



LUNDS
UNIVERSITET

**Kvicksilvret på EKA-området, Bengtsfors – en syntes om
förekomstformer och spridningsbenägenhet**

Rapport nr EKA 2004:3

Bengtsfors kommun

2005-07-01

Författad av

Olof Regnéll, Lunds universitet

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. SAMMANFATTNING AV RAPPORTENS INNEHÅLL OCH SLUTSATSER
2. MÄTNINGAR I FÄLT: EKA-OMRÅDE
3. MÄTNINGAR I FÄLT: BENGTSBROHÖLJEN
4. LAKTESTER
5. SPRIDNING AV KVICKSILVER FRÅN EKA-OMRÅDET TILL BENGTSBROHÖLJEN
6. BEDÖMNING AV RISKERNA MED KVICKSILVERSPRIDNINGEN FRÅN EKA-OMRÅDET
7. SLUTSATSER OM VILKA FÖRHÅLLANDEN SOM BÖR RÅDA PÅ EKA-OMRÅDET EFTER ÅTGÄRD

BILAGOR

1. KOMPLETTERANDE INFORMATION OM VILKA MILJÖFAKTORER SOM STYR KVICKSILVRETS RÖRLIGHET OCH KEMISKA FORM I MARK OCH VATTEN

1. SAMMANFATTNING AV RAPPORTENS INNEHÅLL OCH SLUTSATSER

Information om kvicksilvrets biogeokemi på EKA-området berörs endast i korthet i själva rapporten. En mer utförlig genomgång av kvicksilvrets biogeokemi som knyter an till förhållandena på EKA-området görs i bilaga 1. Rapporten fokuserar istället på att bedöma risken för kvicksilverspridning till Bengtsbrohöljen samt de risker som är förknippade med att så sker.

Den riskhändelse som bör förebyggas är att stora mängder kvicksilver kommer ut i Bengtsbrohöljen. Erosion bedöms utgöra den främsta spridningsrisken, men även spridning med grundvatten utgör en betydande risk. Dessutom kan transport med grundvatten leda till en förflyttning av kvicksilvret mot erosionszonen. Spridning via luft till Bengtsbrohöljen är svårberäknad men bedöms vara av mindre betydelse.

När väl kvicksilvret är ute i sjön är riskhändelsen att det metyleras och tas upp av vattenorganismerna. Troligen sker metyleringen i sjön uteslutande i sedimentet nedanför det övre oxiderade skiktet. Läckaget av metylkvicksilver till vattnet bör därför vara litet. Om kvicksilvret transporteras vidare i systemet kan metylering ske i åbankar varifrån läckaget är betydligt större. Dessutom kan kvicksilvret metyleras i sjövattnet om anaeroba förhållanden förekommer i bottenvattnet i sjöarna nedströms.

Metylering av kvicksilver på EKA-området bedöms vara ett lindrigt problem i jämförelse med risken att kvicksilver sprids från området till Bengtsbrohöljen. Bedömningen görs att den mängd metylkvicksilver som kan läcka ut med grundvatten eller erodera ner i Bengtsbrohöljen är så liten att den samtidiga spridningen av ometylerat kvicksilver är ett betydligt värre problem, eftersom det senare har potential att ge upphov till betydligt större mängd metylkvicksilver än det som kommer ut direkt från EKA-området.

Förutom ett avlägsnande av kvicksilver från EKA-området, i synnerhet i erosionszonen, bör man eftersträva att grundvattenflödena genom området hålls låga, helst lägre än i dagsläget. En stabil grundvattennivå är också önskvärd. Erosionsskydd längs strandlinjen minskar risken för kvicksilverspridning ytterligare. Partikelfilter,

möjligen i kombination med sorptionsfilter minskar risken för läckage med grundvatten. Sådana filter bör läggas ovanför erosionszonen och helst ovanför den övre gränsen för intrång av sjövattnet

2. MÄTNINGAR I FÄLT: EKA-OMRÅDET

EKA-området har undersökts med avseende på förekomst av kvicksilver, dioxiner, PCE och andra föroreningar i mark och grundvatten (EKA 2002:2). Dessutom har mätningar av främst kvicksilver (metylerat och ometylerat) och dioxin utförts i Bengtsbrohöljen (sediment, vatten, fisk) samt i sjöns till- och utlopp (EKA 2002:16, EKA 2002:20, EKA 2002:21).

Mycket höga koncentrationer av kvicksilver i mark och grundvatten har påvisats på EKA-området. Den totala kvicksilvermängden på området är av storleksordningen 10 ton. En nyligen utförd komplettering av tidigare mätningar konfirmerar denna storleksordning (rapport ej sammanställd).

I grundvattnet tycks huvuddelen av kvicksilvret vara bundet till partiklar, men även filtrerat grundvatten uppvisar påtagligt förhöjda kvicksilverkoncentrationer (EKA 2002:3). Det sker således ett läckage av kvicksilver från den fasta fasen inom EKA-området till grundvattnet.

Absolut sett höga metylkvicksilverhalter har uppmätts i grundvattnet på vissa platser. Andelen metylkvicksilver av totalkvicksilver var däremot genomgående låg, jämfört med vad man normalt finner i sjövattnet (EKA 2002:2). Inga mätningar av metylkvicksilver i marken (fast fas) har utförts. Information härom kan dock härledas från utförda lakttest med jord- och fyllnadsmaterial (se nedan). Dessa indikerar att andelen metylkvicksilver av totalkvicksilver är låg även i den fasta fasen (<0,1%).

3. MÄTNINGAR I FÄLT: BENGSTBROHÖLJEN

Totalkvicksilverhalterna i Bengtsbrohöljens till- och utlopp (1-2 ng Hg/L) är i nivå med bakgrundshalter för svenska sjöar och indikerar därmed att EKA-området har ringa effekt på kvicksilverhalterna i Bengtsbrohöljens vatten (EKA 2002:20). Även metylkvicksilverhalterna var låga och underskred vid samtliga mätningar 0,06 ng Hg/L. I linje med detta har fisken i sjön kvicksilverhalter som är normala för näringsfattiga sjöar i regionen (EKA 2002:16). Här kan nämnas att enbart metylerat kvicksilver anrikas fisk.

Kvicksilverhalterna i Bengtsbrohöljens sediment är emellertid klart förhöjda jämfört med regionala bakgrundsvärden (EKA 2002:21, IVL-rapport A22204). Halter i sediment speglar ej enbart nuvarande förhållanden utan även tidigare förhållanden. Det är därför svårt att bedöma i vilken utsträckning de förhöjda kvicksilverhalterna i sedimentet är ett resultat av pågående uttransport av kvicksilverhaltigt material från EKA-området.

Värt att notera är att andelen metylkvicksilver var mycket hög i vissa av de analyserade sedimentprover (EKA 2002:21). De högsta metylkvicksilverhalterna uppmättes under sedimentets absoluta ytskikt, troligen p. g. a. att metylkvicksilver bildas i den anaeroba delen av sedimentet som ligger under det oxiderade ytskiktet. Det har i flera studier visat sig att ett övre oxiderat sedimentskikt förhindrar att

metylkvikksilver läcker ut från sedimentet till det överliggande vattnet. Detta skulle kunna förklara att höga metylkvicksilverhalter i sedimentet ej leder till förhöjda metylkvicksilverhalter i fisken (relativt den regionala bakgrunden). Ytterligare en sannolikt viktig faktor är den höga vattenomsättningen i Bengtsbrohöljen som spär ut alla tillskott av metylkvicksilver.

4. LAKTESTER

Lakteter av fast material ger information om ämnens benägenhet att övergå till vatten. Sekventiella lakteter i vilka man lakar det fasta materialet med olika lösningar ger dessutom information både om ämnens kemiska speciering (i vilken form de föreligger och hur de är bundna) och om hur olika miljöförhållanden påverkar fördelningen av ämnena mellan den fasta fasen och vattenfasen.

Olika lakteter har utförts på markprov och konstruktionsmaterial från byggnader inom EKA-området (EKA 2002:5). I jord var kvicksilvrets rörlighet generellt sett låg (jämfört med Naturvårdsverkets riktvärden), medan konstruktionsmaterial från cellhallen innehöll mer lätttröligt kvicksilver.

Resultaten indikerar att lätttröligt kvicksilver (troligen elementärt kvicksilver och lättlösliga kvicksilversalter) sprids med vatten (grundvatten och vatten i rörledningar) från cellhallsområdet till andra platser på området. En stor del av detta kvicksilver har fastlagts i jord och fyllnadsmassor där det troligen föreligger bundet till organiskt material, sulfider och järn- och manganoxider. Således tycks kvicksilvret gradvis övergå från sin ursprungliga form, d. v. s. metalliskt kvicksilver, till oxiderade kvicksilverformer som fastlägges i marken, i synnerhet på platser där den organiska halten är hög.

Laktet har utförts även med sediment från Bengtsbrohöljen (IVL-rapport A22204). Som väntat byts kvicksilvret (både metylerat och ometylerat) ej ut av andra katjoner Na^+ och H^+ och föreligger troligen hårt bundet till tiolgrupper på organiskt material och till järnsulfider. Eftersom kvicksilvret var hårt bundet även under reducerade förhållanden tycks endast en liten del av kvicksilvret vara bundet till järn- och manganoxider.

5. SPRIDNING AV KVICKSILVER FRÅN EKA-OMRÅDET TILL BENGTSBROHÖLJEN

De låga halterna av kvicksilver i Bengtsbrohöljens vatten i kombination med de höga kvicksilverhalterna i sedimentet tyder på att uttransporten av kvicksilver från EKA-området till Bengtsbrohöljen sker i huvudsak genom erosion av strandlinjen. Visserligen tycks huvuddelen av kvicksilvertransporten med grundvatten ske med partiklar, men denna transport förefaller vara för liten för att förklara kvicksilverhalterna i sedimentet (se nedan). En annan spridningsmekanism är direkt uttvättning av kvicksilver från strandzonen, men detta borde resultera främst i en spridning av löst och kolloidalt kvicksilver.

Av stor vikt är hur stor andel av kvicksilvret som utgörs av metylkvicksilver. Andelen metylkvicksilver på EKA-området är låg. Detta i kombination med det faktum att kvicksilverhalterna i Bengtsbrohöljens fisk ej är högre än vad som är normalt för näringsfattiga skogssjöar indikerar att spridningen av metylkvicksilver från EKA-området i dagsläget är liten i förhållande till den totala metylkvicksilverbelastningen på sjön.

6. BEDÖMNING AV RISKERNA MED KVICKSILVERSPRIDNINGEN FRÅN EKA-OMRÅDET

Här tas endast upp de risker som är förknippade med att kvicksilver sprids till Bengtsbrohöljen och vattensystemet nedanför. Välkänt är att endast metylkvicksilver anrikas i näringskedjan. Man kan därför koncentrera sig på riskhändelsen att metylkvicksilver sprids till Bengtsbrohöljen samt riskhändelsen att ometylerat kvicksilver som sprids till Bengtsbrohöljen metyleras i sjön eller längre ner i systemet.

Som noterats ovan tycks i dagsläget spridningen av kvicksilver från EKA-området ej innebära mer än en marginell ökning av metylkvicksilverbelastningen på Bengtsbrohöljen. Detta förklaras dels av att spridningen av metylkvicksilver från EKA-området är liten i jämförelse med den mängd metylkvicksilver som kommer in i sjön från uppströms källor (se nedan) och dels av att metyleringen av kvicksilver i Bengtsbrohöljen tycks vara begränsad till sedimentet, varifrån läckaget av metylkvicksilver är litet.

Ett faktum som har relevans för den kommande efterbehandlingen av EKA-området är att olika former av markstörning ofta leder till ökad metylkvicksilverbildning. En anledningen till detta kan vara att markvatten däms upp med anaerobi som följd. Detta leder till ökad metylkvicksilver bildning, eftersom kvicksilvermetylering i huvudsak är en anaerob mikrobiell process. En annan anledning är att en markstörning dels stimulerar den mikrobiella aktiviteten och dels ökar kontakten mellan mikroorganismer och ometylerat kvicksilver.

Sannolikheten är liten att förhållanden i Bengtsbrohöljen kommer att ändras så att metyleringen av det befintliga kvicksilvret ökar. Däremot kan en ökad kvicksilverbelastning öka metylkvicksilverproduktionen i sedimenten. Detta gäller även för sediment och åbankar (anaeroba miljöer) längre ner i vattensystemet. En ökad kvicksilverbelastning kan tänkas orsakas av ökad erosion av EKA-området vid extrema flöden, eller orsakas av ökad spridning i samband med de kommande schaktningsarbetena på udden.

Med utgångspunkt från nuvarande grundvattenflöde genom de mest kontaminerade delarna av EKA-området (nyligen beräknat till 22000 m³/år) och genomsnittsflödet i kanalen in i Bengtsbrohöljen (20 m³/s) kan man göra en bedömning av risken som är förknippad med en ökad metylering av kvicksilver på EKA-området. Få grundvattenprover har analyserats med avseende på metylkvicksilver, men den högsta av de uppmätta koncentrationerna var 10 ng Hg/L. Vid lakningen av de mest förorenade massorna uppnåddes en metylkvicksilverhalt på 45 ng Hg/L, men efter filtrering av lakvattnet sjönk halten till 2 ng/L. Man har skäl att tro att metylkvicksilverhalten i grundvattnet som mest kan uppnå halten 100 ng Hg/L. Såvitt känt har aldrig så hög metylkvicksilverhalt uppmätts i vatten, inte ens i extremt kvicksilverkontaminerad miljö som Alamadéngruvan i Spanien. Troligen begränsas metylkvicksilverhalten av metylkvicksilvrets toxicitet, eftersom denna dels leder till en hämning av den mikrobiella aktiviteten och dels till att nedbrytningen av metylkvicksilver induceras. Det förefaller därför rimligt att anta att metylkvicksilverhalten i grundvattnet på EKA-området kan öka till maximalt 100 ng Hg/L. Vidare antas metylkvicksilverhalten i vattnet som kommer in genom kraftverkskanalen vara 0.05 ng Hg/L, d. v. s. 2-5% av totalkvicksilverhalten. Av

Tabell 1 nedan framgår att tillskottet av metylkvicksilver från EKA-området med grundvatten är litet jämfört med den mängd metylkvicksilver som kommer in genom kraftverkskanalen, även om man utgår från att metylkvicksilverhalten i grundvattnet har ökat till 100 ng Hg/L. Däremot är tillskottet av totalkvicksilver större än genom kraftverkskanalen om totalkvicksilverhalten i grundvattnet verkligen är så hög som 100 µg/L (Tabell 1). Så hög halt eller högre (max 223 µg/L) har bara uppmätts vid ett fåtal tillfällen (EKA 2002:2), varför även transporten av totalkvicksilver med grundvatten troligen är överskattad.

Vidare kan man utläsa av Tabell 1 att det krävs att drygt 10 ton material borteroderas från A-området (det mest kvicksilverkontaminerade utanför området kring cellhallen) och hamnar i Bengtsbrohöljen för att motsvara inflödet av metylkvicksilver från Lelång via kraftverkskanalen. Det är värt att notera att den totala mängden kvicksilver i samma mängd eroderat material är >100 ggr större än årsflödet av totalkvicksilver genom kraftverkskanalen.

A: Hg flöden med vatten

	Årsflöde (kbn)	Metyl-Hg halt (ng Hg/L)	Total-Hg halt (ng/L)	Mängd metyl-Hg (g Hg/år)	Mängd total-Hg (g/år)
Från Lelång	630720000	0,05	1,5	32	946
Från EKA (grundvatten)	22000	100*	100000	2	2200

B: Hg flöden genom erosion

	Total-Hg halt i jord (mg/kg TS)	Andel metyl- Hg i jord	Mängd eroderad jord** (kg TS/år)	Mängd metyl-Hg (g Hg/år)	Mängd total-Hg (g/år)
Erosion av strandzon (A-området)	1000	0,0003	106667	32	106667

Tabell 1. A: Årlig transport av totalkvicksilver och metylkvicksilver från EKA-området till Bengtsbrohöljen med grundvatten ställd i relation till motsvarande flöden från Lelång via kraftverkskanalen. * Halten 100 ng Hg/L är 10 ggr högre än den högst uppmätta metylkvicksilverhalten i grundvatten på EKA-området. Troligen är därför transporten av metylkvicksilver med grundvatten överskattad. **B:** Visar hur mycket jord som behöver eroderas bort från A-området för att mängden metyl-Hg i det borteroderade materialet skall vara lika stor som i det årliga inflödet av vatten från Lelång (**). Totalkvicksilvermängden i samma mängd material är angiven.

En viktig slutsats är att spridningen av metylkvicksilver från EKA-området troligen aldrig skulle mer än marginellt påverka metylkvicksilverbelastningen på Bengtsbrohöljen. Däremot är tillskottet av totalkvicksilver från EKA-området, både med grundvatten och genom erosion, i paritet med eller större än tillskottet av kvicksilver via kraftverkskanalen. Dessutom kan tillskottet av kvicksilver från EKA-området öka dramatiskt vid ökad erosion i samband med extrema flöden. Detta är allvarligt, eftersom kvicksilvret kan metyleras i Bengtsbrohöljen och i nedströms liggande sjöar och vattendrag.

Således är spridningen av kvicksilver (men ej av metylkvicksilver) från EKA-området till Bengtsbrohöljen en allvarlig risk, dels för att sannolikheten är stor att detta inträffar till en grad som innebär att EKA-området är den dominerande kvicksilverkällan och dels för att riskhändelsen leder till ökad metylkvicksilverbelastning på Bengtsbrohöljen och nedanförliggande vattensystem.

För att ytterligare förtydliga problemet med spridning av kvicksilver från EKA-området kan man peka på förhållandet att stora mängder kvicksilver finns inom EKA-området, medan potentialen inom området för att metylera kvicksilvret är liten. Om kvicksilvret sprids till den omgivande miljön ökar potentialen för att metylera kvicksilvret.

I mark, vatten och sediment sker det en säsongsmässig uppbyggnad och nedgång av metylkvicksilver. Uppbygganden begränsas både av faktorer som har att göra med förutsättningar för den typ av mikrobiell aktivitet som orsakar kvicksilvermetylering (i synnerhet sulfatreduktion) och av mängden metylerbart kvicksilver. I en riskanalys kunde därför potentialen för kvicksilvermetylering i den miljö till vilken kvicksilvret sprids ingå men sådan information saknas ofta. Dessutom är det svårt att bedöma var kvicksilvret slutligen hamnar. Generellt gäller att metyleringspotentialen är låg i väl syresatta klarvattensjöar som Bengtsbrohöljen, förutom en bit ner i sedimentet. Metylkvicksilver som bildas i sedimentet under ett oxiderat ytskikt avges i mycket liten omfattning till vattnet. Det tas därför ej upp i planktonbaserade näringskedjor, men eventuellt i bentiska näringskedjor. Betydligt mer kvicksilver kan läcka ut från åbankar där metyleringspotentialen ofta är hög och där grundvatten kan trycka ut metylkvicksilvret i åvattnet.

En del av metylkvicksilvret som bildas under uppbyggnadsfasen anrikas i näringskedjan. Eftersom metylkvicksilverbildningen är liten under vintern sjunker metylkvicksilvermängden drastiskt då (mycket mer bryts ner än bildas). Metylkvicksilvermängderna byggs åter upp när förhållanden uppstår som gynnar kvicksilvermetyleringen, vilket sker under vår och sommar då temperaturen ökar och nytt lättnedbrytbart organiskt material bildas.

7. SLUTSATSER OM VILKA FÖRHÅLLANDEN SOM BÖR RÅDA PÅ EKA-OMRÅDET EFTER ÅTGÄRD

Så mycket kvicksilver som möjligt skall vara avlägsnat från den strandnära erosionszonen. Dessutom skall det finnas effektiva erosionskydd här. Dessa åtgärder minskar risken för uttransport av kvicksilver genom erosion, men även för uttransport som sker genom att sjövattnet tvättar ut lösta och kolloidala ämnen från marken. Även längre upp på området bör så mycket kvicksilver som möjligt vara avlägsnat för att minska risken för återkontaminering av strandzonen.

Omsättningen av grundvatten på området skall om möjligt vara mindre än före åtgärden, vilket kan åstadkommas med vertikala barriärer och barriärer mot infiltration av nederbörd. Ett minskat grundvattenflöde motverkar förflyttningen av det kvarvarande kvicksilvret i riktning mot Bengtsbrohöljen. Det är dessutom önskvärt att stabila grundvattennivåer upprätthålles och att grundvattnet så långt möjligt förhindras att röra sig genom delar av området där mest föroreningar kvarlämnats.

Filter bestående av sand och någon sorbent (aktivt kol) installeras längs strandsträckor där höga utflöden av kontaminerat grundvatten kan befaras, d. v. s. där höga grundvattenflöden har passerat genom områden där förhållandevis stora mängder föroreningar kvarlämnats. Bäst är om filtrena placeras så att de kommer att ligga precis ovanför den linje som utgör övre gräns för intrång av sjövattnet. Ett problem med filter är att de kan sätta igen och ge en dämningseffekt. I vilket fall som helst skulle ett igensatt filter upphöra att fungera, eftersom vattnet då tar andra vägar. Möjligen kunde filtermaterial avlägsnas och eventuellt bytas ut ett antal år efter utförd efterbehandling. Under alla förhållanden bör eventuell spont dras upp för att förhindra att grundvattennivåerna höjs på området.

BILAGA

Kompletterande information om vilka miljöfaktorer som styr kvicksilvrets rörlighet och kemiska form

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. INLEDNING
2. TEORIER OM VAD SOM ORSAKAR FRISÄTTNING AV KVICKSILVER
3. TEORIER OM METYLERING OCH DEMETYLERING AV KVICKSILVER
4. REFERENSER

1. INLEDNING

Kvicksilvrets biogeokemi är komplex och dess förekomstform (kemiska speciering) och rörlighet i mark är svår att förutse även vid en noggrann analys av rådande biogeokemiska förhållanden. För en heterogen markmiljö som den på EKA-udden är det dessutom i det närmaste omöjligt att ge en fullständig bild av de biogeokemiska förhållandena. De fält- och laboratoriestudier som utförts kan emellertid i kombination med teoretiska överväganden ge en god vägledning vad gäller val av åtgärder på EKA-udden avsedda att minska uttransporten av främst kvicksilver (Hg) till Bengtsbrohöljen och vidare nedströms i sjösystemet.

2. TEORIER OM VAD SOM ORSAKAR FRISÄTTNING AV KVICKSILVER

Generellt gäller att partikelbundet Hg har lägst rörlighet och att rörligheten ökar när kvicksilvret går i lösning. Normalt är Hg i mark bundet till organiskt material under icke-anaeroba förhållanden. När organiska partiklar bryts ner mikrobiellt kan kolloidala och lösta organiska föreningar bildas som kan föras bort med markvatten. Detta kan resultera i en uttransport av kvicksilver som är associerat med de lösta och kolloidala föreningarna. En del av dessa föreningar tas emellertid upp av järn- och manganoxider som har stor förmåga att sorbera organiskt material vid låga och neutrala pH-värden. En ökning av pH över 7 kan emellertid leda till desorption av de organiska föreningarna och därmed av det associerade kvicksilvret. Till skillnad från många andra tungmetalljoner är desorptionen av Hg(II) från organiskt material tämligen okänslig för pH-förändringar. Försurning förväntas därför ej leda till ökad rörlighet för kvicksilver. Istället följer kvicksilvrets rörlighet det organiska materialets rörlighet (Tyler och Olsson 2001). Eftersom rörligheten hos det senare ökar med ökat pH ökar även normalt kvicksilvrets rörlighet med ökat pH.

Tillförsel av lösta och kolloidala organiska föreningar som ej härrör från nedbrytning av det befintliga organiska materialet leder sannolikt ej till kraftigt ökat utläckage av Hg p. g. a. att kinetiken för utbyte av ligander är långsam för Hg(II) när detta föreligger starkt bundet (Yin et al. 1997). Det samma gäller vid tillförsel av andra komplexbildare som exempelvis kloridjoner. Detta förutsätter emellertid att kvicksilvret är bundet till starka bindningsställen på det organiska materialet, vilka främst utgörs av reducerade svavelgrupper (Hesterberg et al. 2001). I normalfallet finns ej mer Hg(II) än att dessa bindningsställen föreligger i överskott i förhållande till den tvåvärda kvicksilverjonen Hg(II). I kraftigt kontaminerade miljöer kan en mättnad av dessa bindningsställen leda till att Hg(II) istället binds svagare till andra funktionella grupper. I sådana fall kan en pH-sänkning tänkas leda till ett ökat utläckage av Hg genom att vätejonen kan konkurrera med Hg(II) om att tas upp av

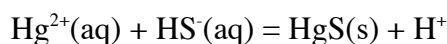
funktionella gruppen som ej binder Hg(II) avsevärt hårdare än andra katjoner. I de fall Hg(II) sitter mycket löst bundet kan även en ökad jonstyrka leda till att Hg(II) desorberas.

En tillförsel av lösta och kolloidala organiska föreningar kan emellertid stimulera den mikrobiella aktiviteten vilket i sin tur leder till ökad frisättning av Hg(II). Detta kan ske även vid tillförsel av oorganiska näringsämnen som kväve och fosfor, samt vid ökning av temperaturen. En annan begänsande faktor kan vara vattenhalten, varför ökad vattenhalt kan leda till en ökning av den mikrobiella aktiviteten (Hall and St. Louis 2004).

Risken för att Hg(II) metyleras ökar också vid förhöjd mikrobiell aktivitet. Bildningen av metyl-Hg (MeHg) är helt avgörande för upptaget av Hg i organismer. Hg-innehållet i fisk utgörs i stort sett uteslutande av MeHg (Bloom 1992), trots att MeHg endast utgör några få procent av total Hg i sjö- och havsvatten. I sediment är andelen MeHg normalt ännu lägre. Eftersom MeHg är ett starkt nervgift och dessutom har förmågan att passera blod-hjärnbarriären och blod-placentabarriären är det av yttersta vikt att människor ej exponeras för det (Clarkson 1990).

Kanske mindre känt är att kvicksilvrets rörlighet i mark ökar väsentligt när det metyleras. Detta har att göra med att metylgruppen innebär en försvagning av bindingen till reducerade svavelgrupper (Craig 1986), vilket i sin tur gör att MeHg betydligt lättare än Hg(II) desorberas från fast organiskt material, i synnerhet när vattnet i kontakt med detta innehåller starka komplexbildare (Regnell et al. 2001). I miljöer där Hg-metyleringsaktiviteten är mycket hög, som i cellulosa-fibersediment och i våtmarker, kan metylering vara huvudanledningen till att Hg(II) övergår till vattenfasen (Regnell och Hammar 2004).

När hög mikrobiell aktivitet och begränsad syretillförsel leder till anaeroba förhållanden kan frisättningen av Hg(II) från fast material och metyleringen av Hg(II) öka dramatiskt. I synnerhet den anaeroba processen sulfatreduktion har i flertalet miljöer visat starka samband med Hg-metylering. Sulfid som bildas vid sulfatreduktion påverkar kvicksilvrets rörlighet även genom att orsaka reaktiv upplösning av järn- och manganoxider (se ovan) och genom att komplexbinda både Hg(II) och MeHg. Rent teoretiskt borde Hg(II) (men ej MeHg) falla ut som HgS(s) redan vid låga sulfidhalter. Jämviktskonstanten för reaktionen



är $10^{38.5}$ vilket borde innebära att vid pH 7 och en halt av fri sulfid (HS^{-}) på 0,1 mg/L = $3,1 \times 10^{-6}$ M så kan den lösta koncentrationen av Hg(II) vara maximalt 1×10^{-26} M. Detta kan jämföras med detektionsgränsen för total Hg i vatten vid användning av de bästa analysinstrumenten som ligger på c:a 5×10^{-12} M.

I praktiken ökar emellertid halten av löst och/eller kolloidalt Hg i porvatten och i sjöars bottenvatten när fri sulfid uppträder (Benoit et al. 1998, Regnell et al. 2001). Detta kan ha flera förklaringar. En viktig förklaring är troligen att Hg(II) som desorberas från järn- och manganoxider föreligger starkt bundet till lösta och kolloidala organiska föreningar som förhindrar bildningen av HgS. HgS uppvisar dessutom en viss löslighet och kan därför föreligga som HgS(aq). Möjligen sker hydratisering till

HgSOH (Dyrssen och Wedborg 1991). Vidare kan förekomsten av organiska föreningar förhindra att HgS faller ut och därmed orsaka att det hålls i kolloidal form. Nämnas kan också att förekomst av elementärt svavel kan leda till att sulfiden övergår till polysulfider som bildar starka vattenlösliga komplex med Hg(II) (Paquette and Helz 1997).

Eftersom MeHg ofta utgör en betydande andel av total Hg i sulfidhaltigt vatten förklaras en ökning av total Hg i sådant vatten av att Hg-metyleringen ökar i samband med sulfatreduktion och av att det vattenlösliga komplexet MeHgSH bildas.

I anaeroba sediment och markskikt föreligger järn delvis eller helt som järnmonosulfid, FeS(s) och järndisulfid, FeS₂(s) (Huerta-Diaz et al. 1998). Dessa sulfider kan binda in både Hg(II) och MeHg. När fri sulfid uppstår som en konsekvens av att mängden sulfidreaktivt järn är förbrukat dras MeHg effektivt ut i lösning genom bildningen av komplexet MeHgSH. Frisättningen av Hg(II) begränsas troligen av långsammare kinetik i ligandutbytet och av att HgS faller ut (Carty and Malone 1979). I den mån Hg föreligger bundet även till järn- och manganoxider kan man förvänta sig att både Hg(II) och MeHg kan övergå till vattenfasen i form av komplex med organiska föreningar när oxiderna upplöses reduktivt. Detta kan ske som en följd av mangan- och järnreducerande bakteriers aktivitet, eller genom att sulfid som produceras av sulfatreducerande bakterier upplöser oxiderna i en redoxreaktion.

Följaktligen leder en ökad mikrobiell aktivitet till ökad frisättning av Hg, i synnerhet när den mikrobiella aktiviteten leder till anaeroba förhållanden. När fri sulfid uppstår i porvatten i mark och sediment och i bottenvattnet på sjöar ökar vanligtvis halten av total Hg med en faktor 2-10, medan MeHg halten ökar med en faktor 10-100. Varningssignaler utgörs av att syrgas- och sulfathalter sjunker och av att halterna av löst och kolloidalt organiskt material (DOC), sulfid, järn- och mangan ökar.

Resonemangen ovan bygger på att kvicksilvret föreligger som Hg(II) och gäller ej om kvicksilvret föreligger som elementärt Hg. Under normala förhållanden kan man negligera förekomsten av elementärt Hg i sediment och mark. Inom EKA-området kan dock elementärt Hg tänkas förekomma i betydande utsträckning p. g. a. den tidigare användningen av elementärt Hg vid tillverkningen av klorgas och natronlut.

Elementärt Hg har högt ångtryck, låg vattenlöslighet och låg affinitet för organiskt material. Kviksilverångan kan emellertid lösa sig i vatten och teoretiskt leda till halter i vatten i storleksordningen 10-100 µg Hg/L (Afonso de Magalhaes och Tubino 1995). Detta haltintervall kan jämföras med naturliga halter av total Hg i sjövattnet och grundvattnet som normalt ligger kring eller under 1 ng Hg/L. Förekomst av elementärt Hg i marken på EKA-området skulle således kunna orsaka kraftiga höjningar av total Hg i det grundvattnet som flyter genom området och som flödar ut i Bengtsbrohöljen. Vid utflödet i sjön kommer det elementära kvicksilvret troligen till stor del avgå till atmosfären. En del kan emellertid hinna oxideras och därmed kvarhållas av vattnet. Oxidation kan även ske i grundvattnet vilket ytterligare skulle öka kvicksilvrets vattenlöslighet. Förekomst av komplexbildare som DOC och kloridjoner kan påskynda övergången av elementärt Hg till Hg(II) (Afonso de Magalhaes och Tubino 1995). I den oxiderade formen, d. v. s. Hg(II), har emellertid kvicksilvret stor affinitet för organiskt material och kan därmed fastläggas i marken. Troligen ökar därför ej uttransporten av Hg vid oxidation av Hg(0) till Hg(II), trots att

vattenlösligheten ökar. Tvärtom kan uttransporten av Hg minska p. g. a. den högre fastläggningen.

3. TEORIER OM METYLERING OCH DEMETYLERING AV KVICKSILVER

Sulfatreduktion är den process som i de flesta fall tycks vara direkt eller indirekt kopplad till Hg-metylering. I en pionjärstudie visades att i stort sett all Hg-metyleringsaktivitet upphörde när en specifik inhibitor av sulfatreducerande bakterier (molybdat) tillsattes till anaerobt sediment. Man visade också att rena kulturer av en sulfatreducerande bakterie kunde metylera Hg(II) som tillsattes som kvicksilverklorid (HgCl_2) (Compeau och Bartha 1985). Sedan dess har en uppsjö av fältstudier styrkt att Hg-metylering verkligen sker i miljöer där sulfatreduktion äger rum och att Hg-metylering i stort sett ej sker om indikationer på sulfatreduktion saknas. Mindre specifikt har ett flertal studier, både i fält och i laboratorieexperiment, visat att en övergång från aerobi till anaerobi leder till en väsentligt ökad Hg-metylering (Regnell och Tunlid 1991, Regnell 1994).

Indikationer i fält på att Hg-metylering sker är låga sulfathalter och höga järn- och manganhalter. Ytterligare en indikation är förekomsten av sulfid. Mycket höga sulfidhalter tycks dock kunna hämma Hg-metyleringen, troligen på grund av att höga sulfidhalter kan leda till att Hg(II) blir mindre tillgängligt för metylering och att höga sulfidhalter kan hämma sulfatreduktionen (Benoit et al. 1999). Höga järn- och manganhalter kan som nämnts ovan förklaras av att sulfiden reduktivt upplöser järn- och manganoxider. Den reduktiva upplösningen av järn- och manganoxider kan emellertid också vara orsakad av att vissa bakterier använder oxiderade former av järn och mangan som elektronacceptorer. Eftersom höga järn- och manganhalter ofta sammanfaller med höga MeHg-halter skulle man kunna misstänka att även sådana bakterier är kapabla att metylera Hg(II). Det har faktiskt visats att järnreducerande bakterier kan metylera Hg (Gilmour et al. 1996). Det mesta tyder dock på att den mikrobiella omsättningen av svavel har störst inverkan på Hg-metyleringen i anaeroba miljöer där alla processer som leder till ökad sulfatreduktion kan anses leda till ökad risk för Hg-metylering. Processen svaveloxidation kan nämnas, eftersom denna återför reducerade svavelföreningar till sulfat och därmed gynnar sulfatreducerarna. Sulfatreducerarna är också beroende av lättmetaboliserade kolföreningar som korta fettsyror, vilkas förekomst är beroende av andra mikroorganismer som omvandlar komplexa molekyler till enklare substrat i olika steg och av primärproducenter som förser systemen med nytt organiskt material. I konstant anoxiska miljöer avstannar även den anaeroba aktiviteten varför miljöer med växelvis aerobi-anaerobi eller gränsskikt mellan aerobi och anaerobi har störst Hg-metyleringspotential.

Exakt hur Hg-metyleringen går till är okänt. Ingen kan svara på varför sulfatreducerande bakterier metylerar Hg i större utsträckning än andra bakterier (om de nu verkligen gör det). En förklaring till att sulfatreduktion uppvisar starka kopplingar till Hg-metylering är att den ökar kvicksilvrets tillgänglighet för metylering. Det finns en teori som går ut på att sulfidproduktion leder till uppkomsten av det neutrala komplexet $\text{HgS}(\text{aq})$ som passivt kan diffundera genom cellmembran och som tas upp i biosyntesvägar i cellen som leder till att det metyleras (Benoit et al. 1999). De biosyntesvägar som kan vara aktuella är de i vilka metylcobalamin (den metylerade formen av vitamin B12) avger en metylgrupp till det substrat som skall metyleras. Tanken är här att Hg(II) metyleras istället för det avsedda substratet. Om detta verkligen är det sätt på vilket Hg metyleras måste Hg(II) föreligga i en form som

tas upp av cellmembran för att metyleras. Detta skulle kunna tänkas vara den begränsande faktorn i produktionen av MeHg som också förklarar sambandet mellan sulfatreduktion och Hg-metylering.

I en nyligen publicerad studie av MeHg-förekomsten i porvatten i en våtmark visades ett mycket starkt temporalt samband mellan koncentrationen av MeHg och koncentrationen av total Hg efter filtrering (0,45 μm) (Regnell och Hammar 2004). Detta samband indikerar att frisättning av Hg från den fasta fasen möjliggör metylering eller att metylering leder till frisättning av Hg från de fasta fasen. Mätningarna i övrigt överensstämde med den senare tolkningen. Troligen koloniserar fast organiskt material av biofilmer som tar upp Hg(II) från omgivningen. I den studerade våtmarken tycks Hg-metylering varit den process som ledde till att Hg åter desorberades. Intracellulär metylering skulle innebära att det kvicksilver som desorberades hade passerat ett cellmembran vid två tillfällen. Eftersom ingen studie någonsin gjorts som bevisar att Hg-metylering verkligen är en intracellulär process föreslogs i artikeln att Hg-metylering är en ytmedierad process och att Hg(II) som är bundet till cellytor undergår metylering. Sambandet mellan sulfatreduktion och Hg-metylering skulle kunna förklaras av att sulfidjonen försvagar bindningen mellan Hg(II) och cellytan och därmed möjliggör metylering som leder till att Hg lämnar cellytan som MeHgSH.

Sker då ingen Hg-metylering i aeroba miljöer? Jo, fast i betydligt mindre utsträckning än i sulfatreducerande miljöer. I en nyligen publicerad artikel som undersökte Hg-specieringen på olika platser kring Almadén-gruvan i Spanien (Gray et al. 2004) resulterade aeroba inkubationer av gruvavfall tillsammans med radioaktivt märkt kvicksilverklorid ($^{203}\text{HgCl}_2$) i radioaktivt märkt MeHg. Även i fält uppmättes höga halter av MeHg i gruvafallet, trots att aeroba förhållanden förelåg. Som andel betraktad var MeHg-halterna låga, men p. g. a. de extremt höga halterna av total Hg var den absoluta koncentrationen av MeHg mycket hög jämfört med vad man finner i naturliga sediment och jordar. En intressant iakttagelse var att metyleringshastigheten som uppskattades från inkubationsförsöken överskattade MeHg-halten i fältproverna. Den förklaring som angavs var att den ökade vattenmängden i de inkuberade proverna stimulerade den mikrobiella aktiviteten. Jämfört med anaeroba sediment var metyleringshastigheten flera tiopotenser lägre i gruvafallet. Det är emellertid av stor betydelse att aerob metylering kan ske i tillräcklig omfattning för att ge upphov till höga MeHg-halter när total Hg-halterna är höga. Man bör vidare uppmärksamma att tillförsel av vatten ledde till en ökning av metyleringshastigheten. Betydelsen av vattennivåer i mark för Hg-metylering berörs ytterligare nedan, men först några ord om demetylering, d. v. s. om nedbrytning av MeHg till oorganiskt Hg.

Både abiotisk och mikrobiell nedbrytning kan vara av stor betydelse beroende på vilka förhållanden som råder. När det gäller abiotisk nedbrytning talar man mest om fotokemisk nedbrytning. *In situ* inkubation av sjövattnet med tillsatt MeHg visade att nedbrytningen var proportionell mot ljusintensiteten vilken avtog exponentiellt med ökat vattendjup. Filtreringen av vattnet hade ingen effekt vilket visade att processen var abiotisk. Halveringstiden i ytvattnet var c:a en vecka (Sellers et al. 1996). Mekanismen för nedbrytning involverar troligen hydroxylradikaler ($\text{OH}\cdot$). Dessa kan bildas fotokemiskt på många olika sätt.

I mark och sediment samt i bottenvatten på sjöar har knappast fotokemisk nedbrytning någon betydelse. En iakttagelse som indikerar att demetylering är mer abiotiskt betingad än demetyleringen även i sediment är att metyleringen visar betydligt starkare temperaturberoende än demetyleringen (Bodaly et al. 1993). En höjning av temperaturen kan således generellt förväntas leda till ökad netto-metylering.

I mark, sediment och bottenvatten kan hydroxylradikaler istället bildas vid oxidation av järn (Fenton-reaktionen) när anaeroba förhållanden övergår i aeroba, men det har aldrig visats att detta verkligen leder till nedbrytning av MeHg annat än i laboratoriestudier. Däremot är förekomsten av mikrobiell nedbrytningen av MeHg väldokumenterad. Här talar man om två typer av demetylering, en oxidativ och en reduktiv demetylering, där den oxidativa metyleringen innebär metabolisering av metylgruppen till koldioxid och den reductiva mekanismen med hjälp av enzymssystem klipper av metylgruppen under utveckling av metan. När det gäller den reductiva mekanismen reduceras det avskilda kvicksilvret till elementärt Hg som därmed lätt lämnar cellen. Den reductiva mekanismen är en avgiftningsmekanism som induceras vid hög exponering för MeHg. Man har konstaterat att förekomsten av de gener som kodar för de aktuella enzymerna är positivt korrelerade men graden av Hg-kontaminering. I en artikel publicerad detta år konstaterade man att det förelåg ett inverst (omvänt) förhållande mellan andelen MeHg av total Hg i ytvatten och hävdade att detta skulle ha att göra med sambandet mellan Hg-kontamineringsgrad och potential för demetylering (Schaefer et al. 2004). Det inversa sambandet skulle emellertid lika gärna kunna förklaras av att metyleringspotentialen mäts vid höga total Hg-halter. Det förefaller ändå logiskt att demetyleringspotentialen skulle vara högre i kraftigt Hg-kontaminerade miljöer. Att så verkligen är fallet har förövrigt illustrerats väl i försök som utfördes redan på sjuttioalet (Billen et al. 1974).

Den oxidativa mekanismen sker främst i anaeroba miljöer och är mindre effektiv än den reductiva mekanismen som sker främst i aeroba miljöer (Marvin-Dipasquale et al. 2000). Dessutom är troligen upptaget av MeHg i celler betydligt högre under aeroba förhållanden, trots högre MeHg-halter under anaeroba förhållanden, p. g. a. att starka komplexbildare i anaerobt vatten förhindrar sorption till celler. Följaktligen gynnas demetyleringen av aeroba förhållanden (Compeau och Bartha 1984). Detta skulle kunna vara en delförklaring till att MeHg-produktionen är högre under anaeroba än aeroba förhållanden.

Under aeroba förhållanden är demetyleringshastigheten (K_{dm}) betydligt högre än metyleringshastigheten (K_m). Det faktum att man trots detta hittade höga MeHg-halter i aerob miljö kring Almadén-gruvan i Spanien kan förklaras med att substratet för demetylering (MeHg) förelåg i mycket lägre koncentration än substratet för metylering, d. v. s. Hg(II) (Gray et al. 2004).

Vattennivåer i mark har stor inverkan på produktionen av MeHg. Detta uppmärksammades först i samband med att man noterade att uppdämningar av sjöar resulterade i kraftigt förhöjda Hg-halter i fisken, i synnerhet när stora landområden lades under vatten och terrestert organiskt material bröts ner. Troligen orsakar höga vattennivåer anaerobi genom att den mikrobiella aktiviteten är begränsad av vattentillgången och att vattenmättnad leder till sämre luftutbyte. Man har experimentellt dämt upp våtmarker och funnit att Hg-metyleringen härvid ökar dramatiskt liksom avgivningen av växthusgaserna koldioxid och metan (Kelly et al.

1997). Nyligen publicerades en fältstudie som visade att halten av MeHg i åvatten ökade dramatiskt, tillsammans med järn och mangan, medan sulfat- och syrgashalter sjönk under en höglödesperiod under sommaren (Balogh et al. 2004). Liknande samband har påvisats i Pauliströmsån, Kalmar län under 2003. Där konstaterades även att interaktionstermen "temperatur x flöde" förklarade mycket stor del av den temporala variationen i både total Hg- och MeHg-halt. Således leder höga vattennivåer till anaerobi, i synnerhet när temperaturen samtidigt är hög och potentialen för heterotrof mikrobiell aktivitet därmed är som högst.

4. REFERENSER

- Afonso de Magalhães, M. A. och M. Tubino. 1995. A possible path for mercury in biological systems: the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.* 170: 229-239.
- Balogh, S. J. et al. 2004. Redox chemistry in Minnesota streams during episodes of increased methylmercury discharge. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4921-4927.
- Benoit, J. M. et al. 1998. Behavior of mercury in Patuxent River estuary. *Biogeochem.* 40: 249-265.
- Benoit, J. M. et al. 1999. Sulfide controls on mercury bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environ. Sci. Technol.* 33: 951-957.
- Billen, G. et al. 1974. Abacterial methyl mercury mineralizing activity in river sediments. *Water Res.* 8: 219-225.
- Bloom, N. S. 1992. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49: 1010-1017.
- Bloom, N. S. et al. 1997. Artifact formation of methyl mercury during aqueous distillation and alternative techniques for the extraction of methyl mercury from environmental samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* 358: 371-377.
- Bodaly, R. A. et al. 1993. Mercury concentrations in fish related to size of remote Canadian Shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 980-987.
- Carty, A. J. och S. F. Malone. 1979. The chemistry of mercury in biological systems. Sidorna 433-479 i *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Redaktör: J. O. Nriagu. Elsevier/North-Holland Biomedical press, Amsterdam; New York och Oxford.
- Clarkson, T. W. 1990. Human health risks from methylmercury in fish. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 957-961.
- Compeau, G. C. och R. Bartha. 1985. Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 498-502.
- Craig, P. J. 1986. Organometallic compounds in the environment. Longman Group Limited. Essex, England.
- Dyrssen, D. och M. Wedborg. 1991. The sulphur-mercury(II) system in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* 56: 507-519.
- Falter, R. et al. 1999. Conclusion of the workshop on "sources of error in methylmercury determination during sample preparation, derivatisation and detection. *Chemosphere* 39: 1039-1049.
- Gilmour, C. C. et al. 1996. Mercury methylation by iron(III) reducing bacteria. Am. Soc. of Microbiol. 96th General meeting, New Orleans, LA. May 19 through 23. Abstract (98)O-15:356.
- Gray, J. E. et al. 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almaden mining district, Spain. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4285-4292.

- Hall, B. och V. St. Louis. 2004. Methylmercury and total mercury in plant litter decomposing in upland forests and flooded landscapes. *Environ. Sci. Technol.* 38: 5010-5021.
- Hesterberg, D. et al. 2001. Bonding of Hg(II) to reduced organic sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio. *Environ. Sci. Technol.* 35: 2741-2745.
- Huerta-Diaz, M. A. et al. 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.* 13: 213-233.
- Kelly, C. A. et al. 1997. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environ. Sci. Technol.* 31: 1334-1344.
- Marvin-Dipasquale, M. et al. 2000. Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4908-4616.
- Meili, M. 1991. Mercury in boreal forest lake ecosystems. Avhandling. Uppsala universitet.
- Paquette, K. E. och G. R. Helz. 1997. Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: the importance of zero-valent sulfur. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2148-2153.
- Regnell, O. 1994. The effect of pH and dissolved oxygen levels on methylation and partitioning of mercury in freshwater model systems. *Environ. Pollut.* 84: 7-13.
- Regnell, O. et al. 2001. Effects of anoxia and sulfide on concentrations of total and methyl mercury in sediment and water in two Hg-polluted lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 58: 506-517.
- Regnell, O. och T. Hammar. 2004. Coupling of methyl and total mercury in a minerotrophic peat bog in southeastern Sweden. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 61:2014-2023.
- Regnell, O. och A. Tunlid 1991. Laboratory study of chemical speciation of mercury in lake sediment and water under aerobic and anaerobic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 789-795.
- Tyler, G. och T. Olsson. 2001. Concentration of 60 elements in the solid solution as related to the solid acidity. *Eur. J. Soil Sci.* 52: 151-165.
- Yin, Y. et al. 1997. Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil. *Environ. Sci. Technol.* 31: 496-503.