MILJÖ | NATURVÅRDSVERKET
FORSKNING

Nedbrytning av cellulosafiber och kvicksilvermetylering i fiberrika sediment i Nötöfjärden och Svartsjöarna, Kalmar län

Bakomliggande processer och hur dessa påverkas av olika miljöfaktorer

Olof Regnéll, Sylvie Tesson,
Emma Johansson



RAPPORT 7190 | MAJ 2025

Nedbrytning av cellulosafiber och kvicksilvermetylering i fiberrika sediment i Nötöfjärden och Svartsjöarna, Kalmar län

Bakomliggande processer och hur dessa påverkas av olika miljöfaktorer

av Olof Regnéll, Sylvie Tesson och Emma Johansson

NATURVÅRDSVERKET

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

ISBN 978-91-620-7190-5
ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket 2025

Tryck: Arkitektkopia AB, Bromma 2025
Omslagsfoto: Olof Regnéll

Förord

Denna rapport med titeln: *Nedbrytning av cellulosafiber och kvicksilvermetylering i fiberrika sediment i Nötöfjärden och Svartsjöarna, Kalmar län – bakomliggande processer och hur dessa påverkas av olika miljöfaktorer* 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 Olof Regnéll, Sylvie Tesson och Emma Johansson vid Lunds universitet. Författarna ansvarar för rapportens innehåll.

Stockholm, mars 2025

Marie Uhrwing
Avdelningschef för Hållbarhetsavdelningen

Preface

This report *Nedbrytning av cellulosafiber och kvicksilvermetylering i fiberrika sediment i Nötöfjärden och Svartsjöarna, Kalmar län – bakomliggande processer och hur dessa påverkas av olika miljöfaktorer* presents the results from 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 Olof Regnéll, Sylvie Tesson och Emma Johansson at Lund University. The authors are responsible for the content of the report.

Stockholm, March 2025

Marie Uhrwing
Department head, Sustainability Department

Innehåll

Förord 3

Preface 4

Sammanfattning 6

Summary 9

1. Inledning 13
1.1 Bakgrund 13
1.2 Målsättning 16
1.3 Undersökningsobjekt 16

2. Metoder 18
2.1 Sedimentprovtagning 18
2.2 Vattenprovtagning 18
2.3 Kemisk analys 19

3. Resultat och diskussion 20
3.1 Fiberns kemiska sammansättning och volym i Nötöfjärden 20
3.1.1 Minskning av fiberns volym över tid 20
3.1.2 Förändring i fiberns nedbrytningsgrad baserad på kol:kväve kvoter 22
3.1.3 Assimilering av kväve och mineralisering av organiskt kol 23
3.1.4 Samband mellan fosfor, svavel och järn 24
3.2 Kvicksilver i Nötöfjärdens sediment 26
3.2.1 Totalkvicksilver 26
3.2.2 Metylkvicksilver 28
3.3 Mikrobiota i Nötöfjärdens sediment 29
3.3.1 Dominerande taxonomiska grupper 29
3.3.2 Möjliga bärare av kvicksilvermetyleringsgener 30
3.3.3 Olika klasser av *Proteobacteria* 32
3.4 Vattenkemin i Nötöfjärden 33
3.4.1 Baskemi 33
3.4.2 Kvicksilver 33
3.5 Svartsjöarna 34
3.5.1 MeHg-halterna i sediment och vatten i Övre och Nedre Svartsjön före avlägsnandet av fiber 34
3.5.2 Effekter av borttagandet av fibersediment på Total Hg- och MeHg-koncentrationerna i vatten, zooplankton och fisk 35
3.5.3 Sediment- och vattenkemins inverkan på metylkvicksilver i anoxiskt bottenvatten 36

4. Slutsatser 39
4.1 Nötöfjärden 39
4.2 Svartsjöarna 40
4.3 Syntes 41

Källhänvisning 43

Sammanfattning

I projektet har fibersediment undersökts i Nötöfjärden, Kalmar län, en sötvattensfjärd som avstängts från Kalmarsund genom en dammvall. De tidigare studierna på samma plats gjorde det möjligt att bedöma hur fibersedimenten förändrats över tid med avseende på fiberns mäktighet, nedbrytningsgrad, ämnessamansättning och innehåll av kvicksilver (Total Hg) och metylkvicksilver (MeHg). Metyleringen av Hg är kritisk, eftersom MeHg är högtoxiskt och anrikas i vattenorganismer och dess predatorer.

För att erhålla ytterligare information om fiberns roll i produktionen av MeHg har data från ”Svartsjöprojektet” utnyttjats. I nämnda projekt utfördes mätningar i Övre och Nedre Svartsjöns sediment, vatten, zooplankton och fisk före och efter avlägsnandet av fibersediment genom sugmuddring.

I Nötöfjärden har det skett en påtaglig minskning av fiberns mäktighet sedan den tidigaste undersökningen som ägde rum 1976. Denna slutsats baseras både på mätningar av vattendjup och visuell bedömning av fiberns mäktighet. En konservativ bedömning ger vid handen att fibervolymen minskat med 30 % sedan 1976, men beroende på antaganden kan minskningen vara upp till 80 % och dessutom accelererande. Förutom fibernedbrytning kan kompaktion ha orsakat minskningen i fibervolym. En spridning av fiber från grunda områden till platser med större vattendjup verkar ha skett, vilket togs hänsyn till i beräkningen av fibervolymens minskning.

Baserat på okulär inspektion av fibern sker nedbrytningen främst i de ytligaste skikten men även i djupare lager där fibern har kontakt med naturliga sediment. Att nedbrytningen sker främst i ytan men även i viss utsträckning nära de naturliga sedimenten stöds av flera olika kemiska mätningar, främst av kol: kvävekvoten (C:N-kvoten), vilken minskar när det organiska kolet mineraliseras och kväve assimileras (tas upp av mikroorganismer). I samband med fibernedbrytningen metyleras Hg mikrobiellt. Den snabbt minskande koncentrationen av MeHg med ökat sedimentdjup ger stöd åt uppfattningen att fibernedbrytningen sker främst i de ytliga skikten.

Sannolikt påverkas C:N-kvoterna både av fibernedbrytning och sedimentation av organiskt material, bland annat mikroalger, med lägre C:N-kvoter än fiber. Sådant organiskt material kan dessutom utgöra ”primers” som ökar förmågan hos mikroorganismerna att utnyttja mer svårtillgänglig cellulosafiber. Långsammare nedbrytning av fiber under sedimentets toppskikt förklaras troligen av brist på kväve (N) och fosfor (P) och till viss del även av brist på löst syre, andra elektronacceptorer (trevärt järn, nitrat, sulfat) och ”primers”. Att fibern bryts ner både i ytskiktet och nära det naturliga sedimentet kan orsaka accelererande fibernedbrytning, eftersom mikroorganismerna i fibern i mellanlagren kommer allt närmare näringskällorna i det överliggande vattnet och i det underliggande sedimentet.

En konsekvens av fibernedbrytning i ytskikten är ökad erosionsbenägenhet och därmed ökad spridning av miljögifter som är associerade med fibern. När det nedbrutna fibermaterialet eroderar bort exponeras en ny fiberyta för nedbrytning. I fall där miljögiftkoncentrationerna ökar med ökat sedimentdjup kan man befara att spridningen av miljögifter kommer att öka genom att nedbrytningszonen förflyttas nedåt mot högre miljögiftshalter.

Jämfört med den tidigare studien (2004) var halten av Total Hg i den översta decimetern sediment (prover togs med 1-cm upplösning, n=10) signifikant högre 2022 på de två lokalerna F1 och F2 (fibersediment) som undersöktes båda åren. På station F1 var fibernedbrytningen högre än på station F2, vilket kan förklara att F1 uppvisade störst ökning av Total Hg halten i ytskiktet (0–10 cm). Vid undersökningarna 2022 uppmättes de högsta Total Hg halterna i den översta decimetern men i djupare skikt 2004. Dessutom var den högsta halten högre 2022 (6,8 mg Hg/kg ts) än 2004 (4,2 mg Hg/kg ts). Detta tyder på en anrikning av Hg i fibersedimentens ytskikt. Även på stationen belägen nära fjärdens djuphåla (station A1) hade halten av Total Hg ökat signifikant i den översta decimetern av sedimentet. Av ytterligare vikt är att halterna ökade från cirka 0,5 m ner i sedimentet upp till ytan båda åren. Att döma av C:N-kvoterna består sedimentet på A1 av nedbruten fiber som eroderat bort från fibersedimentens yta. Dessa iakttagelser tillsammans indikerar att Total Hg koncentrationerna i fibersedimentens ytskikt ökar och att Hg sprids från detta till övriga delar av fjärden. Ökningen kan förklaras både av en koncentrering när matrisen (fibern) bryts ner och av att ytskiktet förflyttas succesivt neråt mot högre Hg halter på grund av fibernedbrytningen och borterosionen av nedbruten fiber.

MeHg uppvisade inte någon förändring i ytsedimentet (översta decimetern) på någon av lokalerna och det förelåg ingen signifikant korrelation mellan Total Hg och MeHg. MeHg uppvisade stor årstidsvariation under 2004 i skiktet 0–5 cm vilket åtminstone delvis kan förklara att ingen ökning av MeHg-halterna kunde noteras mellan 2004 och 2022. Mätningarna 2004 gjordes i juni och 2022 i september.

Det ämne som korrelerade starkast med MeHg i den översta decimetern sediment var N vilket indikerar att Hg-metyleringen är kopplad till den mikrobiella assimileringen (upptaget) av N. En möjlig orsak är att sulfatreducerande bakterier fixerar kvävgas (N_2). Dessa anaeroba bakterier orsakar en kemisk miljö som gynnar Hg-metyleringen.

Tanken var inledningsvis att kvantifiera gener som kodar för de mikrobiella processerna kvävefixering (*nifH*), sulfatreduktion (*dsrB)*, svaveloxidation (*soxB*) och kvicksilvernmetylering (*hgcA*). Metodproblem tillstötte så det bestämdes att istället amplifiera och sekvensera genen *16S rRNA,* vilket ger information om förekomst av olika bakterier och arkéer i de tagna proverna. Resultaten från sekvenseringen av *16S rRNA* redovisas som relativ förekomst av identifierade mikroorganismer på olika nivåer i sedimentet. Taxonomiska grupper som kan förväntas bära *hgc* gener som ger förmåga att metylera Hg presenteras separat.

Resultaten från Svartsjöprojektet tydde på att fibern ökade förekomsten av MeHg, eftersom dess koncentration var signifikant högre i sediment med högt fiberinslag (i Övre Svartsjön) än i mindre fiberrikt sediment (i Nedre Svartsjön), trots att koncentrationerna av Total Hg låg på liknande nivåer. Även i bottenvattnet var MeHg-koncentrationerna signifikant högre ovan fiberrikt sediment.

Efter att de fiberhaltiga sedimenten hade avlägsnats i Svartsjöarna minskade MeHg-koncentrationerna i bottenvattnet, och betydligt mer i Övre än i Nedre Svartsjön. Även andelen Total Hg som utgjordes av MeHg minskade, vilket kunde sättas i samband med minskad sulfatreduktion, en mikrobiell process som Hg-metylering har kunnat kopplas till i ett stort antal studier. Således stimulerar fibern bildningen av MeHg åtminstone delvis genom att dess nedbrytning och syreförbrukning leder till sulfatreduktion. Kopplingen mellan sulfatreduktion och Hg-metylering förklaras troligen av att sulfatreduktion leder till reducerade svavelföreningar som sulfid och tioler (merkaptaner) som ökar mikroorganismers upptag av Hg och dessutom underlättar utsöndringen av MeHg.

I likhet med minskad sulfatreduktion tycks de minskade Hg-koncentrationerna ha missgynnat metyleringsprocessen. Multipel regression med de två förklaringsvariablerna koncentration av oorganiskt Hg och sulfatunderskott (indirekt mått på sulfatreduktion) visade nämligen att båda variablerna hade signifikant inverkan på andelen Total Hg som utgjordes av MeHg i det syrefria bottenvattnet. En rimlig tolkning är att minskad Hg-exponering gör det mindre fördelaktigt för mikroorganismer att metylera Hg. Om detta styrks av andra undersökningar skulle det vara ännu mer angeläget än man tidigare har trott att förhindra Hg- och svaveldioxidutsläpp till luften, samt att sanera Hg-kontaminerade miljöer.

MeHg-halten i zooplankton minskade i relativa termer ungefär lika mycket som i bottenvattnet (i den mest fiberrika Övre Svartsjön med 70 %). I småabborre var nedgången inte lika tydlig, om än statistiskt signifikant, kanske på grund av att dessa uppehåller sig i den strandnära zonen där all fiber inte kunde avlägsnas.

Eftersom den mikrobiella nedbrytningen av fiber leder till bildning av MeHg, emissioner av växthusgaser och mobilisering av olika organiska miljögifter är det viktigt att klarlägga vilka miljöfaktorer som har stor inverkan på nedbrytningshastigheten. Viktig information om detta fås genom kemisk analys av fibersediment vertikalt och över tid. Men denna bör kompletteras med molekylärbiologiska data som visar förekomst av olika mikrobiella processer och mikrobiella nätverk i fiber under nedbrytning.

De viktigaste slutsatserna från de kemiska analyserna och fältiakttagelserna i Nötöfjärden och Svartsjöarna anges nedan i punktform:

- Fibern bryts ner huvudsakligen nära sedimentytan varifrån det nedbrutna materialet med associerade föroreningar kan mobiliseras och spridas.
- När den nedbrutna fibern lämnar sedimentytan exponeras nya fiberytor för nedbrytning.
- En gradvis sänkning av nedbrytningszonen kan leda till ökad miljögiftsspridning i de fall miljögiftshalterna ökar neråt i sedimentet.
- Fibernedbrytning leder till kvicksilvermetylering.
- Sulfatreduktion är den mikrobiella process i fibersediment som kvicksilvermetylering kopplar starkast till.
- Kvicksilvermetyleringen kopplar starkt även till inbindningen av kväve, vilket möjligen beror på att sulfatreducerande bakterier både fixerar kvävgas och orsakar kvicksilvermetylering.
- Om tillförseln av näringsämnen höjs, i synnerhet av fosfor och troligen även av lättnedbrytbart organiskt material, ökar fibernedbrytningen och kvicksilvermetyleringen.
- En annan faktor som troligen påverkar fibernedbrytningshastigheten är i vilken utsträckning nedbrutna fiber eroderas bort av vattenströmmar och gasbubblor. Om det nedbrutna materialet ligger kvar kan mikroorganismerna i fibern ha svårare att ta upp näringsämnen från det överliggande vattnet och från sedimenterande alger.
- För att få en mer komplett kunskap om vilka processer som är involverade i fibernedbrytning och kvicksilvermetylering och vilka miljöfaktorer som är kritiska bör mer information tas fram om de mikrobiella nätverken på olika nivåer i fibersediment.

Summary

In this project, pulp fiber sediments have been investigated in Nötöfjärden, a freshwater bay of the Baltic Sea, isolated from the brackish water outside by a damming construction. Earlier investigations at the same site enabled estimation of changes of pulp fiber layer thickness, fiber decomposition states, and element composition, as well as changes in mercury (Total Hg) and methylmercury (MeHg) content in the fiber sediment. Hg methylation is critical, because MeHg is a highly toxic compound that accumulates in aquatic organisms and their predators.

To gain additional information about the role of pulp fibers in the production of MeHg, we used data from "Svartsjöprojektet" in which measurements were made in sediment, water, zooplankton and fish in two connected lakes before and after the removal of sediment layers containing pulp fibers through suction dredging.

In Nötöfjärden, there has been a considerable decrease in pulp fiber layer thickness since the earliest investigation in 1976, based on measurements of both water depths and visual inspection of the sediment. A conservative estimation says that the pulp fiber volume has decreased by 30 % since 1976, but the decrease may be up to 80 % and accelerating. Except for pulp fiber decomposition, compaction may have contributed to the decreased volume. A redistribution of fiber from shallow to deeper sites seems to have occurred, which was considered in the calculation of the decrease of the pulp fiber volume.

Based on visual inspection, pulp fiber decomposition takes place mainly in the surface layers of the sediment, but seemingly also to some extent further below where the pulp fibers are in contact with the natural sediment. Chemical data such as carbon: nitrogen ratios (C:N ratios) support that decomposition of pulp fibers takes place mainly in the top layers. This ratio decreases as organic C is mineralized, and N is assimilated by microbes. In conjunction with the decomposition of pulp fibers, Hg is methylated. The rapidly decreasing MeHg concentrations with depth in the sediment was a further indication that the heterotrophic microbial activity is highest in the top layer (0–10 cm).

It is likely that the C:N ratios are affected both by pulp fiber decomposition and sedimentation of organic matter, e.g., micro algae, with lower C:N ratios than pulp fiber. Such organic matter could act as primers which enhance the ability of the microbes to decompose the more recalcitrant pulp fibers. The lower decomposition rates below the pulp fiber sediment top layer are probably explained by low N and phosphorus (P) availability, but also to some extent by low levels of dissolved oxygen and other electron acceptors (trivalent iron, nitrate, sulfate) as well as low levels of primers. Decomposition of pulp fibers both in the surface sediment and close to the natural sediment may cause accelerating pulp fiber decomposition rates, because this will lead to decreasing distances between the microbes in the nutrient-poor pulp fiber and the nutrients in the overlying water and the natural sediment.

As a result of pulp fiber decomposition, the top layer of the sediment becomes more sensitive to erosion. This in turn means that any pollutants associated with the pulp fibers will become more mobile and spread over larger areas. When decomposed pulp fiber material is removed by erosional forces, a new pulp fiber surface will become exposed to decomposing microbes. In cases where the pollutant concen-

trations increase downwards in the pulp fiber sediment, there is reason to fear that the dissipation of pollutants will increase over time because of the downward migration of the decomposition zone.

In comparison with the earlier investigation (in 2004), the Total Hg concentrations in the 0–10 cm top layer was significantly higher in 2022 at the two sites F1 and F2 (pulp fiber sediment) where measurements were carried out both years. At F1, the pulp fiber decomposition rates were higher than at F2. This may have explained that the increase in Total Hg concentrations in the top layer was higher at F1 than at F2. In 2022, the highest Total Hg concentrations were found in the top 10 cm layer whereas in 2004 well below this layer. Furthermore, the highest concentration 2022 was higher (6.8 mg Hg/kg dw) than the highest concentration 2004 (4.2 mg Hg/kg dw). Also, at the site located close to the deepest site in the bay (station A1), Total Hg had increased. It is of note that the Total Hg concentrations at A1 increased from a sediment depth of approximately 0.5 m all the way to the sediment surface both years. The sediment at A1 has C:N ratios suggesting it consists of decomposed pulp fiber material that has become resuspended from the surface of pulp fiber sediment. Together, these observations suggest that there is an ongoing enrichment of Hg in the surface layer of the pulp fiber sediment and that decomposed material in this layer is spread to other areas within the bay. The Hg enrichment can be explained both by reduced matrix mass (more Hg per unit mass) and a successive lowering of the surface layer towards higher Total Hg concentrations as the pulp fibers are decomposed and the decomposed material is removed from the sediment surface by erosional forces.

MeHg did not change significantly in the 0–10 cm top layer between the 2004 and 2022 investigations at any of the three sites, and there was no correlation between Total Hg and MeHg. MeHg displayed considerable temporal variation in the 0–5 cm layer during 2004 which may at least partly explain that no increase in MeHg could be observed between 2004 and 2022. The measurements in the 0–10 cm layer (1 cm resolution, n=10) which the comparison was based on were made in June 2004 and in September 2022.

The element that showed the strongest correlation with MeHg in the 0–10 cm layer was N, which indicates that Hg-methylation is linked to N assimilation. A possible reason for this link is that sulfate-reducing bacteria both fix nitrogen gas (N_2) and create conditions that favor Hg methylation.

For the lakes Svartsjöarna, measurements in the sediment suggested that pulp fiber increased the presence of MeHg, because its concentrations were significantly higher in sediment with a high pulp fiber content (in Övre Svartsjön) than in sediment containing less pulp fibers (in Nedre Svartsjön), despite similar Total Hg concentrations. The MeHg concentrations were also significantly higher in the water above the fiber-rich sediment.

Following the removal of pulp fibers, the MeHg concentrations in the bottom water overlying the sediment decreased, and much more dramatically in the lake that contained the largest pulp fiber load (Övre Svartsjön). The MeHg: Total Hg ratio also decreased, along with sulfate reduction. Sulfate reduction has shown strong links with Hg-methylation in many studies. It thus appears that the presence of pulp fiber increases the formation of MeHg partly because pulp fiber decomposition leads to dissolved oxygen consumption and sulfate reduction. The link between

Hg-methylation and sulfate reduction is probably that reduced sulfur compounds such as sulfide and thiols (mercaptans) increase microbial Hg uptake, while facilitating the release of MeHg from microbial cells.

Along with the decreased sulfate reduction rates, the decreased Hg concentrations seemed to have disfavored the Hg-methylation process. Multiple regressions with the explanatory variables sulfate deficit (a proxy for sulfate reduction) and inorganic Hg concentration showed that the MeHg: Total Hg ratio decreased with decreasing values of these variables. A reasonable interpretation is that a lowered Hg exposure makes it less favorable for microbes to methylate Hg. If this is confirmed by other studies, it would be even more urgent than is currently assumed to prevent the release of Hg and sulfur dioxide into the atmosphere, and to clean up Hg-polluted sites.

Zooplankton MeHg concentrations in both lakes showed a decrease that in relative terms were close to those in the bottom water (in the lake Övre Svartsjön with the highest pulp fiber load by 70 %). Small perch, however, did not show the same decrease, although it was statistically significant, possibly because they occupy the littoral zone where no dredging could take place.

Because the microbial decomposition of pulp fibers causes MeHg formation, emissions of greenhouse gases and the mobilization of various organic pollutants, it is important to clarify how different environmental factors affect pulp fiber decomposition rates. Some information can be gained from chemical analyses of vertical chemical profiles and of changes over time in pulp fiber sediment. But it is imperative that such information is combined with biomolecular data that shed light on microbial processes and microbial networks in the decomposing pulp fiber.

Initially, our intention was to quantify the genes that encode nitrogen fixation (*nifH*), sulfate reduction (*dsrB*), sulfur oxidation (*soxB*), and mercury methylation (*hgcA*). But we met methodological problems and decided to sequence amplicons of the gene *16S rRNA,* which provides information about the prevalence of different bacteria and archaea in the different samples. The results from the sequencing of *16S rRNA* are presented as relative abundance of the identified microbes in different layers of the sediment. Taxonomical groups that can be expected to harbor *hgc* genes essential for Hg methylation are presented separately.

The most important conclusions from the chemical analyses and field observations in Nötöfjärden and in Svartsjöarna are listed below:

- Pulp fiber decomposition rates are highest in the top layer of the pulp fiber sediment.
- Pulp fiber remnants with associated pollutants in the top layer can easily be mobilized and dissipated by erosional forces.
- When the decomposed pulp fiber material is removed from the sediment surface, a new pulp fiber surface is exposed to decomposing microbes.
- A gradual lowering of the decomposition zone can lead to increasing dissipation of pollutants in cases where the pollutant levels increase with increasing depth in the sediment.
- Pulp fiber decomposition leads to conditions favorable to mercury methylation.
- Sulfate reduction is the microbial process in pulp fiber sediment and in water overlying pulp fiber sediment that favor mercury methylation the most.

- Mercury methylation appears also to be strongly linked to nitrogen assimilation, possibly because sulfate reducing bacteria both create conditions conducive to mercury methylation and fix nitrogen gas.
- If nutrients levels increase, especially phosphorus and easily accessible organic matter, an increase in pulp fiber decomposition and mercury methylation rates can be expected.
- Pulp fiber and mercury methylation rates can be expected to increase also when water currents and gas bubbles remove the decomposed pulp fiber material. If this material stays on top of the pulp fiber sediment, it will be more difficult for the microbes to access nutrients in the overlying water and settled algal cells.
- To get a fuller picture of the different processes involved in pulp fiber decomposition, mercury methylation, and methane production, and how they respond to changes in environmental conditions, it is necessary to investigate the microbial networks in different layers of pulp fiber sediment.

1. Inledning

1.1 Bakgrund

Utsläpp från cellulosaindustrin och associerade klor-alkalifabriker har stadigt minskat sen 1970-talet på grund av ökad slutningsgrad i processerna, att klorgas- och hypokloritblekning har upphört och att klor-alkalifabrikerna har stängt ner. De tidigare utsläppen har emellertid resulterat i kraftigt förorenade fiberbankar och fiberrika sediment i inlandsvatten och kustvatten på mer än 300 platser i Sverige (Norrlin och Josefsson 2017). Sekundärspridningen av miljögifter från fiberbankar och fibersediment innebär miljörisker som kräver forskningsinsatser för att bedöma och hantera.

Från fiberbankarna och de fiberrika sedimenten sprids fiber och associerade föroreningar i hittills okänd omfattning. Spridningen har främst lokal påverkan, men kan ha regionala och kanske till och med storskaliga effekter beroende på föroreningsmängderna och spridningsbenägenheten. Föroreningarna inkluderar kvicksilver (Hg), polyklorerade dioxiner och furaner (PCDD/Fs), PCB:er, DDT och dess derivat, hexaklorbensen (HCB) och flera icke-identifierade klororganiska föreningar (Naturvårdsverket 1988). De ofta mycket stora mängderna gör att det är ytterst angeläget att utveckla metoder och åtgärdsprogram för att motverka spridningen av miljögifterna. Detta kräver kunskap om spridningsprocesserna och vilka miljöfaktorer som påverkar dessa.

Att fibersedimenten innehåller stora mängder miljögifter förklaras av

- användandet av klorgas och hypoklorit vid blekningen av pappersmassan: *klororganiska föreningar, inklusive klorerade dioxiner och furaner.*
- utsläpp från klor-alkalifabriker som producerade klorgasen: *kvicksilver, polyklorerade dibensofuraner (PCDF).*
- användandet av fenylkvicksilveracetat (PMA) som biocid i produktionen av pappersmassa: *kvicksilver.*
- användandet av hexaklorbensen (HCB) som biocid.
- användandet av DDT i skogsbruket: *DDT och dess derivat.*
- att självkopierande papper utgjorde råvara i återvinningspappersbruk: *PCB* (troligen fler anledningar till PCB-förekomsten)

I utvärderingen av miljörisker med fibern måste medtas att dess mikrobiella nedbrytning orsakar bildning av högtoxiskt metylkvicksilver (MeHg) som anrikas i organismer, men även emissioner av växthusgaser. Dessutom leder nedbrytningen av fiber och resulterande gasproduktion till instabilitet och partikelspridning (Frogner-Kockum et al. 2024), vilket i sin tur kan innebära att nedbruten fiber och mer intakta fiberstycken med associerade föroreningar mobiliseras och sprids med vattenströmmar till utanförliggande områden.

En annan aspekt är att bottenförhållanden, vattendjup och strömmar påverkar översedimentationen av fiberrika bottnar. I bästa fall isoleras fibern genom naturlig ”capping”, men fibersediment ligger ofta exponerade för erosionskrafter vilket istället leder till mobilisering av fiber och nedbrutna fiberrester med associerade föroreningar. I de fall de högsta miljögiftshalterna ökar neråt i sedimentet kan man befara att kombinationen av mikrobiellt orsakad nedbrytning av fiber i sedimentens ytskikt och borterodering av det nedbrutna materialet kommer leda till att spridningen av miljögifter ökar över tid.

Få försök har gjorts att beräkna spridningen av miljögifter från fiberbankar och fiberrika sediment. I senare halvan av åttiotalet utfördes gradientstudier utanför ett mindre antal fiberkontaminerade områdena med fokus på klororganiska ämnen, av vilka huvuddelen inte kunde identifieras men som sannolikt hade bildats vid klorblekning av pappersmassan. En gradientstudie av koncentrationer av extraherbart organiskt klor (EOCL) i abborre visade att dessa ämnen kunde spridas flera kilometer från utsläppskällan (Norrsundet). Liknande gradienter erhölls för EOCL i sediment. Det framgick dock inte vilken utsträckning sekundärspridningen från sediment påverkade gradienternas utseende. Ett noterat problem med att utnyttja sediment för gradientstudier är att ackumulationsbottnar kan saknas på vissa avstånd från det område från vilket miljögifter sprids (Naturvårdsverket 1988).

Bristen på information om spridningen av miljögifter från fiberbankar och fibersediment, vad som orsakar spridningen och vilka miljöfaktorer som är kritiska innebär problem när man vill utföra platsspecifika riskbedömningar och riskprognoser avseende miljögiftsspridning och kvicksilvermetylering. I dagsläget finns i bästa fall viss information om fibersedimentens innehåll av olika miljögifter och erosionskänslighet.

Kemisk analys av sediment ger information både om fibernedbrytning och Hg-metylering. Cellulosafiber har initialt hög kol: kvävekvot (C:N-kvot). När fibern bryts ner mikrobiellt mineraliseras en del av kolet medan kväve binds in. Detta innebär att C:N-kvoten sjunker. I en årsstudie av fibersediment i Nötöfjärden 2003–2004 noterades att C:N-kvoten dels var mycket lägre i de ytliga skikten än längre ner, dels minskade under sommaren då den mikrobiella aktiviteten är som högst. Att sedimentation av mikroalger med låg C:N-kvot orsakade minskningen motsägs av att C:N-kvoten sjönk lika mycket eller mer i skiktet 1–5 cm än i skiktet 0–1 cm under sommaren 2004 (Regnell et al. 2014). Sedimentation av mikroalger kan emellertid inte avskrivas som en förklarande faktor. En trolig effekt av mikroalger är att de fungerar som ”primers” genom att vara lättnedbrytbara och därmed förser nedbrytarna av fiber med energi för att producera nedbrytningsenzym som bryter ner fibern (Riekenberg et al. 2020; Wang et al. 2021).

Mikroorganismernas inbindning (assimilering) av N kan ske genom N_2-fixering eller genom upptag av redan fixerat N, i huvudsak NH_4^+ (ammonium). Om kvävefixering som är en mycket energikrävande process dominerar skulle detta kunna innebära att tillgången på fosfor (P) och/eller lättnedbrytbart organiskt material har stor inverkan på fibernedbrytningen och kvicksilvermetyleringen. I likhet med N ökar P när fibern bryts ner, det vill säga att båda ämnena assimileras under fibernedbrytningen (Regnell et al. 2014).

Ett annat ämne som ökar i koncentration under fibernedbrytningen är svavel (S), vilket orsakas av att sulfat (SO_4^{2-}) reduceras med påföljande bildning av järnsulfider (FeS och FeS_2) och inbindning av S i organiskt material (sulfurisering av det organiska materialet). Reducerade svavelföreningar har i många studier uppvisat starka samband med Hg-metylering (Regnell och Watras 2019). Därför anses sulfatreducerande bakterier spela en viktig roll i bildningen av MeHg (CH_3Hg^+). Dessutom har studier visat att dessa bakterier står för en stor del av N_2-fixeringen i syrefria sediment (Bertics et al. 2010).

Den stora mängden icke nedbrutet organiskt material i fiberbankar kan förstås som en effekt av hög sedimentationshastighet och fiberns låga innehåll av näringsämnen, troligen främst N och P. Tillsammans gjorde detta att fibern inte hann brytas ner innan den överlagrades av ny fiber och därmed isolerades från näringsämnen i det överliggande vattnet som är nödvändiga för att mikroorganismer effektivt skall kunna bryta ner fibern. I motsats till naturliga sediment ökar därför den organiska halten med djupet i fibersedimentet.

För att fastslå vilka miljöfaktorer som är kritiska för fibernedbrytningen, Hg-rmetyleringen och växthusgasemissionen, krävs att de mikrobiella processer som äger rum i fibersediment klarläggs. I dagsläget finns ingen information om detta utöver den enbart indikativa som kemisk analys ger. En ökad förståelse av samband mellan sedimentkemin och mikrobiella processer ger möjligheter att ta fram platsspecifik information som grund för riskbedömningar. Starka kopplingar mellan mikrobiella processer och sedimentkemi skulle göra det möjligt att karakterisera mikrobiologin utifrån sedimentkemiska data. Det senare tar mycket mindre resurser i anspråk att ta fram och utvärdera än molekylärbiologiska data.

Fiberbankarnas och fibersedimentens innehåll av miljögifter kräver effektiv miljöövervakning som påvisar risker för miljögiftsspridning och Hg-metylering. Det är av yttersta vikt att miljöövervakningen utformas så att man kan bedöma hur riskerna ser ut i dag och hur de framgent påverkas av miljöförändringar. Miljöövervakningen måste även producera data som är relevant för utformning av åtgärder som minimerar riskerna.

I korthet bör miljöövervakning av fiberbankar och fibersediment i idealfallet baseras på kontroll av miljögiftsinnehåll, risk för fysisk störning, graden av täckning med nytt sediment (naturlig ”capping”), förekomst av och intensitet hos olika mikrobiella processer, direkta spridningsmätningar med hjälp av bland annat sedimentfällor samt mätningar av miljögiftshalter i stationär fisk.

1.2 Målsättning

Målsättningen med projektet har varit att:

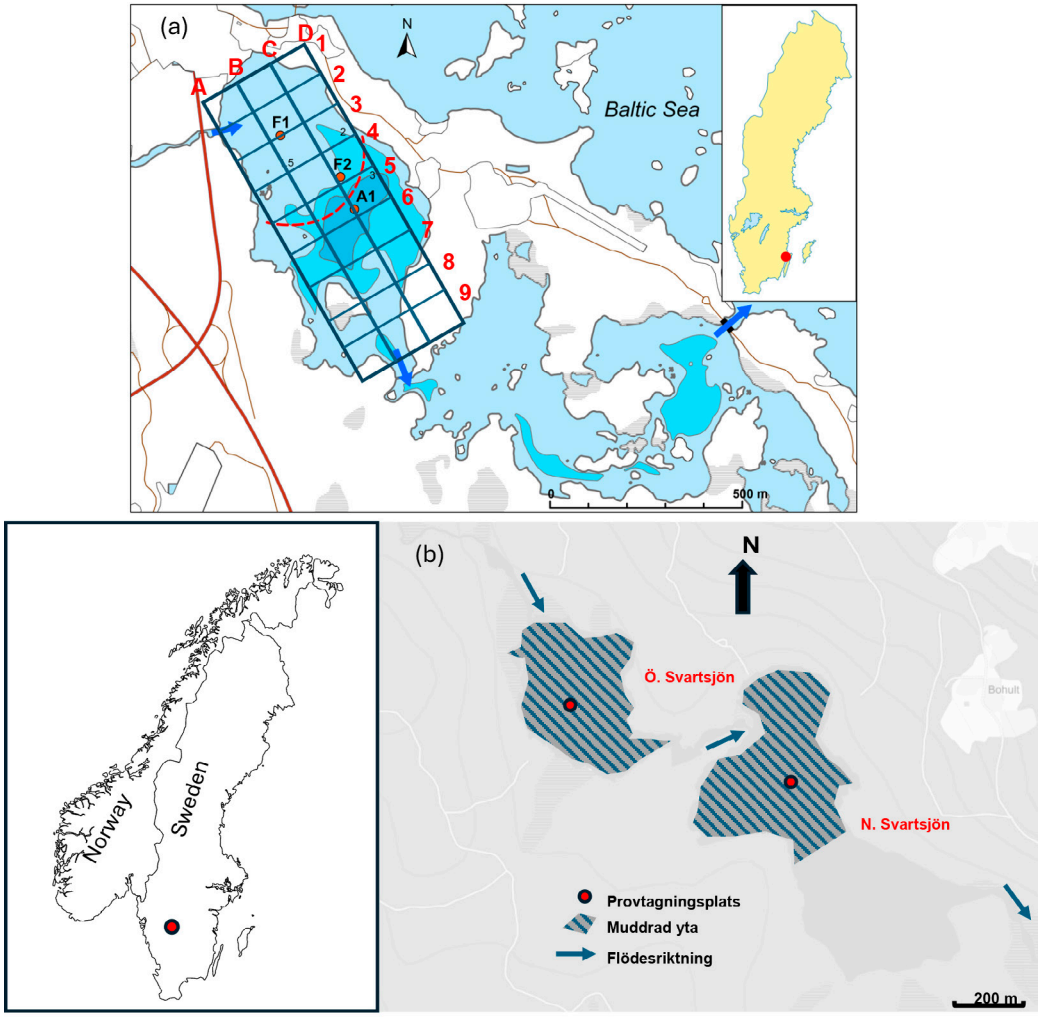
- undersöka fibernedbrytning i Nötöfjärdens sediment genom att jämföra nuvarande med tidigare uppmätt fibermäktighet.
- undersöka fibernedbrytning i Nötöfjärden genom att jämföra nuvarande med tidigare uppmätta kol: kvävekvoter.
- undersöka vilka näringsämnen som är begränsande (kritiska) för fibernedbrytningen i Nötöfjärden.
- utföra mätningar som visar i vilken utsträckning kvicksilvret omlokaliseras och metyleras i Nötöfjärdens fibersedimentet.
- relatera förekomsten av metylkvicksilver i Nötöfjärdens sediment till sedimentkemi och fibernedbrytning.
- undersöka potentialen för olika mikrobiella processer i Nötöfjärdens sediment.
- ta reda på om fiber i sediment stimulerar kvicksilvermetylering genom att utnyttja data från ”Svartsjöprojektet”.
- klargöra vilka processer i Svartsjöarnas fibersediment som kopplar till kvicksilvermetylering.
- undersöka hur kvicksilverexponering påverkar mikroorganismernas produktion av metylkvicksilver i Svartsjöarna.

Projektet (dnr: 2020-0010) är ett av sex projekt som finansierats inom Naturvårdsverkets miljöforskningsanslag med utlysning 2020 och pågick 2021–2024.

1.3 Undersökningsobjekt

I denna rapport redogörs för undersökningar i Nötöfjärden (även kallad Kyrkfjärden) i Kalmar län (figur 1a). I Nötöfjärden har flera undersökningar ägt rum tidigare vilka vi jämför med resultaten från provtagningar vi utfört inom detta projekt 2021 och 2022. Vi utförde även en provtagning 2023 för att bland annat undersöka det mikrobiella samhället i fibersedimenten genom att sekvensera genen *16S rRNA*. De kemiska analyserna av sedimentproverna som då togs (2023) var inte färdiga när denna rapport skrevs.

För att ytterligare belysa effekten av fiber på kvicksilvermetylering utnyttjade vi data genererade i ”Svartsjöprojektet” i vilket mätningar utfördes före och efter sugmuddring av Övre och Nedre Svartsjön (figur 1b). I stort sett all fiber togs bort utom allra närmast strandkanterna. Kvarvarande sediment innehöll < 0,15 µg Hg/g torrvikt, ett krav som ställdes.



Figur 1. Överst (a) visas Nötöfjärden med inlagt rutmönster. Där linjerna skär varandra undersöktes sedimentets fibermäktighet 1976, 1999 och 2022. Vid stationerna F1, F2 (fibersediment) och A1 (ackumulationsbotten) togs prover för kemisk analys inklusive total- och metylkvicksilver 2004, 2021 (endast F2 och A1) och 2022. I nordväst rinner Emmekalvbäcken in i Nötöfjärden. En dammvall förhindrar inflöde av bräckt vatten från Kalmarsund. Ovanför den röda streckade linjen är fibermäkigtigheten som störst men identifierbar fiber förekommer även nedanför (söder om) linjen. Nederst (b) visas Övre och Nedre Svartsjön där suggmuddring av fibersediment på indikerade ytor skedde maj-oktober 2006. Provtagningsplatserna för vatten och sediment (djuphåla i respektive sjö) är utmärkta.

2. Metoder

2.1 Sedimentprovtagning

Den första sedimentprovtagningen i Nötöfjärden ägde rum i augusti 2021. Vi använde då en kajakprovtagare. Med denna kunde vi bara ta cirka halvmeter långa sedimentkärnor. Dessutom noterade vi att sedimentkärnorna i ytskikten inte såg tillfredsställande intakta ut.

I Nötöfjärden i september 2022 togs långa ostörda sedimentproppar för inspektion av fibermäktighet (längder på upp till 2 m krävdes för att komma ner till totalt nedbruten fiber) med utrustning utvecklad av Hampus v.Post. Samma utrustning användes för att erhålla prov för kemiska analyser i olika skikt inom 20–100 cm. Ytprover (0–20 cm) för kemisk och molekyärbiologisk analys togs med en egentillverkad sedimenthämtare (inre rördiameter: 69 mm) där sedimentkärnan trycks upp med en kolv in i en sedimentskivare, detta för att sedimenten var lösa längst upp och därför var svåra att hålla intakta med den långa sedimentprovtagaren (se rapportens framsida). Skikt inom 0–100 cm för kemisk analys togs på liknande sätt vid provtagningen 2004 (Regnell et al. 2014).

Vid provtagningen året 2023 användes den egentillverkade sedimenthämtaren (ovan beskriven) för att erhålla prover för kemisk och molekylärbiologisk analys.

Sedimentprover som analyserades kemiskt och molekylärbiologiskt togs på stationerna F1, F2 och A1, samma som användes för kemisk analys året 2004 (figur 1 a) För visuell bedömning av fibersedimentet togs långa sedimentkärnor (2 m) enligt rutnätet i figur 1a). Skärningspunkterna i rutnätet samt stationerna F1, F2 och A1 lokaliserades med GPS.

Hur provtagningen av sediment utfördes i Svartsjöarna redogörs för av Regnell och Tesson (2024). I korthet, för att erhålla sediment för kemisk analys användes samma typ av egentillverkad sedimenthämtare som den ovan beskrivna med skillnaden att provtagningsröret hade en mindre diameter (inre rördiameter: 45 mm).

2.2 Vattenprovtagning

Hur vattenprovtagningen utfördes i Svartsjöarna redogörs för av Regnell och Tesson (2024). I Nötöfjärden togs ”grab samples” i ytan i augusti 2021 från stationerna A1 och F2. Långa skyddshandskar användes för att inte kontaminera proverna. Ett CTD-instrument försett med prober för fluorescens (klorofyllmätning) och löst syrgas användes för att mäta vertikala profiler av konduktvitet, temperatur, löst syrgas och klorofyll *a*.

2.3 Kemisk analys

Samtliga kvicksilveranalyser utfördes av IVL, Göteborg. För beskrivning, se Regnell och Tesson (2024). Referensprover analyserades vid samtliga analystillfällen för att tillse att erhållna värden var tillförlitliga, vilket gällde i samtliga fall.

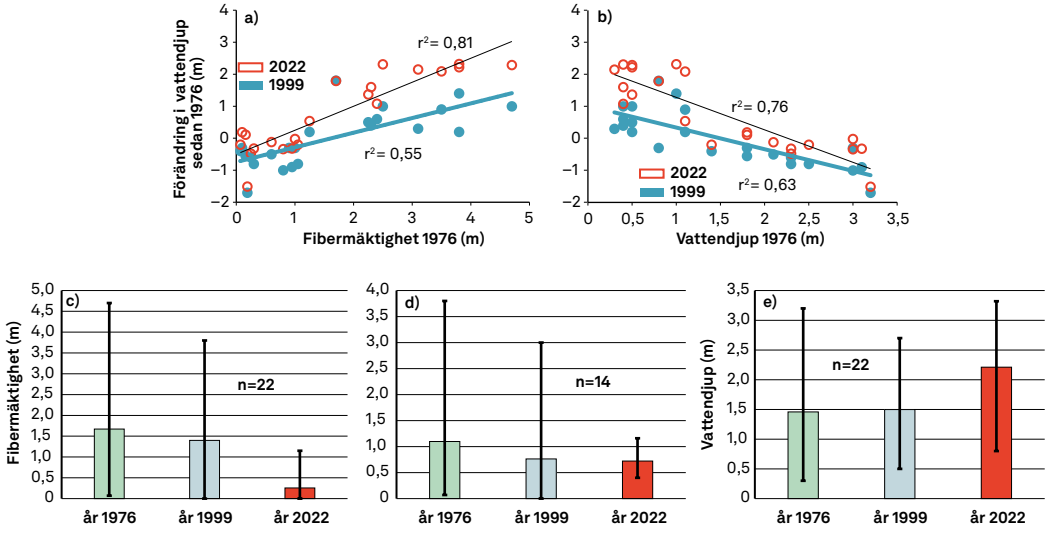
Övriga kemiska analyser utfördes på Biologiska instutitionen, Lunds universitet. Metodiken finns beskriven i Regnell och Tesson (2024). Flera av instrumenten har bytts ut sedan de tidigaste analyserna 1996 men metodiken för analyserna har inte förändrats (metaller, svavel, järn fosfor: ICP-OES, ICP MS; Total kol; organiskt kol och totalkväve: kol/kväve analysator; sulfat: jonkromatografi; ammonium: flow-injection analys med pH-indikator och absorbansmätningar. Med undantag för analyserna av kol och kväve uppslöts sedimentproverna med salpetersyra i kärl som placerades i mikrovågsugn.

3. Resultat och diskussion

3.1 Fiberns kemiska sammansättning och volym i Nötöfjärden

3.1.1 Minskning av fiberns volym över tid

Fiberns kvalitet och mäktighet undersöktes i Nötöfjärden för första gången 4–8 maj 1976 enligt ett upprättat rutmönster där sedimentkärnor togs i skärningspunkterna (Freyschuss och v. Post 1976). Samma rutmönster användes vid en undersökningar 1999 (Hultgren 2000) och i detta projekt i september 2022 (figur 1a). Hultgren (2000) kom fram till att fiberns volym minskat från 400 000–450 000 m³ till 300 000–350 000 m³ mellan 1976 och 1999, det vill säga med 12–33 %. I figur 2a visas förhållandet mellan fibermäktighet uppmätt 1976 och vattendjupsförändringen sedan 1976 för åren 1999 och 2022. Det framgår av figuren att vattendjupsförändringen sedan 1976 på de olika stationerna har ökat linjärt med den fibermäktighet som uppmättes på dessa stationer 1976. Likaså förelåg ett linjärt samband, i detta fall negativt, mellan vattendjupen uppmätta 1976 och vattendjupsförändringen (figur 2b). En sannolik orsak till dessa samband är att erosion av fibersedimenten på grund av gasutveckling och vattenrörelser resulterat i en utjämning av vattendjupen. En annan sannolik orsak är att fibern brutits ner och/eller kompakterats. Nedbrytning av fiber i och nära sedimentytan ökar erosionsbenägenheten, eftersom den bryter upp fibern i finare partikelfraktioner.



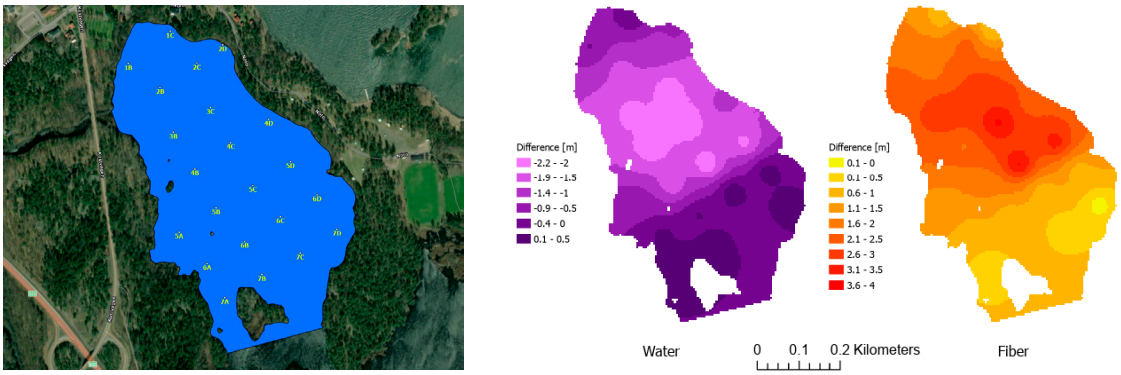
Figur 2. Förändringar i vattendjup i Nötöfjärdens norra inre del sedan 1976 avsatt mot (a) fibermäktighet 1976 och (b) vattendjup 1976. I (c) visas genomsnittlig fibermäktighet 1976, 1999 och 2022 där kraftigt nedbruten fiber vid mätningarna 2022 inte klassificerades som fiber. I (d) visas samma som i (c) men där endast stationer medtogs där sedimentkärnans nedre del vid mätningarna 2022 utgjordes av naturligt sediment. I (e) visas vattendjup 1976, 1999 och 2022. Staplarna är medelvärden och spridningen visar min- och max-värden. n: antalet undersökta stationer i rutnätet i figur 1.

I figur 2c visas fibermäktigheten 1976, 1999 och 2022 baserat på mätningar enligt skärningspunkterna i figur 1a. Enligt figur 2c har minskningen av fibermäktigheten accelererat över tid. En osäkerhet ligger i bedömningen av vad som utgörs av fiber. Året 2022 medtogs inte vad som bedömdes vara kraftigt nedbruten fiber. I figur 2d visas resultaten av en mer konservativ bedömning där enbart stationer i rutnätet medtogs där sedimentkärnorna som togs 2022 nådde ner till naturliga sediment. Enligt denna har inte minskningen av fibermäktigheten accelererat över tid. I figur 2e visas förändringen i vattendjup baserat mätningar enligt rutmönstret i figur 1a, vilka tyder på en acceleration av minskningen av fibermäktighet. Att en ökning av vattenståndet skulle förklara vattendjupsförändringarna motsägs av de förhållanden som visas i figur 2a, b. Tyvärr finns inga angivelser av vattenstånd från 1976 och 1999, men enligt erosionslinjer på klippor runt fjärden var vattenståndet 2022 snarare lågt än högt i förhållande till tidigare vattenstånd (se foto nedan).



Bild 1. Sten i Nötöfjärden med erosionslinjer. Erosionslinjerna tyder på att vattenståndet har varit upp till 0,5 m högre än när vattendjupen uppmättes 2022.

Volymförändringar av fiber- och vattenvolym kan även beräknas med Kringing-interpolation. Genom att utnyttja samma värden som i figur 2a och b från åren 1976 och 2022, kommer man fram till med denna metod att fibermäktigheten har minskat med 84 % och vattenvolymen ökat med 70 % från 1976 till 2022 (figur 3).



	1976	2022	Förändring
Fibervolym (m³)	440 390	69 299	– 84 %
Vattenvolym (m³)	313 703	534 709	+ 70 %

Figur 3. Beräkning av förändring i vatten- och fibervolym i Nötöfjärden mellan åren 1976 och 2022. Längst till vänster visas var vattendjupen och fibermäktigheten mättes.

Sammantaget har fibervolymen i Nötöfjärden minskat med minst 30 % mellan åren 1976 och 2022 (fig, 2d), men troligen med betydligt mer. Minskningen av fibervolymen kan också ha accelererat (figur 2c). Troligen har en kombination av fibernedbrytning och kompaktering orsakat minskningen av fibervolymen. Av dessa processer är det fibernedbrytningen som är mest problematisk från ett miljöriskperspektiv, eftersom den leder till mobilisering av miljögifter som är associerade med fibern, Hg-rmetylering och emissioner av växthusgaser.

3.1.2 Förändring i fiberns nedbrytningsgrad baserad på kol:kväve kvoter

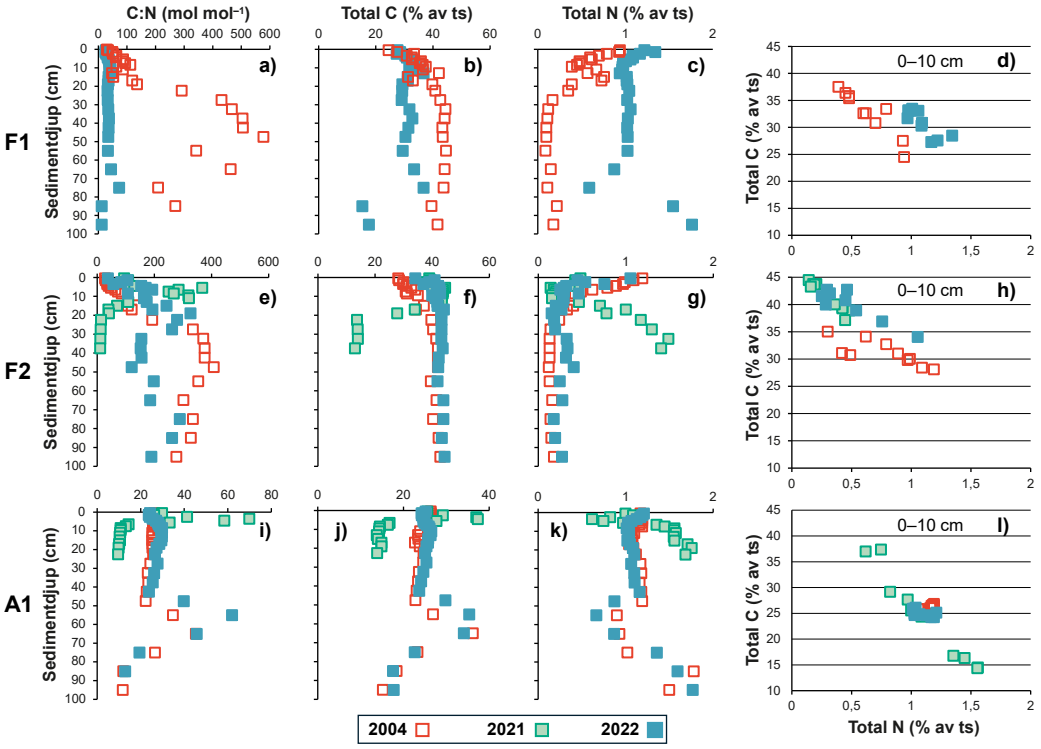
C:N-kvoten (kol: kväve-kvoten) kan utnyttjas för att bestämma fiberns nedbrytningsgrad. I fiber som inte brutits ner mikrobiellt är C:N-kvoten i Nötöfjärden 200–600 (figur 4a, e). I kraftigt nedbruten fiber är den kring 30. C:N-kvoten är lägst i de övre sedimentskikten vilket indikerar att fibernedbrytningen sker främst där och i mindre omfattning i djupare lager (figur 4a, e). Resultaten från provtagningen år 2021 (augusti) avvek från mönstret, vilket skulle kunna bero på att den nedbrutna fibern tidigare borteroderats eller resuspenderats vid provtagningen. Vid detta tillfälle användes en sedimentprovtagare (av kajaktyp) som vi saknade erfarenhet av och vars ventil var svår att få tät.

Vid provtagningen 2022 som skedde med välbeprövad utrustning uppvisade C:N-kvoten det typiska mönstret med lägst C:N-kvoter i ytskikten. I jämförelse med provtagningen som ägde rum 2004 hade C:N-kvoten sjunkit märkbart på stationerna F1 och F2, i synnerhet på station F1 (figur 4a, e). Att C:N kvoten hade sjunkit påtagligt några decimeter ner i sedimentet var anmärkningsvärt med tanke på att fibernedbrytningen tidigare konstaterats ske främst i den översta decimetern (Regnell et al. 2014). En möjlig förklaring är att det underliggande naturliga sedimentet har försett mikroorganismerna med N och fosfor (P) som annars begränsar deras möjlighet att tillväxa på fibern. Detta styrks av att N uppvisade hög halt längst ner i sedimentkärnan (figur 4c). Även P uppvisade hög halt längs ner i sedimentkärnan (data visas ej). Hofsten,v. och Edberg (1972) fann att cellulosafiber bryts ner med ökad hastighet när tillgången på P och N

ökar, även under anaeroba förhållanden. Vattendjupet på station F1 hade ökat från 1,2 m 2004 till 2,3 m 2022, vilket ligger i linje med omfattande fibernedbrytning.

Förutom hög fibernedbrytning skulle de låga C:N-kvoterna längst upp i fibersedimentprofilen kunna förklaras av sedimentation av annat organiskt material med lägre C:N kvoter än fibern. Detta motsägs dock av att sänkningen av C:N-kvoten under sommaren konstaterades vara av samma omfattning i skiktet 1–5 cm som i skiktet 0–1 cm vid undersökningen 2004 (Regnell et al. 2014).

På stationen A1 (ackumulationsbotten) (se figur 1a) där sedimentet av C:N kvoterna att döma består i huvudsak av nedbrutna fiber förelåg ingen tydlig skillnad mellan åren 2004 och 2022 (figur 4i). De avvikande resultat som erhölls 2021 kan delvis förklaras av att station A1 (utmärkt med boj) fellokaliserades med cirka 30 m, något som konstaterades vid provtagningen 2022. Vid provtagningen 2021 tycks sedimentet ha innehållit fiberrester som var mindre nedbrutna, eftersom C:N-kvoterna var betydligt högre än vid provtagningarna 2004 och 2022.



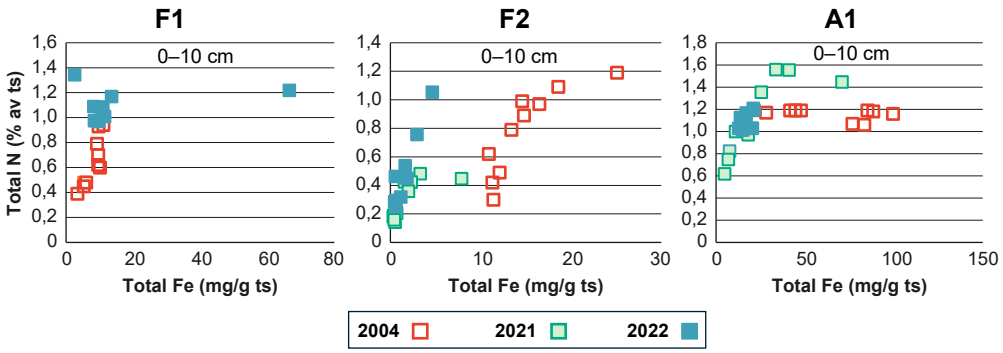
Figur 4. Vertikala profiler i sediment för kol:kväve kvot (C:N) (a, e, i), total kol (Total C) (b, f, j) och total kväve (Total N) (c, g, k). vid de indikerade stationerna och provtagningarna (2004, 2021 och 2022) i Nötöfjärden, samt Total C avsatt mot Total N för prover från den översta decimetern av sedimentet (d, h, l). Inga prover togs från station F1 året 2021.

3.1.3 Assimilering av kväve och mineralisering av organiskt kol

Bakterier och arkéer har en C:N-kvot på 5–6, vilket sannolikt innebär att de för att tillväxa effektivt på den kvävefattiga fibern måste ta upp fixerat N från det överliggande vattnet eller från mikroalger som sedimenterar eller växer på sedimentytan. Färskt organiskt material kan underlätta fibernedbrytningen genom att fungera som energikälla vid nedbrytningen av fiber, en effekt som benämns ”priming” (Riekenberg et al. 2020; Wang et al. 2021).

Det negativa sambandet mellan N och C (figur 4d, h, l) skulle kunna delvis förklaras av att energi krävs för mikroorganismernas assimilering (upptag) av fixerat N. För att erhålla energin mineraliseras eller fermenteras fibern, vilket leder till att C minskar i sedimentet. Möjligen sker även fixering av kvävgas (N_2), vilket är en mycket energikrävande process. Det järnrika enzymet nitrogenas finns i alla kvävefixerande organismer. Det signifikanta positiva sambandet mellan järn (Fe) och N ligger i linje med att kvävefixering är viktig för mikrobiell tillväxt på fibern. Hypotesen stärks dessutom av att det linjära sambandet mellan Fe och N böjer av vid höga järnhalter (figur 5).

Eftersom sulfatreducerande bakterier ofta dominerar kvävefixeringen i anoxiska sediment (Bertics et al. 2010) kan de spela en viktig roll i nedbrytningen av fiber, under förutsättning att kvävefixering bidrar signifikant till assimileringen av kväve, något som bör utredas närmare. Sulfatreduktion har även starka kopplingar till Hg-metyleringen (se avsnitt 3.5.3).

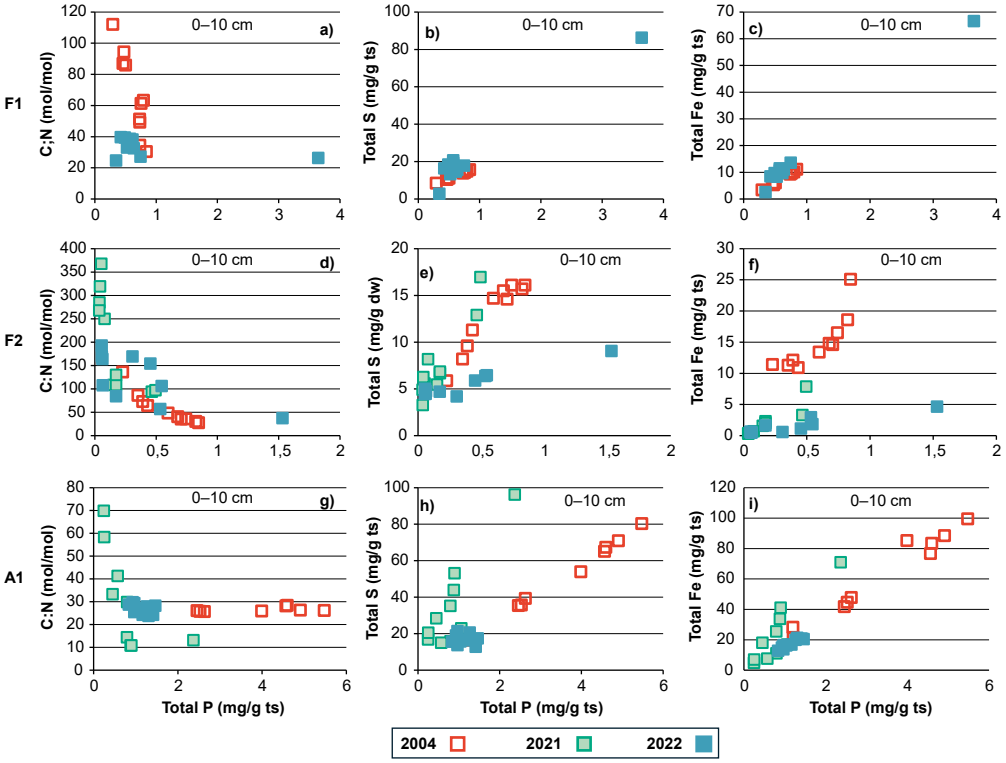


Figur 5. Koncentrationen av totalkväve (Total N) avsatt mot koncentrationen av total järn (Total Fe) i den översta decimetern sediment (1 prov per centimeter, n=10) vid de indikerade stationerna i Nötöfjärden. Samtliga prover från åren 2004, 2021 och 2022 är medtagna (F1; n =20; F2, A1: n =30). Inga prover togs från station F1 året 2021.

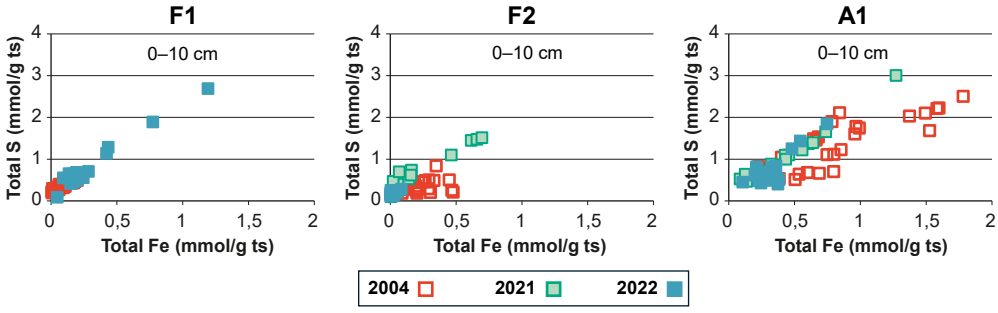
3.1.4 Samband mellan fosfor, svavel och järn

Fosfor (P) är ett ämne som mikroorganismer behöver för tillväxt. Eftersom fibern är fosforfattig behöver mikroorganismerna ta upp fosfor i form av fosfat (PO_4^{3-}) för att kunna tillväxa på fibern. Det inversa sambandet mellan P och C:N kvoten (figur 6a, d, g) indikerar att P spelar en viktig roll i fibernedbrytningen. I likhet med fixerat N måste fosfat tas upp från det överliggande vattnet eller från sedimenterande alger, i det senare fallet med hjälp av fosfataser som bryter loss fosfat från organiskt material.

Sulfatreducerande bakterier reducerar vattenlösligt sulfat (SO_4^{2-}) till sulfid. Sulfiden binds in i sedimentet i form av järnsulfider ($FeS_{(s)}$ och $FeS_{2(s)}$), men reagerar också med organiskt material som därmed får ökat svavelinnehåll. Bildningen av järnsulfid (FeS) och pyrit ($FeS_{2(s)}$), förklarar det positiva sambandet mellan Fe och S (figur 7). Eftersom fosfat och sulfid konkurrerar om bindningen till Fe skulle sambandet mellan S och P kunna vara negativt (Rozan et al. 2002). Emellertid förelåg istället ett positivt samband mellan S och P (figur 6b, e, h), vilket kan ha att göra med att den mikrobiella aktiviteten och därmed sulfidbildningen är positivt korrelerad med upptaget av P. Sulfatreducerande bakterier har ett förhållandevis stort behov av både Fe och P (Postgate 1982) vilket kan ha bidragit till de positiva sambanden mellan S, Fe och P.



Figur 6. Kol: kväve kvoter (C:N) (a, c, g), total svavel (Total S) (b, e, h) och total järn (Total Fe) (c, f, i) avsatta mot total fosfor (Total P) för sedimentprover tagna i den översta decimetern av sedimentet (ett prov per centimeter, n=10) vid de indikerade stationerna i Nötöfjärden. Samtliga prover från åren 2004, 2021 och 2022 är medtagna (F1; n =20; F2, A1: n =30). Inga prover togs från station F1 året 2021.



Figur 7. Koncentrationen av total svavel (Total S) avsatt mot koncentrationen av total järn (Total Fe) i den översta decimetern sediment (ett prov per centimeter) vid de indikerade stationerna i Nötöfjärden. Samtliga prover från åren 2004, 2021 och 2022 är medtagna (F1; n =20; F2, A1: n =30). Inga prover togs från station F1 året 2021.

3.2 Kvicksilver i Nötöfjärdens sediment

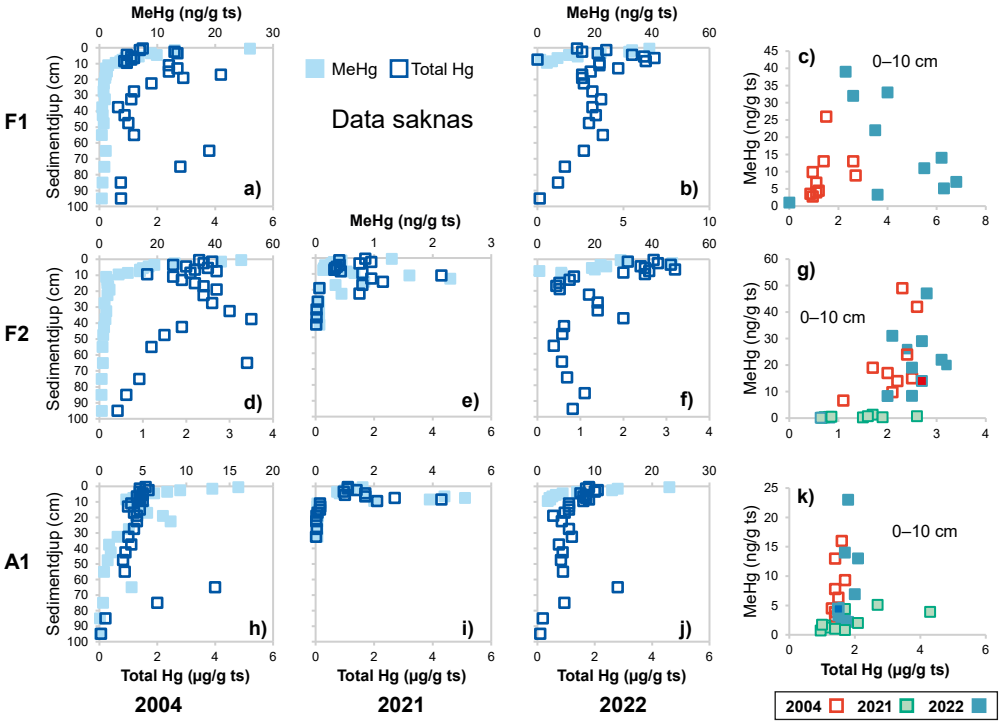
3.2.1 Totalkvicksilver

Kvicksilvret i Nötöfjärdens sediment förklaras av att pappersmassan som användes av pappersbruket (Emsforsbruk) under en tid var behandlad med slembekämpningsmedlet fenylkvicksilveracetat (PMA) (Wiederhold et al. 2015; Pyyny et al. 2000). Kvicksilvret kom ut i Nötöfjärden med fiberhaltigt processvatten som släpptes ut i Emmekalvbäcken, ett biflöde från Emån som mynnar ut i fjärdens norra det (figur 1a). Enlig utförda beräkningar ligger totalt 20–30 kg Hg i sedimenten (Elert och Höglund 2011).

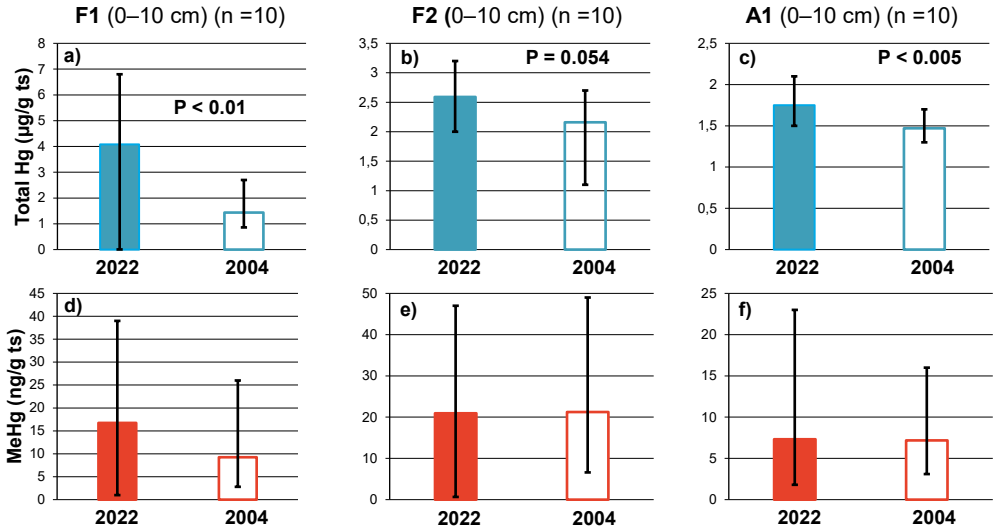
På stationerna F1 och F2 (fibersediment) året 2004 låg de högsta Total Hg halterna på strax över 4 mg Hg/kg ts under det översta 10-cm skiktet (figur 8a, d). Vid provtagningen 2022 förelåg emellertid de högsta halterna i det översta 10-cm skiktet, som högst 6,8 mg Hg/kg ts vilket är den högsta halt som någonsin uppmätts i Nötöfjärdens sediment (figur 8b, f). Jämfört med 2004 var Total Hg halterna i den översta decimetern sediment signifikant högre (Mann-Whitney U-test) 2022 på station F1 och på gränsen till signifikant högre på station F2 ($P = 0{,}054$) (figur 9a, b).

En möjlig förklaring till de ökande Hg-halterna på stationerna F1 och F2 är att ytskiktet brutits ner och eroderats bort varvid ytskiktet arbetat sig neråt mot högre Hg-halter. Det kan också ha skett en anrikning av Hg genom massförlusten orsakad av mineraliseringen av det organiska materialet i sedimentmatrisen. Att anrikningen av Total Hg var högst på station F1 kan ha att göra med att nedbrytningen av fiber har skett med högre hastighet på station F1 än station F2 (figur 4a, e). Detta i sin tur kan bero på att station F1 ligger grundare än F2. En upptransport av Hg på grund av att Hg frigörs som sulfidkomplex och/eller metyleras kan inte uteslutas, men sker i så fall troligen främst i det övre sedimentskiktet där huvuddelen av fibernedbrytningen sker.

På station A1 (ackumulationsbotten där nedbrutet fibermaterial sedimenterar) var också Hg-halterna signifikant högre 2022 än 2004 (figur 9c). Detta ligger i linje med att fibersedimentens Hg-halt i ytskiktet har ökat och att resuspenderad nedbruten fiber från fibersedimentens ytskikt förklarar en stor del av sedimentation vid A1. Vid mätningarna 2004 ökade Hg-halten mot ytan från cirka 0,5 m ner i sedimentprofilen vilket indikerar en successiv ökning av Hg-halten i det material som avsatts på station A1 (figur 8h). Motsvarande kan ses för Hg-profilen som uppmättes 2022 (figur 8j). Inte heller för A1 kan det uteslutas att det sker en upptransport av Hg i sedimentprofilen, men med tanke på att fibermaterialet av C:N-kvoterna att döma är helt nedbrutet (figur 4i) är troligen den mikrobiella aktiviteten låg och därmed bildningen av lösta Hg-föreningar. Dock noterades av Regnell et al. (2014) att den mikrobiella aktivitet som orsakade Hg-rmetylering i sedimentet på station A1 skulle kunna förklaras av att reducerat svavel utgjorde energikälla för koldioxidfixering. Det färska organiska material som då produceras kan utnyttjas bland annat av sulfatreducerande bakterier som samtidigt erhåller oxiderat svavel (elektronacceptor) genom att svavel oxideras i samband med koldioxidfixeringen.



Figur 8. Vertikala koncentrationsprofiler i sediment för totalkvicksilver (Total Hg) och metylkvicksilver (MeHg) (a, b, d, e, f, h, i, j), på de indikerade stationerna i Nötöfjärden och provtagningarna (2004, 2021 och 2022), samt MeHg avsatt mot Total Hg för den översta decimetern av sedimentet (uppdelad i 1-cm skikt) (c, g, k). MeHg mättes endast i den översta decimetern 2022.

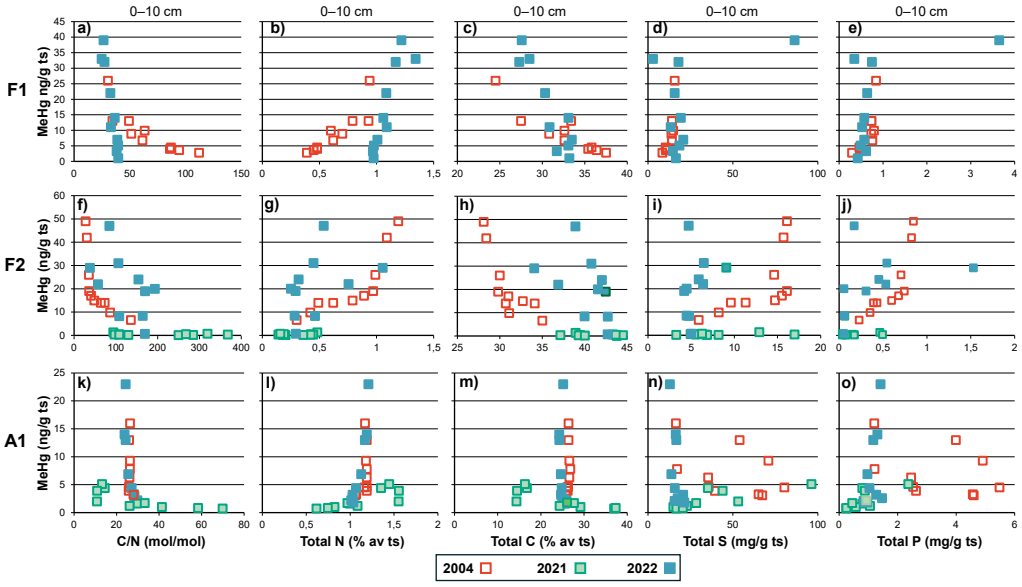


Figur 9. Totalkvicksilver (Total Hg) (a, b, c) och metylkvicksilver (MeHg) (d, e, f) i sedimentetes övre decimeter år 2004 och år 2022 på angivna stationer i Nötöfjärden. Total Hg uppvisade en signifikant skillnad (ökning) mellan 2004 och 2022 (Mann-Whitney U-test) men inte MeHg. Staplarna är medelvärden och spridningen visar min- och max-värden.

3.2.2 Metylkvicksilver

Bildningen av metylkvicksilver (MeHg) gynnas av hög förekomst av organiskt material, i synnerhet när det organiska materialets nedbrytning leder till sulfatreduktion (Regnell och Watras 2019; Regnell och Tesson 2024). I Nötöfjärdens fibersediment når andelen MeHg av Total Hg upp till 2 % i den översta decimetern. Metyleringen av Hg sker främst i detta skikt (figur 8). Detta överensstämmer med iakttagelsen att den mikrobiella aktiviteten som orsakar fibernedbrytning är låg därunder baserat på C:N-kvoter (figur 4a, e). Ett undantag utgörs av station F1 vid provtagningen 2022 då C:N kvoterna indikerade fibernedbrytning längre ner i sedimentet (figur 4a). MeHg mättes bara ner till djupet 10 cm vid den provtagningen så det kan inte uteslutas att metylering har skett på större djup på station F1. MeHg-halterna verkar emellertid i samtliga fall avta snabbt med djupet i den översta decimetern på stationerna F1 och F2 (figur 8). Möjligen var Hg metyleringen låg längre ner i sedimentet för att den mikrobiella aktiviteten inte innefattade sulfatreduktion.

Till skillnad från Total Hg var MeHg-halterna inte högre vid 2022 än vid 2004 års provtagning (figur 9d, e, f). Ett problem med att jämföra punktmätningar av MeHg är att dess temporala variationen är stor och starkt beroende av vilka förhållanden som råder (Regnell et al. 2014). De svaga sambanden mellan Total Hg och MeHg för sedimentproverna som togs i den övre decimetern (0–10 cm) (figur 8c, g, k) indikerar att Total Hg inte var den mest kritiska faktorn vad gäller bildningen av MeHg. Istället visar figur 10 att fibernedbrytning, speglad av C:N-kvoter, mineralisering av organiskt kol (minskande halter av total C), assimileringen av N (ökande halter av total N) och assimileringen av P (ökande halter av total P), var den mest kritiska faktorn.



Figur 10. Metylkvicksilver (MeHg) i den översta decimetern sediment (uppdelad i 1-cm skikt) avsatt mot kol: kväve kvoten (C:N) (a, f, k), total kväve (Total N) (b, g, l), total kol (Total C) (c, h, m), total svavel (Total S) (d, i, n) och total fosfor (Total P) (e, j, o) för prover tagna på de indikerade stationerna i Nötöfjärden 2004, 2021, respektive 2022. Inga prover togs från station F1 året 2021.

Utifrån att sulfatreduktion spelar en avgörande roll i Hg-metyleringen kan det tyckas förvånande att MeHg inte visade det starkaste sambandet med total S (fastläggningen av S ökar vid sulfatreduktion) utan istället med assimileringen av N (se även Regnell et al. 2014). Detta kan emellertid förklaras av att retentionen av MeHg i sediment minskar när sulfidbildningen ökar på grund av att det vattenlösliga komplexet CH_3HgSH/S^- bildas. Därmed kan sulfatreduktion ha gynnat Hg-metyleringen utan att leda till ett starkt positivt samband mellan MeHg och S. Dessutom kan retentionen av S variera, vilket troligen till stor del beror på variation i Fe-förekomst, eftersom S fastläggs som FeS och FeS_2. Att MeHg uppvisade det starkaste sambandet med assimileringen av N skulle kunna delvis förklaras med att sulfatreducerande bakterier och andra sulfidproducerande bakterier både fixerar N_2 och orsakar Hg-metylering. Dessutom speglar assimileringen av N den totala mikrobiella aktiviteten som i sig kan ha inverkan på hur mycket Hg som metyleras (Regnell och Watras 2019).

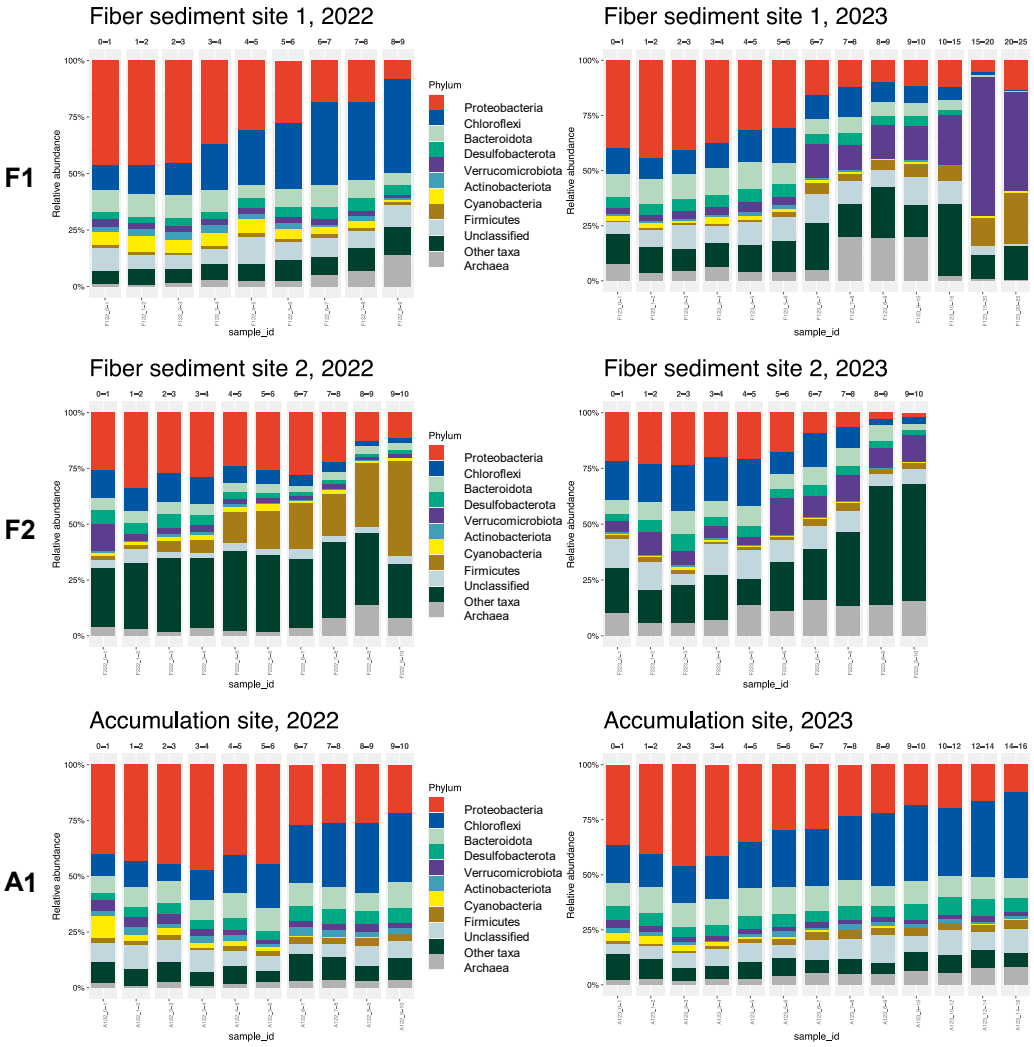
Sammanfattningsvis är Hg-metyleringen starkt kopplad till fibernedbrytningen. Att det sker en ökning av Total Hg över tid i det översta sedimentskiktet där den mikrobiella aktiviteten är som högst har troligen betydelse, även om förhållandet mellan MeHg och Total Hg förefaller svagt (figur 8c, g, k). Eftersom fibernedbrytningen är beroende av tillförsel av näringsämnen är det viktigt att se till att dessa ämnens koncentrationer hålls låga i vattnet ovanför fibersedimenten. En annan faktor som troligen är viktig är i vilken utsträckning den nedbrutna fibern eroderar bort. Om den ligger kvar kan den isolera den underliggande fibern och därmed förhindra dess nedbrytning. Vattenströmmar och vattendjup kan därför spela en viktig roll.

3.3 Mikrobiota i Nötöfjärdens sediment

Sedimentprover från provtagningarna 2022 och 2023 undersöktes med avseende på relativ förekomst av olika mikroorganismer genom amplifiering och sekvensering av genen *16S rRNA,* främst i den översta decimetern av sedimentet.

3.3.1 Dominerande taxonomiska grupper

Det fylum som dominerade i den översta decimetern sediment på stationen F1 var *Proteobacteria,* följt av *Chloroflexi, Bacteroidota, Verrucomicrobiota* och *Firmicutes.* På station F2 dominerade *Proteobacteria*, följt av *Firmicutes, Chloroflexi, Bacteroidota* och *Verrucomicrobiota*. På station A1 där sedimentet till stor del består av nedbruten fiber dominerade *Proteobacteria,* följt av *Chloroflexi, Bacteroidota, Firmicutes* och *Verrucomicrobiota*. Arkéer utgjorde i samtliga fall en relativt liten del av det mikrobiella samhället. De tycktes öka med sedimentdjupet medan det motsatta gällde för *Proteobacteria*. Andelen *Firmicutes* tycktes öka med ökat sedimentdjup (figur 11). Några slutsatser av detta är svårt att dra. Eftersom mikrobiella samhällen i fibersediment så vitt vi vet aldrig tidigare undersökts får resultaten betraktas som en tidig indikation på sammansättningen av mikroorganismer i fibersediment. Förutom bakterier och arkéer kan mikrosvampar troligen spela en viktig roll i fibernedbrytningen.



Figur 11. Sammansättning av mikroorganismer (dominerande fyla) i Nötöfjärdens fibersediment (F1 och F2) på olika nivåer (0–1 cm, 1–2 cm, etc.) och i sediment på en ackunulationsbotten (A1) där nedbrutet fibermaterial sedimenterar.

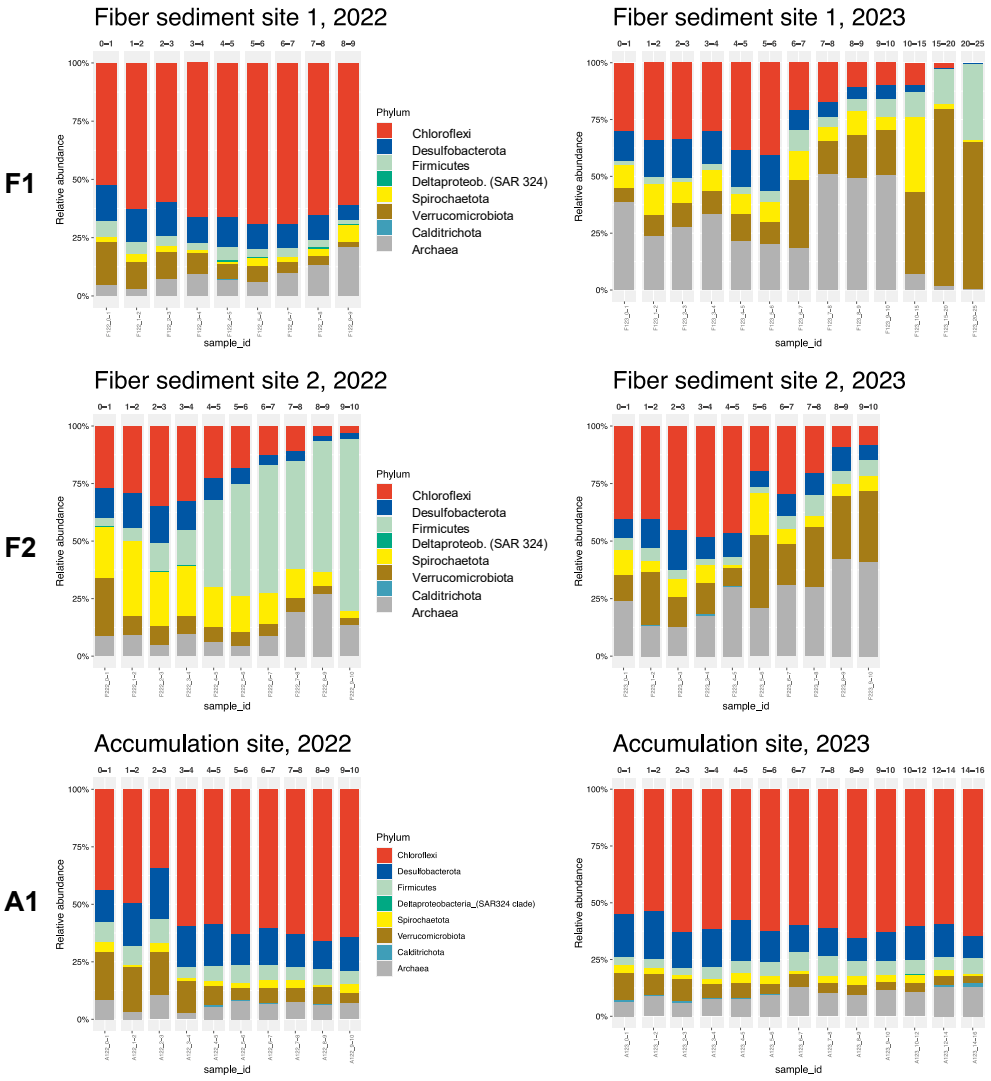
3.3.2 Möjliga bärare av kvicksilvermetyleringsgener

Kvicksilvermetyleringsgenerna *hgcA* och *hgcB* hittas inom allt fler taxonomiska grupper, hittills närmast uteslutande i anaeroba (syrefria) eller syrefattiga miljöer. Kopplingen mellan fylogeni, varianter och förekomst *hgcA* och *hgcB* är tämligen svag, vilket tyder på att horisontell genöverföring av dessa gener har ägt rum (Parks et al 2013; McDaniel et al. 2020). Generna har hittats inom *Deltaproteobacteria* (sulfat- och järnreducerare), metanogener (arkéer), *Firmicutes*, *Chloroflexi* och *Verrucomicrobiota*, men även inom andra fyla (Jones et al, 2019; McDaniel et al. 2020).

Snarare än förekomsten av olika mikroorganismer bestämmer troligen den kemiska miljön (vilken till stor del styrs av olika mikrobiella processer) i vilken utsträckning generna *hgcA* och *hgcB* förekommer (Parks et al 2013). Mikroorganismernas upptag av Hg bestäms av kvicksilvrets koncentration och förekomstform (speciering), samt i vilken utsträckning metalltransportörer i mikroorganismernas cellmembran är aktiverade. Ett stort antal inkubationsstudier har visat att MeHg utsöndras från

cellerna kort tid efter att det bildats (Regnell och Watras 2019). Troligen är därför metylering ett sätt för mikroorganismer att bli av med kvicksilvret (Regnell och Watras 2019; McDaniel et al. 2020). Sulfid spelar en viktig roll i metyleringen genom att den bildar föreningar/nanopartiklar med Hg som tas upp av mikrober. Dessutom underlättar sulfiden utsöndringen av MeHg. Men när sulfidkoncentrationen ökar över en viss nivå minskar Hg-metyleringen (Barrouilhet et al. 2023). Troligen beror detta på utfällning av $HgS_{(s)}$ och minskad mikrobiell aktivitet.

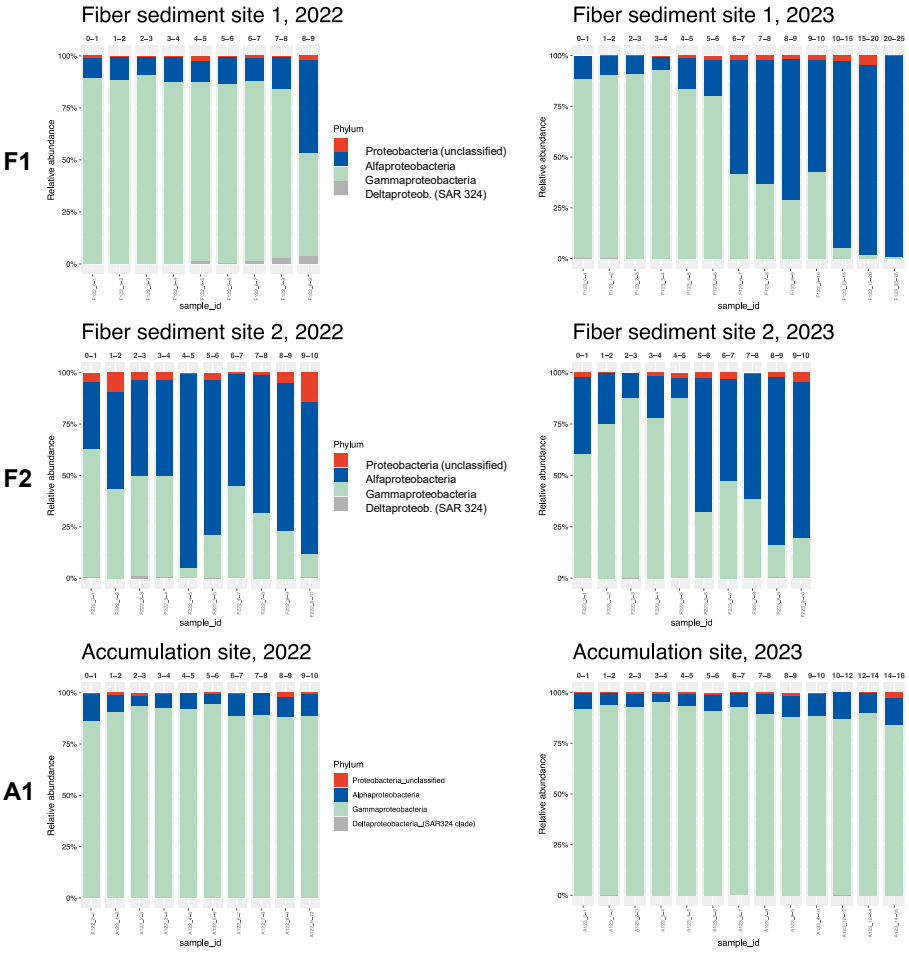
Av de fyla inom vilka kvicksilvermetylerare har identifierats i olika studier förefaller *Chloroflexi* ha högst abundans i Nötöfjärdens sediment, men variationen är stor både mellan stationerna och tidpunkterna då sedimentproverna togs, men också mellan sedimentens olika skikt. Den knappa förekomsten av *Deltaproteobacteria* som innefattar sulfatreducerande bakterier är anmärkningsvärd (figur 12). Regnell et al. (2014) noterade att svavelhalten i de övre sedimentskikten ökade markant under sommarmånaderna på stationerna F1 och F2. Detta indikerar att sulfatreduktion äger rum i Nötöfjärdens fibersediment.



Figur 12. Sammansättning av taxonomiska grupper (fyla) inom vilka det finns kvicksilvermetylerare i Nötöfjärdens fibersediment (F1 och F2) på olika nivåer (0–1 cm, 1–2 cm, etc.) och i sediment på en ackunulationsbotten (A1) där nedbrutet fibermaterial sedimenterar.

3.3.3 Olika klasser av *Proteobacteria*

Deltaproteobacteria är den taxonomiska grupp som mest förknippas med kvicksilvermetylering. Men dess förekomst var låg jämfört med de andra taxonomiska grupperna som innehåller Hg-metylerare i fibersedimentet (figur 12). Likaså utgjorde *Deltaproteobacteria* endast en liten del av summan av alla identifierade *Proteobacteria*-klasser. Klassen med överlägset högst abundans var *Gammaproteobacteria* (figur 13). Inom denna klass finns både ligninnedbrytare (Duran et al. 2022) och kemolitoautotrofa svaveloxiderare (Dyksma et al. 2016). Andelen *Gammaproteobacteria* var högst på station A1 (figur 13) där sedimentet består av nedbrutet fibermaterial och där halten av järnsulfid är högre än i fibersedimentet (Regnell et al. 2014). Järnsulfid kan utnyttjas av svaveloxiderare för att fixera kol. Regnell et al. (2014) noterade att halten organiskt kol ökade medan svavelhalten minskade under sommaren på station A1. Detta ligger i linje med reduktion av järnsulfid till mer lösligt svavel och fixering av koldioxid/karbonat. Dessa processer skulle kunna äga rum även i fibersedimentet. Visserligen minskade den organiska halten under sommaren i fibersedimentet men det kan helt enkelt bero på att mineraliseringen av organiskt kol var större än kolfixeringen. Likaså kan den ökande svavelhalten i fibersedimentet under sommaren förklaras av att sulfatreduktionen var större än svaveloxidationen. Kol som fixeras i fibersediment skulle kunna ha en primingeffekt som ökar nedbrytningen av fiber och även Hg-metyleringen (Regnell et al. 2014).



Figur 13. Sammansättning av olika klasser av Proteobacteria i Nötöfjärdens fibersediment (F1 och F2) på olika nivåer (0–1 cm, 1–2 cm, etc.) och i sediment på en ackunulationsbotten (A1) där nedbrutet fibermaterial sedimenterar.

Man kan notera att *Alphaproteobacteria* hade betydligt högre relativ abundans i fibersedimentet (F1 och F2) än i sedimentet på ackumulationsbottnen (A1) (figur 13.). En del av dessa är kvävefixerare men sådana finns representerade även inom *Chloroflexi, Firmicutes* och *Deltaproteobacteria* (Tsoy et al. 2016).

3.4 Vattenkemin i Nötöfjärden

Vattenkemin undersöktes vid endast ett tillfälle i samband med provtagningen av sediment i augusti 2021. Proverna togs vid station F2 och A1. Eftersom ingen skiktning rådde togs endast vattenprov i ytan (0,5 m). Resultaten jämförs med de som erhölls 2004. Klorofyll a, konduktivitet, syrgas och temperatur mättes emellertid genom hela vattenpelaren med CTD försedd med prober för syre och fluorescens.

3.4.1 Baskemi

Konduktiviteten var vid provtagningstillfället i augusti 2021 13 mS/m. Året 2004 låg konduktiviteten i medeltal också på 13 mS/m med mycket liten variation över året. Detta indikerar att inget intrång av bräckt vatten har ägt rum.

Syre och temperatur låg stabilt ner till strax ovan sedimentet. I ytvattnet (0,5 m) låg löst syre på 9,6 mg/L och vid botten på 8 mg/L (3 m). Temperaturen var 20,3 respektive 20,2 °C.

pH uppmättes till 7,0 vid 2021 års provtagning och låg nära 7 under hela 2004.

TOC (organiskt kol i ofiltrerat vatten) uppmättes vid provtagningen 2021 till 12,5 mg/L (12, 13, n=2). Under 2004 låg TOC på i medeltal 15,5 mg/L med liten variation.

Fosfat (PO_4^{3-}) var under detektionsgränsen 0,01 mg P/L vid provtagningen 2021 och låg på 0,01 mg P/L med liten variation under 2004.

Nitrat (NO_3^-) låg på 0,026 mg N/L (0,026, 0,026) vid provtagningen 2021 och på i medeltal 0,18 mg N/L med relativt stor variation under 2004. Detta tyder på att nitrathalterna har minskat men underlaget för påståendet är svagt.

Ammonium (NH_4^+) låg på 0,043 mg N/L (0,041, 0,045) vid provtagningen 2021 och på i medeltal 0,05 mg/L med liten variation under 2004, vilket tyder på att ingen större förändring som påverkar ammonium har skett.

Sulfat (SO_4^{2-}) låg på 4 mg S/L vid provtagningen 2021. Sulfat tycks ej ha mätts 2004. Sulfatkoncentrationen visar precis som konduktiviteten att bräckt vatten ej tränger in i Nötöfjärden.

Klorofyll *a* (mätt som fluorescens med CTD) låg på 2 µg/L i ytan och ner till 2,5 m varefter en kraftig ökning kunde ses som kan ha berott på resuspension av sediment. Klorofyll mättes inte 2004.

Sammanfattningsvis finns inga tydliga tecken på att vattenkemin har förändrats påtagligt mellan 2004 och 2021.

3.4.2 Kvicksilver

Total Hg i ofiltrerat ytvatten låg vid provtagningen i augusti 2021 på 5,2 ng/L (5,2, 5,2). Under 2004 låg totalkvicksilverkoncentrationen i medeltal på 7 ng/L med relativt stor variation. I filtrerat ytvatten (< 0,45 µm) låg Total Hg 2021 på 1,8 ng/L (1,8, 1,9) och under 2004 på i medeltal 2,9 mg/L med relativt liten variation. En relativt stor

andel Hg var således bunden till partiklar. En möjlig förklaring till detta är förekomst av biologiskt material i de ofiltrerade proverna. En notis om detta erhölls från IVL:s laboratorium för proverna tagna 2021.

MeHg i ofiltrerat vatten låg på 0,19 ng/L (0,19, 0,19) och i filtrerat vatten på 0,10 ng/L (0,10, 0,11). Under 2004 låg MeHg i ofiltrerat vatten i medeltal på 0,7 ng/L och i filtrerat vatten på 0,35 ng/L, båda med stor variation.

Några säkra slutsatser om förändringar i koncentrationerna av total- eller MeHg kan inte dras. Punktmätningen 2021 låg inom standardavvikelserna för 2004, men lägre än medelkoncentrationerna. Båda åren var en förhållandevis stor andel av metylkvicksilvret partikelbundet, vilket skulle kunna bero på att de ofiltrerade proverna innehöll biologiskt material. Oftast gäller att MeHg passerar 0,45 µm filter i större utsträckning än Total Hg.

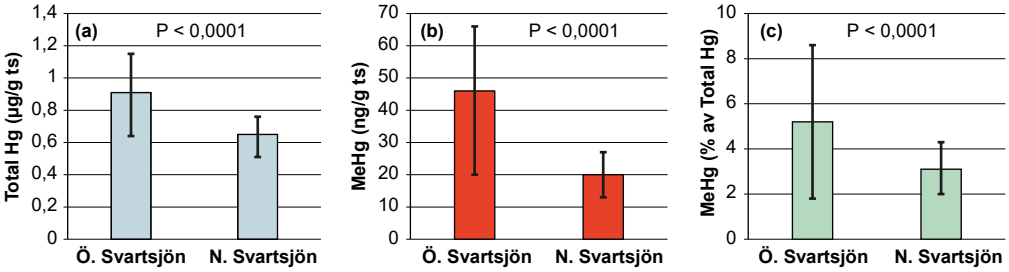
3.5 Svartsjöarna

För att ytterligare belysa effekten av fiber på Hg-metyleringen utnyttjade vi data som genererades i Svartsjöprojektet före och efter borttagande av Hg-kontaminerade fibersediment (figur 1b) som bestod av mätningar av Total Hg och MeHg i sediment, vatten, fisk och zooplankton. Analysen av dessa data publicerades nyligen i tidskriften Environmental Pollution (Regnell och Tesson 2024). En sammanfattning av de viktigaste punkterna följer nedan.

3.5.1 MeHg-halterna i sediment och vatten i Övre och Nedre Svartsjön före avlägsnandet av fiber

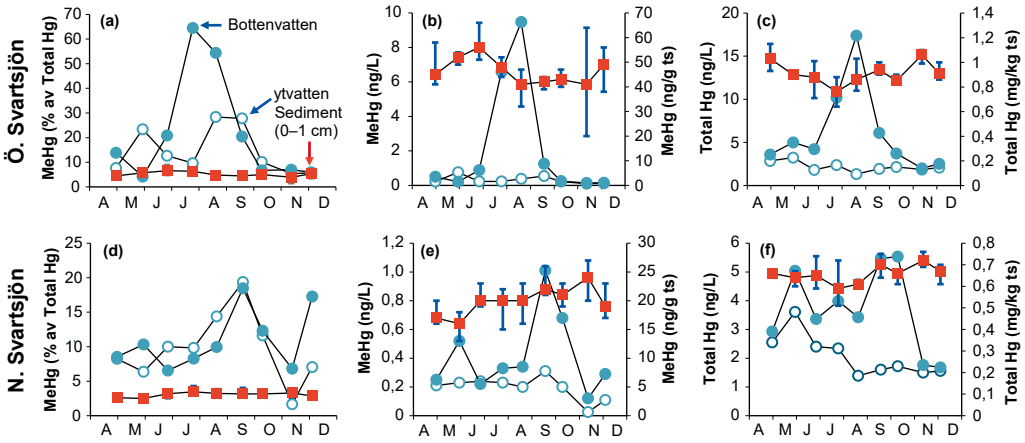
Eftersom huvuddelen av fibern som avlägsnades fanns i Övre Svartsjön belyses frågan om fibern ökar Hg-metyleringen av en jämförelse av MeHg-halterna i sediment och vatten från Övre och Nedre Svartsjön som de var före åtgärd.

Vid månatliga mätningar i ytsediment (0–1 cm) centralt i respektive område med fiber under 1996 framkom att både MeHg- och Total Hg halterna var signifikant högre i Övre Svartsjön än i Nedre Svartsjön. Detta gällde även andelen av Total Hg som utgjordes av MeHg (figur 14).



Figur 14. Totalkvicksilver (Total Hg) (a), metylkvicksilver MeHg (b) och andelen MeHg av Total Hg (c) i Övre och Nedre Svartsjöns ytsediment (0–1 cm) i djuphålorna året 1996 (före muddring) baserat på månatliga mätningar maj–december. Staplarna är medelvärden och spridningen visar min- och max-värden. P-värden: Mann-Whitney U-test.

Även i det anoxiska bottenvattnet när vattenmassorna var skiktade under sommaren var koncentrationerna av MeHg betydligt högre i Övre än i Nedre Svartsjön (figur 15). Dessa resultat ligger i linje med att ett fiberrikt sediment ökar produktionen av MeHg jämfört med ett mindre fiberrikt sediment. Noterbart är att andelen MeHg av Total Hg var mycket högre i vattnet än i sedimentet i båda sjöarna (figur 15a, d). Detta kan ha att göra med att MeHg lättare frigörs från partiklar än oorganiskt tvåvärt Hg och för det anoxiska bottenvattnet även bero på att Hg-metyleringen var högre där än i sedimentet.



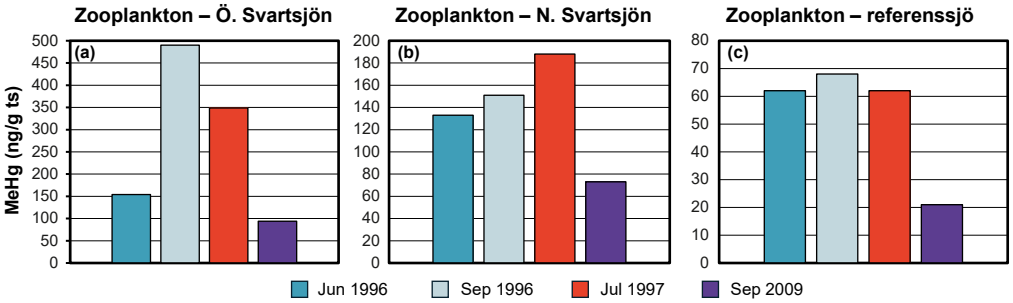
Figur 15. Andel metylkvicksilver (MeHg) av totalkvicksilver (Total Hg) (a, d), MeHg koncentration (b, e) och Total Hg koncentration (c, f) i ytvatten, bottenvatten och ytsediment i Övre och Nedre Svartsjön under 1996 (före åtgärd). Spridningen kring medelvärdet för sedimentproverna visar min- och max-värden (n= 4–5).

3.5.2 Effekter av borttagandet av fibersediment på Total Hg- och MeHg-koncentrationerna i vatten, zooplankton och fisk

Total Hg koncentrationerna i ytvattnet minskade med 19 % i Övre Svartsjön och med 16 % i Nedre Svartsjön baserat på mätningar före och efter muddringen, dock var minskningarna inte statistiskt signifikanta. MeHg minskade med 25 % i Övre Svartsjön ($P < 0,05$, Mann-Whitney U-test) och med 22 % i Nedre Svartsjön ($P < 0,1$).

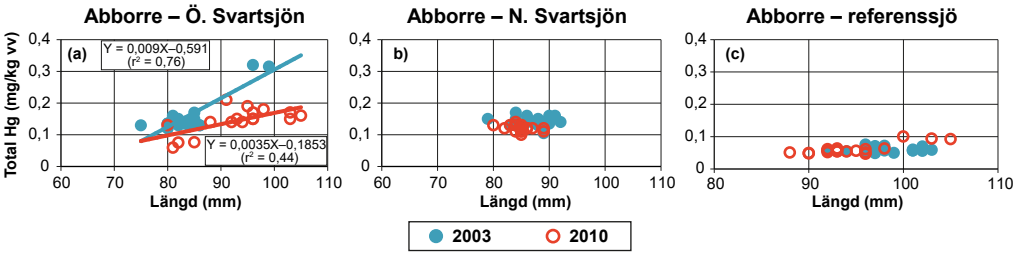
I bottenvattnet minskade Total Hg med 53 % ($P < 0,01$) och MeHg med 82 % ($P < 0,05$) i Övre Svartsjön och med respektive 14 och 43 % i Nedre Svartsjön, men minskningarna av koncentrationerna i Nedre Svartsjön var ej statistiskt signifikanta. När sjöarna var termiskt skiktade under sommaren var minskningarna betydligt större än vad siffrorna ovan anger.

I zooplankton minskade MeHg-halten med 70 % i Övre Svartsjön och med 50 % i Nedre Svartsjön baserat på tre mätningar före och en efter muddringen. I referenssjön Enegrenen var den procentuella minskningen ungefär den samma men provet som togs efter muddringen innehöll stora mängder av en kiselalg som sannolikt spädde ut metylkvicksilvret (figur 16a, b, c). Eftersom minskningen av MeHg i zooplankton var större än minskningen i ytvattnet (se ovan) togs troligen MeHg upp från det anoxiska bottenvattnet. Detta överensstämmer med en studie av en reservoar i Kalifornien i vilken MegHg i zooplankton ökade vid omblandningen av vattenmassan (Slotton et al. 1991). Man kan för övrigt notera att MeHg halterna i zooplankton från Övre Svartsjön före muddringen var som högst i september då skiktningen i sjön höll på att brytas upp (figur 16a).



Figur 16. Metylkvicksilver i zooplankton från före åtgärden (1996, 1997) och efter åtgärden (2009) i (a) Övre Svartsjön, (b) Nedre Svartsjön och i referenssjön Enegrenen belägen uppströms kvicksilver- och fiberutsläppen.

Minskningen av Total Hg i abborrmuskel (småabborrar) var procentuellt sett lägre än i zooplankton men signifikant i båda sjöarna, medan ingen förändring ägde rum i referenssjön under samma tid (figur 17). I Övre Svartsjön hade enligt regressionslinjerna en 10 cm abborre 47 % lägre Hg-halt efter muddringen (i stort sett allt Hg i fiskmuskel är MeHg) och i Nedre Svartsjön hade Hg-halten i abborrar mellan 7,9 och 9,2 cm minskat med 16 % ($P < 0{,}0001$, Mann-Whitney U-test) Abborre söker föda i den strandnära zonen där muddring ej utfördes, vilket kan förklara att Hg-halten sjönk mindre i abborre än i zooplankton.

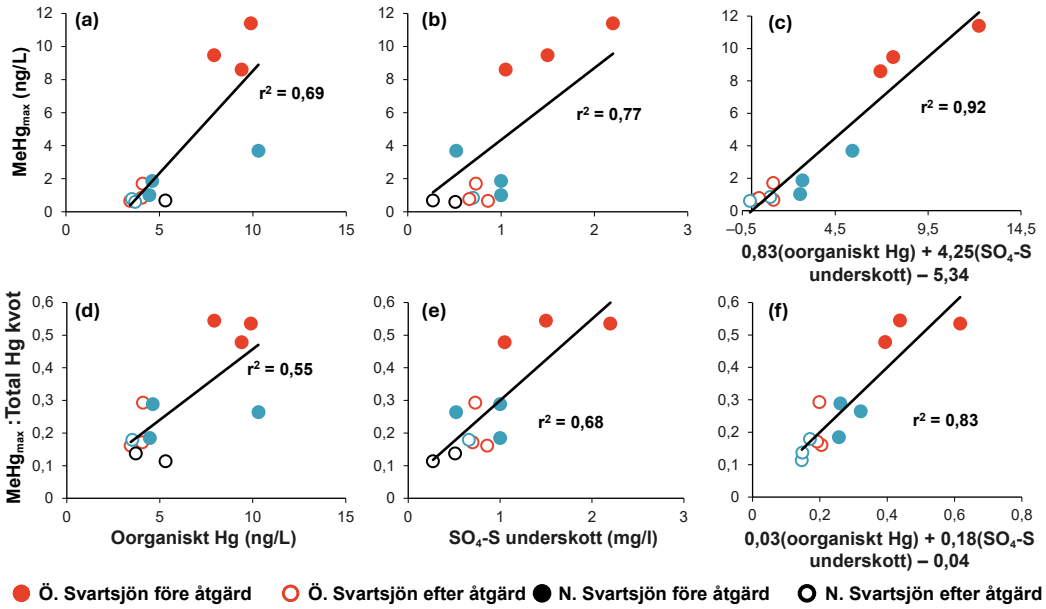


Figur 17. Kvicksilver i muskel från abborre fångad före åtgärd (2003) och efter åtgärd (2010) i (a) Övre Svartsjön, (b) Nedre Svartsjön och (c) i referenssjön Enegrenen belägen uppströms kvicksilverutsläppen. I Övre Svartsjön ökade abborrarnas Hg-halt med storleken (längden) men inte i de andra sjöarna.

3.5.3 Sediment- och vattenkemins inverkan på metylkvicksilver i anoxiskt bottenvatten

Uppenbart är att fiber i sedimentet ökade förekomsten av MeHg i det överliggande vattnet. Frågan är varför. Vi avsatte den för varje år uppmätta maximala MeHg-koncentrationen ($MeHg_{max}$) i bottenvattnet åren före och efter muddringen mot samtidigt uppmätta sulfatunderskottet (indirekt mått på sulfatreduktionen som är skillnaden mellan sulfatkoncentrationen i ytvattnet och sulfatkoncentrationen på det aktuella djupet i bottenvattnet) och koncentrationen av oorganiskt kvicksilver (= Total Hg – MeHg). När data från bägge sjöarna utnyttjades framgick att $MeHg_{max}$ ökade med både sulfatunderskott och oorganiskt Hg. Samma gällde för kvoten $MeHg_{max}$: Total Hg (figur 18). Av det sistnämnda förhållandet kan man dra slutsatsen att både de lägre koncentrationerna av oorganiskt Hg och den lägre sulfatreduktionen åren efter åtgärden gjorde det mindre gynnsamt för mikroorganismerna att metylera Hg. En invändning kan vara att sulfatreduktionen speglar den totala mikrobiella

aktiviteten och att den därför inte har någon specifik roll i Hg-metyleringen. Detta motsägs emellertid av att järn (Fe), löst organiskt kol (DOC) och oorganiskt kol (IC) som också speglar den mikrobiella aktiviteten låg på liknande nivåer i sjöarnas bottenvatten, till skillnad från sulfatunderskotten (Regnell och Tesson 2024).



Figur 18. Den maximala uppmätta MeHg-koncentrationen i bottenvattnet ($MeHg_{max}$) (a, b, c) samt kvoten $MeHg_{max}$: Total Hg (d, e, f) avsatta mot den samtidigt uppmätta koncentrationen av oorganiskt Hg (a, d), det samtidigt mätta sulfatunderskottet (b, e) samt avsatta mot en linjär kombination av oorganiskt Hg och sulfatunderskott (c, f).

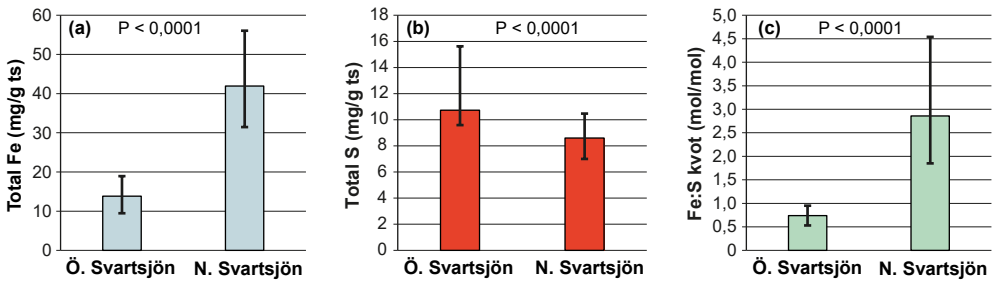
Effekten av sulfatreduktion på Hg metyleringen kan förklaras av att sulfid ökar mikroorganismernas exponering för Hg. Detta beror i sin tur på uppkomsten av $Hg(SH)_2$ och nanopartiklar bestående av HgS som tas upp av mikroorganismer, samt möjligen att metalltransportörer avsedda att ta upp essentiella metaller aktiveras när dessa är svårtillgängliga på grund av stark bindning till reducerade svavelföreningar. Dessutom gör sulfid att det blir lättare att bli av med MeHg på grund av bildningen av det vattenlösliga komplexet CH_3HgSH/S- eller motsvarande komplex med tioler som också bildas när sulfat reduceras till sulfid. Metylering av Hg är troligen ett sätt för mikroorganismerna att bli kvitt Hg som tagits upp passivt eller av misstag av metalltransportörer.

Om det bekräftas av andra studier att det är mindre gynnsamt för mikroorganismer att metylera Hg när Hg-exponeringen sjunker borde detta öka incitamenten att minska mängden Hg i miljön och ytterligare minska utsläppen av svaveldioxid till atmosfären.

Bildningen av reducerade svavelföreningar som en följd av sulfatreduktion gör också att MeHg frigörs från partiklar, vilket bidrar till uppbyggnaden av MeHg i anoxiskt bottenvatten. Även oorganiskt Hg frigörs från partiklar i sulfidrikt vatten vilket åtminstone delvis förklarar att Total Hg koncentrationerna var högre i bottenvattnet än i ytvattnet i båda sjöarna (figur 15c, f).

Förutom sulfareduktion spelar järn (Fe) en viktig roll i kvicksilvrets fördelning mellan vatten och partiklar. Fe i sediment binder nämligen sulfid som då i mindre utsträckning reagerar med Hg. Sulfidreaktivt järn fasthåller därför både oorganiskt Hg och MeHg.

Med detta sagt finns det åtminstone två anledningar till att fiber i sediment orsakar höga MeHg-koncentrationer i det överliggande vattnet. Den ena är att fibern genom att den bryts ner och tär löst syrgas gynnar sulfatreduktion som ökar Hg-metyleringen och metylkvicksilvrets vattenlöslighet. Den andra är att fibern har lågt innehåll av Fe och därmed inte fasthåller MeHg, oorganiskt Hg och sulfid i samma grad som mer Fe-rika sediment. Övre Svartsjöns fiberrika sediment innehöll signifikant mer svavel (svavel binds in i sedimentet när sulfat reduceras) och signifikant mindre järn än sedimentet i Nedre Svartsjön som innehöll mindre fiber och hade större inslag av naturligt material (figur 19). Troligen bands svavel in i Övre Svartsjöns sediment till stor del genom att fibern tog upp svavlet (sulfurisering av organiskt material).



Figur 19. Total järn (Total Fe) (a), total svavel (Total S) (b) och molkvoten Fe:S (c) i Övre och Nedre Svartsjöns ytsediment (0–1 cm) i respektive sjös djuphåla året 1996 (före muddring) baserat på månatliga mätningar maj–december. Staplarna är medelvärden och spridningen visar max- och minimivärden. P-värden: Mann-Whitney U-test.

4. Slutsatser

4.1 Nötöfjärden

Fibernedbrytning är kritisk för den mikrobiella metyleringen av kvicksilver (Hg) och sker främst i den översta decimetern av fibersedimentet. I Nötöfjärden på stationerna F1 och F2 (fibersediment) är kol: kvävekvoten (C:N-kvoten) kring 30 mol/mol när koncentrationen av metylkvicksilver (MeHg) är som högst. Längre ner i sedimentprofilen är C:N-kvoterna 100–600 mol/mol (mindre nedbruten fiber) och MeHg-halterna låga. En viss uppåtriktad transport och ökad fastläggning (retention) av MeHg med minskat sedimentdjup (ytanrikning) kan ha accentuerat haltökningen av MeHg i fibersedimentens ytskikt.

Det ämne som korrelerar starkast med MeHg är kväve (N). Detta förklaras av att innehållet av N per viktenhet i fibersediment ökar när mikroorganismer assimilerar (tar upp) N och mineraliserar (förbränner) organiskt C. Således speglar N-halten den mikrobiella aktiviteten i fibersedimentet och ju högre denna är desto mer Hg metyleras. Dessutom är det möjligt att sulfatreducerande bakterier spelar en viktig roll i N-assimileringen genom att de fixerar kvävgas (N_2). Dessa bakterier producerar sulfid vilket påverkar den kemiska miljön på ett sätt som leder till ökad Hg-metylering.

En indikation på att assimileringen av fosfor (P) är kritisk för fibernedbrytningen är att C:N-kvoterna minskar med ökad P-halt i fibersedimentet. Det kan noteras att svavel (S) som binds in i sediment på grund av sulfatreduktion korrelerar positivt med P, trots att sulfid och fosfat konkurrerar om bindningen till järn i sedimentet. Detta skulle kunna förklaras av att sulfatreducerande bakterier har ett stort behov av fosfat och att det finns tillräckligt mycket järn (Fe) för att binda både sulfid och fosfat. Fe:S kvoten i Nötöfjärdens fibersediment ligger mestadels under 1 mol/mol. Men det kan ändå finnas tillräckligt med sulfidreaktivt Fe för att binda både sulfid och fosfat, eftersom Fe och S till stor del bildar pyrit (FeS_2) och i mindre utsträckning FeS. Dessutom binds en del av sulfiden in i organiskt material.

Möjligen gäller att sulfatreducerande bakterier spelar en viktig roll i fibernedbrytningen genom sin förmåga att fixera kvävgas. Detta skulle delvis kunna förklara att C:N-kvoten minskar när P ökar, eftersom P i form av fosfat gynnar sulfatreduktion. Om det låga innehållet av N i fibersediment gynnar N_2-fixerare som sulfatreducerande bakterier (något som bör utredas närmare), skulle detta kunna vara en delförklaring till att Hg-metyleringen är högre i fibersediment än i naturliga sediment med lägre C:N-kvoter. Om sulfidreaktivt järn (troligen i huvudsak FeOOH) förbrukas i tillräcklig grad av sulfid kan fosfat frigöras och därmed öka den mikrobiella aktiviteten totalt sett, vilket också gynnar Hg-metyleringen.

Utöver att nedbrytning av fiber leder till Hg-metylering verkar den leda till att Total Hg halterna ökar i fibersedimentens ytskikt över tid. I Nötöfjärden kan detta ha att göra dels med att nedbrytningszonen förflyttas neråt mot högre Hg-halter, dels att det sker en anrikning av Hg när sedimentmatrisen mineraliseras. En viss uppåtriktad transport av Hg kan troligen också äga rum men den är nog begränsad till det övre sedimentskiktet (maximalt några decimeter) där den mikrobiella aktiviteten är hög. Ökningen av Total Hg i sedimentets ytskikt borde öka produktionen av MeHg.

Korrelationen mellan MeHg och Total Hg är visserligen svag i Nötöfjärdens sediment, men detta kan bero på att flera olika faktorer påverkar Hg-metyleringen.

Det hade skett en ökning av Total Hg i ytsedimentet även på en ackumulationsbotten. Detta speglar ökningen av Total Hg i fibersedimentens ytskikt, eftersom sedimentet på denna plats utgörs av nedbruten fiber som mobiliserats från fibersedimentens yta.

Det ter sig inte sannolikt att Total Hg i Nötöfjärdens ytsediment skulle ha ökat på grund av ökad atmosfärsdeposition av Hg eller på grund av ökande Hg-koncentrationer i Emmekalvbäcken, eftersom dessa borde ha minskat snarare än ökat. Det borde i stället ske en utspädning av Hg genom sedimentation av alger och mindre Hg-förorenade partiklar som kommer in med Emmekalvbäcken.

Hur fibernedbrytningen och Hg-metyleringen i Nötöfjärden kommer att fortgå beror på hur den mikrobiella aktiviteten påverkas av framtida miljöförhållanden. Näringsämnet fosfat är troligen kritiskt, liksom sulfatkoncentrationen. Om detta konfirmeras är det viktigt att fosfattillförseln hålls låg. Det är också viktigt att se till att det bräckta vattnet med höga sulfatkoncentrationer inte tränger in i fjärden. Ökad temperatur kommer troligen öka fibernedbrytningen och därmed Hg-metyleringen.

Ett avlägsnande av fibersedimenten skulle minska koncentrationerna av Hg i fisk och andra vattenorganismer. Dessutom skulle det vara mindre viktigt att det bräckta vattnet utestängs och att man därmed kan återskapa de förhållanden som en gång rått i Nötöfjärden.

En åtgärd kan komma att bli mer angelägen i takt med att temperaturen ökar och Hg-halterna ökar i ytan på fibersedimenten där metyleringen sker. Det finns dessutom alltid en risk att atmosfärsdepositionen av sulfat ökar och att bräckt vatten kommer in i viken vid extremväder, vilket skulle förvärra läget ytterligare.

4.2 Svartsjöarna

I Övre och Nedre Svartsjön avlägsnades Hg-förorenade fibersediment genom sugmuddring. Före åtgärden låg huvuddelen av fibern i Övre Svartsjön. Hg-halten i ytsedimenten var också högre i Övre Svartsjön men skillnaden mellan sjöarna i detta avseende var inte så stor. För att utvärdera effekten av fiber på Hg-metyleringen kan man börja med att jämföra andelen metylerat Hg i sedimentet och det överliggande vattnet i sjöarna. En sådan jämförelse visar att andelen metylerat Hg före åtgärden var signifikant högre både i ytsedimentet och i det överliggande vattnet i Övre än i Nedre Svartsjön, ungefär 70 % högre i ytsedimentet och 600 % högre i bottenvattnet när sjöarna var termiskt skiktade under sommaren.

Efter åtgärden sjönk både MeHg-koncentrationen och andelen metylerat Hg i bottenvattnet dramatiskt i Övre Svartsjön, medan minskningen i Nedre Svartsjön var mindre påtaglig. MeHg-halten i zooplankton sjönk med 70 % i Övre Svartsjön och med 50 % i Nedre Svartsjön baserat på tre mätningar före och en mätning efter åtgärden. I småabborre sjönk Hg-halten med 47 respektive 19 %, i båda fallen signifikant. Noterbart är att MeHg i zooplankton sjönk avsevärt mer än MeHg i ytvattnet och ungefär lika mycket som MeHg i bottenvattnet. Detta indikerar att MeHg i bottenvattnet togs upp av zooplankton, i synnerhet under cirkulationen av vatttenmassorna efter sommaren.

Multipel regression utnyttjades för att relatera vattenkemin till den årliga maximala MeHg koncentrationen [$MeHg_{max}$] i bottenvattnet. Baserat på data före och efter åtgärden från bägge sjöarna framkom att sulfatunderskottet (ett indirekt mått på sulfatreduktion) samt koncentrationen av oorganiskt Hg (uppmätta samtidigt som [$MeHg_{max}$]) tillsammans förklarade 92 % av variationen i [$MeHg_{max}$]. Andelen $MeHg_{max}$ av det samtidigt uppmätta totalkvicksilvret förklarades också till stor del (83 %) av sulfatunderskottet och koncentrationen oorganiskt Hg. I båda fallen var sulfatunderskottet och koncentrationen av oorganiskt Hg signifikanta förklarande variabler. Övrig vattenkemi som speglar heterotrof aktivitet (järn, TOC och oorganiskt kol) var inte signifikant korrelerad med [$MeHg_{max}$]. I samtliga fall var sulfatunderskotten och [$MeHg_{max}$] högre i Övre än i Nedre Svartsjön före åtgärden, medan järn, TOC och oorganiskt kol inte skiljde sig åt mellan sjöarna. Tillsammans tyder detta på att fiber i sedimentet leder till hög Hg-metyleringen genom att favorisera sulfatreduktion.

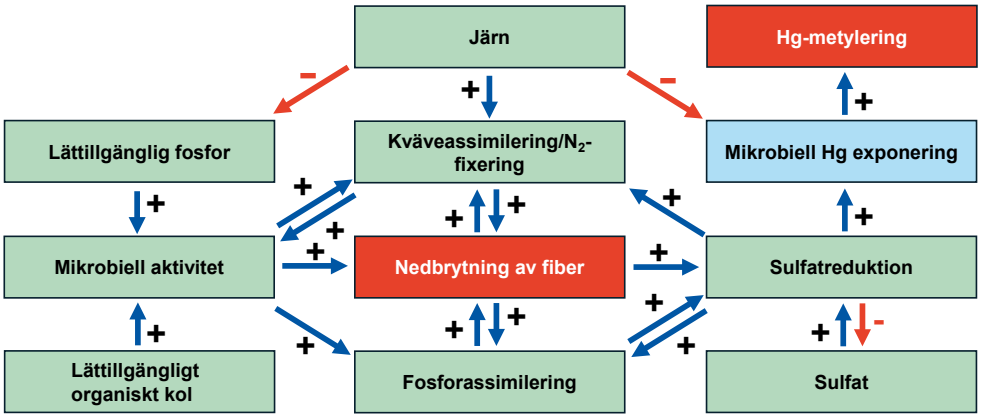
En möjlig orsak till att andelen MeHg av Total Hg ökade med både sulfatunderskott och koncentrationen oorganiskt Hg är att metyleringsprocessen gynnas av hög mikrobiell Hg-exponering. Det förefaller troligt att metylering är en avgiftningsmekanism, eftersom metyleringen underlättar utsöndringen av kvicksilvret. Om framtida studier konfirmerar att metyleringsprocessen gynnas av hög Hg-exponering vore det än mer angeläget att minska Hg-utsläppen i miljön och att sanera Hg-kontaminerade miljöer.

4.3 Syntes

Studierna i Nötöfjärden och Svartsjöarna visar båda på att nedbrytningen av fiber orsakar kvicksilvermetylering. I Nötöfjärden indikerar minskningen av fibervolymen och minskningen av kol: kvävekvoterna i fibersedimenten att fibernedbrytningen är en pågående och möjligen accelererande process. Förutom kvicksilvermetylering kan fibernedbrytningen leda till mobilisering och spridning av diverse miljögifter som är bundna till fibern samt emission av växthusgaser.

Avlägsnandet av fibersediment i Svartsjöarna ledde till en kraftig minskning av metylkvicksilverkoncentrationerna i vatten och zooplankton, troligen tack vare minskad sulfatreduktion och lägre koncentrationer av oorganiskt kvicksilver. Dessa förändringar innebar mindre mikrobiell exponering för kvicksilver. Den minskade exponeringen missgynnade produktionen av metylkvicksilver, dels för att mängden kvicksilver som kunde metyleras minskade, dels för att själva metyleringsprocessen kan ha missgynnats, det senare i linje med hypotesen att kvicksilvermetylering är en avgiftningsmekanism för anaeroba mikroorganismer.

Att avlägsna alla fibersediment i landet tar lång tid om det ens är möjligt. Därför är det viktigt dels att kunna göra riskbedömningar så att en prioriteringsordning kan upprättas, dels att se till att förhållandena i de vattenområdena där fibersediment förekommer är sådana att fibernedbrytningen sker så långsamt som möjligt. Temperaturökningen till följd av klimatförändringarna är svår att göra något åt men den kemiska miljön i vattnet kan man delvis styra lokalt. Nedan ges en schematisk bild som visar hur fibernedbrytningen och kvicksilvermetyleringen beror av biokemiska förhållanden i fibersedimenten och i det överliggande vattnet (figur 20).



Figur 20. Schematisk illustration över hur (i) mikrobiell aktivitet som leder till nedbrytning av fiber påverkas av näringsämnen i vattnet ovan fibersedimenten och i fibersedimentens ytskikt, (ii) hur fibernedbrytningen påverkar processen sulfatreduktion och (iii) hur sulfatreduktion orsakar förhållanden som leder till kvicksilvermetylering. Järn har en mångfasetterad roll i fibernedbrytningen och kvicksilvermetyleringen. Järn binder fosfat och sulfid, vilket missgynnar kvicksilvermetyleringen, men kan samtidigt öka fibernedbrytningen genom att möjliggöra kvävgasfixering. Dock finns i dagsläget bara indicier på att kvävgasfixering äger rum i fiber-sediment. Sulfatreduktion kan reducera järnets förmåga att binda lättillgänglig fosfor och samtidigt orsaka ett överskott av sulfid i förhållande till sulfidreaktivt järn, vilket gynnar kvicksilvermetyleringen.

Källhänvisning

Barrouilhet, S., Monperrus, M., Tessier, E., Kahlfaouri-Hassani, B., Guyoneaud, R., Isaure, M.-P., Goñi-Urriza. M. 2023. Effect of exogenous and endogenous sulfide on the production and the export of methylmercury by sulfate-reducing bacteria. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **30** (2), 2835–3846.

Bertics, V.J., Sohm, J.A., Treude, T.,Chow, C.-E.,T., Capone, D.G., Fuhrman, J.A., Ziebis, W. 2010. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **409**, 1–15.

Duran, K., van den Dikkenberg, M., van Erven, G., Baars, J.J.P., Comans R,N,J,, Kuyper, T.W., Kabel, M.A. 2022. Microbial lignin degradation in an industrial composting envrionment. *Bioresour. Tecchnol. Rep.* **17**, 100911.

Dyksma, S., Bischoff, K., Fuchs, B.M., Hoffman, K., Meier, D., Meyerdierks, A., Pjevac, P., Probandt, D., Richter, M., Stepanauskas. R., Mußmann, M. 2016. Ubiquitous *Gammaproteobacateria* dominate dark carbon fixation in coastal sediments. *ISME J.* **10**, 1939–1953.

Elert, M., Höglund, L. O. 2011. Huvudstudie för Nötöfjärden Oskarshamns kommun. Risker och åtgärdsbehov. Kemakta Rapport 2011-02.

Freychuss, S., von Post, H. 1976. Undersökning av cellulosafiberns utbredning, halt av kvicksilver och torrsubstans i Nötöfjärd (Kyrkfjärden), Påskallavik. IVL-rapport med projektnummer 01-3849.

Frogner-Kockum, P., Dahlberg, A.-K., Lehoux. A., Zhu, W., Eek, E., Wernersson, A.-S., Peng, H., Regnéll, O. 2024. CoGas-projektet. Utveckling av provtagningsmetod för att mäta föroreningstransport med gasflöden från fiberbankar. NV-rapport 7155.

Hofsten, B.v., Edberg, N. 1972. Estimating the rate of degradation of cellulose fibers in water. *Oikos,* **23**, 29–34.

Hultgren, P. 2000. Maringeologiskmiljöundersökning av Nötöfjärden, Oskarshamns kommun. Earth Science Centre. Göteborg University, B227 2000 (Projektarbete).

Jones, D.S., Walker, G.M., Johnson, N.W., Mitchell, C.P.J., Coleman Wasik, J.K., Bailey, J.V. 2019. Moecular evidence for novel mercury methylating microorganisms in sulfate-impacted lakes. *ISME J.* **13**, 1657–1675.

McDaniel, E.A., Petersen, B.D., Stevens, S.L.R., Tran, P.Q., Anantharaman, K., McMahon, K.D. 2020. Expanded phylogenetic diversity and metabolic flexibility of mercury-methylating microorgansisms. mSystems 5 (4), e00299-20.

Naturvårdsverket. 1988. Biologiska effekter av blekeriavlopp. 1988. Rappport/ Naturvårdsverket, 0282–7298; 3498 (red. A. Södergren).

Norrlin, J., Josefsson, S. 2017. Förorenade fibersediment i svenska hav och sjöar. SGU-rapport 2017:07.

Parks, J.M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R.A., Smith, S.D., Tomanicek, S.J., Qian, Y., Brown, S.D., Brandt, C.C., Palumbo, A.V., Smith, J.C., Wall, J.D., Elias, D.A., Liang, L. 2013. The genetic basis for mercury methylation. *Science* **339** (6125), 1332–1335.

Postgate, J.R. 1984. The sulphate-reducing bacteria. 2nd ed. Cambridge university Press, s. 98.

Pyyny, M., Elander, P., Holmström, H. 2000, Kyrkfjärden. Förstudie. Envipro Miljöteknik AB 2000-12-13.

Regnell, O., Elert, M., Höglund, L.O. 2014. Linking cellulose fiber sediment methyl mercury levels to organic matter decay and major element composition. *Ambio* **43**, 878–8790.

Regnell, O., Tesson, S.V.M. 2024. Total mercury and methylmercury in lake water in years before and after removal of mercury-polluted pulp fiber sediment. *Environ. Pollut.* **362**, 125011.

Regnell, O., Watras, C.J. 2019. Microbial mercury methylation in aquatic environments: A critical review of published field and laboratory studies. *Environ. Sci. Technol.* **53** (1), 4–19.

Riekenberg, P.M., Oakes, J.M., Eyre, B.D. Shining light on primingen euphotic sediments: nutrient enrichment stimulates export of stored organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **54** (18), 11165–11272.

Rozan, T.F., Taillefert, M., Trouwborst, R.E., Glazer, B.T., Ma, S., Herszage, J., Valdes, L.M., Price, K.S. 2002. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediment of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic microalgal blooms. *Limnol. Oceanogr.* **47**, 1346–1354.

Slotton, D.G., Reuter J.E., Goldman C.R. Mercury uptake patterns of biota in a seasonally anoxic northern California reservoir. *Water, Air, Soil Pollut.* **80**, (1/4), 841–850.

Tsoy, O.V., Ravcheev, D.A., Cuklina, J., Gelfand, M.S. 2016. Nitrogen fixation and molecular oxygen: comparative genomic reconstruction of transcription and regulation in *Alphaproteobacteria*. *Front. Microbiol.* **7**, 1343.

Wang, Y., Feng, M., Wang, J., Chen, X., Chen, X., Du, X., Xun, F., Ngwenya, B. T. 2021. Algal blooms modulate organic matter remineralization in freshwater sediments.: A new insight on priming effectcs. Sci. Tot. Environ. 784, 147087.

Wiederhold, J.G., Skyllberg, U., Drott, A., Jiskra, M., Jonsson, S., Björn, E., Bourdon, B., Kretzschmar, R. 2015. Mercury isotope signatures in contaminated sediments as a tracer for local industrial pollution sources. *Environ. Sci. Technol.* **49** (1), 177–185.

RAPPORT 7190 | MAJ 2025 ISBN 978-91-620-7190-5 ISSN 0282-7298

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

Nedbrytning av cellulosafiber och kvicksilvermetylering i fiberrika sediment i Nötöfjärden och Svartsjöarna, Kalmar län

Bakomliggande processer och hur dessa påverkas av olika miljöfaktorer

Baserat på mätningar i Nötöfjärden söker rapporten svar på hur fibervolymerna och fiberns ämnessammansättning har förändrats över tid. Resultaten visar att fibervolymerna har minskat med minst 30 % och kanske upp till 80 % sedan 1976. Baserat på förändringar i kol: kvävekvoter sker den mikrobiella nedbrytningen av fiber huvudsakligen i sedimentens ytskikt, troligen för att mikroorganismerna här har större tillgång på näringsämnen än längre ner i sedimentet. En konsekvens av fibernedbrytningen är att kvicksilverkoncentrationerna i de övre sedimentskikten ökar. Kopplingen mellan fibernedbrytning och kvicksilvermetylering illustreras av att metylkvicksilver uppvisar höga koncentrationer i ytskiktet men låga koncentrationer längre ner.

Resultaten från Svartsjöarna före och efter att dessa sugmuddrades för att avlägsna fibersediment visar att fiber ökar andelen kvicksilver som metyleras. En förklaring till detta är att fibernedbrytningen leder till sulfatreduktion som gynnar kvicksilvermetyleringen. Även minskningen av kvicksilverkoncentrationerna som en följd av borttagandet av fibersediment tycks ha missgynnat kvicksilvermetyleringsprocessen. Om detta stämmer borde incitamenten att minska kvicksilvermängderna i biosfären stärkas ytterligare.

NATUR VÅRDS VERKET

Havs och Vatten myndigheten

Naturvårdsverket, 106 48 Stockholm. E-post: registrator@naturvardsverket.se, www.naturvardsverket.se
Besöksadress Stockholm: Virkesvägen 2. Besöksadress Östersund: Forskarens väg 5, hus Ub.