

Faktorer som påvirker kvikksølvkonsentrasjonen i Haldenvassdraget

Skrevet av: Jennifer Holmelid, Dato: 16.06.2024

Veiledere: Hans-Christian Teien & Thrond Oddvar Haugen

Bakgrunn

Bakgrunnen for denne masteroppgaven var å undersøke hvilke faktorer som kan påvirke kvikksølvkonsentrasjonen i vann og sediment i ferskvann, og om grad av eutrofiering kunne være en faktor. Dette ble undersøkt i syv av innsjøene i Haldenvassdraget, der den nordligste innsjøen er mest eutrof. Kvikksølv er et ekstremt flyktig og giftig metall som har lang nedbrytningstid, noe som får negative effekter for mennesker og dyr når den akkumuleres inn i næringskjeden.

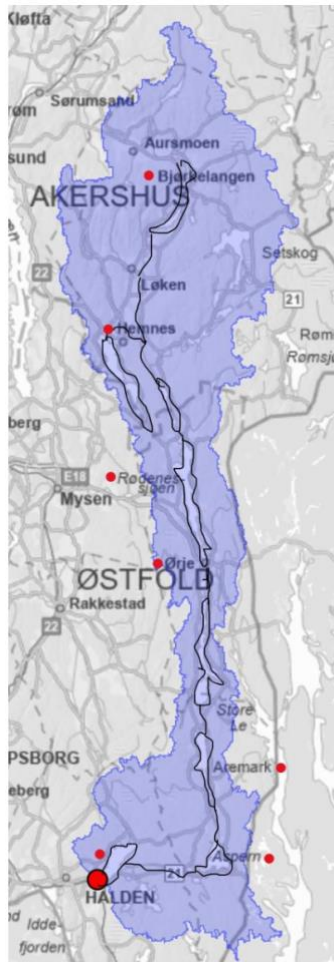
Hypoteser

1. Det er kvikksølv i Haldenvassdraget
 - Hvor mye? Er det forskjeller mellom innsjøene? Hvorfor?
2. Det er ingen sammenheng mellom eutrofiering og kvikksølvkonsentrasjonen
3. Konsentrasjonen av kvikksølv i sedimentene i Haldenvassdraget er endret de siste årene
 - Restriksjoner for utslipp av Hg de siste årene

Metode

Feltarbeid

Feltarbeidet ble utført i september 2023. Det ble tatt vannprøver fra overflatevannet, bunnvannet og sedimentene til Bjørkelangen, Hemnessjøen, Rødenessjøen, Øymarksjøen, Aremarksjøen, Aspern og Femsjøen (Figur 1).



Figur 1. Nedbørsfeltet til Haldenvassdraget (NVE, u.å.). Røde merker = innsjøene det ble tatt prøver i.

Ved å ta vannprøver rett over sedimentsøylen kunne det bli undersøkt om det var en sammenheng mellom kvikksølvkonsentrasjonen i bunnvannet og i sedimentene. Og ved å ta vannprøver fra overflate- og bunnvannet kunne det bli undersøkt om innsjøene var sjiktet, eutrofe og om det var forskjell i kvikksølvkonsentrasjonen. Temperaturen, konduktiviteten, pH og oksygenkonsentrasjonen ble målt *in situ*.

Det ble tatt minst tre sedimentkjerner fra hver innsjø for å sikre nok prøvemateriale, sedimentkjernene var omtrent 30 cm lang og ble delt opp i én cm tynne lag (Figur 2).



Figur 2. Sylindrisk sedimentprøvetaker med ca. 30 cm sedimentkjerne (foto: Jennifer Holmelid).

Laboratoriearbeid

Vannprøvene ble analysert for totalt- og løst karbon, kationer og anioner, og totalfosfor.

Sedimentprøvene ble datert ved å finne hvor dypt i sedimentkjernen det var høyest konsentrasjon av Cs137, et isotop som ble avsatt i store mengder etter Tsjernobylulykken. Videre ble det også utført kornfordelingsanalyse og glødetapsanalyse for å bestemme prosentinnholdet av sand, silt, leire og organisk materiale (OM).

Både sedimentprøvene og vannprøvene ble analysert for kvikksølv ved ICP-MS. Sedimentlagene fra overflatesediment ned til bunnsediment ble analysert for å kunne se om det har vært endring i kvikksølvkonsentrasjonen over tid.

Statistiske analyser

Rstudio ble benyttet for å utføre statistiske analyser og fremstille resultatene. For å bestemme hvilke parametere som påvirker kvikksølvkonsentrasjonen i sediment ble Akaike Information Criterion (AIC) benyttet.

Det ble også utført lineære regresjonsanalyser for å se om det var signifikante endringer nedover vassdraget, og paret t-test for å se om det var signifikante forskjeller mellom overflate- og bunnvann.

Resultater og diskusjon

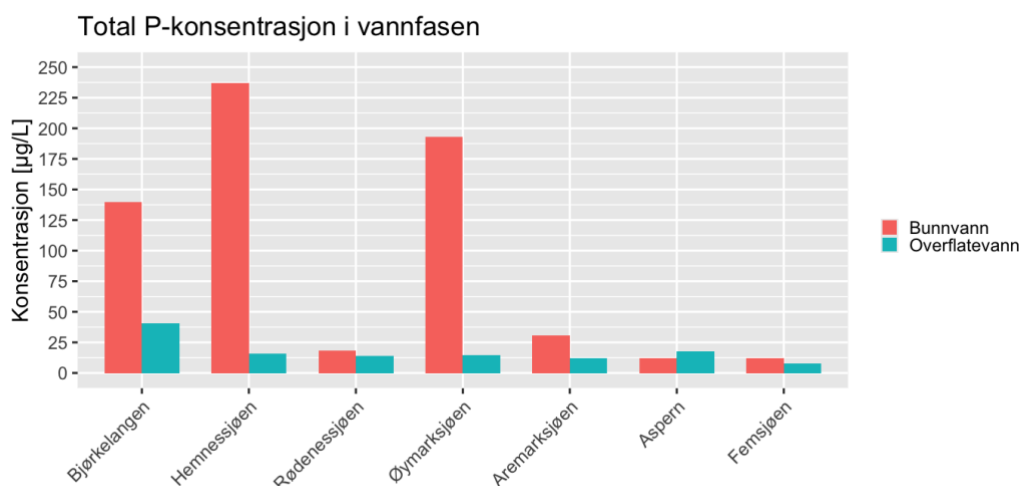
Vannprøver

Temperaturmålingene viste at innsjøene er tydelig sjiktet (Tabell 1). Noe pH, konduktiviteten, ionesammensetningen og oksygenkonsentrasjonen støtter opp under ved at det er tydelig forskjeller fra overflate- til bunnvannet (Tabell 1). Oksygenkonsentrasjonen i bunnvannet til Hemnessjøen var på kun 1.5 mg/L, og har derfor tendenser til anoksisk bunnforhold.

Tabell 1. Konduktivitet, pH, temperatur og oksygen i bunn- og overflatevann i innsjø. [*] = signifikant forskjell mellom overflate- og bunnvann, [>] = signifikant økning nedover vassdraget, [<] = signifikant reduksjon nedover vassdraget.

Variabel	Enhet	Tobb/bunn	Bjørkelangen	Hemnessjøen	Rødenessjøen	Øyemarksjøen	Aremarksjøen	Aspern	Femsjøen
Konduktivitet * <	µS/cm	Topp	69,0	64,7	54,3	56,7	56,9	56,9	55,0
Konduktivitet * <	µS/cm	Bunn	111,6	111,7	56,0	60,1	100,0	68,1	55,1
pH		Topp	6,6	7,0	6,5	6,6	6,8	6,7	6,7
pH		Bunn	6,4	6,6	6,3	6,2	6,4	6,5	6,4
Temperatur * >	°C	Topp	12,3	12,4	16,1	15,8	16,9	16,8	16,5
Temperatur *	°C	Bunn	10,2	5,8	13,7	12,2	11,0	7,8	8,2
Oksygenprosent *	%	Topp	86,2	86,0	90,4	92,2	95,0	92,6	91,8
Oksygenprosent * >	%	Bunn	65,2	21,1	91,2	72,1	83,2	42,0	80,5
Oksygenmengde *	mg/L	Topp	9,3	8,7	8,8	9,3	9,2	8,6	8,9
Oksygenmengde * >	mg/L	Bunn	7,1	1,5	9,0	7,1	8,9	5,0	9,5

Fosforkonsentrasjonen var spesielt høy i bunnvannene til Bjørkelangen, Hemnessjøen og Øyemarksjøen, konsentrasjonen var langt over miljømålet for disse innsjøtypene (Figur 3). Den høye konsentrasjon kan derfor tyde på at disse innsjøene kan ha hatt mye eutrofiering, noe som var antatt, spesielt for Bjørkelangen og Hemnessjøen. At det er mindre totalfosfor i overflatevannene kan skyldes at alger bruker opp fosforet her, mens fosforet i bunnvannet ikke er tilgjengelig for algene pga sjiktning.



Figur 3. Total fosforkonsentrasjon i bunnvann og overflatevann.

Sedimentprøver

Sedimentasjonshastigheten var høyest i Hemnessjøen (4 mm/år) og Bjørkelangen (5.7 mm/år), og hadde en signifikant reduksjon nedover vassdraget ($r^2=0.61$, $p=2.2E-16$).

Kornfordelingsanalysen viste at det var mest leire i sedimentene, med unntak av Femsjøen som besto av 66 % sand i overflatesedimentene. Dette skyldes trolig at sedimentprøvene ble tatt rett ved en elveutmunning.

OM økte i prosent nedover vassdraget. Her burde det blitt utført analyse på flere prøver for å få lavere usikkerhet og et standardavvik. Det var også en signifikant reduksjon nedover i sedimentsøylen, dette skyldes trolig at OM blir nedbrutt av mikroorganismer.

Kvikksølv

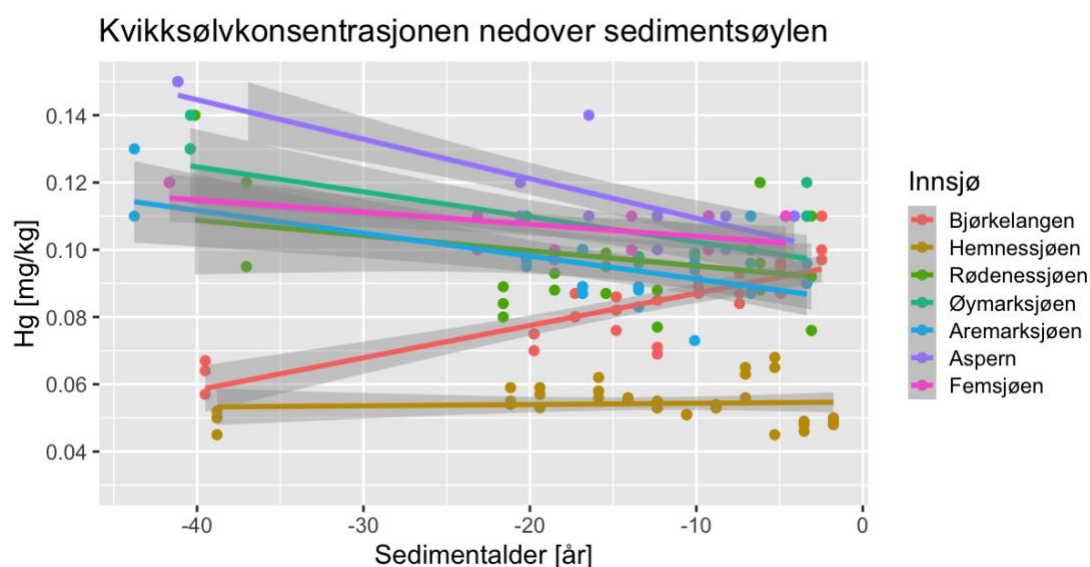
I innsjøene var det gjennomgående høyere kvikksølvkonsentrasjon i bunnvannet enn overflatevannet, og i bunnvannene var det en reduksjon nedover vassdraget. Det var høyest totalkvikksølv i bunnvannet til Bjørkelangen, Hemnessjøen og Øymarksjøen, samme trend som det var for totalfosfor.

Det var en korrelasjon mellom total organisk karbon og totalkvikksølv i bunnvannene, samt en korrelasjon mellom totalfosfor og totalkvikksølv i bunnvannene. Ved høy TOC og fosfor, var det også mye kvikksølv. Korrelasjonene mellom fosfor og kvikksølv skyldes trolig at begge har en sterk affinitet til organisk materiale.

Kvikksølvet i overflatesedimentene var absolutt lavest i Hemnessjøen (Figur 4). Det er i grensesjiktet mellom vann og sediment det foregår utveksling av kvikksølv, og ved å ta logaritmen av den beregnede fordelingskoeffisienten i innsjøene, så jeg at verdien var innenfor det som er vanlig i ferskvann.

Kvikksølvet i sedimentsøylene har i alle innsjøene foruten Bjørkelangen og Hemnessjøen blitt redusert de siste 40 årene, noe som kan skyldes mindre antropogen utslipp (Figur 4). Økningen av kvikksølv i Bjørkelangen kan derimot skyldes at denne innsjøen har en høy tilførsel av partikler på grunn av høy erosjonsfare.

Det var lavere konsentrasjon av organisk materiale nedover i sedimentene, men mer kvikksølv, kvikksølv skal ha sterk affinitet til organisk materiale, men økningen skyldes trolig at mer kontaminerte partikler ble avsatt tidligere.



Figur 4. Historisk kvikksølvkonsentrasjonen de siste 40 årene.

Modellert kvikksølv i sediment

AIC-analysen bestemte at parameterne sedimentasjonshastighet, total kvikksølvkonsentrasjon i bunnvannet, organisk materiale-, dybde- og prosentandel sand i sedimentene. Samt interaksjoner mellom dybde og kvikksølv i bunnvannet, dybde og totalfosfor i bunnvannet, og dybde og organisk materiale i sedimentene, var de viktigste elementene for å estimere kvikksølvkonsentrasjon i sediment.

For å fremstille denne modellen ble det laget fire figurer. Den første er det mye sand og mye fosfor (Figur 5), den andre har lite sand og lite fosfor (Figur 6), den tredje har lite fosfor og mye sand (Figur 7), og den siste har mye fosfor og lite sand (Figur 8).

Utfra disse fire figurene, er det tydelig at det er en signifikant reduksjon i kvikksølvkonsentrasjonen ved økende sedimentasjonshastighet. Dette skyldes at det kun er en gitt mengde kvikksølv per liter vann. Kvikksølvet bindes til partikler; om det er mye partikler, vil det være mer sedimentering, men ikke nødvendigvis mer kvikksølv.

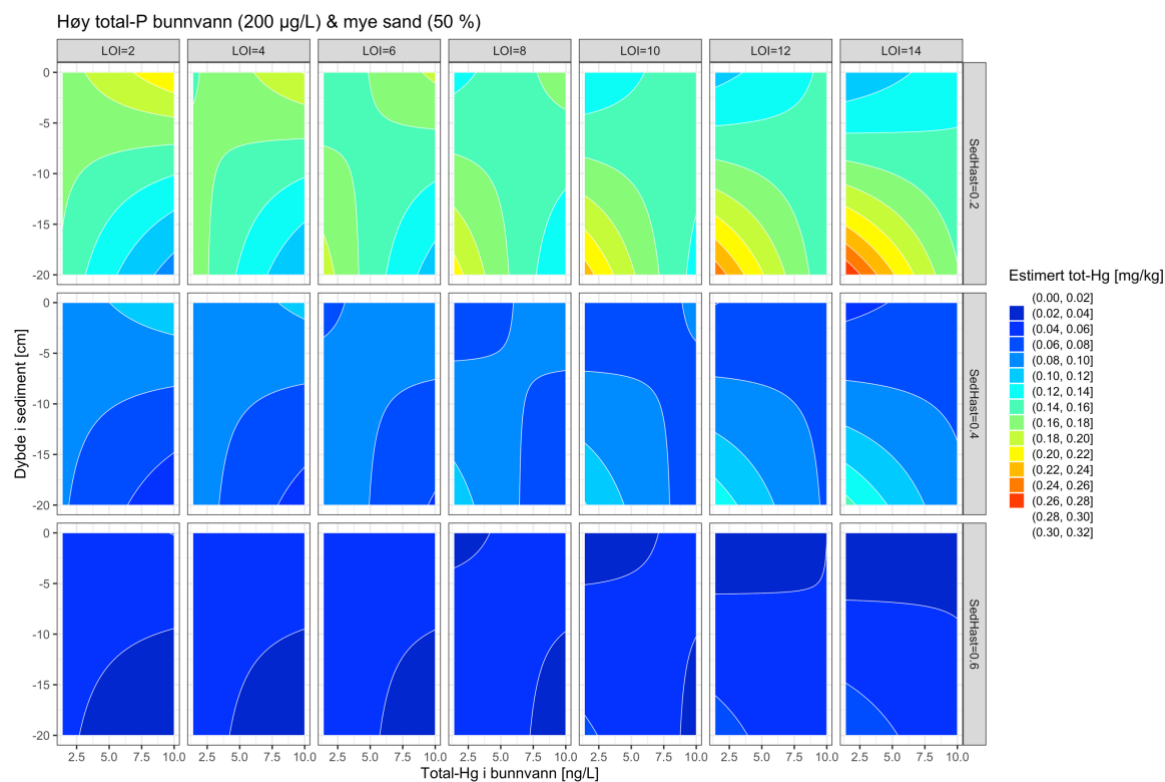
Figurere viste også at ved lite OM (LoI) i sedimentene er det mer kvikksølv i overflatesedimentene enn bunnsedimentene. Når LoI er på 10 % og høyere, snur trenden og det blir mer kvikksølv i bunnsedimentene enn overflatesedimentene.

Kvikksølvet i bunnvannet hadde større effekt på kvikksølvet i sedimentene når det var lite OM i sedimentene enn når det var mye OM i sedimentene. Dette var tydeligst i figuren som viste lav fosforkonsentrasjon i bunnvannet og lite sand i sedimentene (Figur 6).

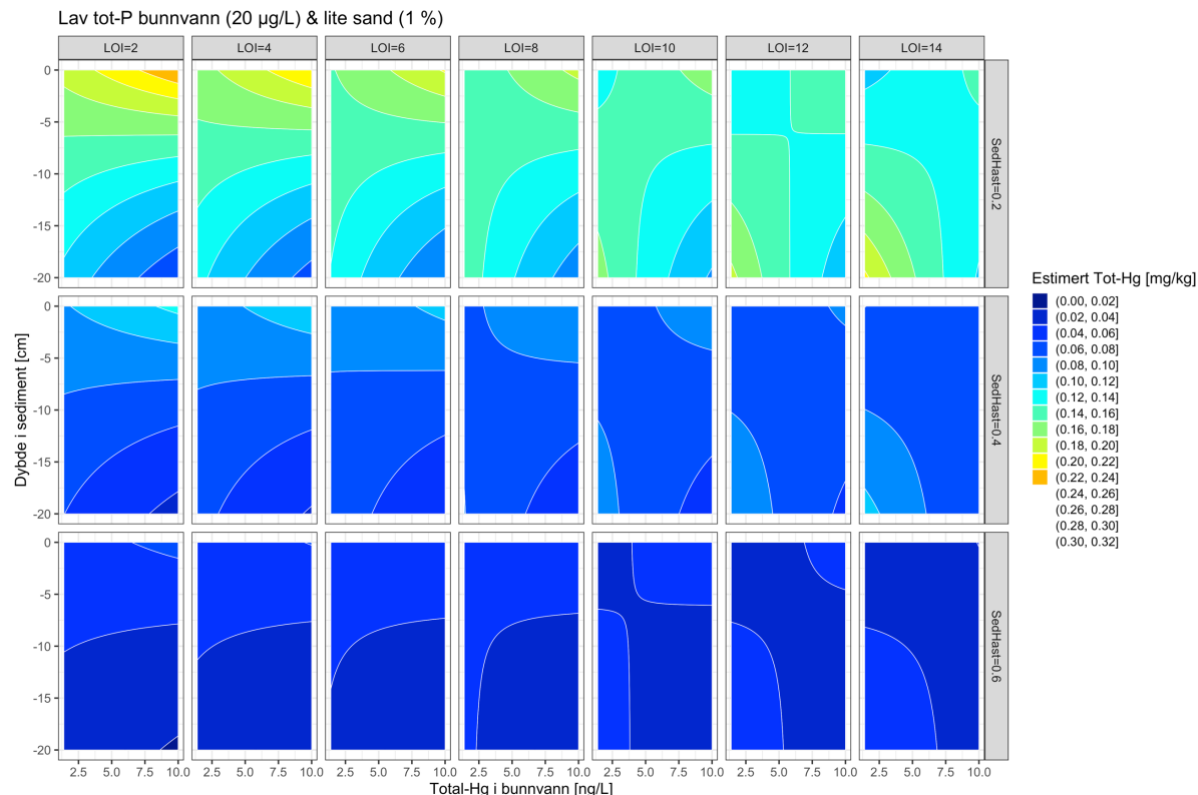
Nedover i vassdraget økte prosentandelen OM, det var også de sørligste innsjøene som hadde høyest konsentrasjon av kvikksølv i sedimentene, og kan derfor stemme at kvikksølv bindes til OM.

De nordligste innsjøene, som også var mest eutrof, hadde lavt innhold av OM i sedimentene. Noe som kan skyldes høy mikrobiell aktivitet eller karpefisk. Dette kan i tillegg medføre opptak av kvikksølv i bunndyr, som kan forklare hvorfor det er nokså lav konsentrasjon av kvikksølv i sediment, men høy konsentrasjon i gjedden (Karp, 2024).

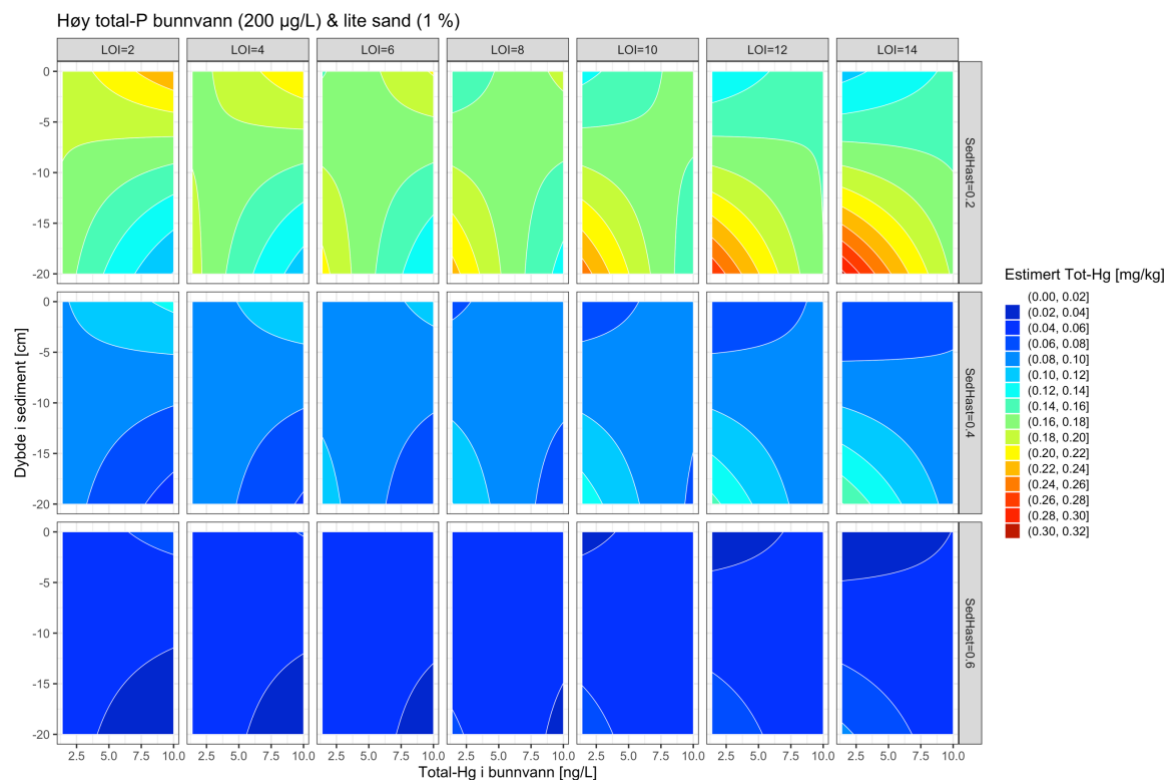
Det var estimert høyest konsentrasjon av kvikksølv i sedimentene ved lav fosfor og mye sand, og høy fosfor og lite sand, men det var ingen tydelig forskjell mellom disse (Figur 7 & 8).



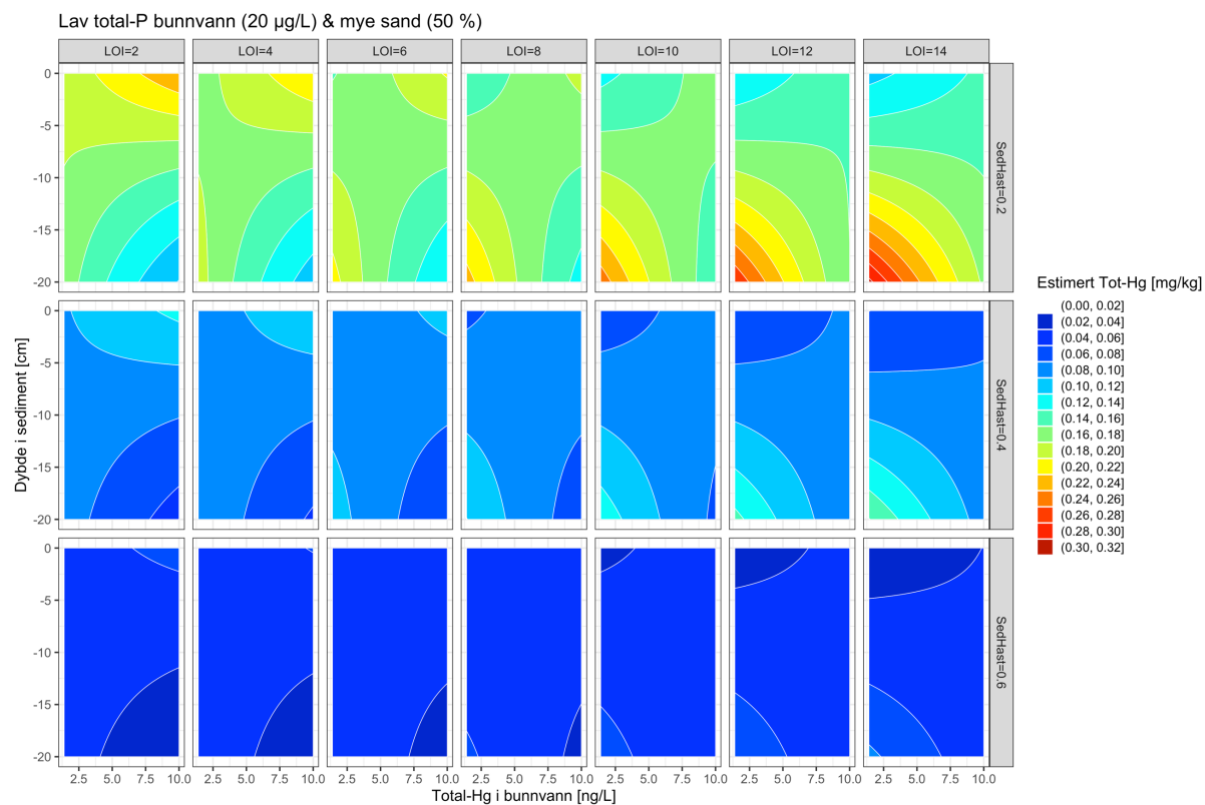
Figur 5. Estimert total kvikksølvkonsentrasjon ved høy totalfosfor og mye sand. Nedre x-akse = Tot.Hg i bunnvann, øvre x-akse = Organisk materiale (LOI: 2-14%), venstre y-akse = sedimentdybde, høyre y-akse = Sedimentasjonshastighet (0.2-0.6 cm/år).



Figur 6. Estimert total kvikksølvkonsentrasjon ved lav totalfosfor og lite sand. Nedre x-akse = Tot.Hg i bunnvann, øvre x-akse = Organisk materiale (LOI: 2-14%), venstre y-akse = sedimentdybde, høyre y-akse = Sedimentasjonshastighet (0.2-0.6 cm/år).



Figur 7. Estimert total kvikksølvkonsentrasjon ved lav totalfosfor og mye sand. Nedre x-akse = Tot.Hg i bunnvann, øvre x-akse = Organisk materiale (LOI: 2-14%), venstre y-akse = sedimentdybde, høyre y-akse = Sedimentasjonshastighet (0.2-0.6 cm/år).



Figur 8. Estimert total kvikksølvkonsentrasjon ved høy totalfosfor og lite sand. Nedre x-akse = Tot.Hg i bunnvann, øvre x-akse = Organisk materiale (LOI: 2-14%), venstre y-akse = sedimentdybde, høyre y-akse = Sedimentasjonshastighet (0.2-0.6 cm/år).

Konklusjon

Gjennom denne masteroppgaven er det bekreftet at det er kvikksølv i Haldenvassdraget, men ikke i så stor grad som først tenkt. Det har i tillegg vært en reduksjon i kvikksølvkonsentrasjon i de fleste innsjøene de siste årene, som kan stemme med at det er mindre antropogene utslipp. Den økende trenden i Bjørkelangen de siste årene kan forklares med klimaendringer. Klimaendringer har medført økt erosjon, og dermed mer avrenning av partikkelbundet kvikksølv fra nedbørfeltet. Det burde bli tatt og analysert prøver fra flere steder i innsjøene, for å bekrefte at kvikksølvkonsentrasjonen faktisk er innenfor miljømålene.

Det var som tenkt høyere grad av eutrofiering nord i Haldenvassdraget, og det var en korrelasjon mellom totalfosfor og kvikksølv i bunnvannet, og kvikksølvet i bunnvannet hadde en effekt på overflatesedimentene, spesielt ved lite organisk materiale. Og lite organisk materiale i de nordligste innsjøene kan skyldes at karpefisk lever i eutrofe innsjøer, og at det derfor er mindre kvikksølv i mer eutrofe innsjøer.

Referanser

Karp, A. (2024). *Sammenligning av kvikksølvkonsentrasjon i gjedde fra seks store innsjøer i Haldenvassdraget*. Masteroppgave. Ås: Norges miljø- og biovitenskaplige universitet.