

Bestemmelse av kvikksølvflukser i Ny-Ålesund ved bruk av den aerodynamiske gradientmetoden

Karoline Espelien

Master i realfag

Innlevert: mai 2015

Hovedveileder: Torunn Berg, IKJ

Medveileder: Katrine Aspmo Pfaffhuber, NILU
Lars R. Hole, Norges meteorologiske institutt

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Denne masteroppgaven utgjør avslutningen på mitt studie på fem-årig lektorutdanning i realfag, med fordypning i matematikk og kjemi. Aller først ønsker jeg å takke min veileder Professor Torunn Berg for alt hun har bidratt med i løpet av mitt siste år som student. Jeg vil takke deg for en spennende og utfordrende oppgave, for at du alltid har tatt deg tid til meg og mine spørsmål og ikke minst for en utrolig fin tur til Ny-Ålesund.

En stor takk må også rettes til mine to medveiledere Katrine Aspmo Pfaffhuber ved NILU og Lars Robert Hole ved meteorologisk institutt. Tusen takk for all veiledning med oppgaven. Lars fortjener en ekstra stor takk i forbindelse med god hjelp med MATLAB-koding, samt innhenting av meteorologiske data.

All ære til ingeniørene på Sverdrupsstasjonen i Ny-Ålesund som ukentlig har tatt seg en tur ut i bua, hentet og overført dataene og utført vedlikehold på både pcer, instrumenter og inntak. Jeg vil også takke alle ansatte i Kings Bay som gjorde oppholdet i Ny-Ålesund til en uforglemmelig opplevelse. En stor takk må rettes til prosjektet "MerArc", A/S M. H. Lundgreens Enkes Fond og Direktør Halvor B. Holtas Legat for økonomisk støtte til feltarbeidet.

Til sist vil jeg takke alle mine studievenner som har gjort disse fem årene i Trondheim til noe helt spesielt. Dere er unike, hver og en av dere! En ekstra stor takk til Christine Rindal for et utmerket samboerskap det siste året, for moralsk støtte i mitt masterarbeid og for utallige morsomme stunder.

Trondheim, mai 2015

Karoline Espelien

Sammendrag

I denne studien ble det beregnet kvikksølvflukser mellom snø- og jordoverflaten og atmosfæren ved bruk av den aerodynamiske gradientmetoden, som kombinerer konsentrasjonsmålinger med mikrometeorologiske målinger. Det ble målt kvikksølvkonsentrasjoner i de nederste lagene av atmosfæren i Ny-Ålesund, Svalbard ($78^{\circ}54'N$, $11^{\circ}52'E$) fra juni til desember 2014. Konsentrasjoner av elementært gassfasekvikksølv (GEM) ble analysert ved bruk av Cold-Vapour AFS, og instrumentene brukt var Tekran modell 2537A og B, samt tilkoblede ventiler, henholdsvis Tekran modell 1115 og modell 1110. Ved måling av mikrometeorologi ble det brukt et Sonic Anemometer (CSAT3, Campbell Scientific).

To systemer ble brukt i målingene av kvikksølvkonsentrasjonene. Et singel-gradientsystem med bruk av to målehøyder (10 og 50 cm), og et multi-gradientsystem med bruk av seks målehøyder (20, 30, 50, 70, 100 og 250 cm). Et av målene med denne studien var å finne en god tilnærming til bestemmelsen av kvikksølvgradienter ved bruk av multi-gradientsystemet og sammenligne dette systemet med singel-gradientsystemet.

Dette er den første studien i Arktis som benytter seg av et multi-gradientsystem med seks ulike inntakshøyder. Det ble ikke funnet hverken en lineær eller log-lineær sammenheng mellom høyder og konsentrasjoner i dette systemet. GEM-gradienter for multi-gradientsystemet ble beregnet ut fra tre ulike tilnærminger. De ble bestemt ved å beregne gjennomsnitt av alle de 15 mulige gradientkombinasjonene, ved å beregne medianverdien av utvalgte høydepar, samt ved regresjon ved bruk av minste kvadraters metode. Det ble funnet at sistnevnte tilnærming var mest egnet for bruk i videre beregninger av GEM-flukser. En positiv GEM-fluks er definert som oppadgående (emisjon), mens en negativ fluks er nedadgående (avsetning).

På grunn av mangelfulle målinger fra det mikrometeorologiske instrumentet, ble det benyttet estimerte transferkoeffisienter i beregning av GEM-fluksene. Fluksen beregnet for singel-gradientsystemet hadde verdier varierende fra

-22,0 - 17,3 ng m⁻² h⁻¹, med en gjennomsnittlig fluksverdi på 0,69 ng m⁻² h⁻¹. For multi-gradientsystemet ble fluksene beregnet til å variere fra -22,4 - 49,4 ng m⁻² h⁻¹, med et gjennomsnitt på 1,2 ng m⁻² h⁻¹. Det ble funnet lave verdier for fluksene i løpet av høsten. I juni ble det derimot observert større variasjon i GEM-fluksene.

Den totale GEM-emisjonen for perioden ble estimert ut fra begge systemene til en netto-emisjon på 1700 ng m⁻² for singel-gradientsystemet og en total GEM-emisjon på 7050 ng m⁻² for multi-gradientsystemet. Det ble antatt at verdien for singel-gradientsystemet hadde høyest troverdighet på grunn av flest gyldige måleverdier i løpet av studieperioden. Resultatene viser dessuten at det om høsten er størst grad av emisjon av GEM fra snøen til atmosfæren.

Fluksene viste i denne studien ingen korrelasjon med meteorologifaktorer i Ny-Ålesund. Det er derimot antatt at disse faktorene har en innvirkning på kvikksølvgradientene og fluksene. Mye tyder på at de varierende værforholdene i Arktis gjør det vanskelig å beregne flukser som er konstant med høydeendringen. Det er derfor stor usikkerhet knyttet til den aerodynamiske gradientmetoden brukt i denne studien.

Abstract

In this master thesis, fluxes of mercury between the atmosphere and surfaces of snow and soil were calculated, using the aerodynamic gradient method. This method combines concentration measurements with micrometeorological measurements. Mercury concentrations were measured in the lower layers of the atmosphere in Ny-Ålesund, Svalbard, (78°54'N, 11°52'E) from June to December 2014. Concentrations of elemental gaseous mercury (GEM) was analyzed using Cold-Vapour AFS. Instruments used were Tekran model 2537 A and B, with connected valves Tekran model 1115 and Model 1110, respectively. For micrometeorological measurements, a Sonic Anemometer (CSAT3, Campbell Scientific) was used.

Two systems were used in the measurements of mercury concentrations: A single gradient system with the use of two measurement heights (10 and 50 cm) and a multi gradient system using six measurement heights (20, 30, 50, 70, 100 and 250 cm). One aim of this study was to find a reliable approach to determine GEM gradients using the multi gradient system and compare this system with the single gradient system.

This is the first study in the Arctic which utilizes a multi gradient system with six different intake heights. Neither a linear or log-linear relationship was found between heights and concentrations in this system. GEM gradients from the multi gradient system were calculated based on three different approaches. They were determined by calculating the average of all the 15 possible gradient combinations, by calculating the median value of selected height pairs, and by regression using the least squares method. It was found that the latter approach was most suitable for use in further calculations by the GEM fluxes. A positive GEM flux is defined as upward (emission), while a negative GEM flux is downward (deposition).

Due to lack of measurement data from the micrometeorological instrument, it was necessary to estimate transfer coefficients used in the flux calculations. Fluxes

calculated from the single gradient system had values ranging from $-22.0 - 17.3 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, with an average flux rate of $0.69 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. In the multi gradient system, the fluxes ranged from $-22.4 - 49.4 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, with an average of $1.2 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Small variations in the flux measurements was observed during the fall. In June, however, it was observed a larger variation in the flux measurements.

The total GEM emission for the period was estimated from both systems to a net emission of 1700 ng m^{-2} for the single gradient system and a total GEM emission of 7050 ng m^{-2} for the multi gradient system. It was assumed that the emission calculated from the single gradient system had the highest credibility due to a higher number of measurements during the study period. These findings show that the GEM emission exceeds GEM deposition in this study.

The calculated fluxes showed no correlation with meteorological factors in Ny-Ålesund. However, it is believed that these factors do have an impact on the GEM-gradients and fluxes. This study indicates that the various weather conditions in the Arctic makes it difficult to calculate fluxes constant with the change in height. Thus, high uncertainty regarding the aerodynamic gradient method used in this study is expected.

Innhold

1	Innledning	1
2	Teori	3
2.1	Arktis og Svalbard	3
2.2	Kvikksølv	4
2.2.1	Kvikksølvkilder	5
2.2.2	Kvikksølv i atmosfæren	5
2.2.3	Kvikksølv i snø og jord	6
2.3	Atmospheric Mercury Depletion Event	7
2.4	Avsetning og re-emisjon	8
2.5	Målemetoder	9
2.6	Kvikksølvfluks	10
2.6.1	Mikrometeorologiske metoder	11
2.6.2	Beregning av flukser	13
2.6.3	Mikrometeorologi og atmosfærisk stabilitet	14
2.7	Konsentrasjonsgradienter	15
2.7.1	Inntakshøyder og gradientoppsett	16
2.7.2	Gradientberegning	17
3	Eksperimentelt	19
3.1	Instrumenter og oppsett	20
3.1.1	Luftmålinger	20
3.1.2	Mikrometeorologiske målinger	24
3.1.3	Meteorologi	24
3.2	Kvalitetssikring og vedlikehold	25
3.2.1	Deteksjonsgrenser	25

3.3	Korrelasjon	26
3.4	Estimering av gradienter	26
4	Resultater og diskusjon	27
4.1	Kvikksølvgradienter	27
4.1.1	Estimering av gradienter	27
4.1.2	Sammenligning av gradienter	29
4.2	Kvikksølvflukser	32
4.2.1	Mikrometeorologiske data	32
4.2.2	Kvikksølvflukser i Ny-Ålesund	33
4.2.3	Sesongvariasjoner	35
4.2.4	Kumulativ fluks	36
4.3	Kvikksølvflukser og meteorologi	38
4.4	Sammenligning av singel- og multigradientsystem	39
4.4.1	Variasjon mellom instrumentene	40
5	Konklusjon	43
	Referanser	45
	Vedlegg A Kvikksølvgradienter	53
	Vedlegg B Mikrometeorologi	55
	Vedlegg C Meteorologiske målinger	57

Kapittel 1

Innledning

Arktis er lite preget av menneskelig påvirkning grunnet små bosetninger, lite fiskerier og industriell aktivitet (AMAP, 1998, med tilhørende referanser). Disse polare økosystemene er av de siste uberørte miljøene på jorda, og langtransport utgjør en av de viktigste kildene til antropogene forurensninger her (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser). Med sin lave reproduktibilitet og mindre mangfold av biologiske organismer her enn i andre økosystemer, er området svært sensitivt. Forurensning har derfor trolig større innvirkning på miljøet her enn andre steder (Macdonald et al., 2000; Barrie et al., 1992).

Etter bly er kvikksølv det tungmetallet som utgjør størst bekymring med tanke på giftighet (Manahan, 2010). Kvikksølvets flyktighet og evne til å metylere gjør at dette metallet oppfører seg annerledes i miljøet enn andre metaller. Kvikksølv bioakkumulerer i næringskjeden noe som er spesielt farlig for fisk og pattedyr (Tokar et al., 2013). Av disse grunnene vil det være viktig å studere kvikksølvets syklus i polare strøk.

Kvikksølvsyklusen er svært kompleks og i atmosfæren foreligger kvikksølv hovedsaklig med oksidasjonstilstandene 0 og +2. Elementært gassfasekvikksølv (GEM), reaktivt gassfasekvikksølv (RGM) og partikulært kvikksølv (PHg) er de kvikksølvformene som oftest måles i Arktis (Munthe et al., 2001; Steffen et al., 2008). For å etablere kunnskap om det totale kvikksølvbudsjettet i arktiske strøk, kan man beregne flukser av kvikksølv mellom snø/jord og atmosfæren.

Det finnes flere ulike metoder å måle kvikksølvflukser på, og to metoder mye brukt er fluks-kammere og mikrometeorologisk metode. Denne studien baserer seg på den aerodynamiske gradientmetoden, som er en mikrometeorologisk metode. Ved denne metoden måler man GEM-konsentrasjoner i det nederste laget av atmosfæren samtidig som man måler mikrometeorologi. Metoden i seg selv baserer seg på Monin-Obukhovs likhetsteori som antar at fluksen er tilnærmet lineær med høyden. Det er tidligere vist at ved å bruke flere inntakshøyder vil man kunne få et lineært gradientsystem som kan gi godt grunnlag for fluksmålinger av kvikksølv (Edwards et al., 2005).

I Ny-Ålesund har det derimot ikke blitt funnet en lineær konsentrasjonsprofil ved bruk av to ulike måleinstrumenter som måler konsentrasjoner ved to høyder hver (Steen et al., 2009; Strandberg, 2011). I denne studien er det derfor forsøkt å bruke flere inntakshøyder på ett instrument. Dette er den første studien i Arktis med bruk av et slikt multi-gradientsystem. Fra juni til desember 2014 ble to instrumenter brukt til kvikksølvmålinger i luft i Ny-Ålesund, med totalt 8 ulike inntak og 7 ulike målehøyder. Det er antatt at et gradientsystem med flere høyder vil gi bedre sikkerhet i måleresultatene og fluksberegningene vil være mer nøyaktige.

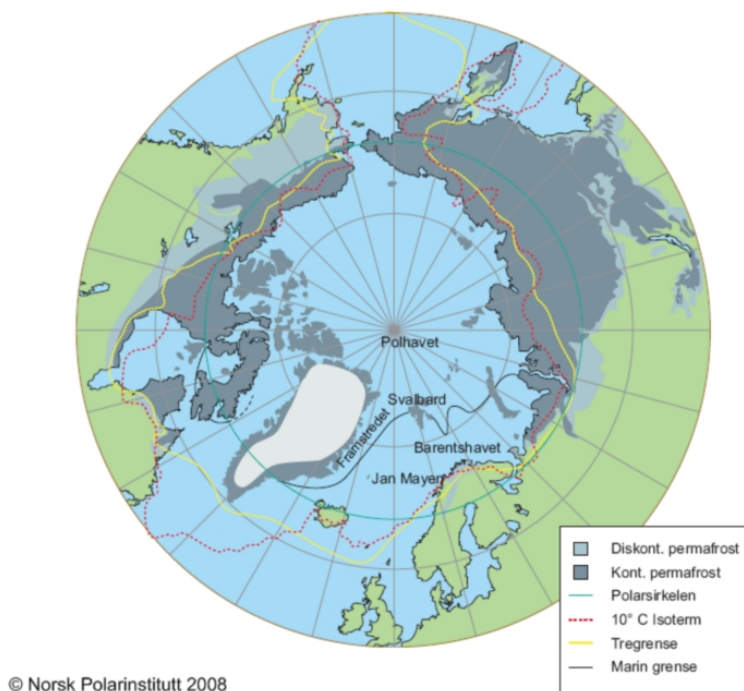
Denne masteroppgaven inngår som en del av NFR-prosjektet "Mercury in the Arctic: The role that atmosphere, aerosols, snow and ground play on the mercury cycle at Ny-Ålesund". Hovedmålene med denne studien er å finne en god tilnærming til bestemmelsen av kvikksølvgradienter ved bruk av et multi-gradientsystem og sammenligne dette systemet med et singel-gradientsystem. De beregnede kvikksølvfluksene for perioden vil sammenlignes med tidligere studier og diskuteres med tidligere funn ut fra sesongvariasjoner og meteorologiske faktorer.

Kapittel 2

Teori

2.1 Arktis og Svalbard

Det finnes ulike definisjoner på hva som betegnes som Arktis. Figur 2.1 viser kart over Arktis, med de ulike definisjonene markert. The Arctic Monitoring Assessment Programme (AMAP) har tatt med områder også lenger sør for 10 °C-isotermen når de definerer Arktis (AMAP, 1998, med tilhørende referanser). Arktis er generelt karakterisert av et hardt klima med store variasjoner i dagslys og lufttemperaturer, korte somre, isdekkende vintre og store områder med permafrost. Klimaet på Svalbard er generelt mye mildere enn i andre områder på samme breddegrad. Dette kommer av Golfstrømmen som strømmer oppover langs kyst-Norge, mot Svalbard og polområdene. Svalbard er dessuten preget av svært lite nedbør (NorskPolarinstitutt, 2008). Fra figur 2.1 kan man se den norske delen av Arktis, Svalbard. Svalbard har et areal på ca. 61 km², hvor Spitsbergen er største og eneste øy med bosetning.



Figur 2.1: Kart over Arktis med de ulike definisjonene markert. Lastet ned fra arcticsystem.no 20.04.2015 kl. 09.15 (NorskPolarinstitut, 2008).

2.2 Kvikksølv

Kvikksølv er som nevnt innledningsvis svært flyktig og metyleres lett i miljøet (Tokar et al., 2013). En viktig egenskap som skiller kvikksølv fra andre metaller i atmosfæren, er evnen til å bli re-emittert til lufta etter at det har blitt avsatt til jord- og havoverflater. Kvikksølv opptrer også i gassform i atmosfæren og vil dermed være mindre utsatt for kjemiske reaksjoner med andre luftforurensninger (Schroeder & Munthe, 1998). På grunn av kvikksølvets giftighet for mennesker og dyr er det viktig å ha kjennskap kvikksølvutslippenes kilder, for å kunne holde utslippene så lave som mulig.

2.2.1 Kvikksølvkilder

Det finnes både naturlige og antropogene kilder til kvikksølv i atmosfæren. De viktigste naturlige kildene er vulkaner og forvitring av steiner og jord som naturlig inneholder kvikksølv (AMAP, 2011, med tilhørende referanser). Den største antropogene kilden er forbrenning av fossile brennstoffer, der kullbrenning er av størst betydning. Andre antropogene kilder er sement-produksjon og avfallsforbrenning fra klor-alkali-produksjon (Berg et al., 2006), der det brukes en kvikksølvkatode-elektrolysecelle for å produsere klogass og natriumhydroksid. Gruvedrift og smelte av kobber- og sinkmalm er også eksempler på antropogene kilder til kvikksølv (Steinnes, 2013). Over halvparten av kvikksølvutslippene på jorda kommer fra Asia. Andre områder med betydelig høye utslipp er Sør-Afrika og Sør-Amerika (UNEP, 2013).

2.2.2 Kvikksølv i atmosfæren

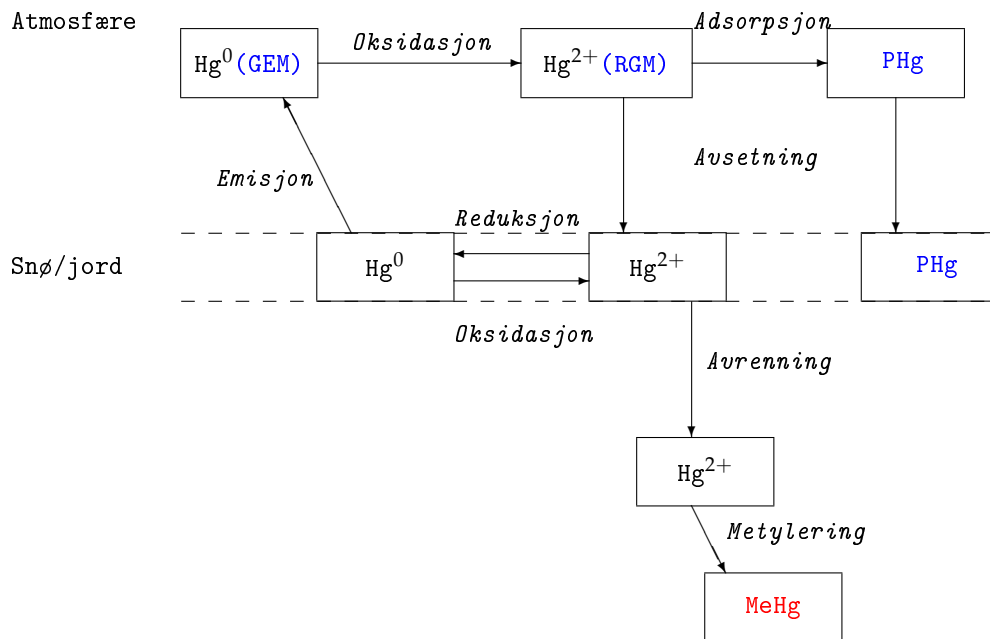
Kvikksølv kan ha tre oksidasjonstilstander (0, +1 og +2), men det er hovedsaklig oksidasjonstilstand 0 og +2 som er dominerende i atmosfæren. Elementært kvikksølv (Hg^0) har et høyt gasstrykk og lav løselighet i vann. Divalent kvikksølv (Hg^{2+}) er mer løselig i vann enn elementært kvikksølv og har en sterk affinitet til mange uorganiske og organiske ligander (Schroeder & Munthe, 1998). Kvikksølv kan forekomme i flere ulike former i atmosfæren, men da det er vanskelig å bestemme disse nøyaktig, skilles det mellom tre ulike fraksjoner. Disse blir betegnet som elementært gassfasekvikksølv (GEM), reaktivt gassfasekvikksølv (RGM) og partikulært kvikksølv (PHg) (Munthe et al., 2001). Førstnevnte har en oppholdstid i atmosfæren varierende fra måneder opp til omtrent 1 år (Hedgecock & Pirrone, 2004; Selin et al., 2007; Holmes et al., 2010) og over 95% av kvikksølvet i atmosfæren foreligger som GEM (Schroeder & Munthe, 1998; Pandey et al., 2011). Zhang et al. (2009) sin artikkel oppsummerer forskning på avsetningshastigheter for kvikksølvformene i atmosfæren. Det foreslås at GEM har en avsetningshastighet på 0,1-0,4 cm s^{-1} , at RGM har en avsetningshastighet på 0,5-6 cm s^{-1} , og at for PHg er avsetningshastigheten avhengig av partikkelstørrelse og varierer fra 0,02 til 2 cm s^{-1} . Ut fra disse avsetningshastighetene, kan man se at RGM og PHg raskt vil avsettes til

jord-, snø- eller havoverflater og av den grunn vil det foreligge mindre av disse kvikksølvformene i atmosfæren. I følge Pandey et al. (2011) består alt kvikksølv i atmosfæren normalt av under 1% hver av RGM og PHg.

Med GEMs lange oppholdstid, vil kvikksølv kunne fraktes langt fra utslippskilden før det avsettes til overflater (Schroeder & Munthe, 1998). Det er flere faktorer som kan virke inn på oppholdstiden til kvikksølv i atmosfæren. Foruten at levetiden avhenger av kvikksølvets kjemiske form, kan også endring i kvikksølvets utslippsmengder, endringer i lokale og regionale kilder, endringer i klimaet (nedbørsmengder, lufttemperatur, havis, etc.) og også en økning av ozonkonsentrasjoner og aerosoler ha innvirkning på avsetningsfluksen til både GEM og oksidert kvikksølv (Macdonald et al., 2005; Lindberg et al., 2007, med tilhørende referanser). Atmosfæriske prosesser som er spesielle for polare områder har en stor innvirkning på avsetningen av atmosfærisk kvikksølv i Arktis (Kirk et al., 2012). Det er blant annet vist at avsetning av kvikksølv i Arktis er et resultat fra fotokjemisk oksidasjon med halogener (Lindberg et al., 2001; Goodsite et al., 2004). Dette blir nærmere omtalt i avsnitt 2.3.

2.2.3 Kvikksølv i snø og jord

Konsentrasjonene av de ulike kvikksølvformene i jord er sterkt avhengig av det organiske materiale som er tilgjengelig. Humusforbindelser binder seg sterkt til Hg^{2+} , noe som kan forhindre reduksjon til Hg^0 , og derfor også emisjon til atmosfæren (Steen, 2011). Som følge av "Atmospheric Depletion Events"(AMDE) (se avsnitt 2.3) har det blitt en økt kvikksølvmengde i overflatejord og flora og fauna i arktiske strøk (Steinnes, 2013). Biokjemien til kvikksølv i jord er svært kompleks, men de dominerende oksidasjonstilstandene er også her 0 og +2. Reduksjon av Hg^{2+} til Hg^0 er både biologisk og kjemisk foretrukket både i snø og jord. Kvikksølvsyklusen er kjent som svært avansert og det finnes flere ulike teorier om denne (Steen, 2011). Figur 2.2 viser en forenklet fremstilling av kvikksølvsyklusen i polare strøk.



Figur 2.2: Skjematisk forenkling av kvikksølvsyklusen i Arktiske områder (inspirert av Lindberg et al. (2007)).

2.3 Atmospheric Mercury Depletion Event

I en studie gjort av Schroeder et al. (1998) våren 1995 i Alert i kanadisk Arktis, ble det oppdaget unormalt lave verdier av GEM i atmosfæren ($<1 \text{ ng m}^{-3}$). Disse observasjonene med fallende GEM-konsentrasjoner ble gitt navnet "Atmospheric Mercury Depletion Events" (AMDE), og har blitt observert i flere studier i Arktis (Lindberg et al., 2001; Steffen et al., 2002; Poissant & Pilote, 2003; Skov et al., 2004; Berg et al., 2008), også i Ny-Ålesund, Svalbard (Berg et al., 2003). AMDE er normalt observert i april og mai, men det er også vist tilfeller av slike episoder i mars og juni i Ny-Ålesund (Berg et al., 2013).

Det er antatt at AMDE oppstår på grunn av kjemisk oksidasjon av GEM til RGM, som så kan binde seg til aerosoler i lufta og danne PHg (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser). På grunn av RGM og PHg sine korte oppholdstider i atmosfæren vil disse derfor raskt bli avsatt til snø-, jord- og havoverflater. Det finnes mange teorier om mekanismer som er årsaken til denne oksidasjonen, og blant andre Lindberg et al. (2001) og Goodsite et al. (2004) foreslår at oksidasjonen involverer reaktivt brom og klor, som også er ansvarlig for ødeleggelsen av troposfærisk ozon. Disse halogenene blir reaktive på grunn av reaksjoner med solstråling og er grunnen til at fenomenet oppstår når sola vender tilbake om våren. Holmes et al. (2009) har anslått at oksidasjon av GEM av brom utgjør 35-60% av RGM som dannes, mens oksidasjon av GEM av ozon og klor utgjør henholdsvis 5-20% og 3-7% av omdannelsen til RGM. AMDE er nå et allment kjent polart fenomen som oppstår hver vår og som resulterer i en avsetningsfluks av kvikksølv i polare strøk (Ebinghaus, 2008).

2.4 Avsetning og re-emisjon

Kvikksølv blir fjernet fra atmosfæren gjennom både våt- og tørravsetning (Schroeder & Munthe, 1998). Våtavsetning kjennetegnes ved at partikler blir fanget opp av vannpartikler, hovedsaklig fra nedbør, og blir avsatt til jordoverflaten. Det er nødvendig at kondensert vann er til stede for at våtavsetning skal kunne skje. Tørravsetning kjennetegnes som transport av stoffer i gassfase og partikulært materiale fra atmosfæren til overflaten uten tilstedeværelse av nedbør (Seinfeld & Pandis, 2006). I denne studien måles den tørre avsetningen av kvikksølv og dette kan gjøres på flere ulike måter som blir nærmere diskutert i 2.6. Kvikksølv kan enten avsettes direkte som kvikksølv-gass, da enten som GEM eller RGM, eller ved avsetning av atmosfæriske partikler som inneholder kvikksølv (PHg) (Lindberg et al., 2007, med tilhørende referanser). Turbulensen som finner sted nær overflaten vil styre avsetningshastigheten. Turbulensintensiteten er avhengig av den nederste delen av atmosfærens stabilitet og overflateujevnheter. Dette kan bli bestemt av mikrometeorologiske metoder ved å måle overflateegenskaper som vindhastighet, temperatur og ruhet (Seinfeld & Pandis, 2006), og vil bli nærmere beskrevet i avsnitt 2.6.1.

Det er vist at etter perioder med stor avsetning av RGM og PHg til snø og jord, for eksempel som følge av AMDE, vil RGM kunne reduseres tilbake til GEM og re-emitteres fra bakken. Studier viser at ved snøsmeltingen om våren er det økte mengder GEM som re-emitteres til atmosfæren (Steen et al., 2009). Dette kan observeres ut fra forhøyde konsentrasjonsverdier av GEM i den nederste delen av atmosfæren (Steffen et al., 2002). Disse hendelsene har blitt definert som "Atmospheric Mercury Emission Events"(AMEE) (Cole & Steffen, 2010).

2.5 Målemetoder

De tre kvikksølvformene GEM, RGM og PHg blir vanligst målt i polare områder. De fleste analyser av atmosfærisk kvikksølv utføres ved bruk av enten atom-absorpsjonsspektroskopi (AAS) eller atom-fluorescensspektroskopi (AFS) (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser). I denne studien blir GEM-konsentrasjonene i lufta bestemt ved bruk av Cold Vapour AFS. Dette er en god deteksjonsteknikk og på grunn av sine lave deteksjonsgrenser og sitt brede kalibreringsområde er det en passende metode brukt til blant annet miljøprøver (Sanchez-Rodas et al., 2010). Prinsippet bak metoden er at analytten blir fraktet med en bæregass og utsatt for eksitasjon av UV-stråling ved en bestemt bølgelengde. Atomene fluoresceres tilbake til grunntilstand og energien utsendt vil være proporsjonal med konsentrasjonen til analytten.

På grunn av de svært lave konsentrasjonene av de ulike kvikksølvformene i atmosfæren, inneholder både AAS og AFS-metodene et prekonsentrasjonssteg. Det innebærer at kvikksølv danner amalgam med gull på gullfellene i instrumentet (Tekran[®] Inc., 1998). Videre i prosessen skjer en fjerning av kvikksølvet fra fellen ved termisk desorpsjon ved en temperatur på mer enn 500 °C, og GEM overføres til en bæregass som fører analytten til detektoren. Detektoren inneholder en høy-intensitets kvikksølvlampe som eksiterer kvikksølvet og sender ut fluorescens som så blir detektert. Konsentrasjonen til kvikksølvet er da proporsjonal med mengde fluorescens (Gustin & Jaffe, 2010; Vandecasteele, 1997). Det er uenighet om hvorvidt det kun er GEM som blir målt ved denne metoden, da det er vist at også RGM kan interagere med gullabsorbantene (Ebinghaus et al., 2011). Steffen et al. (2002) hevder derimot at når det brukes teflonfiltre i oppsettet, blir RGM

utelatt. I Ny-Ålesund må prøveluften også gjennom et sodalimerør før det analyseres, noe som også vil fjerne RGM fra luften. Ved bruk av denne metoden kan man derfor med svært stor sikkerhet anta at det kun er GEM som måles (Aspmo et al., 2005). Nærmere beskrivelse av instrumentene og oppsettet brukt i denne studien er å finne i avsnitt 3.1.

2.6 Kvikksølvfluks

Utvekslingen av kvikksølv mellom overflaten og atmosfæren er kalt en fluks. Fluks er uttrykt som emisjons- eller avsetningsrater, oftest i $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$. I denne studien er emisjon definert som en positiv fluks, mens en negativ fluks betyr avsetning. Ved bruk av informasjon om fluks og luftkonsentrasjon kan det bli beregnet en avsetningshastighet, og mekanismene for kvikksølvomdannelse kan bli analysert (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser). Ved beregning av fluks kan man også beregne kumulative emisjoner og avsetninger i løpet av en lengre tidsperiode og man kan dermed undersøke om det meste av kvikksølvet har blitt avsatt eller emittert i perioden. Dette er nyttig for å kunne si noe om det totale kvikksølvbudsjettet i et område.

Det finnes ulike måter å bestemme avsetning og emisjon på, men det er spesielt to metoder som har blitt brukt til å beregne kvikksølvfluks i Arktiske områder. Dette er i hovedsak flukskammermetoden (Ferrari et al., 2005) og mikrometeorologiske metoder (Lindberg et al., 2002; Cobbett et al., 2007).

Ferrari et al. (2005), Sommar et al. (2007) og Dommergue et al. (2010) brukte flukskammermetoden i Ny-Ålesund i henholdsvis 2003, 2002 og 2007. Ved denne metoden brukes et kammer som dekker et overflateområde, og det måles endringer i kvikksølvemisjon rett over overflaten (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser). Det finnes flere fordeler med bruk av flukskammer. Blant annet er kamrene flyttbare og enkle å sette opp. Det kreves mindre overvåking, og kostnadene ved bruk av flukskammer er generelt lavere enn for de andre metodene (Gustin & Jaffe, 2010). Metoden måler derimot kun konsentrasjoner over et begrenset område og kammeret isolerer dessuten for turbulensen nær overflaten. Bestemmelsen av emisjon- og avsetningsmengder av kvikksølv i

polare områder kan derfor gi høy usikkerhet ved bruk av denne metoden (Edwards et al., 2001; Seinfeld & Pandis, 2006; Steffen et al., 2008).

Det er hovedsaklig tre mikrometeorologiske metoder brukt til å måle atmosfæriske flukser av sporforbindelser. Disse er betegnet som relaxed eddy accumulation (REA), eddy-kovariansmetoden og den aerodynamiske gradientmetoden (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser). Disse metodene ble utviklet på bakgrunn av et behov for å kunne studere kvikksølvflukser fra høyt-emitterte overflater (Edwards et al., 2005). I denne undersøkelsen brukes den aerodynamiske gradientmetoden til å måle kvikksølvflukser i Ny-Ålesund.

2.6.1 Mikrometeorologiske metoder

Mikrometeorologi er en betegnelse brukt på luftfenomener spesielt i de laveste lagene av atmosfæren nær jordoverflaten, ofte kalt det atmosfæriske grensesjiktet (Atmospheric boundary layer) (Arya, 2001). Et grensesjikt definerer Arya (2001) som et lag nær overflaten hvor det skjer en utveksling av varme eller masse mellom overflaten og et fluid. I dette sjiktet er luften preget av høy turbulens, noe man kan se i form av irregulære fluktuasjoner i hastighet, temperatur og konsentrasjoner. Slik turbulens fører til varmeoverføring, vanndamp og utveksling av sporgasser og aerosoler mellom overflaten og atmosfæren (Seinfeld & Pandis, 2006, kap 16). Noen fordeler med den mikrometeorologiske metoden er at den ikke forstyrrer miljøet, man kan foreta kontinuerlige målinger på grunn av høy tidsopløsning og man har muligheten til å studere emisjonsfotavtrykk med ulike størrelser (Edwards et al., 2005). Fotavtrykk beskriver Cobbett et al. (2007) som gjennomsnittelige flukser for et større område rundt prøveinntakene.

Det er, som tidligere nevnt, primært tre mikrometeorologiske metoder brukt til å måle atmosfæriske flukser av sporforbindelser. Fordeler og ulemper med alle disse metodene er nærmere beskrevet av Businger (1986). Cobos et al. (2002) var av de første til å måle kvikksølvkonsentrasjoner med REA. Dette er en direkte fluksmetode hvor man kan måle konsentrasjoner ved *en* høyde, uten å anta at de turbulente transportkoeffisientene er like for alle speciene som skal måles. Blant andre Lindberg et al. (2002) og Skov et al. (2006) har ved flere studier benyttet seg av denne metoden i Arktis (Barrow, Alaska) til å måle kvikksølvflukser av RGM.

Eddy-kovariansmetoden er av de mest direkte mikrometeorologiske metodene. Denne metoden måler fluktuasjoner i vindhastighet vertikalt ved høy frekvens med et sonic anemometer, samtidig som sporforbindelsenes konsentrasjoner også måles ved høy frekvens. Metoden baserer seg på antagelsen om at den totale transporten opp og ned i ett punkt er representativt for et større område (Businger, 1986). For kvikksølv er denne metoden lite egnet, da det enda mangler metoder som måler kvikksølvkonsentrasjoner ved en så høy frekvens som er nødvendig. Metoden egner seg dessuten best for høye kvikksølvkonsentrasjoner og er dermed ikke brukbar i arktiske områder (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser).

Noen få studier har tidligere benyttet den aerodynamiske gradientmetoden i Arktis (Cobbett et al., 2007; Steen et al., 2009; Strandberg, 2011; Manca et al., 2013). Ved denne metoden antas det lik turbulenstransport av alle specier i gassfase. Med en slik antagelse kan man bruke målte konsentrasjonsgradienter av kvikksølv ved to eller flere høyder over overflaten til å bestemme mengden av den vertikale blandingsraten. Disse konsentrasjonsgradientene blir, sammen med mikrometeorologi, brukt til å beregne fluksen av kvikksølv mellom overflaten og luften (Steffen et al., 2008, med tilhørende referanser). En fordel med denne metoden er at tiden som trengs for å få et stabilt gjennomsnitt av konsentrasjonene, er mye kortere enn for det som trengs i de to andre mikrometeorologiske metodene. Hovedulempen med metoden er derimot at konsentrasjonen må måles svært nøyaktig for å få troverdighet i verdiene fordi gradientene ofte er svært små (Businger, 1986). Generelt er deteksjonsgrensene for GEM-flukser høyere for mikrometeorologiske metoder enn ved bruk av flukskammer, men Edwards et al. (2005) hevder at ved bruk av den aerodynamiske gradientmetoden er deteksjonsgrensene sammenlignbare med flukskammerne.

Den aerodynamiske gradientmetoden baserer seg på Monin-Obukhovs likhets-teori, som antar at fluksen er tilnærmet konstant med høyden i de nederste delene av atmosfæren nær overflaten (Edwards et al., 2001). Den praktiske bruken av metoden er nærmere beskrevet i avsnitt 2.6.2. For ytterligere detaljerte beskrivelser av den aerodynamiske gradientmetoden, se Businger (1986) og Edwards et al. (2005).

2.6.2 Beregning av flukser

Beregning av flukser er i denne studien gjort ved å se på forholdet mellom flukser og konsentrasjonsgradienter ut ifra følgende ligning (Zhu et al., 2015):

$$F' = -K \frac{\delta c}{\delta z} = - \underbrace{\frac{u_* k}{\ln\left[\frac{z_2-d}{z_1-d}\right] - \psi_{h2} + \psi_{h1}}}_{\text{Transferkoeffisient}} \cdot \underbrace{(c_2 - c_1)}_{\Delta C} \quad (2.1)$$

I den første utledningen av ligningen er K eddy-diffusiviteten og $\frac{\delta c}{\delta z}$ konsentrasjonsgradienten. Størrelsen på konsentrasjonsgradienten er både avhengig av styrken på kilden og den atmosfæriske turbulensen (Edwards et al., 2001). Ut fra ligning 2.1 kan man se at fluksen er avhengig av konsentrasjonsgradienten, slik at en endring i denne også vil gi en endring i fluksen. Fluksen, F' , blir multiplisert med 3600 (antall sekunder i en time) og benevnningen for GEM-flukser er dermed gitt som $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$. En positiv fluks er her definert som emisjon, mens avsetning vil gi en negativ fluks.

Selve utregningen av flukser i praksis skjer ved bruk av siste del av ligning 2.1. Der u_* er friksjonshastigheten (m s^{-1}), k er von karman-konstanten (her 0,4), z_1 og z_2 defineres som henholdsvis nedre og øvre luftinntakshøyde (m), d er snødybde (her bestemt til 0,1 m) og ψ_{h1} og ψ_{h2} er integrerte likhetsfunksjoner for varme ved henholdsvis z_1 og z_2 . Alle disse faktorene blir i denne studien brukt til å beregne transferkoeffisienten (m s^{-1}). c_1 og c_2 er konsentrasjonene (ng m^{-3}) ved henholdsvis z_1 og z_2 (Edwards et al., 2001), og ΔC er videre i oppgaven definert som konsentrasjonsgradienten. Friksjonshastigheten, u_* , beskriver overflatefriksjon og kan måles med mikrometeorologiske instrumenter. Likhetsfunksjonen, ψ , er nødvendig for å korrigere vindprofilen for atmosfærens stabilitet som et resultat av tetthetseffekter fra varmeoverføring og fra overflaten (Edwards et al., 2005). Denne parameteren har ulike verdier for stabile, nøytrale og ustabile forhold.

2.6.3 Mikrometeorologi og atmosfærisk stabilitet

Atmosfærisk stabilitet, ζ , er et mål på den vertikale miksing som foregår i den nederste delen av atmosfæren. Atmosfærisk stabilitet blir forklart ut fra følgende forhold:

$$\zeta = \frac{z}{L} \quad (2.2)$$

hvor z er høyden til øverste inntak (m) og L er Monin-Obukhovs lengde (m). Denne lengden er definert som forholdet mellom ulike turbulens-prosesser nær overflaten (Seinfeld & Pandis, 2006) og er gitt ved:

$$L = \frac{u_*^3 T \rho C_p}{kg H_s} \quad (2.3)$$

Der u_* er friksjonshastigheten (m s^{-1}), T er temperatur (K) og H_s er varmfølsom fluks (W m^{-2}). Disse er målbare parametre. De resterende parametrene er konstanter, der g er tyngdeakselerasjonen ($9,81 \text{ m s}^{-2}$), C_p er spesifikk varme ved konstant trykk ($1004 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$), mens ρ er lufttetthet ved $20 \text{ }^\circ\text{C}$ og satt til $1,2 \text{ kg m}^{-3}$.

Seinfeld & Pandis (2006, kap. 16) gir en grundig forklaring på hva som kjennetegner de ulike formene for atmosfærisk stabilitet. Når ζ er positiv er det stabil atmosfære noe som gir lite vertikal miksing ved dannelsen av GEM-fluks. Dette kan forklares med at ved en stabil atmosfære er temperaturen høyere i det øverste sjiktet enn nede ved bakken. Siden varm luft har lavere tetthet enn kald vil det dermed dannes et stabilt skille over overflaten. Med en negativ ζ vil forholdene være ustabile fordi varm luft nære bakkene hele tiden vil stige mot det øverste sjiktet og man får en oppadgående vertikal miksing. Når ζ er nær null vil det være nøytrale forhold, her vil temperaturen være lik opp til målehøyden og den vertikale miksing vil være jevn. Disse tre forholdene for atmosfærisk stabilitet må det tas hensyn til når man beregner likhetsfunksjonen ψ_H .

For stabile forhold gjelder følgende ligning:

$$\psi_H = -4,7 \frac{z-d}{L} \quad (2.4)$$

For nøytrale forhold gjelder:

$$\psi_H = 0 \quad (2.5)$$

for ustabile forhold er følgende ligning gjeldende¹:

$$\psi_H = 2 \ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right) \quad (2.6)$$

Ligningene 2.2 til 2.6 må alle benyttes ved beregning av flukser ved den mikro-meteorologiske metoden ut fra ligning 2.1. Den nederste delen av atmosfæren er som nevnt preget av mye turbulens, og det vil derfor være viktig å få etablert sikre parametere for å kunne estimere kvikksølvflukser med denne metoden (Seinfeld & Pandis, 2006, kap. 16).

2.7 Konsentrasjonsgradienter

Som beskrevet i avsnitt 2.6.2 kan man se av ligning 2.1 at fluksen er avhengig av konsentrasjonsgradienten, ΔC . Det er som nevnt antatt at kvikksølvfluksen vil være den samme over overflaten kun hvis fluksen er konstant med høyden. For å kunne bestemme sikre konsentrasjonsgradienter, er det avgjørende hvilke inntakshøyder man bruker (Wesely & Hicks, 2000, med tilhørende referanser). En viktig del ved bestemmelsen av kvikksølvflukser er derfor utforming av gradientoppsettet.

¹ $x = (1 - 15 \frac{z-d}{L})^{0,25}$

2.7.1 Inntakshøyder og gradientoppsett

Fotavtrykkene som måles kan kontrolleres ut fra plassering av inntakshøydene. Den aerodynamiske gradientmetoden er utviklet for å kunne måle små fotavtrykk, og inntakshøydene er derfor satt så nært bakken som mulig (Edwards et al., 2005). Tidligere studier har vist at det er inntakene nær bakken som ofte har størst betydning for fluksmålingene og at det derfor er viktig å sette inntakene så lave som mulig uten at underlaget påvirker målingene (Steen et al., 2009). Cobbett et al. (2007), Steen et al. (2009) og Strandberg (2011) plasserte de nederste inntakene til under 5 cm over bakken ved bruk av gradientmetoden i henholdsvis Alert og Ny-Ålesund. Alle disse studiene viste forhøyede konsentrasjonsverdier ved de laveste inntakene, noe som ble forklart med større grad av re-emisjon nære snøoverflaten og også en mulig påvirkningseffekt fra snøen som kan gi usikkerhet i målingene. Det er også vist at fluksen ved overflaten vil endres betraktelig når det finnes ujevnheter i terrenget, når raske kjemiske reaksjoner oppstår i lufta eller når GEM trekkes mot overflaten. Den oppadgående fluksen i det nederste nivået er derfor svekket og fluksen vil ikke lenger være konstant med høyden (Steen et al., 2009).

I denne studien blir det brukt to ulike gradientoppsett: et system med to inntakshøyder (singel-gradientssystem) og et system med bruk av seks målehøyder (multi-gradientssystem). Det er ulike meninger om hvilke av disse systemene som gir de sikreste målingene. Kim & Lindberg (1994) utviklet systemet med bruk av seks inntak per system for nettopp å øke presisjonen i målingene, mens Edwards et al. (2005) hevder at et slikt system gir lavere konsentrasjonsoppløsning enn ved bruk av et system med to inntakshøyder. Dette forklares med at det for et multi-gradientssystem blir færre antall prøver per integrasjonstid, noe som i praksis betyr at det tar lenger tid mellom hver prøvetaking ved hver høyde. Dette kan man se ved sammenligning av tabellene 3.1 og 3.2 i avsnitt 3.1.1.

Konsentrasjonene av GEM som måles er dessuten svært små og Lee et al. (2000) peker også på ulike faktorer som kan gi usikkerhet i gradientdataene med en slik sekvensiell prøvetaking som er utført i denne studien. Disse er blant annet repeterbarhetsevnen til instrumentet, skjevheter i inntakene og stasjonæritet. For å minimere disse usikkerhetene er det derfor viktig at man tar prøver med begge gullfellene (A og B) før man bytter til et nytt inntak (Steen et al., 2009).

Det har tidligere blitt målt kvikksølvkonsentrasjoner ved flere enn to høyder i

Ny-Ålesund, men da med to ulike instrumenter (Steen et al., 2009; Strandberg, 2011). I disse studiene har det vist seg å være vanskelig å finne en lineær konsentrasjonsprofil. Dette har blitt forklart med at været er svært varierende her og at ikke-stasjonær turbulens kan gi divergerende flukser. Ved derimot å måle konsentrasjonene ved flere høyder med bruk av *samme* instrument kan man i større grad unngå instrumentelle feil i gradienten. Dette kommer av at de aller fleste instrumenter har større presisjon enn nøyaktighet og dermed vil usikkerheten i målingene bli senket betraktelig (Businger, 1986).

2.7.2 Gradientberegning

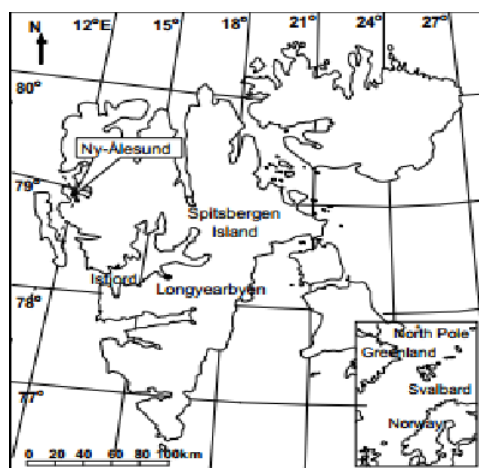
I et multi-gradientsystem med seks ulike høyder, vil det være flere måter å beregne gradienter til bruk i fluksberegningene. Til forskjell fra et single-gradientsystem hvor man beregner ΔC ved å subtrahere konsentrasjonene målt ved det øverste inntaket med det nederste inntaket (se ligning 2.1), finnes det her flere mulige gradientkombinasjoner. Flere studier har benyttet seg av ulike tilnærminger for å estimere konsentrasjonsgradienten. Seok et al. (2009) brukte et gradientsystem med seks høyder ved beregning av flukser av CO_2 over snø i Colorado. Her ble det funnet en medianverdi for alle konsentrasjonsgradientene og denne verdien ble brukt til videre beregning av fluksene. I tillegg ble det også undersøkt om det fantes korrelasjon mellom alle de ikke-overlappende gradientene og den gradienten med høyest korrelasjon med de andre ble benyttet i fluksberegningene. Fritsche et al. (2008) brukte den aerodynamiske gradientmetoden til å beregne GEM-flukser over en subalpin gress-slette i Sveits. Her ble det brukt fem målehøyder og det ble beregnet gradienter mellom fem sekvensielle høydepar. En konsentrasjonsgradient ble estimert ut fra medianverdier av disse fem høydeparene, og dette ble beskrevet som en god metode for å minske usikkerhet og få en best mulig tilnærming til fluksen.

I tillegg til disse er det mulig å estimere gradienten ved å utlede en empirisk funksjon som tilpasses måleprofilen. Her kan man benytte seg av det lineære (eller log-lineære) forholdet mellom gradientene og høyde. Det er tidligere vist flere tilfeller der minste kvadraters metode er brukt til en slik estimering (Businger et al., 1971; Dyer & Bradley, 1982; Horst, 1999).

Kapittel 3

Eksperimentelt

I denne studien har det fra juni til desember 2014 vært kontinuerlig måling av GEM-konsentrasjoner i Ny-Ålesund, Svalbard ($78^{\circ}54'N$, $11^{\circ}52'E$). Ny-Ålesund er et lite tettsted på sørsiden av Kongsfjorden og vestkysten av Spitsbergen. Stedet er omringet av bratte fjell og er brukt til internasjonal forskning og miljøovervåkning (Solberg et al., 1996). Grunnet lav bosetning og strenge restriksjoner vedrørende ferdsel i måleområder, er stedet preget av svært lite menneskelig påvirkning. Dette gjør Ny-Ålesund til et godt egnet forskningssted i Arktis. Figur 3.1 viser kart over Svalbard og Ny-Ålesunds beliggenhet.



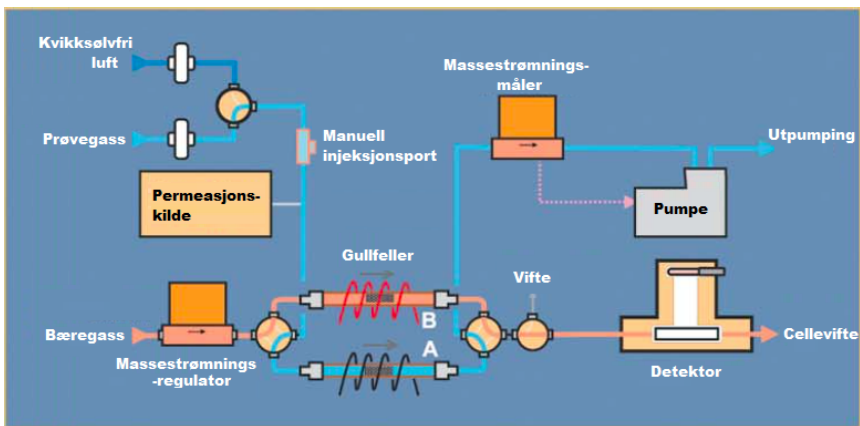
Figur 3.1: Kart over Svalbard (modifisert fra Jiang et al. (2011)).

3.1 Instrumenter og oppsett

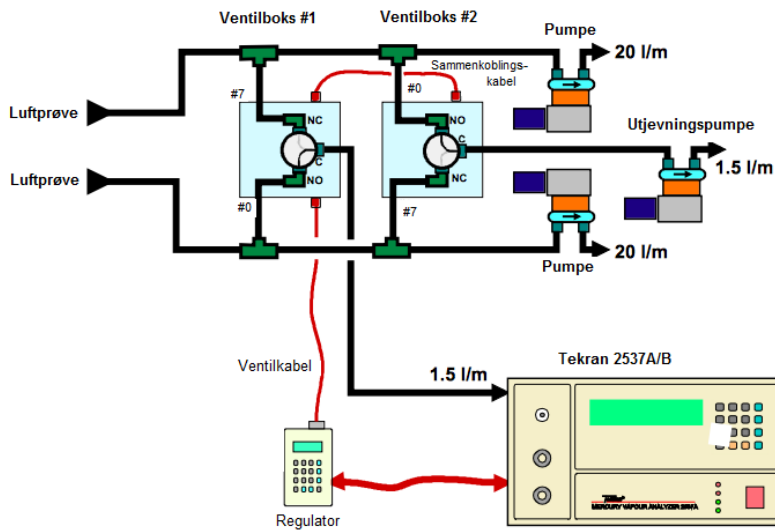
Det instrumentelle oppsettet for målingene er lokalisert ca. 200 m sør-øst for bebyggelsen i Ny-Ålesund, like i nærheten av Kongsfjorden og omtrent på havnivå. Her er det plassert en målebua med instrumentene for luftmålingene, mens det tilhørende oppsettet utendørs er plassert ca. 10 m fra bua. Omtrent 30 m fra instrumentbua er instrumentet som måler mikrometeorologi plassert.

3.1.1 Luftmålinger

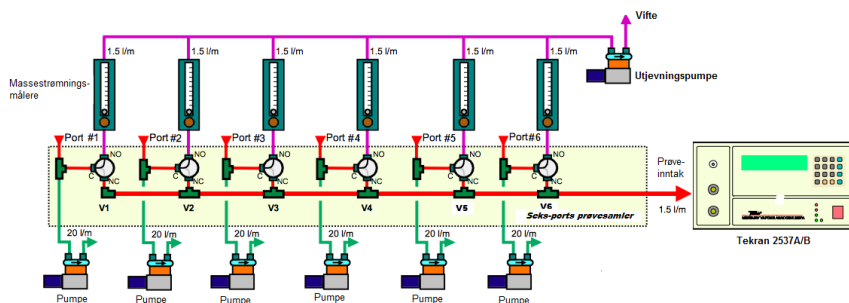
Det ble brukt to instrumenter for måling av GEM-konsentrasjoner, et instrument med to inntakshøyder og et instrument med seks inntakshøyder. Instrumentene brukt var Tekran modell 2537B (figur 3.2) med tilkoblet ventil, Tekran modell 1110 (figur 3.3a), for å skifte mellom to inntak og Tekran modell 2537A (figur 3.2) med tilkoblet ventil, Tekran modell 1115 (figur 3.3b), som gjør det mulig å skifte mellom seks ulike inntak (Tekran[®] Inc., 2014b).



Figur 3.2: Skisse av Tekran model 2537 A/B. Lastet ned fra www.tekran.com 14.05.2015 kl. 16.23 (modifisert fra Tekran[®] Inc. (2014a)).



(a) Skisse av Tekran model 1110. Lastet ned fra www.tekran.com 14.05.2015 kl.16.51 (modifisert fra Tekran® Inc. (2014a)).



(b) Skisse av Tekran model 1115. Lastet ned fra www.tekran.com 14.05.2015 kl.16.25 (modifisert fra Tekran® Inc. (2014a)).

Figur 3.3: Skisse av inntaksskifterne koblet til Tekran model 2537A/B.

Konsentrasjonsgradientene er basert på ulike sykluser for oppsamlingen av GEM på gullfeller A og B hvert 5. minutt som beskrevet i avsnitt 2.5. For instrumentet med to inntakshøyder (heretter beskrevet som system 1) vil hver syklus vare i 20 minutter. Tabell 3.1 viser oversikt over inntakshøydene i system 1 og eksempel på en prøvetakingssyklus. For instrumentet med seks inntakshøyder (heretter beskrevet som system 2), vil syklusene foregå på 1 time. Tabell 3.2 viser eksempel på en syklus gjort i system 2, samt oversikt over inntakshøydene brukt.

Tabell 3.1: Eksempel på en målesyklus for instrument med to inntak (system 1).

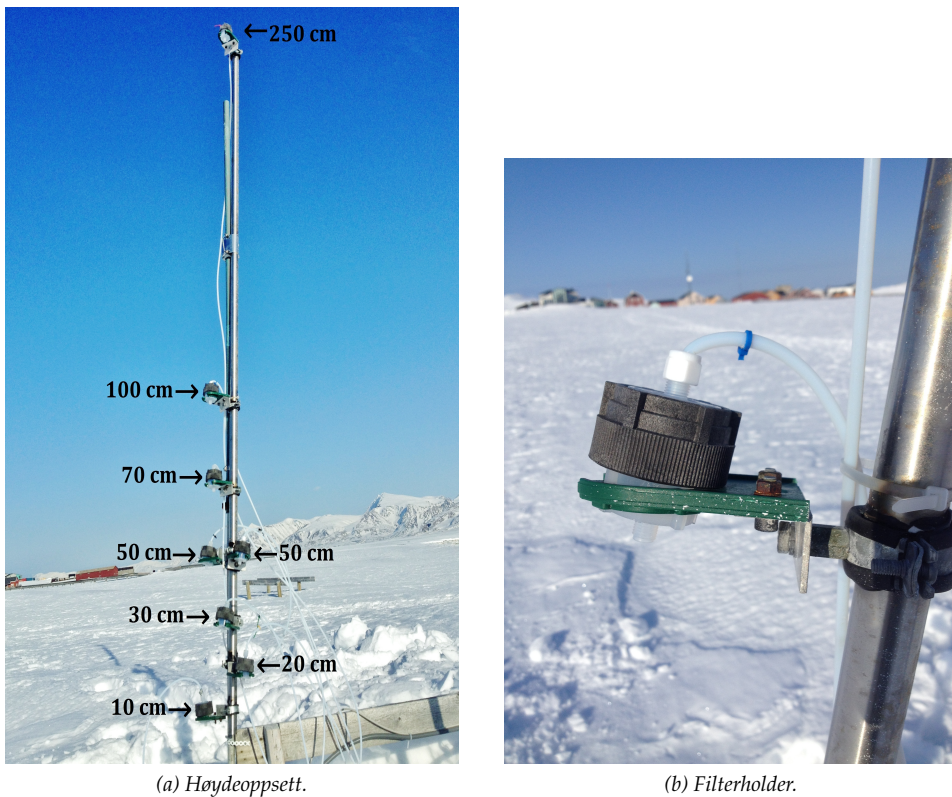
Tid	Inntak	Høyde (cm)	Gullfelle
00:00	0	10	A
00:05	0	10	B
00:10	7	50	A
00:15	7	50	B

Tabell 3.2: Eksempel på en målesyklus for instrument med seks inntak (system 2).

Tid	Inntak	Høyde (cm)	Gullfelle
00:00	1	20	A
00:05	1	20	B
00:10	2	100	A
00:15	2	100	B
00:20	3	30	A
00:25	3	30	B
00:30	4	250	A
00:35	4	250	B
00:40	5	50	A
00:45	5	50	B
00:50	6	70	A
00:55	6	70	B

I oppsettet ble det brukt teflonslanger (med en ytre diameter på 1/4"), samt filterholdere av plast som inneholdt teflonfiltre (med porestørrelse 0,2 μm og diameter 47 mm) i enden av slangene. Filterholderne var til for å skjerme teflonfiltrene for snø og regn. I andre enden var slangene koblet til et sodalime-rør. Sodalime er en blanding av kalsiumhydroksid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), vann (H_2O), natriumhydroksid (NaOH) og kaliumhydroksid (KOH), og er nødvendig for å forlenge levetiden til gullfellene (Torunn Berg, personlig meddelelse, 2015).

Figur 3.4a viser oppsettet som er plassert utendørs. Inntakshøydene ble justert etter snømengden. Det øverste inntaket er 250 cm over snøen, mens det nederste inntaket er 10 cm over snøen. Figur 3.4b viser bilde av filterholderne som ble brukt.

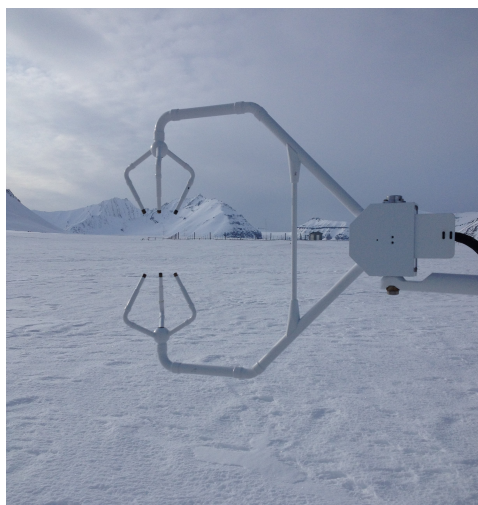


Figur 3.4: Oppsett av inntakene utendørs (foto: K. Espelien).

Via et teflonfilter plassert på yttersiden av instrumentet (Tekran 2537A/B) ble lufta som antatt ikke inneholder andre kvikksølvforbindelser enn GEM overført til gullfellene inne i instrumentet (se figur 3.2). Analysemetoden Cold Vapour AFS er så brukt til å kvantifisere kvikksølvmengden i den oppsamlede lufta. Etter prekonsentrering på den ene gullfellen blir kvikksølvet fjernet ved desorpsjon og bæregassen (argon) vil føre kvikksølvet med seg til en kvikksølvlampe som bestråler prøven med en bølgelengde på 253,7 nm. Alt av kvikksølv i prøven vil bli eksitert og kvikksølvkonsentrasjonen beregnes ut fra deteksjon av den fluorescerende strålingen som utslippes (Vandecasteele, 1997).

3.1.2 Mikrometeorologiske målinger

De mikrometeorologiske målingene ble gjort med et Sonic Anemometer (CSAT3, Campbell Scientific). Instrumentet er plassert omtrent 125 cm over snøoverflaten og måler ved en frekvens på 100 Hz hvert 20. minutt. Dette instrumentet måler temperatur, varmefluks og friksjonshastighet. Bruken av disse parametrene er detaljert beskrevet i avsnitt 2.6.3. Figur 3.5 viser det mikrometeorologiske instrumentet som er satt opp i Ny-Ålesund.



Figur 3.5: Sonic Anemometer brukt til mikrometeorologiske målinger i Ny-Ålesund (foto: K. Espelien).

3.1.3 Meteorologi

Meteorologiske data ble hentet inn for å kunne se på sammenhenger mellom meteorologiske faktorer og kvikksølvflukser i Ny-Ålesund. Disse målingene er gjort av "Alfred Wegener Institut"(AWI) og innhentet ved personlig kommunikasjon. De meteorologiske dataene inneholder målt temperatur, globalstråling, vindhastighet, vindretning og lufttrykk for studieperioden.

3.2 Kvalitetssikring og vedlikehold

For å sikre at målingene som gjøres er så nøyaktige som mulig, er det viktig med god kvalitetssikring for å minske usikkerhet. Ved å måle ved to gullfeller på samme inntak vil, som tidligere nevnt, mye usikkerhet bli utelukket, blant annet fordi repeterbarhetsevnen til instrumentene blir bedre. De to Tekran 2375 A/B-instrumentene ble autokalibrert hver 25. time ved bruk av instrumentenes egne permeasjonskilder (Tekran[®] Inc., 2014b). Kalibrering gjøres ved å injisere en kjent mengde Hg⁰ fra en ekstern kilde med kjent temperatur og trykk.

Sodalime ble skiftet hver 2. uke, samtidig som lamper, gullfeller, gass, filtre (både utvendig og innvendig) og filterholdere ble skiftet ved behov. Inntakene ble også justert etter snøhøyden, og siden det fort kan komme snø inn i de nederste inntakene er det viktig å få fjernet dette da det kan gi gale målinger og samtidig ødelegge pumpene. Alt vedlikehold ble loggført og loggen ble et viktig middel for å kvalitetssikre dataene. Urealistiske verdier for eksempel i forbindelse med bytte av gullfeller, bytte av sodalime, dårlige lamper og snø i inntakene har i denne studien blitt fjernet.

3.2.1 Deteksjonsgrenser

Deteksjonsgrensen til Tekran-instrumentene er fra produsentens side satt til $<0,1 \text{ ng m}^{-3}$ (Tekran[®] Inc., 2014b). En måte å bestemme deteksjonsgrenser på og også se på ulikheter mellom instrumentene kan være å sette alle inntakene til samme høyde (Kim & Lindberg, 1994). Konsentrasjonene som måles skal være like, og ved en slik sammenligning kan man undersøke hvordan instrumentene og de ulike inntakene varierer samtidig som en deteksjonsgrense for metoden kan beregnes. I denne studien er det ikke beregnet noen deteksjonsgrense, men ved tidligere beregnede deteksjonsgrenser for fluksene i Ny-Ålesund, er det satt til henholdsvis $\pm 6 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ for system 1 og $\pm 5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ for system 2 (Steen et al., 2009; Strandberg, 2011). Disse verdiene har derfor fungert som veiledende deteksjonsgrenser for denne metoden også, men i mange tilfeller har verdier noe lavere enn disse deteksjonsgrensene blitt definert som gyldige.

3.3 Korrelasjon

Ofte er det interessant å studere korrelasjoner mellom ulike datasett og instrumenter for å se om de finnes noe samvariasjon. En måte dette kan gjøres på, er ved å beregne en korrelasjonskoeffisient, r , som skal ligge mellom -1 og 1 . En positiv korrelasjon er funnet når r er svært nær 1 , og det betyr at det finnes en lineær sammenheng mellom dataene. Med en økning i det ene datasettet, vil det også være en økning i det andre datasettet. Motsatt blir det for en korrelasjonskoeffisient nær -1 . Med en minking i det ene datasettet vil det også være en minking i det andre datasettet. Da antas det å være en negativ korrelasjon. Med en korrelasjonskoeffisient nær 0 vil det ikke være noen form for samvariasjon mellom datasettene og det finnes dermed ingen korrelasjon (Francis et al., 1999).

3.4 Estimering av gradienter

I denne oppgaven ble det brukt tre ulike metoder til å beregne gradienter for systemene. For system 1 ble det beregnet gradienter mellom høydene 50 og 10 cm. For system 2 ble det forsøkt tre ulike tilnærminger:

- Det ble estimert en best tilpasset linje ut fra minste kvadraters metode (GEM-gradient 2).
- Det ble beregnet et gjennomsnitt mellom alle de mulige gradientkombinasjonene (GEM-gradient 3).
- Det ble beregnet en medianverdi for de seks sekvensielle høydeparene $20/100$, $30/100$, $30/250$, $70/250$, $50/100$, $30/70$ og $20/50$ cm (GEM-gradient 4).

Alle gradientberegninger og dataanalyser er utført ved bruk av algoritmer skrevet i Matlab[®].

Kapittel 4

Resultater og diskusjon

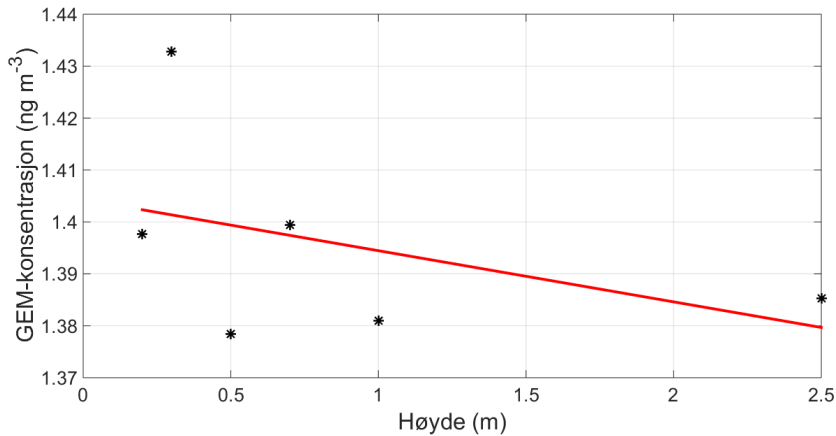
4.1 Kvikksølvgradienter

4.1.1 Estimering av gradienter

Som Seok et al. (2009) gjorde i sine studier, ble det også i denne oppgaven sett på sammenhenger mellom de totalt 15 gradientene. Det ble funnet stor variasjon mellom de ulike gradientene og ingen tydelig sammenheng, hverken mellom de overlappende gradientene (eksempelvis mellom 250/30 cm og 100/20 cm) eller mellom de ikke-overlappende (eksempelvis mellom 250/70 cm og 70/30 cm). Ingen av de beregnede korrelasjonskoeffisientene viste høyere korrelasjon enn 0,15. Dette kan implikere at fluksene ikke er konstante (Seok et al., 2009). Siden det ikke ble funnet noen korrelasjon mellom konsentrasjonsgradientene vil det gi stor usikkerhet å ta utgangspunkt i kun en av disse gradientene for videre beregning av flukser.

Ved estimering av gradienter ved bruk av regresjon ut fra minste kvadraters metode, ble konsentrasjonene for hvert tidssteg plottet mot den tilhørende høyden. Figur 4.1 viser regresjonsmodellen, med konsentrasjonene (svart stjerne) og beste tilpasset linje (rød graf). Konsentrasjonene vist er beregnet ut fra et

gjennomsnitt av en tilfeldig valgt periode, mens regresjonslinjen er estimert for hele måleperioden.



Figur 4.1: Tilpasset lineær funksjon til høydekonsentrasjonen ved bruk av minste koadraters metode. Svart stjerne viser konsentrasjonene ved hver høyde, mens rød graf viser beste tilpasset linje.

Som man kan se ut fra figur 4.1 finnes det lite tegn til noen sammenheng mellom høyder og konsentrasjon i denne studien. En lineær konsentrasjonsprofil virker å være fraværende. Spesielt konsentrasjonen fra inntaket 30 cm over bakken skiller seg fra de andre inntakene. Tidligere studier har vist at det i inntakene nær overflaten vil foregå jevnlig re-emisjon etter avsetning, noe som vil gi forhøyede konsentrasjoner i de nedre delene av atmosfæren (Steen et al., 2009; Strandberg, 2011). Det ville derfor være nærliggende å tro at det også ved 20 cm vil være forhøyede konsentrasjonsverdier, men dette kan ikke observeres fra figuren. Mye tyder på at inntaket ved 30 cm over bakken kan ha vært kontaminert. Problemer med slangen (for eksempel fukt eller isplugg) kan være årsaken til at dette inntaket skiller seg vesentlig fra de andre.

Edwards et al. (2005) observerte i sine studier en lineær konsentrasjonsprofil ved bruk av fire målehøyder med to ulike instrumenter. Kim et al. (1995) fant på samme vis et log-lineært forhold mellom høyde og konsentrasjoner, også ved bruk av fire målehøyder. Felles for begge disse studiene var at målingene ble gjort over kun et døgn. Konsentrasjonene vist i figur 4.1 er gjort på bakgrunn av målinger for en måned, noe som kan være en årsak til lite sammenheng mellom høyde og konsentrasjoner. Det ble derimot hverken funnet en lineær eller log-lineær

gradientprofil ved å se på konsentrasjoner over mindre tidsperioder.

I Ny-Ålesund har det heller ikke tidligere blitt funnet en lineær konsentrasjonsgradientprofil (Steen et al., 2009; Strandberg, 2011). Det kan derfor diskuteres om det er spesielle forhold i Arktis som gjør det vanskelig å finne denne lineariteten. Fluksmålingene til Edwards et al. (2005) og Kim et al. (1995) er ikke utført i polare områder. Steen et al. (2009) pekte på årsaker som varierende vær og en lite stasjonær turbulens, og det ble vist at ved å anta en lineær konsentrasjonsgradientprofil og vertikale GEM-flukser konstant med høyden vil det oppstå store feilkilder og usikkerhet i fluksmålingene.

Til tross for at det fra figur 4.1 ikke kommer frem noe godt lineært forhold mellom høydekonsentrasjonene, er det valgt å se nærmere på gradienten estimert fra denne metoden. Gradienten ble funnet ved å subtrahere konsentrasjonene fra høyde 250 cm med konsentrasjonene fra høyde 20 cm fra den røde grafens verdier. Dette er gjort for å kunne sammenligne denne gradienten med gradientene beregnet ut fra gjennomsnitts- og medianverdier.

4.1.2 Sammenligning av gradienter

I løpet av måleperioden oppstod det flere ulike problemer med instrumentene i Ny-Ålesund. For system 2 spesielt, førte dette til et stort antall manglende måledata for perioden. Til en viss grad gjelder dette også for system 1, men her er det blitt målt lengre sammenhengende perioder. Tap av måledata for begge instrumentene skyldes hovedsaklig feil på instrument, inntak og pc (feil i dataloggingsprogram, pc slått seg av, for høye verdier, etc.), noe som har gjort at data har blitt fjernet.

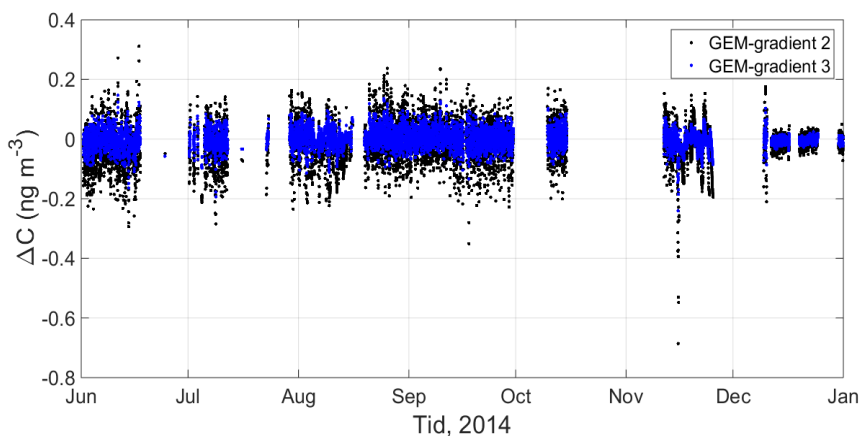
Tabell 4.1 viser en statistisk oversikt over GEM-gradientene beregnet for perioden. GEM-gradient 1 betegner gradienten beregnet ut fra system 1 med høydene 10 og 50 cm. For system 2 er gradienter beregnet ut fra tre ulike metoder: GEM-gradient 2 er beregnet ut fra regresjonsmetoden (se figur 4.1), GEM-gradient 3 er beregnet ut fra et gjennomsnitt av alle gradientkombinasjoner og GEM-gradient 4 er beregnet fra medianverdier fra utvalgte høyder, som beskrevet i avsnitt 3.4. Alle de fire konsentrasjonsgradientene er grafisk fremstilt i figurene A.1, A.2, A.3 og A.4 i vedlegg A.

Tabell 4.1: Statistisk oversikt over GEM-gradienter for perioden juni-desember 2014.

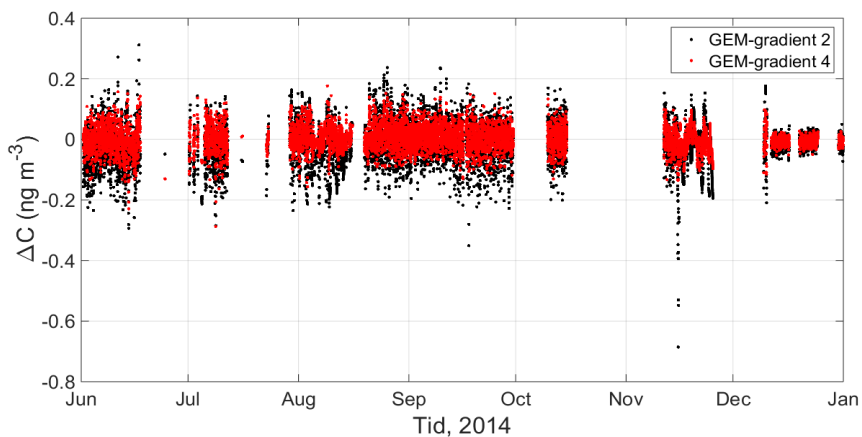
	Ant. målinger	Maks	Min	95 prosentil	Median	5 prosentil	Gj.snitt
GEM-gradient 1 (ng m ⁻³)	13015	0,19	-0,15	0,058	-0,008	-0,063	-0,005
GEM-gradient 2 (ng m ⁻³)	8828	0,31	-0,69	0,093	-0,014	-0,14	-0,017
GEM-gradient 3 (ng m ⁻³)	8828	0,15	-0,24	0,053	-0,001	-0,054	-3,6·10 ⁻⁴
GEM-gradient 4 (ng m ⁻³)	8828	0,18	-0,29	0,070	5,4·10 ⁻⁴	-0,064	0,002

Som man kan se fra tabell 4.1 er det stor variasjon mellom GEM-gradient 2 og GEM-gradient 3 og 4 som alle er beregnet for system 2. GEM-gradient 2 viser en mye høyere maksimumsverdi og en mye lavere minimumsverdi enn GEM-gradient 3 og 4. Resultatene viser at spredningen i datasettet er mye større for GEM-gradient 2. Dette kan tyde på at man mister mange viktige gradientverdier ved bare å beregne gjennomsnitts- og medianverdier. Sammenlignet med GEM-gradient 1, er det derimot GEM-gradient 3 som har de mest sammenlignbare verdiene, men da antall målinger er større for instrument 1, er dette i seg selv en faktor som påvirker sammenligningsgrunnlaget.

Det ble funnet svært liten korrelasjon mellom system 1 og 2 ved beregning av korrelasjonskoeffisienter mellom GEM-gradient 1 og hver av de tre andre estimerte gradientene ($r < 0,08$). Dette viser at det vil kunne gi store forskjeller om man bruker et system med bare to høyder mot et system med seks inntakshøyder. Selv om korrelasjonen mellom systemene er svært lav i denne studien, er det viktig å ta hensyn til at det mangler svært mange måleverdier i datasettene, noe som kan gjøre beregningene av korrelasjonene mer usikkert. Figur 4.2a viser sammenligning av GEM-gradient 2 (svart) og GEM-gradient 3 (blå), mens figur 4.2b viser sammenligning av GEM-gradient 2 (svart) og GEM-gradient 4 (rød).



(a) GEM-gradient 2 (svart) og 3 (blå).



(b) GEM-gradient 2 (svart) og 4 (rød).

Figur 4.2: Sammenligning av GEM-gradienter for system 2.

Som man kan se både fra tabell 4.1 og fra figurene 4.2a og 4.2b vil bruk av gjennomsnitts- og medianverdier gi mindre spredning i datasettet, noe som gjør at gradientverdiene vil ligge tettere. Det ble funnet god korrelasjon mellom GEM-gradient 2 og GEM-gradient 3 og 4, noe som ikke er overraskende da det er samme datasett. Derimot er korrelasjonskoeffisienten mellom GEM-gradient 2 og GEM-gradient 4 noe lavere enn mellom GEM-gradient 2 og 3, noe som tyder på at man mister flere viktige verdier ved kun å velge ut noen høydepar og ta medianen av disse.

Den analytiske presisjonen til målingene, samt de små konsentrasjonsforskjellene vil kunne gi store utfall på fluksverdiene (Gustin & Jaffe, 2010). Små gradientverdier kan derfor ha stor påvirkning på fluksen og dermed bestemmelsen av emisjons- og avsetningsmengden i det nederste laget av atmosfæren. I denne studien var det GEM-gradient 2 som ga best korrelasjon med de fleste av alle de 15 mulige gradientkombinasjonene. Av den grunn ble det antatt at gradientberegning ved minste kvadraters metode vil gi den beste estimeringen sammenlignet med GEM-gradient 3 og 4. Videre i oppgaven er det derfor valgt å bruke GEM-gradient 2 for beregning av GEM-flukser for system 2.

4.2 Kvikksølvflukser

4.2.1 Mikrometeorologiske data

Figurene B.1, B.2 og B.3 i vedlegg B viser plot av henholdsvis temperaturer, varmekraft og friksjonshastighet målt med Sonic anemometer i Ny-Ålesund fra juni til desember 2014. Som man kan se mangler det også her mye målinger fra august og ut 2014. Dette kommer av at instrumentet har vært delvis ute av funksjon og det finnes derfor få brukbare målinger til denne studien. Man kan få verdifull innsikt av det totale kvikksølvbudsjettet kun ved å se på konsentrasjonsgradientene (Lindberg et al., 1995), men for å kunne sammenligne med tidligere studier og se nærmere på emisjons- og avsetningsrater vil det være nødvendig å beregne fluksene. Derfor er det i denne oppgaven valgt å estimere transferkoeffisienten (se ligning 2.1 i avsnitt 2.6.2) ut fra de målingene som har blitt funnet. Som man kan se fra ligning 2.1, er transferkoeffisienten avhengig av inntakshøyden. Det vil derfor være to ulike transferkoeffisienter for de to systemene i denne studien. Transferkoeffisientene ble estimert ved å bruke median-verdien til alle de reelle målingene i løpet av perioden, som ble bestemt til $0,032 \text{ m s}^{-1}$ for system 1 og $0,018 \text{ m s}^{-1}$ for system 2.

En slik estimering av koeffisienten vil i seg selv kunne gi stor usikkerhet ved beregningene av kvikksølvflukser, da flukser beregnet ved den aerodynamiske gradientmetoden er avhengig av flere mikrometeorologiske parametre, som beskre-

vet i avsnitt 2.6.2. Både Steen et al. (2009) og Strandberg (2011) viste derimot i sine studier at kvikksølvgradienten hadde større innvirkning på fluksene enn det transferkoeffesienten hadde ($r \approx 0,7$). Om man har nøyaktige gradientmålinger vil det derfor ikke gi for stor usikkerhet i fluksberegningene å bruke et slikt estimat for transferkoeffesienten. Mikrometeorologiske målinger har dessuten tidligere vist lite klare sesongvariasjoner med stabile atmosfære forhold (Strandberg, 2011; Steen et al., 2009). Under polarnatt er det også vist en svært stabile atmosfære i arktiske regioner, noe som også indikerer at konsentrasjonsgradienten spiller en viktigere rolle enn transferkoeffesienten (Cobbett et al., 2007). Dermed kan man med større sikkerhet benytte seg av en estimert konstant for å finne fluksverdier for perioden.

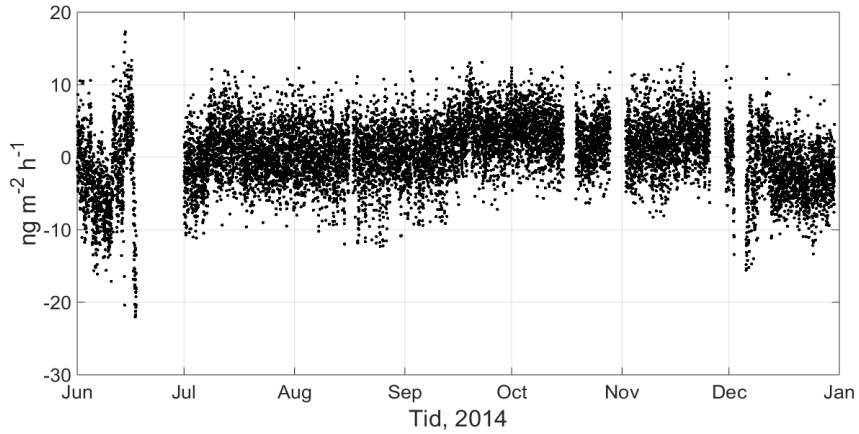
4.2.2 Kvikksølvflukser i Ny-Ålesund

I denne oppgaven blir GEM-fluks 1 definert som fluksene beregnet fra system 1, mens GEM-fluks 2 betegnes som fluksene beregnet for system 2 ved bruk av GEM-gradient 2. Tabell 4.2 viser statistisk oversikt over GEM-fluksene for perioden juni-desember 2014 i Ny-Ålesund.

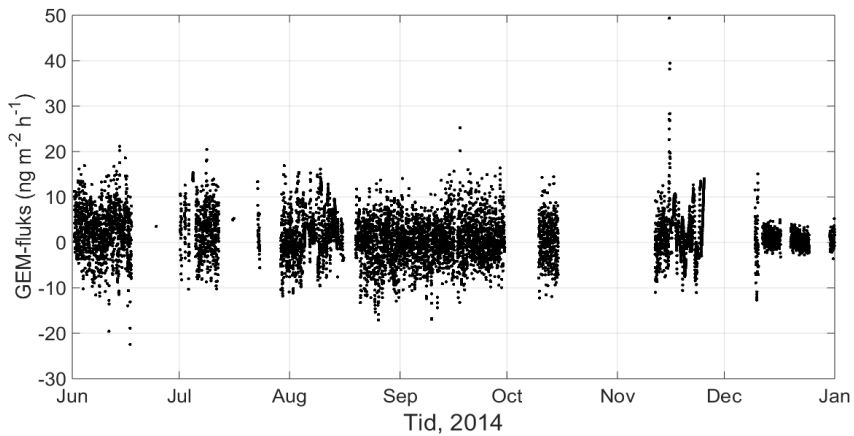
Tabell 4.2: Statistisk oversikt over GEM-flukser for perioden juni-desember 2014.

	Ant. målinger	Maks	Min	95 prosentil	Median	5 prosentil	Gj.snitt
GEM-fluks 1 ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	13015	17,3	-22,0	7,3	-0,94	-6,8	0,69
GEM-fluks 2 ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	8828	49,4	-22,4	9,8	0,97	-6,7	1,22

Fra tabell 4.2 kan det observeres store variasjoner i fluksene mellom de to systemene. Figur 4.3a og figur 4.3b viser fluksene for henholdsvis system 1 og 2 for hele måleperioden i Ny-Ålesund.



(a) GEM-fluks 1



(b) GEM-fluks 2

Figur 4.3: Grafisk fremstilling av kvikksølvflukser beregnet for perioden juni-desember 2014.

Som det har blitt forklart tidligere, mangler det en god del måledata for perioden, som også kan ses ut fra figurene 4.3a og 4.3b (og figurene 4.2a og 4.2b i avsnitt 4.1.2). Det er lange sammenhengende målinger som gir det beste utgangspunktet for å beregne nøyaktige og sammenlignbare kvikksølvflukser (Gustin & Jaffe, 2010), og det kan derfor være noe usikkert å se på trender i løpet av perioder med lite måledata. Der man derimot har målinger for lengre tidsperioder (>1 uke) vil det være mer sikkert å anslå trender.

Sammenlignet med Steen et al. (2011) sin undersøkelse som hadde en variasjon fra

-182 til 694 ng m⁻² h⁻¹, ser man tydelig at fluksverdiene i denne studien har vært mye lavere. Dette er ikke overraskende, da det i den studien også var inkludert målinger for våren. I november kan man derimot se en hendelse med økte verdier for system 2. Dette er mindre tydelig for system 1. Dette ble også observert i Steen et al. (2011) sin undersøkelse, hvor det ble vist at avsetning var rådende for hele måleperioden, foruten mars, april, juni og november. Slike forhøyde verdier kan tyde på at GEM har re-emittert fra snøen slik at de nederste inntakene har fått forhøyde verdier.

4.2.3 Sesongvariasjoner

Flere studier har som nevnt målt kvikksølvflukser i Ny-Ålesund. Hovedsaklig har dette kun innebært korte kampanjeperioder om våren (Ferrari et al., 2005; Sommar et al., 2007; Steen et al., 2009; Manca et al., 2013) og få studier har med verdier for høsten, som i denne oppgaven. To studier tar for seg lengre perioder med måledata fra Ny-Ålesund, hvor Steen et al. (2011) målte i perioden februar til november i 2008, mens Strandberg (2011) målte kvikksølvflukser fra januar til juni i 2011. Cobbett et al. (2007) utførte også en lengre studie av GEM-flukser i Alert i 2005 med varighet fra februar til juni. Det finnes med andre ord kun *en* studie som tidligere har målt flukser i Arktis i samme sesong som denne studien (Steen et al., 2011).

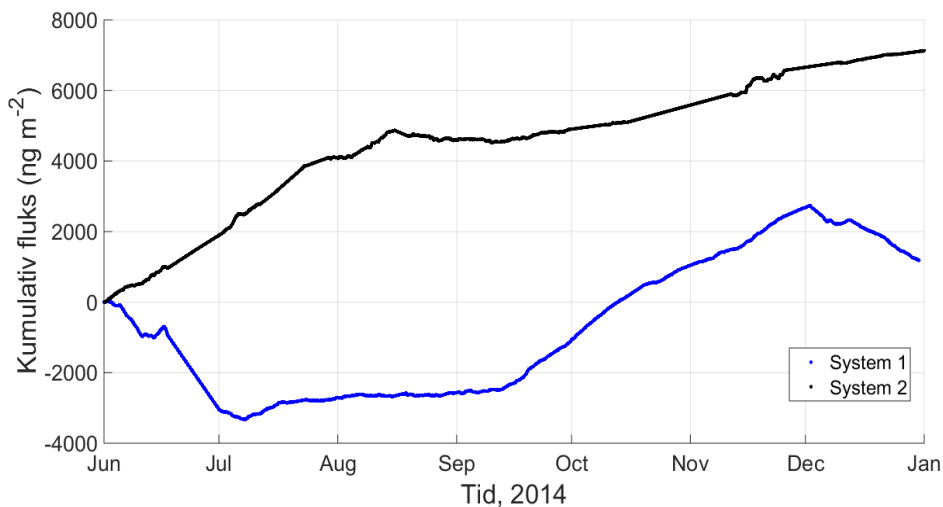
Etter solas tilbakekomst om våren har man, som nevnt tidligere, sett forminskede verdier av kvikksølv i atmosfæren (Schroeder et al., 1998). Dette har vist seg også å gi varierende GEM-flukser i denne perioden på grunn av økt re-emisjon av GEM etter AMDE (Ferrari et al., 2005; Sommar et al., 2007; Steen et al., 2009; Strandberg, 2011; Manca et al., 2013). Det er også vist tilfeller da dette kan observeres i juni (Berg et al., 2013). Fra figur 4.3a og 4.3b kan man se varierende fluksverdier i juni, noe som kan antyde at det har vært en AMDE. Økte verdier i juni kan skyldes re-emisjon fra overflatevann som Sommar et al. (2007) i sine studier observerte etter perioder med AMDE. Flere studier, både i Ny-Ålesund og andre steder i Arktis, viser også økt re-emisjon av GEM ved snøsmelting om våren (Steen et al., 2009; Cobbett et al., 2007). Midt på sommeren (juli og august) finnes det lite variasjon i fluksene. På grunn av at GEM kompleksere med organiske forbindelser i overflatejorda, vil lite emitteres i perioder der det ikke er snø (Steen

et al., 2011).

Siden det finnes få gode langtidsmålinger av kvikksølvflukser gjennom et helt år, er det lite å sammenligne resultatene fra høsten med. Til senere studier vil det derfor være foretrukket å inkludere målinger fra våren slik at man tydeligere kan studere sesongvariasjonene av kvikksølvflukser i Arktis. Studien til Steen et al. (2011) foreslår at overflaten i Ny-Ålesund oppfører seg som et sluk for atmosfærisk kvikksølv. For å undersøke om det gjennom denne måleperioden har vært en netto emisjon eller avsetning av GEM i Ny-Ålesund, vil det være interessant å se nærmere på den kumulative fluksen for perioden.

4.2.4 Kumulativ fluks

For å beregne den kumulative fluksen, legges fluksverdiene for perioden sammen og man finner dermed den totale mengden avsatt og emittert GEM. Siden det i denne studien mangler flere perioder med gode målinger vil disse periodene ikke gi noe bidrag til den totale fluksberegningen. Dette vil gi lite nyttig informasjon, da det også i disse periodene har blitt enten emittert eller avsatt GEM. I denne oppgaven har det derfor blitt anslått et estimat for periodene uten målinger. Disse estimatene er beregnet ut fra et gjennomsnitt av periodene før og etter tiden der data mangler. Siden fluksene beregnet for denne perioden er svært små og lite varierende, vil det trolig ikke gi for stor usikkerhet å benytte seg av et slikt estimat. Hadde måleperioden derimot vært om våren, hvor det, som diskutert i avsnitt 4.2.3 er vist stor variasjon i fluksene, ville det vært mer usikkerhet knyttet rundt denne estimeringen. For system 1, hvor det finnes mer stabile målinger med færre hull, vil en slik estimering være mer sikker enn for system 2. Figur 4.4 viser den kumulative fluksen for perioden juni-desember 2014 beregnet for system 1 og 2.



Figur 4.4: Kumulativ fluks beregnet for perioden juni-desember 2014.

Ved analysing av en slik graf ser man på positive verdier som emisjon, og negative verdier som avsetning. Den kumulative fluksen beregnet for system 1 viser en total kvikksølvemisjon på omtrent 1700 ng m^{-2} for hele måleperioden, mens den kumulative fluksen for system 2 viser en total kvikksølvemisjon på ca. 7050 ng m^{-2} . Her er det tydelig stor variasjon mellom de to systemene, og det er viktig å vurdere om hvorvidt disse verdiene er reelle eller ikke. Estimeringen beskrevet ovenfor kan i stor grad ha påvirket denne differansen.

I Steen et al. (2009) sin studie om våren i 2008 ble det funnet netto emisjon på ca. 6000 ng m^{-2} , mens i masterstudien gjort av Strandberg (2011) ble det funnet en netto avsetning på rundt 2000 ng m^{-2} på samme tid i 2011. Dette viser at det er store variasjoner i målinger gjort på samme sted og også på samme tid. I Steen et al. (2011) sin oppfølgingsstudie som også tok med verdier utover høsten 2008, ble det fortsatt vist en total emisjon av GEM gjennom hele måleperioden, til tross for at det ble vist at GEM-avsetning oversteg emisjon om høsten. Dette ble forklart med at det er mindre av RGM og pHg i atmosfæren på denne tiden av året, og man vil derfor ikke få en re-emisjon av GEM i like stor grad som om våren. I denne studien ble det derimot observert en liten økning i den kumulative fluksen for begge systemene gjennom hele høsten, noe som tyder på at emisjon av GEM har dominert.

System 1 velges å være det systemet med størst troverdighet i emisjonsverdiene i denne studien, på bakgrunn av de manglende måledataene for system 2. For system 1 ser man at det i juni er størst grad av avsetning av GEM, mens det i løpet av juli, august og frem til midten av september har blitt avsatt og emittert omtrent like mengder GEM. Emisjon overstiger derimot avsetningen fra midten av september og utover høsten. I desember, om polarnatta, kan man observere en netto avsetning for systemet, noe som skiller seg fra Cobbett et al. (2007) sin studie hvor det i Alert ble observert stor grad av emisjon av GEM ved polarnatta.

4.3 Kvikksølvflukser og meteorologi

Det er gjennom flere undersøkelser funnet at ulike meteorologiske faktorer påvirker fluksverdiene. Edwards et al. (2001) observerte blant annet økte fluksverdier ved høyere temperaturer i sine kvikksølvstudier i Nevada. Studier fra Ny-Ålesund viser også, som nevnt, at varierende vær kan gi usikkerhet i fluksberegningene (Steen et al., 2009). Derfor vil det være interessant å se på meteorologimålingene for denne studieperioden. Figurene C.1, C.2, C.3 og C.4 i vedlegg C viser grafisk fremstilling av de meteorologiske målingene for perioden juni-desember 2014 i Ny-Ålesund, mens tabell 4.3 viser en statistisk oversikt over dem.

Tabell 4.3: Statistisk oversikt over meteorologiske målinger for perioden juni-desember 2014.

	Antall målinger	Maks	Min	95 prosentil	Median	5 prosentil
Temperatur (°C)	5136	9,8	-15	6,7	1,0	-12
Globalstråling ($W m^{-2}$)	5136	100	38	92	76	54
Vindhastighet ($m s^{-1}$)	5136	20	0,04	10	2,4	0,4
Luftrykk (hPa)	5136	1037	971	1023	1010	986

Som man kan se fra tabell 4.3 og fra figurene C.1, C.2, C.3 og C.4 i vedlegg C kan man se at meteorologimålingene varierer stort i løpet av perioden. Det ble ikke funnet noen signifikant korrelasjon mellom kvikksølvfluksene og disse meteorologimålingene i denne studien, men tidligere korrelasjonsstudier i Ny-Ålesund har vist at det finnes en liten månedsvariande korrelasjon mellom vindhastighet og både emisjon og avsetning av GEM. Til tross for at det ikke ble funnet noen tydelig sammenheng mellom meteorologi og fluksverdier i denne

studien, er det viktig å påpeke at meteorologien kan utgjøre store forskjeller i fluksene. Som det har blitt vist tidligere, både i denne studien og flere i Ny-Ålesund (Steen et al., 2009; Strandberg, 2011), kan meteorologien muligens være årsaken til at fluksen ikke er konstant med høydeendring, noe som antas ved bruk av den aerodynamiske gradientmetoden (Edwards et al., 2001).

Figurene C.6 og C.5 i vedlegg C viser vindroser av de GEM-fluks 1 og 2 plottet mot vindretning. Figurene viser at vinden i Ny-Ålesund hovedsaklig kom fra sørøst i denne undersøkelsen. Det er ikke funnet noen klar sammenheng mellom vindretningen og fluksverdiene i denne studien. Dette kan tyde på at de lave GEM-konsentrasjonene i det atmosfæriske grensesjiktet ikke blir påvirket av vindretningen i noen stor grad.

4.4 Sammenligning av singel- og multigradientsystem

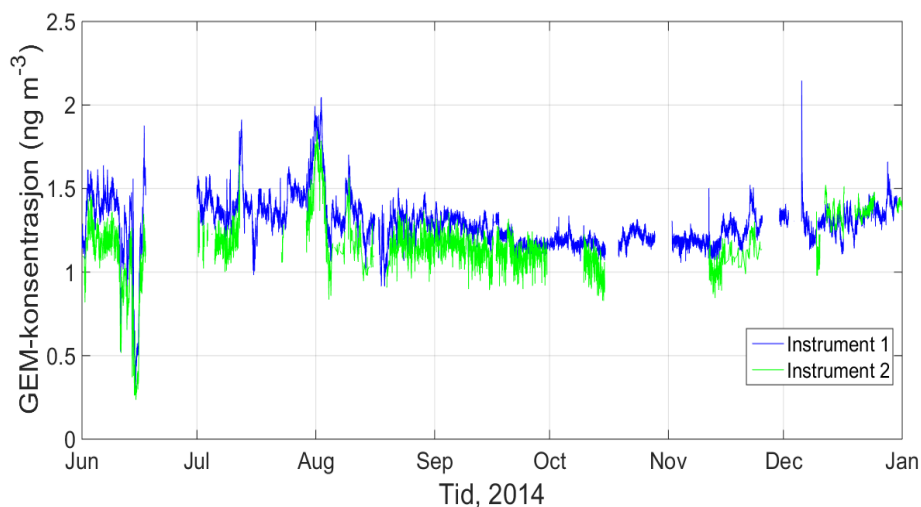
I denne oppgaven er det sett på sammenhengen med singel-gradientsystemet med to målehøyder og multi-gradientsystemet med seks målehøyder. Den lave korrelasjonen mellom gradientene ga også variasjon i fluksverdiene mellom de to systemene. Begge systemene viste derimot en forholdsvis jevn fluks med små verdier. Dette kan trolig forklares med at de fleste målingene er fra høsten, hvor det generelt er liten variasjon i GEM-fluksen på grunn av lite RGM og PHg i atmosfæren (Steen et al., 2011). Resultatene for den beregnede kumulative emisjonen varierte veldig mellom systemene. Dette kan skyldes estimeringen som ble gjort ved denne utregningen, men også de ulike valgene av høyder. System 2 har høyder varierende fra 20 til 250 cm, mens system 1 kun har fra 10 til 50 cm over overflaten. Da det ikke ble funnet noen lineær konsentrasjonsprofil, kan dette derfor være mye av grunnen til denne differansen.

Fra tabell 3.2 og 3.1 i avsnitt 3.1 ser man at en syklus med system 1 er utført på 20 minutter, mens en syklus med system 2 utføres på en time. Dette betyr at man får en lavere tidsoppløsning med system 2, noe som i seg selv kan være med på å gi skjevheter i målingene fordi det her blir færre antall prøver pr. integrasjonstid (Edwards et al., 2005). Med så lange tidsperioder før man er tilbake på første inntak, vil konsentrasjonene kunne gi ulike verdier, noe som kan gi

store usikkerheter i målingene med system 2. Det ville vært interessant å sette alle inntakene for system 2 på samme høyde for dermed å måle skjevheten i systemet. Arktis er som nevnt preget av et hardt klima med store variasjoner i været over korte tidsperioder. Ved slike hyppige værvariasjoner og atmosfæriske endringer i de nederste lagene, vil dette kunne påvirke konsentrasjonsverdiene i større eller mindre grad (Steen et al., 2009). Selv en liten påvirkning kan som nevnt ha stor innvirkning på gradientene, og dermed på fluksene. For å minimere slike skjevheter i forhold til tidsoppløsning er systemet satt opp slik at en måling på et av de nederste inntak er etterfulgt av en måling på et av de øverste inntakene, før målingen på nytt gjøres ved et av de nederste inntakene.

4.4.1 Variasjon mellom instrumentene

Som tidligere nevnt kan man beregne deteksjonsgrenser for instrumentene samt kartlegge ulikheter mellom dem ved å sette alle inntak på samme høyde. I denne studien har det derfor vært et bevisst valg å sette en av inntakshøydene fra hvert instrument på samme høyde. Både instrumentet brukt i system 1 (instrument 1) og instrumentet brukt i system 2 (instrument 2) målte derfor kvikksølvkonsentrasjoner ved en høyde på 50 cm. Konsentrasjonene ved hver av instrumentene sammenfaller med en korrelasjon $r \approx 0,8$ og figur 4.5 viser grafisk fremstilling av de målte konsentrasjonene for hvert av instrumentene.



Figur 4.5: Kvikksølvkonsentrasjoner ved 50 cm over bakken målt med instrument 1 (blå) og instrument 2 (grønn).

Den blå grafen viser konsentrasjonene ved høyde 50 cm målt med instrument 1, mens den grønne grafen viser konsentrasjonene ved samme høyden med instrument 2. Som man kan se viser den blå grafen noe høyere verdier enn den grønne. For periodene hvor det finnes måledata for begge instrumentene er det funnet en høy positiv korrelasjon, noe som antyder at avviket mellom instrumentene er forholdsvis konstant. Med en god korrelasjon mellom instrumentene, vil det være mulig å korrigere for avviket mellom instrumentene, for så å kunne sette systemene sammen til et multi-gradientsystem med totalt 7 høyder. Derimot er det mye usikkerhet knyttet til dette, spesielt da det tidligere er vist liten korrelasjon mellom de ulike gradientene. Dette støttes også av tidligere studier hvor man har brukt to instrumenter for å lage et gradientsystem med flere høyder uten at man har fått en lineær konsentrasjonsgradientprofil (Steen et al., 2009). Businger (1986) forklarer dette med instrumentenes større presisjon enn nøyaktighet og at usikkerheten derfor vil bli mindre om man lager et gradientsystem med målinger fra samme instrument.

Til tross for at det i denne studien ble funnet en god korrelasjon mellom instrumentene, er det mye som skiller de to gradientsystemene fra hverandre. Det er tydelig at høydevalg og oppsett spiller en viktig rolle ved bruk av den aerodynamiske gradientmetoden, og uten en lineær konsentrasjonsprofil vil det

ikke være mulig å kunne sammenligne flukser basert på ulikt gradientoppsett.

Kapittel 5

Konklusjon

I denne masteroppgaven ble den aerodynamiske gradientmetoden brukt til å måle kvikksølvflukser fra juni til desember 2014 i Ny-Ålesund. Dette er den første studien i Arktis som benytter seg av et multi-gradientsystem med seks ulike inntakshøyder. Det ble ikke funnet hverken en lineær eller log-linær sammenheng mellom høyder og konsentrasjoner i dette systemet. Mye usikkerhet er derfor knyttet rundt fluksberegninger ved en estimering ved bruk av minste kvadraters metode. I denne studien ble det derimot vist at denne metoden egnet seg best for bestemmelsen av GEM-gradienten, sammenlignet med GEM-gradient beregnet ved gjennomsnitt av alle 15 gradientkombinasjonene og medianverdien av utvalgte høydepar i systemet.

Mikrometeorologi-målingene fra denne studien har vært svært mangelfulle. Det ble derfor estimert transferkoeffesienter til bruk i beregningene av flukser. Disse ble estimert ut fra medianverdier fra de reelle målingene for perioden. Det ble funnet stor variasjon i fluksmålingene ved sammenligning av et singel-gradientsystem med et multi-gradientsystem. Den kumulative fluksen for perioden ble estimert ut fra begge systemene til en netto emisjon på 1700 ng m^{-2} for singel-gradientsystemet og en total GEM-emisjon på 7050 ng m^{-2} for multi-gradientsystemet. Det ble antatt at verdien for singel-gradientsystemet hadde høyest troverdighet på grunn av flest gyldige måleverdier i løpet av studieperioden.

Kvikksølvfluksene beregnet i denne perioden har vist seg å være svært lave, noe som skyldes at målingene er gjort hovedsaklig om høsten. Fluksene viste i denne studien ingen korrelasjon med meteorologifaktorer i Ny-Ålesund. Det er derimot antatt at disse faktorene har en innvirkning på kvikksølvgradientene og fluksene, da det har vist seg å være vanskelig å beregne flukser som er konstant med høydeendringen. Av den grunn vil det også være problematisk å sammenligne to gradientsystemer med ulikt oppsett, siden valg av høyder vil ha stor påvirkning på konsentrasjonsgradientene. Mye usikkerhet er derfor forbundet med den aerodynamiske gradientmetoden brukt i Ny-Ålesund.

Videre arbeid

Til senere studier av kvikksølvflukser i Ny-Ålesund, vil det være nødvendig å fortsette å måle kvikksølvkonsentrasjoner. Spesielt er det viktig å få etablert gode måledata for våren, da det finnes flere sammenlignbare resultater fra Arktis i denne perioden. Det er vist i denne studien at oppsettet av gradientsystemet spiller en viktig rolle ved beregning av kvikksølvflukser i Arktis. Ved bruk av den aerodynamiske gradientmetoden er det derfor viktig å utarbeide en metode som kan produsere data med høy kvalitet og troverdige resultater som kan brukes til sammenligning med tidligere studier. Et standard gradientoppsett er ønskelig for å gjøre en slik sammenligning mer sikker. Det vil være nyttig å utlede flere metoder for estimering av kvikksølvgradienter i et multigradient-system. Regresjonsmodeller utover minste kvadraters metode kan være en mulighet.

For å få en bedre innsikt i det totale kvikksølvbudsjettet i Ny-Ålesund og Arktis, vil det være viktig å få lengre sammenhengende målinger av GEM-flukser. På den måten kan man tydeligere se sesongtrender- og variasjoner gjennom lengre tidsperioder. Sammen med konsentrasjonsmålinger av RGM og PHg kan man få etablert større kunnskap om kvikksølvsyklusen i Arktis.

Referanser

- AMAP (1998). AMAP assessment report: Arctic Pollution Issues. *Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)*.
- AMAP (2011). AMAP assessment report 2011: Mercury in the Arctic. *Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)*.
- Arya, P. S. (2001). *Introduction to micrometeorology*, volume 79. Academic press.
- Aspmo, K., Gauchard, P.-A., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Bahlmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., et al. (2005). Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods? *Atmospheric Environment*, 39(39), 7607–7619.
- Barrie, L., Gregor, D., Hargrave, B., Lake, R., Muir, D., Shearer, R., Tracey, B., & Bidleman, T. (1992). Arctic contaminants: Sources, occurrence and pathways. *Science of the total environment*, 122(1), 1–74.
- Berg, T., Aspmo, K., & Steinnes, E. (2008). Transport of Hg from atmospheric mercury depletion events to the mainland of Norway and its possible influence on Hg deposition. *Geophysical Research Letters*, 35(9).
- Berg, T., Fjeld, E., & Steinnes, E. (2006). Atmospheric mercury in Norway: contributions from different sources. *Science of the total environment*, 368(1), 3–9.
- Berg, T., Pfaffhuber, K., Cole, A., Engelsen, O., & Steffen, A. (2013). Ten-year trends in atmospheric mercury concentrations, meteorological effects and climate variables at Zeppelin, Ny-Ålesund. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(13), 6575–6586.

- Berg, T., Sekkesæter, S., Steinnes, E., Valdal, A.-K., & Wibetoe, G. (2003). Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Science of the total environment*, 304(1), 43–51.
- Businger, J. (1986). Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25(8), 1100–1124.
- Businger, J. A., Wyngaard, J. C., Izumi, Y., & Bradley, E. F. (1971). Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. *Journal of the atmospheric Sciences*, 28(2), 181–189.
- Cobbett, F. D., Steffen, A., Lawson, G., & Van Heyst, B. J. (2007). GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and Hg^P) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (February–June 2005). *Atmospheric Environment*, 41(31), 6527–6543.
- Cobos, D. R., Baker, J. M., & Nater, E. A. (2002). Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes. *Atmospheric Environment*, 36(27), 4309–4321.
- Cole, A. S. & Steffen, A. (2010). Trends in long-term gaseous mercury observations in the Arctic and effects of temperature and other atmospheric conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10), 4661–4672.
- Dommergue, A., Larose, C., Fain, X., Clarisse, O., Foucher, D., Hintelmann, H., Schneider, D., & Ferrari, C. P. (2010). Deposition of Mercury Species in the Ny-Ålesund Area (79°N) and Their Transfer during Snowmelt. *Environmental Science & Technology*, 44(3), 901–907.
- Dyer, A. & Bradley, E. F. (1982). An alternative analysis of flux-gradient relationships at the 1976 ITCE. *Boundary-Layer Meteorology*, 22(1), 3–19.
- Ebinghaus, R. (2008). Mercury cycling in the Arctic- does enhanced deposition flux mean net-input? *Environmental Chemistry*, 5(2), 87–88.
- Ebinghaus, R., Jennings, S., Kock, H., Derwent, R., Manning, A., & Spain, T. (2011). Decreasing trends in total gaseous mercury observations in baseline air at Mace Head, Ireland from 1996 to 2009. *Atmospheric Environment*, 45(20), 3475 – 3480.
- Edwards, G., Rasmussen, P., Schroeder, W., Kemp, R., Dias, G., Fitzgerald-Hubble, C., Wong, E., Halfpenny-Mitchell, L., & Gustin, M. (2001). Sources of variability

- in mercury flux measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 106(D6), 5421–5435.
- Edwards, G. C., Rasmussen, P. E., Schroeder, W. H., Wallace, D. M., Halfpenny-Mitchell, L., Dias, G. M., & Kemp, R. J. og Ausma, S. (2005). Development and evaluation of a sampling system to determine gaseous Mercury fluxes using an aerodynamic micrometeorological gradient method. *Journal of Geophysical Research*, 110.
- Ferrari, C. P., Gauchard, P.-A., Aspmo, K., Dommergue, A., Magand, O., Bahlmann, E., Nagorski, S., Temme, C., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., Cescon, P., & Boutron, C. F. (2005). Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Ålesund, Svalbard. *Atmospheric Environment*, 39(39), 7633 – 7645. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant.
- Francis, D. P., Coats, A. J., & Gibson, D. G. (1999). How high can a correlation coefficient be? Effects of limited reproducibility of common cardiological measures. *International Journal of Cardiology*, 69(2), 185 – 189.
- Fritsche, J., Obrist, D., Zeeman, M., Conen, F., Eugster, W., & Alewell, C. (2008). Elemental mercury fluxes over a sub-alpine grassland determined with two micrometeorological methods. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2922–2933.
- Goodsite, M. E., Plane, J., & Skov, H. (2004). A theoretical study of the oxidation of Hg^0 to HgBr_2 in the troposphere. *Environmental science & technology*, 38(6), 1772–1776.
- Gustin, M. & Jaffe, D. (2010). Reducing the uncertainty in measurement and understanding of mercury in the atmosphere. *Environmental science & technology*, 44(7), 2222–2227.
- Hedgecock, I. M. & Pirrone, N. (2004). Chasing quicksilver: Modeling the atmospheric lifetime of Hg^0 (g) in the marine boundary layer at various latitudes. *Environmental science & technology*, 38(1), 69–76.
- Holmes, C. D., Jacob, D. J., Corbitt, E. S., Mao, J., Yang, X., Talbot, R., & Slemr, F. (2010). Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(24), 12037–12057.

- Holmes, C. D., Jacob, D. J., Mason, R. P., & Jaffe, D. A. (2009). Sources and deposition of reactive gaseous mercury in the marine atmosphere. *Atmospheric Environment*, 43(14), 2278–2285.
- Horst, T. (1999). The footprint for estimation of atmosphere-surface exchange fluxes by profile techniques. *Boundary-Layer Meteorology*, 90(2), 171–188.
- Jiang, S., Liu, X., & Chen, Q. (2011). Distribution of total mercury and methylmercury in lake sediments in Arctic Ny-Ålesund. *Chemosphere*, 83(8), 1108–1116.
- Kim, K.-H. & Lindberg, S. E. (1994). High-precision measurements of mercury vapor in air: Design of a six-port-manifold mass flow controller system and evaluation of mass flow errors at atmospheric pressure. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 99(D3), 5379–5384.
- Kim, K.-H., Lindberg, S. E., & Meyers, T. P. (1995). Micrometeorological measurements of mercury vapor fluxes over background forest soils in eastern tennessee. *Atmospheric Environment*, 29(2), 267–282.
- Kirk, J. L., Lehnerr, I., Andersson, M., Braune, B. M., Chan, L., Dastoor, A. P., Durnford, D., Gleason, A. L., Loseto, L. L., Steffen, A., et al. (2012). Mercury in Arctic marine ecosystems: Sources, pathways and exposure. *Environmental research*, 119, 64–87.
- Lee, X., Benoit, G., & Hu, X. (2000). Total gaseous mercury concentration and flux over a coastal saltmarsh vegetation in Connecticut, USA. *Atmospheric Environment*, 34(24), 4205 – 4213.
- Lindberg, S., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K., Meyers, T., Chambers, L., Landis, M., & Stevens, R. (2001). Formation of Reactive Gaseous Mercury in the Arctic: Evidence of Oxidation of Hg^0 to Gas-Phase Hg^{2+} Compounds after Arctic Sunrise. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 1(5-6), 295–302.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., & Seigneur, C. (2007). A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 36(1), 19–33.
- Lindberg, S., Kim, K.-H., & Munthe, J. (1995). The precise measurement of concentration gradients of mercury in air over soils: a review of past and recent measurements. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80(1-4), 383–392.

- Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K. J., Landis, M. S., Stevens, R. K., Goodsite, M., & Richter, A. (2002). Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1245–1256.
- Macdonald, R., Barrie, L., Bidleman, T., Diamond, M., Gregor, D., Semkin, R., Strachan, W., Li, Y., Wania, F., Alaee, M., et al. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Science of the Total Environment*, 254(2), 93–234.
- Macdonald, R., Harner, T., & Fyfe, J. (2005). Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the total environment*, 342(1), 5–86.
- Manahan, S. E. (2010). *Environmental Chemistry ninth edition*. Taylor and Francis Group, LLC.
- Manca, G., Ammoscato, I., Esposito, G., Ianniello, A., Nardino, M., & Sprovieri, F. (2013). Dynamics of snow-air mercury exchange at Ny Ålesund during springtime 2011. In *E3S Web of Conferences*, volume 1, (pp. 03010). EDP Sciences.
- Munthe, J., Wängberg, I., Pirrone, N., Iverfeldt, Å., Ferrara, R., Ebinghaus, R., Feng, X., Gårdfeldt, K., Keeler, G., Lanzillotta, E., et al. (2001). Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment*, 35(17), 3007–3017.
- NorskPolarinstitutt (2008). Det arktiske system.
- Pandey, S. K., Kim, K.-H., & Brown, R. J. (2011). Measurement techniques for mercury species in ambient air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(6), 899–917.
- Poissant, L. & Pilote, M. (2003). Time series analysis of atmospheric mercury in Kuujuarapik/Whapmagoostui (Quebec). In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, volume 107, (pp. 1079–1082). EDP sciences.
- Sanchez-Rodas, D., Corns, W. T., Chen, B., & Stockwell, P. B. (2010). Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 933–946.
- Schroeder, W., Anlauf, K., Barrie, L., Lu, J., Steffen, A., Schneeberger, D., & Berg, T. (1998). Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, 394(6691), 331–332.

- Schroeder, W. H. & Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury—an overview. *Atmospheric Environment*, 32(5), 809–822.
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Selin, N. E., Jacob, D. J., Park, R. J., Yantosca, R. M., Strode, S., Jaeglé, L., & Jaffe, D. (2007). Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 112(D2).
- Seok, B., Helmig, D., Williams, M. W., Liptzin, D., Chowanski, K., & Hueber, J. (2009). An automated system for continuous measurements of trace gas fluxes through snow: an evaluation of the gas diffusion method at a subalpine forest site, Niwot Ridge, Colorado. *Biogeochemistry*, 95(1), 95–113.
- Skov, H., Brooks, S. B., Goodsite, M. E., Lindberg, S. E., Meyers, T. P., Landis, M. S., Larsen, M. R., Jensen, B., McConville, G., & Christensen, J. (2006). Fluxes of reactive gaseous mercury measured with a newly developed method using relaxed eddy accumulation. *Atmospheric Environment*, 40(28), 5452–5463.
- Skov, H., Christensen, J. H., Goodsite, M. E., Heidam, N. Z., Jensen, B., Wählin, P., & Geernaert, G. (2004). Fate of elemental mercury in the Arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the Arctic. *Environmental Science & Technology*, 38(8), 2373–2382.
- Solberg, S., Schmidbauer, N., Semb, A., Stordal, F., & Hov, Ø. (1996). Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in spring. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 23(3), 301–332.
- Sommar, J., Wängberg, I., Berg, T., Gårdfeldt, K., Munthe, J., Richter, A., Urba, A., Wittrock, F., & Schroeder, W. (2007). Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Ålesund (79°N), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(1), 151–166.
- Steen, A. O. (2011). *Environmental cycling of atmospheric mercury in the Arctic. Chemical fractionation, deposition and post depositional fate*. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, NTNU.
- Steen, A. O., Berg, T., Dastoor, A. P., Durnford, D. A., Hole, L. R., & Pfaffhuber, K. A. (2009). Dynamic exchange of gaseous elemental mercury during polar night and day. *Atmospheric Environment*, 43(35), 5604–5610.

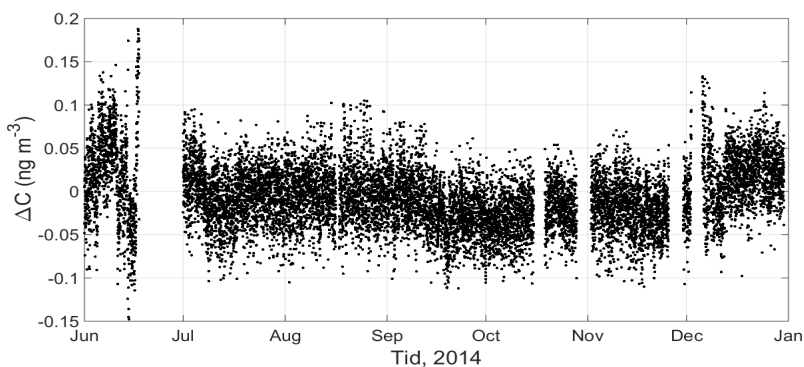
- Steen, A. O., Berg, T., Dastoor, A. P., Durnford, D. A., Hole, L. R., & Pfaffhuber, K. A. (2011). Seasonal variability in the gaseous elemental mercury exchange between the atmosphere and mercury containing substrates in the European Arctic. *Ikke-publisert manuskript*.
- Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspmo, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., et al. (2008). A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(6), 1445–1482.
- Steffen, A., Schroeder, W., Bottenheim, J., Narayan, J., & Fuentes, J. D. (2002). Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000. *Atmospheric Environment*, 36(15), 2653–2661.
- Steinnes, E. (2013). Mercury. In B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 2nd ed. (pp. 411–427). Dordrecht: Springer Science+ Business Media.
- Strandberg, T. (2011). Flukser av kvikksølv mellom snø/jord og atmosfære. Masteroppgave, NTNU.
- Tekran® Inc. (1998). Model 2537 A/B, Principles of Operation.
- Tekran® Inc. (2014a). Tekran 2537X, Model 1110 Synchronized Two Port Sampling Unit and Model 1115 Synchronized Multi-Port Sampler. *Brochures*.
- Tekran® Inc. (2014b). The NEW Tekran® 2537X Automated Ambient Air Analyzer. *Fact sheet*.
- Tokar, E. J., Boyd, W. A., Freedman, J. H., & Waalkes, M. P. (2013). Toxic Effects of Metals. In C. D. Klaassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 8th ed. (pp. 981–1030). McGraw-Hill Education.
- UNEP (2013). Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. *UNEP Chemicals Branch*.
- Vandecasteele, C. (1997). *Modern methods for trace element determination*. John Wiley & Sons.
- Wesely, M. & Hicks, B. (2000). A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric environment*, 34(12), 2261–2282.

- Zhang, L., Wright, L. P., & Blanchard, P. (2009). A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury. *Atmospheric Environment*, 43(37), 5853–5864.
- Zhu, W., Sommar, J., Lin, C.-J., & Feng, X. (2015). Mercury vapor air-surface exchange measured by collocated micrometeorological and enclosure methods - Part I: Data comparability and method characteristics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(2), 685–702.

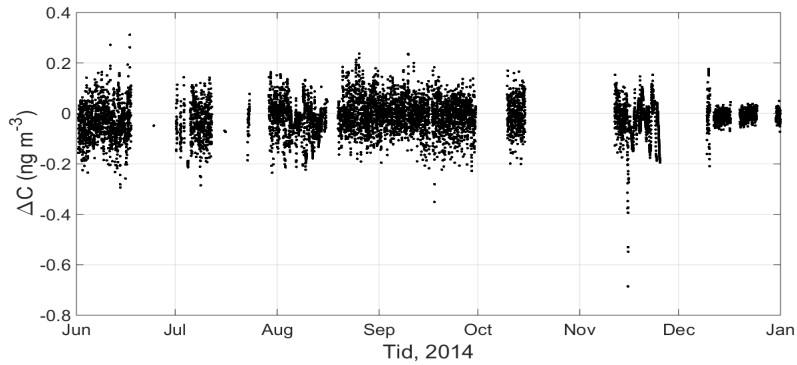
Vedlegg A

Kvikksølvgradienter

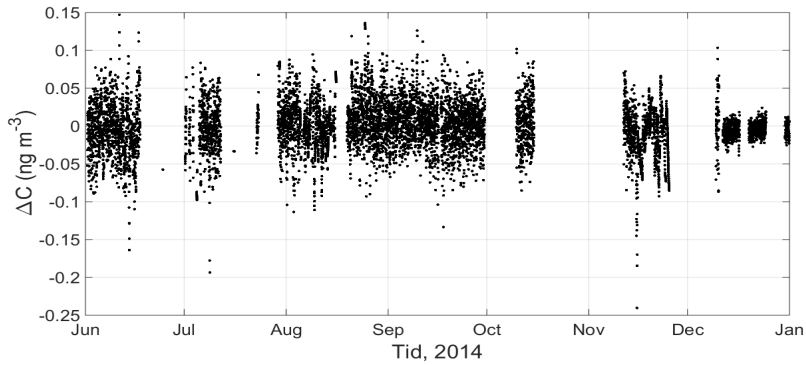
I dette vedlegget finnes grafisk fremstilling av kvikksølvgradientene beregnet for et singel-gradientssystem og et multi-gradientssystem i perioden juni-desember 2014 i Ny-Ålesund. Figur A.1 viser plot av GEM-gradienten beregnet for system 1 med målehøydene 10 og 50 cm. Figur A.2, figur A.3 og figur A.4 viser plot av GEM-gradientene for system 2 beregnet ved henholdsvis regresjon, gjennomsnitt og medianverdier ut fra målehøydene 20, 30, 50, 70, 100 og 250 cm.



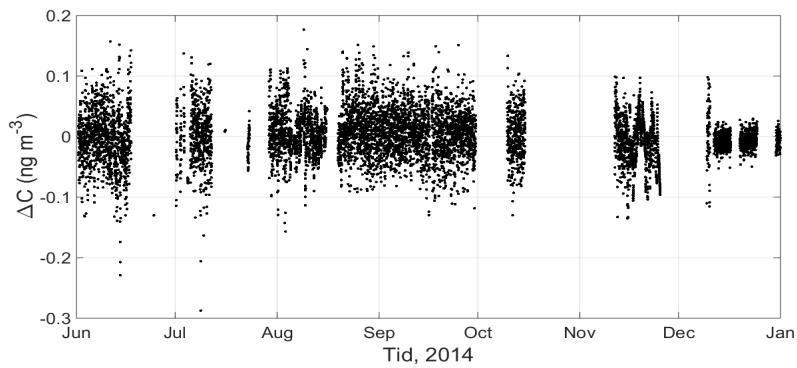
Figur A.1: GEM-gradient for instrument 1.



Figur A.2: GEM-gradient beregnet ut fra regresjon.



Figur A.3: GEM-gradient beregnet ut fra gjennomsnitt av alle gradientene.

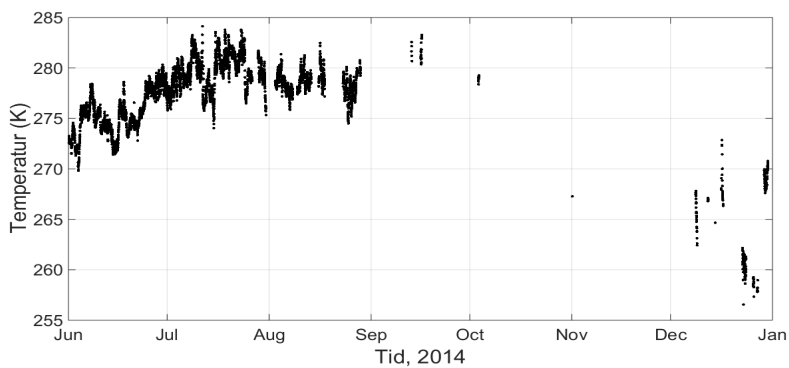


Figur A.4: GEM-gradient beregnet ut fra medianverdier av gradienter mellom sekvensielle høydepar

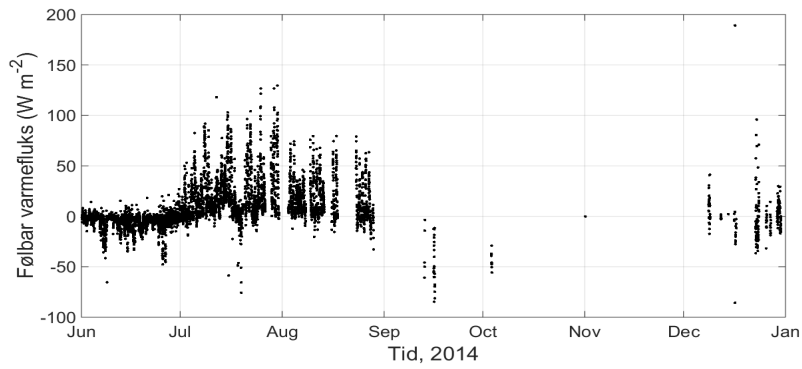
Vedlegg B

Mikrometeorologi

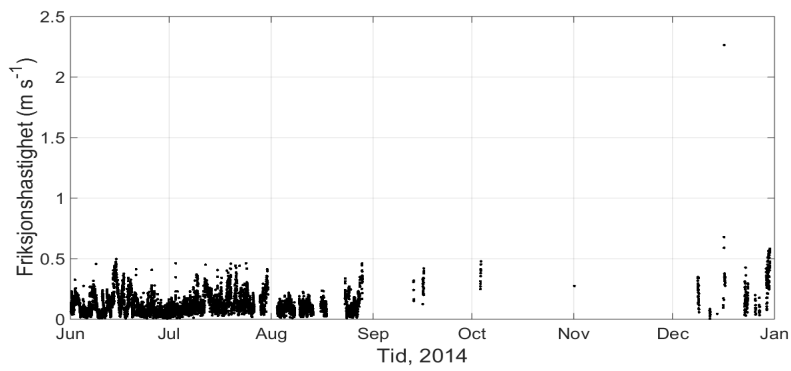
De mikrometeorologiske målingene i denne studien ble gjort med et Sonic Anemometer (CSAT3, Campbell Scientific). Det ble målt temperatur, følbare varme-fluks og friksjonshastighet. Figur B.1, B.2 og B.3 viser plot av de mikrometeorologiske målingene gjort i perioden juni til desember 2014. Som figurene viser, finnes det svært få målinger etter august.



Figur B.1: Temperaturmålinger fra Sonic anemometer.



Figur B.2: Følbar varmekraft målt av Sonic anemometer.

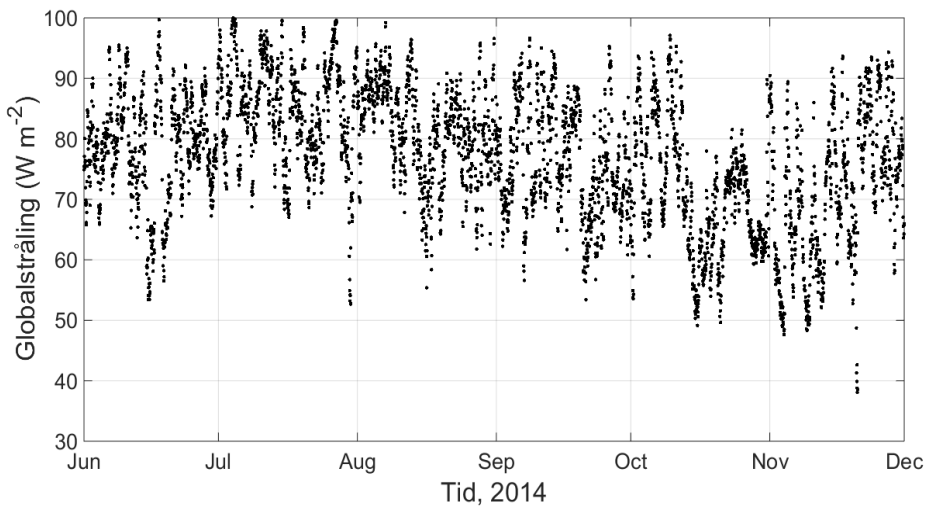


Figur B.3: Friksjonshastighet målt av Sonic anemometer.

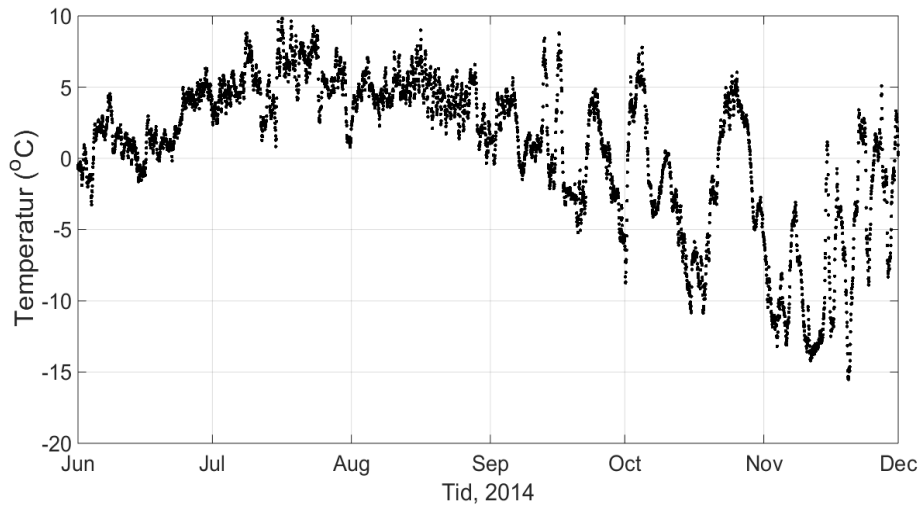
Vedlegg C

Meteorologiske målinger

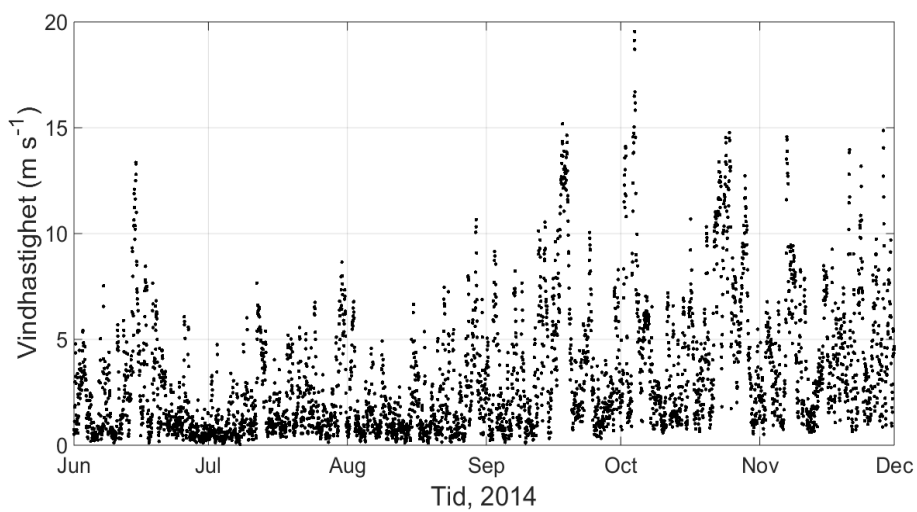
Dette vedlegget viser plot av meteorologimålinger i perioden juni til desember 2014 på Ny-Ålesund som er beskrevet i avsnitt 4.3. Målingene er gjort av AWI. De ulike variasjonene i globalstråling, temperatur, vindhastighet og lufttrykk for perioden er vist i henholdsvis figur C.1, figur C.2, figur C.3 og figur C.4. Figur C.5 viser vindretningens sammenheng med GEM fluks 1, mens figur C.6 viser vindretningens sammenheng med GEM fluks 2.



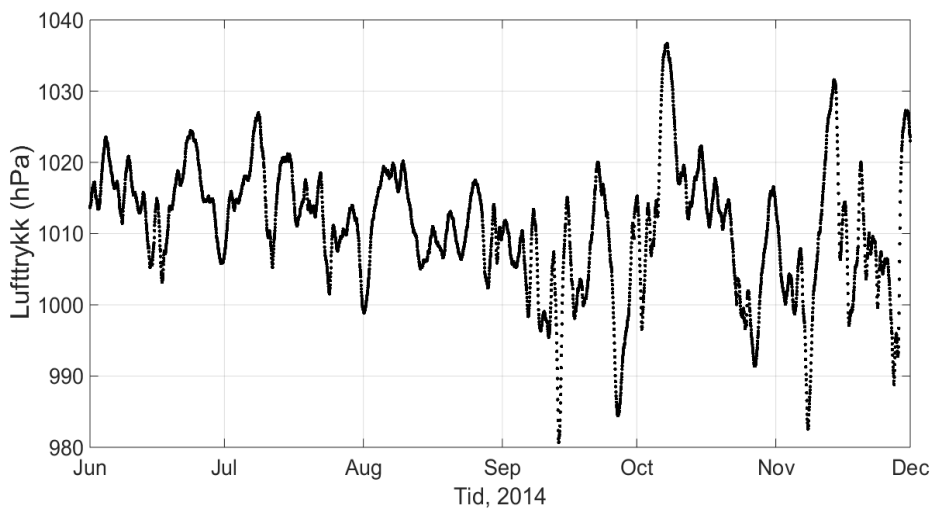
Figur C.1: Globalstråling for perioden juni til desember 2014.



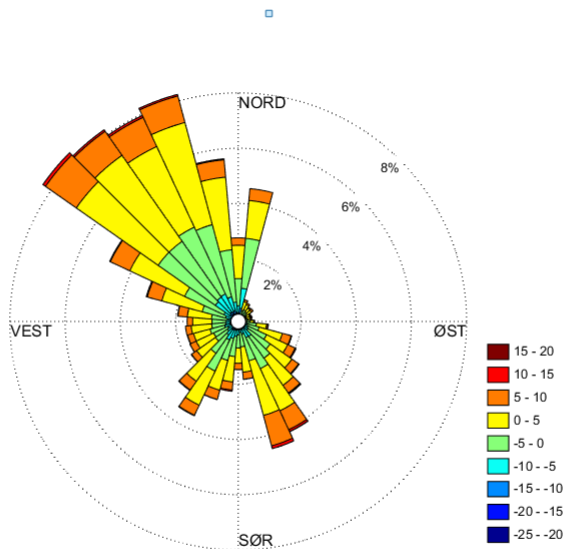
Figur C.2: Temperatur for perioden juni til desember 2014.



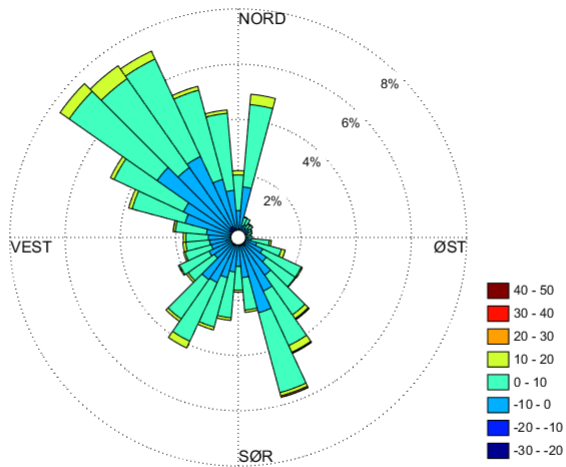
Figur C.3: Vindhastighet for perioden juni til desember 2014.



Figur C.4: Luftrykk for perioden juni til desember 2014.



Figur C.5: GEM-fluks 1 plottet mot vindretning.



Figur C.6: GEM-fluks 2 plottet mot vindretning.