

Stockolms förorenade bottnar – vad händer om de syresätts?

Bottensedimenten i vattnen runt Stockholm är kraftigt förorenade av både metaller och organiska miljögifter. Syrebrist råder på en stor del av bottnarna, vilket innebär att djur är sparsamt förekommande och att arter känsliga för syrebrist helt saknas inom stora områden.

Under sådana dåliga syreförhållanden är metallerna bundna som svårslösliga sulfider och tas inte upp av de levande organismer som eventuellt finns. Detta har skapat oro för vad som händer om vi lyckas förbättra syreförhållandena och djuren kommer åter. Kommer metallerna då att frigöras ur sedimenten och komma ut i det levande kretsloppet igen? Och vad händer med de organiska miljögifterna? Våra resultat visar att syresättning av sedimenten inte ökar riskerna.

TEXT: BRITA SUNDELIN OCH ANN-KRISTIN ERIKSSON WIKLUND,
STOCKHOLMS UNIVERSITET

Att enbart mäta halterna av olika gifter i t.ex. förorenade bottensediment säger mycket lite om risken för de organismer som lever där. Kemiska och fysikaliska omständigheter har nämligen stor inverkan på hur mycket av ämnet som faktiskt tas upp av de levande organismerna. Denna s.k. biotillgänglighet är alltså viktig att bestämma.

Biotillgängligheten kan variera kraftigt för en och samma substans under olika omständigheter, och ett ämne som är giftigt för en organism behöver inte vara det för en annan. Det är alltså viktigt att studera giftverkan på relevanta arter och under förhållanden som i så hög grad som möjligt efterliknar den naturliga miljön.

Felbedömningar en risk med kemiska metoder

Många metoder kan användas för att bestämma biotillgängligheten för olika gifter i förorenade bottensediment. Under senare år har det blivit allt vanligare att använda jämförelsevis enkla och billiga kemiska metoder.

- Organiska miljögifter, t.ex. *polyaromatiska kolväten*, PAH'er, har väldigt varierande biotillgänglighet i olika typer av sediment. Man brukar använda porvattenanalys och olika typer av organiska extraktionsmedel



och desorption vid höga temperaturer, för att på bästa sätt kunna förutsäga hur mycket av ämnet som kommer att tas upp av organismer ur det aktuella sedimentet.

- Även för *metaller* anses den lösta metallkoncentration som finns i porvattenfasen ge ett mått på den biotillgängliga andelen metaller. Denna är emellertid mycket svår att bestämma eftersom metaller kan vara associerade till lösta partiklar i porvattenfasen, svåra att separera från metaller i jonform. Därför har man under senare hälften av 90-talet använt en modell där man tar kvoten mellan saltsyraextraherade metaller och syralösliga sulfider i porvattnet, s.k. SEM/AVS-kvot. Om kvoten var större än ett ansågs metallerna inte vara biotillgängliga på grund av den hårda bindningen till sulfider.



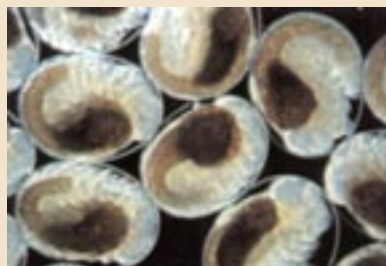
Trots ansträngningar att förbättra dessa kemiska metoder är de fortfarande otillfredsställande. Modellerna är indirekta, och beroende på en mängd föränderliga variabler som inte inkluderats i metoden löper vi risken att göra allvarliga felbedömningar.

Levande organismer ger bättre svar

I en studie av Stockholms förorenade sediment (figur 5, sid. 13) gjorde vi därför en jämförelse mellan tillförlitligheten hos dessa kemiska metoder att bedöma gifternas biotillgänglighet och det verkliga upptaget i en representativ djurart, nämligen vitmärlan (*Monoporeia affinis*).

Intakta sedimentproppar från flera lokaler i både Mälaren och Östersjön (se karta, sid. 12) inkuberades med syre-

Vitmärlan (*Monoporeia affinis*)



▲ Vitmärlan (*Monoporeia affinis*) är ett sedimentlevande kräftdjur som är mycket vanligt på mjuka bottenar i både Östersjön och våra stora sjöar. De gräver gångar i sedimentet och äter av det organiska material som finns där. Vitmärlans ägg och embryon utgör ett känsligt instrument för att bestämma förekomst och utbredning av förorenade sediment.

rikt genomströmmande vatten för att efterlikna en förbättrad syresituation i Stockholms vatten. Ett antal vitmärlor tillsattes i akvarierna och upptaget av metaller och PAH analyserades efter 40 dagar.

Våra resultat och även senare studier visade att de processer som styr biotillgängligheten i sedimenten är mycket komplicerade. För kvicksilver har man funnit att SEM/AVS konceptet överhuvudtaget inte fungerar. För bly, som visade sig vara relativt biotillgängligt, samt för kadmium och zink, betydde ämnets totala koncentration i sedimentet mer för upptaget i vitmärlorna än koncentrationen i porvattenfasen. Detta antyder att födan är den viktigaste upptagsvägen i vitmärlan. Fysiologiska egenskaper hos djuren minskar dessutom de kemiska metodernas tillförlitlighet. Studier med sedimentlevande bottenorganismer har visat att även komplexbundna metaller kan vara biotillgängliga eftersom enzymer och lågt pH-värde i bottendjurens tarmvätska förmår lösa upp olika typer av komplex, t.ex. metaller bundna till organiskt material, oxihydroxider och sulfider.

För metallernas biotillgänglighet i sedimenten runt Stockholm hade SEM/AVS-kvoten således ingen, eller mycket liten relevans. Biotillgänglighet av miljögifter i sediment bestäms trots allt fortfarande bäst genom att studera hur mycket som tas upp av de organismer som lever där.



▲ Vy över Skeppsbron, Gamla stan i Stockholm.

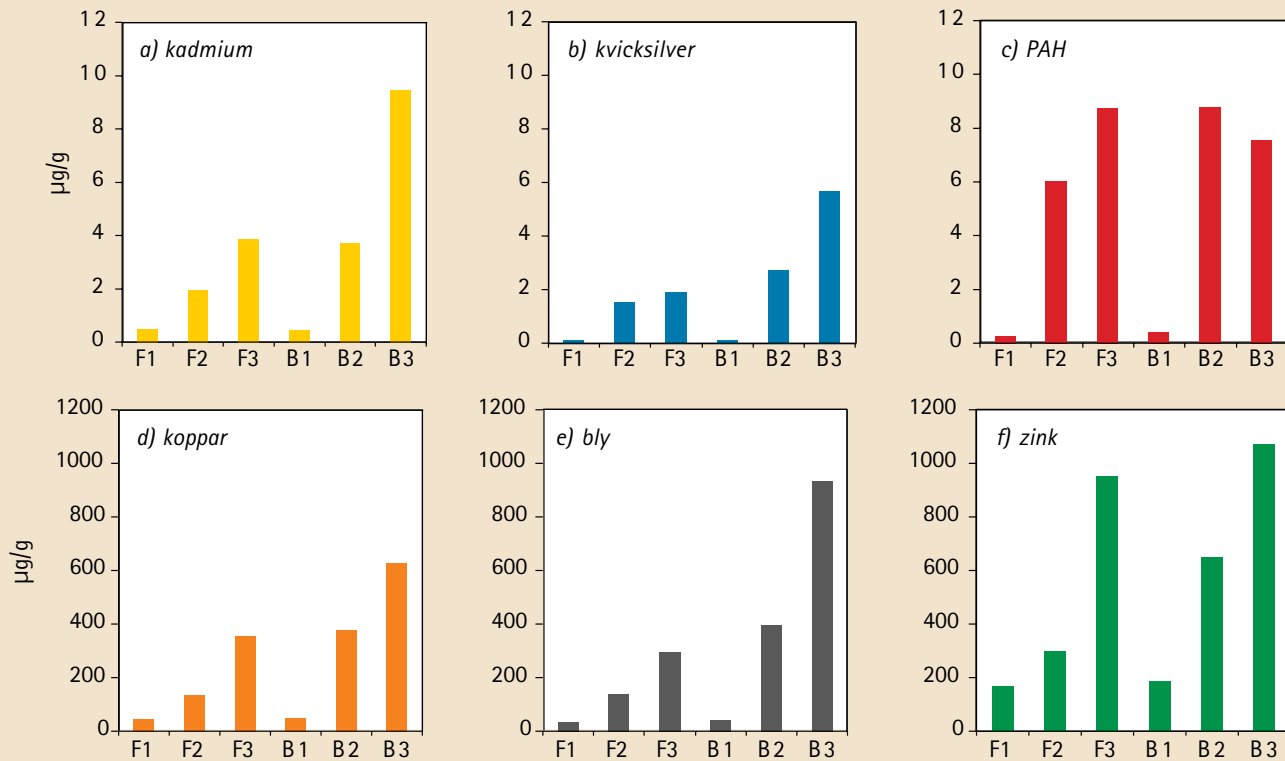


◀ Figur 4. I sjön Mälaren är de undersökta sedimentstationerna Riddarfjärden (F2) som är bättre syresatt än Årstaviken (F3). Referensstationen Mörby (F1) ligger utanför Ekerö. På Stockholms havssida ligger station Slussen (B2) på 30 m djup, med mycket låga syrekonzentrationer och kraftig sulfidbildning även i ytsedimentet. Station Svindersviken (B3) är belägen på 10 m djup och har något bättre syreförhållanden. Referensstationen (B1) för dessa båda brackvattenstationer ligger utanför Askö, 100 km söder om Stockholm.

Sediment was collected at six stations around Stockholm. The reference stations F1 (Mörby) in Mälaren and B1 (Askö) in the Baltic Proper, 100 km south of Stockholm, are both well oxygenated in surface sediments. The contaminated freshwater stations in Lake Mälaren are: Riddarfjärden (F2) oxygenated in surface sediments with concentrations of sulphur and sulphides only moderately above the background level, and Årstaviken (F3) suboxic with comparatively high concentrations of sulphur and sulphides.

The contaminated brackish water stations are: Slussen (B2) at a depth of 30 m, is anoxic with high concentrations of sulphides in surface sediments. Svindersviken (B3) at a depth of 10 m, is oxygenated in surface sediments and suboxic beneath the surface.

Sedimentens innehåll av miljögifter / Contaminants in sediment



▲ Figur 5. Sedimentens innehåll av undersökta metaller och polyaromatiska kolväten (PAHer).

Concentrations of trace metals and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in tested sediments.

Många metaller tas inte upp

Kadmium, zink och nickel är metaller som bildar ganska lättlösliga sulfider. I våra försök minskade dessa med 20–30% i det översta sedimentskiktet när vattnet syresattes. Koncentrationen av de metaller som bildar mer svår-lösliga sulfider, som kvicksilver, koppar och bly, var i princip oförändrade. Den omrörning av sedimentet som de grävande vitmärlorna åstadkom hade ingen inverkan på metallernas frisättning.

I figur 6 kan man se att trots att oxidationen medförde att de lättlösliga metallsulfiderna löstes upp togs endast mycket lite av kadmium och zink upp av vitmärlorna i brackvattensedimenten. I sötvattensedimenten däremot togs kadmium upp. Det beror sannolikt på att kadmium bildar kloridkomplex i salt vatten, vilket minskar biotillgängligheten. Detta innebär att kadmium är ett större problem i sötvatten. Ett förhållandevis litet upptag observerades också för koppar. Anledningen skulle kunna vara att detta är en essentiell metall för vitmärlan då det ingår i blodpigmentet haemocyanin.

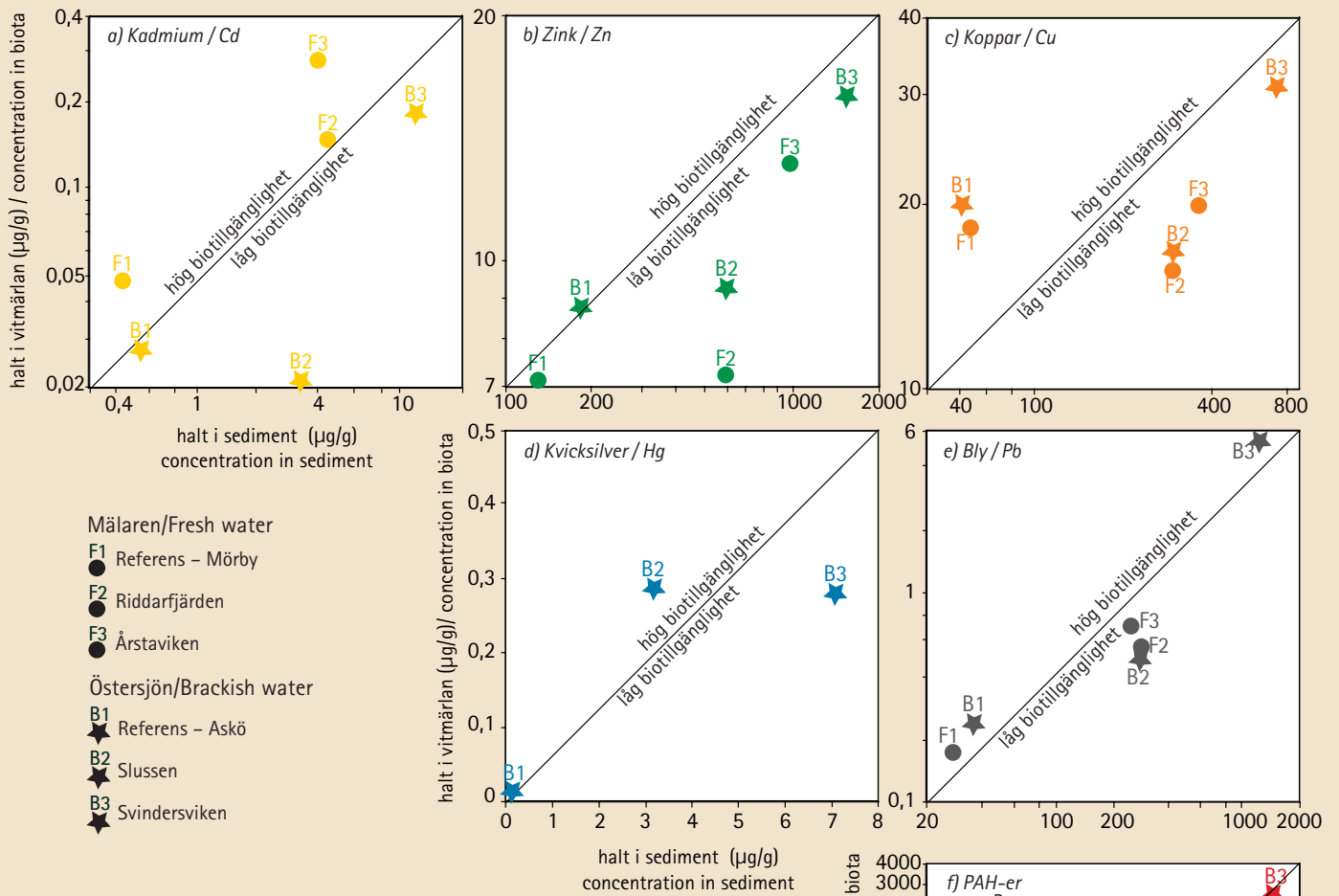
Kvicksilver och bly tas upp

Av de undersökta metallerna var det bara kvicksilver och bly som togs upp av vitmärlorna i nämnvärd grad. Kvicksilver förekommer i mycket höga koncentrationer i sedimenten. Då koncentrationen av metallsulfiderna inte förändrades kan upptaget inte ha orsakats av en ökad lösning av dessa. En troligare förklaring till upptaget i vitmärlan är att dessa ämnen delvis omvandlats till organiska och mer biotillgängliga former. Denna process gynnas under syrefattiga förhållanden. Det innebär att giftigheten för kvicksilver minskar när sedimenten blir syresatta.

Lågt PAH-upptag från sedimenten i stan

Mycket höga koncentrationer av polyaromatiska kolväten, PAHer, som fenantren och pyren, förekommer i bottensedimenten runt Storstockholm jämfört med de båda referensstationerna (figur 5c). Trots detta tas en betydligt större andel PAHer upp av vitmärlor från referenssedimenten i Mälaren och utanför Askö (figur 6f).

Biotillgänglighet / Bioavailability

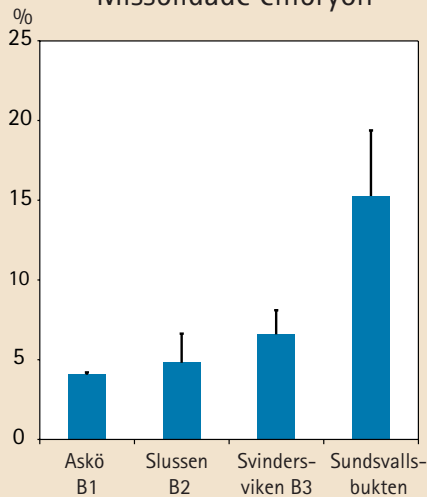


- Mälaren/Fresh water
- F1 Referens – Mörby
 - F2 Riddarfjärden
 - F3 Årstaviken
- Östersjön/Brackish water
- B1 Referens – Askö
 - B2 Slussen
 - B3 Svindersviken

▲ **Figur 6.** Kvoten mellan halter i sediment och halter i vitmärla. Diagonalen visar var direkt proportionalitet föreligger. Punkter ovan diagonalen visar att biotillgängligheten är hög, och punkter under visar att biotillgängligheten för ämnet är låg.

Concentrations of trace metals and PAHs (phenanthrene and pyrene) in amphipods related to sediment concentrations at start. Values above the diagonals show higher bioavailability.

Missbildade embryon



◀ **Figur 7.** Andelen missbildade embryon hos vitmärlan vid exponering för förorenade sediment från brackvattenstationerna. En förhållandevis låg giftverkan konstaterades. Som jämförelse visas resultaten från Sundsvallsbukten där höga PAH-halter uppmätts i sedimentet.

The percentage of malformed embryos of *Monoporeia affinis* after four months of exposure to contaminated sediments from the brackish water stations. These data are compared to effects recorded in Sundsvallsbukten outside an aluminium smelter where high concentrations of PAHs were measured in sediments.

Denna kraftiga skillnad i biotillgänglighet beror med största sannolikhet på skillnader i sedimentens innehåll. Man vet att PAHer har en hundra gånger starkare bindning till sotkol än till s.k. biogent kol, som härstammar från levande organismer. Vi analyserade därför halten sotkol, och eftersom flera utsläppskällor för sot som t.ex. fordonstrafik, ved- och oljeeldning har högre förekomst i tätbebyggda områden var dessa halter av förklarliga skäl högre i de förorenade sedimenten runt Stockholm.

Vår hypotes är att förekomsten av sot i sedimenten minskar biotillgängligheten för PAHer eftersom vi fann ett samband mellan sotförekomst i sedimenten och vitmärslans bioupptag.

Samlad giftverkan mycket låg

Giftverkan av sedimenten från brackvattenstationerna studerades också med vitmärslor i reproduktionsfas. Sedan tidigare vet man att det finns ett starkt samband mellan exponering för olika typer av miljögifter och andelen missbildade embryon i honornas äggsäckar.

Det visade sig att trots att metallhalterna i sedimenten från Svindersviken är mer än dubbelt så höga som de från Slussen, fanns inga statistiskt signifikanta skillnader i giftverkan mätt som missbildade embryon mellan dessa båda stationer. Även om giftverkan är signifikant högre i dessa förorenade sediment än i referenssedimentet från Askö är nivåerna inte särskilt alarmerande. Som en jämförelse visas andelen missbildade embryon från vitmärslor som exponerats för sediment från Sundsvallsbukten. Där har höga PAH- halter registrerats utanför ett aluminiumsmältverk, och biotillgängligheten där är uppenbarligen betydligt högre. Det är således en förhållandevis låg giftverkan i de förorenade sedimenten från stationerna öster om Slussen (figur 7).

Oron verkar obefogad

Sammanfattningsvis kan vi alltså konstatera att det inte finns någonting som tyder på att en förbättrad syresituation skulle öka biotillgängligheten för de sedimentassocierade miljögifterna. Andra variabler än halten av metallsulfider påverkar i lika hög grad.

Arbetet med att minska övergödningen och förbättra syreförhållandena i Stockholms vatten kan alltså fortsätta utan att vi riskerar obehagliga överraskningar.

English summary

Contaminated sediments – what happens if they become oxygenated?

Could reduced eutrophication be a potential environmental threat as a result of increased mobility and bioavailability of trace metals?

This question was addressed by oxygenating intact sediment cores, varying in redox potential and salinity, in a test system containing the amphipod *Monoporeia affinis*. Results show low mobility of metals during oxygenation and despite high concentrations of metals in sediments, only Pb and Hg showed a notable degree of bioaccumulation. Cd was bioaccumulated particularly in fresh-water sediment and the body burden of Cd was related to salinity and concentrations in pore water and sediment. In spite of high concentrations of Cu and Zn no relationship to body burden was found. For three of four tested metals, Cd, Pb and Zn, metals in sediment were more important for the body burden in amphipods compared to metals in pore water. Food, rather than interstitial water, therefore seems to be the main route of metal contaminants in these amphipods. Furthermore, the observed low release of metals from sediments and the low body burden significance of pore water metals indicate that ameliorated oxygen conditions in contaminated sediments may be regarded as a minor environmental threat for one of the most important Baltic benthic organisms.

Very low bioavailability (measured as bioaccumulation in *Monoporeia affinis*) was recorded for the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phenanthrene and pyrene, occurring in high concentrations in sediments around Stockholm. High concentrations of carbon soot in contaminated sediments are suggested to be the reason for less bioavailable PAHs in urban sediments than in the reference sediments.