

# rappport

**IVL Svenska Miljöinstitutet AB**

**Bengtsfors kommun**

## Kvikksilver i sediment från Bengtsbrohöljen – lakbarhet och porvatten

John Sternbeck

2003-01-08

A22204

# IVL

<b>Organisation/Organization</b> IVL Svenska Miljöinstitutet AB IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.	<b>RAPPORTSAMMANFATTNING</b> <b>Report Summary</b>
<b>Adress/address</b> Box 21060 100 31 Stockholm	<b>Projekttitel/Project title</b>
<b>Telefonnr/Telephone</b> 08-598 563 00	<b>Uppdragsgivare/Client</b> Bengtsfors kommun
<b>Rapportförfattare/author</b> John Sternbeck	
<b>Rapportens titel och undertitel/Title and subtitle of the report</b> Kvicksilver i sediment från Bengtsbrohöljen –lakbarhet och porvatten	
<b>Sammanfattning/Summary</b>	
<b>Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren/Keywords</b>	
<b>Bibliografiska uppgifter/Bibliographic data</b> Arkivnr	

# 1 Sammanfattning

Sjön Bengtsbrohöljen har konstaterats förorenad med bl.a. kvicksilver. Denna studie syftar till att bedöma om det föreligger risk för att sedimenten läcker kvicksilver till vattenmassan. Sediment från två stationer har studerats avseende total-Hg och metyl-Hg i porvatten och i sediment på två nivåer. Sedimenten har dessutom lakats för att simulera den andel av total-Hg och metyl-Hg som skulle kunna frigöras vid övergång till mer reducerande förhållanden respektive vid en syresättning (t.ex. i samband med muddring).

Halterna av total-Hg och metyl-Hg är höga. Vid ytan föreligger total-Hg till några % i en fas som potentiellt kan frigöras vid reduktion. Denna fraktion återfinns inte vid den djupare sedimentnivån vilket stärker antagandet att total-Hg binds till ett oxiderat ytskikt. Även metyl-Hg föreligger till några % i denna fas, men både vid ytan och på den djupare nivån. Detta tyder på att metyl-Hg i denna fraktion snarare representerar en adsorberad fraktion och att ett oxiderat ytskikt innehållande Fe/Mn-oxider inte begränsar eventuellt läckage av metyl-Hg. Cirka 1 % av total-Hg och metyl-Hg frigjordes genom "oxidation". Sammanfattningsvis tyder lakningarna på att total-Hg och metyl-Hg är starkt bundna i sedimenten. Diffusionsberäkningar visar tillsammans med lakningarna att metyl-Hg kan läcka ut ur sedimenten genom diffusion.

## 2 Metodik

### 2.1 Provtagning

Sediment provtogs vid två stationer av Studsvik Ecosafe i november 2002. Sedimenten skiktades i fält och levererades inom ca fyra dagar till laboratoriet. För porvattenanalys fylldes provpurkar helt med sediment för att minimera eventuell påverkan från luftning. Porvatten separeras genom centrifugering. Proven från station 2 var mycket svårcentrifugerade men pga de mycket begränsade provmängderna kunde filtrering inte genomföras. Detta kan ha medfört att halterna i dessa porvatten är för höga pga av partiklar. Observera att provdjup för porvatten och fast sediment delvis skiljer sig, enligt uppdragsgivarens önskemål.

### 2.2 Lakningar

Förutom totalhalter lakades sedimenten i syfte att belysa hur labilt kvicksilver är i sedimenten:

**Reducerbart.** De mer reaktiva komponenterna i sediment bestämdes genom lakning av frystorkat sediment i 1M HCl + 0.05M NH<sub>2</sub>OH, 2 h i rumstemperatur. Denna fraktion motsvarar dels vad som är adsorberat på mineralytor men även vad som är bundet till Fe/Mn-oxider. Eftersom Fe/Mn-oxider löses upp vid reducerande betingelser så ger lakningen alltså ett mått på den mängd Hg som skulle kunna frigöras vid övergång till mer reducerande betingelser. På grund av det låga pH-värdet kommer denna lakning snarast att överskatta den mängd Hg som kan mobiliseras naturligt genom reduktion.

**Oxiderbart.** Kvicksilver anses ofta vara starkt bundet till organiskt material i sediment. En ökad syresättning kan leda till nedbrytning av det organiska materialet och medför därför en risk att Hg mobiliseras. Ökad syresättning kan exempelvis ske till följd av bioturbation, resuspension eller muddring. För att simulera i vilken utsträckning detta skulle leda till mobilisering av Hg så skakades ca 5 g blött sediment med 30 ml NaAc/HAc vid pH 5.0 i 14 dygn vid lufttillträde och i rumstemperatur.

## 2.3 Analyser

Total-Hg i sediment och lakextrakt analyserades med cold vapor-AAS. Total-Hg och metyl-Hg i porvatten analyserades med CV-AFS. Detektionsgräns för Hg-tot och metyl-Hg med CV-AFS var 0.06 ng/l. Laboratoriet är ackrediterat hos SWEDAC för analyserna. Metyl-Hg i sediment analyserades enligt Lee m.fl. (1994), vilket i korthet innebär att metyl-Hg separerades genom destillation och upprening i GC. Därefter omvandlades metyl-Hg till Hg<sup>0</sup> vilket detekterades med CV-AFS. Metyl-Hg analyserades även i ett referenssediment (IAEA-356) där 5.58 ng/g uppmättes, mot angivet värde om 5.46 ng/g.

# 3 Resultat och diskussion

## 3.1 Totalhalter

Resultaten presenteras i tabell 1. Total-Hg är tämligen lika vid de båda stationerna, med lägre halter vid ytan. Halterna av metyl-Hg är mycket höga, ökar med djupet, och utgör 2-8 % av total-Hg. Som jämförelse var medelkoncentrationen av metyl-Hg 20 ng/g i starkt Hg-förorenade sediment från Södertälje, och det högsta värdet 186 ng/g (Sternbeck et al., in prep.). Metyl-Hg utgjorde där 0.05-1 % av total-Hg, vilket är ett normalt intervall (t.ex. Brack, 2000).

Tabell 1. Koncentrationer i fast sediment.

Station	Djup	TS	Total-Hg (mg/kg ts)			Metyl-Hg (µg/kg ts)		
			totalt	reducerbart	oxiderbart	totalt	reducerbart	oxiderbart
	cm	%						
2	0-1	10.2	6.6	0.082	< 0.005	150	6.8	0.039
2	10-11	12.0	16	0.005	0.018	1300	13	0.46
6	0-1	9.6	7.8	0.32	0.010	210	6.9	0.39
6	10-11	14.2	20	0.006	0.007	790	5.1	0.089

### 3.2 Reducerbart

Vid båda stationerna föreligger en reducerbar fraktion vid ytan som dock endast utgör 1.2 % och 4.1 % av total-Hg, vid station 2 och 6 respektive. Särskilt vid station 6 var denna laklösning starkt järnfärgad, vilket stärker antagandet att fraktionen motsvarar järnoxider. På den djupare nivån var halterna av reducerbart total-Hg mycket låg. Det ska också betonas att denna lakning förutom reducerbart även extraherar Hg som är "lättlösligt", t.ex. adsorberat och utbytbart, pga det låga pH-värdet. Att den reducerbara fraktionen av total-Hg avtar med djupet vid båda stationerna indikerar att Fe/Mn-oxider reduceras och att det associerade kvicksilvret går i lösning i takt med att sedimenten begravs och blir reducerade. Det indikerar också att Hg i porvattnet binds vid ytan genom adsorption till Fe/Mn-oxider.

Av metyl-Hg erhålls 0.6- 4.5 % i den reducerbara fraktionen. Halten avtar dock inte med djupet, varför metyl-Hg i denna fraktion snarare torde representera en adsorberad eller utbytbart fraktion.

### 3.3 Oxiderbart

Muddring eller resuspension innebär att sedimenten exponeras för syre i vattenmassan, vilket kan initiera en ökad nedbrytning av organiskt material med åtföljande mobilisering av organiskt bundet Hg. Den simulering vi gjort av detta förlopp (den oxiderbara fraktionen) visar att de oxiderbara mängderna är låga för både total-Hg och metyl-Hg. Endast 0.03-0.13 % av total-Hg, och 0.03-0.19 % av metyl-Hg, kunde frigöras genom den oxidation som simulerades.

### 3.4 Porvatten

Halterna av total-Hg och metyl-Hg i porvatten presenteras i Tabell 2. Halterna i station 2 är mycket höga men kan vara överskattade (se kapitel 2.1). Därför kommer endast data från station 6 att diskuteras. Total-Hg vid station 6 är betydligt högre än vad som

tidigare uppmätts i vattenmassan (Arnér et al., 2001), vilket i princip utgör en drivkraft för diffusion från sedimenten till vattenmassan.

Tabell 2. Koncentrationer i porvatten (ng/l).

Station	Djup (cm)	Total-Hg	Metyl-Hg
2	0-1	1430 <sup>A</sup>	2.1 <sup>A</sup>
2	1-2	4750 <sup>A</sup>	0.79 <sup>A</sup>
6	0-1	220	0.25
6	1-2	160	0.74

A. Dessa data kan vara överskattade, se kapitel 2.1.

I syfte att uppskatta storleken på eventuellt läckage av kvicksilver från ytsediment till vattenmassan har porvattendata använts för diffusionsberäkningar. Hastigheten ( $F$ ,  $\text{ng m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) på diffusion i porvattnet beräknas enligt:

$$F = -D_s \times \phi \times dC/dz,$$

där  $D_s$  är diffusionskoefficient för  $\text{Hg}^{2+}$  i sediment, korrigerad för temperatur och porositet,  $\phi$  är porositet,  $C$  är koncentration av  $\text{Hg}^{2+}$  i porvattnet och  $z$  är sedimentdjupet. Den mest kritiska parametern är diffusionskoefficienten, vars storlek beror av i vilken form kvicksilver förekommer i porvatten.

Diffusionskoefficienten för  $\text{Hg}^{2+}$  har uppskattats och temperaturkorrigerats för  $10^\circ\text{C}$  enligt Li & Gregory (1974) till  $5.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . För metyl-Hg har  $10.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  använts (Gill et al., 1999). Vid beräkning av diffusion i sediment måste man dessutom korrigera diffusionskoefficienten för att diffusionssträckan inte är rak. Detta görs vanligen genom empiriska samband med porositeten,  $\phi$ . Porositeten är beräknad utifrån vattenhalten och en uppskattad fastfasdensitet om  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$ .

Flödet vid station 6 blir  $240 \text{ ng/m}^2/\text{dygn}$  för total-Hg, riktad ned i sedimentet. För metyl-Hg är motsvarande värde,  $3.9 \text{ ng/m}^2/\text{dygn}$ , riktat upp ur sedimentet. Det förefaller inte som att total-Hg läcker ur sedimentet genom diffusion, vilket överensstämmer med tidigare studier (t.ex. Gill et al., 1999). Betydligt högre flöden av metyl-Hg har beräknats för estuarina sediment (Gill et al., 1999). Som jämförelse kan nämnas att deposition av metyl-Hg vid bakgrundsstationer i Sverige är ca  $0.2\text{-}0.6 \text{ ng/m}^2/\text{dygn}$ .

Beräkningarna avser flödet mellan nivåerna 0-1 cm och 1-2 cm. Det är inte självklart att flödet är lika högt mellan den översta nivån och bottenvattnet, eftersom metaller kan bindas till oxiderade ytsediment. Den reducerbara fraktionen, som avses motsvara vad som binds till oxider, tyder på att total-Hg men inte metyl-Hg binds vid ytsedimentet.

Sammanfattningsvis tyder porvattendata och lakningar på att metyl-Hg är mer benäget än total-Hg att läcka ut ur sedimenten genom diffusion. Värdet på diffusionsflödet måste betraktas som ungefärligt, eftersom förekomst av bottenlevande djur kan öka flödet, och eftersom det finns osäkerheter kring diffusionskoefficienter. Studien är baserad på mycket få prov. En djupare insikt i hur kvicksilver uppträder och transporteras i dessa sediment kan erhållas genom tätare provtagning i varje sedimentpropp samt analys av fler parametrar.

## 4 Referenser

- Arnér M., Nilsson Ö. och Näf C. (2001) Delrapport 1 – sediment och vattenundersökningar, dokumentation av kartering, provtagning och analys. J&W Energi och Miljö.
- Brack K. (2000) Metylkvicksilver och TBT i sediment från Göteborgs hamn. Geologi, Göteborgs Universitet.
- Gill G.A. et al. (1999) Sediment-water fluxes of mercury in Lavaca Bay, Texas. *Environ. Sci. Technol.* 33, 663-669.
- Lee Y.-H., Munthe J. och Iverfeldt Å. (1994) Experiences on analytical procedures for the determination of methylmercury in environmental samples. *Appl. Organomet. Chem.* 8, sid. 659-664.
- Li Y.-H. och Gregory S. (1974) *Geochim Cosmochim. Acta.* 38, 703-714.
- Sternbeck J., Viktor T. och Munthe J. (in prep.) Risk assessment of sedimentary mercury at Snäckviken, Södertälje channel. IVL B rapport.