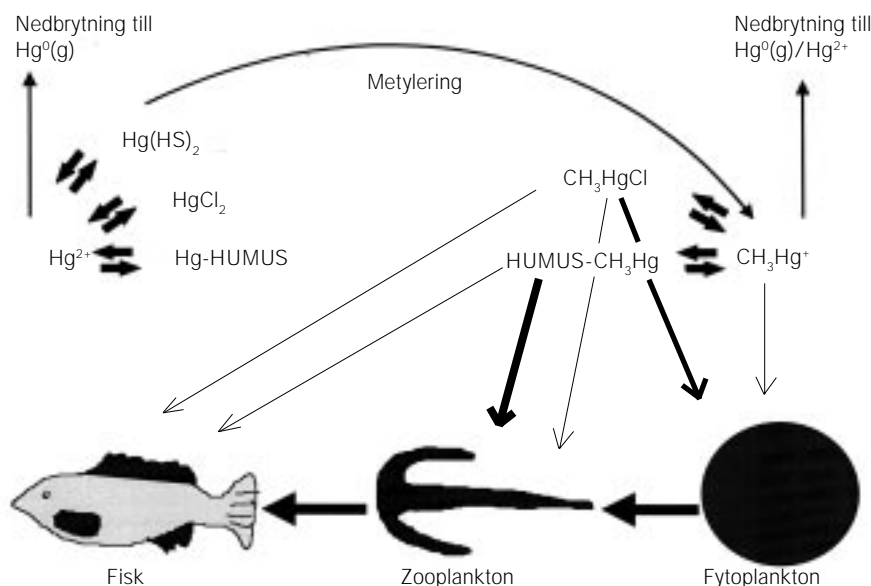


ULF SKYLLBERG

Kvicksilver och metylkvicksilver i mark och vatten

– bindning till humus avgörande för miljörisk

- I många tusentals sjöar i Sverige är kvicksilverhalten i gädda så hög att allmänheten varnas för regelbunden konsumtion.
- Genom att öka rörligheten av humus kan skogsbruksåtgärder som våtmarkskalkning, dikning och störning av mark i områden med utströmmande mark- och grundvatten, leda till ökad halt av kvicksilver och den mer giftiga formen metylkvicksilver i vattendrag och sjöar.
- I jordar och sediment med låga syrehalter omvandlas kvicksilver till metylkvicksilver som lättare tas upp av till exempel fisk. Mängden kvicksilver som finns tillgängligt för omvandling bestäms av bindningsstyrkan till humus (naturligt organiskt material).
- Nära bäckkanter och i myrmark, där syrebrist tidvis uppstår, är metyleringshastigheten som högst, medan den är lägre i syrerik fast mark.



Figur 2. | Kemiska former, omvandling och upptag av kvicksilver (Hg) och metylkvicksilver (CH_3Hg) i näringskedjan. Oladdade små molekyler av kvicksilver ($\text{Hg}(\text{HS})_2$ och HgCl_2) tas upp av mikroorganismer och omvandlas till metylkvicksilver. Metylkvicksilver tas sedan upp i näringskedjan både som små molekyler (CH_3HgCl) och bundet till humus genom humusätande djur.

Inära hälften av Sveriges drygt åttio-tusen sjöar är kvicksilverhalten i gädda så hög att hälsomyndigheter varnar allmänheten för regelbunden konsumtion. Huvudorsaken till detta problem är att kvicksilver, som ett resultat av förbränning av fossila bränslen, avges till atmosfären i gasform, ($\text{Hg}^0(\text{g})$) och transporteras mycket långväga från platsen där utsläppet skedde. $\text{Hg}^0(\text{g})$ kan uppehålla sig i atmosfären i genomsnitt ett helt år. Med förhärskande sydvästvindar nås Sverige av förhållandevis höga halter kvicksilver från kontinenten. Nedfallet sker i huvudsak som oorganiskt kvicksilver (Hg), som bildas i atmosfären genom att $\text{Hg}^0(\text{g})$ oxideras. Kvicksilver tvättas ur atmosfären i samband med nederbörd, eller faller ner till marken bundet till partiklar i torrdeposition. Deponerat kvicksilver fastläggs i stor utsträckning i skogs- och torvjordar samt i sjösediment. Från denna växande pool av ackumulerat kvicksilver frigörs ständigt en mindre del som transporteras vidare till grund- eller ytvatten och vidare till fisk och andra delar i näringsväven.

På vägen från skogs- och våtmarker till bäckar och sjöar, omvandlas oorganiskt kvicksilver i varierande grad till metylkvicksilver (CH_3Hg). Metylkvicksilver är fettlösligt och anrikas därför lättare än kvicksilver i organismer som fisk. Väl upptaget i organismer är både kvicksilver och metylkvicksilver mycket giftigt. De binder extremt hårt till svavelgrupper i enzymer, vilket innebär att livsviktiga processer blockeras i cellerna.

Förutom det storskaliga, diffusa utsläppet av kvicksilver över skog och

mark orsakat av förbränning av fossila bränslen, tillkommer punktkällor i närheten av gamla industrier där kvicksilver tidigare nyttjades. Kvicksilver från äldre tiders pappersmassatillverkning, då fenylikvicksilver användes som konserveringsmedel i massaprocessen, återfinns fortfarande i fibersediment i många älvmyningar. På samma sätt cirkulerar fortfarande kvicksilver i jordbrukslandskapet efter nyttjande av kvicksilver som bekämpningsmedel fram till 1967.

I det här numret av Fakta skog sammanfattas aktuell kunskap om hur kvicksilver och metylkvicksilver uppträder i mark och vatten. Grundläggande kunskap om kemi behövs bland annat för att kunna värdera skogliga åtgärders positiva och negativa påverkan på kvicksilverproblematiken.

Dessutom identifieras några viktiga kunskapsluckor som måste fyllas innan en korrekt riskvärdering kan göras av förorenade jordar och sediment, samt huruvida de bör saneras.

Kritiska frågor och faktorer

Med tanke på att ett av de mest giftiga ämnen som människan känner till, finns i förhöjda halter i ökande lager i jordar och sjösediment, samt även i biologiskt omlopp, har vi flera kritiska frågor att besvara. Tre av dessa är:

- 1) Vilka halter av kvicksilver och metylkvicksilver tål olika organismer utan att ta skada?
- 2) Bör vi begränsa markanvändningen i särskilt känsliga terrängavsnitt, för att minimera frigörelse av ackumulerat kvicksilver till ytvatten?

3) Vilka gamla synder i form av lokalt förorenade sediment och jordar måste vi åtgärda och vilka kan (eller bör) vi lämna utan åtgärd?

Förutsättningen för att frågorna ovan ska kunna besvaras är att vi i detalj kan beskriva och förutse kemiska processer i mark och vatten, samt deras inverkan på:

- *rörligheten*, det vill säga utlakning och transport av kvicksilver och metylkvicksilver, och
- *det biologiska upptaget*, det vill säga biotillgängligheten av kvicksilver och metylkvicksilver.

Kvicksilvers rörlighet bestäms av humusens löslighet

Kvicksilver och metylkvicksilver binder mycket starkt till reducerade svavelgrupper (så kallade tiolgrupper) i naturligt organiskt material, det vill säga humus i mark och vatten. Bindningen är så stark att övriga kemiska former av kvicksilver och metylkvicksilver blir försumbara i jämförelse.

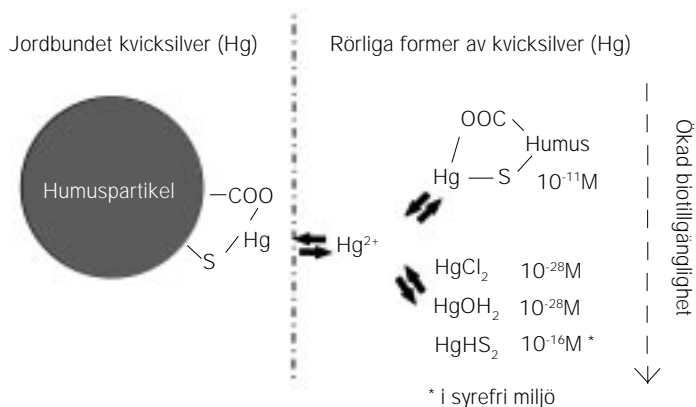
I en typisk skogsbäck eller skogstjärn är till exempel halten av humusbundet kvicksilver cirka 10^{17} (100 000 000 000 000 000) gånger högre än halten av de två vanligaste övriga formerna kvicksilverdiklorid, HgCl_2 och kvicksilverdihydroxid, $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

I Figur 1 visas halterna av några av de viktigaste formerna av kvicksilver. Den stora dominansen av kvicksilver bundet till humus, betyder att rörlighet och transport av kvicksilver bestäms av rörligheten av humus i mark och vatten.

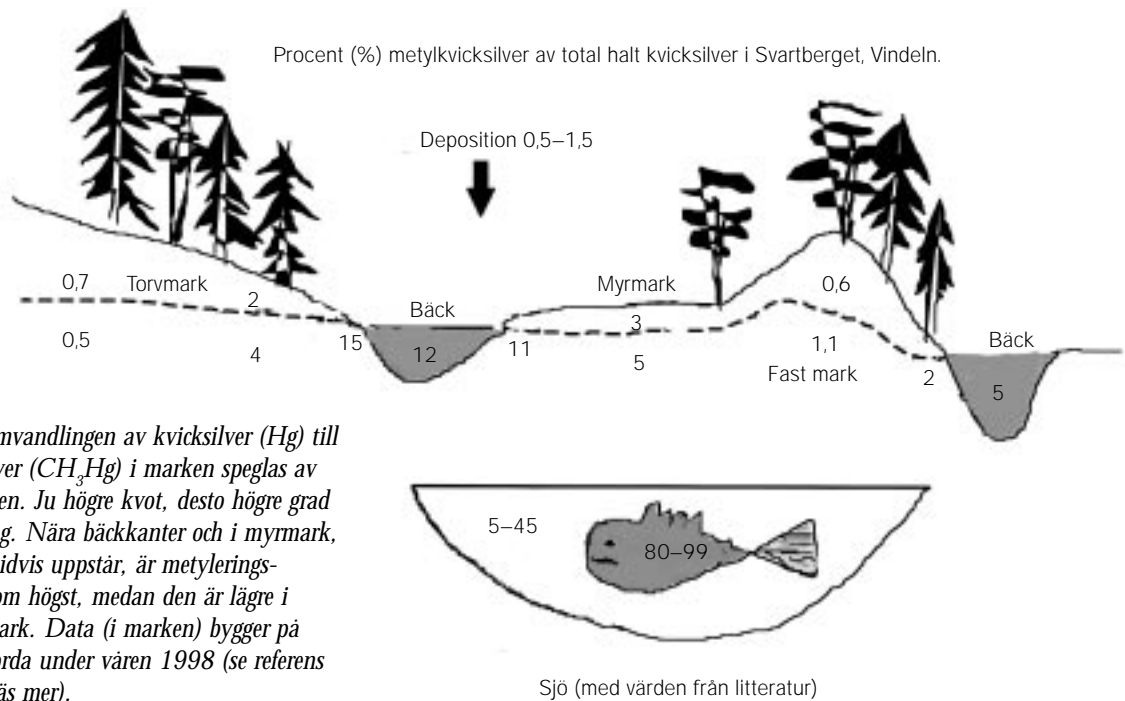
Principiellt samma bild gäller för metylkvicksilver. Halten humusbundet metylkvicksilver är cirka 10^6 (1 000 000) gånger högre än halterna av metylkvicksilverklorid, CH_3HgCl , och metylkvicksilverhydroxid, CH_3HgOH .

Metylkvicksilver ackumuleras i organismer

Trots att huvuddelen av kvicksilvret i de flesta sjöar domineras av oorganiskt kvicksilver, består det i fisk upptagna kvicksilvret till mer än åttio procent av den organiska formen metylkvicksilver. Detta betyder att metylkvicksilver är mer *biotillgängligt* än kvicksilver. Kvicksilvret anrikas högt upp i näringsväven genom att fisk åter till exempel insekter och groddjur, som i sin tur äter zooplankton, som i sin tur har växtplankton



Figur 1. | Nya forskarrön visar att kvicksilver (Hg) binder till svavel (S) och syregrupper (O) i humus. Bindningen är mycket stark vilket gör att koncentrationen (i molar, M) av mer biotillgängliga former (t.ex. HgCl_2) är extremt låg i mark och vatten. I syrefri (reducerad) miljö kan dock relativt höga halter av $\text{Hg}(\text{HS})_2$ bildas.



Figur 3. | Omvandlingen av kvicksilver (Hg) till metylkvicksilver (CH_3Hg) i marken speglas av kvoten i figuren. Ju högre kvot, desto högre grad av omvandling. Nära bäckkanter och i myrmark, där syrebrist tidvis uppstår, är metylerings-hastigheten som högst, medan den är lägre i syrerik fast mark. Data (i marken) bygger på mätningar gjorda under våren 1998 (se referens nr 5 under Läs mer).

som sin huvudföda (se Figur 2 på framsidan). Längs hela denna kedja anrikas metylkvicksilver mer än kvicksilver. Detta kan förklaras med att metylgruppen (CH_3) gör metylkvicksilver mer fettlösligt än kvicksilver, vilket medför att molekylen lättare passerar organismernas barriärer mot omgivningen i form av cellmembran, till exempel i tarmsystemet på en fisk.

Sannolikt spelar även bindningen av metylkvicksilver roll för upptaget (det vill säga om metylkvicksilver binder till till exempel kloridjoner eller till humus), men det vet vi i dagsläget lite om. Det är dock sannolikt att ju mer metylkvicksilver som finns löst i en sjö, eller i dess översta sediment, desto mer kvicksilver anrikas i fisken.

Förutom transporten från omgivande mark beror halten av metylkvicksilver i ytvatten på omvandling av kvicksilver till metylkvicksilver genom så kallade metyleringsprocesser.

Låg syretillgång gynnar bildning av metylkvicksilver

Omfattande forskning under den senaste femtonårsperioden visar att jordar och sediment med begränsad syretillgång, men som ändå inte är helt syrefria, är optimala miljöer för de mikroorganismer som står för metyleringen av kvicksilver till metylkvicksilver. Detta illustreras på landskapsnivå i Figur 3, där vi ser hur kvoten mellan metylkvicksilver och totalt kvicksilver (alltså

summan av de två olika formerna av kvicksilver) bundet till skogs- och torvjordar, är hög i bäcknära zoner och i våtmark där grundvattnet står relativt högt.

I så kallade utströmningsområden i skogs- och våtmarksområden, där grundvattenytans läge ofta är högt men ändå varierar över året, ser betingelserna för omvandling av kvicksilver till metylkvicksilver ut att vara speciellt fördelaktiga. Även i sjö- och havssediment sker omfattande metylering. Det finns två huvudanledningar till detta:

- 1) de organismer som står för metyleringen, bland andra svavelbakterier som reducerar sulfat till sulfid, kräver miljöer med begränsad syretillgång, samt
- 2) upptaget av kvicksilver i de organismer som utför metyleringen är högre vid låg syrehalt i jordar och sediment.

Det senare förklaras av att de mikroorganismer som utför metyleringen tar upp $\text{Hg}(\text{HS})_2$ -molekylen, som vid tillgång på svavel ökar i halt med minskad syrehalt. Den oladdade $\text{Hg}(\text{HS})_2$ -molekylen antas lättare kunna passera cellmembranen på de metylerande organismerna än de relativt stora humusmolekyler (Hg -Humus i Figur 2), som helt dominerar under mer syrerika förhållanden. I både syrerik och syrefattig miljö finns den neutrala HgCl_2 -molekylen att tillgå, som på liknande vis som

$\text{Hg}(\text{HS})_2$ kan passera cellmembran på passiv väg. Halten av det här komplexet är dock så oerhört låg i sötvatten och skogsjordar att man kan ifrågasätta vilken betydelse det har i metyleringsprocessen (se Figur 1).

Den rådande uppfattningen bland de flesta forskare är således att upptaget av kvicksilver (med och utan metylgruppen) i fisk styrs av tillgången på metylkvicksilver. Hur stor tillgången på metylkvicksilver är styrs i sin tur av dess transport tillsammans med humus från omgivande mark, samt på tillgången på neutrala, små kvicksilvermolekyler som begränsar metyleringshastigheten.

Skogsbrukets påverkan på kvicksilver i mark och vatten

Fråga 1 av de kritiska frågorna ovan ("Vilka halter av kvicksilver och metylkvicksilver tål olika organismer utan att ta skada?") lämnar jag till experter inom det fysiologiska området.

Men när det gäller fråga 2: "Bör vi begränsa markanvändningen i särskilt känsliga terrängavsnitt, för att minimera frigörelse av ackumulerat kvicksilver till ytvatten?", kan vi med utgångspunkt från dagens kunskap om bindningen av metylkvicksilver och kvicksilver till humus, konstatera att:

- Aktiviteter i skogsmark som leder till en ökad utlakning av humus till bäckar och sjöar leder till en ökad exponering av fisk för kvicksilver och metylkvicksilver.

Dikning

Aktiviteter i skogsmark som leder till ökad utlakning av humus kan vara dikning av öppna våtmarker, sumpskogar och försumpade hyggen eller åtgärder som leder till kraftiga körskador i lokala utströmningsområden (till exempel bäcknära zoner). Dessa åtgärder leder vanligen till en momentan ökning av humushalten, kvicksilver och metylkvicksilver i avrinnande vatten, som avklingar med tiden. Detta styrks av nyligen utförda fältstudier (se mer i referens nr 1 och 3 under Läs mer). På längre sikt skulle däremot dikning av vissa typer av marker kunna leda till *minskad* transport av humus till vattendrag, genom att grundvattenytan sänks till markhorisonter med lägre halt av tillgänglig humus.

Hyggesupptagning

Även hyggesupptagning i sig har i en kanadensisk studie visat sig kunna resultera i ett större utflöde av humus, kvicksilver och metylkvicksilver till omgivande sjöar. Dessutom ökade halten metylkvicksilver i zooplankton och fisk. Detta skulle kunna förklaras med en störning av marken i samband med hyggesupptagningen, men också av det faktum att grundvattenytan höjs då träden tas ner, vilket får till följd ett mer ytligt, humusrikt avrinnande markvatten.

Kalkning

Kalkning av våtmarker och utströmningsområden ökar normalt humushalten i avrinnande vatten påtagligt, vilket bör ge ett kraftigt ökat utflöde av kvicksilver och metylkvicksilver till ytvatten. Samtidigt kan pH-höjningen som kalkningen orsakar ändra aktiviteten av olika biologiska processer, vars effekt

på bioackumulering av kvicksilver och metylkvicksilver är osäker.

Annan skogsbrukspåverkan

Förutom påverkan på halten humus i avrinnande vatten kan skogsbruksåtgärder komma att påverka förutsättningarna för metyleringsprocesserna i skogsmarken, framför allt genom att grundvattenytans läge i terrängen påverkas. Exakt vilka effekter detta får kan vi i dag bara spekulera om, och här behövs mer kunskap. Samma typ av kunskaper saknas i dag för att vi på ett trovärdigt sätt ska kunna svara på fråga 3: "Vilka gamla synder i form av lokalt förorenade sediment och jordar måste vi åtgärda och vilka kan (eller bör) vi lämna utan åtgärd?"

Vilken ytterligare kunskap behövs?

Det som brister i samband med dessa frågeställningar är i första hand kunskap om kvicksilvrets och metylkvicksilvrets kemi under syrefria förhållanden. Beroende på graden av syrebrist samt tillgång på svavel och järn, kan kvicksilver antingen stabiliseras eller genomgå omfattande omvandling till metylkvicksilver.

Innan kemin under syrefria förhållanden är känd och relevant beskriven, kan inte nyckelprocesser som transport och biotillgänglighet skärskådas, och därmed kan inte heller risken värderas. Av den anledningen bedriver undertecknad inom ramen för EU Mål-1-projektet Marksaneringscentrum Norr (MCN), forskning om dessa frågeställningar, vilket jag hoppas kunna återkomma till i ett framtida Fakta Skog.

Ämnesord

Kvicksilver, metylkvicksilver, mark, vatten, humus, skogsbruk

Läs mer

- Garcia, E. & Carignan, R. 2000. Mercury concentrations in northern pike (*Esox lucius*) from boreal lakes with logged, burned, or undisturbed catchments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57, 129-135.
- Munthe, J., Johansson, K.J., Skyllberg, U. & Tyler, G. 2001. Effekter på tungmetallers och cesiums rörlighet av markförsurning och motåtgärder. Rapport 11G Skogsstyrelsens temaserie "Markförsurning och motåtgärder".
- Porvari, P., Verta, M., Munthe, J. & Haapanen, M. 2003. Forestry practices increase mercury and methyl mercury output from boreal forest catchments. *Environmental Science and Technology*, 37, 2389-2393.
- Qian, J., Skyllberg, U., Frech, W., Bleam, W.F., Bloom, P.R. & Petit, P.-E. 2002. Bonding of methyl mercury to reduced sulphur groups in soil and stream organic matter as determined by x-ray absorption spectroscopy and binding affinity studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 3873-3885.
- Skyllberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia, K. & Bleam, W.F. 2003. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. *Biogeochemistry*, 64, 53-76.

Författare



Ulf Skyllberg är universitetslektor vid institutionen för skogsekologi, SLU, 901 83 Umeå.
Tel: 090-786 68 65
E-post: ulf.skyllberg@sek.slu.se



Ansvarig utgivare:

Redaktör :

Webbadress:

Prenumeration och lösnummer:

Prenumerationspris:

Tryck:

Göran Hallsby, SLU, institutionen för skogsskötsel, 901 83 Umeå

Kristina Sundbaum, SLU Omvärld, Box 7077, 750 07 Uppsala

Telefon: 018-67 15 23 • Telefax: 018-67 35 20

E-post: Kristina.Sundbaum@omv.slu.se

www.slu.se/forskning/fakta

SLU Publikationstjänst, Box 7075, 750 07 Uppsala

Telefon: 018-67 11 00 • Telefax: 018-67 35 00

E-post: Publikationstjanst@slu.se

320 kr + moms

SLU Reproenheten, Uppsala 2003

ISSN 1400-7789 © SLU