



Kandidatarbeten i skogsvetenskap

Fakulteten för skogsvetenskap

2013:32

Metylkvicksilver i utlopp från våtmarker
– Säsongsvariationer och dess orsaker

Methylmercury in outlet from wetlands

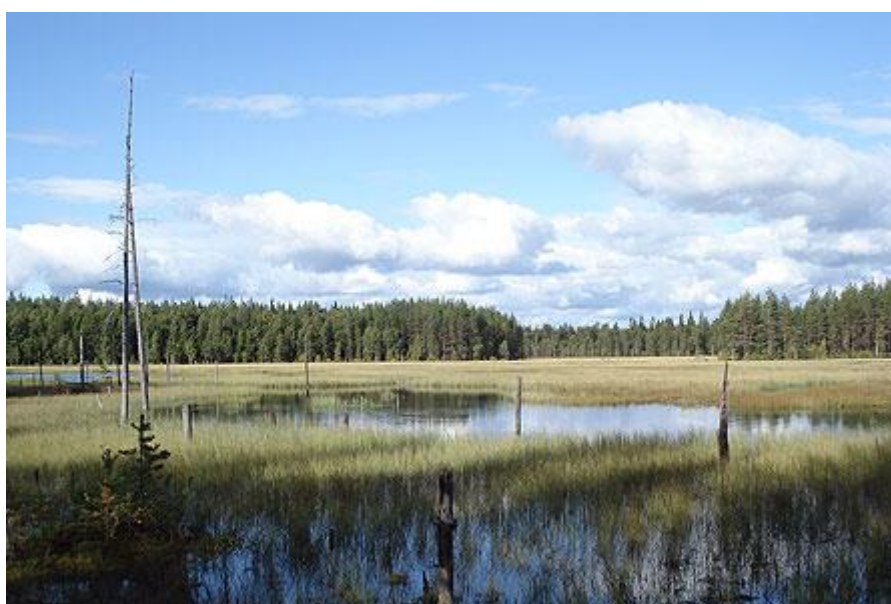


Foto: Ida Tjerngren

Fideli Ottosson och Jenny Tjernlund

Sveriges Lantbruksuniversitet Program: Jägmästarprogrammet
Institutionen för skogens ekologi och skötsel
Kandidatarbete i skogsvetenskap, 15 hp, Kurs: EX0592 Nivå: G2E
Handledare: Tord Magnusson och Ulf Skyllberg, SLU, Inst för Skogens
ekologi och skötsel
Examinator: Tommy Mörling, SLU, Inst för skogens ekologi och skötsel
Umeå 2013

Kandidatarbeten i Skogsvetenskap

Fakulteten för skogsvetenskap, SLU

Enhet/Unit	Institutionen för skogens ekologi och skötsel <i>Department of Forest Ecology and Management</i>
Författare/Author	Fideli Ottosson och Jenny Tjernlund
Titel, Sv	Metylkvikksilver i utlopp från våtmarker
Titel, Eng	<i>Methylmercury in outlet from wetlands</i>
Nyckelord/ Keywords	Kvikksilver, temperatur, organsikt material, sulfat och vattenförling <i>Mercury, temperature, organic matter, sulfate and discharge</i>
Handledare/Supervisor	Tord Magnusson och Ulf Skjällberg Institutionen för skogens ekologi och skötsel <i>Department of Forest Ecology and Management</i>
Examinator/Examiner	Tommy Mörling Institutionen för skogens ekologi och skötsel <i>Department of Forest Ecology and Management</i>
Kurstitel/Course	Kandidatarbete i skogsvetenskap <i>Bachelor Degree in Forest Science</i>
Kurskod	EX0592
Program	Jägmästarprogrammet
Omfattning på arbetet/	15 hp
Nivå och fördjupning på arbetet	G2E
Utgivningsort	Umeå
Utgivningsår	2013

Förord

Detta är ett kandidatarbete som omfattar 15hp. Arbetet har skrivits vid Institutionen för skogens ekologi och skötsel vid Sveriges Lantbruksuniversitet i Umeå. Data som används i analyserna har samlas in av Ida Tjerngren.

Vi vill tacka Ulf Skyllberg som packeterat och tillhandahållits oss data samt Tord Magnusson som handlett oss genom denna process.

Fideli Ottosson och Jenny Tjernlund

Umeå 2013

SAMMANFATTNING

Antropogen utsläpp av metylkvicksilver har i flera århundranden skett till atmosfären och vattensystem. I Sverige har ansträngningar för att minska kvicksilverutsläpp pågått sedan 1970-talet, men problem med kvicksilverförgiftad fisk kvarstår. Problemen med kvicksilver uppstår när grundformen syntetiseras till en organiskform, metylkvicksilver. Metylkvicksilver kan ta sig över cellmembran och stanna kvar i biologiskvävnad där den påverkar enzymatiska funktioner negativt. Studier för att utreda var omvandlingen till metylkvicksilver sker har identifierat våtmarker som källor.

Tjerngren I. har samlat in data från åtta olika våtmarkstyper i hela Sverige och kom fram till att sju av de åtta våtmarkerna hade en nettoproduktion av metylkvicksilver. I samband med Tjerngrens våtmarksstudie samlades data från våtmarkernas utlopp in vid olika tidpunkter på året.

Syftet med föreliggande studie är att utreda säsongvariationerna för metylkvicksilver och andra vattenkemiska variabler i utloppsvattnet, samt undersöka om mätningar i våtmarkers utlopp säger något om metyleringsprocessen som sker i omgivande våtmark.

Metylkvicksilverhalten i våtmarkernas utlopp var signifikant korrelerad till halterna i markens porvatten. Årscykeln för metylkvicksilverhalt och årscykeln för lufttemperatur följde varandra mycket nära under året, förutom under vintern. Det fanns ingen uppenbar tidsfördröjning mellan de två kurvorna. Halterna av metylkvicksilver och löst organiskt material (DOC) var starkt korrelerade och haltkurvorna följdes åt tämligen väl under perioden vår till höst. Sulfathaltens utveckling under vår och sommar var negativt korrelerad med metylkvicksilverhalten, sulfatet minskade när metylkvicksilveret ökade. Sammantaget tyder utvärderingen av vattenanalyserna på att processer som sker i våtmarken syns i dess utlopp.

Nyckelord: Kvicksilver, temperatur, organiskt material, sulfat och vattenföring

ABSTRACT

The problem of mercury occurs when the basic form is synthesized into an organic form, methylmercury. Methylmercury can cross the cell membrane where it affects the enzymatic functions negatively. Studies to investigate the conversion to methylmercury have identified wetlands as sources.

Tjerngren. I collected data from eight different wetland types in Sweden and found that seven out of eight wetlands had a net production of methylmercury. In connection with Tjerngrens wetland study, data were collected from wetland outlets at different times of the year. The aim of the present study is to investigate the seasonality of methylmercury and other water chemistry variables in the wetland outlets and examine whether measurements of wetland outlet say something about the methylation reaction that is going on in the surrounding wetlands.

Methylmercury concentrations in wetland outlets were significantly correlated with concentrations in soil pore water. Annual cycle for methylmercury concentrations and annual cycle of air temperature followed each other very closely during the year, except during the winter. There was no apparent time delay between the two curves. Concentrations of methylmercury and dissolved organic matter (DOC) were highly correlated and concentration curves followed each other fairly well during the period from spring to autumn. The development of the sulfate concentrations in spring and summer were negatively correlated with methylmercury, sulfate levels decreased when methylmercury levels increased. Overall, the evaluation of the water analyzes tells us that processes occurring in the wetland is visible in the outlet.

Keywords: Mercury, temperature, organic matter, sulfate and discharge.

INLEDNING

Problem

Deponerat kvicksilver, Hg, i marken kan övergå till en neurotoxisk form om rätt förhållanden existerar. Den neurotoxiska formen av kvicksilver är en övergång från oorganisk till organisk form, så kallad metylkvicksilver, MeHg. Problemet med MeHg är att det aktivt kan bioackumuleras till höga halter hos organismer högt upp i näringskedjan. I hälften av Sveriges sjöar har fisken en kvicksilverhalt på över 0,5mg Hg/kg (Håkansson 1995). Vilket är EU:s gränsvärde för högsta tillåtna kvicksilverhalt för fiskprodukter som får säljas (Livsmedelsverket. 2013). I landskapet är våtmarker en miljö som har optimala förhållanden för att en nettoproduktion av MeHg ska kunna ske (St. Louis. 1994; Rudd. 1995; Hurley et al. 1995). Enligt riksdagens miljömål *Myllrande Våtmarker* ska våtmarker återskapas (Naturvårdsverket. 2012). Det innebär att miljömålet står i konflikt mot att sänka kvicksilverhalten i fisk.

Kvicksilvercykeln

Hg finns lagrat under och i jordskorpan. Det kan börja cirkulera i ovanjordiska ekosystem genom geologiska och mänskliga aktiviteter. Vulkanutbrott är en geologisk aktivitet som bidrar till att Hg når atmosfären i dess grundform (Selin. 2009). I atmosfären kan Hg cirkulera i 0,5-1 år och spridas globalt (Boening. 1999). Mänskliga aktiviteter som förbränning av fossila bränslen, gruvdrift och industriprocesser medför att Hg lagrat i sediment når ut i atmosfären. Hg som släpps ut genom mänskliga aktiviteter når atmosfären i oorganisk form, Hg^{2+} , (Selin. 2009) och sprids lokalt (Boening. 1999). Grundformen av Hg i atmosfären oxideras med tiden till Hg^{2+} (Morel et al. 1998). Hg^{2+} är en mer vattenlöslig form av Hg som möjliggör våtdeposition av Hg till land- och havsytan. I marken är cirka 90 % av allt Hg bundet till reduceradesvavelgrupper i organsikt material. Resterande Hg finns löst i markvätskan (Selin 2009).

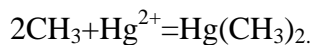
Faktorer som avgör metylkvicksilvers nettoproduktion i våtmark

Tidigare studier har visat på att nettoproduktion av MeHg kan ske i syrefriamiljöer (Eckley. 2006; Matilainen. 1995). Våtmarker karakteriseras av en ständigt hög grundvattenyta i förhållande till markytan, något som skapar en syrefrimiljö. I landskapet kan därför våtmarker fungera som en källa till MeHg (St. Louis. 1994).

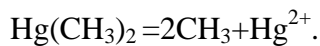
Enligt Tjerngren. 2012 beror nettouppbyggnaden av MeHg på två processer som motverkar varandra:

- Metylering
- Demetylering.

Boening. 1999 beskriver metylering som en syntes av MeHg, där två metylgrupper kopplas på Hg:



Demetylering är enligt Morel et al. 1998 nedbrytning av MeHg:



Celo et al. 2006 menar att jämvikten mellan uppbyggnad och nedbrytning av MeHg främst beror på fem faktorer i den omgivande miljön:

1. Redox förhållanden
2. Temperatur
3. Sulfat- och järnkoncentration
4. pH
5. Organiskt material.

Metylering

Metylering kan ske genom en abiotisk- eller biotiskreaktion (Ullrich. 2001). Vid abiotisk metylering har forskare observerat tre potentiella reagenter som kan donera metyl-grupper till Hg. Metylkobalamin produceras av bakterier och utsöndras till markvätskan, där ämnet kan fungera som en metyldonator till Hg. Trimetyltenn har studerats i nukleärmagnetresonansexperiment och resultaten visar på att trimetyltenn, Me_3Sn^+ , överför en metylgrupp till Hg^{2+} . Produkterna av reaktionen blir MeHg och $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$. Den tredje potentiella abiotiska metyldonatorn till Hg är humus, men processen bakom den reaktionen är okänd (Weber.1993).

Flera studier visar på att den biotiska metyleringsreaktionen har störst kapacitet i våtmarker (Compeau 1985; Pak 1998; Hurley et al. 1995). Reaktionen sker inuti sulfat- och järnreducerande organismer som lever i syrefrimiljö. Organismerna har evolutionärt anpassats till att utnyttja sulfat respektive trevärt-järn som elektronacceptor istället för syre (Matilainen. 1995). Den biotiska metyleringsreaktionen sker genom att oladdade Hg-joner först diffunderar in i bakteriecellen. Där fastnar jonen på ett enzym som katalyserar en påkoppling av metylgrupper till Hg-jonen. Slutprodukten blir MeHg som utsöndras på cellens utsida (Compeau.1985). Varför organismerna har ett enzym som katalyserar bildning av MeHg är

ännu okänt (Weber.1993).

Demetylering

Demetylering är nedbrytning av MeHg. Processen sker i aeroba förhållanden. Organismerna utnyttjar syre till att oxidera bindningarna, för att kunna utvinna energi som finns lagrat, mellan metylgrupper och Hg (Marvin-DiPasquale et al. 2000). Demetylering kan även ske genom en abiotisk process med solljus. Processen kallas foto-demetylering och nedbrytningshastigheten är proportionell mot MeHg-koncentrationen samt hur intensiv solstrålningen är (Sellers et al. 1996).

Sulfatreducerandebakterier (SRB)

SRB tillhör gruppen av organismer som kallas kemoorganotrofa. Det innebär att organiskt material funkar som energikälla, elektronondonator och kolkälla. Sulfat används som elektronacceptor (Widdel et al. 1981).

SRB utnyttjar en vattenmättad nisch. För att kunna använda organiskt material som energikälla i vatten krävs ett oxidationsmedel som; i) är i jon-form, ii) är löst i markvätskan och iii) har en snabbare diffusionshastighet än syre. SRB har utvecklat mekanismer för att använda sulfat, SO_4^{2-} , som elektronacceptor. SO_4^{2-} reduceras då till HS^- . Energin som utvinns fås av differensen mellan elektronondonatorns och elektronacceptorns redoxpotentialer. Energin som organismerna får ut genom att utnyttja SO_4^{2-} som elektronacceptor är mycket mindre än om syre utnyttjas. SO_4^{2-} ger 25,4 (kJ/equiv) jämfört med syre som ger 125,1 (kJ/equiv) (Ullrich. 2001).

Styrande faktorer i marken ur organismers perspektiv

Fem viktiga omvärldsfaktorer interagerar och sätter gränser för var SRB kan leva samt hur stor populationen kan bli. Omvärldsfaktorerna bestämmer därmed indirekt potentialen för nettoproduktion av MeHg (Ullrich et al. 2001).

Grundförutsättningen för att biotisk metylering ska ske är att miljön är syrefri (Ullrich et al. 2001). En annan avgörande faktor för mikroorganismernas aktivitet är temperaturen. Många studier har observerat en topp i nettoproduktionen av MeHg från mitten av sommaren till tidig höst (Bloom et al. 2004).

Såväl mycket låg som mycket hög SO_4^{2-} -koncentration har en hämmande effekt på metylering. Optimal SO_4^{2-} -koncentration för metylering ligger på mellan 20 och 50 mg/L. Låg koncentration, under 10 mg/L, hämmar SRB och därmed metyleringen. Eftersom det uppstår brist på tillgängliga elektronacceptorer i form av SO_4^{2-} -joner, som krävs i SRB:s metabolism (Ullrich et al. 2001). Vid hög SO_4^{2-} -koncentration hämmas metyleringen genom att Hg^{2+} -joner binds upp i S-komplex. Vilket medför att färre Hg^{2+} -joner blir tillgängliga för metylering (Skjällberg et al. 2003).

Även pH påverkar metyleringsprocessen i marken genom att bestämma hur mycket Hg^{2+} -joner som finns i markvätskan. Vid sjunkande pH ökar nettoproduktionen av MeHg, eftersom ett jonbyte mellan Hg^{2+} och H^+ sker på det organiskamaterialets negativa bindningsplatser. Det leder till att fler Hg^{2+} -joner går ut i marklösningen och blir tillgängliga för metylering (Miskimmin et al. 1992).

Den sista styrande faktorn, organiskt material kan påverka organismerna genom sin näringsstatus och koncentration. Med en minskad C/N-kvot och en ökad koncentration av organiskt material ökar metyleringen (Ullrich et al. 2001).

Vidaretransport av bildat metylkvicksilver

Bildat MeHg, CH_3Hg^+ , kan i marken bindas till starkt reducerade svavelgrupper i både fast organiskt material och löst organiskt material, DOC (Karlsson et al. 2003). Av de olika reducerade svavelgrupper i organiskt material är det främst: tioler (RSH), disulfane (RSSH), sulfid (RSR) och disulfid (RSSR) som kan binda upp MeHg (Qian et al. 2002). Modellering med stabilitetskonstanter användes av Skyllberg, 2008 för att utreda vilken av de reducerade svavelgrupperna MeHg främst binder till. Resultatet visade på att RSH-gruppen är bra på att konkurrera ut övriga svavelgrupper när det gäller att binda upp MeHg (Skyllberg, 2008). Genom att uppskatta mängden RSH- och RSSH-grupper i marken har forskare konstaterat att grupperna oftast finns i överskott jämfört med mängden MeHg. Det betyder att det mesta MeHg som finns i marken binds upp i RSH- och RSSH-grupper (Qian et al. 2002).

Det är viktigt att veta om MeHg är uppbundet till RSH- och RSSH-grupper eller existerar i en rörligare form, eftersom det har betydelse för giftighet, bioupptag, metylering, demetylering och transport. Idag vet forskare att MeHg till största delen existerar uppbundet till RSH-grupper i hela pH-skalan. Vid sjunkande pH ökar de fria MeHg-molekylerna, vilket förklaras av att konkurrensen till RS^- -platserna med H^+ ökar så att MeHg går ut i markvätskan (Karlsson et al. 2003). När MeHg finns rörligt i markvätskan kan det följa grundvattnets rörelse varpå det hamnar i vattendrag och slutligen i sjöar (Lindqvist et al. 1991).

I sjöar kan MeHg diffundera in över mikroorganismers cellmembran som oladdade Hg-komplex. MeHg kan till skillnad mot andra former av Hg bioackumuleras i organismers fettvävnad, något som möjliggörs av att MeHg är fettlösligt. Ackumulation av MeHg i organismer högt upp i näringskedjan beror främst på att de äter föda som innehåller MeHg (Morel et al. 1998).

Syfte

Syftet med denna studie är att undersöka om:

MeHg som bildats i våtmarker syns i dess utlopp.

Om så är fallet ska även följande undersökas:

- Finns en säsongsvariation för MeHg-koncentrationen i våtmarkers utlopp
- Samvarierar MeHg-koncentrationen i utloppet med andra ämnens koncentrationer
- Påverkar vattenföringen MeHg-koncentrationen i utloppet

MATERIAL OCH METOD

Uppgifterna i följande avsnitt, ”Studielokal” och ”Datainsamling”, är hämtade ur Ida Tjerngrens doktorsavhandling (Tjerngren. 2012) och en artikel som publicerats i *Biogeochemistry* (Tjerngren et al. 2011).

Studielokal

Denna studie omfattar data från åtta olika våtmarkstyper och dess utlopp. Samtliga våtmarker är belägna under högsta kustlinjen. Lokalerna har delats in i tre undergrupper efter klimatläge och näringsstatus, nordliga, näringsgradient och sydliga.

De tre nordliga lokalerna, Storkälsmyran, Sjöarödd och Kroksjön, har gemensamt att jordarten är sandigmoigmorän och jordmånen podsol eller torv. Lokalerna ligger nära varandra i ett platt område och skiljer sig hydrologiskt.

Storkälsmyran, SKM, utgörs av en beskogad strandzon på två hektar. Vegetationen på våtmarken domineras av glasbjörk (*Betula pubescens*), gran (*Picea abies*), starrarter (*Carex spp.*), vitmossa (*Sphagnum spp.*) och björnmossa (*Polytricum spp.*). Avrinningsområdet är beskogat med gran och tall (*Pinus sylvestris*) samt innehåller halvöppna våtmarker. I oktober 2007 gjordes en avverkning på 3,2 av avrinningsområdets totalt 48 hektar. I maj 2008 restaurerades våtmarken genom att dämna upp bäcken som rinner genom avrinningsområdet. Dämningen höjde grundvattenytan med upp till 50cm vid höga vattenflöden.

Sjöarödd, SRD, är ett 24 hektar stort näringsfattigt kärr. Kärret har en genomsnittlig torvtjocklek på 2-3m. Fältskiktet domineras av starrarter medan uddvitmossa dominerar bottenskiktet. Avrinningsområdet som omger våtmarken består av öppna våtmarker och granskog. På 1920-talet dränerades SRD med ett djupt dike. I juni 2008 grävdes två nya diken längs våtmarkens kanter och på två hektar nära utloppet grävdes 30cm torv bort. Detta ledde till en ökad dränering samt en fördubblad SO_4^{2-} -koncentration i utloppet. Maj 2009 skapades en damm vid utloppet, vilket medförde en höjning av grundvattenytan med upp till 50cm vid höga flöden

Kroksjön, KSN, består av 34 hektar öppen våtmark med 18 % klart öppet vatten. På 30cm tjock torv växer främst flaskstarr (*Carex rostrata*) och uddvitmossa. Avrinningsområdet runt våtmarken består av halvöppna våtmarker bevuxna med tall, torvmark där det växer gran samt skogsmarker med tall, gran och glasbjörk. På 1920-talet var KSN en grund sjö som dränerades i jordbrukssyfte. Efter att jordbruket lades ner på 1950-talet fylldes diket av jorderosion och grundvattenytan steg, vilket ledde till torvbildning. I maj 2008 byggdes en damm i utloppet. Vattennivån steg i genomsnitt 30cm vid utloppet samt ökade vattenandelen på våtmarken.

Långedalen, LDN, ligger i en dalgång och delas upp i två delar på grund av olika näringsstatus. LDNA är delen uppströms och består av en fattig mosse på 7,7 hektar. LDNB är delen nedströms och är ett fattigt kärr på 2,6 hektar. LDNA:s fältsikt karaktäriseras av mindre näringskrävande starrarter och ljung (*Calluna vulgaris*). LDNB är bevuxet med mer näringskrävande starrarter och bredbladiga gräs. Båda delarnas bottensikt domineras av vitmossor. Avrinningsområdet är skogsmark bevuxet med tall och gran. Under 1950-talet dränerades LDN. 2008 började man restaurera området genom att avverka tall som börjat

växa in på våtmarken och 2009 byggdes två dammar; en uppströms respektive en nedströms på LDNA. Vilket skapade översvämmade områden på LDNA vid höga vattenflöden.

De tre sydliga lokalerna, Edshult, Gästern och Grundsaldal, representerar näringsrika våtmarker. Jämfört med de nordliga lokalerna har de en lägre C/N kvot, högre pH och en högre temperatursumma.

Edshult, EHT, är ett 2,4 hektar stort alkärr. Alkärrret kan delas in i tre delar efter vegetationstyp. Den första tredjedelen uppströms domineras av bredbladiga gräs och örter, träsiktet består till 60 % av al (*Alnus glutinosa*) och 40 % tall. I den mittersta tredjedelen består fältsiktet främst av höga ormbunkar. Träsiktet domineras av al och endast 10 % är tall. På den sista tredjedelen nedströms växer kvävekrävande örter som brännässla (*Urtica dioica*) och den är beskogad med al samt björk. Avrinningsområdet består av en 8,4 hektar stor mosse där det växer 100 årig gran, 37 hektar torvjord med 50 årig tall och ett tre hektar stort hygge. Avrinningsområdet bidrar till att vattnet som kommer in till EHT är surt och innehåller en hög halt av organiskt material. 2008 omdirigerades ett litet sekundärt utlopp mot huvudutloppet.

Gästern, GTN, är idag en våtmark med öppet vatten på mer än hälften av de 58 hektaren. Avrinningsområdet är 2 300 hektar samt bevuxet med gran och ek (*Quercus robur*). Fältsiktet består till största delen av ljung och bottensiktet av väggmossa (*Pleurozium schreberi*). Innan 1920 var GTN en sjö som efter dränering blev en våtmark utan öppet vatten. 2006 dämades GTN och vattennivån höjdes återigen.

Grundsaldal, GDL, består av en konstgjord våtmark som uppmäter 4,3 hektar och domineras av öppet vatten. I mitten av våtmarken finns några få torvsocklar. Avrinningsområdet domineras av planterade tall- och granbestånd. För att skapa en konstgjord våtmark dämades GDL:s utlopp på våren 2007.

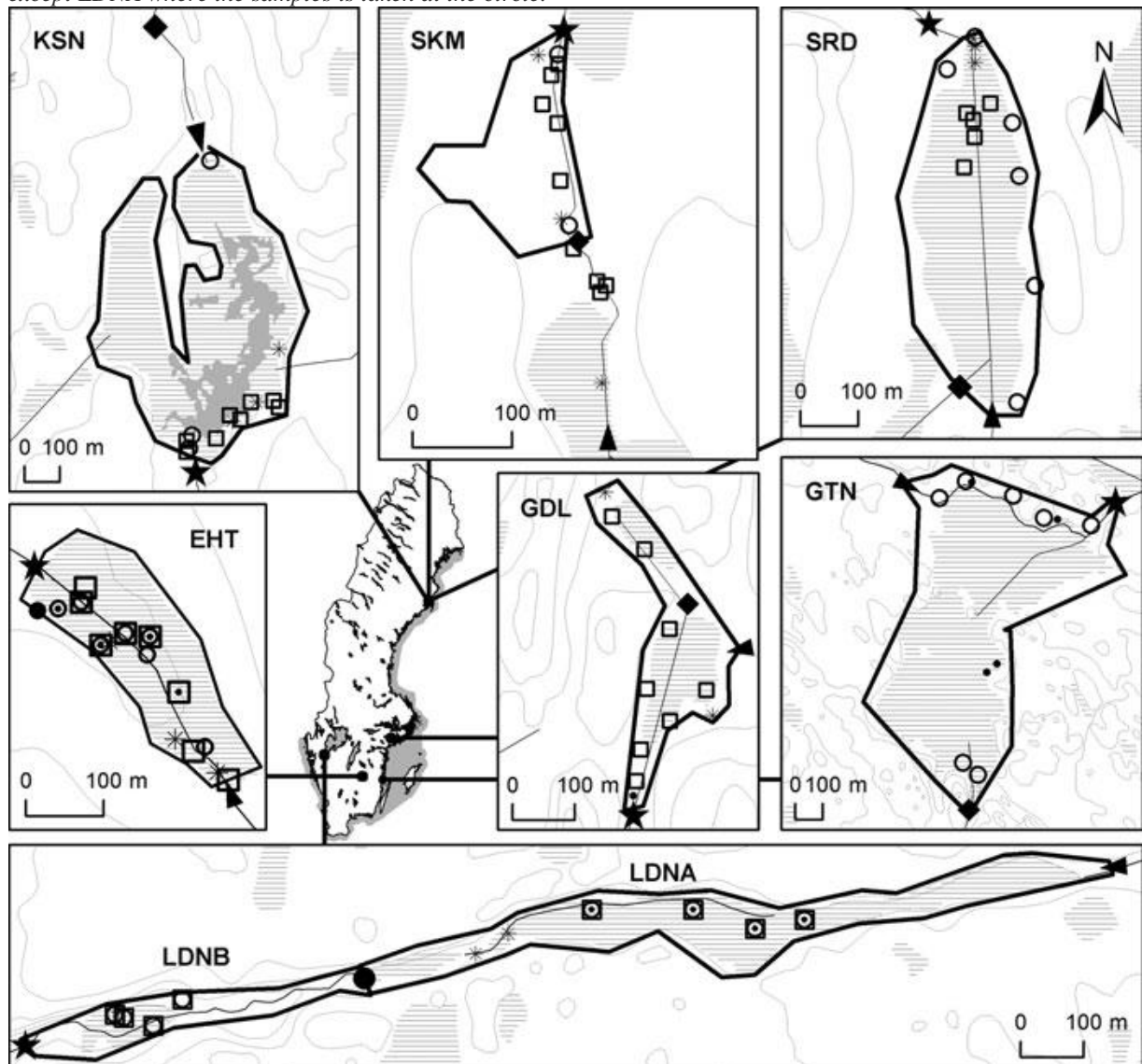
Tabell 1. Sammanfattning av de åtta våtmarkerna (Tjerngren. 2012) som analyseras. Lokal namn, lokalisering i Sverige, typ av våtmark, näringsstatus samt medelvärde för C/N-kvot, pH och temperatursumma för åren 2007-2010.

Table 1. Overview of the eight wetlands (Tjerngren. 2012) being analyzed. Site, location in Sweden, type of wetland, nutrient status and mean value of the C/N ratio, pH, and temperature sum for the years 2007-2010.

Lokal	Plats	Våtmarkstyp	Näringsstatus	C/N	pH	Tsum (°C)
SKM	Umeå	Strandzon	Näringsfattig	28	4,3	1954
SRD	Umeå	Kärr	Näringsfattig	36	4,6	1954
KSN	Umeå	Grund sjö	Näringsfattig	37	4,8	1954
LDNA	Trollhättan	Fattig mosse	Näringsgradient	34	4,6	2595
LDNB	Trollhättan	Fattigt kärr	Näringsgradient	21	5,1	2595
EHT	Eksjö	Alkärr	Näringsrik	14	5,7	2356
GTN	Oskarshamn	Mesotrofisk sjö	Näringsrik	19	5,6	2721
GDL	Gnesta	Konstgjord våtmark	Näringsrik	21	5,8	2598

Figur 1. Karta över våtmarkerna från Tjerngren et al. 2011. Vattenprover är insamlade vid stjärnorna på kartan, undantaget LDNA där proven är tagna vid cirkeln.

Figure 1. Map of wetlands from Tjerngren et al. 2011. Water samples are collected at the stars on the map, except LDNA where the samples is taken at the circle.



Datinsamling

För ytterligare detaljer om datinsamlingen och de kemiska analyserna i följande avsnitt se Tjerngren et al. 2011.

Vattenprover har samlats in från huvudutloppet för respektive våtmark (figur 1). Utloppen har provtagits vid 28-34 tillfällen mellan 2007 och 2010 med högre frekvens under växtsäsongen och tider med höga vattenflöden. Vattenproverna analyserades med avseende på följande variabler; Total Hg och MeHg, löst organiskt kol (DOC), löst oorganiskt kol (DIC), specifik UV-absorbans ($SUVA_{254nm}$), anjonerna SO_4^{2-} och NO_3^- samt totalkoncentrationer för Cl, S, Ca, Fe, Mg, Mn och Na.

Proverna filtrerades genom 0,45 μ m sterila icke-pyrogena filter och delades in i delprover för analys. Koncentrationen av löst organiskt kol (DOC) och löst oorganiskt kol (DIC) bestämdes

med hjälp av en Shimadzu TOC-5000 analysator (Shimadzu Company, Japan). NO_3^- , Cl^- och SO_4^{2-} -koncentrationen analyserades med jonbyteskromatografi.

Metallkationskoncentrationen för Na, Ca, Mg, Fe och S undersöktes med en ICP-OES Spectro Ciros Vision (Spectro Analytical Instruments, Tyskland). Absorbans av aromatiska funktionella grupper (SUVA) bestämdes vid 254nm och korrigerades för absorbans av totalt upplöst Fe, i enighet med Weishaar et al. 2003. pH mättes genom att använda en Mettler Toledo InLab Science electrode ansluten till en SevenMulti Ion meter (Mettler Toledo, USA).

MeHg-koncentrationen i utloppen bestämdes genom isotopanrikning. Proven lämnades under 24 timmar i 4°C för att uppnå jämvikt. Först etylerades MeHg för att sedan derivatiseras genom bubbling, där He(g) tillsätts med 100 ml/min under nio minuter. Derivatiserat MeHg samlades upp på Tenax-adsorbenter (Lambertsson and Björn 2004). Det uppsamlade MeHg-provet analyserades genom termisk desorption på en GC-ICPMS (Agilent 6890N GC, Agilent 7500 ICPMS, Agilent Technologies, USA) (Larsson och Frech 2003).

Total Hg-koncentration i vattenproverna bestämdes enligt US EPA metod 1631. All Hg oxiderades till Hg^{2+} med hjälp av BrCl. För att förstöra bildade halogener gjordes en sekventiell reducering. Därefter användes SnCl_2 för att reducera provet till Hg^0 som samlades upp på en guldfälla. Hg^0 gick igenom en termisk desorption för att slutligen analyseras i en spektrometer av modell CV-AFS (US EPA 2002).

Databearbetning

Mätdata från våtmarkernas utlopp samt porvatten som använts vid databearbetningen har tillhandhållits av Ulf Skyllberg, och omnämns i fortsättningen som Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat.

För varje lokal beräknades våtmarksutloppens årsmedelvärde och medelfel för de fyra observationsåren 2007-2010 (Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat). Även medelvärdet och medelfelet för dessa fyra årsmedelvärdena beräknades. Följande vattenkemiska mätvariabler beaktades: pH, DOC, SO_4^{2-} , Fe_{tot} , Ca_{tot} , Hg_{tot} , MeHg, Hg^{2+} och % MeHg.

MeHg-koncentrationen i våtmarkernas porvatten jämfördes med MeHg-koncentrationen i dess utlopp. Till detta användes lokalvis beräknade årsmedelvärden för MeHg-koncentrationen i våtmarkernas porvatten och uppmätt MeHg-koncentration i samma våtmarks utlopp (Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat). Under perioden 2007-2009 provtogs porvattnet i våtmarkerna vid ett tillfälle per år, men på flera punkter, undantaget GTN och GDL. GTN har provtagits endast 2007 och GDL 2008 samt 2009. Både 2007 och 2008 gjordes porvattenprovtagningen i september och 2009 utfördes den i maj. MeHg-koncentrationen i våtmarkernas porvatten för sep-07, sep-08 samt maj-09 plottades mot uppmätt MeHg-koncentration i våtmarkens utlopp för;

- i) samma månad som porvattenproven togs (sep-07, sep-08, maj-09).
- ii) en månad senare än porvattenproven togs (okt-07, okt-08, juni-09).
- iii) två månader senare än porvattenproven togs (nov-07, nov-08, juli-09).

Sambandet mellan MeHg-koncentrationen i våtmarkernas porvatten och utlopp undersöktes även med linjär regression och beräkning av korrelationskoefficienten R (Pearson korrelation). Totalt togs tre outliers bort.

Temperaturens och MeHg-koncentrationens samband samt variation över året undersöktes med hjälp av data från SMHI och data från våtmarkernas utlopp. Data för lokalernas månadsmedeltemperatur i luften för åren 2007-2010 hämtades från SMHI:s databank över års- och månadsstatistik som finns tillgänglig via deras hemsida (<http://www.smhi.se/klimatdata/meteorologi/ars-och-manadsstatistik-2.1240>). Följande SMHI-mätstationer användes för respektive lokal; Umeå flygplats för SKM, SRD och KSN, Vänersborg: LDNA och LDNB, Jönköping: EHT, Målilla: GTN samt Stockholm representerar GDL. Månadsmedelvärden för MeHg-koncentrationen i utloppen beräknades på 247 observationer som samlats in under fyra år (2007-2010) på samtliga lokaler (Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat). Samma sak beräknades för lufttemperaturen baserat på 240 observationer. Månadsmedelvärdena för MeHg-koncentrationen och lufttemperaturen ritades in som grafer i samma figur. Sambandet mellan variablerna beskrevs med hjälp av korrelationskoefficienten R (Pearson korrelation) och linjär regression.

För att jämföra temperaturens och DOC-koncentrationens samband samt variation över året användes samma metodik för databearbetning som ovan med samma temperaturdata. DOC-koncentrationen representeras av 249 observationer från samtliga lokaler mellan åren 2007 och 2010 (Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat).

SO₄²⁻-koncentrationens samband med MeHg-koncentrationen i utloppet analyserades med data från samtliga lokalers utlopp för åren 2007-2010 (Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat). Månadsmedelvärden för SO₄²⁻ beräknades på 254 observationer och för MeHg användes 247 observationer. Båda ämnenas månadsmedelvärden plottades som tidsserier i samma figur. Figuren över lokalerna delades in i två grupper beroende på om ett negativt eller positivt samband mellan SO₄²⁻- och MeHg-koncentrationen erhöles. Lokaler med negativt respektive positivt samband undersöktes var för sig med linjär regression. Endast observationer mellan januari och augusti användes.

DOC-koncentrationens säsongsvariation samt samband med MeHg-koncentrationen analyserades med data från samtliga lokalers utlopp för åren 2007-2010 (Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat). Månadsmedelvärden beräknades på fyra år för DOC- och MeHg-koncentrationen med data från samtliga lokaler. Månadsmedelvärden för MeHg- och DOC-koncentrationen ritades som grafer i samma figur och sambandet mellan variablerna undersöktes med korrelationskoefficienten, R (Pearson korrelation).

Vattenföringens och MeHg-koncentrationens säsongsvariation samt om deras eventuella toppar sammanfaller undersöktes med hjälp av vattenföringsdata från SMHI som har tillhandahållits av Ulf Skyllberg och uppmätt MeHg-koncentration i våtmarkernas utlopp (Ulf Skyllberg och Ida Tjerngren, opublicerat). Tjerngren I. har bearbetat vattenföringsdata så att varje dag på året under åren 2007-2010 representeras av ett mått på vattenföringen q [$\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{km}^2)$]. Detta har gjorts för lokalerna SKM, SRD, KSN, LDN, EHT samt GDL. Lokalerna delades in i en nordlig respektive sydlig grupp. Till den nordliga gruppen hör SKM, SRD och KSN, som alla har samma vattenföringsdata. LDNA, LDNB, EHT och GDL tillhör den sydliga gruppen. Av vattenföringsdatat beräknades ett dagsmedelvärde för dag 1 till 365 baserat på data från alla fyra åren. Alla mätvärden av MeHg-koncentrationen från lokalerna med vattenföringsdata under åren 2007-2010 används. Fanns flera mätvärden på samma dag under de fyra åren användes medelvärdet av dem. Slutligen jämfördes medelvattenföringen per dag och MeHg-koncentrationen med hjälp av grafer, dels för de nordliga och dels för de sydliga lokalerna. När beräkning av medelvattenföringen gjordes togs ingen hänsyn till skottår. Därför togs inte observationen för dag 366, år 2008, med.

Februari hade bara ett observationstillfälle under hela försöksserien, därför har inga mätvärden för månaden använts. Vid databearbetningen har två outliers tagits bort, en för MeHg respektive en för SO_4^{2-} .

Vid dataanalyserna har Microsoft Excel 2010 och Minitab 16 Statistical Software använts.

RESULTAT

Utloppens kemi

Variationen mellan lokaler och olika år för variablerna: pH, Hg_{tot} , Hg^{2+} , MeHg, % MeHg, SO_4^{2-} , DOC, Fe_{tot} , Ca_{tot} och Cl_{tot} framgår av tabell 2 (se nästa sida). Tabellen visar bland annat att pH, MeHg- och Ca_{tot} -koncentrationen är lägre för lokaler i norr jämfört med lokaler i söder. Hg_{tot} , Hg^{2+} , DOC och Fe_{tot} är högst hos alkärret EHT.

Tabell 2. Vattenkaraktäristik. Lokalnamn samt antalet observationer för varje år på den lodräta axeln. Medelvärde och medelfel för olika variabler i våtmarkernas utlopp på den horisontella axeln.

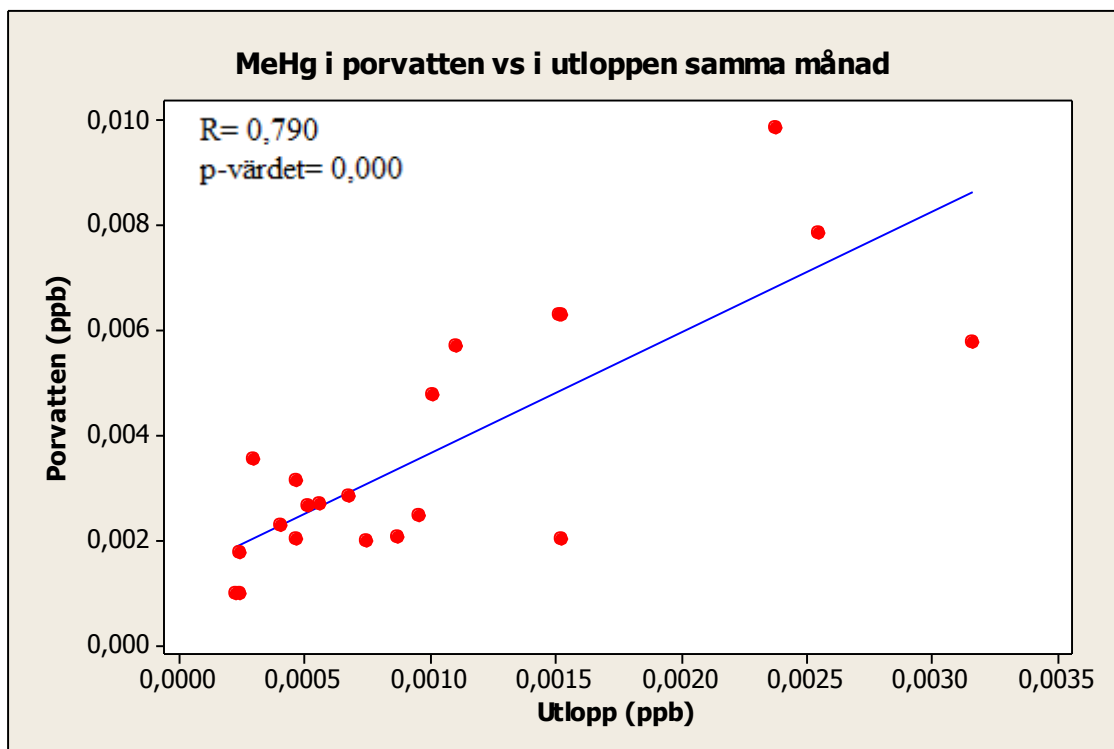
Table 2. Water characteristics. Site name and number of observations for each year on the vertical axis. Mean and standard errors for different variables in the wetland outlets on the horizontal axis.

Lokal	År	pH	Hg _{tot} (ng/L)	Hg ²⁺ (ng/L)	MeHg (ng/L)	% MeHg	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	DOC (mg/L)	Fe _{tot} (mg/L)	Ca _{tot} (mg/L)	Cl _{tot} (mg/L)
SKM	07-10	4,3 ± 0,02	8,8 ± 0,1	8,4 ± 0,1	0,4 ± 0,03	5,1 ± 0,4	0,3 ± 0,01	49,1 ± 1,0	1,7 ± 0,04	1,3 ± 0,04	1,2 ± 0,01
	n=6 2007	4,4 ± 0,2	8,0 ± 0,5	7,5 ± 0,5	0,4 ± 0,2	5,5 ± 2,8	0,3 ± 0,1	48,1 ± 3,5	1,8 ± 0,4	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,2
	n=10 2008	4,3 ± 0,05	8,9 ± 1,0	8,5 ± 1,0	0,5 ± 0,1	4,7 ± 1,1	0,2 ± 0,04	47,3 ± 4,8	2,0 ± 0,3	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2
	n=9 2009	4,3 ± 0,1	9,1 ± 0,8	8,6 ± 0,9	0,5 ± 0,1	6,2 ± 1,9	0,2 ± 0,05	47,7 ± 4,2	1,5 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,2
	n=7 2010	4,1 ± 0,1	9,2 ± 1,0	8,9 ± 1,0	0,4 ± 0,1	3,9 ± 1,0	0,3 ± 0,04	53,2 ± 7,9	1,5 ± 0,3	1,2 ± 0,3	1,0 ± 0,1
SRD	07-10	5,0 ± 0,01	3,9 ± 0,07	3,5 ± 0,09	0,4 ± 0,04	11,0 ± 1,4	1,1 ± 0,2	34,1 ± 0,2	1,6 ± 0,04	2,5 ± 0,06	2,7 ± 0,02
	n=6 2007	4,8 ± 0,2	3,8 ± 0,7	3,4 ± 0,8	0,4 ± 0,2	13,0 ± 7,1	0,5 ± 0,1	38,5 ± 2,5	1,5 ± 0,2	2,3 ± 0,3	2,5 ± 0,3
	n=10 2008	5,3 ± 0,2	3,4 ± 0,4	3,2 ± 0,4	0,3 ± 0,03	8,5 ± 0,8	1,4 ± 0,4	30,7 ± 2,2	1,8 ± 0,3	3,0 ± 0,4	3,1 ± 0,4
	n=9 2009	5,1 ± 0,2	3,8 ± 0,4	3,4 ± 0,4	0,4 ± 0,04	11,3 ± 1,8	1,4 ± 0,3	30,0 ± 1,9	1,1 ± 0,1	2,8 ± 0,6	2,7 ± 0,4
	n=8 2010	4,9 ± 0,2	4,7 ± 0,4	4,1 ± 0,4	0,6 ± 0,2	11,4 ± 2,5	1,1 ± 0,2	37,4 ± 2,7	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,3	2,5 ± 0,4
KSN	07-10	4,8 ± 0,02	4,2 ± 0,07	3,6 ± 0,07	0,6 ± 0,1	16,2 ± 0,6	0,3 ± 0,01	27,1 ± 0,6	1,1 ± 0,05	1,1 ± 0,02	1,8 ± 0,04
	n=6 2007	4,7 ± 0,2	4,2 ± 0,4	3,4 ± 0,5	0,8 ± 0,2	19,7 ± 5,2	0,5 ± 0,1	30,2 ± 4,3	1,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,0 ± 0,3
	n=10 2008	4,7 ± 0,1	4,5 ± 0,7	3,9 ± 0,7	0,6 ± 0,1	15,9 ± 3,2	0,3 ± 0,02	23,5 ± 1,8	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,7 ± 0,2
	n=10 2009	4,9 ± 0,1	4,1 ± 0,6	3,6 ± 0,5	0,5 ± 0,1	13,4 ± 2,3	0,3 ± 0,03	25,0 ± 1,9	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1
	n=9 2010	4,7 ± 0,2	4,1 ± 0,4	3,4 ± 0,3	0,5 ± 0,1	15,8 ± 3,0	0,3 ± 0,03	29,7 ± 3,1	1,4 ± 0,3	1,0 ± 0,2	2,0 ± 0,3
LDNA	07-10	5,1 ± 0,02	7,7 ± 0,3	6,7 ± 0,3	1,2 ± 0,08	14,8 ± 0,8	0,7 ± 0,07	28,6 ± 0,7	1,1 ± 0,02	2,4 ± 0,02	8,9 ± 0,05
	n=6 2007	5,3 ± 0,1	5,5 ± 0,7	4,6 ± 0,7	0,9 ± 0,2	16,5 ± 3,8	0,6 ± 0,1	29,9 ± 2,9	1,1 ± 0,2	2,8 ± 0,2	10,2 ± 0,4
	n=7 2008	5,0 ± 0,1	7,4 ± 1,6	6,7 ± 1,4	1,0 ± 0,4	13,5 ± 5,3	1,3 ± 0,4	23,3 ± 3,2	0,8 ± 0,2	2,3 ± 0,2	8,3 ± 0,2
	n=8 2009	5,1 ± 0,1	9,2 ± 2,2	8,1 ± 2,0	1,1 ± 0,3	13,0 ± 1,7	0,4 ± 0,1	30,4 ± 5,9	1,4 ± 0,3	2,3 ± 0,2	9,6 ± 0,5
	n=8 2010	5,0 ± 0,1	8,9 ± 2,0	7,2 ± 1,5	1,7 ± 0,5	16,3 ± 2,6	0,6 ± 0,1	30,7 ± 4,0	1,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	7,6 ± 0,4
LDNB	07-10	5,1 ± 0,01	6,9 ± 0,2	5,7 ± 0,2	1,2 ± 0,06	20,7 ± 2,7	0,7 ± 0,06	27,5 ± 0,4	1,1 ± 0,02	2,2 ± 0,02	8,9 ± 0,07
	n=6 2007	5,2 ± 0,1	5,4 ± 0,7	4,4 ± 0,6	1,0 ± 0,2	31,6 ± 13,9	0,6 ± 0,1	28,9 ± 2,9	1,0 ± 0,2	2,5 ± 0,1	10,5 ± 0,4
	n=7 2008	4,9 ± 0,1	7,0 ± 1,6	6,0 ± 1,3	1,2 ± 0,4	18,2 ± 4,0	1,2 ± 0,4	23,5 ± 3,1	0,9 ± 0,2	2,2 ± 0,2	8,4 ± 0,2
	n=8 2009	5,2 ± 0,1	7,1 ± 1,2	5,8 ± 1,0	1,3 ± 0,4	17,2 ± 2,9	0,5 ± 0,1	26,5 ± 4,1	1,1 ± 0,2	1,9 ± 0,1	9,4 ± 0,5
	n=8 2010	5,3 ± 0,1	8,1 ± 1,5	6,7 ± 1,1	1,4 ± 0,4	15,8 ± 2,2	0,6 ± 0,1	31,3 ± 4,6	1,3 ± 0,2	2,0 ± 0,2	7,4 ± 0,5
EHT	07-10	5,0 ± 0,03	15,7 ± 0,2	14,2 ± 0,3	1,5 ± 0,1	9,5 ± 0,5	2,1 ± 0,2	100,7 ± 0,9	11,9 ± 2,2	8,3 ± 0,3	11,1 ± 0,4
	n=5 2007	5,1 ± 0,1	15,1 ± 1,1	14,3 ± 1,0	0,9 ± 0,1	5,6 ± 0,4	1,3 ± 0,6	113,7 ± 12,7	8,9 ± 2,1	8,3 ± 0,5	10,5 ± 1,0
	n=7 2008	4,8 ± 0,2	18,8 ± 2,2	16,9 ± 2,1	2,3 ± 0,5	12,4 ± 2,9	1,9 ± 0,4	99,2 ± 15,3	11,3 ± 3,2	8,9 ± 1,1	14,4 ± 2,4
	n=10 2009	5,3 ± 0,1	13,1 ± 1,7	11,7 ± 1,5	1,4 ± 0,3	10,7 ± 2,1	3,5 ± 1,3	87,4 ± 16,8	19,8 ± 11,1	9,0 ± 1,8	10,5 ± 1,3
	n=9 2010	5,0 ± 0,2	15,7 ± 1,3	14,1 ± 1,0	1,6 ± 0,4	9,1 ± 1,8	1,6 ± 0,4	102,5 ± 13,8	7,7 ± 1,5	7,2 ± 0,6	9,0 ± 0,5
GTN	07-10	6,2 ± 0,01	5,9 ± 0,1	4,8 ± 0,04	1,2 ± 0,1	19,9 ± 1,2	4,3 ± 0,2	38,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	11,6 ± 0,3	13,1 ± 1,1
	n=6 2007	6,2 ± 0,1	5,4 ± 0,8	4,0 ± 0,4	1,7 ± 0,6	25,4 ± 7,7	6,1 ± 0,9	37,5 ± 3,3	2,8 ± 1,0	14,9 ± 1,9	13,6 ± 2,6
	n=9 2008	6,2 ± 0,1	5,7 ± 0,5	4,4 ± 0,5	1,5 ± 0,3	26,5 ± 4,6	3,7 ± 0,3	39,0 ± 3,5	3,5 ± 0,9	11,9 ± 1,2	10,8 ± 1,5
	n=10 2009	6,3 ± 0,1	5,5 ± 0,7	4,5 ± 0,6	1,0 ± 0,2	16,6 ± 2,7	4,5 ± 1,0	38,4 ± 3,3	3,0 ± 0,5	11,0 ± 1,0	20,4 ± 5,5
	n=8 2010	6,2 ± 0,1	7,1 ± 0,6	6,2 ± 0,5	0,8 ± 0,2	11,2 ± 2,6	2,9 ± 0,2	40,8 ± 3,7	2,2 ± 0,5	8,5 ± 0,6	7,6 ± 0,5
GDL	07-10	6,4 ± 0,04	5,9 ± 0,2	4,8 ± 0,2	1,1 ± 0,1	18,8 ± 0,8	3,0 ± 1,2	32,2 ± 1,0	2,3 ± 0,3	8,3 ± 0,4	2,6 ± 0,1
	n=4 2007	6,8 ± 0,3	4,2 ± 0,9	3,2 ± 0,6	1,0 ± 0,4	22,4 ± 7,3	8,6 ± 4,8	34,4 ± 2,9	1,5 ± 0,7	13,5 ± 2,4	2,4 ± 0,7
	n=8 2008	6,3 ± 0,2	9,1 ± 1,4	7,0 ± 1,3	2,0 ± 0,5	22,9 ± 6,3	1,7 ± 0,3	38,8 ± 6,9	2,5 ± 0,7	8,3 ± 1,2	3,5 ± 0,4
	n=11 2009	6,5 ± 0,3	5,6 ± 0,7	4,6 ± 0,6	1,0 ± 0,3	17,6 ± 4,2	0,8 ± 0,2	31,3 ± 3,5	4,0 ± 1,6	7,3 ± 0,9	2,9 ± 0,2
	n=8 2010	6,1 ± 0,1	4,8 ± 0,7	4,3 ± 0,7	0,5 ± 0,2	12,4 ± 3,9	0,9 ± 0,2	24,3 ± 2,5	1,2 ± 0,2	4,2 ± 0,4	1,4 ± 0,3

MeHg-koncentration i våtmarkerna jämfört med i utloppen

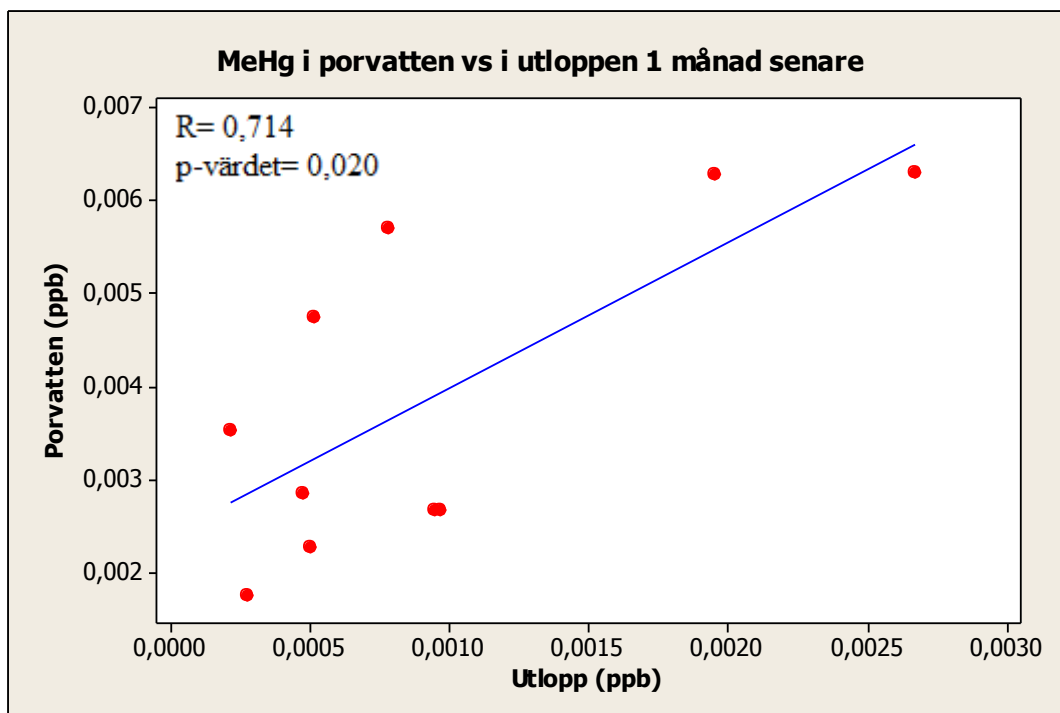
Data från våtmarkernas porvatten och utlopp användes för att undersöka om MeHg-koncentrationen i våtmarken har något samband med MeHg-koncentrationen i våtmarkens utlopp. MeHg-koncentrationen i porvattnet för en viss månad jämfördes med MeHg-koncentrationen i utloppet: i) samma månad, ii) en månad senare och iii) två månader senare.

Resultatet av denna analys visar att sambandet mellan MeHg-koncentrationen i våtmarkens porvatten och utlopp är starkast samma månad för att bli svagare ju längre tid som går från porvattenmätningen. Korrelationskoefficienten $R= 0,790$ och p -värdet $= 0,000$ gavs vid jämförelse mellan MeHg-koncentrationen i porvattnet och utloppet samma månad (figur 2). När MeHg-koncentrationen i porvattnet jämfördes med den i utloppet en månad senare blir $R= 0,714$ och p -värdet $= 0,020$ (figur 3). När två månader gått från att porvattenprovet togs har sambandet mellan porvattnets och utloppets MeHg-koncentration en korrelationskoefficient på $R= 0,615$ och p -värdet $= 0,011$ (figur 4).



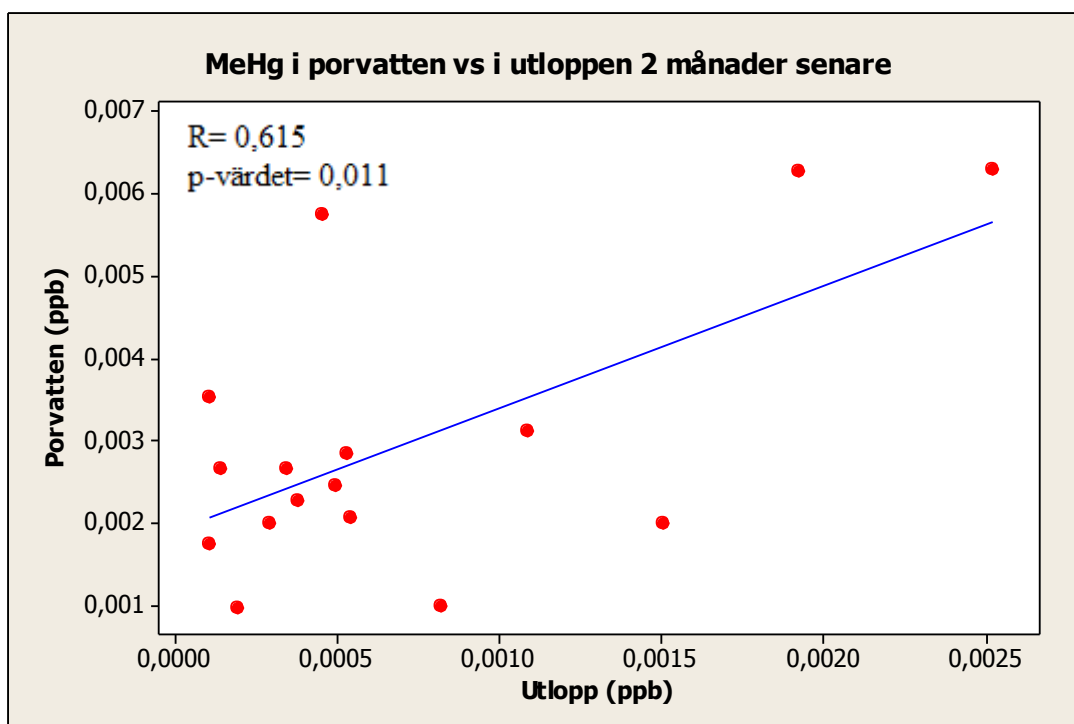
Figur 2. Sambandet mellan MeHg- koncentrationen i våtmarkernas porvatten och dess utlopp. Tre årsmedelvärden per lokal baserat på porvattendata från sep-07, sep-08 samt maj-09 och utloppsdata från sep-07, sep-08 samt maj-09.

Figure 2. The relationship between MeHg concentration in wetlands pore water and its outlet. Averages over three years for each site based on data from pore water; Sept. 07, Sept. 08 and May 09 and data from outlet; Sept. 07, Sept. 08 and May 09.



Figur 3. Sambandet mellan MeHg- koncentrationen i våtmarkernas porvatten och dess utlopp. Tre årsmedelvärden per lokal baserat på porvattendata från sep-07, sep-08 samt maj-09 och utloppsdata från okt-07, okt-08 samt juni-09.

Figure 3. The relationship between MeHg concentration in wetlands pore water and its outlet. Averages over three years for each site based on data from pore water; Sept. 07, Sept. 08 and May 09 and data from outlet; Oct. 07, Oct. 08 and June 09.

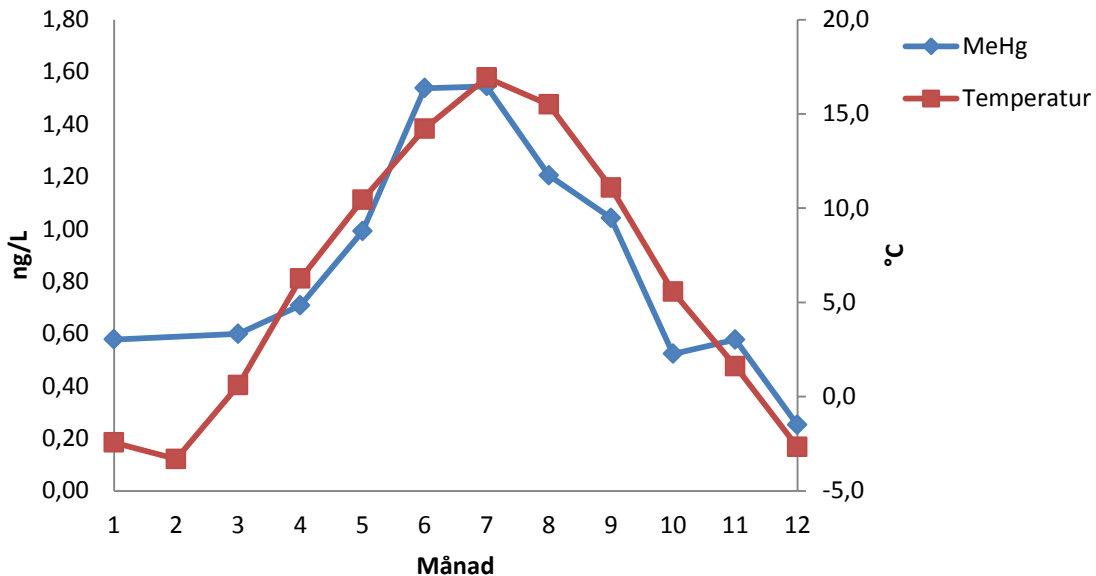


Figur 4. Sambandet mellan MeHg- koncentrationen i våtmarkernas porvatten och dess utlopp. Tre årsmedelvärden per lokal baserat på porvattendata från sep-07, sep-08 samt maj-09 och utloppsdata från nov-07, nov-08 samt juli-09.

Figure 4. The relationship between MeHg concentration in wetlands pore water and its outlet. Averages over three years for each site based on data from pore water; Sept. 07, Sept. 08 and May 09 and data from outlet; Nov. 07, Nov. 08 and July 09.

Säsongsvariation för MeHg och DOC

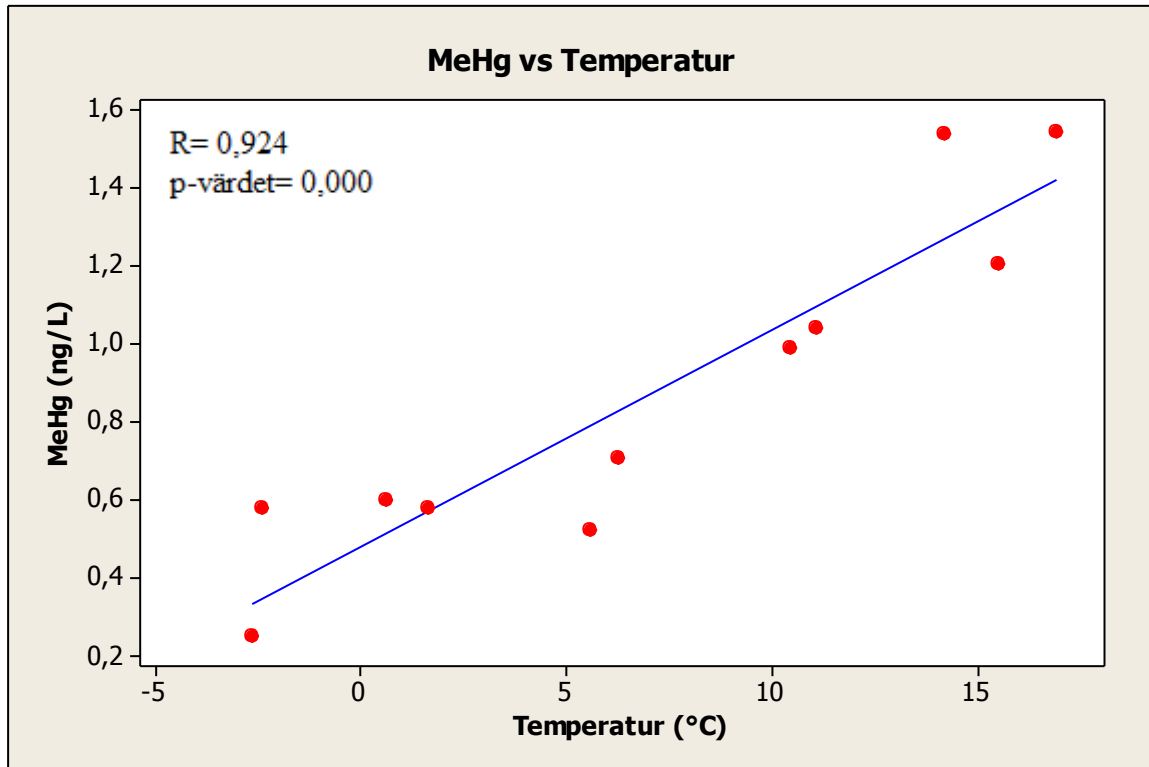
MeHg-koncentrationen i utloppen har en säsongsvariation som följer månadsmedeltemperaturens variation, förutom under vintern (figur 5). MeHg-koncentrationen och månadsmedeltemperaturen följer varandra mellan april och december. Båda ökar under våren för att ha en topp i juli innan de går ner på hösten och är som lägst under vintern.



Figur 5. MeHg-koncentrationens och medeltemperaturens variation över året. Månadsmedelvärden beräknat på fyra år (2007-2010) för samtliga lokaler. MeHg-koncentrationen från våtmarkernas utlopp och temperaturen i luften.

Figure 5. The variation of MeHg concentration and average temperature over the year. Monthly average calculated over four years (2007-2010) with data from all sites. MeHg concentration from wetland outlets and the temperature of the air.

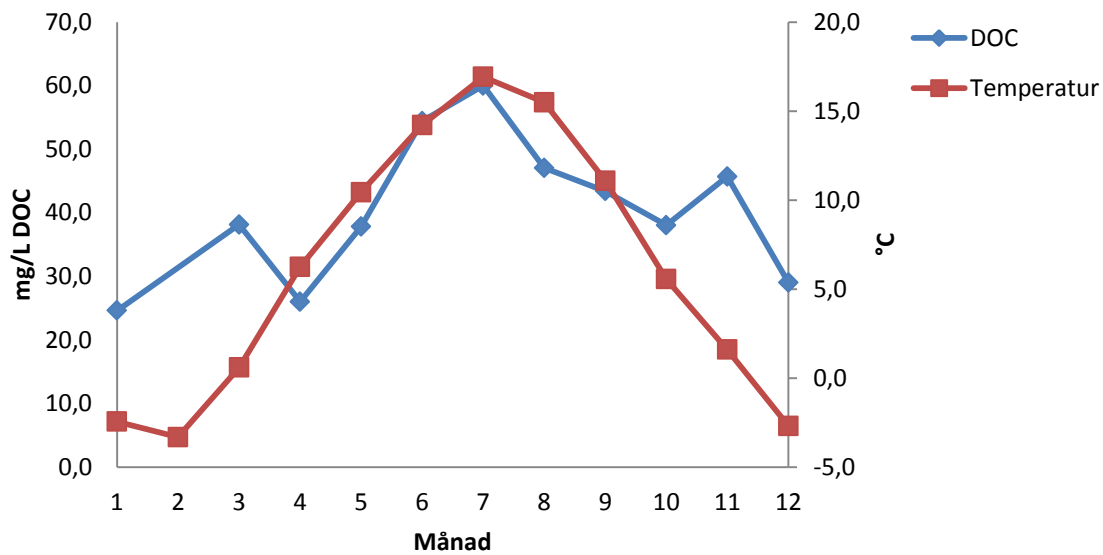
Genom att jämföra MeHg-koncentrationen i utloppet och lufttemperaturen med hjälp av linjär regression återfanns ett positivt samband (figur 6). Månadsmedelvärden av MeHg-koncentrationen och lufttemperaturen gav en korrelationskoefficient på $R = 0,924$ och p-värdet = $0,000$.



Figur 6. Sambandet mellan månadsmedelvärdet av MeHg-koncentrationen och månadsmedeltemperaturen beräknat på fyra år (2007-2010). Medelvärden av data från samtliga lokaler. MeHg-koncentrationen från våtmarkernas utlopp och temperaturen i luften.

Figure 6. The relationship between monthly average of MeHg concentration and monthly average of temperature calculated over four years (2007-2010). Mean values of the data from all sites. MeHg concentration from wetland outlets and the temperature of the air.

DOC-koncentrationen i våtmarkernas utlopp och lufttemperaturen har en säsongvariation (figur 7). Både månadsmedelvärdet för DOC-koncentrationen och månadsmedeltemperaturen når sitt högsta värde under juli. Under vintermånaderna skiljer sig kurvorna åt.

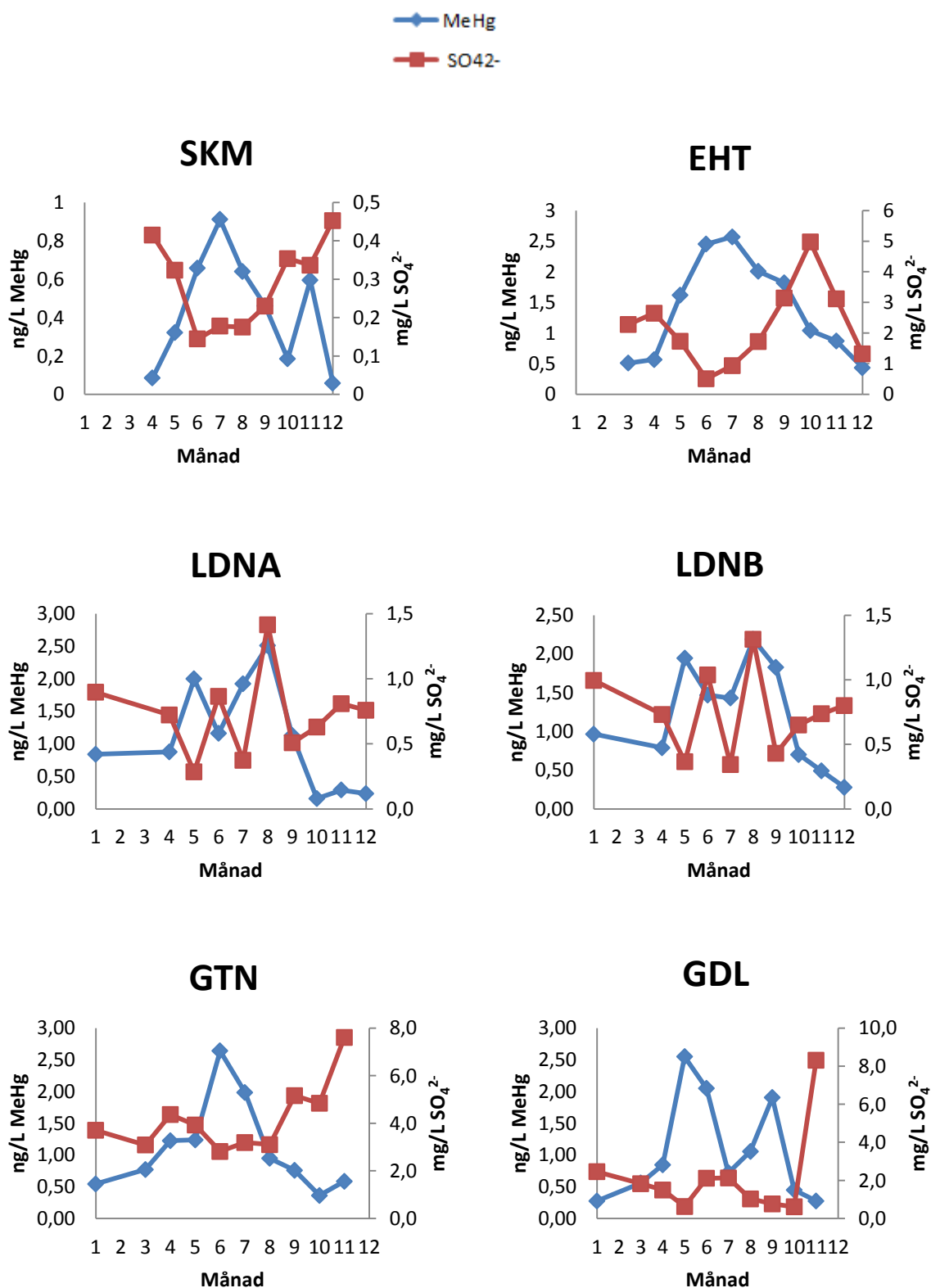


Figur 7. DOC-koncentrationens och medeltemperaturens variation över året. Månadsmedelvärden beräknat på fyra år (2007-2010) för samtliga lokaler. DOC-koncentrationen från våtmarkernas utlopp och temperaturen i luften.

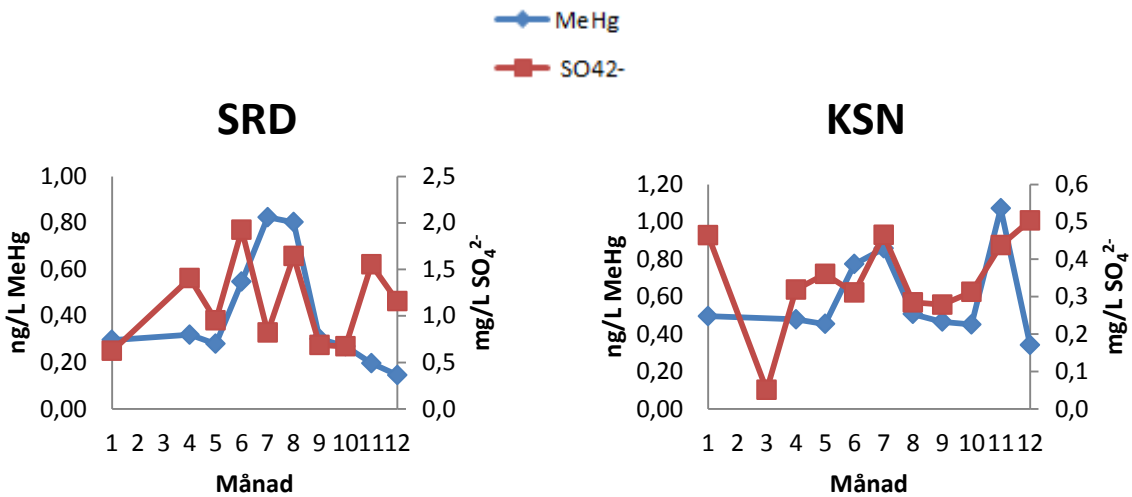
Figure 7. The variation of DOC concentration and average temperature over the year. Monthly average calculated over four years (2007-2010) with data from all sites. DOC concentration from wetland outlets and the temperature of the air.

MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationen i utloppen

Lokalvisa månadsmedelvärden för MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationen i utloppen uppvisar olika trender över året. Kurvorna hos lokalerna SKM, LDNA, LDNB, EHT, GTN och GDL uppvisar ett mönster där MeHg-koncentrationen ökar när SO_4^{2-} -koncentrationen minskar och tvärtom (figur 8). Hos lokalerna SRD och KSN följer kurvorna varandra under delar av året (figur 9).



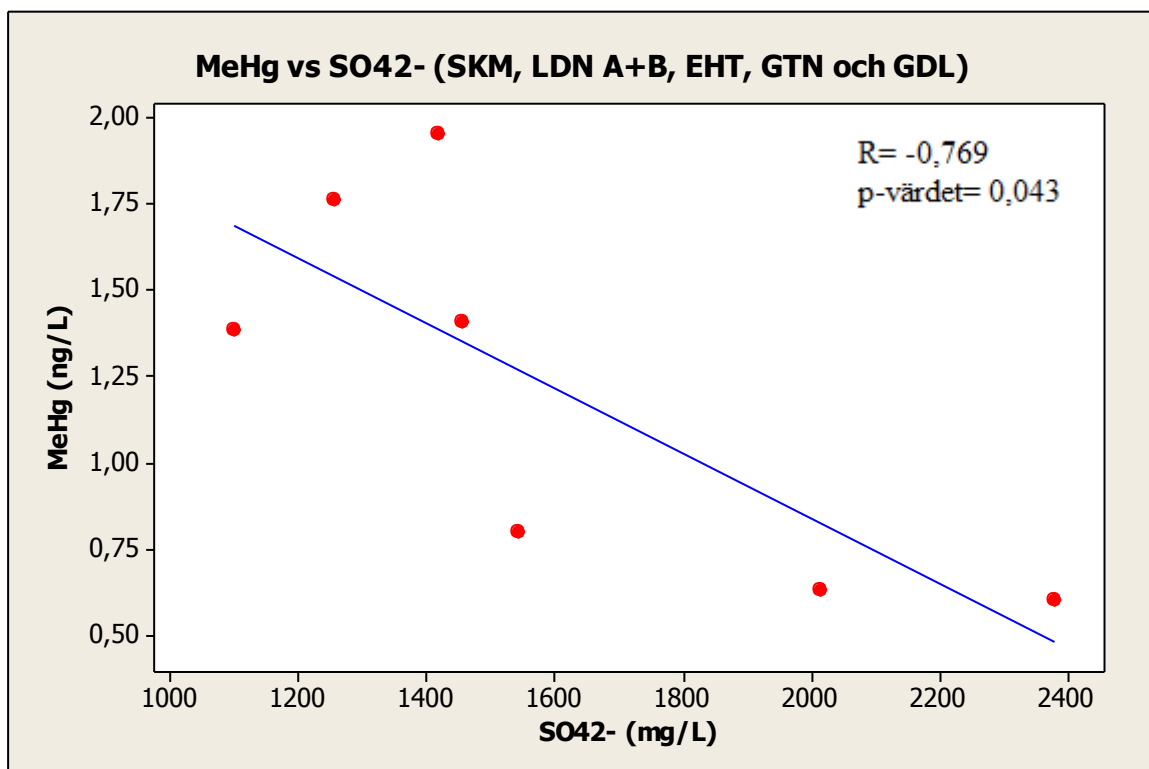
Figur 8. MeHg- och SO₄²⁻-koncentrationens variation över året. Lokalvisa månadsmedelvärden beräknat på mätningar i våtmarkernas utlopp år 2007-2010. Lokalerna SKM, LDNA, LDNB, EHT, GTN och GDL.
Figure 8. The variation of MeHg and SO₄²⁻ concentration over the year. Monthly average based on measurements in the wetland outlets years 2007-2010. Sites SKM, LDNA, LDNB, EHT, GTN and GDL.



Figur 9. MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationens variation över året. Lokalvisa månadsmedelvärden beräknat på mätningar i våtmarkernas utlopp år 2007-2010. Lokalerna SRD och KSN.

Figure 9. The variation of MeHg och SO_4^{2-} concentration over the year. Monthly average based on measurements in the wetland outlets years 2007-2010. Sites SRD and KSN.

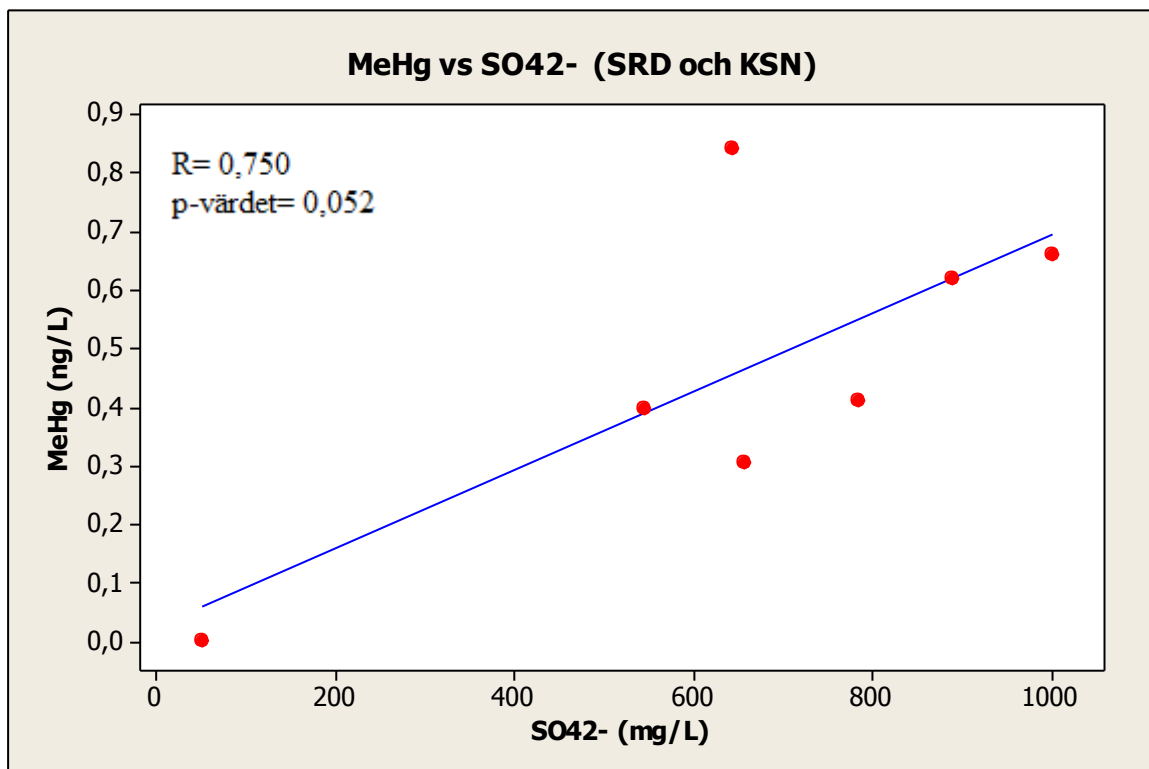
Undersökning av sambandet mellan MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationerna i utloppen för lokalerna SKM, LDNA, LDNB, EHT, GTN och GDL uppvisar ett negativt samband (figur 10). Linjär regression med månadsmedelvärden mellan januari och augusti för MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationen gav korrelationskoefficienten $R = -0,769$ och p-värdet $= 0,043$.



Figur 10. Sambandet mellan MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationen mellan januari och augusti. Månadsmedelvärden beräknat på fyra år (2007-2010) för lokalerna SKM, LDNA, LDNB, EHT, GTN och GDL.

Figure 10. The relationship between MeHg and SO_4^{2-} concentration from January to August. Monthly average calculated over four years (2007-2010) for SKM, LDNA, LDNB, EHT, GTN and GDL.

Lokalerna SRD och KSN uppvisade ett positivt samband mellan MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationerna i utloppen mellan januari och augusti (figur 11). Korrelationskoefficienten $R= 0,750$ och p -värdet= $0,052$.

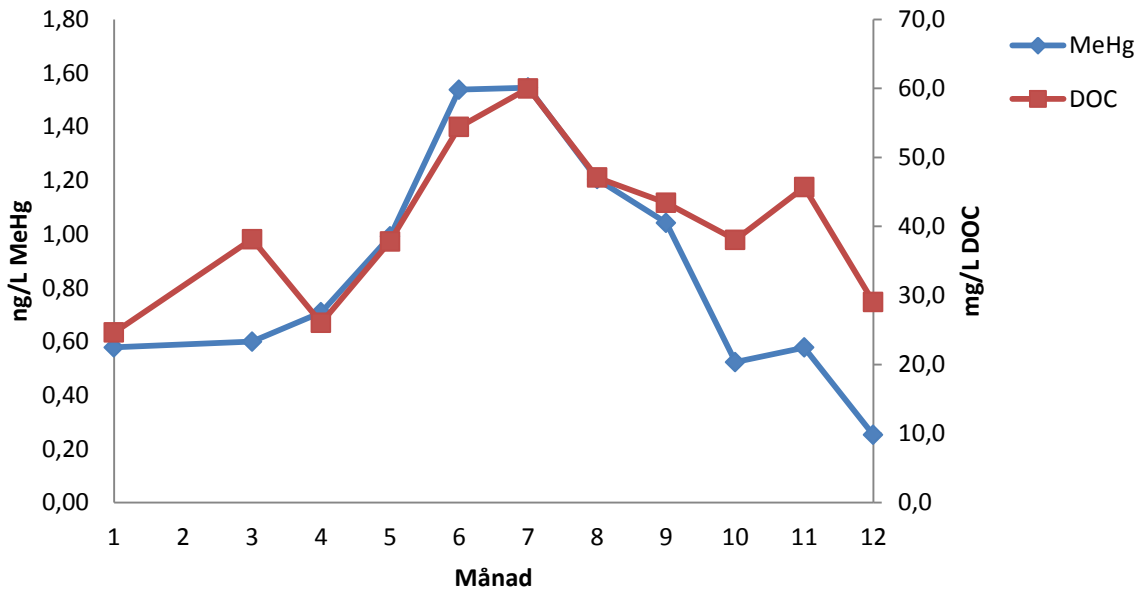


Figur 11. Sambandet mellan MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationen mellan januari och augusti. Månadsmedelvärden beräknat på fyra år (2007-2010) för lokalerna SRD och KSN.

Figure 11. The relationship between MeHg and SO_4^{2-} concentration from January to August. Monthly average calculated over four years (2007-2010) for SRD and KSN

MeHg- och DOC-koncentration i utloppen

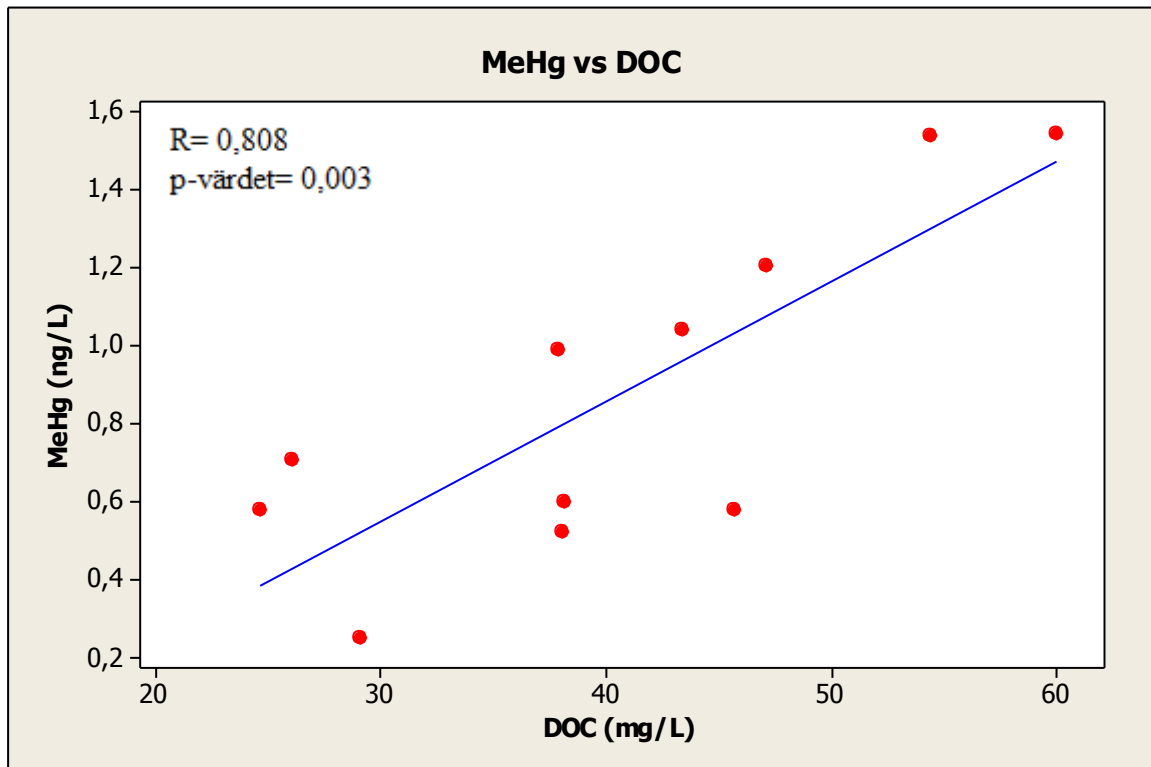
MeHg- och DOC-koncentrationen i våtmarkernas utlopp har en säsongsvariation (figur 12). Koncentrationerna följer varandra mellan april och september för att avvika från varandra resterande del av året.



Figur 12. MeHg- och DOC-koncentrationens variation över året. Månadsmedelvärden beräknat på fyra år (2007-2010) med data från samtliga våtmarkers utlopp.

Figure 12. The variation of MeHg and DOC concentration over the year. Monthly average calculated over four years (2007-2010) with data from all wetland outlets.

MeHg- och DOC-koncentrationen i våtmarkernas utlopp uppvisar ett positivt samband (figur 13). Korrelationskoefficienten $R=0,808$ och p -värdet = $0,003$.

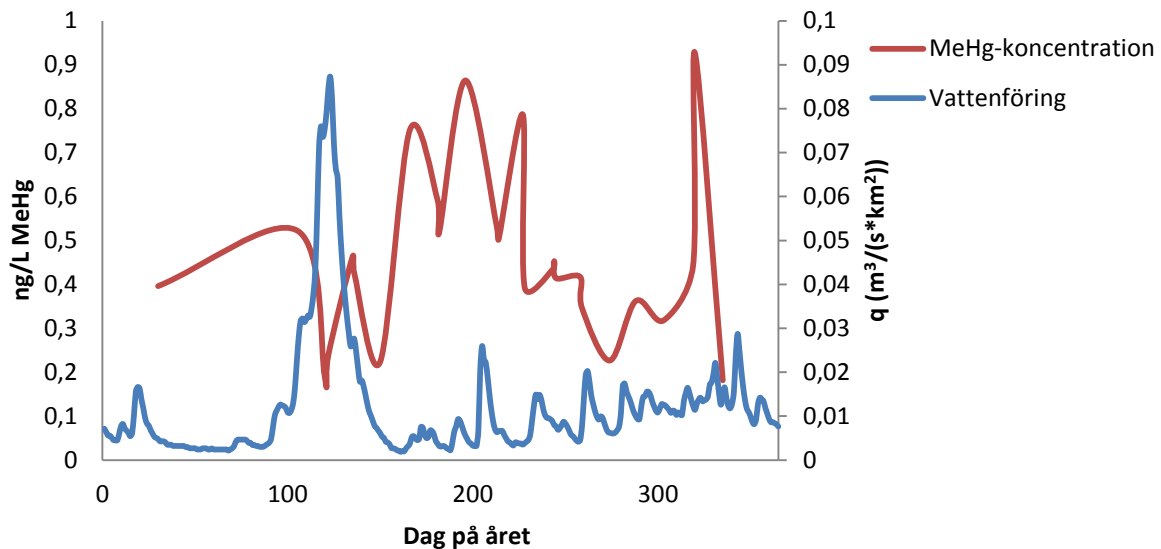


Figur 13. Sambandet mellan MeHg- och DOC-koncentrationen över året. Månadsmedelvärden beräknat på fyra år (2007-2010) med data från samtliga våtmarkers utlopp.

Figure 13. The relationship between MeHg and DOC concentration over the year. Monthly average calculated over four years (2007-2010) with data from all wetland outlets.

Påverkar vattenföringen MeHg-toppen?

I figur 14 visas medelvattenföringens och MeHg-koncentrationens säsongsvariation baserat på fyra år (2007-2010) för de nordliga lokalerna, SKM, SRD och KSN. Vattenföringens topp vid vårfloden och MeHg-koncentrationens högsta värden under sommaren är skilda åt.

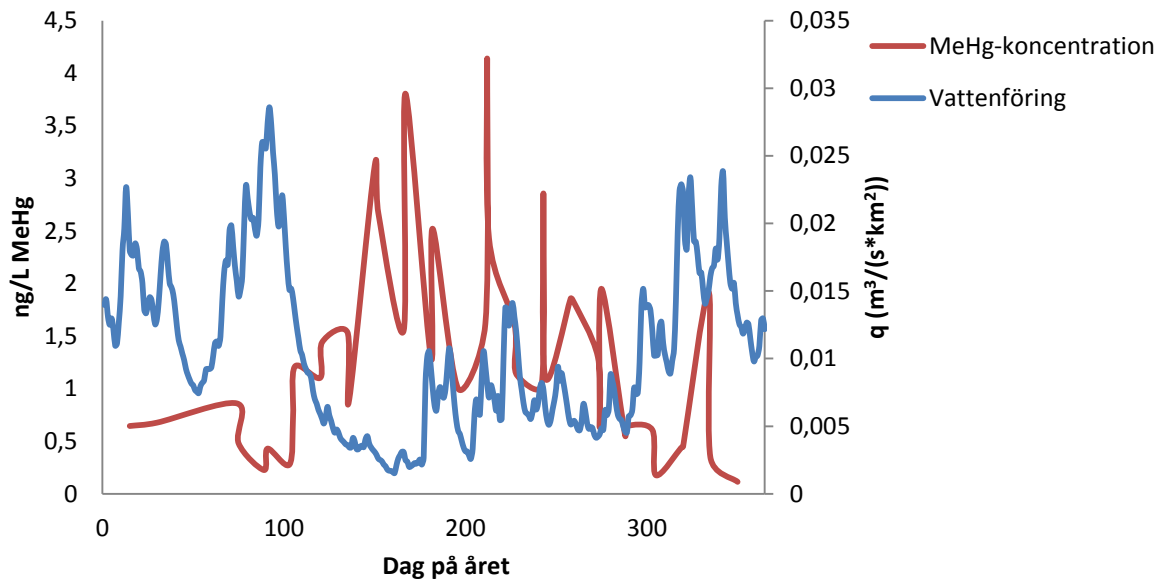


Figur 14. Vattenföringens och MeHg-koncentrationens variation över året för de nordliga lokalerna SKM, SRD och KSN. Vattenföringen representeras av dagsmedelvärden beräknade på fyra år (2007-2010). MeHg-koncentration baseras på samtliga observationer i våtmarkernas utlopp under samma tidsperiod.

Figure 14. The variation of discharge and MeHg concentration over the year for the northern sites SKM, SRD and KSN. The discharge is represented by daily average calculated over four years (2007-2010). MeHg concentration is based on all observations in the wetland outlets during the same period.

De sydliga lokalernas, LDNA, LDNB, EHT och GDL:s, medelvattenföring har både en distinkt vårfloed och höstflod (figur 15). Vattenföringens toppar är skilda från MeHg-koncentrationens högsta värden.

Jämförelse av figur 14 och 15 visar på en högre MeHg-koncentration hos de södra våtmarksutloppen jämfört med de nordliga. Medelvattenföringen är högre i norr.



Figur 15. Vattenföringens och MeHg-koncentrationens variation över året för de sydliga lokalerna, LDNA, LDNB, EHT och GDL. Vattenföringen representeras av dagsmedelvärden beräknade på fyra år (2007-2010). MeHg-koncentration baseras på samtliga observationer i våtmarkernas utlopp under samma tidsperiod.

Figure 15. The variation of discharge and MeHg concentration over the year for the southern sites, LDNA, LDNB, EHT and GDL. The discharge is represented by daily average calculated over four years (2007-2010). MeHg concentration is based on all observations in the wetland outlets during the same period.

DISKUSSION

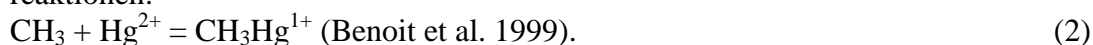
Föreliggande studies huvudsyfte var att undersöka om MeHg som bildas i våtmarken transporteras till dess utlopp. Resultatet visar på att bildat MeHg i våtmarken hamnar i dess utlopp. MeHg-koncentrationen i våtmarken jämfört med den i utloppet för samma månad uppvisar ett positivt och statistiskt signifikant samband (figur 2). Det talar för att mängden MeHg som bildas i våtmarken påverkar hur hög MeHg-koncentrationen är i utloppet. Genom att ta utloppsdata för i) en månad senare och ii) två månader senare än när porvattenprovet togs och jämföra MeHg-koncentrationerna erhöles en sämre korrelation (figur 3 och 4). Sammantaget visar resultatet på att MeHg som bildas i våtmarken relativt snabbt hamnar i dess utlopp samt finns där under en kortare period.

Nettoproduktionen av MeHg har en säsongsvariation enligt Bloom et al. 2004. Andra studier har visat att MeHg-koncentrationen har en topp under sommarmånaderna när medeltemperaturen är som högst (Ullrich et al. 2001). På samtliga våtmarkstyper som undersökts i den här studien finns ett starkt signifikant positivt samband mellan MeHg-koncentrationens och temperaturens säsongsvariation (figur 6). Att MeHg-koncentrationen i utloppen följer temperaturens säsongsvariation så starkt (figur 5) var inte förväntat. Temperaturökningen i marken är alltid fördröjd jämfört med lufttemperaturen, särskilt i vattenmättad jord. På grund av detta borde MeHg-kurvan vara förskjutet i tiden i förhållande till lufttemperaturen. Dessutom tar det tid för nybildat MeHg att transporteras från våtmarkens grundvattenzon till utloppet, även om man antar att vattnets strömning sker i de porösa skikten nära markytan. Analys av sambandet mellan utloppsdata och lufttemperaturen antyder dock ingen förskjutning av MeHg-kurvan i förhållande till lufttemperaturkurvan (figur 5). Vi kan inte ge någon exakt förklaring till detta. Orsaker till att det inte blir någon tidsförskjutning kan möjligen vara att metylering är en process som snabbt svarar på små temperaturökningar samt att SRB-kolonierna befinner sig i våtmarkens ytliga marksikt, som värms upp först när lufttemperaturen stiger (Gilmour et al. 1992).

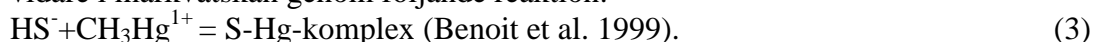
SO_4^{2-} har observerats som en styrande faktor vid metylering (Ullrich et al. 2001). Analyser av SO_4^{2-} -koncentrationen i våtmarkernas utlopp visar på två olika samband med MeHg-koncentrationen. Sex av de åtta våtmarkernas utlopp som analyserades med linjär regression uppvisade ett negativt samband (figur 10) och två på ett positivt (figur 11). Hos lokalerna med ett negativt samband ökar MeHg-koncentrationen under sommaren medan SO_4^{2-} -koncentrationen minskar. När sommaren sedan går över till höst minskar MeHg-koncentrationen och då ökar SO_4^{2-} -koncentrationen (figur 8). Kurvornas mönster kan möjligen spegla processen sulfatoxidation som sker inuti SRB. Här följer ett försök att tolka utvecklingen av MeHg-kurvan över säsongen, i ljuset av styrfaktorer såsom SO_4^{2-} , energikälla och temperatur som påverkar SRB. Till en början begränsas metyleringsprocessen hos SRB av temperaturen. När temperaturen stiger ökar bakteriernas aktivitet och de börjar bryta ner organiskt material (Bloom et al. 2004) och använda SO_4^{2-} som elektronacceptor, så att det förbrukas i markvätskan (Widdel et al. 1981) enligt reaktionen:



Samtidigt ökar koncentrationen av MeHg succesivt genom metylering inuti SRB enligt reaktionen:



Restprodukter från bakteriereaktionerna ovan utsöndras på cellens utsida och kan reagera vidare i markvätskan genom följande reaktion:



När MeHg når sin topp hämmas nyproduktionen av två olika orsaker. Den ena är bristen på tillgängliga SO_4^{2-} -joner som electronacceptorer. Den andra orsaken är att restprodukterna från de två första reaktionerna bildar S-Hg komplex enligt reaktion 3 ovan (Benoit et al. 1999). Detta leder till att mängden tillgängliga Hg^{2+} -joner för metylering minskar.

Efter MeHg-toppen sjunker koncentrationen av MeHg eftersom det transporteras bort till vattendrag och vidare ut i sjöar. När temperaturen sjunker mot vintern inhiberas bakteriernas aktivitet och SO_4^{2-} -koncentrationen ökar.

Tidigare studier för att komma fram till de bakomliggande processerna för bildning av MeHg har kommit fram till att det är SRB som har den största betydelsen vad gäller nettoproduktionen av MeHg i våtmarksmiljö (Compeau et al. 1985). Resultatet i den här studien visar att ovanstående resonemang inte verkar vara generellt för de åtta studerade våtmarkerna. Då två av de studerade våtmarkerna inte uppvisar detta motsatsförhållande mellan MeHg och SO_4^{2-} (figur 9). Istället uppträder ett positivt samband mellan MeHg- och SO_4^{2-} -koncentrationen i utloppen.

För att utreda SO_4^{2-} :s påverkan på metylering gjorde Björkman Westin 2008. en jämförelse mellan nyupptagna hyggen under och ovan Högsta kustlinjen (HK), och fann att SO_4^{2-} -koncentrationen var högre nedanför HK än ovanför. När nettoproduktionen av MeHg studerades enligt samma uppdelning konstaterades att MeHg-koncentrationen var högre över HK än under. Samtliga lokaler i Tjerngrens studie är belägna under HK och har en begränsande SO_4^{2-} -koncentration, på under 10 mg/L, för metyleringsprocessen. På sju av de åtta lokalerna sker ändå en nettoproduktion av MeHg. Björkman Westins och Tjerngrens studier visar på att metylering är en komplicerad process som styrs av flera faktorer. En intressant vidarestudie skulle vara att identifiera lokaler med en SO_4^{2-} -koncentration på 20-50 mg/L, som tidigare studier uppgett ska vara optimal för metylering. För att sedan jämföra metyleringen på dessa lokaler mot referenslokaler med en högre respektive lägre SO_4^{2-} -koncentration.

Skyllberg. 2008 har vid modellstudier med hjälp av stabilitetskonstanter kommit fram till att MeHg gärna binder till tiol-grupper (RSR) i organiskt material. RSR-grupper finns i överskott jämfört med MeHg på de flesta marker, varpå den största andelen MeHg är uppbundet till dessa grupper (Qian et al. 2002). Enligt resonemanget ovan borde därför MeHg- följa DOC-koncentrationen i utloppen. Korrelation mellan MeHg- och DOC-koncentrationen i utloppen hos de studerade våtmarkerna visar ett starkt positivt samband (figur 13). DOC kan vara kopplat till produktionen av MeHg om DOC-koncentrationen antas spegla hur intensiv nedbrytningen är – utförd av SRB och alla vanliga nedbrytare. Viktigare är dock att DOC-koncentrationen borde vara starkt kopplad till både porvattnets koncentration och uttransporten av såväl MeHg som Hg, beroende på att i princip allt MeHg/Hg i lösning är komplexbundet till det organiska materialets svavelgrupper. Genom att titta på DOC- och MeHg-koncentrationens säsongsvariation i relation till varandra (figur 12) kan man se att samvariationen störs under våren och vintern. Störningen kan förklaras av faktorer som förändrad produktion av DOC och MeHg över året, framförallt på grund av temperaturfaktorn och den utspädning av porvattnet som orsakas av nederbörds- och avrinningsdynamik.

Våtmarkernas inflytande på vattenkvaliteten i dess utlopp påverkas inte bara av markprocesser i själva våtmarken, utan också av vattenföringens fluktuationer över året. När vi undersökte ämnens koncentrationer i våtmarkernas utlopp ville vi kunna frikoppla koncentrationernas beroende av vattenföringen. Vi föreslår att MeHg-koncentrationerna som

uppträder i utloppen under sommarens lågvattenperiod beror på jämvikter i marken som förskjuter processer i marken till bildning eller nedbrytning av MeHg och på så sätt påverkar vilken koncentration av MeHg som tillslut hamnar i utloppet. Hög vattenföring har en utspädande mekanism på koncentrationer i utloppet medan låg vattenföring tvärtom har en koncentrerande effekt. Att MeHg-koncentrationen har en topp i utloppet kan bero på två orsaker: 1. att det sker en nettoproduktion av MeHg i marken som sedan transporteras ut till utloppet och 2. att vattenföringen är väldigt låg när MeHg har sin topp och på så sätt har en koncentrerande effekt. Genom att sätta vattenföringskurvan mot MeHg-koncentrationens förändring över året kan man se hur vattenföringen beter sig under tiden som processen för nettoproduktionen av MeHg pågår. Figur 14 och 15 visar att vattenföringen är relativt stabil under sommarmånaderna då nettoproduktionen av MeHg sker. Därför kan antagligen MeHg-koncentrationen i utloppen frikopplas från vattenföringens påverkan. I så fall kan vi komma fram till slutsatsen att det är nettoproduktionen av MeHg som ger en MeHg topp i utloppet under sommarmånaderna. Samt att det går bra att göra mätningar i våtmarkers utlopp i syfte att upptäcka metyleringsprocessen som sker i den omgivande våtmarken.

Slutsatser

1. Nettoproduktionen av MeHg i våtmarken är positivt korrelerad med koncentrationen av MeHg i respektive våtmarks utlopp.
2. MeHg har en säsongsvariation som är kopplad till temperaturen.
3. SO_4^{2-} förbrukas när MeHg bildas i sex av de åtta våtmarkernas utlopp.
4. DOC- och MeHg-koncentrationen i utloppen har ett starkt positivt samband.
5. Vattenföringen har ingen stor påverkan på MeHg-koncentrationen i de studerade våtmarkernas utlopp.

REFERENSER

- Benoit, J., Gilmour, C., Mason, R. & Heyes, A. (1999). Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental science technology*, vol. 33, ss. 951-957.
- Björkman Westin, M., (2008). Frigörelse av kvicksilver och metylkvicksilver till bäckvatten under olika perioder efter skogsavverkning. Sveriges Lantbruks universitet. Institutionen för skogens ekologi och skötsel/Jägmästarprogrammet (2008:36).
- Bloom, N., Moretto, L., Scopece, P. & Ugo, P. (2004). Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy). *Marine Chemistry*, vol. 91, ss. 85-99.
- Boening, D. (1999). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, vol. 40, ss. 1335-1351.
- Celo, V., Lean, D & Scott, S. (2006). Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Science of the total environment*, vol. 368, ss. 126-137.
- Compeau, G & Bartha, R. (1985). Sulfate-Reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Environmental microbiology*, vol. 50, ss. 498-502.
- Eckley, C. & Hintelmann, H. (2006). Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada. *Science of the total environment*, vol. 368, ss. 111-125.
- Gilmour, C., Henry, E. & Mitchell, R. (1992). Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environmental science technology*, vol. 26, ss. 2281-2287.
- Hurley, J., Benoit, J., Babiarz, C., Shafer, M., Andren, A., Sullivan, J., Hammond, R. & Webb, D. (1995). Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers. *Environmental Science & Technology*, vol. 29, ss. 1867-1875.
- Håkansson, L. (1995). A simple model to predict the duration of the mercury problem in Sweden. *Ecological modeling*, vol. 93, ss. 251-262.
- Karlsson, T. & Skjällberg, U. (2003). Bonding of ppb levels of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil organic matter. *Environmental science technology*. Volym 37. Sid. 4912-4918.
- Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., Bodaly, R.A., Roulet, N.P., StLouis, V.L., Heyes, A., Moore, T.R., Schiff, S., Aravena, R., Scott, K.J., Dyck, B., Harris, R., Warner, B. & Edwards, G. (1997). Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science & Technology*, vol. 31, ss. 1334-1344.
- Lambertsson, L. & Björn, E. (2004). Validation of a simplified fieldadapted procedure for routine determinations of methyl mercury at trace levels in natural water samples using species-specific isotope dilution mass spectrometry. *Anal Chem*, vol 380(7-8), ss. 871-875.
- Larsson, T. & Frech, W. (2003). Species-specific isotope dilution with permeation tubes for determination of gaseous mercury species. *Anal Chem*, vol 75(20), ss. 5584-5591.

Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Andersson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Hakanson, L., Iverfeldt, A., Meili, M. & Timm, B. (1991). Mercury in the Swedish environment – recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water and Soil Pollution*, vol. 55.

Livsmedelsverket (2013-02-04). *Kvicksilver*.
<http://www.slv.se/sv/grupp1/Risker-med-mat/Metaller/Kvicksilver/>
[2013-03-18]

Marvin-DiPasquale, M., Agee, J., McGowan, C., Oremland, R., Thomas, M., Krabbenhoft, D. & Gilmour, C. (2000). Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environmental science & technology*, vol. 34, ss. 4908-4916.

Matilainen, T. (1995). Involvement of bacteria in methylmercury formation in anaerobic lake waters. *Water air and soil pollution*, vol. 80, ss. 757-764.

Miskimmin, B., Rudd, J. & Kelly, C. (1992). Influence of dissolved organic-carbon, PH and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Canadian journal of fisheries and aquatic science*, vol. 49, ss. 17-22.

Morel, F., Kraepiel, A. & Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, vol. 29, ss. 543-566.

Naturvårdsverket (2012-06-17). *Preciseringar av Myllrande Våtmarker*.
<http://miljömål.se/sv/Miljomalen/11-Myllrande-vatmarker/Preciseringar-av-Myllrande-vatmarker/> [2013-03-05]

Pak, K. & Bartha, R. Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria. (1998). *Applied and environmental microbiology*, vol. 64, ss. 1013-1017.

Qian, J., Skyllberg, U., Frech, W., Blean, W., Bloom, P. & Petitt, P. (2002). Bonding of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil and stream organic matter as determined by X-ray absorption spectroscopy and binding affinity studies. *Elsevier Science Ltd*, vol. 66, ss. 3873-3885.

Rudd, J.W.M. (1995). Sources of methyl mercury to freshwater ecosystems: a review. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 80, ss. 697-713.

Selin, N.E. (2009). Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annual Review of Environment and Resources*, vol. 34, ss. 43-63.

Sellers, P., Kelly, C., Rudd, J. & MacHutchon, A. (1996). Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature*, vol. 380, ss. 694-697.

Skyllberg, U. (2008). Competition among thiols and inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions: Illumination of controversies and implications for MeHg net production. *Journal of geophysical research-biogeosciences*, vol. 113.

Skyllberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia, K. & Bleam, W. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of boreal forest catchment. (2002). *Biogeochemistry*, vol. 64, ss. 53-76.

SMHI. Års- och månadsstatistik. [Online] Tillgänglig:
<http://www.smhi.se/klimatdata/meteorologi/ars-och-manadsstatistik-2.1240>
[2013-03-14]

Snell, J.P., Stewart, I.I., Sturgeon, R.E. & Frech, W. (2000). Species specific isotope dilution calibration for determination of mercury species by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma- or furnace atomization plasma ionisation-mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, vol. 15(12), ss. 1540–1545.

St. Louis, V.L., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Beaty, K.G., Bloom, N.S. & Flett, R.J. (1994). Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, ss. 1065-1076.

Tjerngren, I. (2012). *Refinding the Role of Wetlands as Methyl Mercury Sources**. Diss. Umeå Swedish University of Agricultural Sciences.

Tjerngren, I., Karlsson, T., Björn, E. & Skyllberg, U. (2011). Potential Hg methylation and MeHg demethylation rates related to the nutrient status of different boreal wetlands. *Biogeochemistry*.

Tjerngren, I., Meili, M., Björn, E. & Skyllberg, U. (2012). Eight Boreal Wetlands as Sources and Sinks for Methyl Mercury in Relation to Soil Acidity, C/N Ratio, and Small-Scale Flooding. *Environmental Science & Technology*, vol. 46, ss. 8052-8060.

Ullrich, S., Tanton, T., & Abdrashitova, S. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 31, ss. 241-293.

Weber, J.H. (1993). Review of possible paths for biotic methylation of mercury (II) in the aquatic environment. *Chemosphere*, vol. 26, ss. 2063-2077.

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R. & Mopper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ Sci Technol*, vol. 37(20), ss. 4702–4708.

Widdel, F. & Pfennig, N. (1981). Studies on dissimilatory Sulfate-reducing bacteria that decompose fatty acids. *Archives of microbiology*, vol. 129, ss. 395-400.