

Slutrapport för projekt 1011-85 / 150-7 HJHIL:

## Bildning av metylkvicksilver i samband med slutavverkning av skog – en multidisciplinär samverkan som lägger vetenskaplig grund för praktiska råd

Huvudsökande och projektledare: Ulf Skyllberg, institutionen för skogens ekologi och skötsel, Sveriges Lantbruksuniversitet, S-901 83 Umeå.

### **Sammanfattning**

I denna rapport sammanfattas resultaten från den första delstudien i projektet, som är finansierad i huvudsak av Skogssällskapet.

Tio slutavverkningstrakter (tvååriga hyggen på mark beskogad med > 70% gran) samt 10 referensbestånd (lägst 70-åriga bestånd med >70% gran), varav hälften belägna över och hälften under högsta kustlinjen (HK), valdes i samarbete med vår markvärd Holmen Skog AB ut på marker i Västerbotten och Ångermanland. Vattenflödet mättes under perioden 22 maj 2011 – 21 maj 2012. Allmän kemi och halter av metylkvicksilver (MeHg) och totalhalten kvicksilver (Hg-tot) mättes vid sex provtagningstillfällen under perioden maj – december 2011 samt vid två provtagningstillfällen i samband med vårfloden i april – maj 2012. Flödesvägda årsmedelvärden (halter) beräknades och en statistisk analys utfördes genom att jämföra hyggen med referenser, ovan respektive under HK.

Resultaten visar att halten MeHg (uttryckt som MeHg/DOC och MeHg/Hg-tot kvoter) ökar med ungefär det dubbla efter slutavverkning ovan HK. Däremot visar Hg-tot ingen skillnad i halt mellan referensbestånd och slutavverkningar. Under HK visar varken MeHg eller Hg-tot någon skillnad i halt mellan referensbestånd och slutavverkningar. I nuläget har inte den ökande vattenavrinningen efter slutavverkning tagits i beaktande, vilken sannolikt kommer att medföra en förhöjd export av både MeHg och Hg-tot såväl ovan som under HK. Resultaten tolkas som att det i första hand är mer kuperad terräng (vanligare ovan HK) där den nytillkomna arealen vattenmättad mark är mer betydande (jämfört med en flackare terräng under HK, där markerna redan i högre grad är försumpade) som ger en kraftigt ökad bildning och export av MeHg.

Projektet fortlöper och avslutas under 2013. Under den återstående tiden kommer analyser och inkubering av jordprover från utvalda referenser och hyggen att söka utröna i vilken grad järn(III) och sulfatreducerande bakterier, eller båda, är ansvarig för den ökade bildningen och exporten av MeHg i samband med slutavverkning, och om speciella hot-spots för dessa processer kan lokaliseras.

## Bakgrund

Metylkvikksilver (MeHg) är ett nervgift som bildas i våtmarker, sediment och tillfälligt vattenmättade jordar. Idag har mer än 40 000 av Sveriges sjöar högre halter av MeHg i fisk än vad hälsovårdsmyndigheter rekommenderar för daglig konsumtion. Orsaken står att finna i biogeokemiska processer i sjöars tillrinningsområden, som omvandlar oorganiskt kvicksilver (Hg) till MeHg. Baserat på ett fåtal vetenskapliga studier, visar beräkningar att trakthyggesbruk bidrar till en betydande (upp till 25%) förhöjning av MeHg export och ackumulering i insjöfisk sett över en omloppstid (Bishop m fl, 2009). Den hittills mest omfattande studien i Sverige inkluderade 47 hyggen och 10 referensbestånd, och visade att slutavverkning av >70-årig granskog leder till signifikant ökad nybildning och export av MeHg från 0-4 år gamla hyggen (Skyllberg m fl, 2009). Efter 4-10 år var ökningen av MeHg inte statistiskt säkerställd. Resultaten baserades på mätning av avrinnande vatten under ett tillfälle under september månad. Det är därför önskvärt att regelbundna mätningar vidtas under hela året för att säkerställa om effekten kvarstår vid beaktande av en fullständig årsbudget. Studien från 2009 visade dessutom att förhöjningen av MeHg halten efter slutavverkning var störst och statistiskt mest säker i bestånd belägna över högsta kustlinjen (HK), i jämförelse med bestånd under denna gräns. Eftersom landskapet generellt är flackare och har fler vattenmättade (våtmarks-) miljöer redan innan avverkning under HK, kan detta resultat tolkas som om en förhöjd grundvattenyta i tidigare relativt väl-dränerade jordar ger en mer gynnsam miljö för MeHg bildning, än en grundvattenhöjning i redan existerande våtmarksmiljöer. Denna slutsats ligger i linje med studier som visar större effekter på nybildning av MeHg då väl-dränerad skogsmark översvämmats, jämfört med en höjning av vattenståndet i redan existerande våtmarker (St. Louis m fl, 2004; Hall m fl, 2005). I dessa studier har nybildning av MeHg kulminerat efter ca 2 år, för att under år 3 och 4 övergå i en nettonedbrytning av MeHg. Effekten av en nettobildning av MeHg kvarstår dock i ca 10 år eller mer. Liknande effekter kan förväntas i samband med att markvattentillgången i det närmaste fördubblas efter slutavverkning.

## Syften

Det finns tre övergripande syften med projektet: 1) Genom att bestämma årliga exportbudgetar i avrinnande vatten från 10 slutavverkningar och 10 referensstånd med äldre granskog kommer vi att statistiskt kunna testa hypotesen att slutavverkning leder till en ökad export av MeHg. Dessutom kommer effekten att kunna kvantifieras och särskiljas för objekt belägna över och under högsta kustlinjen (HK). 2) Genom analys och inkubering av jordprover från hyggen och referensbestånd kan s.k. "hot-spots" för bildning och nedbrytning av MeHg identifieras och kvantifieras. Resultaten används för specificering av vilken typ av hyggen och var på dessa som de mest kritiska processerna förekommer. 3) Baserat på resultaten från 1) och 2) kommer vi att kunna bidra till en utveckling av vetenskaplig baserade rekommendationer för skogsbruksåtgärder med inriktning att minimera kvicksilverproblem i samband med slutavverkning. Exempel på rekommendationer idag, som i stort sett saknar stöd i nuvarande kunskap avseende kvicksilvers biogeokemi, är lämnandet av oavverkade zoner av träd längs bäckar runt lokala små våtmarker, samt undvikandet av körskador i utströmningsområden.

Skogssällskapet finansiering under 2011 har i första hand bidragit till att syfte 1) kunnat uppfyllas. Denna del av projektet redovisas i denna rapport. Projektet pågår fortfarande och kommer att avslutas under 2013, då målet är att uppnå syfte 2) och 3).

## Projektets utförande

Tio slutavverkningstrakter (tvååriga hyggen på mark beskogad med > 70% gran) samt 10 referensbestånd (lägst 70-åriga bestånd med >70% gran), varav hälften belägna över och

hälften under högsta kustlinjen (HK), valdes i samarbete med vår markvärd Holmen Skog AB ut på marker i Västerbotten och Ångermanland. Ett avgörande kriterium vid val av de 20 objekten var förekomsten av en första ordningens bäck med upprinning i och uteslutande påverkan av hygge eller av referensbeståndet. Vattenhöjdmätare med automatiska data-loggrar installerades i de 20 bäckarna och avrinningen mättes under perioden 22 maj 2011 till 21 maj 2012. Under samma period mättes allmän kemi (halten av Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Cl, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, löst organiskt kol, DOC, löst kväve, TN) samt halten av MeHg och totalhalten kvicksilver (Hg-tot = MeHg + oorganiskt Hg) i bäckarna vid sammanlagt åtta tillfällen. Provtagningarna styrdes i första hand till perioder med höga vattenflöden: sex under perioden maj – december 2011 samt två provtagningstillfällen i samband med vårfloden i april – maj 2012. Vattenhöjden räknades om till vattenflöden genom kalibreringsfunktioner där flödet mättes med s.k. saltutspädning under fem tillfällen. Genom att integrera vattenavrinningen och centrera den till varje provtagningstillfälle kunde flödesvägda årsmedelvärden beräknas. I avsaknad av arealsbestämda avrinningsområden för bäckarna (dessa kommer att mätas upp under kommande säsong) jämför vi i denna rapport flödesvägda årsmedelhalter för att utröna skillnader i export mellan objekt. Med statistiska test (t-test) jämfördes flödesvägda årsmedelhalter mellan referenser och hyggen, ovan och under HK. För MeHg baseras analyserna i första hand på kvoterna MeHg/Hg-tot och MeHg/DOC för att normalisera MeHg värden till skillnader betingade av tillgång på substrat (Hg) och transportör i mark och vatten (DOC).

### **Resultat allmän kemi – skillnader över och under HK**

Den allmänna kemien visade ett generellt mönster där trakter under HK hade ett signifikant lägre pH (hyggen 4.90 och referenser 4.73) än trakter ovan HK (hyggen 5.82 och referenser 5.06). Objekten över HK hade även betydligt högre halter av sulfat och järn (Figur 1). Detta mönster speglar förekomsten av järnsulfidmineraler (FeS) i den låglänta terrängen nära Västerbottenskusten. Oxidation av FeS leder till bildning och frigörelse av sulfat och järn, samtidigt som pH-värdet sjunker. Även halterna av löst organiskt material (DOC) var signifikant högre i kustlandet (nästan det dubbla jämfört med ovan HK), vars sura funktionella karboxylsyragrupper också bidrar till ett lägre pH-värde. Orsaken till de högre DOC halterna är sannolikt en större areal med bäcknära våtmarkszoner med torvjordar under högsta kustlinjen. *Sammantaget* så finner vi att de skillnader som vi förväntat oss mellan objekt belägna över och under HK bekräftas i våra analyser. Den flackare terrängen i kustnära områden ger en i medeltal högre grundvattenyta som resulterar i en högre utsträckning torvdominerade jordar som tillsammans med oxidation av postglacial FeS resulterar i ett lägre pH-värde samt högre halter av sulfat och DOC i avrinnande vatten. Den högre halten av järn följer av järnrika kustgnejser samt DOC som komplexbinder håller Fe(III) löst i mark- och bäckvatten. Halten Fe(II) uppmättes i bäckvatten både ovan och under HK, men analyserna är ännu inte definitivt klara.

### **Resultat allmän kemi – skillnader mellan slutavverkning och referenser**

En generell effekt av slutavverkning, såväl över som under HK, var en signifikant lägre C/N kvot i löst organiskt material (DOC/DON) och högre kaliumhalter i avrinnande vatten (Figur 1). Kalium är ett element som initialt lakas ut i stora mängder från barr och andra hyggesrester. Den minskade C/N kvoten reflekterar ett tillskott av mer lättillgängligt (bättre kvalitet) organiska material i avrinnande vatten efter slutavverkning. Både kalium och C/N kvot var signifikant förhöjda på hyggerna under samtliga provtagningstillfällen under året. Denna påtagliga hyggeseffekt bör gynna mikroorganismer som använder organiskt material som energikälla. Nitrathalten var förhöjda i hyggesfasen, både över och under HK. På grund av en avvikande referens ovan HK var skillnaden endast signifikant under HK (Figur 1). Över

HK resulterade slutavverkningen dessutom i en signifikant pH höjning (från 5.1 till 5.8,  $p < 0.016$ ), medan de betydligt surare markerna under HK bibehöll sitt låga pH-värde runt 4.9 efter avverkning. Referenser och hyggen visade inga skillnader i DOC halter, vare sig ovan eller under HK. *Sammanfattningsvis* så kan vi konstatera att hyggesfasen ger en förhöjd tillgång på energirikt, lättnedbrutet organiskt material som i sin tur stimulerar en ökad mikrobiologisk aktivitet. Även nitrifikationen ökar markant. I linje med tidigare studier (Nykvist och Rosén, 1985; Staaf och Olsson, 1991) ökar pH kraftigt, trots den försurande effekten av nitrifikation, ovan HK. Detta kan förklaras av en nedbrytning av sura funktionella grupper associerade till organisk substans, men även en sänkning av redoxnivån i vattenmättade markhorisonter som bidrar till avrinnande vatten kan bidra till pH-höjningen. Under HK, buffras dessa effekter uppenbarligen av de generellt surare betingelserna, där höga halter av DOC samt oxidation av FeS bidrar till att vidmakthålla pH.

### **Resultat bildning och export av metylkvicksilver**

Varken DOC eller Hg-tot uppvisade i medeltal några signifikanta skillnader mellan hyggen och referenser, vilket gällde såväl ovan som under HK (Figur 1 och 2). Däremot varierade dessa två parametrar en del inom gruppen av referenser och hyggesobjekt. Denna variation, vilken i första hand beror på skillnader i halten av DOC längs avrinningsvägar och inslaget av torvartade jordar i anslutning till bäckarna, är en försvarande omständighet vid en direkt jämförelse av MeHg och Hg-tot halter. Eftersom MeHg och Hg binder till och transporteras nästintill uteslutande med fast respektive löst organiskt material i mark och vatten, ges en mer rättvisande bild först efter det att MeHg och Hg-tot normaliseras till variationen i DOC i avrinnande vatten. På samma vis ger MeHg/Hg-tot kvoten en bättre bild av metylkvicksilverbildning (Drott et al., 2008) än MeHg halten, eftersom oorganiskt Hg (som dominerar Hg-tot) utgör substrat för metylerande bakterier.

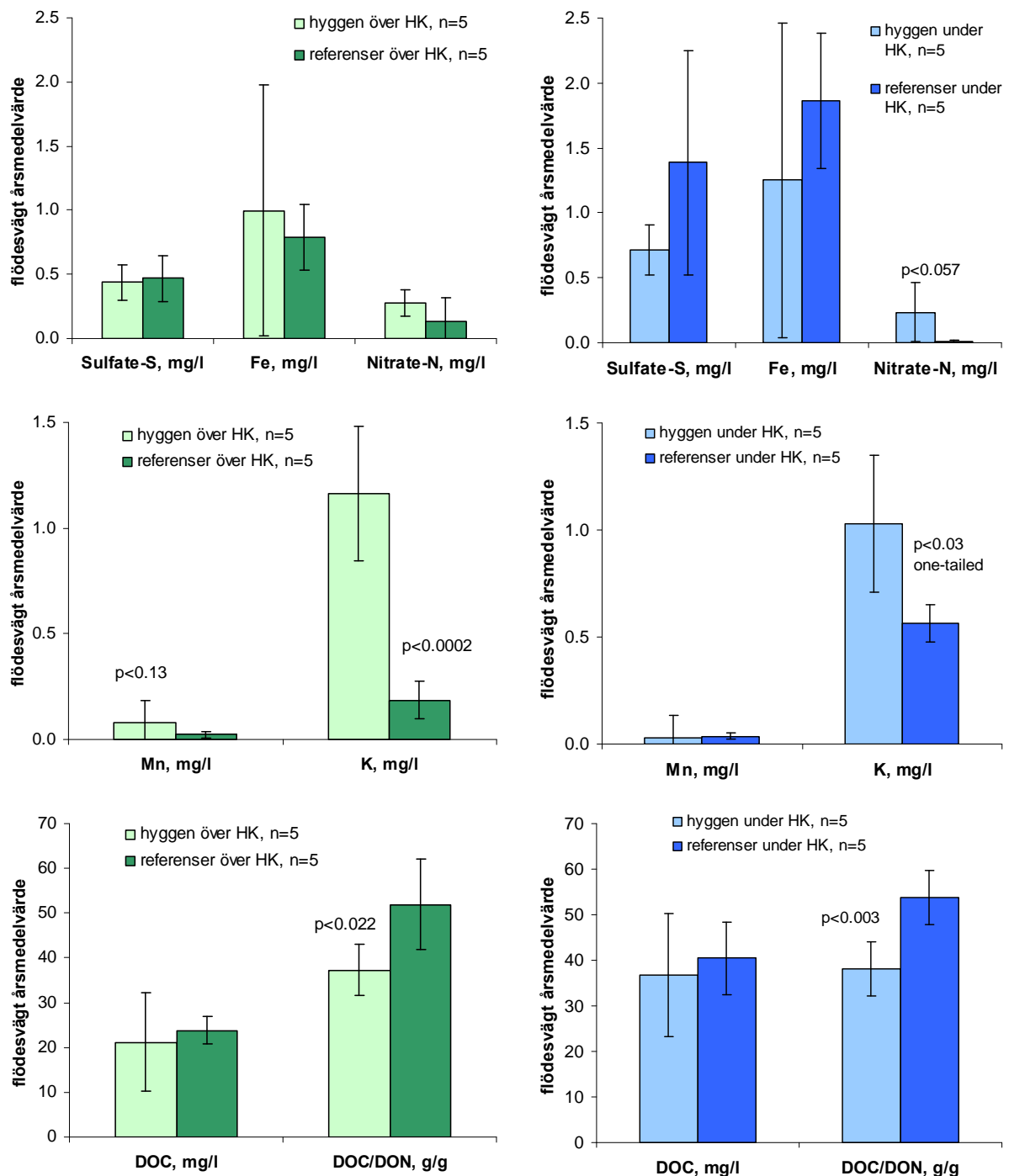
Över HK uppvisade hyggen en signifikant högre MeHg/DOC ( $p < 0.0002$ ) och MeHg/Hg-tot ( $p < 0.0004$ ) kvoter jämfört med referenserna (Figur 2). Båda måtten indikerar en dubbling av MeHg i bäckvatten på hyggen, i relation till DOC och Hg-tot. Kvoten Hg-tot/DOC var däremot inte skiljd mellan hyggen och referenser (Figur 2). Om man betraktar oorganiskt Hg som ett konservativt ämne som mobiliseras från jord till vatten, innebär en identisk Hg-tot/DOC kvot att mobiliseringen kan betraktas som likvärdig i referensbestånd och på hyggen. Det betyder i sin tur att den ökade MeHg/DOC och MeHg/Hg-tot kvoten ovan HK speglar en ökad bildning av MeHg under hyggesfasen, snarare än att mobiliseringen från mark till vatten ökar.

Till skillnad från situationen ovan HK, fanns inga statistiskt säkerställda skillnader i vare sig MeHg/DOC, MeHg/DOC eller Hg-tot/DOC kvoter mellan hyggen och referenser under HK (Figur 2). Detta indikerar att slutavverkning under HK inte orsakar någon signifikant förhöjning av vare sig MeHg eller oorganisk Hg export.

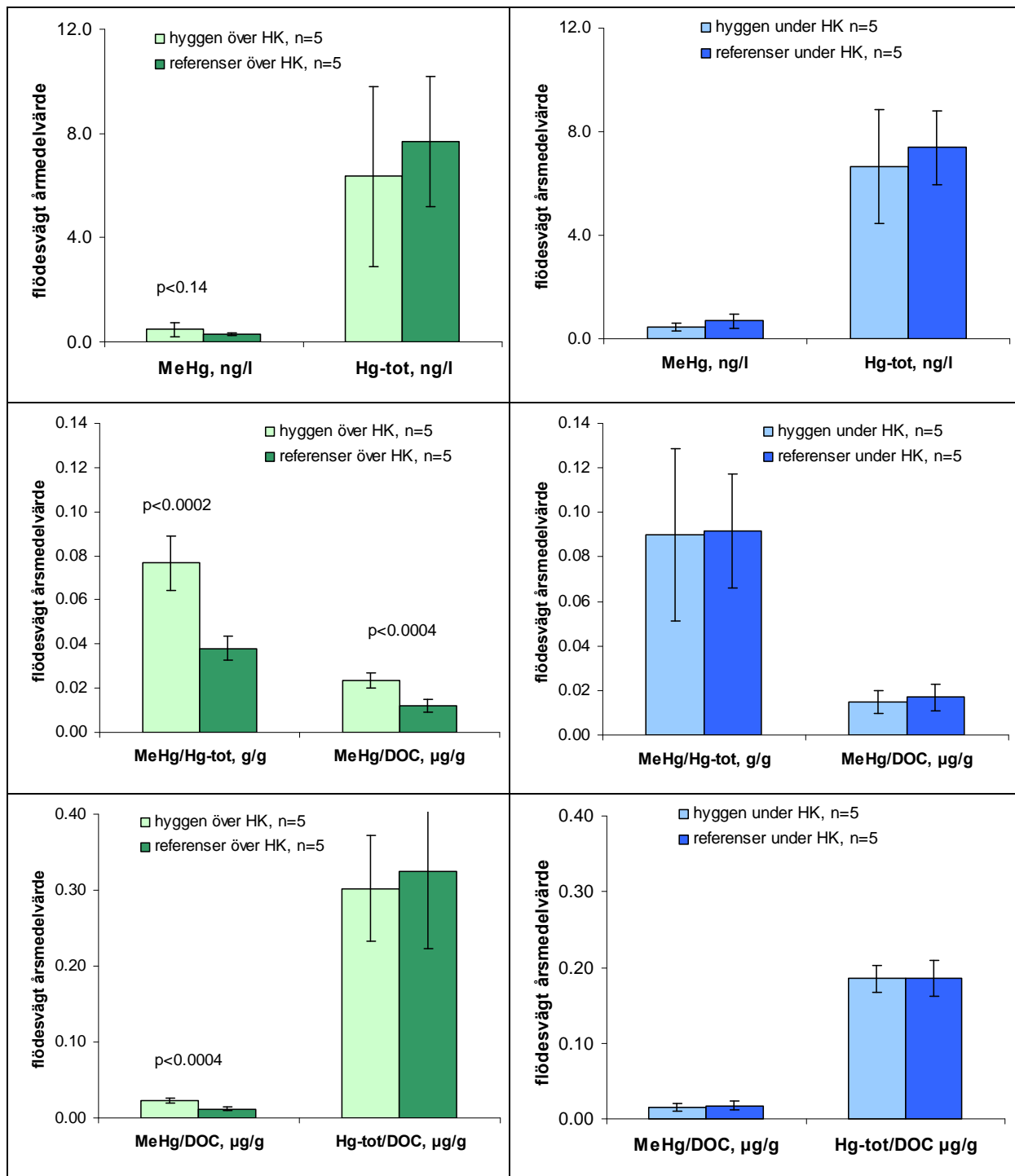
### **Diskussion**

Våra resultat bekräftar och förstärker resultaten redovisade av Skyllberg m fl, (2009) att MeHg exporten signifikant ökar efter slutavverkning av granskog över HK. Vi kommer att kunna kvantifiera exporten i termer av massa MeHg per areal då arealbestämningen av avrinningsområdena är definitiv. I nuläget kan vi konstatera att den flödesvägda årsmedelhalten av MeHg/DOC ungefär dubblas. Om vi även beaktar att mängden avrinnande vatten ökar med upp till det dubbla så bör exportökningen vid slutavverkning ligga någonstans mellan två till fyra gånger. Ökningen av avrinningen bör på samma sätt även öka exporten av oorganiskt Hg efter slutavverkning. Under HK visar våra resultat ingen förändring av den flödesvägda årsmedelhalten av vare sig MeHg /DOC eller Hg-tot/DOC. Här kommer således en ökning av MeHg och oorganiskt Hg efter slutavverkning att begränsa sig

till effekten av en ökad vattenavrinning. Detta resultat skiljer sig något från Skyllberg m fl, (2009), som redovisade en ökning av MeHg halten i avrinnande vatten efter slutavverkning, men den var inte signifikant.



Figur 1. Jämförelse av kemiska parametrar som speglar redoxförhållanden (sulfat, järn, nitrat), lättutlakade näringsämnen associerade till hyggesrester (mangan och kalium), samt löst organiskt material och dess kvalitet (DOC och DOC/DON kvot). Årsmedelvärden ( $\pm$  standard avvikelse) baseras på åtta mättillfällen och integrerad vattenavrinning mätt under perioden 22 maj 2011 – 21 maj 2012. Signifikanta skillnader redovisas för t-test (two-tailed) mellan hyggen och referenser.



Figur 2. Jämförelse av absoluthalter metylkvicksilver (MeHg) och totalhalt kvicksilver (Hg-tot), dessa halter normaliserade till organiskt kol (DOC), samt kvoten MeHg/Hg-tot. Årsmedelvärden ( $\pm$  standard avvikelse) baseras på åtta mättillfällen och integrerad vattenavrinning mätt under perioden 22 maj 2011 – 21 maj 2012. Signifikanta skillnader redovisas för t-test (two-tailed) mellan hyggen och referenser.

Våra resultat kan tolkas som att den förändring som sker i samband med slutavverkning ovan HK leder till en mer gynnsam förändring för metylerande bakterier än motsvarande förändring under HK. Den generellt mer kuperade terrängen ovan HK gör jordarna generellt något mer väl-dränerade och oxiderade innan slutavverkning än jordarna under HK, som är mer försumpade och torvbildande redan innan avverkning. Det betyder att arealen med tidigare väl-dränerade jordar, och som efter slutavverkningen vattenmättas och försumpas, generellt är större ovan än under HK. De slutsatser vi kan dra utifrån bäckdata indikerar att tillgången på organiskt material av god kvalitet, som kan tjänstgöra som energikälla (elektron-donator) för mikroorganismer, ökar på hyggen såväl över som under HK. Tillgången på sulfat och järn (III), som tjänstgör som elektron-acceptorer, är rimligen högre under HK och små skillnader kan ses efter slutavverkning både ovan och under HK. Ur detta kan vi spekulera att det kanske snarare är tillgången till nya nischer, d v s arealen med nya vattenmättade jordar, som är begränsande och inte tillgången till elektrondonatorer och elektron-acceptorer. Ytterligare pågående studier inom projektet syftar till att utröna den roll järn(III) och sulfatreducerande bakterier spelar ovan och under HK, respektive på hyggen och i referensbestånd. Dessutom kommer och s k hot-spots för metylerings- och demetyleringsprocesser att lokaliseras. Baserat på resultaten kommer åtgärder för att minska den negativa effekten av slutavverkning på kvicksilverproblematiken att föreslås.

### Referenser

Bishop, K.; Allan, C.J.; Bringmark, L.; Garcia, E.; Hellsten, S.; Högbom, L.; Johansson, K.; Lomander, A.; Meili, M.; Munthe, J.; Nilsson, M.; Porvari, P.; Skyllberg, U.; Sorensen, R.; Zetterberg, T.; Åkerblom, S. Forestry's contribution to Hg bioaccumulation in freshwaters: assessment of available evidence. *Journal of the Royal Swedish Academy of Agriculture and Forestry* 2009, 148 (1), 9-23.

Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E., and Skyllberg, U. 2008. Do potential methylation rates reflect accumulated methyl mercury in contaminated sediments? *Environmental Science and Technology* 42, 153-158.

Hall, B.D., St. Louis, V.L., Rolfhus, K.R., Bodaly, R.A., Beaty, K.G., Paterson, M.J., and Cherwyk Peech, K.A. 2005. Impacts of reservoir creation on the biogeochemical cycling of methyl mercury and total mercury in Boreal upland forests. *Ecosystems* 8, 248-266.

Lalonde, J.D., Poulain, A.J., and Amyot, M. The role of mercury redox reactions in snow on snow-air mercury transfer. *Environmental Science and Technology* 36, 174-178.

Skyllberg, U., Westin, M.B., Meili, M., and Björn, E. 2009. Elevated concentrations of methyl mercury in streams after forest clear-cut: a consequence of mobilization from soil or new methylation? *Environmental Science and Technology* 43, 8535-8541.

St Louis, V.L., Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Bodaly, R.A., Paterson, M.J., Beaty, K.G., Hesslein, R.H., Heyes, A., and Majewski, A.R. 2004. The rise and fall of mercury methylation in an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology* 38, 1348-1358.

Staaf, H., and Olsson, B.A. 1991. Acidity in Four Coniferous Forest Soils after Different Harvesting Regimes of Logging Slash *Scandinavian Journal of Forest Research* 6, 19-29.

Nykvist, N., and Rosén, K. 1981. Effect of clear-felling and slash removal on the acidity of northern coniferous soils. *Forest Ecology and Management* 11, 157-169.