

Bilaga: Bestämning av kvicksilverhalt i sediment från södra Glan

Karin Berg, Malin Lundin och Jessica Petersson

Miljövetarprogrammet
Linköpings universitet, Campus Norrköping

8 november 2001

1 Inledning

I dagens samhälle är spridningen av svårnedbrytbara och icke nedbrytbara miljöfarliga ämnen i naturen ett stort problem. En grupp utgörs av tungmetallerna, i vilken kvicksilver ingår. Då kvicksilver är ett grundämne kan det inte förstöras eller brytas ned genom kemiska reaktioner. Eftersom det dessutom är giftigt är det ett av de allra farligaste miljögifterna. De naturliga halterna av kvicksilver i miljön är mycket låga, men mängden har ökat betydligt i samband med olika mänskliga verksamheter.

Utsläppen av kvicksilver sker främst via luft, men allteftersom utbyte mellan luft, vatten och mark sker kommer det att ackumuleras hårt bundet till organiskt material i marken. Efterhand läcker kvicksilvret dock ut från markskikten till närliggande sjöar och vattendrag, där det kan tas upp av fisk och andra levande organismer. Olika organismers känslighet för kvicksilver är mycket varierande. De största skadorna återfinns både bland mikroorganismer och på toppkonsumentnivå. Det senare beror bl.a. på att kvicksilver bioackumuleras och kan orsaka skada i centrala nervsystemet. Kvicksilvret i metallisk form är inte lika skadligt som den organiska föreningen metylkvicksilver [SNV, 2001]. Metyliseringen sker i samband med olika mikroorganismers aktivitet, troligen i sediment och våtmarker [Warfvinge, 1997].

Till följd av lagstiftningar har utsläpp och användning av kvicksilver i Sverige minskat de senaste åren. Trots detta kommer det att dröja innan de skadliga effekterna helt försvinner eftersom kvicksilver lagras i bl.a. bottensediment, i sjöar och vattendrag [SNV, 2001]. Sedimentlagret i sjöar ökar med ca 1 mm per år [Notter, 1993]. Genom analys av sediment från olika djup kan man få en bild av kvicksilverbelastningen under olika tidsperioder.

1992 gjorde Länsstyrelsen i Östergötland en stor undersökning av tillståndet i Glan och Roxen. I undersökningen ingick tester av Glans bottensediment bl.a. gällande kadmium och kvicksilver då dessa har störst inverkan på klassificeringen av

sjöns tillstånd. Resultaten visade på mycket höga kvicksilverhalter i sjön [Länsstyrelsen i Östergötland, 1992]. Syftet med den här undersökningen är att mäta halten kvicksilver i Glans bottensediment för att få en uppfattning om sjöns tillstånd idag. Vi valde Glan för att den ligger i ett område med många industrier och har ett stort upptagningsområde. Glan har även stor betydelse inom fiskerieringen i området. Sjön har dessutom tidigare uppvisat höga halter av kvicksilver i bottensedimentet. Våra resultaten kommer att jämföras med Länsstyrelsens undersökning 1992 och Naturvårdsverkets bedömningsgrunder för miljökvalitet.

2 Provtagning

Sedimentprover togs i södra Glan, vid Ribbingsholm utanför Skärblacka. Proverna togs på fyra olika ställen med ca 50 m mellanrum med hjälp av en kajakhämtare. Provplatserna låg ca 100 m från strandkanten. Vid provplats nr 2 togs dubbla prover (2a och 2b), vilket ger totalt fem prover. Enbart ytsedimentet, dvs det översta lagret, avsågs att insamlas för analys.

3 Analys

3.1 Bestämning av torrsubstanshalt

Det hade varit önskvärt att torka två prover på 40 g vardera från varje provtagningsflaska, men mängden insamlat sediment räckte inte till detta. Istället torkades så mycket som möjligt. Dubbelprov prioriterades framför stora prov, dvs hellre två prov på 20 g än ett på 40 g, för att få en bättre uppfattning om heterogeniteten i proverna. Medelvärden för torrsubstanshalten (TS-halten) vid de fyra provtagningsplatserna räknades ut. Dessa medelvärden används i de fortsatta beräkningarna. Torr- och våtvikter och torrsubstanshalter visas i tabell 1.

Tabell 1: Torrsubstanshalter

Provplats	Våtvikt (g)	Torrsvikt (g)	TS-halt (%)	MedelTS-halt (%)
1	41,478	23,387	56,4	56,9
1	39,224	22,546	57,5	56,9
2	40,105	12,168	30,3	26,6
2	32,648	7,483	22,9	26,6
3	25,357	4,736	18,7	18,5
3	30,276	5,531	18,3	18,5
4	24,369	4,959	20,4	20,4

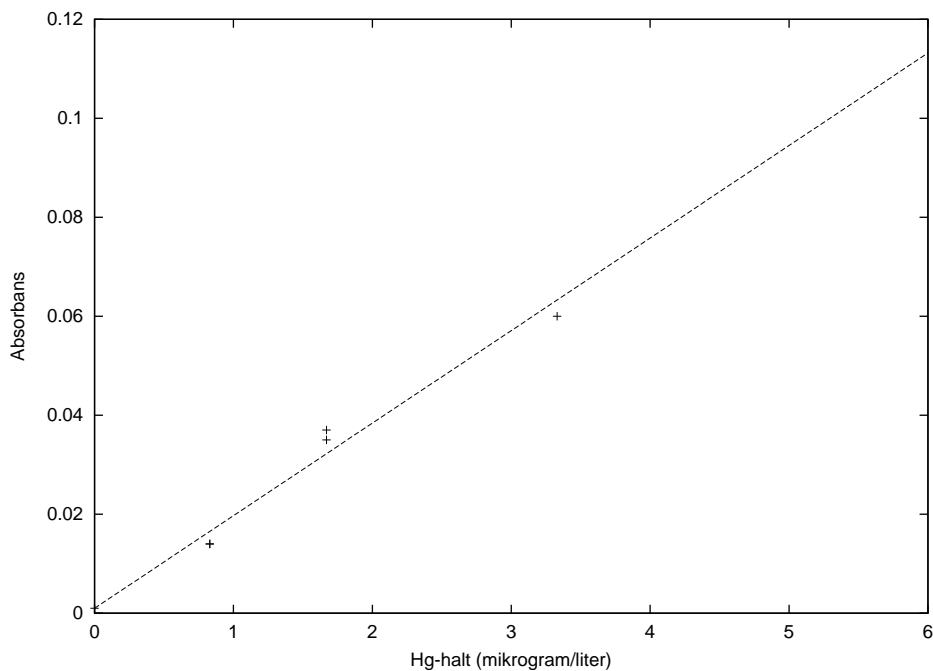
3.2 Uppslutning

5 st uppslutningsflaskor, 100 ml, av borsilikatglas syradiskades. Eftersom sedimentprovernas torrsubstanshalter inte var kända, uppskattades den till ca 25% och ca 4 g vått sediment vägdes in. Torr vikterna räknades ut vid ett senare tillfälle och redovisas i tabell 3.

3.3 Kalibrering

Kalibreringslösning med 1 ppm HgO användes. Åtta kalibreringsprover tillreddes enligt följande: till 30 ml 1,5% HNO₃-lösning tillsattes 25, 25, 50, 50, 100, 200, 250 resp. 500 µl kalibreringslösning. Absorbansen mättes för dessa prover samt ett blindprov bestående av enbart 1,5% HNO₃-lösning. En linje på formen $y=kx+m$ anpassades till kalibreringspunkterna. För blindprovet uppmättes absorbansen 0,001, vilket gav $m=0,001$. Linjens lutning, k , räknades ut genom att minimera kvadraten av det lodräta avståndet mellan kalibreringspunkterna och linjen. Värdet på k blev 0,0187. Eftersom absorbansen hos våra prover (tabell 2) hamnade på den undre delen av kurvan, visas bara denna del. Kalibreringskurva och anpassad linje visas i figur 1

Figur 1: Kalibreringskurva



3.4 Spädning av prover

Vätskefasen hos samtliga prover spädades till 50 ml med destillerat vatten.

3.5 Bestämning

Enligt manual

4 Resultat

Resultaten från absorbansmätningen finns i tabell 2. Värden för beräkning av kvicksilverhalt i sediment visas i tabell 3. A_p är provets absorbans minus blindprovets, C är kalibreringsprovets koncentration. V_{tot}/V är faktorn som kompenserar för att vi inte använde hela de uppslutna proverna vid AAS-analysen, V_{tot} är 50 ml för samtliga prover. A_k är kalibreringsprovets absorbans minus blindprovets och h är sedimentprovernas beräknade torrvikter. I tabell 4 visas de uträknade kvicksilverhaltarna samt klassificering enligt Naturvårdsverkets Bedömningsgrunder för sjöar och vattendrag [SNV, 1999].

Tabell 2: Mätresultat

Prov	Absorbans	Spädning
1	0,017	20 ml prov + 10 ml avjoniserat vatten
2	0,017	
3	0,030	
4	0,024	
5	0,005	
5	0,006	
1	0,008	10 ml prov + 20 ml 1,5% HNO ₃
1	0,010	
2	0,008	

5 Diskussion

Eftersom provtagningsflaskornas hals var smalare än sedimentprovtagaren som användes var det svårt att bara få med det översta sedimentlagret. Detta gjorde också att sedimentet befann sig i kontakt med luft under en längre tid vid överflyttningen från provtagare till flaska. Därför kan en okänd mängd kvicksilver ha smitit ut. Torrsubstanshalten bestämdes först senare, vilket medförde att många prover innehöll mer än motsvarande 1 g torrsubstans. Skillnaden är dock så liten att det inte bör ha påverkat resultatet. Vid analysen gick det åt oväntat mycket kaliumpermanganat till alla prover utom de från provplats 1. Det beror förmodligen på att andra ämnen

Tabell 3: Värden för beräkning av Hg-halt i sedimentprov. A_p och A_k är absorbansen för provlösning respektive kalibreringslösning, minus absorbansen för blindprovet. C är kalibreringslösningens koncentration. V_{tot}/V är en kompensationsfaktor då hela provet inte användes och h är provernas torrvikter.

Provplats	A_p	C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	V_{tot}/V	A_k	h (g)
1	0,004	0,214	2,5	0,004	2,299
1	0,005	0,267	2,5	0,005	2,299
2a	0,007	0,374	2,5	0,007	1,266
2a	0,009	0,481	5	0,009	1,266
2a	0,016	0,856	5	0,016	1,266
2b	0,007	0,374	2,5	0,007	1,020
2b	0,016	0,856	5	0,016	1,020
3	0,029	1,551	2,5	0,029	0,738
4	0,023	1,230	2,5	0,023	0,852

Tabell 4: Hg-halt i sedimentprov och klassificering enligt Naturvårdsverket

Provplats	Hg-halt (mg/l)	Klass enligt Naturvårdsverket
1	0,01	1
1	0,01	1
2a	0,07	1
2a	0,09	1
2a	0,08	1
2b	0,09	1
2b	0,1	1
3	0,3	2
4	0,2	2

i provet reagerade med kaliumpermanganatet. Troligtvis har detta inte inverkat på analysresultatet.

Kvicksilverhalten i Glans sediment varierar mycket beroende på var provtagning sker, vilket syns tydligt i skillnaden mellan t.ex. provplats 1 och resterande prover. Provet från provplats 1 bestod av kompakt lera med liten mängd organiskt material och hade mycket låg kvicksilverhalt. Proverna med större mängd organiskt material hade högre kvicksilverhalt. Med tanke på att kvicksilver binds till organiskt material kan detta förklara skillnaden mellan resultaten. Det är svårt att jämföra våra resultat med Länsstyrelsens eftersom vi inte har tagit prover på samma ställe och inte i exakt samma lager.

Resultaten visar lägre kvicksilverhalter än väntat med tanke på tidigare undersökningar av Glans tillstånd. Visserligen har åtgärder vidtagits när det gäller kvicksilverutsläpp men med tanke på att kvicksilver ackumuleras i sedimentet och den långsamma påbyggnaden av sedimentlagret förväntade vi oss ändå relativt höga halter. Trots att våra resultat visar på låga halter kan vi inte dra någon slutsats om huruvida detta gäller för hela Glan.

Referenser

[Berg mfl, 2001] Berg K, Lundin M och Petersson J. Analys av kvicksilverhalt i sediment med atomabsorptionsspektrometri. Miljövetarprogrammet, Linköpings universitet, Campus Norrköping, 2001.

[Länsstyrelsen i Östergötland, 1992] Finspångs, Linköpings och Norrköpings kommuner, Länsstyrelsen i Östergötlands län. Roxen och Glan - Vattenmiljö, mål och åtgärder. 1992.

[SNV, 1999] Wiederholm T, Statens naturvårdsverk. Bedömningsgrunder för miljökvalitet: sjöar och vattendrat. Naturvårdsverket Rapport 4920. Stockholm, Naturvårdsverket, 1999.

[AAS-manual] Instrumentmanual för Perkin Elmer 1100 Atomic Absorption Spectrophotometer.

[Warfvinge, 1997] Warfvinge P. Miljökemi: Miljövetenskap i biogeokemiskt perspektiv. Lund, KFS, 1997.

[Notter, 1993] Notter M, Statens naturvårdsverk. Metallerna och miljön. Naturvårdsverket Rapport 4135. Solna, Naturvårdsverket, 1993.

[SNV, 2001] Naturvårdsverket. Tungmetaller. <http://www.environ.se/dokument/foren/metaller/tungmet.htm> 2001-10-24.