates reflect accumulated methyl mercury in contaminated sediments? *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (1), 153–158.
38. Drott, A.; Lambertsson, L.; Bjorn, E.; Skjllberg, U., Potential demethylation rate determinations in relation to concentrations of MeHg, Hg and pore water speciation of MeHg in contaminated sediments. *Mar. Chem.* **2008**, *112* (1–2), 93–101.
39. Benoit, J. M.; Gilmour, C. C.; Mason, R. P.; Heyes, A., Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (6), 951–957.
40. Benoit, J. M.; Gilmour, C. C.; Mason, R. P., Aspects of bioavailability of mercury for methylation in pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Appl. Environ. Microbiol.* **2001**, *67* (1), 51–58.
41. Schaefer, J. K.; Rocks, S. S.; Zheng, W.; Liang, L. Y.; Gu, B. H.; Morel, F. M. M., Active transport, substrate specificity, and methylation of Hg(II) in anaerobic bacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108* (21), 8714–8719.

42. Adediran, G. A.; Van, L. N.; Song, Y.; Schaefer, J. K.; Skjellberg, U.; Bjorn, E., Microbial Biosynthesis of Thiol Compounds: Implications for Speciation, Cellular Uptake, and Methylation of Hg(II). *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53* (14), 8187–8196.
43. Gutensohn, M.; Schaefer, J. K.; Yunda, E.; Skjellberg, U.; Bjorn, E., The Combined Effect of Hg(II) Speciation, Thiol Metabolism, and Cell Physiology on Methylmercury Formation by *Geobacter sulfurreducens*. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57* (18), 7185–7195.
44. Zhang, T.; Kim, B.; Leyard, C.; Reinsch, B. C.; Lowry, G. V.; Deshusses, M. A.; Hsu-Kim, H., Methylation of Mercury by Bacteria Exposed to Dissolved, Nanoparticulate, and Microparticulate Mercuric Sulfides. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (13), 6950–6958.
45. Zhang, T.; Kucharzyk, K. H.; Kim, B.; Deshusses, M. A.; Hsu-Kim, H., Net Methylation of Mercury in Estuarine Sediment Microcosms Amended with Dissolved, Nanoparticulate, and Microparticulate Mercuric Sulfides. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (16), 9133–9141.
46. Liem-Nguyen, V.; Skjellberg, U.; Bjorn, E., Thermodynamic Modeling of the Solubility and Chemical Speciation of Mercury and Methylmercury Driven by Organic Thiols and Micromolar Sulfide Concentrations in Boreal Wetland Soils. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (7), 3678–3686.
47. Van, L.-N.; Skjellberg, U.; Bjorn, E., Methylmercury formation in boreal wetlands in relation to chemical speciation of mercury(II) and concentration of low molecular mass thiols. *Science of the Total Environment* **2021**, 755.
48. Barkay, T.; Miller, S. M.; Summers, A. O., Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *Fems Microbiology Reviews* **2003**, *27* (2–3), 355–384.
49. Jonsson, S.; Skjellberg, U.; Bjorn, E., Substantial Emission of Gaseous Monomethylmercury from Contaminated Water-Sediment Microcosms. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (1), 278–283.
50. Asmala, E.; Bowers, D. G.; Autio, R.; Kaartokallio, H.; Thomas, D. N., Qualitative changes of riverine dissolved organic matter at low salinities due to flocculation. *J. Geophys. Res-Biogeophys.* **2014**, *119* (10), 1919–1933.
51. Skjellberg, U.; Persson, A.; Tjerngren, I.; Kronberg, R. M.; Drott, A.; Meili, M.; Björn, E., Chemical speciation of mercury, sulfur and iron in a dystrophic boreal lake sediment, as controlled by the formation of mackinawite and framboidal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2021**, *294*, 106–125.
52. Gentès, S.; Minet, A.; Lopes, C.; Tessier, E.; Gassie, C.; Guyoneaud, R.; Swarzenski, P. W.; Bustamante, P.; Metian, M.; Amouroux, D.; Lacoue-Labarthe, T., *In Vivo* Mercury (De)Methylation Metabolism in Cephalopods under Different pCO₂ Scenarios. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57* (14), 5761–5770.
53. Wang, R.; Feng, X. B.; Wang, W. X., In Vivo Mercury Methylation and Demethylation in Freshwater Tilapia Quantified by Mercury Stable Isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (14), 7949–7957.

54. Gorokhova, E.; Soerensen, A. L.; Motwani, N. H., Mercury-methylating bacteria are associated with copepods: A proof-of-principle survey in the Baltic Sea. *Plos One* **2020**, *15* (3).
55. Karlsson, O. M.; Waldetoft, H.; Hallen, J.; Malmaeus, J. M.; Stroemberg, L., Using Fish as a Sentinel in Risk Management of Contaminated Sediments. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2023**, *84* (1), 45–72.
56. Blum, J. D.; Sherman, L. S.; Johnson, M. W., Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **2014**, *42*, 249–269.
57. Rose, C. H.; Ghosh, S.; Blum, J. D.; Bergquist, B. A., Effects of ultraviolet radiation on mercury isotope fractionation during photo-reduction for inorganic and organic mercury species. *Chemical Geology* **2015**, *405*, 102–111.
58. Bouchet, S.; Soerensen, A. L.; Björn, E.; Tessier, E.; Amouroux, D., Mercury Sources and Fate in a Large Brackish Ecosystem (the Baltic Sea) Depicted by Stable Isotopes. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57* (38), 14340–14350.
59. Bravo, A. G.; Kothawala, D. N.; Attermeyer, K.; Tessier, E.; Bodmer, P.; Ledesma, J. U.; Audet, J.; Casas-Ruiz, J. P.; Catalan, N.; Cauvy-Fraunie, S.; Colls, M.; Deininger, A.; Evtimova, V. V.; Fonvielle, J. A.; Fuss, T.; Gilbert, P.; Ortega, S. H.; Liu, L.; Mendoza-Lera, C.; Monteiro, J.; Mor, J. R.; Nagler, M.; Niedrist, G. H.; Nydahl, A. C.; Pastor, A.; Pegg, J.; Roberts, C. G.; Pilotto, F.; Portela, A. P.; Gonzalez-Quijano, C. R.; Romero, F.; Rulik, M.; Amouroux, D., The interplay between total mercury, methylmercury and dissolved organic matter in fluvial systems: A latitudinal study across Europe. *Water Res.* **2018**, *144*, 172–182.
60. Jonsson, S.; Liem-Nguyen, V.; Andersson, A.; Skjellberg, U.; Nilsson, M. B.; Lundberg, E.; Björn, E., Geochemical and Dietary Drivers of Mercury Bioaccumulation in Estuarine Benthic Invertebrates. *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56* (14), 10141–10148.
61. Diez, E. G.; Loizeau, J. L.; Cosio, C.; Bouchet, S.; Adatte, T.; Amouroux, D.; Bravo, A. G., Role of Settling Particles on Mercury Methylation in the Oxidic Water Column of Freshwater Systems. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (21), 11672–11679.
62. Rodriguez, J.; Andersson, A.; Björn, E.; Timonen, S.; Brugel, S.; Skrobonja, A.; Rowe, O., Inputs of Terrestrial Dissolved Organic Matter Enhance Bacterial Production and Methylmercury Formation in Oxidic Coastal Water. *Front. Microbiol.* **2022**, *13*.

Rapporten uttrycker nödvändigtvis inte
Naturvårdsverkets ställningstagande.
Författaren svarar själv för innehållet
och anges vid referens till rapporten.

Bildning och spridning av metylkvicksilver

Den svaga länken i riskbedömning av kvicksilverkontaminerade sediment

Denna rapport beskriver studier av bildning av metylkvicksilver (MeHg) i kvicksilverförorenade fibersediment och spridning av kvicksilver (Hg) från sådana sediment. Kvicksilver utgör ett allvarligt hot mot ekosystem och människors hälsa, särskilt genom bildning och spridning av neurotoxiskt MeHg i akvatiska miljöer. Nuvarande riskbedömningar baseras främst på uppmätta koncentrationer och inkluderar normalt inte potentialen för bildningen och spridningen av MeHg. Detta begränsar möjligheten att inkludera effekter av miljöförändringar i riskbedömningar.

Projektets syfte har varit att identifiera faktorer som styr MeHg-bildning i förorenade fibersediment och att undersöka möjligheten att spåra spridning av Hg till omgivande miljö med hjälp av Hg-isotopmätningar. Resultaten visar att tillförsel av humusrikt organiskt material via landavrinning är en viktig faktor för MeHg-bildning. Därför kan förändringar i landavrinningen påverka MeHg-halterna i kustnära sediment. Låg nedbrytning av MeHg bidrar också till höga halter i vissa sediment.

Studien visar vidare att spridning av Hg till omgivande sediment, plankton och bottenlevande organismer kan spåras med isotoper. Däremot kan man inte baserat på studiens resultat med säkerhet särskilja i vilken utsträckning Hg i fisk har sitt ursprung i fiberbanken och från landavrinning. Sammantaget bidrar projektet med viktig ny kunskap och nya verktyg som en grund för vidareutveckling av riskbedömningar av kvicksilverförorenade sediment.