

# Flukser av kvikksølv mellom snø/jord og atmosfære

**Trond Strandberg**

Kjemi

Oppgaven levert: Desember 2011

Hovedveileder: Torunn Berg, IKJ

Biveileder(e): Lars Robert Hole, Meteorologiske institutt



## Forord

Min veileder, professor Torunn Berg, må takkes for å ha gitt meg en spennende oppgave. Hun har vært til god hjelp gjennom to år, og gitt meg mulighet til å besøke fantastiske Ny-Ålesund. I anledning Ny-Ålesund er det naturlig å takke ansatte ved Kings Bay og Sverdrupstasjonen. Kings Bay for den daglige driften (og den gode maten) i Ny-Ålesund, og Sverdrupstasjonen for mye hjelp gjennom halvannet år. Uten ingeniørenes turer fram og tilbake til Bua hadde ikke denne oppgaven vært mulig å gjennomføre. Spesiell takk rettes til ingeniørene Vigdis og Dorothea.

Meteorologen Lars Robert Hole ved Meteorologisk Institutt fortjener også en stor takk. Han har vært til stor hjelp ved analyse av meteorologiske data, og ikke minst hjulpet en stakkars kjemiker med å lære seg matlab.

Det må også sendes en takk til polarinstituttet. Uten finansiell støtte fra det Arktiske stipendiet, ville jeg ikke hatt mulighet til å gjennomføre denne oppgaven.

Til slutt sendes en takk til familie og venner for viktig støtte underveis. Og sist, en ekstra stor takk til min samboer, som har hjulpet meg med å koble ut i stressende perioder.

Trondheim, desember 2011

Trond Strandberg

## Sammendrag

Hovedmålet for oppgaven var å måle flukser av kvikksølv mellom atmosfæren og snø- eller jordoverflaten, ved å kombinere konsentrasjonsgradienter av kvikksølv med meteorologiske målinger. Fra 27. april 2010 til 15. juni 2011 ble det målt konsentrasjoner av elementært gassfasekvikksølv (GEM) ved fire ulike høyder over bakken i Ny-Ålesund, Svalbard (78°54'N, 11°52'E). Det ble brukt to identiske instrumenter, som målte ved to høyder hver. Det ene instrumentet målte ved 5 cm og 100 cm over bakken, mens det andre målte ved 15 og 50 cm. Instrumentenes analytiske metode var "Cold Vapour" Atomisk Fluorescence Spektroskopi (CV-AFS). Konsentrasjonsforskjeller mellom inntakshøydene (gradienter) ble beregnet separat for begge instrumentene, og ble kombinert med mikrometeorologiske målinger. Flukser av kvikksølv mellom atmosfæren og snø- eller jordoverflaten ble beregnet for begge instrumentene, noe som ga to separate fluksberegninger. På grunn av ulike problemer med det meteorologiske instrumentet, har man bare fluksmålinger fra 10. januar til 9. juni 2011.

Netto avsetning av GEM ble observert fra januar til juni 2011. Avsetningen viste seg å være klart høyest i april, hvor dagene er lange og overflaten fortsatt er dekket av snø. Fluksene fra denne studien skiller seg ganske mye fra tidligere studier ved Ny-Ålesund, hvor det har blitt målt netto emisjon av GEM fra snøen til atmosfæren. Tidligere studier har meldt om avsetningen av reaktivt kvikksølv (RGM, Hg(II)), mens det har blitt målt netto emisjon av GEM. I denne studien har imidlertid RGM-deposisjonen vært mye mindre enn tidligere, og det virker som kvikksølvet i større grad har blitt avsatt uten å bli oksidert til RGM først.

I løpet av sommeren, høsten og vinteren (2010 - 2011) var GEM-gradientene stabilt små, uten noen tydelige sesongtrender. Dette var som forventet ettersom kvikksølvfluksene er størst etter soloppgangen på våren, og før snøen har smeltet. Dette skyldes at mange av reaksjonene som styrer kvikksølvsyklusen i Arktis er fotokjemiske.

På grunn av ikke-systematiske forskjeller mellom instrumentene som målte GEM var det ikke mulig å kombinere alle målingene, og bruke et gradientsystem med fire høyder. Bruken av to ulike gradientsystemer ble dermed den beste løsningen. Disse viste en netto avsetning på  $2000 \text{ ng m}^{-2}$  (100 cm og 5 cm) og  $3500 \text{ ng m}^{-2}$  (50 cm og 15 cm). Den store forskjellen mellom resultatene skyldes i hovedsak økt registrering av re-emisjon av GEM ved det nederste inntaket. Teorien som ligger bak disse fluksmålingene (Monin-Obukhovs likhetsteori) antyder at fluksen skal være omtrent lineær ved høydeendringen i den nederste delen av grenseflaten mellom atmosfæren og bakken. Denne studien viser en ikke-lineær profil av GEM-konsentrasjonene. For eksempel var konsentrasjonsgradienten mellom 15 cm og 50 centimeter betydelig større enn gradienten mellom 50 cm og 100 cm i perioder med store flukser. Denne studien har vist at valget av høyder kan ha relativt stor innflytelse på fluksresultatene.

## Summary

From April 27 2010 until June 15 2011 concentrations of gaseous elemental mercury (GEM) was measured continuous at four different heights above a surface of snow or soil in Ny-Ålesund, Svalbard (78°54'N, 11°52'E). Two identical instruments were used for GEM measurements, one measuring at 5 cm and 100 cm above the surface, and the other one at 15 cm and 50 cm. GEM was measured using Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy (CV-AFS). Gradients for the instruments were calculated separately and combined with micrometeorological measurements. This gave two calculations of the fluxes of mercury between the atmosphere and the surface. Fluxes of GEM were calculated using GEM flux gradient method. Due to different challenges with the meteorological instrument, the only period with flux measurements is January 10 2011 until June 9 2011.

A net deposition of GEM was recorded during the period of January 2011 until June 2011. The deposition was highest during April, after the sunrise, and before the snow melted. The fluxes from this study were found to differ considerably from a previous study at Ny-Ålesund (spring 2008), where it was measured a net emission of GEM from the surface snow to the atmosphere. The deposition of reactive gaseous mercury (RGM) was also different from previous Arctic studies. This spring GEM was oxidized to RGM in lower scale than normal, and the deposition of RGM (and particulate mercury (PHg)) was therefore lower than in previous studies.

During summer, autumn and winter (2010-2011) the GEM gradient were quite stable, without any clear seasonal trend. This was as expected since deposition and emission of mercury is highest after the spring sunrise and before the snow has melted. The oxidation of GEM to RGM is radiation dependent. This is comparable to fluxes measured at other Arctic locations.

Due to nonsystematic variance between the instruments measuring GEM, it was

not possible to create one gradient system combining every four measuring heights. The use of two different GEM-gradient systems, one for each instrument, showed net deposition of  $2000 \text{ ng m}^{-2}$  (100 cm and 5 cm) and  $3500 \text{ ng m}^{-2}$  (50 cm and 15 cm). These differences was explained by re-emission of GEM in the nearest centimeter above the surface. The theory behind these kind of flux measurements (Monin Obukhov's similarity theory) suggest that fluxes should be approximately constant with height in the surface boundary layer. This study discovered a non-linear GEM concentration profile. For instance, the concentration gradient between 15 cm and 50 cm is larger than the gradient between 50 cm and 100 cm in periods with great fluxes. The present study point out that choice of measuring heights have great impact in the flux measurements.

# Innhold

<b>1</b>	<b>Innledning</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teori</b>	<b>3</b>
2.1	Kvikksølv - generelt . . . . .	3
2.1.1	Kilder for kvikksølv i luft . . . . .	3
2.1.2	Kvikksølv som miljøgift . . . . .	4
2.2	Kvikksølv i polare strøk . . . . .	5
2.2.1	Atmospheric Mercury Depletion Event (AMDE) . . . . .	6
2.3	Målemetoder . . . . .	9
2.3.1	Målinger av elementært gassfasekvikksølv (GEM) . . . . .	9
2.3.2	Fluks og mikrometeorologi . . . . .	10
2.4	Deposisjon og re-emisjon . . . . .	11
2.4.1	Deposisjon av reaktivt gassfasekvikksølv (RGM) og partikulært kvikksølv (PHg) . . . . .	12
2.4.2	Tidligere studier . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Eksperimentelt</b>	<b>16</b>
3.1	Målinger i luft . . . . .	16
3.1.1	Prøvetaking av elementært gassfasekvikksølv (GEM) . . . . .	17
3.1.2	Valg av høyder . . . . .	19
3.1.3	Vedlikehold . . . . .	20
3.1.4	Specieringsmålinger . . . . .	21
3.2	Meteorologiske målinger . . . . .	21
3.3	Snøprøver . . . . .	22
3.4	Kvalitetssikring . . . . .	22
3.4.1	Kvalitetssikring i praksis . . . . .	23
3.4.2	Beregnete deteksjonsgrenser . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Resultater og diskusjon</b>	<b>25</b>
4.1	Meteorologiske målinger . . . . .	25
4.2	Totale kvikksølvflukser . . . . .	25



4.2.1	Akkumulert deposisjon/emisjon . . . . .	28
4.3	Hva skjer under store deposisjonsepisoder? . . . . .	29
4.3.1	Deposisjon av elementært gassfasekvikksølv (GEM) . . . . .	29
4.3.2	Speciering . . . . .	31
4.3.3	Flukser og snøprøver . . . . .	33
4.4	Konsentrasjonsgradienter - Hele perioden . . . . .	33
4.5	Gradientforskjeller - Årsaker . . . . .	35
4.5.1	Konsekvenser av høydevalg . . . . .	35
4.6	Sammenligning av instrumenter og inntak . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>38</b>
5.1	Resultater - konklusjon . . . . .	38
5.2	Tips for senere studier . . . . .	39
	<b>Referanser</b>	<b>40</b>
<b>A</b>	<b>Vedlegg</b>	<b>45</b>
A.1	Utdrag fra loggen . . . . .	45
A.2	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) . . . . .	47
A.3	Meteorologi . . . . .	48
A.3.1	Atmosfærisk stabilitet . . . . .	48
A.3.2	Meteorologiske forhold våren 2011 . . . . .	51

## 1 Innledning

Kvikksølv (Hg) har i mange år vært i søkelyset blant forskere, på grunn av sin giftighet for mennesker og andre organismer. Organisk kvikksølv (i hovedsak metylkvikksølv  $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ ) gjør blant annet skader på sentralnervesystemet, og lagres i fettvev, slik at det lett bioakkumuleres videre i næringskjeden (Walker and Hopkin, 2006).

I atmosfæren foreligger kvikksølv i hovedsak som elementært gassfasekvikksølv (GEM,  $\text{Hg}(0)$ ), som er en svært stabil forbindelse. Residenstiden til GEM i atmosfæren er 6-24 måneder, og dermed vil kvikksølvet bevege seg langt fra kilden, før den avsettes eller omformes (Schroeder and Munthe, 1998). Dermed vil betydelige mengder kunne nå helt til polare strøk. I 1998 ble det publisert en artikkel som viste at konsentrasjonen av elementært kvikksølv i atmosfæren falt drastisk i enkelte episoder på våren i arktiske strøk (Schroeder et al., 1998). Disse vårlige episodene har i senere tid fått navnet Atmospheric Mercury Depletion Event (AM-DE), og har vist seg å være sirkumpolare (Steffen et al., 2008). Det som skjer er at GEM omformes til reaktivt gassfasekvikksølv (RGM,  $\text{Hg}(\text{II})$ ), som er langt mer reaktivt, og vil avsettes på snø- eller isoverflater eller tilknytte seg aerosoler (partikulært kvikksølv, PHg) (Steffen et al., 2008). Videre studier har vist at det er et komplisert system av kjemiske og fysiske faktorer som styrer fluksen av kvikksølv mellom snø og atmosfæren i Arktis. Det har vist seg at GEM oksideres til toverdige kvikksølv i fotokjemiske reaksjoner med diverse halogenforbindelser, i hovedsak bromoksid ( $\text{BrO}$ ) (Macdonald et al., 2005). Det har også blitt vist god korrelasjon mellom avsetning av kvikksølv og fortynningsepisoder for ozon ( $\text{O}_3$ ) (Schroeder and Munthe, 1998).

Det finnes svært få langtidsmålinger av kvikksølvflukser i arktiske strøk, men det er gjort en del studier gjennom vårhalvåret. Resultatene fra disse spriker mye, hvor noen studier viser netto deposisjon av kvikksølv (Alert, Canada) (Cobbett et al., 2007), mens andre melder om deposisjon av RGM og re-emisjon av GEM.

Steen et al. (2009) meldte om større emisjon av GEM enn avsetning av RGM og GEM til sammen, dvs en netto emisjon av kvikksølv (Ny-Ålesund 2008). Verdiene til Steen et al. (2009) er i en nyere artikkel korrigert, som følge av nye verdier for avsetningshastigheten til RGM. Den støtter dermed andre studier som sier at snø- og jordoverflaten i arktiske strøk virker som et sluk for atmosfærisk kvikksølv (Steen et al., 2011b).

Det er i hovedsak to ulike metoder som er brukt for fluksmålinger, en kammermetode og en mikrometeorologimetode (Steffen et al., 2008). I denne studien fokuseres det på mikrometeorologi, som bygger på Monin-Obukhovs likhetsteori, som sier at fluksen skal være tilnærmet lineær med høyden i den nederste delen av atmosfæren (Businger, 1986). Det vil si at man ved hjelp av vertikal konsentrasjonsgradient og meteorologiske målinger kan finne verdier for fluksen av en gass. I tidligere kvikksølvstudier har man imidlertid hatt vanskeligheter med å finne denne lineariteten, og dette har ført til mer usikkerhet i resultatene. Dette skyldes blant annet stor aktivitet av både RGM og GEM i de nederste centimeterne over bakken (Steen et al., 2009).

I denne studien måler man GEM-konsentrasjoner med to ulike instrumenter og ved totalt fire forskjellige høyder, mot normalt to høyder (Steen et al., 2009). Dette muliggjør bruken av to gradientsystemer samtidig, som vil kunne gi bedre sikkerhet i resultatene. I tillegg vil det være potensielt mulig å bruke alle målingene i et gradientsystem for å sjekke lineariteten. Dette krever imidlertid at måleinstrumentene måler tilnærmet likt.

## 2 Teori

### 2.1 Kvikksølv - generelt

Kvikksølv er et unikt metall på mange måter. Med sitt lave smeltepunkt ( $-38,87^{\circ}\text{C}$ ) er det det eneste metallet i det periodiske systemet som er flytende ved normale temperaturer ( $\text{Hg}(l)$ ). Årsaken til det lave smeltepunktet er svært svake metallbindinger, og disse bindingene fører også til høyt damptrykk ved romtemperatur (Rayner-Canham and Overton, 2006). Med tanke på at kvikksølv dampen, i tillegg til å være flyktig, er skadelig selv i små mengder, har kvikksølv lenge vært i søkelyset for forskere. I den vestlige verden har man også begrenset bruken av kvikksølv mer og mer de siste tiårene (Pacyna et al., 2006).

I uorganiske forbindelser foreligger kvikksølv som regel som enverdig eller toverdig kation ( $\text{Hg}(I)$ ) eller  $\text{Hg}(II)$ ), hvor  $\text{Hg}(II)$  er mest vanlig. De fleste uorganiske forbindelsene har kovalente bindinger, og er dermed lite løselige i vann og andre polare løsemidler. Dette er i sterk kontrast til de viktigste organiske kvikksølvkomponentene, som er polare og lettløselige (Rayner-Canham and Overton, 2006). Metylkvikksølvforbindelser  $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$  blir ansett for å være de viktigste organiske forbindelsene. Disse er lettløselige i vann, og skadelige for dyr og mennesker (se kapittel 2.1.2).

#### 2.1.1 Kilder for kvikksølv i luft

GEM har lang residenstid i atmosfæren (6-24 måneder), og vil dermed kunne vandre langt i atmosfæren før den avsettes eller omformes (Schroeder and Munthe, 1998). Det gjør det vanskelig å vite hvilken kilde kvikksølvatomene kommer fra. Vanskelig blir det også av at man har mange forskjellige kilder for atmosfærisk kvikksølv, både naturlige og antropogene. I jordskorpa foreligger kvikksølv oftest

som kvikksølv-sulfid, i mineraler med navnet sinober. Utvinnelse av kvikksølv har funnet sted i svært mange år, og mineralet er først og fremst vanlig i Sør-Europa, Kina, Russland, Mexico og USA. Sinober er relativt stabile, og vil dermed ikke være noen stor bidragsyter for kvikksølv i lufta. En større bidragsyter er aktive vulkaner, som kan slippe ut betydelige mengder kvikksølv årlig (Pacyna et al., 2006). Modeller og eksperimenter har ved flere anledninger vist at rundt halvparten av kvikksølvet som emitteres til atmosfæren kommer fra naturlige kilder, mens den andre halvparten har antropogene kilder (Pacyna et al., 2006).

Emisjon fra havet er også en viktig kilde for kvikksølv i luft. Det diskuteres hvorvidt dette skal regnes som en direkte, naturlig emisjon, eller som en re-emisjon av tidligere emitert kvikksølv. Hvorvidt dette skal regnes som en naturlig eller en antropogen kilde kan diskuteres (Pacyna et al., 2006).

De mest kjente bruksområdene for kvikksølv er som amalgamforbindelser i tenner og i termometere, og begge disse er bidragsytere til atmosfærisk kvikksølv. Men de viktigste antropogene kildene kommer fra fossilt brensel, kullkraftverk og bruk av kvikksølv for utvinnelse av gull og andre edle metaller fra gruver. For utvinnelse av blant annet gull i gruver, kan man benytte kvikksølv for å danne stabile kvikksølv-gull-amalgamer (Baeuml et al., 2011). Etter 1960-årene har denne metoden for utvinnelse av gull blitt brukt stadig mindre. Generelt har bruken av kvikksølv gått kraftig tilbake i den vestlige verden, mens utslipp fra Asia og Afrika har økt, slik at de totale utslippene er relativt konstant (Pacyna et al., 2006).

### 2.1.2 Kvikksølv som miljøgift

Det er først og fremst organiske kvikksølvforbindelser som utgjør en betydningsfull trussel for organismer. Metylkvikksølv kan dannes fra uorganisk kvikksølv blant annet av bakterier og vandige organismer. Disse lettløselige forbindelsene tas lett opp av dyr og lagres i fettvev. Kvikksølvet bioakkumuleres lett videre i nærings-

kjedene, og dyr høyt oppe i kjeden er dermed ekstra sårbare for kvikksølv (Chetelat and Amyot, 2009). Det er blant annet funnet isbjørn som har tatt skade av for høye konsentrasjoner av kvikksølv (Sonne, 2010). Inuittene på Grønland har på grunn av et fettholdig kosthold et høyere inntak av kvikksølv enn det Verdens helseorganisasjon (WHO) anbefaler (Hansen et al., 1990). Det er også ventet at mengden metylkvikksølv i Arktis vil øke som følge av klimaendringer, og en antatt høyere global temperatur (Chetelat and Amyot, 2009).

Man bruker ofte ordet kvikksølvforgiftning når kroppen blir svekket som følge av forhøyet kvikksølveksponering. I tillegg til å bli forgiftet gjennom mat, kan man også bli forgiftet gjennom innånding av støv fra sinober eller gjennom innånding av kvikksølv damp. Dette har blant annet blitt påvist hos tannlegeassistenter, som framstilte kvikksølv amalgamer daglig. Kvikksølv har blant annet vist seg å svekke sentralnervesystemet, og kan føre til psykiske problemer (Svendsen et al., 2010).

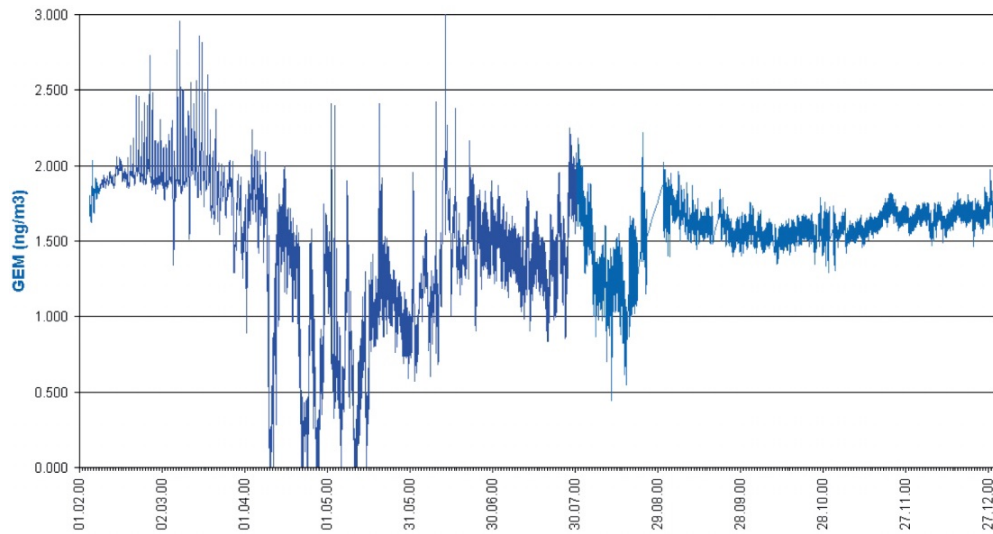
## 2.2 Kvikksølv i polare strøk

Ettersom GEM har lang residenstid i atmosfæren (6-24 måneder), vil mye langtransportert kvikksølv havne i polare strøk (Schroeder and Munthe, 1998). Flere forskere har uttrykt bekymring for at polare strøk virker som et sluk for atmosfærisk kvikksølv (blant annet Berg (2002)). Det har vært flere forsøk på å finne ut hvor mye som avsettes i polare strøk hvert år, men tallene spriker og usikkerheten er stor. I 2004 ble det presentert en artikkel som viste at det avsettes opp mot 300 tonn kvikksølv per år i Arktis (Ariya et al., 2004), mens nyere studier har beregnet netto avsetning på 60 tonn per år (Holmes et al., 2010). Årsaken til de store mengdene, kommer fra spesielle kjemiske og fysiske forhold som påvirker kvikksølvsyklusen i polare strøk.

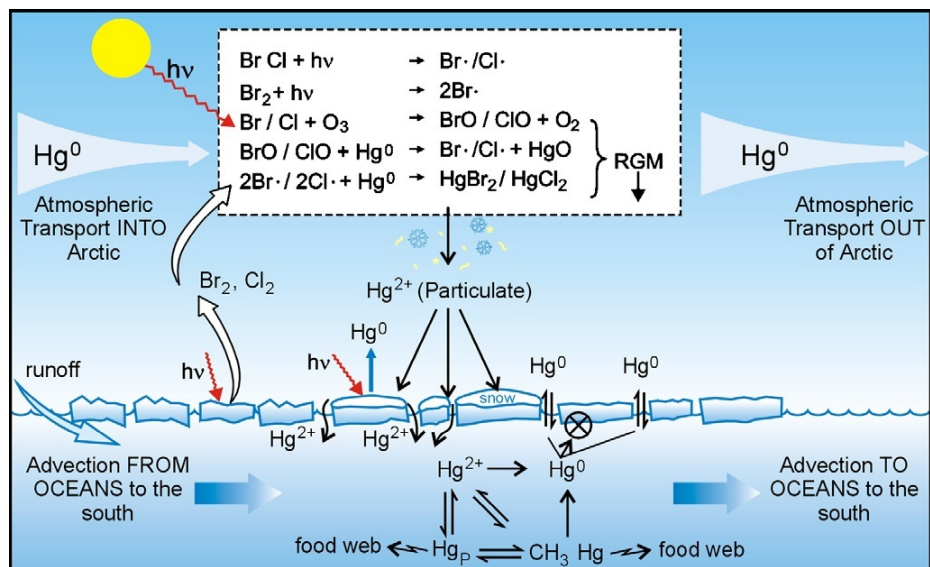
### 2.2.1 Atmospheric Mercury Depletion Event (AMDE)

Mange av reaksjonene som sørger for avsetning av kvikksølv er avhengige av stråling fra sola. Dette innebærer at det vil være stor årstidsvariasjon, ettersom tilgangen på UV-stråler fra sola er minimal gjennom polarvinteren. Det som satte forskere på sporet av dette var oppdagelsen av såkalt Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDE) i Alert, i nordvestre del av Canada, våren 1995 (Schroeder et al., 1998). Det ble vist i denne studien at det var episoder med stort fall i kvikksølvkonsentrasjoner i lufta. Episodene inntraff etter solens tilbakekomst på våren, og viste perioder hvor konsentrasjonen minket fra normale verdier på 1,3-1,5 ng m<sup>-3</sup> til verdier under 0,5 ng m<sup>-3</sup>. Det ble antatt at fallet i konsentrasjon skyldtes deposisjon av kvikksølv til snøen. Identiske fortyningsepisoder har i ettertid blitt funnet i en rekke andre polare strøk, blant annet i Ny-Ålesund (figur 1) (Berg et al., 2003), Andøya (Berg et al., 2008), Barrow, Alaska (Lindberg et al., 2001) og Station Nord, Grønland (Skov et al., 2004). I tillegg har AMDE blitt målt i Neumeyer, Antarktis (Ebinghaus et al., 2002), og ved den norske stasjonen i Antarktis, Troll (Hansen et al., 2009). Gjennom disse funnene kan man si at fortyningsepisodene er sirkumpolare.

Observasjonene fra Alert i 1995 viste også klar korrelasjon mellom fortyning av kvikksølv (AMDE) og fortyning av ozon (O<sub>3</sub>) (Schroeder et al., 1998). Fall i GEM- og ozon-konsentrasjon viste seg å følge hverandre meget godt, og samme trend har blitt funnet flere andre steder (Berg et al., 2003; Skov et al., 2004). Det har blitt vist at ozon omdannes til O<sub>2</sub> ved hjelp av en fotokjemisk reaksjon med halogenene brom og klor. I denne reaksjonen dannes også bromoksid (BrO) og kloroksid (ClO), og det er trolig disse reaktive halogenene som oksiderer GEM til reaktivt gassfasekvikksølv (RGM) (Ariya et al., 2004; Steffen et al., 2008). RGM er langt mer reaktivt og har langt større avsetningsgrad enn GEM (Zhang et al., 2009). Figur 2 oppsummerer kvikksølvsyklusen i arktiske strøk.



Figur 1: Eksempel på AMDE fra Ny-Ålesund våren 2003, hentet fra Berg et al. (2003)

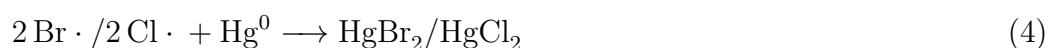


Figur 2: Oversikt over kvikksølvssyklusen i Arktis, hentet med tillatelse fra Steffen et al. (2008)

De viktigste reaksjonene ved dannelse av RGM følger her:







Ytterligere forskning har vist forhøyede konsentrasjoner av bromoksid i områdene hvor AMDE har funnet sted. Ved bruk av satellitter har det blitt observert økt BrO-konsentrasjon i polare områder i forbindelse med fortytningsepisoder (Skov et al., 2004; Sprovieri et al., 2005). Det er dermed antatt at bromforbindelser, særlig BrO og bromradikaler, er hovedbidragsyterne ved dannelse av RGM. Den viktigste kilden til brom i arktiske strøk er havvann og havis. Det har vist seg at det har vært en økt emisjon av brom fra saltvann til atmosfæren på våren. Videre studier melder at denne økningen av bromholdige aerosoler kan være om mot 20 ganger normale høstverdier (Lindberg et al., 2002). Hva dette skyldes har det vært forskjellige forklaringer på, men at aerosoler fra sjøvann er hovedkilden til brom er det enighet om (Steffen et al., 2008). Det har også blitt vist at åpne sjøvannområder som er omgitt av is, frigir større mengder reaktive halogener, og at mengden som frigis øker hvis UV-stråling fra sola er tilgjengelig (Steffen et al., 2008). Carignan and Sonke (2010) har også vist at mengden kvikksølv som er avsatt på ulike typer lav er omvendt proporsjonal med lengden til nærmeste hav, noe som skyldes at kvikksølv er avhengig av bromdannelse fra saltvann for å bli avsatt.

## 2.3 Målemetoder

### 2.3.1 Målinger av elementært gassfasekvikksølv (GEM)

Det benyttes i hovedsak to ulike metoder for å måle GEM-konsentrasjon i luft, atomisk absorpsjonsspektrometri (AAS) og atomisk fluorescensspektrometri (AFS). I denne studien har sistnevnte blitt brukt, nærmere bestemt en Cold-Vapour AFS (CV-AFS). Dette instrumentet benytter seg av kvikksølvets lett-flyktige egenskaper til å skille det fra andre forbindelser, dermed kan man måle kvikksølv ved svært lave konsentrasjoner. Man benytter det faktum at GEM danner amalgamer med edle metaller (Steffen et al., 2008). Dermed kan man prekonsentrere GEM som kvikksølvamalgam på såkalte gullfeller. Etter prekonsentrering fjernes kvikksølv fra gullet ved hjelp av termisk desorpsjon, og sendes inn i spektrometeret for deteksjon. Metoden sørger for en deteksjonsgrense ned mot 0,1 pg (Tekran Inc., 1998).

Grunnprinsippene bak AFS bygger på at frie analyseatomer absorberer ultrafiolett stråling fra en lyskilde med kjent bølgelengde (for kvikksølv 253,7 nm). Denne bølgelengden er avpasset grunnstoffet man analyserer, slik at energien til strålingen sørger for å eksitere analyseatomene til en høyere energitilstand. Etter noen få millisekunder, vil eksiterte atomer emitere tilbake til grunntilstanden sin, og frigi energien som strålingsenergi. Denne strålingsintensiteten er direkte proporsjonal med mengden kvikksølv i prøven. Fordelen ved bruk av AFS i forhold til vanlig AAS er lavere bakgrunnsstøy og større lineært konsentrasjonsområde. Lavere bakgrunnsstøy sørger for lavere deteksjonsgrense og bedre selektivitet (Herber and Stoeppler, 1994).

### 2.3.2 Fluks og mikrometeorologi

Når man snakker om fluks av kvikksølv, menes utveksling av kvikksølv mellom atmosfæren og snø- eller jordoverflaten. Dette kan skje på to måter, ved emisjon fra overflaten til lufta, eller ved deposisjon fra lufta til snøen/jorda. For å gjøre gode beregninger av flukser kan man benytte mikrometeorologiske måledata. I tillegg er det nødvendig å måle konsentrasjoner av kvikksølv ved to eller flere forskjellige høyder over bakkenivå. Samtidig er man avhengige av en del meteorologiske data for å beregne fluksen. Dette er en anerkjent metode, som har blitt brukt for fluksmålinger av en rekke atmosfæriske forbindelser. Fordeler og ulemper med metoden har blitt utførlig diskutert av Businger (1986). Metoden har også blitt brukt for kvikksølv i polare strøk tidligere, blant annet i Ny-Ålesund (Steen et al., 2009) og i Alert, Canada (Cobbett et al., 2007). Denne metoden er kun egnet for flukser av GEM. For RGM (og PHg) er konsentrasjonene svært små, slik at gradienter er vanskelige å måle.

Mikrometeorologi handler om å måle luftstrømmer i den laveste delen av atmosfæren. Luftbevegelser som foregår i denne delen av lufta er praktisk talt alltid knyttet til turbulens (Seinfeld and Pandis, 2006). Atmosfærisk turbulens er små, lokale luftbevegelser som er ansvarlig for overføring av varme, vanndamp, sporgasser og aerosoler mellom overflaten og atmosfæren. Turbulentstrømmer er både uregelmessige og tilfeldige, og stammer som regel fra luftforskyvninger i lufta i nærheten (Seinfeld and Pandis, 2006). Ser man på røyk fra et bål, vil man kunne observere slike uregelmessige bevegelser hele tiden.

Grunnteorien bak denne metoden for fluksmålinger er Monin-Obukhovs likhetsteori (similarity theory). Denne teorien beskriver forholdet mellom ikke-dimensjonerte vertikale bevegelser (strømninger og turbulens) i den nederste delen av atmosfæren, som funksjon av noen få viktige parametere (Glickman, 2000). Disse viktige parametrene gir til sammen en verdi for "the turbulent transfer coefficient", også kalt eddy-diffusjonen ( $K$ ). Teorien bygger på at overflatelaget i atmosfæren (de nederste

10 % av grenselaget) er homogen. Det vil si at man antar at flukser i overflatelaget er lineær i forhold til høyden over bakken. Fluksen skal teoretisk sett ha en lineær utvikling ved høydeendring (Glickman, 2000). Ved å gjøre denne antakelsen kan man beregne kvikksølvflukser. Dette forsetter at man måler konsentrasjonsgradienter mellom to målehøyder.

Grunnlikningen for utregning av flukser ( $F$ ) er gitt her:

$$F = -K \frac{\partial C}{\partial z} \approx \frac{u_* k (c_2 - c_1)}{\ln(z_2 - d / z_1 - d) - \Psi_{h_2} + \Psi_{h_1}} \quad (5)$$

Hvor førstedel av likningen er en teoretisk beregning av fluks ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ved nøytrale forhold, hvor  $K$  er eddy-diffusjonen ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Eddy-diffusjon varierer ut fra bevegelser i lufta (turbulens), overflateendringer på bakken og høyden over bakken (Edwards et al., 2005). I praksis bruker man andre del av likningen, hvor parameterne som trengs for å beregne eddy-diffusjonen er tatt med. Her er  $c_1$  og  $c_2$  GEM-konsentrasjoner ( $\text{ng m}^{-3}$ ) ved henholdsvis høyde  $z_1$  (m) (nederste inntak) og  $z_2$  (m) (øverste inntak),  $k$  er von Karmans konstant (0,4) og  $d$  er i dette tilfellet snødybde (i meter) (Edwards et al., 2005).  $u_*$  er friksjonshastighet ( $\text{m s}^{-1}$ ), som er en direkte målbar parameter. Friksjonshastigheten representerer påvirkningen atmosfæren gjør mot overflaten.

$\Psi_{h_1}$  og  $\Psi_{h_2}$  fra likning 5 er integrerte stabilitetsfunksjoner for varme ved høydene  $z_1$  og  $z_2$ . Disse verdiene beregnes ut fra likning A.3, A.4 og A.5, avhengig av stabilitetsforholdene i lufta. Videre teori om atmosfærisk stabilitet finnes i vedlegg, kapittel A.3.1.

## 2.4 Deposisjon og re-emisjon

Som nevnt tidligere er avsetningen av GEM avhengig av mange kjemiske og fysiske forhold. Man skiller også mellom tørr- og våtavsetning. Generelt kan man si

at tørravsetning menes deposisjon fra atmosfæren til overflaten uten påvirkning av nedbør. Faktorene som avgjør mengden tørrdeponering er den atmosfæriske turbulensen, kjemiske egenskaper for deposisjonskomponenten og egenskapene til overflaten (Seinfeld and Pandis, 2006). Våtavsetning er avsetning som skjer som følge av at nedbør drar med seg partikler og atomer fra luften til bakken. De fleste tidligere studier har vist at størstedelen av avsetningen av kvikksølv er av RGM, mens GEM re-emiteres hvis forholdene ligger til rette for det (Steffen et al., 2008). Mer om tidligere studier i kapittel 2.4.2.

#### 2.4.1 Deposisjon av reaktivt gassfasekvikksølv (RGM) og partikulært kvikksølv (PHg)

På grunn av svært lave konsentrasjoner av RGM og PHg er det ikke mulig å måle gode gradienter av disse kvikksølvspesiene. Men tidligere studier har funnet verdier for avsetningshastigheten ( $v_d$ ) for RGM og PHg (Zhang et al., 2009), og den kan brukes for å beregne fluksen ut fra følgende formel.

$$F = -v_d C \tag{6}$$

I likning 6 er  $F$  fluksen ( $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $v_d$  er avsetningshastigheten ( $\text{m s}^{-1}$ ) og  $C$  er konsentrasjonen ( $\text{ng m}^{-3}$ ) til speciet man vil beregne fluksen til. Konsentrasjonen må måles i den nederste delen av overflatelaget i atmosfæren (Seinfeld and Pandis, 2006). Det har blitt beregnet avsetningshastigheter for RGM og PHg, hvor RGM ligger mellom  $-0,5 \text{ cm s}^{-1}$  og  $-6 \text{ cm s}^{-1}$ , og PHg ligger mellom  $-0,02 \text{ cm s}^{-1}$  og  $-2 \text{ cm s}^{-1}$  (Zhang et al., 2009). Dette betyr at RGM har større avsetningsgrad enn PHg.

### 2.4.2 Tidligere studier

Målinger av GEM-flukser har blitt gjort flere ganger tidligere i polare strøk. I Ny-Ålesund ble det målt flukser fra starten av mars til midten av juni 2008. Her ble det målt en total emisjon av GEM fra overflaten på  $7500 \text{ ng m}^{-2}$ , mens avsetningen av RGM og GEM totalt var på  $2500 \text{ ng m}^{-2}$  (Steen et al., 2009). Avsetningen har i senere tid blitt korrigert, som følge av nye verdier for avsetningshastigheten ( $v_d$ ) til RGM og PHg (Steen et al., 2011b). De ny avsetningshastighetene ble presentert i Zhang et al. (2009)). Det ble konkludert med at avsetningen av RGM og PHg var noe større enn den totale emisjonen av GEM i 2008. Utenom re-emisjonen over snødekket overflate på våren, var GEM-emisjonen liten. Emisjonen av GEM var langt mindre etter snøen hadde forsvunnet, selv om avsetningen av RGM var tilstede gjennom hele sommeren. Dette ble forklart med at Hg(II) danner stabile komplekser med organisk materiale i jorda, og dermed vil mindre kvikksølv re-emiteres (Steen et al., 2011b).

I Alert, Canada ble det målt GEM-flukser fra starten av februar til midten av juni 2007. Studien viste netto deposisjon av GEM gjennom studien, og med særlig stor avsetning i februar (Cobbett et al., 2007). Det er viktig å merke seg at det i artikkelen til Cobbett et al. (2007) er målt flukser per sekund og ikke per time, slik det faktisk står i teksten. Dermed må alle fluksresultater multipliseres med 3600 (antall sekunder i en time) for å få riktige verdier. I Barrow, Alaska, ble det også målt flukser av kvikksølv. I løpet av to uker i månedskiftet mars til april 2006 ble det målt en netto avsetning av kvikksølv på  $0,7 \mu\text{g m}^{-2}$ , som tilsvarer omtrent  $0,7 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Brooks et al., 2006). Her var det stor RGM-deposisjon, mens GEM-fluksen var positiv (Brooks et al., 2006). Til slutt ble det gjennom våren 2000 gjort målinger ved Alert, Canada, som viste netto avsetning av kvikksølv, med avsetning av RGM og re-emisjon av GEM. Her ble det også funnet en korrelasjon mellom økt temperatur og økt GEM-emisjon. Blant annet økte re-emisjonen under snøsmelting (Steffen et al., 2002). Studiene i Alert viste også en egen kvikksølv-syklus i de nærmeste centimeterne over snøoverflaten. I denne delen ble det registrert stor

grad av re-emisjon.

Alle disse studiene som er nevnt har benyttet mikrometeorologi og gradientmetode. En annen metode som har vært brukt er en kammermetode, hvor man benytter et lite innkapslet overflateareal (for eksempel en snøoverflate) og måler endringer i kvikksølvemisjon rett over overflaten. Metoden har visse begrensninger, ettersom kammeret blir isolert fra atmosfærisk turbulens (Steffen et al., 2008). Sommar et al. (2007) brukte denne metoden ved Ny-Ålesund våren 2002, og rapporterte om gjennomsnittlig GEM-fluks på  $8 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (det vil si netto emisjon).

Felles for studiene som er nevnt er at alle er gjort på vårparten. Andre studier har vist at det er stabile konsentrasjoner av alle kvikksølvkomponentene resten av året. Typiske GEM-konsentrasjon ved Ny-Ålesund er 1,4-1,5, mens verdier av RGM og PHg er svært små (noen få pikogram) (Berg et al., 2003). Sammenligner man studier gjort av flukser på våren, ser man at resultatene spriker mye. Mest sannsynlig skjer det en stor avsetning av kvikksølv, men en betydelig del av kvikksølvet vil re-emiteres i løpet av kort tid. Steffen et al. (2008) konkluderer med at det er netto deposisjon av RGM til snøen gjennom våren og til jorda på sommeren, mens emisjon av GEM vil være større over snø enn jord. Avsetning av RGM avhenger i hovedsak av hvor mye GEM som oksideres. Ettersom det finnes få gode fluksmålinger gjennom et helt kalenderår er det vanskelig å si hva totalverdien av fluksen vil være gjennom et år.

Det finnes ingen standardiserte metoder for valg av målehøyder. Steen et al. (2009) og Cobbett et al. (2007) valgte å sette nederste inntak innenfor de nederste tre centimeterne over bakken, mens øverste inntak var henholdsvis 50 cm og 100 cm. Begge disse rapporterer om betydelige mengder emisjon. Det er grunn til å tro at det vil være økt nivå av flukser rett over snøen, og særlig vil det være økte nivåer av re-emisjon.

Steen et al. (2009) målte en periode ved tre ulike målehøyder, 1 cm, 5 cm og 50

cm, for å sjekke lineariteten i systemet. Flukser ble beregnet mellom 50 cm og 5 cm, 50 cm og 1 cm og 5 cm og 1 cm. Det ble ikke funnet en fullgod linearitet i dette forsøket, og det ble forklart ut fra forstyrrelser fra snøpartikler for nederste inntak. I tillegg ble det kommentert at tidsoppløsningen er for svak. Siden det tok 20 minutter å fullføre en syklus med målinger. Værmessig kan det skje veldig mye på denne tida, og dette kan ofte påvirke resultatet. Ved å senke analysetida, vil man ikke ha like god sensitivitet, og det er avgjørende å ha god sensitivitet for å kunne måle gradienter. Dette skyldes at konsentrasjonsgradienter under  $0,1 \text{ ng m}^{-3}$  faktisk kan gi betydelige fluksverdier.



### 3 Eksperimentelt

Prøvelokaliteten er i Ny-Ålesund ( $78^{\circ}54'N$ ,  $11^{\circ}52'E$ ), som ligger på vestsida av Svalbard (se figur 3). Tettstedet var tidligere et gruvesamfunn, men etter en større gruveulykke i 1962 ble kulldriften avsluttet. Fra 1964 har Ny-Ålesund vært et senter for internasjonal forskning og miljøovervåkning, hvor Kings Bay AS har vært ansvarlig for drift. Gjennom strenge regler for søppelsortering og regulert transport i området rundt Ny-Ålesund, har dette blitt et godt forskningsområde med svært liten lokal menneskelig påvirkning.

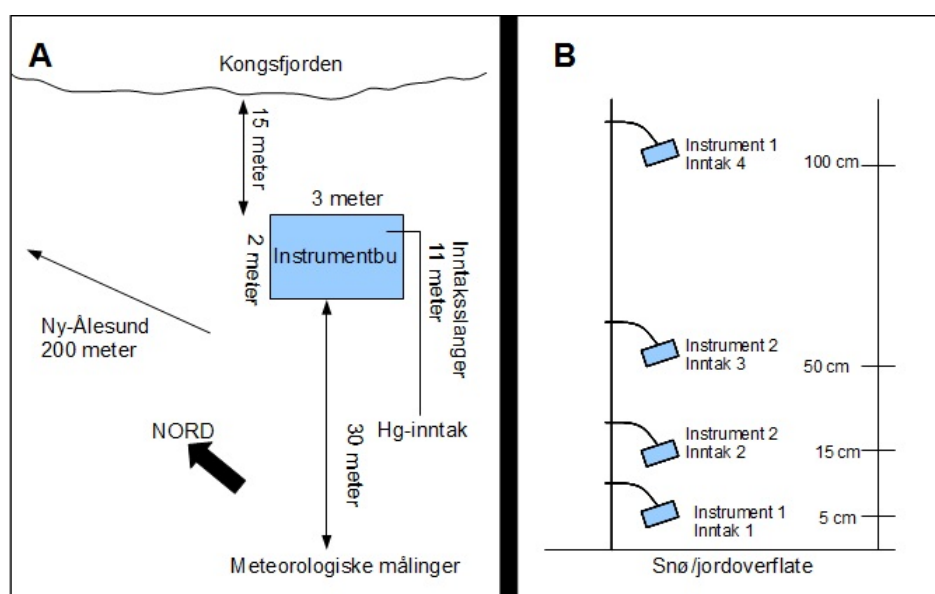


Figur 3: Oversikt over Svalbard og plassering av Ny-Ålesund, hentet fra helenorge.no

#### 3.1 Målinger i luft

Fra slutten av april 2010 ble det brukt to separate måleinstrumenter, begge utstyrt med et AFS-instrument (Tekran Modell 2537B) og en fordeler (Tekran Modell

1110). Fordeleren benyttes for å variere mellom to inntakshøyder på hvert instrument. Totalt ble det dermed målt GEM-konsentrasjoner ved fire ulike høyder. Dette ble gjort for å forbedre målesikkerheten, og for å kunne ha ett gradientsystem med fire ulike målehøyder. Eventuelt skulle det brukes to gradientsystemer, med et system for hvert instrument. Målehøydene som ble valgt var 5 cm, 15 cm, 50 cm og 100 cm, hvor øvre og nedre inntak ble målt på instrument 1, mens de to midterste ble målt på instrument 2 (mer om høydevalgene i kapittel 3.1.2). Figur 4 viser en oversikt over området analysene er utført, samt oversikt over inntakshøydene.



Figur 4: Oversikt over måleområdet (a) og instrumentinntakene (b)

### 3.1.1 Prøvetaking av elementært gassfasekvikksølv (GEM)

Gullfeller som prekonsentrerer GEM før eksitasjonen finner sted, er en veldig viktig prosess under GEM-målinger. For å forlenge levetiden til gullfellene, benyttes en sodalime-blanding. Dette er en blanding av granulater av kalsiumhydroksid ( $\text{CaOH}_2$ ), natriumhydroksid ( $\text{NaOH}$ ), kaliumhydroksid ( $\text{KOH}$ ) og vann, som analyselufta må passere på vei inn mot analyseinstrumentet. Granulatene vil ikke

påvirke elementært kvikksølv, men vil felle ut potensielt skadelige forbindelser som syreholdige gasser og halogenforbindelser. Med denne hindringen vil man ikke gullfellene passifiseres (Tekran Inc., 1998). Det er nødvendig å bytte ut granulæne jevnlig, særlig i perioder med større konsentrasjoner av RGM (hovedsaklig april-mai).

I tabell 1 ser man hvordan instrumentene varierer mellom inntakene. Et instrument måler på to forskjellige høyder, og det varieres mellom to ulike gullfeller, for å få to separate paralleller. Ved en svekkelse på en av fellene, vil dette avdekkes ved å se systematiske forskjeller i GEM-konsentrasjonene. I tillegg vil bruken av to feller sørge for at fellene får tid til å få bort ferdiganalysert luft, før innsuging av ny analyseluft starter.

Tabell 1: Oversikt over inntak og feller

Tidsintervall (min)	Inntak	Felle
0 - 5	Inntak 1	Felle A
5 - 10	Inntak 1	Felle B
10 - 15	Inntak 2	Felle A
15 - 20	Inntak 2	Felle B
20 - 25	Inntak 1	Felle A

Som man ser av tabellen suges det på samme høyde to ganger (2x5 minutter), før man bytter inntakshøyde. Det vil si at en hel syklus av målinger varer i 20 minutter, og gradienter beregnes for hvert 20. minutt ved hjelp av interpolering. Data fra meteorologiske målinger ble tilpasset gradientsyklusen (mer om dette i kapittel 3.2).

Slangene som ble brukt var av teflon (1/4" i ytre diameter) og i enden av slangene ble det satt på filterbokser (uten filter) for å beskytte mot nedbør og andre uønskede partikler (se figur 5). På vei inn i selve instrumentet går lufta gjennom et rør fylt med sodalime, og videre gjennom et filter. Inne i instrumentet pre-konsentreres kvikksølv på en gullfelle, hvor kvikksølvamalgam dannes. Mens det



Figur 5: Bilde av filterholder på enden av innsugingsslange. Foto: T. Strandberg

strømmer ny luft inn til prekonsentrering på den ene fella, blir kvikksølvamalgamet som er dannet på den andre frigjort ved varming, og sendt videre ved hjelp av bæregass. Bæregassen som ble benyttet var argon. En sylinderspole sørger for bytting mellom fellene. Luftprøven som ble frigjort fra gullfellen sendes videre til en kvartskyvette, hvor prøven blir bestrålt av en lavtrykkskvikksølvlampe med bølgelengde på 253,7 nm. Dette eksiterer alt kvikksølv, og fluorescerende stråler blir detektert av en fotomultiplikator. Kvikksølvkonsentrasjon beregnes ut fra detekterte fluorescerende stråler.

### 3.1.2 Valg av høyder

I følge teorien skal fluksen være lineær i forhold til høyden over overflaten, og valg av målehøyder ikke skal ha noe å bety for resultatet. Tidligere studier har derimot vist at det skjer mye helt nede ved snøoverflate, og at dette i stor grad er re-emisjon av GEM, og at dette svekker lineariteten. Valget av høyder for denne studien ble i stor grad bestemt ut fra anbefalinger fra Anne Orderdalen Steen, som utførte

studier i Ny-Ålesund i 2008 med høydene 1 cm og 50 cm (Steen et al., 2009). Nederste inntak ble flyttet opp til fem centimeter for å hindre for stor påvirkning fra snøen. Neste ble satt på 15 cm for å ha et inntak som trolig ville ligge rett over det turbulente laget rett over bakken. Øverste inntak ble satt på 100 cm. Dette er omtrent samme høyde som de meteorologiske målingene, som hele tiden var 125 cm over bakken (ikke regulert i forhold til snømengde). Siste inntak ble satt på 50 cm for å dekke avstanden mellom 15 cm og 100 cm. Dermed hadde man potensielt et gradientsystem med fire høyder (se figur 4).

### 3.1.3 Vedlikehold

I løpet av måleperioden har det blitt tre perioder med feltarbeid (totalt 30 dager), i tillegg har veileder professor Torunn Berg hatt noen ekskursjoner til Ny-Ålesund. I disse periodene har man satt alle inntakene på samme høyde. Dette ble gjort for å sjekke instrumentene mot hverandre, og for beregning av deteksjonsgrense. I tillegg har det blitt utført nødvendig vedlikeholdsarbeid på instrumentene. Dette innebærer skifting av lamper, gullfeller, filter, argongass og sodalime, samt justering av inntakshøyder. Videre har det vært nødvendig med lekkasjetesting, og kontroll av samsvaret mellom datalogging og riktige innsug. Ingeniører fra Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) har også vært innom instrumentbua ved deres feltekskursjoner.

I mesteparten av perioden har man vært avhengige av ansatte ved Sverdrupstasjonen, som er Norsk Polarinstituttets kontorbygg i Ny-Ålesund. Ingeniørene ved polarinstituttet har hatt ansvar for å besøke instrumentbua minst en gang i uka. Ansvarsområdet har innebært nedlasting av de siste resultatene, justere inntakshøyder, justere lamper og bytte nødvendige deler i systemet.

Gullfeller har blitt byttet omtrent hver 4.-6. måned. Filter har blitt skiftet hver 3. måned, mens sodalime har blitt byttet omtrent annenhver uke. Viktige hendelser

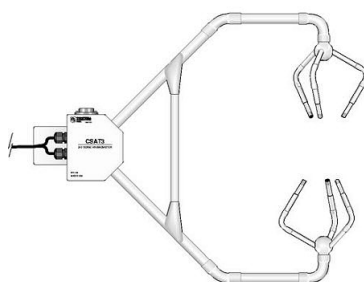
fra loggen nevnes i vedlegg, kapittel A.1.

### 3.1.4 Specieringsmålinger

På Zeppelifjellet (474 moh), som ligger rett utenfor Ny-Ålesund, er den en målestasjon hvor NILU/NTNU måler speciering av kvikksølv i atmosfæren. Konsentrasjoner av GEM, RGM og PHg blir målt kontinuerlig. Hvordan dette gjøres i praksis kan man lese om i Aspmo et al. (2005). Specieringsresultater for deler av studieperioden vil bli presentert i denne studien (4.3.2).

## 3.2 Meteorologiske målinger

Meteorologiske målinger ble utført i samme område som kvikksølvmålingene (se figur 4), og målingene ble utført av en Sonic anemometer (CSAT3, Campbell Scientific) ved 125 cm høyde. Parameterne som ble brukt direkte i beregning av fluks var følbare varmekraft, friksjonshastighet og temperatur. Instrumentet målte med en frekvens på 100 Hz og beregnet gjennomsnitt for hvert 20. minutt, for å tilpasse syklusen med GEM-målinger (se tabell 1).



Model CSAT3 © 2006 Campbell Scientific, Inc.

Figur 6: Figur av mikrometeorologimåleren, hentet med tillatelse fra Campbell Scientific

### 3.3 Snøprøver

I perioder med feltarbeid ble det samlet inn prøver av overflatesnø for å måle totalkonsentrasjon av kvikksølv. Det ble brukt teflonflasker, som på forhånd var badet i salpetersyre (0,6 M HNO<sub>3</sub>), hvor de hadde blitt liggende i minst ett døgn. Videre ble flaskene skylt minst to ganger med destillert vann, tørket og oppbevart i lukkeposer (ziplock-poser). Prøvetaking ble gjort av overflatesnø i områder uten synlige tegn til forstyrrelser fra mennesker eller dyr. Prøvene ble lagret mørkt og kaldt og fraktet til Trondheim i fryst tilstand. Deretter ble de konservert med ren HNO<sub>3</sub> (14,4 M) til prøvene hadde HNO<sub>3</sub>-konsentrasjon på 0,6 M. Videre overførte man prøvene til prøverør (11 mL), hvor man foretok en vasking av rørene ved at prøveløsning ble stående i rørene i ett døgn. Deretter ble de erstattet med ny prøve. Den nye prøven ble analysert ved hjelp av Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) (se vedlegg, kapittel A.2).

### 3.4 Kvalitetssikring

Kalibrering av kvikksølvinstrumentene har blitt gjort automatisk hver 25. time, ved hjelp av instrumentenes interne permeasjonskilde. For kvalitetssikring av data har alt som kunne påvirke resultater blitt loggført. Dette innebærer blant annet justering av inntakshøyder og skifting av utstyr.

Metodens deteksjonsgrense (MDL) for GEM ble beregnet ved å bruke følgende formel:

$$MDL = t \times SD \tag{7}$$

Likning 7 er en såkalt T-test, som er vanlig å bruke ved beregning av metodens

deteksjonsgrense. I denne sammenhengen er det brukt tabellverdi for  $t$  med 95 %-persentil og mer enn 10 000 analyser (dvs  $t = 1,645$ ). SD vil si standardavviket for alle målinger.

For å beregne deteksjonsgrenser for GEM-flukser, brukte man målinger hvor alle inntakene var på samme høyde, sammen med likning 5.

### 3.4.1 Kvalitetssikring i praksis

Loggen fra instrumentbua har vært viktig for å avdekke feilmålinger. Særlig gjelder dette perioder hvor ett eller flere inntak har vært nedsnødd, og gitt forhøyede verdier. I andre perioder med uventede konsentrasjoner eller gradienter har værdata fra yr.no vært til hjelp. Større snøfall har ved flere anledninger vist seg å ha inntruffet samtidig med mistenkelig store gradientutslag. Ved slike episoder har det også vært nyttig å sammenligne systemene. Hvis det er samsvar mellom de tre øverste inntakene, mens det nederste har hatt betydelig høyere verdier, har resultater fra gradientsystem 1 blitt fjernet, da det har blitt antatt at inntaket har vært nedsnødd.

Meteorologiske målinger har stort sett holdt god kvalitet. Enkelte urealistiske resultater har blitt fjernet, blant annet svært høye verdier for følbar varmekraft (mer enn  $800 \text{ W m}^{-2}$ ). Det samme gjelder for temperatur, hvor det i en periode i januar 2011 ble målt temperaturer på over  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Beregnede deteksjonsgrenser

Deteksjonsgrense for GEM-flukser er beregnet ut fra måleresultatene som er presentert i figur 13 og likning 5, og er beregnet til  $\pm 6 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for system 1 og  $\pm 5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for system 2. Alle verdier lavere enn deteksjonsgrensene er utelatt



fra resultatene.

Ved utregning av MDL for GEM-konsentrasjoner har man benyttet likning 7, med  $t = 1,645$ ,  $P = 95 \%$ ,  $n > 80\ 000$ . Deteksjonsgrensene ble beregnet til  $0,4\ \text{ng m}^{-3}$  for begge instrumentene.

Snøprøvene ble analysert med ICP-MS hvor den instrumentelle deteksjonsgrensen er  $1,0\ \text{ng L}^{-1}$ . Metodens deteksjonsgrense for snøprøvene ble beregnet ved å multiplisere blankprøvenes standardavvik med tre, og ble beregnet til å være  $2,4\ \text{ng L}^{-1}$ .

## 4 Resultater og diskusjon

### 4.1 Meteorologiske målinger

På grunn av flere ulike problemer har det vært lange perioder uten meteorologiske målinger, og dermed har man gått glipp av fluksmålinger i lengre perioder. For 2010 har man dessverre bare sporadiske målinger av flukser (en periode i august og en i september/oktober). I 2011 har man mer eller mindre kontinuerlige meteorologiske målinger fra starten av januar til starten av juni. Resultatene i seg selv har stort sett vært stabile og gode. Statistisk sammendrag av de viktigste parameterne finner man i tabell 2. Figurer som viser sesongvariasjonene for temperatur, følbar varmekraft, atmosfærisk stabilitet og friksjonshastighet kan man finne i vedlegg, kapittel A.3.2.

Tabell 2: Oversikt over sesongvariasjoner av GEM-gradienter og flukser for 2011

	Antall målinger	Maks	Min	95-presentil	Median
Følbar varmekraft ( $\text{W m}^{-2}$ )	10509	484	-380	14,3	-5,3
Friksjonshastighet ( $\text{m s}^{-1}$ )	10509	1,6	0,0	0,5	0,1
Atmosfærisk stabilitet	10509	10,0	-9,8	0,2	0,0
Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	10509	10,0	-33	3,5	-6,1

### 4.2 Totale kvikksølvflukser

I tabell 3 er det presentert en oversikt over sesongvariasjoner av kvikksølvgradienter og flukser for 2011. Merk at flukser blir presentert som  $\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Likning 5 er multiplisert med 3600 for å vise fluks per time, istedenfor fluks per sekund. Negativ fluks tilsvarer avsetning og positiv fluks vil si emisjon.

Tabell 3: Oversikt over sesongvariasjoner av GEM-gradienter og flukser for 2011

	GEM-gradient 1 (ng m <sup>-3</sup> )	GEM-gradient 2 (ng m <sup>-3</sup> )	GEM-fluks 1 (ng m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	GEM-fluks 2 (ng m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
<b>Polarnatt</b>				
Antall fluksmålinger over det.gr			220	974
Gjennomsnitt	0,02	0,005	-2,4	-1,1
Minimum	-0,4	-0,1	-26,8	-215
Maksimum	0,2	0,5	70,1	127,5
<b>Soloppgang 18.feb-20.mars</b>				
Antall fluksmålinger over det.gr			558	912
Gjennomsnitt	0,01	0,002	-4,2	0,1
Minimum	-0,6	-0,5	-118,8	-164
Maksimum	0,5	0,3	100,0	120,7
<b>April</b>				
Antall fluksmålinger over det.gr			1358	1679
Gjennomsnitt	0,2	0,1	-16,2	-32,0
Minimum	-1,1	-0,4	-228,0	-503,4
Maksimum	0,9	0,6	112,8	140,0
<b>Polardag (mai-juni)</b>				
Antall fluksmålinger over det.gr			665	1093
Gjennomsnitt	-0,1	-0,01	5,2	1,4
Minimum	-1,1	-0,5	-30,9	-60,9
Maksimum	0,4	0,4	86,3	70,9
<b>Totalt januar-juni 2011</b>				
Antall fluksmålinger over det.gr			2801	4658
Gjennomsnitt	-0,1	-0,01	-3,0	-7,2
Minimum	-1,1	-0,5	-228,0	-503,4
Maksimum	0,9	0,6	112,8	140,0

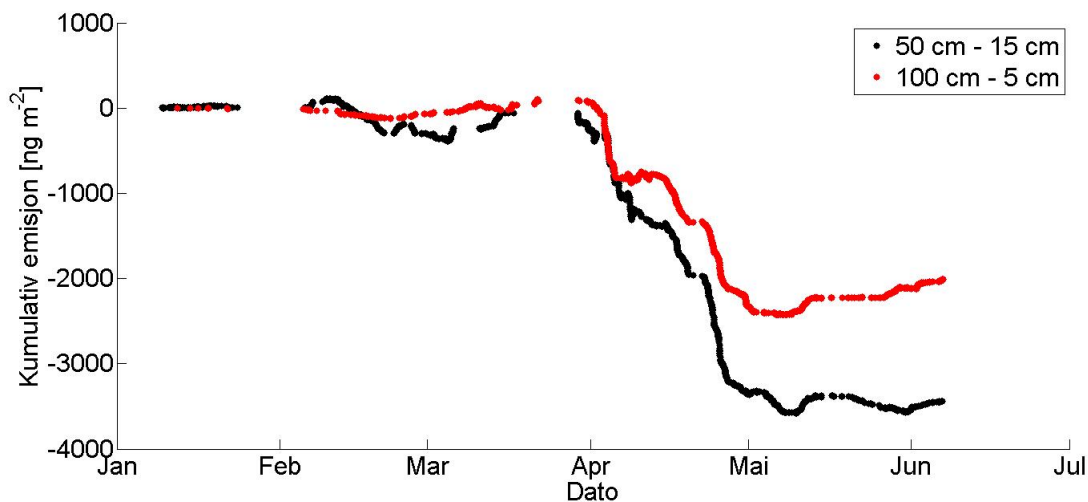
Det ble ganske tidlig klart at det var forskjeller mellom instrumentene, og at disse forskjellene ikke var systematiske (se figur 13). Dermed ble det umulig å bruke et gradientsystem med fire høyder uten at usikkerheten i resultatene ble veldig høy. Resultater presenteres med et gradientsystem for hvert instrument, med instrument 1 (100 cm og 5 cm) og instrument 2 (50 cm og 15 cm). Videre vurdering av bruk av fire målehøyder og sammenligning mellom instrumentene finnes i kapittel 4.6.

Resultatene presentert i tabell 3 viser tydelige sesongvariasjoner. Tabellen viser at det er relativt stabilt gjennom polarnatta, hvor system 2 (50 cm - 5 cm) har gjennomsnittlig fluks på  $-1,1 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Gradientverdiene er også lave i denne perioden. Utover våren kommer sola tilbake, og det viser seg at avsetninga øker med økende antall timer sol per døgn. I april er avsetningen på sitt maksimale, med fluks på  $-16,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  og  $-32,0 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for henholdsvis system 1 og 2. De laveste fluksverdiene blir også målt i denne perioden, med minimumsverdi på  $-503,4 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . I mai ser man at trenden snur, og at det er en svak netto emisjon, hvor emisjonen er sterkest for system 1. Dette skyldes trolig at det er lettere å måle emisjonen helt nede ved overflaten. Dessverre har man ikke meteorologiske målinger utover denne perioden, men en videre diskusjon om gradientverdier er gitt i kapittel 4.4.

Cobbett et al. (2007) presenterte lignende data for studier i Alert, Canada. Som nevnt tidligere viser denne flukser per sekund, men overfører man til fluks per time for hele studien, får man gjennomsnittlig fluks på ca.  $-10 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for hele perioden. Disse resultatene samsvarer relativt bra med denne studien, hvor gjennomsnittsfluks av alle målingene, ble målt til  $-3,0 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  og  $-7,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for henholdsvis system 1 og 2. Sammenligner man nærmere vil man se at størsteparten av depositionsjonen skjedde under polarnatta i Alert, mens det i denne studien skjedde etter soloppgang, og gjennom hele april. Begge studiene viser imidlertid netto avsetning av GEM.

### 4.2.1 Akkumulert deponisjon/emisjon

Ved å summere fluksverdier gjennom hele perioden (fra januar til starten av juni) kan man få et estimat på den akkumulerte deponisjonen som har funnet sted gjennom studien.



Figur 7: Kumulativ deponering av GEM fra januar-juni 2011

I figur 7 vises kumulativ deponisjon/emisjon av GEM for første halvdel av 2011. Som nevnt tidligere, tilsvarer negative verdier avsetning mens positive verdier tilsvarer emisjon. De to gradientsystemene har mange av de samme trendene gjennom perioden, særlig i perioder med mye avsetning. Korrelasjonen mellom systemene for april var  $R = 0,58$ , og for hele perioden  $R = 0,54$ . Dette er lavere enn hva man ville forvente, ettersom det i følge teorien skal være lineær fluks. Men man ser også at det er stor forskjell i totaldeponisjonen i perioden. Gradientsystem 2 (50 cm og 15 cm) viser en totaldeponisjon på rundt  $3500 \text{ ng m}^{-2}$ , mens gradientsystem 1 (100 cm og 5 cm) viser totaldeponisjon på rundt  $2000 \text{ ng m}^{-2}$ . Forskjellen skyldes trolig større grad av re-emisjon ved det nederste inntaket (mer om gradientforskjeller i kapittel 4.5).

I forhold til resultater gjort i det samme området i 2008, ser man få likheter. I

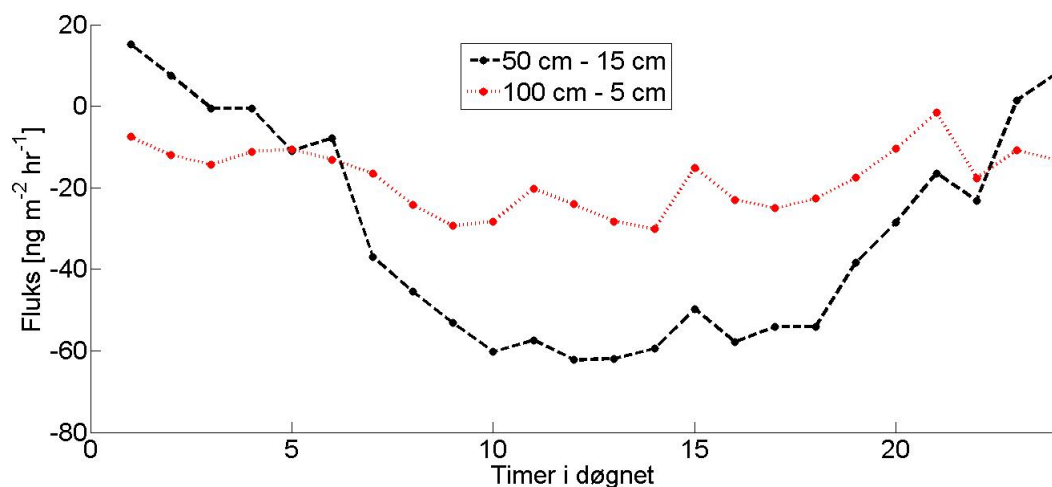
april 2008 ble det målt klar netto emisjon av GEM, med maksimumsverdi på  $694 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , og veldig store gradientverdier. De største konsentrasjonsforskjellene mellom høydene var over  $2 \text{ ng m}^{-3}$ , med høyest verdi nærmest snøen (Steen et al., 2009). Her var nederste målehøyde kun én centimeter over bakken, noe som trolig førte til stor direkte og indirekte påvirkning fra snøen. I denne studien har det blitt vist at målinger hvor inntak har vært i direkte kontakt med snø har fått økte verdier. Ofte i størrelsesorden  $2\text{-}4 \text{ ng m}^{-3}$ , og dette kan være årsaken til noen av de veldig høye fluksverdiene fra 2008.

Sammenlignet med korttidsmålinger fra Ny-Ålesund i perioden 17. april - 14. mai 2002, er det også stor forskjell. Her ble det målt gjennomsnittsfluks av GEM på  $8 \text{ ng m}^{-3}$ , hvor fluksen var størst når det var snøsmelting (Sommar et al., 2007). Økt emisjon ved snøsmelting, stemmer forøvrig bra med resultater fra denne studien.

### 4.3 Hva skjer under store deposisjonsepisoder?

#### 4.3.1 Deposisjon av elementært gassfasekvikksølv (GEM)

Det har aldri tidligere blitt målt så store avsetninger av GEM i arktiske strøk, og i følge teorien skal avsetningen i hovedsak skje i form av RGM, som dannes når GEM oksideres ved hjelp av bromoksid (Steffen et al., 2008). Våren 2011 har det imidlertid vært netto avsetning av GEM (se figur 7). For å tydeliggjøre hva som har skjedd med GEM under de største deposisjonsepisodene har man tatt utgangspunkt i dagene fra 1. april til 20. april, hvor avsetningen var stor for begge systemene. I denne perioden har man lengre og lengre dager, helt fram til midnattsola første gang inntreffer 18. april. I figur 8 har man regnet ut fluksens gjennomsnittsverdier for hver time for de nevnte dagene. Da får man et bilde av døgnvariasjonen for begge systemene. Det er i denne perioden det er størst variasjon i fluks gjennom døgnet.



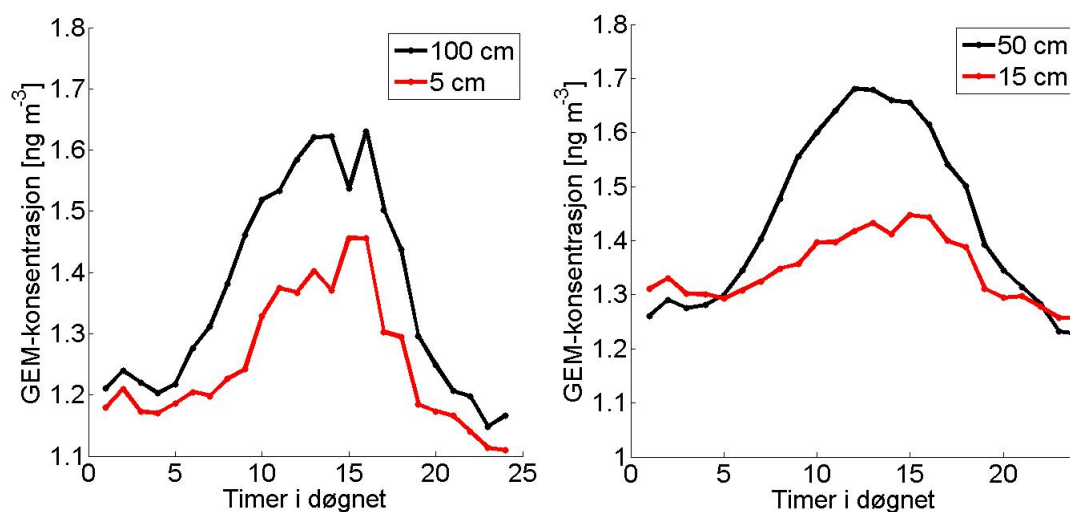
Figur 8: Døgnlig syklus i perioden 1. april til 20. april

Det viser seg at GEM-deposisjonen er størst når sola er tilstede, og at det tenderer mot re-emisjon av GEM etter mørkets frembrudd, se figur 8. Man ser også en stor forskjell mellom systemene, hvor system 2 (50 cm og 15 cm) viser mye større variasjon med store negative utslag midt på dagen, mens system 1 har langt mindre variasjon gjennom døgnet. Dette skyldes trolig at det skjer en betydelig økning i re-emisjon som følge av økt deposisjon, og at det kun er det nederste inntaket som registrerer denne re-emisjonen.

Korrelasjonen mellom gradientverdier og fluksverdier er stor ( $R \approx 0,8$  i april, og  $R \approx 0,7$  i resten av studien) for begge systemene. Det betyr at konsentrasjonsgradienten er den desidert viktigste parameteren ved utregning av flukser. I figur 9 har man tatt gjennomsnittsverdier for hver time fra alle inntakshøydene for de nevnte dagene (1. april til 20. april).

Det viser seg at GEM-gradienten oppstår på grunn av økninger i GEM-konsentrasjoner ved de øverste inntakene på dagtid. Dette fører til størst gradient midt på dagen, og at gradienten er tilnærmet null om natta.

Korrelasjonen mellom fluks og temperatur er høyere i april enn ellers ( $R = 0,2$  mot



Figur 9: Døgnlig syklus for alle inntakene for perioden 1. april til 20. april, system 1 til venstre og system 2 til høyre

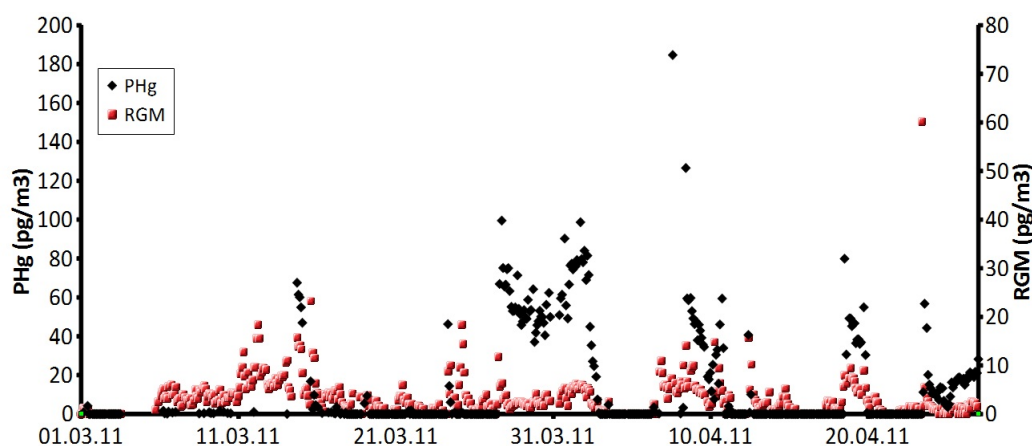
$R \approx 0,1$ ), og deponisjonen er høyere når temperaturen øker. I slutten av mars var det svært kaldt (rundt  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mens temperaturen var stabilt ti grader varmere de første dagene av april, da fluksen var på sitt mest negative. Dette stemmer forøvrig godt med korrelasjoner funnet i mars 2008 (Steen et al., 2009).

Den atmosfæriske stabiliteten er nesten utelukkende stabil (positiv  $\zeta$ ) i periodene med flukser (se vedlegg, figur A.4). Det virker å være viktig at atmosfæren er stabil for at store GEM-flukser skal finne sted, dette ble også funnet av Steen et al. (2009).

### 4.3.2 Speciering

Figur 10 viser konsentrasjoner av RGM og PHg for mars og april 2011. Både RGM- og PHg-konsentrasjonene er lavere enn hva som er funnet i Ny-Ålesund tidligere. Resultater fra 2008 viser mange perioder med store RGM-utslag (mange målinger over  $40\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$  (Steen et al., 2011a)), mens det i 2011 bare sporadisk er RGM-





Figur 10: RGM- og PHg-konsentrasjoner for mars og april 2011

konsentrasjoner over  $20 \text{ pg m}^{-3}$ . Samme tendensen ser man for PHg. Det tyder på at GEM i større grad har blitt avsatt uten å bli oksidert denne våren, noe som er overraskende ut fra avsetningshastigheter for GEM over snøoverflate er beregnet til å være veldig lav ( $v_d < -0,1 \text{ cm s}^{-1}$ ) (Zhang et al., 2009). Beregner man  $v_d$  ut fra fluksen i april, finner man avsetningshastighet på  $-0,4 \text{ cm s}^{-1}$ .

Ut fra likning 6 og avsetningshastigheter beregnet av Zhang et al. (2009) kan man få et estimat på avsetningen av RGM og PHg. For RGM er den samlede avsetningen for mars og april mellom  $40 \text{ ng m}^{-2}$  og  $450 \text{ ng m}^{-2}$ , ved bruk av henholdsvis  $v_d = -0,5 \text{ cm s}^{-1}$  og  $v_d = -6 \text{ cm s}^{-1}$ . For PHg er avsetningshastigheten lavere og samlet avsetning har blitt beregnet til å være mellom  $6 \text{ ng m}^{-2}$  og  $600 \text{ ng m}^{-2}$ , ved bruk av henholdsvis  $v_d = -0,02 \text{ cm s}^{-1}$  og  $v_d = -0,5 \text{ cm s}^{-1}$ . I 2008 beregnet Steen et al. (2011b) total avsetning fra mars til august av RGM mellom  $1000 \text{ ng m}^{-2}$  og  $12000 \text{ ng m}^{-2}$  og PHg  $50 - 4200 \text{ ng m}^{-2}$ . De samme avsetningshastigheter er brukt i begge studiene ( $v_d$ -verdier hentet fra Zhang et al. (2009)).

Steen et al. (2011b) melder om at bortimot 100 % av PHg-avsetningen skjedde i løpet av AMDE-perioden, og at disse nesten utelukkende skjedde i mars, april og mai. Dermed er resultatene for PHg sammenlignbare mellom studiene, og disse viser at avsetningen våren 2008 er over åtte ganger høyere enn våren 2011.

For RGM er det også store forskjeller, ettersom RGM-konsentrasjonene har vært lavere i 2011 enn i 2008. Hadde målingene fortsatt utover sommeren ville man fått høyere verdi for RGM-avsetning, men ikke noe i nærheten av verdiene fra 2008. I 2008 ble 50 % av RGM avsatt i løpet av våren, mens resten ble avsatt i løpet av sommeren. RGM-avsetningen for mars-april 2011, viser under 1/20-del av verdiene fra 2008, og viser at omdannelse av GEM til RGM har vært langt mindre enn tidligere år. Dette resultatspriket viser først og fremst at det er et behov for flere gode langtidsstudier av flukser i Arktis, for å få et bedre estimat på hvor mye kvikksølv som avsettes til enhver tid.

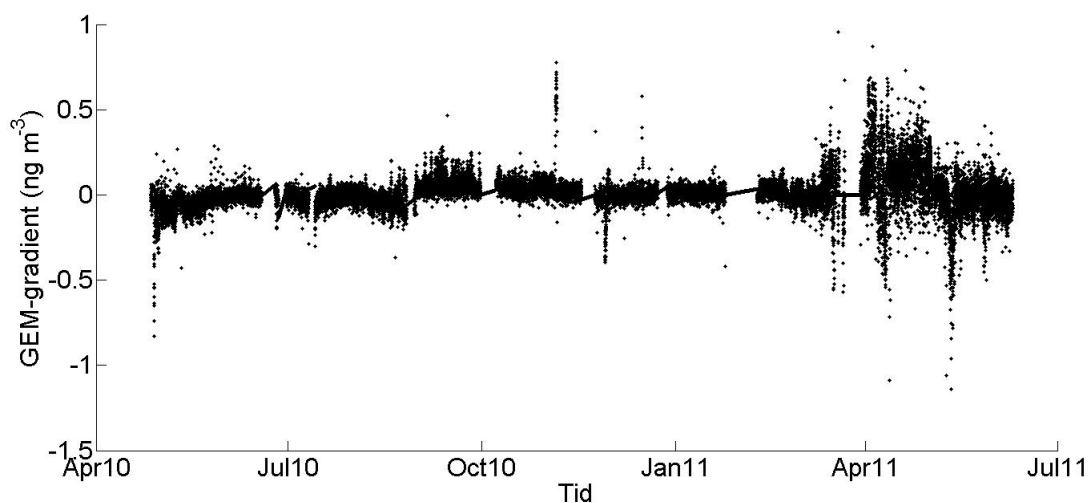
### 4.3.3 Flukser og snøprøver

Det ble samlet prøver av overflatesnø under feltarbeid fra 26. april til 8. mai 2011. Gjennomsnittskonsentrasjonen i denne perioden ble beregnet til  $2,4 \pm 2 \text{ ng L}^{-1}$ . Maksimalverdien ble målt den 7. mai og hadde konsentrasjon på  $7,7 \text{ ng L}^{-1}$ . Tidligere studier har vist mye høyere verdier (Steen et al., 2009; Sommar et al., 2007). I denne perioden var det ganske stabile forhold, med lite emisjon eller deposisjon av kvikksølv. Skal man ha utbytte av snøprøver, må det bli tatt prøver jevnlig over større tidsperiode.

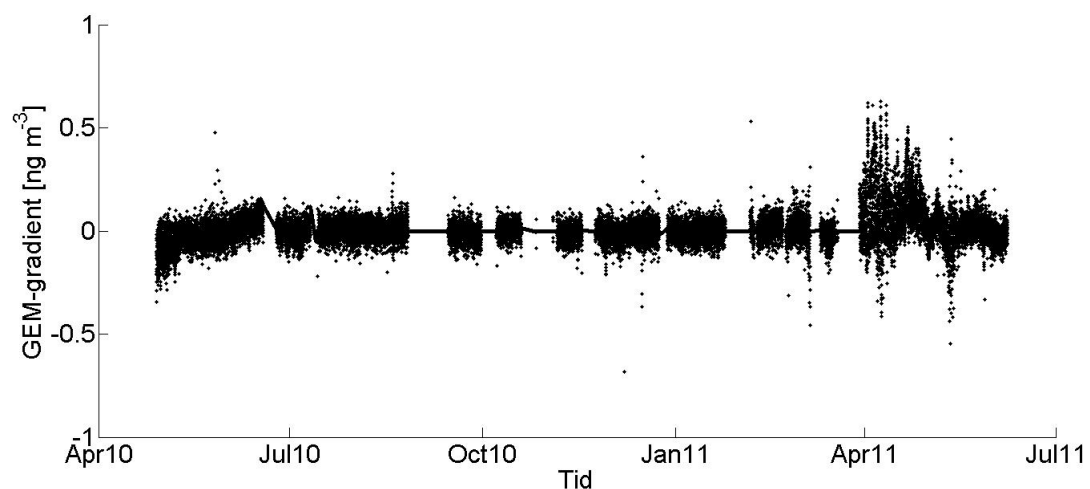
## 4.4 Konsentrasjonsgradienter - Hele perioden

Kvikksølvgradienter ble målt for begge instrumentene fra slutten av april 2010. I figur 11 og 12 presenteres begge gradientene, og man ser her at det er betydelig forskjell mellom GEM-aktiviteten i april og mai 2011 i forhold til de resterende månedene. Dette underbygger tidligere forskning, som sier at GEM-flukser i hovedsak skjer etter solas tilbakekomst på våren, og at GEM emitteres i mindre grad over jord- enn snøoverflater (Schroeder et al., 1998; Steffen et al., 2008). Dette skyldes trolig at Hg(II) har større affinitet til organiske forbindelser i jorda (Steen et al.,

2011b).



Figur 11: Gradient mellom 100 cm og 5 cm for hele analyseperioden



Figur 12: Gradient mellom 50 cm og 15 cm for hele analyseperioden

Den eneste perioden i 2010 med klar gradienttendens er i mai, hvor man har en negativ gradient, særlig i første del. Negativ gradient (inntaket nærmest bakken har høyest verdi) tilsvarer positiv fluks, altså emisjon. Dette samsvarer godt med verdiene fra mai 2011, hvor man også hadde positiv fluks i mai (se tabell 3). Snøsmelting foregikk jevnt gjennom mai 2010, mens den ikke startet før sent i

mai 2011. Snøsmelting fører trolig til frigivelse av kvikksølv som dermed lettere emitteres.

I perioder uten tydelige tendenser i gradientverdiene, vil det ikke være noen betydelige verdier for fluksen. Som tidligere nevnt er korrelasjonen mellom gradientene og fluksen stor (korrelasjon på  $R \approx 0,7$ ), og figur 11 og 12 viser ingen tendenser til større depositionsjoner eller emisjoner. Dette stemmer godt overens med Ny-Ålesundmålinger fra 2008 (Steen et al., 2011b).

Foruten våren 2011 er det godt samsvar mellom målinger gjort i denne studien og teorien rundt kvikksølvsyklusen i arktiske strøk. Resultatene fra våren 2011 viser at dette er en uforutsigbar periode, med variasjoner fra år til år. Dette understreker viktigheten av flere gode langtidsmålinger av flukser i polare strøk.

## 4.5 Gradientforskjeller - Årsaker

Den døgnlige syklusen for gradientsystem 1 (100 cm og 5 cm) innehar ikke den samme variasjonen som system 2. Det er forskjellen mellom systemene på dagtid som er skyld i den store forskjellen i netto avsetningsmengde i løpet av april (figur 7). Det er grunn til å tro at det skjer en kontinuerlig re-emisjon av kvikksølv i den nederste regionen, og at denne forsterkes ved økt avsetning, og at det er grunnen til at døgnvariasjonen for gradientsystem 1 ikke er særlig tydelig, se figur 8.

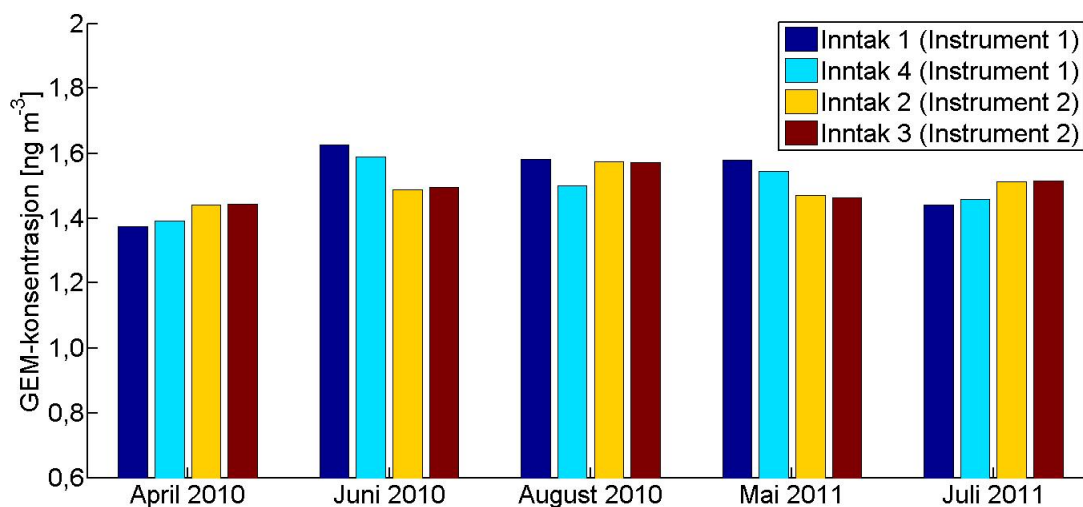
### 4.5.1 Konsekvenser av høydevalg

Ut fra figur 9 er det liten forskjell i målingene mellom de to øverste inntakene (100 cm og 50 cm), mens forskjellen mellom 50 cm og 15 cm er langt større. Hvis man hadde regnet ut fluks ut fra gradienten mellom 100 cm og 50 cm, ville man fått en svært lav verdi, ettersom gradienten er tilnærmet lik null. Dermed ville

konsentrasjonsgradienten til system 1 (100 cm og 5 cm) blitt ganske lik selv om øverste inntak hadde blitt flyttet ned fra 100 til 50 cm. Men fluksen ville blitt høyere, ettersom nevneren i likning 5 (i kap. 2.3.2) vil bli mindre når lengden mellom inntakene blir mindre. Det viser seg altså at høydevalget har mye å bety for de endelige fluksresultatene.

## 4.6 Sammenligning av instrumenter og inntak

Ved å sette alle inntakene på identisk høyde, vil man lettere kunne avdekke eventuell kontaminering i slanger, eller andre feil i systemene. I figur 13 presenteres resultater fra disse periodene. Inntakstestene har hatt varighet mellom tolv og 48 timer. Disse periodene ligger også til grunn for beregning av deteksjonsgrense for GEM-fluksen. Som nevnt tidligere har instrument 1 normalt inntakene på 5 cm og 100 cm, mens instrument 2 har 15 cm og 50 cm som inntakshøyder.



Figur 13: Resultater for alle inntakene i perioder med alle inntakene på samme høyde

Resultatene fra periodene med alle inntakene på samme høyde (presentert i figur 13) viser jevne resultater mellom inntakene på samme instrument. Særlig bra er

samsvaret mellom inntakene på instrument 2 (50 cm og 15 cm). For dette instrumentet er forskjellen mellom gjennomsnittsverdiene aldri større enn  $0,008 \text{ ng m}^{-3}$ . For instrument 1 er den største forskjellen  $0,08 \text{ ng m}^{-3}$ , noe som er for høyt med tanke på at gradienter under denne verdien kan gi betydelige flukser, avhengig av meteorologiske forhold.

Sammenlignes instrumentene med hverandre, ser man at korrelasjonen er brukbar, men at det er ingen systematisk forskjell mellom dem. Instrument 1 er  $0,1 \text{ ng m}^{-3}$  høyere enn instrument 2 i juni 2010, mens forskjellen i april 2010 er  $0,05 \text{ ng m}^{-3}$  i motsatt retning. Hadde man hatt systematiske forskjeller mellom instrumentene, kunne man gjort et forsøk på å korrigere feil og brukt et gradientsystem med fire høyder. I dette tilfellet vil et slikt system kun føre til mer unøyaktighet, og dermed høyere deteksjonsgrense for GEM-flukser.

Det er inntak 1 på instrument 1 som varierer mest i forhold til de andre inntakene. Dette inntaket står normalt nærmest snøen, og vil da være mer utsatt for å bli begravd av snø, eller få snø fra vindkast som forstyrrende element. Gjennom disse sammenligningene ser man viktigheten av å kontrollere alle inntak regelmessig.

## 5 Konklusjon

### 5.1 Resultater - konklusjon

Denne studien er den første i Ny-Ålesund som har benyttet seg av GEM-målinger fra fire ulike målehøyder, og to ulike instrumenter. For første gang i Ny-Ålesund har det blitt målt netto avsetning av GEM fra lufta til snøen gjennom våren 2011. Avsetningen ligger på  $2000 \text{ ng m}^{-2}$  for gradientsystem 1 (100 cm og 5 cm) og  $3500 \text{ ng m}^{-2}$  for system 2 (50 cm og 15 cm). Forskjellen mellom resultatene skyldes at inntaket på fem centimeter registrerer mer re-emisjon enn inntaket ved 15 centimeter. I tillegg viser det seg at konsentrasjonsforskjellen mellom 100 cm og 50 cm er liten, selv om det er en betydelig forskjell mellom 50 cm og 15 cm. Dette fører til lavere fluksverdier for gradientsystem 1. Valget av høyder er dermed veldig viktig for det endelige fluksresultatet, særlig viktig er dette i de nederste centimeterene over snøoverflaten. Det er nødvendig med en standardisering av målehøyder for å lettere sammenligne studier mot hverandre.

Det er store forskjeller mellom resultatene i denne studien i forhold til de fleste tidligere studier, som i hovedsak har målt netto emisjon av GEM. Dette gjør det vanskelig å konkludere med noe annet enn at Arktis virker som et sluk for atmosfærisk kvikksølv, og at avsetningen i hovedsak foregår gjennom våren og sommeren. Det er helt nødvendig med høykvalitetsmålinger av flukser over flere år, før man kan komme med gode estimat på hvor stor totalavsetningen av kvikksølv er. I tillegg er det nødvendig å få en enda bedre forståelse av fysiske og kjemiske faktorer som påvirker kvikksølvsyklusen på våren. Dette innebærer blant annet kombinerings av spesiering av kvikksølv, GEM-flukser og atmosfæriske konsentrasjoner av halogener. Det hadde vært interessant å studere årsaker til den lave oksideringen av GEM til RGM og PHg denne våren. Kan lavere konsentrasjoner av bromforbindelser i lufta være årsaken?

## 5.2 Tips for senere studier

Den største utfordringen knyttet til gradientmålinger er at man er avhengige av målinger rett ovenfor snøoverflaten. I polart miljø med raske værsifter, er det nødvendig å ha personer på rutinemessig sjekk flere ganger i uka. Nedgravd inntak fører ofte til unøyaktigheter utover tida inntaket er i snøen, som følge av fuktighet innover i slangene (og filterholderen). Dette kan påvirke resultater i lang tid etter at inntaket er gravd opp fra snøen, og inntakene må sjekkes mot hverandre hver gang et inntak har blitt nedsnødd.

Ettersom gradienter under  $0,05 \text{ ng m}^{-3}$  kan gi betydelige flukser, er det svært viktig at resultater fra alle inntakene er så like som mulig. Det er lite trolig at to separate instrumenter vil kunne gi like nok resultater til at et gradientsystem med fire høyder er mulig i praksis. Dermed er bruken av et gradientsystem for hvert instrument den beste løsningen. Da vil man kunne sammenligne resultatene mellom systemene kontinuerlig og enklere avdekke feilmålinger, og dermed få bedre sikkerhet i målingene.

For at sammenligningen mellom instrumenter skal være best mulig, kan de to øverste inntakene stå på samme høyde. Da vil man lettere oppdage svakheter i gullfeller eller lekkasjer i systemet. I tillegg vil man unngå at det ene gradient-systemet får en uforholdsmessig lang avstand mellom inntakene. Plasseringen av de to nederste inntakene må i større grad kontrolleres. Snødybden varierer mye gjennom høsten, vinteren og våren, og forskjeller på noen få centimeter påvirker sluttresultatet. For å sikre kvalitet i målingene på våren bør man ha daglig tilsyn av inntak og instrumentene. Det bør legges opp til feltarbeid fra midten av mars til slutten av mai.



## Referanser

- P.A. Ariya, Ashu P. Dastoor, Marc Amyot, William H. Schroeder, Leonard Barrie, Kurt Anlauf, Farhad Raofie, Andrew Ryzhkov, Didier Davignon, Janick Lalonde, and Alexandra Steffen. The Arctic: a sink for mercury. *Tellus B*, 56:397–403, 2004.
- K. Aspmo, P. A. Gauchard, A. Steffen, C. Temme, T. Berg, E. Bahlmann, C. Banic, A. Dommergue, R. Ebinghaus, C. Ferrari, N. Pirrone, F. Sprovieri, and G. Wibetoe. 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*, 39:7607–7619, 2005.
- J. Baeuml, S. O'Reilly, B. Lettmeier, A. Maydl, K. Messerer, G. Roeder, G. Drasch, and U. Siebert. Applicability of two mobile analysers for mercury in urine in small-scale gold mining areas. *International journal of hygiene and environmental health*, 215(1):64–7, 2011.
- T. Berg. Arktis - Et sluk for atmosfærisk kvikksølv. *Naturen* 4, pages 187–189, 2002.
- T. Berg, S. Sekkesaeter, E. Steinnes, A. K. Valdal, and G. Wibetoe. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Science of the Total Environment*, 304:43–51, 2003.
- T. Berg, K. Aspmo, and E. Steinnes. 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), 2008.
- S. B. Brooks, A. Saiz-Lopez, H. Skov, S. E. Lindberg, J. M. C. Plane, and M. E. Goodsite. The mass balance of mercury in the springtime arctic environment. *Geophysical Research Letters*, 33(13), 2006.
- J. A. Businger. 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, 1986.
- J. Carignan and J. Sonke. The effect of atmospheric mercury depletion events on the net deposition flux around Hudson Bay, Canada. *Atmospheric Environment*, 44(35):4372–4379, 2010.
- J. Chetelat and M. Amyot. Elevated methylmercury in High Arctic Daphnia and the role of productivity in controlling their distribution. *Global Change Biology*, 15(3):706–718, 2009.
- F. D. Cobbett, A. Steffen, G. Lawson, and B. J. Van Heyst. 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, 2007.
- R. Ebinghaus, H. H. Kock, A. M. Coggins, T. G. Spain, S. G. Jennings, and C. Temme. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment*, 36:5267–5276, 2002.
- G. C. Edwards, P. E. Rasmussen, W. H. Schroeder, D. M. Wallace, L. Halfpenny-Mitchell, G. M. Dias, R. J. Kemp, and S. Ausma. Development and evaluation of a sampling system to determine gaseous Mercury fluxes using an aerodynamic micrometeorological gradient method. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110, 2005.
- T. S. Glickman. *Glossary of Meteorology*. American Meteorological Society, Boston, 2th edition, 2000.
- G. Hansen, K. Aspmo, T. Berg, K. Edvardsen, M. Fiebig, R. Kallenborn, T. Krognnes, C. Lunder, K. Stebel, N. Schmidbauer, S. Solberg, and K. E. Yttri. Atmospheric monitoring at the Norwegian Antarctic station Troll: measurement programme and first results. *Polar Research*, 28(3):353–363, 2009.

- J. C. Hansen, U. Tarp, and J. Bohm. Prenatal exposure to methyl mercury among greenlandic polar inuits. *Archives of Environmental Health*, 45:355–358, 1990.
- R. F. M. Herber and M. Stoepler. *Trace element analysis in biological specimens*. Elsevier Science B. V, 1st edition, 1994.
- C. D. Holmes, D. J. Jacob, E. S. Corbitt, J. Mao, X. Yang, R. Talbot, and F. Slemr. Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(24):12037–12057, 2010.
- S. Lindberg, M. S. Landis, R. K. Stevens, and S. Brook. Comments on "Atmospheric mercury species in the European Arctic: measurements and modeling" by Berg et al. *Atmospheric Environment*, 14(35):2569–2582, 2001.
- S. E. Lindberg, S. Brooks, C. J. Lin, K. J. Scott, M. S. Landis, R. K. Stevens, M. Goodsite, and A. Richter. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental Science & Technology*, 36(6):1245–1256, 2002.
- R. W. Macdonald, T. Harner, and J. Fyfe. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, 342(1-3):5–86, 2005.
- E. G. Pacyna, J. M. Pacyna, F. Steenhuisen, and S. Wilson. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 40(22):4048–4063, 2006.
- G. Rayner-Canham and T. Overton. *Descriptive inorganic chemistry*. Craig Bleyer, 4th edition, 2006.
- W. H. Schroeder and J. Munthe. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment*, 32(5):809–822, 1998.
- W. H. Schroeder, K. G. Anlauf, L. A. Barrie, J. Y. Lu, A. Steffen, D. R. Schneeberger, and T. Berg. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, 394:331–332, 1998.

- J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, 2nd edition edition, 2006.
- H. Skov, J. H. Christensen, M. E. Goodsite, N. Z. Heidam, B. Jensen, P. Wahlin, and G. Geernaert. Fate of elemental mercury in the arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the arctic. *Environmental Science & Technology*, 38:2373–2382, 2004.
- J. Sommar, I. Wangberg, T. Berg, K. Gardfelt, J. Munthe, A. Richter, A. Urba, F. Wittrock, and W. H. Schroeder. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Ålesund (79 degrees n), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:151–166, 2007.
- C. Sonne. Health effects from long-range transported contaminants in Arctic top predators: An integrated review based on studies of polar bears and relevant model species. *Environment International*, 36(5):461–491, 2010.
- F. Sprovieri, N. Pirrone, M. S. Landis, and R. K. Stevens. Oxidation of gaseous elemental mercury to gaseous divalent mercury during 2003 polar sunrise at Ny-Ålesund. *Environmental Science & Technology*, 39(23):9156–9165, 2005.
- A. O. Steen, T. Berg, A. P. Dastoor, D. A. Durnford, L. R. Hole, and K. A. Pfaffhuber. Dynamic exchange of gaseous elemental mercury during polar night and day. *Atmospheric Environment*, 43:5604–5610, 2009.
- A. O. Steen, T. Berg, A. P. Dastoor, D. A. Durnford, O. Engelsen, L. R. Hole, and K. A. Pfaffhuber. Natural and anthropogenic atmospheric mercury in the European Arctic: a fractionation study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13):6273–6284, 2011a.
- A. O. Steen, T. Berg, L. R. Hole, K. A. Pfaffhuber, and E. Steinnes. Seasonal variability in the gaseous elemental mercury exchange between the atmosphere and mercury containing substrates in the European Arctic. *Atmospheric Environment*, 2011b.
- A. Steffen, W. Schroeder, J. Bottenheim, J. Narayan, and J. D. Fuentes. Atmosphere-

- ric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000. *Atmospheric Environment*, 36 (15-16):2653–2661, 2002.
- A. Steffen, T. Douglas, M. Amyot, P. Ariya, K. Aspmo, T. Berg, J. Bottenheim, S. Brooks, F. Cobbett, A. Dastoor, A. Dommergue, R. Ebinghaus, C. Ferrari, K. Gardfeldt, M. E. Goodsite, D. Lean, A. J. Poulain, C. Scherz, H. Skov, J. Sommar, and C. Temme. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8: 1445–1482, 2008.
- K. Svendsen, T. Syversen, I. Melo, and B. Hilt. Historical exposure to mercury among Norwegian dental personnel. *Scandinavian Journal of Work Environment & Health*, 36(3):231–241, 2010.
- Toronto Tekran Inc., Model 2537B: Principles of Operation, 1998.
- R. Thomas. *Practical Guide to ICP-MS*. CRC Press, 2nd edition, 2008.
- C. H. Walker and S. P. Hopkin. *Principle of Ecotoxicology*. Taylor and Francis (CRC), 3rd edition, 2006.
- L. M. Zhang, L. P. Wright, and P. Blanchard. A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury. *Atmospheric Environment*, 43(37):5853–5864, 2009.

## A Vedlegg

### A.1 Utdrag fra loggen

Her følger en oversikt over det viktigste vedlikeholdet som ble utført i løpet av arbeidsperioden. Instrument 1 har inntakshøyder 100 cm og 5 cm, mens instrument 2 har 50 cm og 15 cm. Instrument 2 ble satt opp flere år før denne studien ble startet.

**20.04.2010** Instrument 2. Bytte av pumpe, og kontroll av samsvaret mellom inntakshøyde og logging.

**24.04.2010** Instrument 1 er i gang.

**25.04.2010** Instrument 2. Bytting av slanger og lekkasjetesting.

**26.04.2010** Instrument 2. Byttet filter og gullfeller.

**27.04.2010 - 28.04.2010** Alle inntak på samme høyde.

**28.04.2010** Satte på filterbokser på enden av slangene.

**20.06.2010 - 24.06.2010** Alle inntak på samme høyde.

**23.06.2010** Kontroll av samsvaret mellom inntakshøyde og logging.

**26.08.2010 - 27.08.2010** Alle inntak på samme høyde.

**27.08.2010** Instrument 2. Bytte av gullfeller.

**28.08.2010** Instrument 1. Bytte av gullfeller. Lekkasjetest og bytting av filter på begge instrumentene.

**30.08.2010** Reinsdyr inn i slangeoppsett. Fikset i løpet av dagen.

**08.10.2010** Lekkasjetest på begge instrumenter.

**23.11.2010** Justering av lampe.

**25.11.2010** Lekkasjetest på begge instrumenter.

**16.12.2010** Instrument 2. Bytte av lampe. Bytte av filter på begge instrument. Lekkasjetest.

**10.03.2011** Instrument 2. Bytte av pumpe.

**10.03.2011** Instrument 1. Bytte av lampe.

**30.04.2011** Instrument 1. Bytte av gullfeller. Lekkasjetest.

**02.05.2011** Lekkasjetest på begge instrumenter

**01.05.2011 - 03.05.2011** Alle inntak på samme høyde.

**05.05.2011** Sjekk om inntak og logging samsvarer.

**01.07.2011** Lekkasjetest. Finner lekkasje i instrument 2.

**01.07.2011 - 03.07.2011** Alle inntak på samme høyde.

I tillegg til dette har sodalime blitt byttet omtrent hver 2. uke og gassflaske blitt byttet ved behov. Inntakshøyder har også blitt regelmessig justert.

## A.2 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Induktivt koblet plasma massespektrometri er en analyseteknikk, som muliggjør multielementanalyse ved svært lave konsentrasjoner. Metoden kombinerer dannelse av ioner i høytemperert plasma med et massespektrometer. I praksis gjøres dette ved at en peristaltisk pumpe sender små mengder (normalt et par milliliter) prøveløsning til en nebulizer (forstøver). Her dannes det fine aerosoler, som føres videre inn i et spraykammer, som hindrer alle aerosolene med unntak av de aller minste i å komme seg videre. De små aerosolene tilføres til en høytemperert plasma hvor det dannes ioner. Plasmaen er en type gassubstans med store mengder frie og ladde partikler i form av elektroner, protoner og ioner, hvor temperaturen normalt sett er veldig høy. I ICP-MS dannes plasmaen ved at en gasstrøm (som regel av argon) strømmer gjennom et kosentrisk kvartsrør, hvor gassen interagerer med et sterkt magnetfelt, som blir produsert av en radiofrekvent stråling som sendes gjennom en kobbertråd. Plasma med temperatur på rundt 10 000 K, har evner til å ionisere alle grunnstoff som finnes i prøven, noe som er nødvendig for å detektere stoffer ved hjelp av massespektroskopi. Eventuell dannelse av fotoner vil kun føre til større måling av støy (Thomas, 2008).

Ioner dannet i plasmaen sendes videre mot deteksjonen. I denne overgangen må ionene gå fra plasma med veldig høyt trykk, til massespektrometeret med svært lavt trykk. Dette løses ved at man har et vakuumbasert overgangsområde med to kjegleformede barrierer (som regel av nikkell), som sørger for nødvendig trykkfall. Til slutt sendes ionene gjennom et elektrisk felt, slik at ioner av forskjellig størrelse og ladning vil bevege seg forskjellig. Dette benyttes til å måle mengder av ulike grunnstoffer samtidig (Thomas, 2008).



## A.3 Meteorologi

### A.3.1 Atmosfærisk stabilitet

Her følger en utvidet teori om meteorologiske faktorer som styrer fluksen.

$\Psi_{h1}$  og  $\Psi_{h2}$  fra likning 5 er integrerte stabilitetsfunksjoner for varme ved høydene  $z_1$  og  $z_2$ . Disse verdiene beregnes ut fra likning A.3, A.4 og A.5, avhengig av stabilitetsforholdene i lufta. For å finne stabilitetsforholdene må man først definere noen viktige parametere.

Ved denne gradientmetoden antar man at fluksen er konstant med henhold til høyde. For å finne stabiliteten i det nedre luftlaget beregner man Obukhovs lengde ( $L(m)$ ). Dette er en parameter som gir oss forholdet mellom dynamiske prosesser, termiske prosesser og oppdriftsprosesser. Lengden er definert som den høyden over bakken hvor produksjonen av turbulens forårsaket av mekaniske krefter (i hovedsak vind) og oppdriftskrefter (lokal turbulens) er like (Seinfeld and Pandis, 2006). Formelen er som følger:

$$L = \frac{-u_*^3 T \rho C_p}{k g H} \quad (\text{A.1})$$

Hvor  $g$  tilsvare tyngdeakselerasjonen ( $9,81 \text{ m s}^{-2}$ ),  $H$  er følbare varmekraft ( $\text{W m}^{-2}$ ),  $\rho$  er lufttetthet ( $1,2 \text{ kg m}^{-3}$ ),  $T$  er temperatur (K) og  $C_p$  er spesifikk varme ved konstant trykk ( $1004 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).  $\rho$  er satt til  $1,2 \text{ kg m}^{-3}$ , som tilsvare lufttettheten ved  $20^\circ\text{C}$  (Edwards et al., 2005).

Obukhovs lengde brukes til å finne stabilitetsparameteren,  $\zeta$ , som er definert slik:

$$\zeta = \frac{z_2}{L} \quad (\text{A.2})$$

hvor  $z_2$  (m) er høyden til øverste konsentrasjonsmåling og  $L$  er Obukhovs lengde (m).  $\zeta$  er definert slik at positiv verdi tilsvarer stabile luftmasser, negativ verdi tilsvarer ustabile, mens verdier på 0 (eller svært nær 0) regnes som nøytrale. Videre ser man at det er Obukhovs lengde som avgjør verdien til  $\zeta$ , ettersom målehøyden er konstant. Tabell A.1 viser hvordan  $\zeta$  varierer med Obukhovs lengde.

Tabell A.1: Atmosfærisk stabilitet ved ulike verdier av Obukhovs lengde. Hentet fra (Seinfeld and Pandis, 2006)

<b>L (m)</b>	<b>Verdigrenser, L (m)</b>	<b><math>\zeta</math>-verdi</b>	<b>Lufttilstand</b>
Ekstremt negativ	$L < -10^5$	$\sim 0$	Nøytral
Veldig negativ	$-10^5 \leq L \leq -100$	Negativ	Ustabil
Litt negativ	$-100 \leq L \leq 0$	Veldig negativ	Veldig ustabil
Litt positiv	$0 \leq L \leq 100$	Veldig positiv	Veldig stabil
Veldig positiv	$100 \leq L \leq 10^5$	Positiv	Stabil
Ekstremt positiv	$L > 10^5$	$\sim 0$	Nøytralt

Ut fra likning (A.1) ser man at det er tre variabler i likningen, temperatur, friksjonshastighet og følbar varmekraft. Av disse har temperatur og friksjonshastighet alltid positive verdier, mens følbar varmekraft kan være både negativ og positiv. Det betyr at det trengs endringer i varmekraften for at stabilitetsforholdene skal endre seg, se likning (A.1) og (A.2). Negativ varmekraft vil gi positiv verdi for Obukhovs lengde, og videre positiv  $\zeta$ , noe som tilsvarer stabile forhold. Positiv varmekraft gir dermed ustabile forhold. Ved positiv varmekraft vil overflaten være varmere enn luftmassene, og dette vil føre til en kraft av varme til lufta. Ettersom varm luft er lettere enn kald luft, vil den stige og føre til omrokkinger i

luftmassene og dermed mer ustabilt værssystem. Stabile forhold vil forekomme når varmekraften er negativ, som betyr at bakken er kaldere enn lufta, og varme fra lufta vil tilføres overflaten.

Her følger likninger for  $\Psi$ , som settes inn i likning (5) ut fra hvilke forhold man har i lufta:

Stabile forhold:

$$\Psi_H = -4,7 \frac{z - d}{L} \quad (\text{A.3})$$

Nøytrale forhold:

$$\Psi_H = 0 \quad (\text{A.4})$$

Ustabile forhold:

$$\Psi_H = 2 \ln \left( \frac{1 + x^2}{2} \right) \quad (\text{A.5})$$

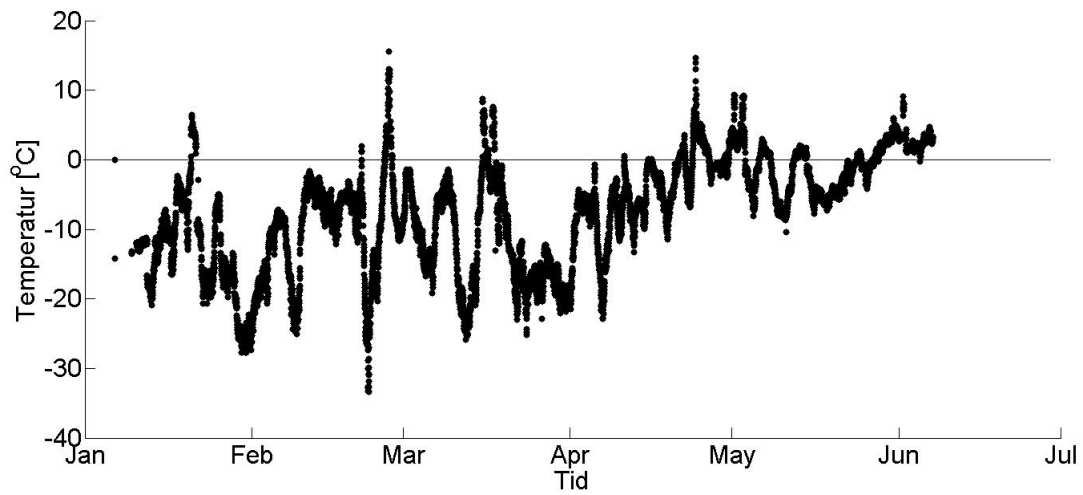
x fra likning (A.5) tilsvarende følgende formel

$$x = \left( 1 - 15 \frac{z - d}{L} \right)^{0,25} \quad (\text{A.6})$$

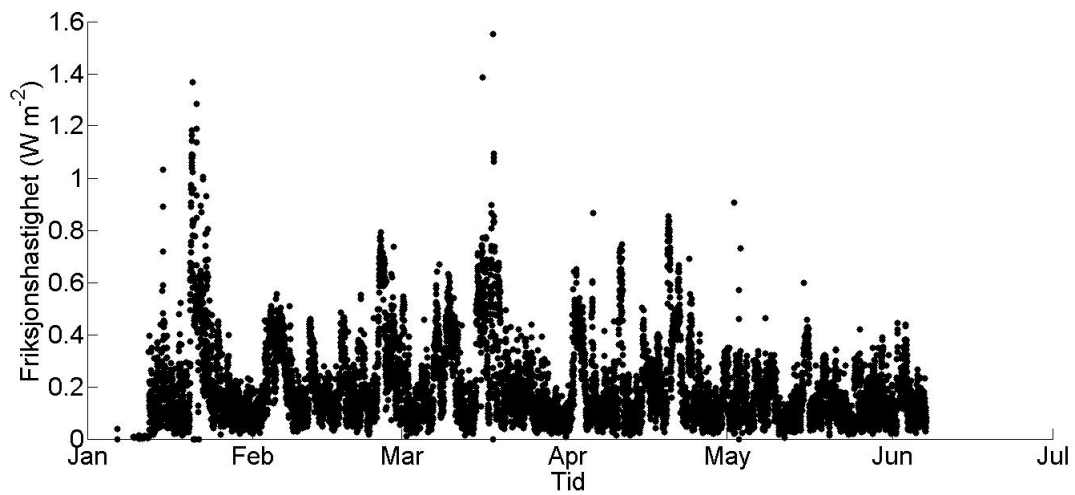
For ytterligere forklaringer av fluksberegninger, se Businger (1986) eller Edwards et al. (2005).

### A.3.2 Meteorologiske forhold våren 2011

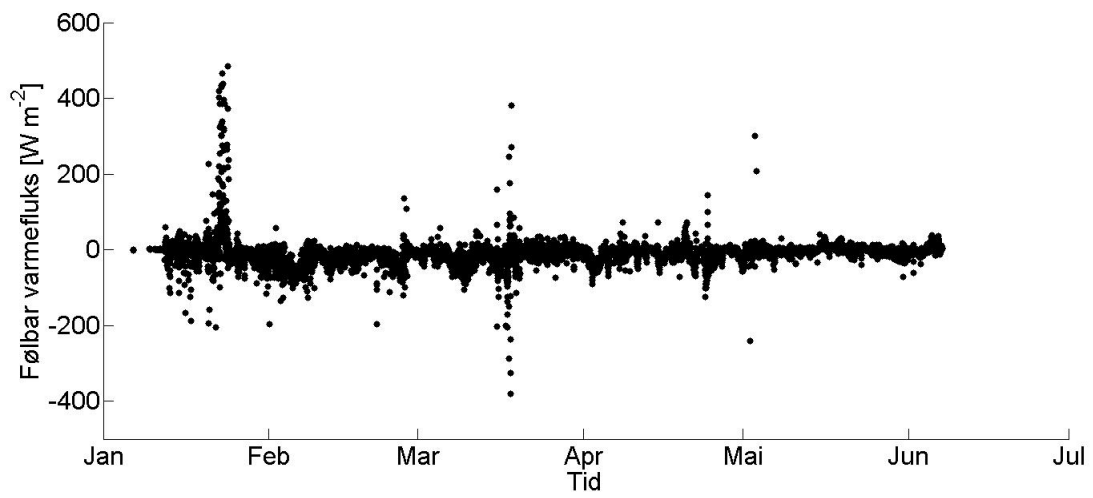
Nedenfor følger figurer over meteorologiske værdata for 2011. Figurene som følger er temperatur, friksjonshastighet, følbar varmefluks og atmosfærisk stabilitet.



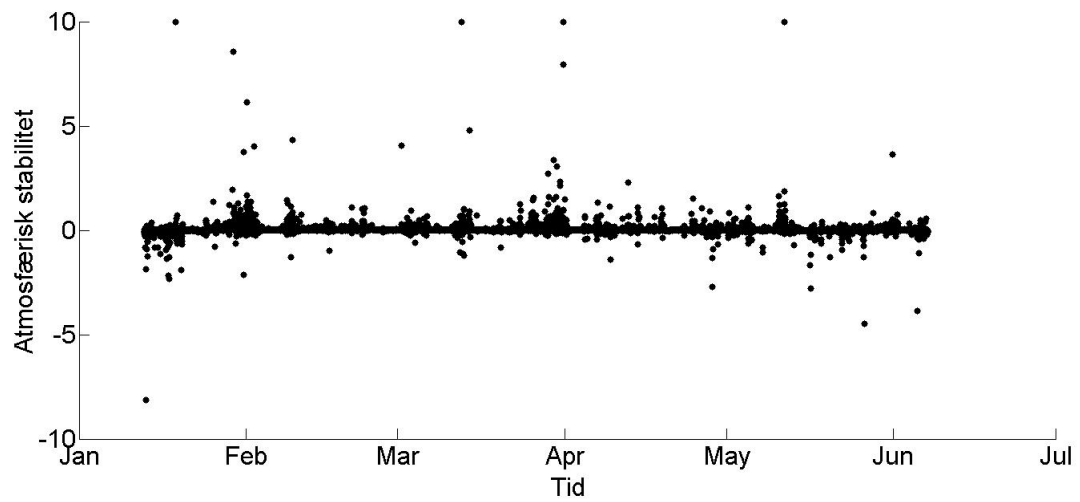
Figur A.1: Temperaturer målt våren 2011



Figur A.2: Friksjonshastigheter målt våren 2011



Figur A.3: Følbar varmekraft målt våren 2011



Figur A.4: Atmosfærisk stabilitet for våren 2011