

Fraksjonering av atmosfærisk kvikksølv på Zeppelin, Ny-Ålesund

Sammenhenger mellom kvikksølv,
atmosfæriske aerosolstørrelsesfordelinger
og meteorologi

Ingvill Marie Moen

Kjemi

Hovedveileder: Torunn Berg, IKJ
Medveileder: Johan Ström, Stockhols Universitet

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Dette er en masteroppgave i naturmiljø- og analytisk kjemi utført ved Norges teknisk naturvitenskapelige universitet.

Jeg hatt god hjelp og støtte i arbeidet med oppgaven, samt trivelig reisefølge på feltarbeid og i værfast-situasjoner, i min veileder professor Torunn Berg. I anledning trivelig reisefølge på feltarbeid ønsker jeg også å takke MSc Trond Strandberg. Min biveileder, professor Johan Ström ved Universitetet i Stockholm, fortjener også en takk for gode og entusiastiske faglige tilbakemeldinger.

Takk til NILU, ved Ove Hermansen, for tilsending av metrologiske data fra Zeppelinstasjonen. Og en spesiell takk til Are Bäcklund fra NILU for praktisk hjelp under feltarbeidet.

Uten de flotte menneskene ved Sverderupstasjonen(Norsk polarinstitutt), Ny-Ålesund, som steller pent med måleinstrumentene når vi ikke er der, og som har sendt meg datafiler underveis, ville det vært bortimot umulig å gjennomføre denne oppgaven. Jeg ønsker spesielt å takke ingeniørene Dorothea, Vigdis, Marta og Sanja! Av andre mennesker jeg fikk gleden av å treffe i Ny-Ålseund ønsker jeg spesielt å takke elektriker Tore Brattlien i KingsBay, samt alle de andre flotte menneskene som gjør Ny-Ålesund til en så trivelig plass.

Hjertelig takk til Svalbard Science Forum som tildelte dette prosjektet Arktisstipend i 2011 slik at jeg fikk finansiering til å reise på feltarbeid.

Alle dere som jeg har drukket bønnevis med kaffe sammen med, og som i likhet med meg har hatt minst like mye tid i tekjøkkenet som på lesesalen: Uten deres moralske støtte og blide åsyn ville arbeidet med oppgaven gått fryktelig trått, takk for at dere er dere selv!

De flotte menneskene jeg bor i kollektiv med må også nevnes. Takk for at dere har passet på meg, spesielt i periodene hvor stressnivået mitt nådde nye høyder. Sist men ikke minst så fortjener familien min en takk, dere har vært en støtte for meg hele tiden!

Trondheim, mai 2012

Ingvill Marie Moen

Abstract

Atmospheric fractionation of mercury was performed at the Zeppelin station for atmospheric research and monitoring, Ny-Ålesund(78°54'N, 11°53'E) from 1 June 2010 to 25 August 2011.

The aim of this thesis is to investigate how the distribution between the three fractions of mercury gaseous elemental mercury(GEM), gaseous oxidized mercury(GOM), and mercury associated with particulate matter(PBM) is affected by changes in meteorological conditions and changes in aerosol size distribution properties and density. The detection of GEM has been performed with a Tekran 2537A-instrument. Tekran 1130 and 1135 units have been used for fractionation of GOM and PBM, coupled to a second Tekran 2457A-unit. The principle of operation for the Tekran 2537A is cold-vapor atom fluorescence spectroscopy. Number density and size distribution of aerosols were also monitored at the Zeppelin station, as well as meteorological conditions such as temperature, atmospheric pressure, relative humidity and wind conditions.

Several episodes with pronounced changes in the distribution of fractions of mercury were selected to investigate this further. The main findings in this thesis are that the fractions GOM and PBM are inverse correlated to relative humidity and air temperature, and positively correlated to atmospheric pressure. Changes in wind-conditions also seem to be an important factor, but due to local topography the impact of wind is uncertain.

The density of aerosols in the atmosphere does seem to correlate with GEM to some extent. There is not a clear pattern for correlation between PBM and the density of aerosols. In many of the chosen episodes PBM is positively correlated to aerosols with diameter of 0,2-0,6 μm , GOM is often correlated to the same size fractions as PBM. Another trend is that fractions that are positively correlated with GOM and/or PBM are often negatively correlated with GEM, and the other way around.

The phenomenon of elevated concentrations of GOM in Ny-Ålesund during the summertime is investigated as well. The phenomenon does have similarities with the meteorological conditions during atmospheric mercury depletion events(AMDEs), and a dilution of GEM is observed, but further investigation is needed to determine the nature of this phenomenon. The further investigation should preferably include monitoring of ozone and BrO.

PBM was present at concentrations well above the detection limit during the winter months. This has not been observed in Ny-Ålesund in earlier surveys. The average concentration of PBM for the entire dataset was 25,5(\pm 25) pgm^{-3} .

Sammendrag

Fraksjonering av atmosfærisk kvikksølv ble i perioden 1. juni 2010 til 25. august 2011 utført ved Zeppelinstasjonen for atmosfærisk forskning og overvåkning, Ny-Ålesund(78°54'N, 11°53'E).

Målet med denne masteroppgaven er å undersøke hvordan fordelingen mellom de tre kvikksølvfraksjonene elementært gassfasekvikksølv(GEM), oksidert gassfasekvikksølv(GOM) og kvikksølv bundet til partikler(PBM) påvirkes av metrologiske forhold, og endringer i størrelsesfordeling og tetthet av aerosoler. GEM ble detektert ved bruk av et Tekran 2537-instrument. RGM og PBM ble bestemt ved et fraksjoneringssystem bestående av Tekran 1130 og 1135-enheter koblet til en annen Tekran 2537-enhet. Instrumentet detekterer kvikksølv i gassfase ved bruk av metoden kalddamps atomfluoresensspektroskopi. Størrelsesfordeling og tetthet av aerosoler ble også målt ved Zeppelinstasjonen, det samme ble metrologiske forhold som temperatur, trykk, relativ luftfuktighet og vindforhold.

Flere episoder med markert endring i fordelingen mellom de ulike fraksjoner av atmosfærisk kvikksølv ble valgt ut for å studere hvilke forhold som påvirker endringen. Hovedfunnene i denne oppgaven er at fraksjonene GOM og PBM er negativt korrelert med luftfuktighet og temperatur, men positivt korrelert med trykk. Endringer i vindforhold synes også å være en viktig faktor, men grunnet den lokale topografien er det usikkerhet knyttet til vindmålingene ved Zeppelinstasjonen.

Tettheten av aerosoler i atmosfæren varierer til en viss grad på samme vis som GEM. Det er ingen klar sammenheng mellom tetthet av aerosoler og konsentrasjon av PBM. PBM korrelerer i mange episoder med aerosoler i størrelsesområdet 0,2-0,6 μm , GOM korrelerer ofte med de samme størrelsesfraksjonene som PBM. Når en størrelsesfraksjon er positivt korrelert med GOM og/eller PBM er ofte at den samtidig negativt korrelert med GEM, og motsatt.

Fenomenet hvor GOM forekommer i høye konsentrasjoner i korte perioder sommerstid i Ny-Ålesund har også blitt undersøkt i denne oppgaven. Fenomenet ser ut til å ha lignende metrologiske forhold som AMDEer, men foregår ved høyere temperatur. Videre undersøkelser er nødvendig for å forstå mekanismene bak fenomenet, fortrinnsvis undersøkelser hvor overvåkning av ozon og BrO inngår.

PBM ble funnet ved konsentrasjoner godt over deteksjonsgrensen gjennom hele vinterhalvåret. Dette har ikke blitt observert i Ny-Ålesund tidligere. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen for PBM i hele måleperioden var 25,5(\pm 25) pgm^{-3} .

Innholdsfortegnelse

Forord.....	I
Abstract.....	II
Sammendrag.....	III
Forkortelser.....	VI
1. Innledning.....	1
1.1. Målet med oppgaven.....	2
1.2. Kvikksølv.....	3
1.2.1. Anvendelser.....	3
1.2.2. Helseeffekter.....	3
1.2.3. Kilder til atmosfærisk kvikksølv.....	4
1.2.4. Fraksjoner.....	6
1.2.5. Atmosfæriske kvikksølvfortynningsepisoder.....	10
1.2.6. Atmosfæriske kvikksølvemisjonsepisoder.....	12
1.2.7. Dannelse av PBM.....	13
1.2.8. Tidligere kvikksølvmålinger i Ny-Ålesund.....	14
1.3. Atmosfærisk sirkulasjon.....	16
1.3.1. Langtransport.....	16
1.4. Aerosoler.....	18
1.4.1. Arctic haze.....	20
1.5. Arktis.....	21
2. Metode.....	23
2.1. Zeppelin.....	23
2.2. Detektering og fraksjonering av kvikksølv.....	24
2.2.1. Feltarbeid.....	27
2.3. Bestemmelse av aerosoler.....	28
2.4. Databehandling.....	29
2.4.1. Statistisk behandling av data.....	29
2.4.2. Hg-data.....	31
2.4.3. Aerosoldata.....	32
2.4.4. Metrologiske data.....	32
2.5. Kvalitetskontroll.....	34
3. Resultat og diskusjon.....	35
3.1. Fraksjonering av kvikksølv.....	35
3.2. Sammenligning av GEM-målinger.....	41

Innholdsfortegnelse

3.3.	Aerosoler.....	44
3.4.	Episoder utvalgt grunnet endring i konsentrasjon av PBM.....	45
3.4.1.	Korrelasjon mellom kvikksølvfraksjoner i utvalgte episoder.....	58
3.4.2.	Korrelasjoner mellom tetthet av aerosoler og kvikksølvfraksjoner.....	61
3.4.3.	Korrelasjoner med meteorologiske data.....	64
3.4.4.	Korrelasjoner mellom aerosolfraksjoner og kvikksølvfraksjoner.....	68
3.4.5.	Sammenligning av episoder med og uten dårlig glassutstyr.....	75
3.5.	AMDEer våren 2011.....	76
3.6.	Sommer-GOM.....	83
3.6.1.	Utvalgte episoder sommer-GOM.....	85
3.7.	Sommer-GOM og AMDEer.....	94
4.	Konklusjon.....	96
5.	Videre arbeid.....	97
	Referanser.....	98
	Vedlegg.....	i
	Vedlegg A: Figurliste.....	ii
	Vedlegg B: 48timers tilbaketrajektorier for de utvalgte episoder.....	iv

Forkortelser

- AAS – Atom absorpsjonsspektroskopi
- AFS - Atomfluoresensspektroskopi
- AMDE – Atmosfærisk kvikksølvfortynningsepisode
- AMEE – Atmosfærisk kvikksølvemisjonsepisode
- CV-AFS – Kalddamps atomfluoresensspektroskopi
- GC - Gasskromatografi
- GEM – Elementært gassfasekvikksølv
- PBM – Partikulært bundet kvikksølv
- ICP – Indusert koblet plasma
- M – episode hvor konsentrasjonen av PBM er minkende
- MDL – Metodens deteksjonsgrense
- MS – Massespektrometri
- NAA - Nøytronaktiveringsanalyse
- NILU – Norsk institutt for Luftforskning
- NTNU – Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
- PIXE – Partikkelindusert röntgenemisjon
- GOM – Oksidert gassfasekvikksølv
- TGM – Totalt gassfase kvikksølv
- Ø – Episode hvor konsentrasjonen av PBM er økende

1. Innledning

Kvikksølv er et grunnstoff med mange utslippskilder, både naturlige og antropogene (Pirrone et al., 2010). Da det er flyktig, har det stort potensial for å bli transportert langt fra utslippskilden. Kvikksølvet er inert og opptrer som monoatomær gass, noe som gjør at det har lang oppholdstid i troposfæren. Innad i hver hemisfære er bakgrunnskonsentrasjonen av elementært gassfasekvikksølv (GEM) lik over det hele (Slemr et al., 2003). I 1998 ble det publisert en artikkel som viste at det inerte kvikksølvet blir omgjort til reaktive former i forbindelse med soloppgangen i Arktis (Schroeder et al., 1998). De reaktive formene for kvikksølv blir raskere avsatt på tilgjengelige overflater, eller løst i vann (Bullock and Brehme, 2002), og slik raskere deponert fra atmosfæren og til det Arktiske økosystemet enn GEM. Ekstra uheldig er det at disse prosessene foregår samtidig som snøsmelting og oppblomstring av alger og andre levende organismer i den polare våren.

De siste 200 årene har det vært en stor økning av menneskeskapte kilder til atmosfærisk kvikksølv, blant annet brenning av kull og utvinning av gull. I dag utgjør antropogene kilder omtrent halvparten av den årlige tilførselen av kvikksølv til atmosfæren (Pacyna et al., 2010). Dette antas å ha påvirket den naturlige balansen mellom utslipp og avsetning av kvikksølv.

Grunnen til at økte konsentrasjoner av atmosfærisk kvikksølv, og følgelig økt avsetning av kvikksølv i Arktis, på sikt er problematisk, er at kvikksølv er skadelig for levende organismer (KLIF, 2011). I Minamata Bay-saken fra Japan på 1950- og 60-tallet ble store deler av befolkningen kvikksølvforgiftet etter å ha spist fisk fra bukta. Kvikksølv kan virke som en nervegift og påvirker blant annet motorikk, og sanser som syn og hørsel. En fabrikk i Japan slapp ut dårlig rensset prosessvann som inneholdt blant annet kvikksølv. Kvikksølvet ble oppkonsentrert i den marine næringskjeden, og forgiftet mennesker (og katter) som hadde fisk som en viktig del av kostholdet (Harada, 1995). I arktiske strøk er den marine næringskjeden en viktig del av kostholdet til toppredatorer som isbjørn og mennesker. Det er bekymring for at toppredatorer i arktiske strøk skal utsettes for kvikksølvforgiftning på grunn av kostholdet.

1.1. Målet med oppgaven

Målet med denne oppgaven er å undersøke hvordan endringer i metrologiske forhold påvirker fordelingen av kvikksølv mellom de tre atmosfæriske fraksjonene GEM, GOM og PBM. Det vil også undersøkes om tetthet av aerosoler og sammensetning av størrelsesfraksjoner av aerosoler påvirker fordelingen mellom de tre kvikksølvfraksjonene. Korrelasjonskoeffisienter vil brukes for å studere sammenhengene.

For å gjøre dette ble det valgt ut episoder med varighet fra ett til tre døgn for nærmere studier. Kriteriet for utvelgelse var at minst en av de tre kvikksølvfraksjonene skulle ha en tydelig endring i konsentrasjon i løpet av episoden. Da endring i størrelsessammensetning av aerosoler var en av faktorene som skulle studeres ble det valgt ut flest episoder grunnet endring i konsentrasjon av PBM.

De to AMDEene som studeres i denne oppgaven skal også undersøkes for hvorvidt det er en sammenheng mellom hvordan kvikksølvfraksjonene GEM, PBM og GOM varierer i forhold til metrologiske forhold og variasjon i tetthet og størrelsesfordeling av aerosoler.

Episoder med høy konsentrasjon av GOM sommerstid vil undersøkes på samme måte som de to AMDEene. Fenomenene AMDE og høye konsentrasjoner av GOM sommerstid vil sammenlignes for å undersøke hvorvidt de to fenomenene kan ha lignende hendelsesforløp.

Det er også interessant å undersøke hvordan fordelingen av kvikksølvfraksjoner gjennom året varierer. I denne oppgaven vil konsentrasjoner av GEM, GOM og PBM undersøkes i perioden 1.6.10-16.8.11. Det vil også kort undersøkes hvorvidt to instrumenter av type Tekran 2537 plassert i umiddelbar nærhet av hverandre bestemmer GEM til de samme konsentrasjonene.

1.2. Kvikksølv

Kvikksølv er et grunnstoff med mange spesielle egenskaper. Det er det eneste metallet som er flytende i romtemperatur, og har den noe uvanlige egenskapen at det kan løse gull. Naturlig finnes kvikksølv som mineralet sinober, HgS. I det periodiske system finnes kvikksølv i gruppe 12, 6. periode, og er et overgangsmetall. I motsetning til andre metaller har kvikksølv høyt damptrykk i romtemperatur. Kvikksølv damp antas å ha ført til helseskader blant tannhelsearbeidere som arbeidet med amalgam, en legering av kvikksølv og gull brukt i tannfyllinger (KLIF, 2011, Wibetoe, 2008)

1.2.1. Anvendelser

Kvikksølv har evnen til å løse andre metaller. Legeringer med kvikksølv har gjennom tidene vært brukt til mye forskjellig, og har den fine egenskapen at kvikksølvet damper av og en blir sittende igjen med et tynt lag av det andre metallet. Dette kan være nyttig når en ønsker å forgylle ting som smykker og kirkekupler, eller lage speil (Wibetoe, 2008).

I nyere tid har kvikksølv blitt brukt til alt fra soppdrepende middel, til temperaturmålinger, i kjemisk analyse, strømbrytere, i forbindelse med utvinning av gull, og som nevnt over i tannfyllinger. De siste 30-50 årene har en blitt stadig mer klar over de negative helseeffektene kvikksølv kan ha, og det er i dag strenge restriksjoner for bruk av kvikksølv. I Norge er det fortsatt tillatt brukt i lysstoffrør og sparepærer, samt noen få andre bruksområder (KLIF, 2011). Det er i dag et godt internasjonalt samarbeid for å begrense bruken av kvikksølv. Både EU og FN har programmer som arbeider for begrensning av bruk, samt kartlegging av utslipp og effekter av utslipp av kvikksølv (AMAP/UNEP, 2008).

1.2.2. Helseeffekter

Kvikksølv regnes for å være svært toksisk, og det er ikke et metall som har kjente anvendelser i kroppen. Graden av toksisitet er avhengig av hvilken form kvikksølvet foreligger på, og måten en blir eksponert for kvikksølvet (Clarkson et al., 2003).

Metylkvikksølv, HgCH_3 , er den mest toksiske formen kvikksølv kan forekomme på. Sentralnervesystemet er spesielt utsatt for skader fra metylikvikksølv (Clarkson et al., 2003). Også kvikksølv damp, $\text{Hg}(0)$, er skadelig for sentralnervesystemet. Noe av det spesielle med metylikvikksølv som nervegift er at det kan krysse blod-hjernebarrieren. Undersøkelser har

vist at hjerner under utvikling, altså hos barn og fostre, er mer sårbare enn hjernen til voksne individer. Kvikksølvforgiftning under svangerskap kan gi misdannelser på fostre(KLIF, 2011). Uorganisk kvikksølv, Hg(II), kan angripe nyrene ved tilstrekkelig høy eksponering.

Kvikksølv er et grunnstoff som ikke har noen kjent funksjon i levende organismer. De fleste livsformer har da heller ikke en effektiv måte å ekskludere kvikksølvforbindelser på. Dette fører til at kvikksølv bioakkumuleres, spesielt i den marine arktiske næringskjeden(Macdonald and Bowers, 1996). Arter som befinner seg på toppen av næringskjeden, eksempelvis isbjørn og mennesker, vil derfor kunne få i seg mye kvikksølv. Fugler i Arktis er også utsatt for dette(Jæger et al., 2009). I Arktiske strøk er en viktig del av dietten blant urbefolkningen kjøtt fra sel og andre marine pattedyr. Dette har ført til konsentrasjoner av kvikksølv som overskrider anbefalte doser for mennesker, blant inuitter i Canada. Der har det også blitt rapportert at kvikksølvforgiftning påvirker barns helse i dette området(Saint-Amour et al., 2006).

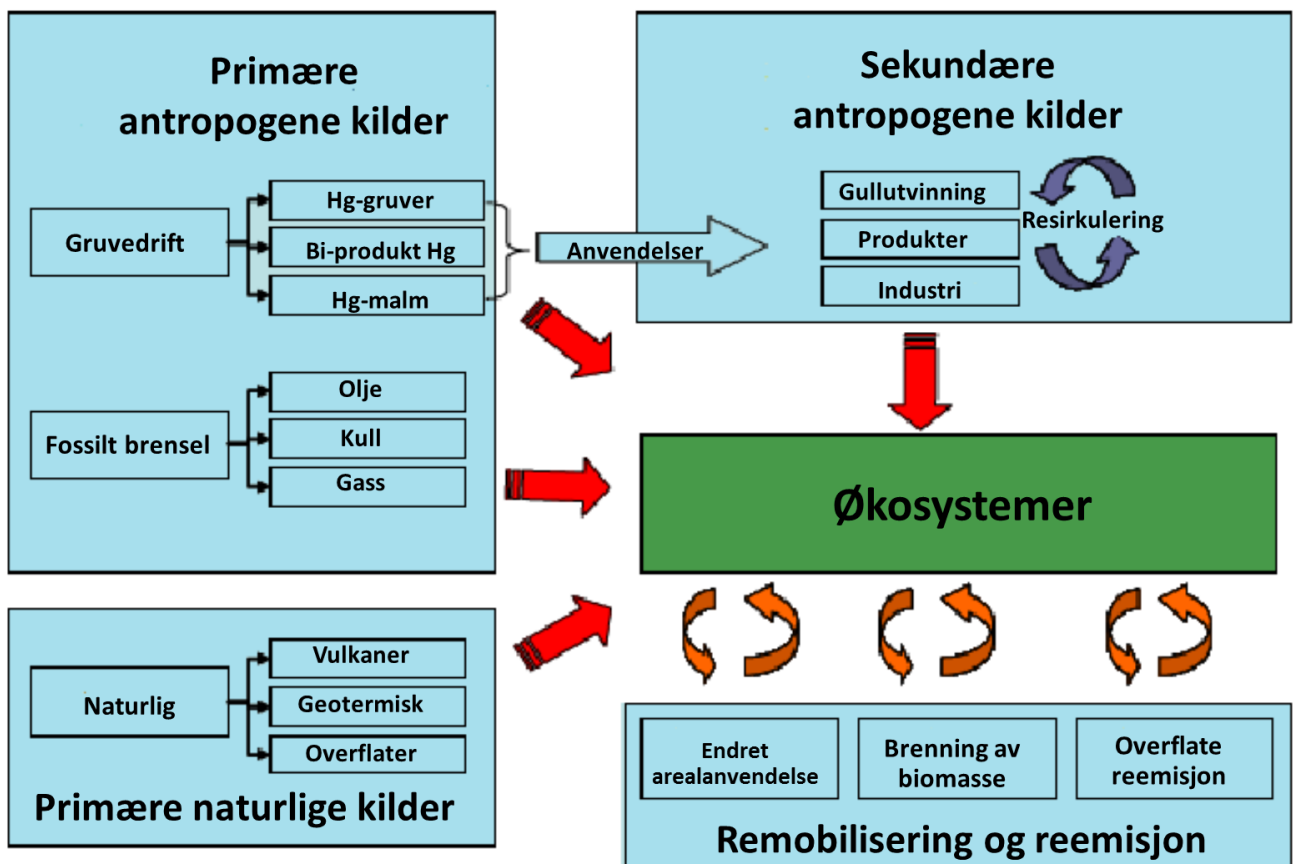
1.2.3. Kilder til atmosfærisk kvikksølv

Kvikksølv i atmosfæren har både naturlige og antropogene kilder(Pacyna et al., 2003). Årlig blir det frigjort ca. 5207Mg kvikksølv til atmosfæren.

De naturlige kildene, samt reemisjon, står for ca. 70 % av årlig tilstrømning av kvikksølv til atmosfæren(Pirrone et al., 2010). Kvikksølv frigjøres fra skoger, ørkener, savanner, tundraer og fjellområder, både fra grunnen og vegetasjon. Disse bidragene varierer fra område til område og er avhengig av lokal geologi og planters mulighet til opptak av kvikksølv gjennom røtter(Rea et al., 2002). Planter har også mulighet til å ta opp kvikksølv fra luften via bladverket. Skogbranner og steppebranner kan slik sett sees som en naturlig kilde for reemisjon av kvikksølv. Vulkaner og geotermiske kilder kan være store punktkilder for GEM, men i det globale kvikksølvregnskapet står de for en liten del av de naturlige utslippene(Mason, 2009). Figur 1 viser en skjematisk oversikt over kilder til atmosfærisk kvikksølv.

Antropogene kilder til atmosfærisk kvikksølv kan deles i primære og sekundære kilder(Pacyna et al., 2010, Pirrone et al., 2010). Primære antropogene kilder er kilder hvor kvikksølv frigjøres fra geologisk bundet form. Det kan være prosesser for utvinning av

kvikksølv, eller utvinning av andre metaller og mineraler hvor kvikksølv opptrer som en urenhet og frigjøres i utvinning og foredlingsprosesser (Pacyna et al., 2006, Streets et al., 2005). Brenning av fossilt brensel er også en viktig primærkilde, da spesielt brenning av kull (Finkelman, 1994). Dette er en kilde som bidrar til forhøyede konsentrasjoner av kvikksølv i luft i urbane områder. De sekundære antropogene kildene er prosesser hvor kvikksølv har blitt brukt på grunn av sine spesielle egenskaper. Utvinning av gull er en viktig kilde i denne kategorien, men også bruksområder i andre industriprosesser, og i elektriske brytere, lyskilder og så videre fører til utslipp av kvikksølv (Pacyna et al., 2010).



Figur 1: Kilder til atmosfærisk kvikksølv (modifisert fra AMAP/UNEP, 2008).

De naturlige kildene til atmosfærisk kvikksølv er forholdsvis godt kartlagt, selv om det også her er knyttet usikkerhet til tallene. For antropogene kilder er det store variasjoner mellom land og verdensdeler for hvor godt utslippene er registrert og kartlagt. FNs miljøprogram, UNEP, og Arctic Monitoring and Assessment Programme, AMAP, arbeider med kartlegging av kilder til atmosfærisk kvikksølv (AMAP/UNEP, 2008).

Slik det er per i dag finnes de fleste antropogene kilder for mobilisering av kvikksølv på den nordlige halvkule. Mineralet sinober, HgS, utvinnes hovedsakelig i Spania og Kina. En annen grunn til at de fleste utslipp forekommer på den nordlige halvkule er at ca. $\frac{3}{4}$ av verdens befolkning bor der. Det fører til et høyt forbruk av kull på den nordlige i forhold til den sørlige halvkule, og mye av verdens industri og gruvedrift finnes her. Langtidsmålinger av GEM i Arktis og Antarktis har vist at det er forskjell i konsentrasjon av denne kvikksølvspecien på den nordlige og den sørlige halvkule. I Arktis er den årlige gjennomsnittskonsentrasjonen $1,6\text{ng/m}^3$ og i Antarktis $1,0\text{ng/m}^3$ (Berg et al., 2001, Dommergue et al., 2010, Ebinghaus et al., 2002, Steffen et al., 2008, Temme et al., 2003, Steen et al., 2011a, Pfaffhuber et al., 2012)

1.2.4. Fraksjoner

I atmosfæren finnes kvikksølv som en rekke forskjellige specier. En specie er en bestemt forbindelse av kvikksølv, som for eksempel Hg° eller HgBr_2 . Når atmosfærisk kvikksølv bestemmes er det vanlig at specien GEM, Hg° , bestemmes. Ofte bestemmes i tillegg fraksjonene GOM og PBM. GOM og PBM er samlebegrep, og omfatter flere forskjellige specier. Det er knyttet usikkerhet til nøyaktig hvilke specier av kvikksølv som utgjør de to fraksjonene (Steffen et al., 2008).

Til sammen utgjør GEM, GOM og PBM det meste av atmosfærisk kvikksølv, og også den best kartlagte delen av det atmosfæriske kvikksølv (Pandey et al., 2011, Schroeder et al., 1998). GEM er en stabil specie som oppholder seg i atmosfæren mellom et halvt og halvannet år, og også den specien det er mest av. GOM og PBM er betydelig mer kortlivede fraksjoner, med en levetid på bare noen timer eller dager (AMAP/UNEP, 2008). Ved typiske bakgrunnskonsentrasjoner vil GEM utgjøre mer enn 95 % av det atmosfæriske kvikksølvet. GOM og PBM er interessante å studere, på tross av den lave forekomsten, da de er mye mer reaktive enn GEM. De er de viktigste fraksjonene når kvikksølv fjernes fra atmosfæren. Oksidert kvikksølv har, når det er løst i vann, en større tendens enn GEM til å tas opp av biota, da det biotransformeres til MeHg av plankton i vann og i sediment (Monperrus et al., 2007).

GEM

For bestemmelse av GEM finnes det flere metoder å velge blant. Det finnes både spektroskopiske metoder, som atomfluorescensspektrometri(AFS), og atomabsorbsjonspektroskopi(AAS), kjernemetoder som nøytronaktiveringsanalyse(NAA), partikkelindusert röntgenemmisjon(PIXE), samt metoder som massespektrometri(MS). MS er gjerne koblet med andre metoder, som gasskromatografi(GC), og indusert koblet plasma(ICP). Ved automatisk overvåkning av GEM i utendørsluft er det i dag AFS som er den dominerende teknikken, men noen instrumenter bruker AAS(Pandey et al., 2011). Fordelen med instrumentene som benytter seg av AAS er at de ofte er små, portable, og ikke avhengig av en bærer-gass. For stasjonære kvikksølvinstrument vil ofte AFS være å foretrekke, på tross av at de er dyrere, da de har færre interferenser og matrikseffekter(Tekran). Dette bidrar til å senke deteksjonsgrensen. En annen forbindelse som absorberer lys ved 253,7nm er ozon, som ofte er sterkt korrelert med GEM. Fordelen ved å bruke AFS i stedet for AAS er at AFS detekterer fluoressens fra analytten. Da vil ikke andre forbindelser tilstede i luftstrømmen forstyrre analysen i samme grad som når absorbans måles(Lajunen, 1992).

CV-AFS

Tekrans instrument 2537 for deteksjon av GEM, som brukes i analysene i denne oppgaven, benytter kalddamps AFS(CV-AFS)(Tekran). Her bestemmes GEM ved at Hg⁰(g) eksiteres av lys fra en kvikksølvlampe med bølgelengde 253,7nm. En detektor måler så strålingen atomene sender ut ved relaxering, også denne ved 253,7nm. Dette kalles resonans fluorescens. Detektoren står ofte i en 90° vinkel i forhold til lyskilden(Skoog, 2004). Metoden har lite bakgrunnsstøy, noe som bidrar til lav deteksjonsgrense. Før GEM når detektoren blir det oppkonsentrert på gullfeller i en bestemt tidsperiode, og så frigjort termisk. Instrumentprodusenten Tekran skriver på sine hjemmesider at deteksjonsgrensen for deres 2537-instrument for måling av GEM i luft er så lav som 0,1ng/m³(Tekran). I en tidligere masteroppgave utført på samme instrument som brukes til kvikksølvmålinger som denne masteroppgaven, ble metodens deteksjonsgrense for GEM bestemt til å være 0,31ng/m³(Valved, 2008). Andre har rapportert den å være 0,06ng/m³ (Poissant et al., 2005).

Tekrans 2537-instrument kan kobles sammen med et fraksjoneringsystem for å bestemme de tre fraksjonene GEM, GOM og PBM. Både instrumenter med og uten fraksjoneringsystem benytter en sodalimefelle for å hindre reaktive forbindelser, som GOM,

OH*, og andre i å nå gullfellene(Lynam and Keeler, 2002). Reaktive forbindelser vil kunne forkorte gullfellenes levetid.

Kalddampsmetoden er spesielt utviklet for kvikksølv, og særlig egnet grunnet kvikksølvs høye damptrykk i romtemperatur (kalddamp). Metoden baserer seg på at GEM frigjøres fra ei felle av for eksempel gull eller aktivt karbon og transporteres til deteksjonscellen av en inert bæregass, som argon eller nitrogen av høy renhet(Lajunen, 1992).

GOM

Det er knyttet usikkerhet til hvilke forbindelser av kvikksølv som utgjør GOM. Samlebetegnelsen GOM omfatter kvikksølvforbindelser hvor kvikksølvet har oksidasjonstilstanden +I eller +II. Forbindelser som antas å være en del av dette samlebegrepet er HgCl₂, HgBr₂ og HgO. Flere studier har rapportert en sterk døgnvariasjon i konsentrasjonen av GOM, spesielt over hav og i kystnære strøk. GOM rapporteres å ha høyest konsentrasjon på dagtid(Holmes et al., 2009, Laurier et al., 2003, Malcolm et al., 2003). Dette på grunn av reaksjoner forbundet med fotooksidering. De samme døgnvariasjonene har ikke blitt funnet i innlandsstrøk. Dette skyldes at det der ikke er like høy konsentrasjon av halogener. Halogener er en viktig del av oksideringsprosesser av GEM (se avsnitt 1.2.5). I polare områder vil dette i større grad gi utslag i årstidsvariasjoner grunnet midnattssol og mørketid enn i døgnvariasjoner. Reaksjoner som er avhengig av fotooksidering vil vanskelig kunne foregå i mørketiden, men vil ha mulighet til å foregå i store deler av døgnet når det er midnattssol.

GOM har en mye høyere avsetningsrate enn GEM. GOM-forbindelser er også vannløselige, i mye større grad enn GEM(Bullock and Brehme, 2002). De vil derfor mer effektivt vaskes ut av den nedre troposfæren i nedbørsperioder, og avsettes der nedbøren faller ned (Munthe et al., 2001, Lindberg and Stratton, 1998). Da GOM er mye mer reaktivt enn GEM vil det også lettere bli tatt opp av levende organismer som får det i seg via næringsstoffer eller ved innånding(Ratcliffe et al., 1996). Forskjellen i reaktivitet gjør det mulig å separere GOM fra GEM.

Den mest brukte metoden for å separere GOM fra GEM er ved bruk av ringformede denudere dekket av salt(Landis et al., 2002, Pandey et al., 2011). De rapporteres å samle opp mot 94 % av GOM som strømmer gjennom systemet, ved at det reaktive kvikksølvet bindes

til saltet på overflaten. Ved oppvarming til 500°C frigjøres kvikksølvet som GEM og vil kunne detekteres på vanlig vis. Andre metoder som har blitt brukt til å separere GOM fra GEM er tåkekammer og ionebyttermembraner(Ebinghaus et al., 1999, Stratton et al., 2001).

PBM

Partikulært bundet kvikksølv, PBM, kalles også totalt partikulært kvikksølv, TPM. Også dette er en samlebetegnelse for flere forskjellige kvikksølvforbindelser. Her er fellesnevneren at kvikksølv er bundet til eller adsorbent på overflaten av en atmosfærisk partikkel, eller er tilstede som en integrert del av partikkelen. Kvikksølvet kan være i form av GEM, GOM eller andre kvikksølvspecier, men oftest en form av oksidert kvikksølv. PBM har en større tendens enn GEM til å avsettes på overflater eller tas opp av organismer, men har en noe lavere avsetningsrate enn GOM(Zhang et al., 2009). Små partikler kan tas opp av dyr gjennom luftveiene, og i perioder med høye konsentrasjoner av PBM vil lunger kunne være eksponert for kvikksølv. Tidligere undersøkelser viser at hvilke partikkelstørrelsesfraksjoner som inneholder mest kvikksølv varierer mye fra sted til sted(Hacon et al., 1995, Keeler et al., 1995, Rao and Dubey, 1992).

For oppkonsentrering av PBM finnes det flere forskjellige metoder i bruk. Felles for alle er at de har en partikkelfelle hvor partikler samles opp, samt et pumpesystem. Partikkelfellen kan bestå av en filterpakning, kvartsullplugg, impaktor med flere trinn, eller en våtscrubber(Lu and Schroeder, 1999). Det vil være fordelaktig å fjerne GOM fra gasstrømmen før partikkelfilteret, da de reaktive speciene ellers vil kunne adsorberes på partiklene og gi kunstig høye verdier(Lynam and Keeler, 2002). PBM kan frigjøres fra partikkelfellene enten ved syreekstraksjon eller ved pyrolyse. Fordelen med pyrolyse er at det er en prosess som kan gå automatisk og brukes i online overvåking. Den gir også færre muligheter for kontaminering. Ved oppvarming av fellene til 800°C vil kvikksølvet frigjøres fra partiklene som GEM og detekteres med AFS(Lu et al., 1998).

PBM og GOM utgjør normalt en liten del av det atmosfæriske kvikksølvet sammenlignet med GEM, som utgjør rundt 95 %. For å oppnå høye nok konsentrasjoner til å detekteres trenger både PBM og GOM enten lenger tid til å oppkonsentreres, eller høyere luftstrøm, enn hva GEM gjør. I Tekrans fraksjoneringsystem har de begge deler. Luftstrømmen som går gjennom denuder og filterenhet er 10L/minutt, hvorav 9L ble pumpet av pumpeenheten til

1130-modellen og 1L ble pumpet av 2537. Kun 1L/minutt går videre forbi gullfellene, de øvrige 9 ventileres ut. Denuderen og partikkelfilteret blir eksponert for prøveluft i en time før desorberingssyklusen begynner, gullfellene hvor GEM oppkonsentreres blir eksponert i fem minutter.

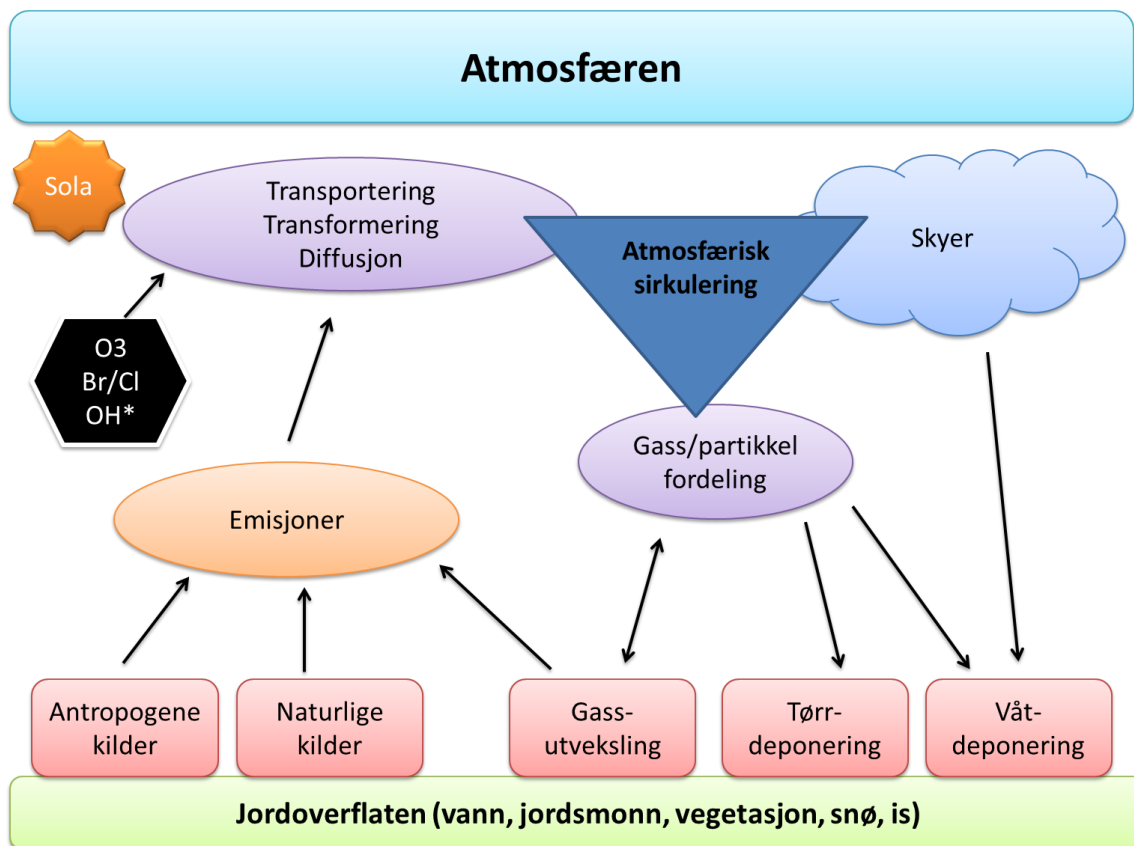
1.2.5. Atmosfæriske kvikksølvfortynningsepisoder

Atmosfæriske kvikksølvfortynningsepisoder (AMDEer), kan defineres som episoder hvor konsentrasjonen av GEM synker fra normalkonsentrasjon på ca. 1,7-1,5 ng/m³ til under 1 ng/m³ for perioder med varighet fra noen timer og opp mot flere dager. Konsentrasjonen kan noen ganger synke til ikke-detekterbare konsentrasjoner, under 0,1 ng/m³. De ble først oppdaget ved Alert, Canada, i 1995 (Schroeder et al., 1998). Senere har fenomenet blitt observert flere andre steder i arktiske og antarktiske strøk (Berg et al., 2008, Berg et al., 2003a, Ebinghaus et al., 2002, Hansen et al., 2009, Lindberg et al., 2001, Skov et al., 2004, Steffen et al., 2005, Pfaffhuber et al., 2012).

Noe av det som kjennetegner AMDEer er at de foregår i vårmånedene like etter polar soloppgang, og slutter brått når temperaturen stiger til over 0°C (Steffen et al., 2005). Altså er tilgang på UV-stråling og lav temperatur viktige betingelser for AMDEer. Andre betingelser for at en AMDE skal inntreffe er temperaturinversjon og lite vind (Lu et al., 2001). Det har også blitt observert at kvikksølvfortynninger sammenfaller med troposfæriske ozonfortynninger og «bromeksplosjoner» (Lindberg et al., 2002).

Det er knyttet usikkerhet til nøyaktig hvilke reaksjoner som fører til den vårlige fortynningen av kvikksølv, men mye tyder på at det er fotokjemiske reaksjoner, og reaksjoner som involverer bromforbindelser, ozon og hydroksylradikaler (Lindberg et al., 2002, Simpson et al., 2007, Holmes et al., 2010, Stephens et al., 2012). Studier under kontrollerte forhold i laboratorier har undersøkt hvordan halogenider (Ariya et al., 2002, Donohoue et al., 2006, Raofie et al., 2008), ozon (Pal and Ariya, 2004b, Lu et al., 2001, Snider et al., 2008) og hydroksylradikal (Pal and Ariya, 2004a, Calvert and Lindberg, 2005) bidrar til at GEM oksideres til GOM.

I luftmasser hvor det har foregått en AMDE vil det etter en tid kunne observeres forhøyede konsentrasjonen av PBM. Dette skyldes at GOM har blitt absorbert på partikler i luftmassene(Swartzendruber et al., 2006).



Figur 2: Sirkulering av kvikksølv i atmosfæren(fritt etter Schroeder og Munthe (1998)).

AMDEer har gjort det spesielt interessant å studere kvikksølv i polare strøk, da de fører til at det vanligvis inerte Hg^0 blir transformert til mer reaktive og biotilgjengelige specier. I samme periode kommer lyset tilbake til Arktis, og planter og alger begynner sin store vekstfase for året. Dette gir kvikksølvet en hurtig transportvei inn i den sårbare arktiske næringskjeden(Scott, 2001). Figur 2 viser en skjematisk oversikt over sirkulering av kvikksølv i atmosfæren.

De viktigste reaksjonsmekanismene ved AMDEer er gjengitt i ligning 1.1-1.7.





I ligningene 1.1-1.3 vil brom kunne byttes ut med klor og jod. Reaksjoner hvor brom inngår er viktigere i forbindelse med AMDEer enn reaksjoner hvor klor eller jod inngår. Det skyldes at brom er tilstede i høyere konsentrasjoner (Khalizov et al., 2003), og at reaksjoner med bromforbindelser har høyere reaksjonsrater enn de hvor klor eller jod inngår (Subir et al., 2011). BrO er en forbindelse som blir produsert under ozonfortynningsepisoder (ODE) (Lindberg et al., 2002). ODEer foregår ofte samtidig som AMDEer (Lu et al., 2001, Schroeder et al., 1998).



Da det finnes betydelig mye mer O_2 enn OH^* i atmosfæren vil mekanismen i ligning 1.5 være viktigere for fortynningsprosessen enn den i ligning 1.6 (Pal and Ariya, 2004a).



Reaksjonen mellom ozon og GEM er forholdsvis treg i forhold til de andre oksidasjonsreaksjonene (Pal and Ariya, 2004b). Mekanismen i ligning 1.7 vil derfor ikke være en viktig bidragsyter i AMDEer. Av reaksjonene 1.1-1.7 er reaksjonene hvor brom inngår de med høyest reaksjonsratekonstanter (Subir et al., 2011).

1.2.6. Atmosfæriske kvikksølvemisjonsepisoder

Atmosfæriske kvikksølvemisjonsepisoder (AMEE) er et noe mindre undersøkt fenomen enn AMDEer. En AMEE er et polart fenomen bestående av episoder hvor konsentrasjonen av GEM er uvanlig høy. I en studie ble AMEE definert til å være en episode hvor konsentrasjonen av GEM var over $1,970 \text{ ngm}^{-3}$ (Cole and Steffen, 2010). AMEEer opptrer episodevis, på samme måte som AMDEer, men vanligvis på sommerstid. AMEEer har blitt satt i sammenheng med teleløsning og snøsmelting. Kvikksølv som frigjøres under en

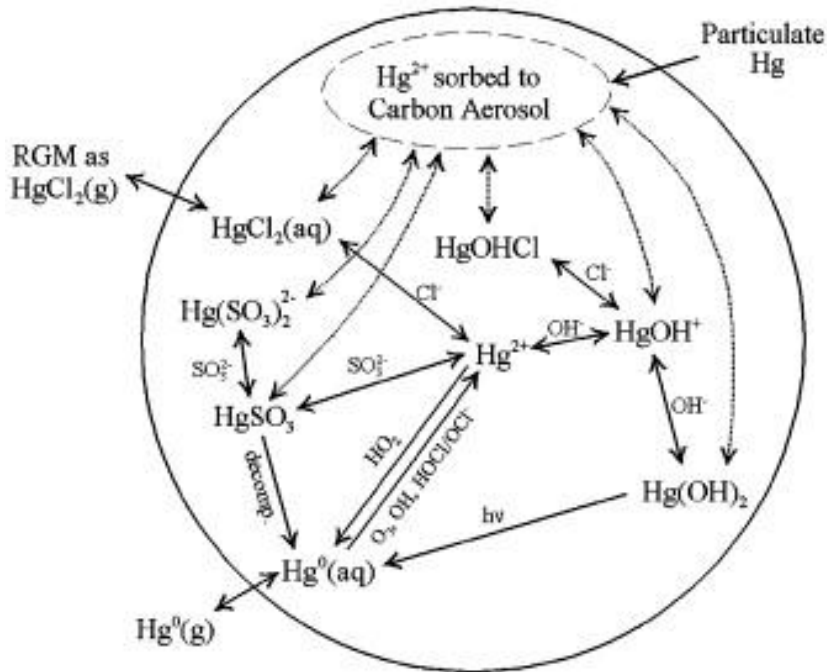
AMEE antas å ha blitt avsatt under AMDEer. På tross av at det primært er reaktive specier som avsettes under AMDEer frigjøres det primært GEM under AMEEer. Det kan skyldes at avsatte oksiderte kvikksølvforbindelser blir fotoreduert og frigjort som GEM (Cole and Steffen, 2010). En undersøkelse av kvikksølvflukser i Nordishavet viste at også havet kan være en kilde til GEM i den Arktiske sommeren (Andersson et al., 2008).

1.2.7. Dannelse av PBM

I urbane områder har det blitt funnet en sterk sammenheng mellom partikulært kvikksølv og partikler som stammer fra forbrenningsprosesser, som kullkraftverk (Xiu et al., 2005). Xiu et al. (2005) fant at PBM-partikler har to størrelsesområder med høy konsentrasjon. Et i området med små partikler og et i det grovere størrelsesområdet, hhv 0,6-1 og 4 μm i diameter. Det antas at det skyldes to forskjellige dannelsesmekanismer. En primær hvor PBM dannes direkte, og en sekundær hvor GEM adsorberes på partikler.

En viktig faktor for om PBM blir dannet er den kjemiske sammensetningen av atmosfæriske partikler. Malcom et al. (2003) rapporterer at aerosoler dannet av sjøsprøyt, som blant annet inneholder kloridioner, Cl^- , har forhøyet konsentrasjon av Hg (Malcolm et al., 2003). Det skyldes sannsynligvis at GEM har blitt oksidert og absorbert på partiklene som HgCl_2 . Dette gjelder spesielt hvis aerosolene befinner seg inne i vanndråper (Tokos et al., 1998). En annen undersøkelse fant at partikler som inneholder mye NaNO_3 , KCl og NaCl gjør at en større del av GEM bindes til partikler (Rutter and Schauer, 2007). Motsatt vil partikler med høyt innhold av sukkerforbindelser, ammoniumsulfat og karboksylsyrer som adipinsyre føre til at lite GEM bindes til partikler.

Det har tidligere blitt funnet en sterk positiv korrelasjon mellom relativ luftfuktighet og PBM (Pirrone et al., 1996). Når aerosoler er suspendert i vanndråper kan GEM bli adsorbert på karbonpartikler, som vist i Figur 3. Kvikksølv har affinitet for karbon, og enkelte analyseteknikker benytter karbon i oppkonsentreringstrinnet i stedet for gullfeller (Trujillo and Campbell, 1975). Da GEM-forbindelser er vannløselige vil høy luftfuktighet også føre til at GEM kan adsorberes på aerosoler i vanndråpen.



Figur 3: Reaksjoner med kvikksølv i en vanddråpe(hentet fra Bullock & Brehme(2002))

I Figur 3 kan det sees at det foregår mange reaksjoner med forskjellige kvikksølvspesier i vann. Skydekke og luftfuktighet vil følgelig kunne være viktige faktorer i prosesser for dannelse av PBM.

Keeler et.al (1995) undersøkte PBM i Detroit, USA. De fant at en stor del av det partikulært bundne kvikksølvet befant seg i størrelsesområdet $<0,6\mu\text{m}$ (Keeler et al., 1995). Som Xiu fant også Keeler at PBM har en bimodal størrelsesfordeling, Keeler fant at fordelingen hadde topper ved $0,68$ og $3,78\mu\text{m}$ i diameter. Altså en topp med små partikler og en med større partikler. Både Keeler og Xiu undersøkte partikulært kvikksølv i urbane områder. Begge lokasjonene hadde kilder til grove aerosoler like i nærheten. En annen undersøkelse fant at PBM har en mediandiameter på $0,61\mu\text{m}$ (Milford and Davidson, 1985).

1.2.8. Tidligere kvikksølvmålinger i Ny-Ålesund

Ny-Ålesund har i lengre tid blitt brukt som lokasjon for målinger av kvikksølv. Automatisk, kontinuerlig, overvåking av GEM ble startet i år 2000(Berg et al., 2008, Berg et al., 2003a), og automatisk, kontinuerlig, overvåking av GOM og PBM ble startet i 2007(Steen et al., 2011a, Valved, 2008). I perioden fra 2000 til 2007 har det blitt utført flere feltkampanjer

hvor GOM og PBM har blitt bestemt både manuelt (Berg et al., 2003a, Berg et al., 2003b, Sommar et al., 2007) og automatisk (Aspmo et al., 2005, Gauchard et al., 2005a, Sprovieri et al., 2005, Valved, 2008). I perioden januar 1996 til januar 1997 ble TGM og PBM bestemt (Berg et al., 2001). Kvikksølv har også blitt bestemt i snø og smeltevann ved Ny-Ålesund (Steen et al., 2011b), i elver i området (Nordum, 2012), samt i Kongsfjorden utenfor Ny-Ålesund (Heggøy, 2011). I tillegg har GEM blitt undersøkt for flukser for å bestemme avsetning og emisjon av kvikksølv fra og til snø og jord (Strandberg, 2011, Steen et al., 2011c).

Feltkampanjene hvor GOM og PBM har blitt undersøkt i Ny-Ålesund har fokusert på perioden med AMDEer. Steen et al. (2011a) rapporterte data fra en lengre periode, fra april 2007 til desember 2008. Steens rapport er den første langtidsundersøkelsen av automatisk fraksjonering av kvikksølv fra Ny-Ålesund. Langtiddstudier av kvikksølvfraksjonering har også blitt utført ved andre Arktiske målestasjoner, som Alert (Lu and Schroeder, 2004, Cobbett et al., 2007).

AMDEer finner sted i Ny-Ålesund fra slutten av mars til slutten av mai. Under studier av disse har det blitt funnet at det i noen AMDEer er PBM som er den dominerende oksiderte fraksjonen, i noen AMDEer er GOM den dominerende oksiderte fraksjonen, og i andre AMDEer at de to fraksjonene finnes ved omtrent like høye konsentrasjoner, eller også at de begge er under deteksjonsgrensen (Aspmo et al., 2005, Gauchard et al., 2005a, Valved, 2008). På grunn av de funnene antas det at noen AMDEer som blir observert i Ny-Ålesund har funnet sted i luftmasser som har hatt tid til å eldes før de når Ny-Ålesund, mens andre AMDEer har funnet sted relativt nær Ny-Ålesund (Gauchard et al., 2005a).

Steen et al. (2011a) rapporterte at GOM forekom ved relativt høye konsentrasjoner i perioden mars-august, $11 \pm 16 \text{pgm}^{-3}$. Det er den første og eneste studien som har funnet GOM ved så høye konsentrasjoner så sent på året i Arktiske strøk. Steen et al. (2011a) fant at PBM forekom ved høye konsentrasjoner i mars og april, og ellers lave konsentrasjoner. Steens målinger ble utført på Zeppelinstasjonen.

I en studie av kvikksølvfraksjoner på Zeppelinfjellet i år 2000 ble partikulært kvikksølv bestemt ved ukentlige filterprøver i perioden fra februar til september (Berg et al., 2003a). Berg et al. fant konsentrasjoner av PBM opp mot 50pgm^{-3} i april og mai, og ellers lave

konsentrasjoner (<1-5,8pgm⁻³). En tidligere studie av partikulært kvikksølv i perioden 1996-1997 fant at konsentrasjonen av PBM var <1pgm⁻³ i september og desember 1996, og mellom 1 og 5pgm⁻³ i juni 1997 (Berg et al., 2001). Det ble brukt andre metoder for bestemmelse av PBM i Berg et al. (2001, 2003a) enn hva som her blitt brukt.

1.3. Atmosfærisk sirkulasjon

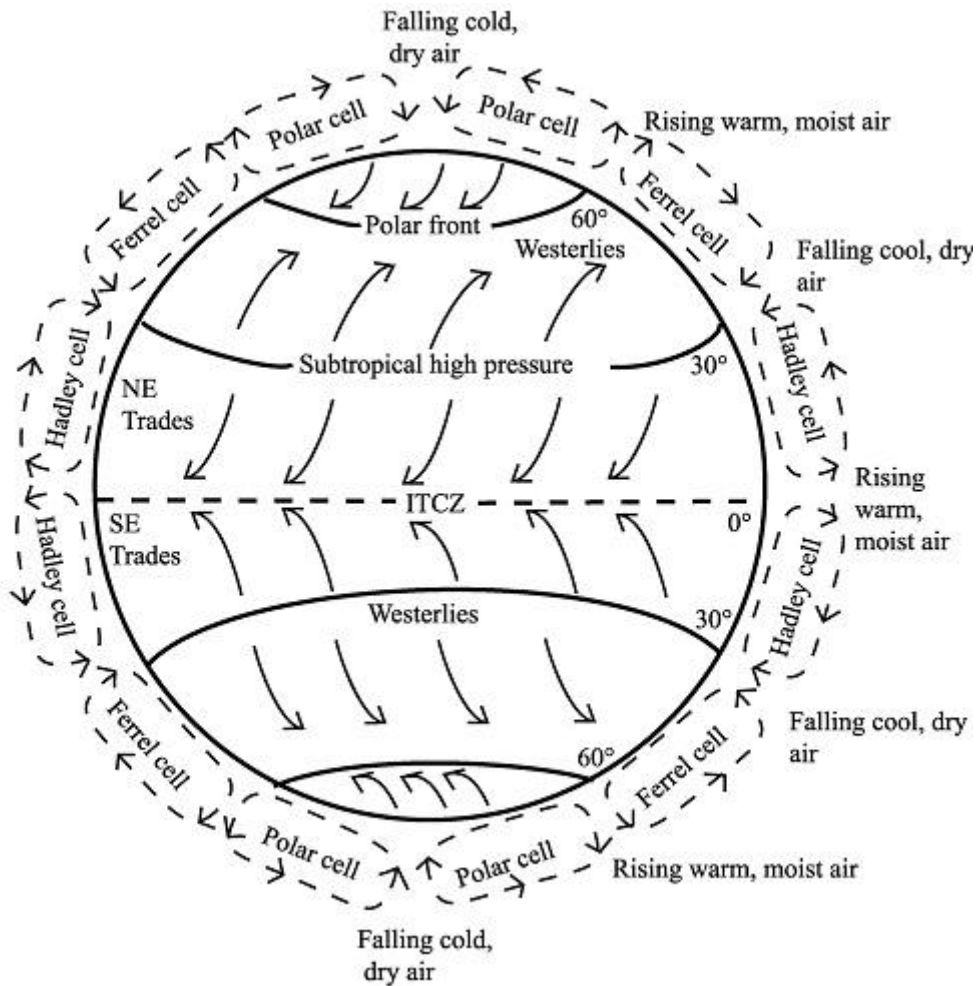
Atmosfæren er et skall av gasser, vanndamp og partikler som omgir jorda. Atmosfæren strekker seg ca. 500km opp fra jordens overflate, men 75 % av massen i atmosfæren befinner seg i troposfæren, som er de 10 kilometerne nærmest overflaten (Hemond and Fechner, 1994). Atmosfæren er lagdelt, og de forskjellige lagene har forskjellige trykk og temperatur. Sammensetningen av gasser i lagene varierer også. Grunnet ulik sammensetning og ulike egenskaper er det ofte lite blanding av luftmasser mellom de ulike lagene. En stor del av atmosfæren, ca. 79 %, består av den inerte gassen N₂. Atmosfæren har allikevel oksiderende egenskaper. Dette skyldes oksiderende gasser som O₂ og CO₂. På tross av at de finnes i langt lavere konsentrasjoner enn N₂ i atmosfæren, er de med på å prege dens kjemiske egenskaper (Manahan, 2005).

1.3.1. Langtransport

I troposfæren, laget nærmest jordoverflaten, foregår det luftsirkulasjon på global skala. Det fører til at forurensinger som slippes ut i luft, eller er flyktige, kan transporteres langt fra utslippskilden (Hemond and Fechner, 1994).

Av Figur 4 kan det sees at varm luft transporteres fra tropiske områder ved ekvator til ca. 30°, hvor den har blitt avkjølt og synker ned til overflaten, varmes opp på nytt, stiger igjen ved 60°, og faller ned ved polen. Dette gjør at luftmasser innen hver halvkule vil blandes relativt raskt. Skillet mellom de to hadleycellene ved ekvator skaper et område med relativt lite vind og lite transport av luftmasser mellom den nordlige og sørlige halvkule. Innad i en hemisfære vil luft blandes godt i løpet av få uker, mens det tar ett til to år for å få jevn fordeling mellom de to halvkulene. Dette ble observert etter prøvesprengning av atombomber på 50- og 60-tallet (Hemond and Fechner, 1994). Det har også blitt observert at

bakgrunnskonsentrasjonen av GEM er noe lavere på den sørlige enn nordlige halvkule (Slemr et al., 2003).



Figur 4: Global troposfærisk sirkulering (Berger, 2002).

På grunn av oppvarming og avkjøling av luftmasser oppstår det en sirkulering som transporterer luft fra ekvator, mot polene, og tilbake igjen. Det finnes også en horisontal transport av luft. Denne kalles corioliseffekten (Hemond and Fechner, 1994). Fordi jorden roterer rundt sin egen akse vil vind bøyes av i forhold til jordflaten. På den nordlige halvkule vil vind bøyes av mot høyre, og på den sørlige halvkule bøyes vind av mot venstre, som vist på Figur 4. Det kan også forstås som at vinden blåser rett frem, og jorden snurrer videre under vinden slik at den sideforskyves. På lokal skala vil det også være andre forhold som påvirker vindsystemer, som lav- og høytrykk, landskapsformasjoner osv.

For at en forbindelse skal kunne langtransporteres bør den være lite degraderbar under atmosfæriske forhold. Atmosfæren er oksiderende, og mange forbindelser vil kunne oksideres eller løses i regndråper og på den ene eller andre måten fjernes fra atmosfæren. Andre forbindelser, som metan og KFK-gasser er persistente og flyktige. Det gjør at de etter en tid fordeles i hele atmosfæren(Manahan, 2005).

Det finnes også en transportprosess for persistente forbindelser i luft som kalles global destillering. En forholdsvis flyktig forbindelse som slippes ut i atmosfæren vil bli fraktet mot polare strøk med luftmasser, etter transportmønstret beskrevet over. Avhengig av forbindelses flyktighet vil den kunne avsettes og frigjøres flere ganger. Flyktige forbindelser fraktes lengre før de avsettes første gang, og forventes å frigjøres raskere, og vil slik sett transporteres raskere mot polen enn mindre flyktige forbindelser. Når den mer eller mindre flyktige forurensningen igjen frigjøres vil den transporteres videre med varme luftmasser mot polen, avsettes, og igjen frigjøres(Hemond and Fechner, 1994, Manahan, 2005). Denne «hoppeprosessen» fører til at persistente forurensninger fraktes til polområdene hvor de oppkonsentreres. I polare strøk finnes det lite bosetninger og industri, og følgelig få kilder til antropogene forurensninger, annet enn global destillering og annen transport av luftmasser.

1.4. Aerosoler

Aerosoler er partikler i luften. I størrelse er de fra et par nanometer og opp mot hundre mikrometer i diameter. Aerosoler deles opp i flere undergrupper; aitkenpartikler har en diameter på mellom 10 og 100nm, partikler mindre enn dette kalles nucleation mode partikler, og partikler med diameter fra 100-500nm kalles accumulation mode partikler. I urbane områder kan konsentrasjonen av aerosoler komme opp mot 10^8 partikler/cm³(Seinfeld and Pandis, 2006). I arktiske strøk er konsentrasjonen lavere, med unntak av under det episodevise fenomenet kjent som Arctic Haze, hvor konsentrasjonen av aerosoler er så høy at den fører til nedsatt sikt. Oppholdstid for partikler i atmosfæren er vanligvis under en uke, men små partikler vil ha noe lengre oppholdstid enn dette(Ramanathan et al., 2001, Hemond and Fechner, 1994). Partikler med diameter mindre enn 10µm virker irriterende på luftveier hos mennesker, og partikler mindre enn 2,5µm

trenger langt ned i lungene(luftkvalitet.info, 2012). Følgelig vil forurensninger adsorbent på de minste partiklene ha størst helseeffekt.

Aerosoler og andre partikler i atmosfæren kan ha svært varierende sammensetning. Små partikler består ofte av sulfat, nitrat, organisk karbon, sot, og en del overgangsmetaller. Større partikler inneholder ofte materiale fra jordskorpen og er rike på silisium, magnesium og jern, eller også organiske partikler, som pollen og sopp sporer(Seinfeld and Pandis, 2006). Store partikler kan dannes av naturlige prosesser som erosjon, vulkanutbrudd og sjøsprøyt, og fra antropogene kilder, som steinbrudd. Små partikler kan dannes ved at atmosfæriske gasser reagerer med hverandre og danner salter i vanddråper, hvor vannet senere fordamper, eller ved forbrenningsprosesser, som forbrenningsmotorer, kullkraftverk og skogbranner(Manahan, 2005).

Aerosoler er i samme størrelsesområde som bølgelengden til synlig lys og UV-stråling, og er med på å spre og absorbere denne typen stråling. Dette vil blant annet bidra til redusert sikt når de er tilstede i høye konsentrasjoner(Manahan, 2005). Det er knyttet usikkerhet til hvorvidt partikler i atmosfæren har negativt eller positivt klimapådriv. Partiklene vil både reflektere solstråling tilbake til verdensrommet før den når jordoverflaten, og samtidig hindre varmestråling som har blitt reflektert fra jordoverflaten i å unnsnippe atmosfæren(Ramanathan et al., 2001, Charlson et al., 1992, Kanakidou et al., 2005). Atmosfæriske partikler er også en faktor i skydannelse, og vil kunne påvirke dråpestørrelsen i skyene og følgelig hvorvidt det vil bli nedbør(Haywood and Boucher, 2000, Manahan, 2005).

For atmosfærekjemien er partikler viktige da de bidrar med en overflate hvor heterogene reaksjoner kan foregå(Schurath and Naumann, 1998). Partikler er også med på å påvirke atmosfærens oksiderende egenskaper, og kan blant annet være med i produksjon av radikaler. Radikalene vil kunne reagere videre og for eksempel delta i nedbrytning av ozon(Fan and Jacob, 1992).

En annen viktig egenskap for aerosoler er deres evne til å transportere tungmetaller, og andre komponenter som kan adsorberes på overflaten, over lange distanser. Partikler i størrelsen accumulation mode har stort overflateareal, og antas å være det største sluket, og følgelig en viktig transportvei, for kondenserbare specier(Engvall et al., 2008).

Flere studier har undersøkt hvor partiklene som befinner seg i arktiske strøk opprinnelig kommer fra (Polissar et al., 1998, Maenhaut and Cornille, 1989). Dette blir undersøkt både ved bruk av ratioer bestemt ved kjemiske analyser og ved luftmassestrajektorier. Ifølge Rahn (1981) er nordlige deler av Eurasia den viktigste antropogene kilden til aerosoler i Arktis. Dette har blitt bekreftet av senere studier (Hirdman et al., 2010, Stohl, 2006, Carlson, 1981, Shaw, 1982). Av naturlige kilder er nordlige havområder viktige i sommerhalvåret. Aitkenpartikler er små partikler som er relativt unge, og i en fase hvor de gror og blir større. Det er sannsynlig at partikler i dette størrelsesområdet som detekteres i Arktis ikke har blitt transportert fra typiske kilderegioner for forurensing, men har blitt dannet i luftmassene som transporteres (de Reus et al., 2000, Leck and Bigg, 1999).

Det finnes flere forskjellige fordelinger som brukes til å beskrive sammensetningen av aerosoler i atmosfæren; nummerfordeling, volumfordeling og diameterfordeling. For de minste partiklene vil en nummerfordeling være bedre egnet til å vise sammensetningen enn f.eks. en volumfordeling. De minste partiklene vil ikke utgjøre et spesielt stort volum selv om de kan være tilstede i et stort antall (Seinfeld and Pandis, 2006).

1.4.1. Arctic haze

Begrepet Arctic haze ble funnet opp av flygeren M. Mitchell Jr. i 1956, men fenomenet fikk ikke oppmerksomhet før på 1970-tallet. Begrepet beskriver et fenomen hvor atmosfæren over Arktis blir så forurenset at det i perioder er nedsatt sikt grunnet mye partikler i atmosfæren. Arctic haze er et årlig fenomen i Arktis som er mest fremtredende i perioden januar til april (Quinn et al., 2007, Shaw, 1995). Arctic haze var på tiden det ble oppdaget et av de første tydelige signalene på at også arktiske strøk blir utsatt for forurensinger fra menneskelig aktivitet.

Iversen og Jordanger fant en sammenheng mellom Arctic haze og «blocking». Blocking er et fenomen hvor høytrykk blokkerer østlige vindene som vanligvis blåser i nordlige områder (Figur 4), og de erstattes av en jetvind som transporterer forurensninger og partikulært materiale mot Nordpolen. Når blocking forekommer ved et industrialisert område vil forurensninger transporteres derfra og til arktiske strøk, og en Arctic haze-episode vil oppstå (Iversen and Jordanger, 1985). Ifølge Shaw (1995) må det også være et inversjonslag tilstede for å få dannet Arctic haze. I arktiske strøk om vinteren er det lite eller

ingen solstråling, noe som gjør at luft nær bakken kjøles ned og det dannes inversjonslag. Det er også veldig stabile luftmasser i Arktis vinterstid, og lite nedbør. Dette gjør at vanlige, naturlige, måter for å fjerne forurensninger fra atmosfæren er mindre effektive i vinterhalvåret enn sommerhalvåret (Shaw, 1995, Barrie, 1986).

Partiklene i Arctic haze består av en blanding av forurensninger som sot, svovelforbindelser og tungmetaller, samt iskrystaller. Forurensningene har antropogent opphav, hovedsakelig fra Eurasia og noe fra Nord-Amerika (Shaw, 1982, Barrie, 1986, Raatz and Shaw, 1984, Rahn, 1985, Shaw, 1995). Dette har blitt funnet ved å analysere sammensetningen av partiklene i tåken. Forurensningene legger seg som slør i atmosfæren, og kan finnes i flere lag, ofte mellom ca. en halv og ni kilometer over havnivå (Barrie, 1986). Partiklene i Arctic haze er ofte i et størrelsesområde som er godt egnet for å spre synlig lys, som har bølgelengder på ca. 0,4-0,7µm (Shaw, 1995).

1.5. Arktis

Det finnes mange forskjellige definisjoner av hva som er Arktiske områder. AMAP definerer sitt arbeidsområde som området nord for polarsirkelen (66,32°N), nord for 62° i Asia og nord for 60° i Amerika, samt marine områder som Aleutian chain, Hudson bay og nordlige deler av Atlanterhavet (AMAP, 2003). I Arktis er klimaet kjennetegnet av kalde vintre og kjølige sommeren, samt lite nedbør. Om vinteren er det ikke sollys i Arktis, men om sommeren er det midnattssol. I Ny-Ålesund er solen under horisonten hvert år fra 24. oktober til 18. februar, det er midnattssol i perioden 18. april til 24. august, (yr.no). Grunnet fjell sør for Ny-Ålesund skinner solen i bosetningen tidligst 7. mars Både mangelen på sollys om vinteren og midnattssolen om sommeren gjør at arktiske strøk har stor årstidsvariasjon i fotokjemiske aktivitet samt andre prosesser avhengig av direkte sollys. Dette fører til flere spesielle atmosfæriske fenomen i Arktis, og påvirker selvfølgelig det arktiske økosystem.

Arktiske strøk har få eller ingen lokale kilder til miljøgifter og andre tungt nedbrytbare, menneskeskapt, forurensninger. På grunn av det er det også ofte renere luft og vann i Arktiske strøk enn andre steder på kloden. Problemet i Arktiske strøk er at de mest flyktige og mest persistente forurensningene til slutt finner veien dit (Burkow and Kallenborn, 2000).

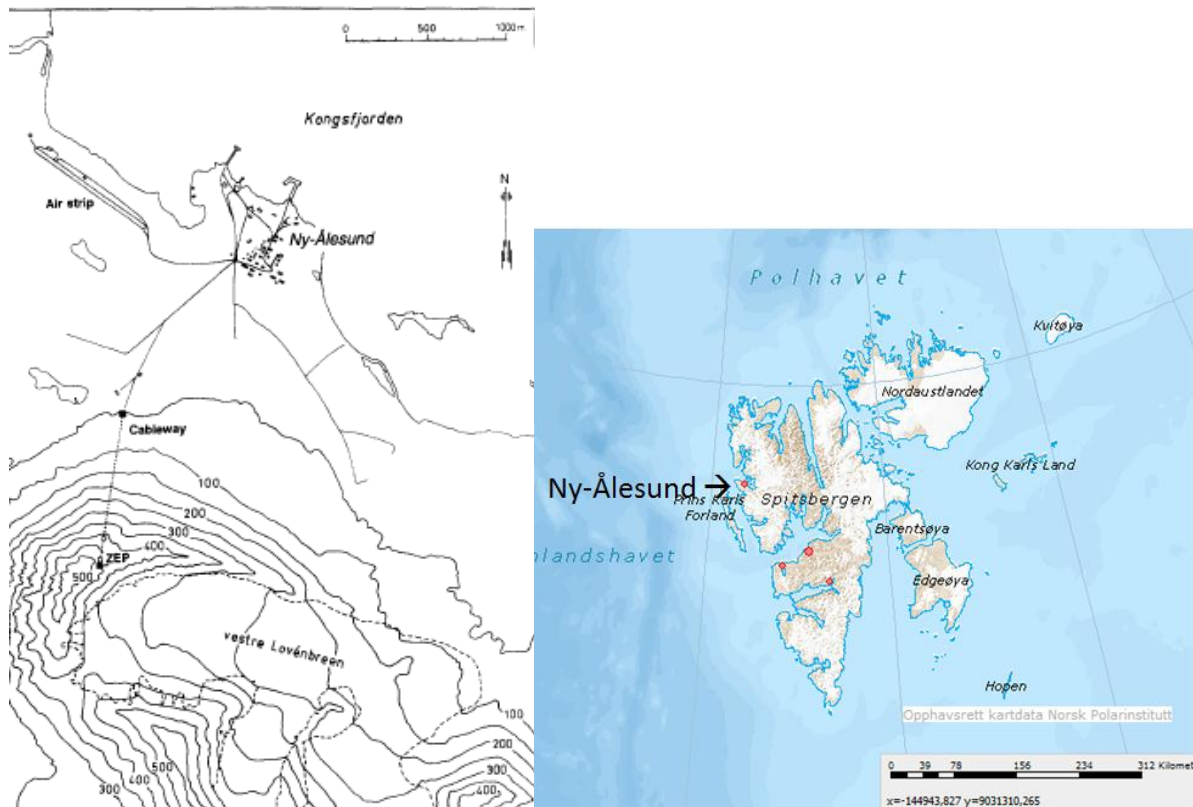
Riktignok i mye lavere konsentrasjoner enn nært utslippskildene i den tettere befolkede delen av verden, men noe transporteres helt til Arktis.

Noe av det som fører til at dyrelivet i Arktis virker å være mer sårbart i møte med giftstoffer som kvikksølv enn hva dyreliv andre steder er, skyldes at den Arktiske næringskjeden består av færre arter enn næringskjeder andre steder. Hvis en art ikke er i stand til å kvitte seg med giften vil den overføres til neste trinn i næringskjeden og oppkonsentreres der. Da kostholdet er ganske ensidig, vil arter hvis kosthold består av organismer med dårlig ekskresjonsmekanisme for en eller flere miljøgifter få veldig høy eksponering. Dette gjør at selv lave konsentrasjoner av en forurensning vil kunne gi kraftige giftvirkninger hos toppredatorer (Walker, 2006).

2. Metode

2.1. Zeppelin

Ny-Ålesund(78°54'N, 11°53'E) befinner seg på sørsiden av Kongsfjorden, som er en fjord på vestkysten av Spitsbergen. Bosetningen huser ca. 30 mennesker vinterstid, og opp mot 200 om sommeren. Da er det et yrende liv og mye forskningsaktivitet på gang. Bosetningen ble grunnlagt i forbindelse med kullgruvedrift i 1916. I dag foregår det stort sett forskningsaktiviteter der, samt anløp av noen cruiseskip i sommerhalvåret. Forskningsaktivitet er grunnen for den store befolkningsøkningen om sommeren. Bosetningen har både flyplass og kaianlegg. I Figur 5 vises kart over Ny-Ålesund og Zeppelifjellet, og et kart over Svalbard hvor Ny-Ålesund er markert.



Figur 5: Kart over Ny-Ålesund og Zeppelinstasjonen(Hentet fra Holmen et al., 1995) og Ny-Ålesund markert på kart over Svalbard (Modifisert fra Norskpolarinstittutt, 2012a).

Analysene i denne oppgaven er utført på Zeppelin stasjon for atmosfærisk forskning og overvåkning (474m.o.h.), som ligger på Zeppelifjellet, ca. to kilometer fra Ny-Ålesund. I Figur 6 vises et bilde av Ny-Ålesund med Zeppelifjellet i bakgrunnen. Stasjonen befinner seg vanligvis over inversjonslaget. Når inversjonslaget ligger lavere enn stasjonen påvirkes ikke

prøver tatt der av det nærliggende tettstedet Ny-Ålesund (Beine et al., 1996). Stasjonen ble først tatt i bruk i 1990, men senere bygget om og sto ferdig slik den er i dag i år 2000. Adkomst fra Ny-Ålesund til stasjonen er via gondolbane. I tillegg til kvikksølvovervåkning drives det målinger på blant annet ozon, aerosoler, metrologiske målinger, UV-stråling, persistente organiske forurensninger med mer. Stasjonen eies av Norsk Polarinstitutt, mens Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) har det vitenskapelige ansvaret (Norsk Polarinstitutt, 2012b). Flere andre institusjoner har også målinger på stasjonen.



Figur 6: Zeppelinfjellet med Ny-Ålesund i forgrunnen, målestasjon markert med pil (foto: Moen 2011).

17. april 2007 startet de automatiske bestemmelsene av GOM på Zeppelin, måling av PBM ble startet 23. april 2007. GEM har blitt målt automatisk på Zeppelin siden 2000. Tidligere har disse kvikksølvfraksjonene blitt målt i både Ny-Ålesund og på Zeppelinstasjonen under intensive vårkampanjer i forbindelse med AMDEer (Aspmo et al., 2005, Berg et al., 2001, Berg et al., 2003a, Berg et al., 2003b, Gauchard et al., 2005a, Sprovieri et al., 2005).

2.2. Detektering og fraksjonering av kvikksølv

For deteksjon av atmosfærisk kvikksølv ble det benyttet en Tekran 2537A for bestemmelse av GEM, en Tekran 1130 til bestemmelse av GOM og en Tekran 1135 til bestemmelse av PBM. De tre instrumentene er koblet i sammen som vist i Figur 8. Luftinntaket er plassert under denuderen i 1130, og fraktes videre gjennom denuder og partikkelfilter i hhv 1130 og 1135, gjennom et oppvarmet rør og til 2537A. Partikkelenhet og denuder er plassert på taket av Zeppelinstasjonen, aktivitet utendørs på stasjonen loggføres for å kunne korrigere for eventuell kontaminering. 2537A er plassert inne på Zeppelinstasjonen sammen med pumpeenheten til 1130.

Metode

Luftinntaket for prøveluft er plassert ca. en meter unna veggen på Zeppelinstasjonen, og omtrent tre meter over bakken (vist i Figur 7). Stasjonen er plassert rett vest for luftinntaket, toppen av Zeppelifjellet er også i vestlig retning for luftinntaket. Betydningen av dette har blitt vurdert i en tidligere masteroppgave (Valved, 2008). Ved luftinntaket for prøveluft er det plassert en oppvarmet impaktor vist i Figur 7 og Figur 8. Her stoppes partikler større enn $2,5\mu\text{m}$.



Figur 7: Fraksjoneringsenheten på taket av Zeppelinstasjonen, Ny-Ålesund og Kongsfjorden i bakgrunnen, samt luftinntak, her uten varmekappe til ære for fotografen (Foto: Moen, 2011).

Denuderen er enheten hvor GOM samles opp. Den består av en kvartssylinder med en mindre sylinder inni for maksimal overflate (Landis et al., 2002). Innsiden ble dekket av kaliumklorid (KCl). Etter bruk kan denuderen vaskes og påføres nytt lag med KCl (Tekran, 2006a). Neste steg i prøveveien var partikkelenheten hvor PBM ble samlet opp. Partikkelenheten består av to deler; en pyrolysedel og et partikkelfilter. Partikkelfilteret besto av en kvartsfiberplate som kun slapp igjennom partikler mindre enn $0,1\mu\text{m}$, og kvartsull. Pyrolysedelen består av mange små kvartsbiter, «glasskår», med stor overflate, holdt på plass av kvartsull (Tekran, 2006b). Luften ledes videre fra partikkelenheten til 2537-enheten, plassert inne på Zeppelinstasjonen, via en teflonslange varmet til 50°C for å hindre absorpsjon av GEM.

Metode

Videre i 2537A ble GEM samlet opp på en av to gullfeller ved amalggering. En gullfelle består av små gullkuler med stor overflate i et lite sylinderformet rør. Fellene brukes for å samle opp og oppkonsentrere GEM. Det er i 2537A plassert to gullfeller i parallell, hvor en samler opp GEM og en desorberes. Under desorbering spyles gullfellen med argongass, og desorbent Hg⁰ ledes til detektoren (Tekran, 2006c). Deteksjonsmetoden i Tekrans 2537A er kalddamps atom fluorescensspektrofotometri (CV-AFS), og det benyttes ei kvikksølvlampe som lyskilde.

For deteksjon av PBM ble partikkelfilteret varmet opp til 850°C, først pyrolysedelen, deretter partikkelfilteret. Ved oppvarming blir partikulært kvikksølv frigitt som GEM (Tekran, 2006b). For deteksjon av GOM ble denuderen varmet opp til 500°C. Under første del av oppvarmingen av denuderen var også partikkelenheten oppvarmet. Ved denudervarmetrinn II startet avkjølingen av partikkelenheten. Denuderenhet, partikkelfilter og pyrolyser kan varmes og kjøles uavhengig av hverandre. Avkjøling gjøres ved bruk av vifte og ved at systemet «spyles» med kvikksølvfri luft.

En prøvetakningssyklus tok to timer.

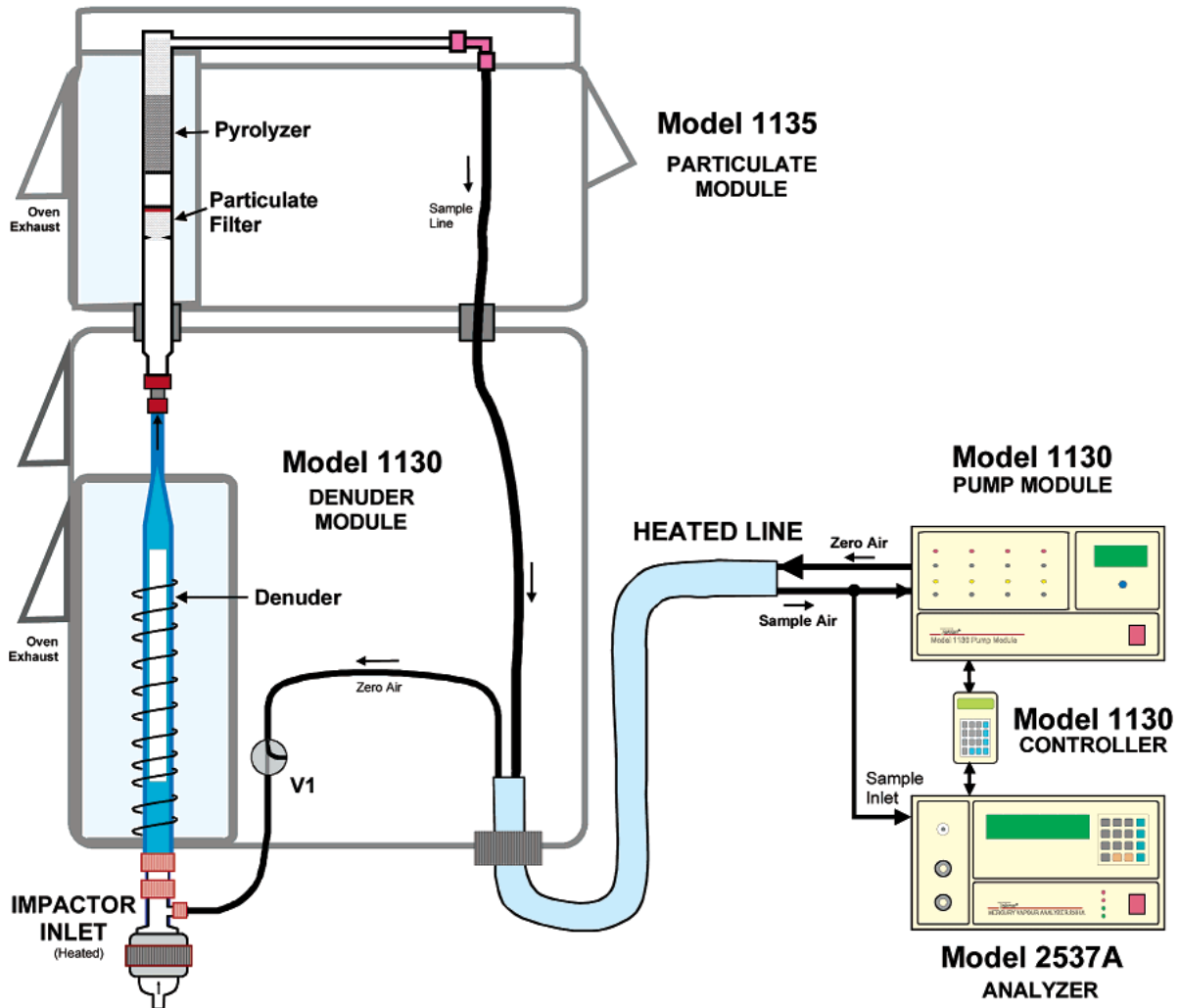
Tabell 1: Program 35-2LS for fraksjonering av kvikksølv med Tekran 2537, 1130 og 1135 enheter (Tekran, 2006b).

Hva detekteres?	Hva prøvetas	Merknader	Oppvarming	Varighet	Flag
GEM	GEM, GOM, PBM		Denuder, 50°C	12*5 min	0
	Blankprøve	Kvikksølvfri luft, spyling		3*5 min	1
PBM		Pyrolyse oppvarming		1*5min	2
PBM		RPF oppvarming		3*5min	3
GOM		Denuder oppvarming I		2*5min	4
GOM		Denuder oppvarming II		1*5min	5
	Blankprøve	Kvikksølvfri luft	Avkjøling	2*5min	1

2537-enheten som ikke var koblet til fraksjoneringsystemet, hadde en høyere luftstrøm for prøvetaking av GEM enn 2537-enheten som var koblet til fraksjoneringsystemet. Luftstrømmen var hhv 1,5 og 1L/min. For en oppkonsentreringsperiode på fem minutter gir

Metode

det prøvevolum på 7,5 og 5L. Luftstrømmen gjennom denuder og RPF var 10L/min, 9L/minutt ble ventilert ut før luftstrømmen nådde gullfellene for oppkonsentrering av GEM.



Figur 8: Oppsett av instrument. (Hentet fra Landis et al., 2002).

2.2.1. Feltarbeid

Det har blitt utført tre perioder med feltarbeid på til sammen 30 dager. Veileder Torunn Berg har hatt noen turer i tillegg til dette. Under feltarbeidet har nødvendige reparasjoner og vedlikehold blitt utført på instrumentet. Vedlikeholdsarbeidet innebar rutinemessige oppgaver som skifte av filter, sodalime, gullfeller, argongass, denuder og RPF, samt skifte og justering av lampe. En noe mindre rutinemessig del av feltarbeidet var utskifting av pumpe i 1130-enheten, og senere flytting av pumpe fra instrumentkassen hvor den var plassert av produsent til en hylle rett bak instrumentet. Flyttingen av pumpen ble utført for å skåne

instrumentene plassert i samme hyllestativ som instrumentkassen for risting fra pumpe. Flyttingen ble utført av Are Bäcklund fra NILU.

Høsten 2011 hadde ikke 1135-enheten strøm grunnet feil (for liten) sikring. Grunnen til feilen ble ikke oppdaget på feltarbeid i september, men ordnet opp i i samråd med elektriker i Kings Bay, Tore Brattlien, i slutten av november. Denne feilen førte til at det ikke ble bestemt PBM høsten 2011, da oppvarmingen av partikkelfilterenheten ikke fungerte.

I forbindelse med feltarbeidet ble denudere vasket og dekket med nytt lag KCl, og de regenererbare partikkelfiltrene ble vasket og pakket på nytt. Det ble også undersøkt hvorvidt temperaturprogrammet for denuder- og partikkelenhet fungerte som programmert. Under feltarbeidet ble det også utført lekkasjekontroll. Ved kontroll av flow i instrumentet viste det seg at den var noe lavere enn normalt, noe som førte til leting etter restriksjoner i systemet. Jet impaktoren ble vasket med metanol og ny glassfritt ble satt inn under feltarbeidene.

Takket være ingeniørene ved Sverderupstasjonen, Norsk Polarinstitutt, har det blitt utført regelmessige vedlikeholdsoppgaver, som skifte av filter, sodalime, argongass og glassutstyr også i perioder hvor det ikke har vært feltarbeid. Sodalime har blitt byttet ca. annenhver uke, filterpakninger og glassutstyr (denuder og regenererbart partikkelfilter) ca. hver tredje måned, argongass ble skiftet når gassbeholder nærmet seg tom. Glassutstyr skal ifølge rutine og anbefalinger fra produsent skiftes månedlig. I denne perioden har det blitt utført sjeldnere enn dette.

2.3. Bestemmelse av aerosoler

På Zeppelinstasjonen bestemmes aerosoler med et Differential Mobility Particle Sizer (DMPS)-system basert på en Differential Mobility Analyzer (DMA) av typen Hauke beskrevet i (Knutson and Whitby, 1975). DMPS-systemet er koblet til en Condensation Particle Counter(CPC) av type TSI3010. Prøvetakingsflowen for instrumentet er 1Lmin^{-1} og sheath luftstrømmen er satt til $5,5\text{Lmin}^{-1}$ (Engvall et al., 2008). Instrumentet fungerer for øvrig som beskrevet av Strøm et.al (2003). Instrumentet bestemmer mobilitetsfordelingen til aerosoler i luft. Denne fordelingen blir invertert til nummerfordeling forutsatt Fuchs

ladningsfordeling(Wiedensohler, 1988), og gir konsentrasjonstetthet av aerosoler i hver fraksjon som $dN/d\log D_p$. Tettheten oppgis per kubikkcentimeter.

Aerosolmålingene har blitt utført av Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM) ved Stockholms Universitet. Høsten 2010 ble aerosoler i størrelsesområdet 10-790nm bestemt, januar og februar 2011 størrelsesområdet 10-775nm og fra mars 2011 størrelsesområdet 25-809nm. Fraksjonene som ble bestemt er gjengitt i Tabell 2. Når det i denne oppgaven skrives sum av aerosoler menes den summerte nummertetthet for aerosoler med diameter 10(25)-790(775/809)nm. Dette størrelsesområdet tilsvarer størrelsesområdet for aitkenmoduspartikler, som er fra ca. 0,01-0,1 μ m, og deler av størrelsesområdet for akkumuleringspartikler, hovedsakelig undergruppen kondenseringskjerner (0,07-0,5 μ m), men også deler av området for dråpemoduspartikler (0,2-1,2 μ m)(Seinfeld and Pandis, 2006).

2.4. Databehandling

2.4.1. Statistisk behandling av data

Standardavvik

Standardavvik er et vanlig mål på hvor mye datapunkt i et datasett varierer fra gjennomsnittet(Løvås, 2004). Det beregnes ved å trekke ut roten av det gjennomsnittlige kvadrerte avviket, som vist i ligning 2.1.

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (2.1)$$

Standardavviket av blankprøver vil benyttes for å beregne deteksjonsgrensen for GOM og PBM. MDL vil beregnes som 3*SD.

T-test

T-test er en vanlig metode å bruke for å bestemme metodens deteksjonsgrense, MDL (ligning 2.2). I denne testen blir standardavviket av alle målinger multiplisert med t-verdien tilhørende det antallet frihetsgrader en får ut fra blindprøvene og ønsket konfidensintervall for å få en verdi, som med ønsket stor sikkerhet, kan sies å være forskjellig fra null(Helsel, 2005). Denne metoden vil brukes for å bestemme MDL for GEM, da det ikke finnes regelmessige blankprøver for GEM på samme måte som det gjør for GOM og PBM.

$$MDL = t * SD \quad (2.2)$$

I denne oppgaven har det blitt brukt tabellverdi for t med α 0,025 (tilsvarende et 95 % konfidensintervall) og over 1000 frihetsgrader, noe som gir en t-verdi på 1,962.

Korrelasjoner

Korrelasjon er et statistisk begrep som beskriver hvorvidt to variabler har eller ikke har en lineær sammenheng. Korrelasjonen varierer fra -1 til 1, hvor verdier nær -1 eller 1 tyder på en sterk lineær sammenheng, og verdier nær null tyder på liten lineær sammenheng (Løvås, 2004). Ved positiv korrelasjon vil variablene danne en økende linje i et spredningsplot, og synkende linje ved negativ korrelasjon. Korrelasjon beregnes som to variablers estimerte kovarians (ligning 2.3) dividert på deres standardavvik, slik at korrelasjon beregnes etter ligning 2.4.

$$S_{XY} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) \quad (2.3)$$

$$R = \frac{S_{XY}}{S_X * S_Y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} * \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (2.4)$$

I arbeidet med korrelasjoner har det blitt lagt lite vekt på verdier for korrelasjon mellom -0,4 og 0,4, da verdier i dette området tyder på at variablene i stor grad er uavhengige av hverandre. Selv i studier hvor variabler i teorien skal ha perfekt linearitet vil det i studier hvor det finnes en viss grad av usikkerhet i målingene aldri kunne oppnås en korrelasjon på 1 (Francis et al., 1999).

For å bestemme hvorvidt en korrelasjonskoeffisient var statistisk signifikant ble t-verdi beregnet som vist i ligning 2.5. Verdien ble så sammenlignet med t-fordelingens kvantiltabell (Løvås, 2004, s.484).

$$t = \frac{\sqrt{R^2 * n - 2}}{\sqrt{1 - R^2}} \quad (2.5)$$

p-verdien som bestemmes ved hjelp av t-tabeller beskriver signifikansnivået til R. I denne oppgaven benyttes p-verdier fra 0,25 til 0,005. Korrelasjoner med p-verdi mindre enn 0,25 beskriver sannsynligvis ingen sammenheng mellom to variable.

2.4.2. Hg-data

Det har blitt ført en logg over hendelser som vil kunne påvirke kvikksølvmålingene. Eksempler på dette kan være vedlikehold, strømbrudd, problem med snø i fraksjoneringsenheten på taket med mer. Loggen ble aktivt brukt for å fjerne ikke-gyldige data.

Videre ble konsentrasjonen av GEM regnet ut som snitt per time. GEM ble kun bestemt annenhver time for 2537-enheten koblet til fraksjoneringsenhetene, grunnet syklusen hvor GOM og PBM blir bestemt med samme instrument som GEM. I beregningen av GOM ble de tre målingene for fraksjonen i den aktuelle målesyklus summert, og tre ganger gjennomsnittet av de to siste blankmålingene i syklusen ble trukket fra summen. I beregningen av PBM ble de fire målingene for den fraksjonen summert, og fire ganger gjennomsnittet av de to siste blankmålingene i syklusen ble trukket fra summen. Syklusen er vist i Tabell 1. Dette er utført etter manualen til 1130 og 1135-enhetene (Tekran, 2006a, Tekran, 2006b).

Det har tidligere blitt observert systematiske avvik mellom GEM-målinger utført på NTNUs 2537-instrument og NILUs tilsvarende (Berg, 2012, Personlig meddelelse). De to instrumentene er plassert ved siden av hverandre inne på Zeppelinstasjonen, og luftinntakene for prøvetaking er plassert få meter fra hverandre. Forskjellen på de to instrumentene er at NILUs instrument ikke er tilkoblet en fraksjoneringsenhet, og måler GEM kontinuerlig. Begge instrument kalibreres med en intern permeasjonskilde instrumentene har blitt utstyrt med fra produsenten.

Grunnet dette systematiske avviket hvor NTNUs verdier ligger under NILUs målinger har GEM-data fra NILUs instrument blitt benyttet i korrelasjonsstudiene. NILUS 2537 måler GEM hvert 5. minutt. GEM har blitt beregnet som gjennomsnittskonsentrasjon per time, altså snitt av tolv og tolv målesykluser. Dette instrumentet har også en instrumentlogg hvor hendelser som kan påvirke målingene har blitt notert.

Ved beregning av statistiske parametere for GEM ble målte verdier mindre enn 1ngm^{-3} sett bort i fra da de viser perioder med AMDE og ikke bakgrunnskonsentrasjon. Derimot ble verdier større enn 2ngm^{-3} , som indikerer AMEE, ikke sett bort i fra.

Beregningen av statistiske parametere for PBM og GOM ble utført tre ganger. En hvor verdier mindre enn metodens beregnede deteksjonsgrense ble sett bort i fra, og en hvor verdier mindre enn MDL ble satt til MDL/2, og en hvor alle verdier ble inkludert.

2.4.3. Aerosoldata

For perioden høsten 2010 ble aerosoldata oversendt som ferdig utregnede timesnitt. For 2011 ble aerosoldata oversendt som rådatafiler fra instrumentet. Her ble det beregnet snittverdier per time før korrelasjonsstudier ble utført. I Tabell 2 vises en oversikt over hvilke størrelsesfraksjoner det har vært tilgjengelig data for i ulike perioder.

2.4.4. Metrologiske data

Metrologiske data for Zeppelinstasjonen ble tilsendt fra Ove Hermansen ved NILU. De omfatter temperatur, trykk, vindstyrke, vindvariasjon, vindretning og relativ luftfuktighet. Data for metrologiske forhold ble oppgitt som timesnitt.

Luftmassetrajektorier ble beregnet med NOAAs Hysplitmodell på nett (NOAA: <http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/traj1a.pl> 13.04.2012). Trajektoriene som ble beregnet er 48timers tilbaketrajektorier som ankommer 78°54N 11°53Ø ved 474moh. Trajektoriene vises i vedlegg B.

Metode

Tabell 2: Oversikt over størrelsesfraksjoner av aerosoler i forskjellige måleperioder. Størrelser er oppgitt i μm diameter (dN/dlogDp).

Fraksjon nummer	Høst 2010	Januar 2011 – februar 2011	Mars 2011 – august 2011
1	0,010	0,010	0,025
2	0,013	0,012	0,030
3	0,016	0,014	0,035
4	0,020	0,017	0,041
5	0,025	0,020	0,048
6	0,032	0,024	0,057
7	0,040	0,028	0,067
8	0,050	0,033	0,079
9	0,063	0,039	0,093
10	0,079	0,046	0,110
11	0,100	0,054	0,130
12	0,126	0,064	0,153
13	0,158	0,076	0,181
14	0,200	0,090	0,214
15	0,251	0,106	0,253
16	0,316	0,125	0,299
17	0,398	0,148	0,353
18	0,501	0,175	0,417
19	0,631	0,206	0,492
20	0,790	0,243	0,581
21		0,287	0,686
22		0,339	0,809
23		0,400	
24		0,472	
25		0,557	
26		0,657	
27		0,775	

2.5. Kvalitetskontroll

Det har blitt gjort noen grep for å sikre at avvikende målinger som skyldes lekkasjer og/eller vedlikehold på instrumentene, samt problemer knyttet til oppvarming av RPF og denuder ble fjernet fra datasettet.

Etter skifte av glassutstyr på fraksjoneringsenheten har første desorberingssyklus blitt fjernet fra datasettet. Dette fordi den brukes til å kondisjonere glassutstyret, samt til å desorbere eventuelle urenheter.

Det ble observert at det etter den første desorberingssyklusen med nytt glassutstyr ikke lenger var forhøyede verdier av GOM og PBM. Med grunnlag i dette ble kun første desorberingssyklus fjernet også etter andre driftstans i instrumentet.

Det har vært noen episoder med lekkasje i systemet som har gitt feilaktig forhøyede GOM og PBM-verdier. Lekkasjene har vært i størrelsesområdet 0,1-14,5 pgm^{-3} . For alle målinger ble GOM og PBM korrigert for blankverdier ved å trekke fra tre ganger den gjennomsnittlige verdien av de to siste zero air målingene i hver målesyklus. Den lengste lekkasjen var i perioden 9.9-4.11.10.

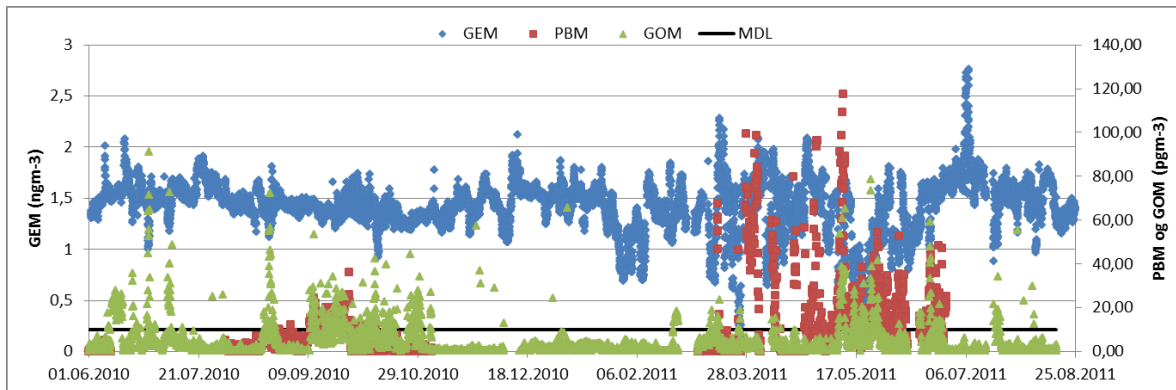
I perioden februar til april 2011 var det flere perioder hvor kassene som inneholder denuder og partikkelfilter på taket ble fylt opp av snø og ikke rapporterte målinger. Dette gjelder periodene 25.2-3.3, 25.3-27.3, 3.-4.4 for GOM og 3.4-8.4 for PBM og 10.-12.4. I perioden 3.-5.3.11 kjørte instrumentet på feil program, og kun GEM ble bestemt.

Et annet problem underveis var at programmet Combine, laget av Tekran for enkelt å sammenstille datafiler, ikke fungerte på de datamaskinene og versjonene av Windows hvor det ble forsøkt brukt. Datafilene har derfor blitt sammenstilt og sortert ved bruk av programmene NotePad og Microsoft Office Excel 2010.

3. Resultat og diskusjon

3.1. Fraksjonering av kvikksølv

I dette avsnittet vil resultat fra målinger av GEM, GOM og PBM for perioden 1.6.2010 til 16.8.2011 presenteres.



Figur 9: GEM, PBM og GOM målt i perioden 1.6.10 til 16.8.11. MDL er deteksjonsgrensen for PBM og GOM.

I Figur 9 og Figur 10 presenteres målinger av de tre kvikksølvfraksjonene som behandles i denne oppgaven. For GEM kan det tydelig observeres økt variasjon i konsentrasjonen i vårmånedene mars-mai, en periode med AMDE-aktivitet. Dette vil studeres nærmere i avsnitt 3.5. I det midtre panelet i Figur 10 vises GOM-konsentrasjoner. I tillegg til i perioden med AMDEer om våren, kan det observeres episoder av høye GOM-konsentrasjoner i sommerhalvåret, det vil behandles nærmere i avsnitt 3.6. For PBM kan det i Figur 9 og Figur 10 observeres høye konsentrasjoner både om våren, i sommersesongene og midt på vinteren.

Metodens deteksjonsgrense for GOM og PBM ble beregnet til å være 10 pgm^{-3} . MDL ble beregnet som beskrevet i avsnitt 2.4.1. For GEM er metodens deteksjonsgrense beregnet til å være $0,37 \text{ ngm}^{-3}$. Da det ikke måles blankverdier for hver målesyklus på NILUs 2537-instrument har MDL for GEM blitt bestemt ved t^* standardavviket for GEM.

Resultat og diskusjon



Figur 10: GEM, GOM og PBM målt i perioden 1.6.10 til 16.8.11

Før beregning av gjennomsnittsverdi og standardavvik ble verdier $<MDL$ fjernet for PBM og GOM. For GEM ble verdier $<1\text{ngm}^{-3}$ fjernet da de viser AMDEer og ikke normalforhold. Det ble også beregnet statistiske parametere for PBM og GOM hvor alle målte verdier var med, også verdier under MDL. De statistiske parametere vises i Tabell 3. Grunnen til at tre forskjellige utvalg for PBM og GOM vises er for å kunne beskrive fordelingen av målinger som er detekterbare, og samtidig vise at det i store deler av måleperioden har vært lave konsentrasjoner.

Resultat og diskusjon

Tabell 3 Gjennomsnittsverdier, standardavvik, antall datapunkt samt maksimums og minimumsverdi for GEM, GOM, PBM og blankprøver

	Gjennomsnitt-verdi	Standard-avvik	Antall prøvepunkt	Størst	Minst	Nedre kvartil	Øvre kvartil
GEM	1,46 ngm ⁻³	0,19 ngm ⁻³	9293	2,75 ngm ⁻³	1,00 ngm ⁻³	1,31 ngm ⁻³	1,55 ngm ⁻³
GOM	4,4 pgm ⁻³	7,6 pgm ⁻³	4271	90 pgm ⁻³	0 pgm ⁻³	0 pgm ⁻³	4,6 pgm ⁻³
PBM	24,5 pgm ⁻³	26 pgm ⁻³	3741	200 pgm ⁻³	0 pgm ⁻³	2,9 pgm ⁻³	39 pgm ⁻³
Blank	1,5 pgm ⁻³	3,4 pgm ⁻³	4268	14,5 pgm ⁻³	0 pgm ⁻³	0 pgm ⁻³	0 pgm ⁻³
GOM >MDL	20,2 pgm ⁻³	12 pgm ⁻³	548	90 pgm ⁻³	10 pgm ⁻³	12 pgm ⁻³	24 pgm ⁻³
PBM >MDL	39,4 pgm ⁻³	24,6 pgm ⁻³	2225	200 pgm ⁻³	10 pgm ⁻³	13 pgm ⁻³	48 pgm ⁻³
GOM (<MDL=MDL/2)	7,0 pgm ⁻³	6,6 pgm ⁻³	4271	90 pgm ⁻³	5 pgm ⁻³	5 pgm ⁻³	5 pgm ⁻³
PBM (<MDL=MDL/2)	25,5 pgm ⁻³	25 pgm ⁻³	3741	200 pgm ⁻³	5 pgm ⁻³	5 pgm ⁻³	39 pgm ⁻³

Deteksjonsgrensen for GEM, 0,37ngm⁻³ er godt i samsvar med tilsvarende verdi fra en tidligere masteroppgave, hvor den på samme måte ble beregnet til å være 0,31ngm⁻³ (Valved, 2008). Dette er noe høyere enn den rapporterte instrumentelle deteksjonsgrensen på 0,1ngm⁻³(Tekran). Måleusikkerheten i Tekran 2537 har blitt beregnet til å være ±0,2 % (Poissant et al., 2005).

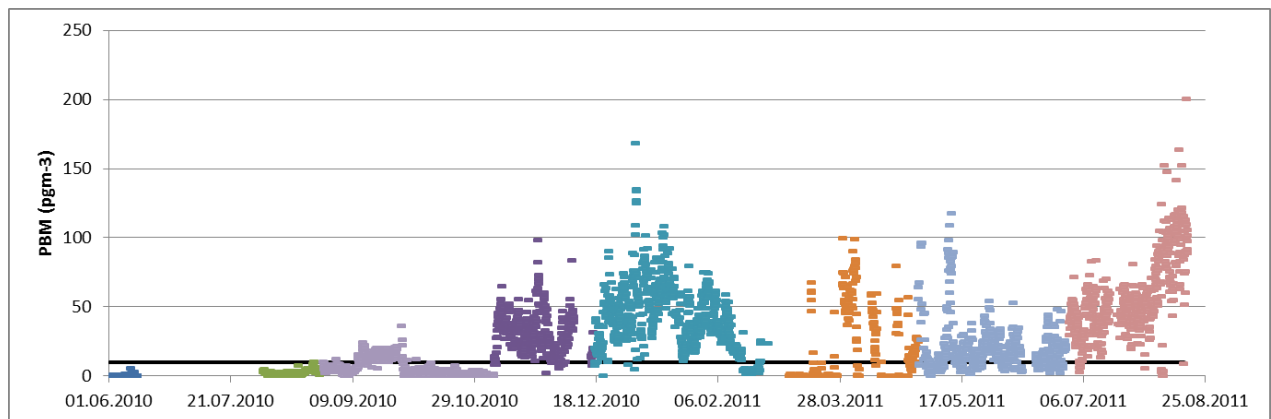
Metodens deteksjonsgrense(MDL) for GOM og PBM har tidligere blitt beregnet ved å ta tre ganger standardavviket av kvikksølvkonsentrasjonen målt i de to siste zero air målinger før hver prøvesyklus (Steen et al., 2011a). Steen et al.(2011a) beregnet MDL til å være 7pgm⁻³ for samme instrument som blir benyttet i denne oppgaven. I denne dataserien ble MDL beregnet til å være 10 pgm⁻³. Denne noe høyere deteksjonsgrensen kan tenkes å skyldes en lang periode med lekkasje høsten 2010. Landis et.al (2002) rapporterte MDL for automatisk deteksjon av GOM med KCl-belagt denuder med eksponeringstid på en time til å være 6,2pgm⁻³.

Det at PBM og GOM har betydelig høyere standardavvik enn GEM sett i forhold til gjennomsnittet tyder på at de har kortere oppholdstid i atmosfæren enn hva GEM

har(Junge, 1972). At GOM og PBM har større standardavvik enn GEM har også blitt funnet i mange tidligere studier av fraksjonering av kvikksølv i Arktis, bla. (Berg et al., 2003a, Cobbett et al., 2007, Lindberg et al., 2002, Schroeder and Munthe, 1998). Det at PBM og GOM er mer reaktive og har kortere oppholdstid i atmosfæren enn GEM, har også blitt bekreftet ved å undersøke deres kinetikk og reaksjonshastigheter(Bullock and Brehme, 2002)

Dette er den andre studien hvor PBM og GOM har blitt bestemt semikontinuerlig med to timers oppløsning for en så lang tidsperiode i Ny-Ålesund. Den første ble utført av Steen et al. (2011a). Mange av de tidligere studiene av atmosfærisk kvikksølv i Ny-Ålesund har vært basert på intensive feltkampanjer om våren og sommeren, og spesielt i forbindelse med AMDEer.

GOM har i store deler av måleperioden i dette datasettet forekommet ved lavere konsentrasjoner enn PBM. Unntakene finnes i august og september 2010, og i mars, april og mai 2011 (Figur 10). Det kan også observeres at GOM i korte episoder i de øvrige sommermånedene når høye konsentrasjoner. Målingene av GOM er i godt samsvar med tidligere studier av GOM i Ny-Ålesund(Steen et al., 2011a).



Figur 11: Konsentrasjon av PBM. Skifte av glassutstyr markert med fargeendring

Ut i fra tidligere studier fra Ny-Ålesund ser det ut til at måleserien for PBM som omhandles i denne oppgaven er forskjellig fra hva som har blitt funnet tidligere(Berg et al., 2001, Berg et al., 2003a, Steen et al., 2011a). Berg et al. brukte en annen metode for bestemmelse av PBM enn hva som her har blitt brukt, resultatene er følgelig ikke direkte sammenlignbare. De fant lave konsentrasjoner av PBM i store deler av året, med unntak av perioden mars-mai. Det har i dette datasettet blitt funnet bemerkelsesverdig høye konsentrasjoner av partikulært

kvikksølv i flere perioder og for flere sett av glassutstyr(Figur 11). Fra figuren vil det være rimelig å anta at det er noe galt med glassutstyret brukt i perioden 11.6.-1.8.10, da verdiene fra denne perioden skiller seg veldig fra periodene før og etter. For de andre skiftene av glassutstyr kan ikke like brå overganger i konsentrasjon observeres.

En mulig årsak at konsentrasjonene av PBM i perioden er høyere enn hva de burde være, er at deler av det ikke-utbyttbare partikkelfilteret av kvarts i en RPFen var i ferd med å gå i oppløsning. Det kan også skyldes at RPFen ikke har vært tilstrekkelig rensset, eller på annen måte blitt kontaminert(Schaedlich, 2004). Filteret kan ha fungert som en skrubber for GEM, som senere blir termisk desorbert og detektert som PBM(Berg, personlig meddelelse). En annen bidragsyter til forhøyede konsentrasjoner av PBM, kan være at kvartsullpluggen i partikkelfilteret har vært litt for tett pakket slik at også GEM har blitt adsorbert der. Ved inspeksjon av rådata fra perioden 11.6-1.8.10 ble det observert at de høye konsentrasjonene av PBM stammer fra det første trinnet i desorberingssyklusen flagget 3, altså det trinnet hvor det pakkede filteret og kvartsfilteret varmes opp.

Det at konsentrasjoner av PBM i dette datasettet har blitt bestemt til å være høyere enn hva som har blitt bestemt tidligere kan skyldes tilfeldig variasjon. Dette er ikke en faktor som er grundig undersøkt i Ny-Ålesund tidligere. Dette kan tenkes å være et år med mye PBM, og at perioden omfattet av studiene til Steen(2011) og Berg (2003a) og (2001) har vært år med unormalt lite PBM.

Studier fra andre Arktiske målestasjoner har funnet at PBM primært forekommer i vårmånedene(Lu and Schroeder, 2004). Lu og Schroeder (2004) fant videre at PBM har høyere konsentrasjon i vintermånedene desember til februar enn i sommer- og høstmånedene. Ved Barrow har PBM primært blitt undersøkt om våren i perioden hvor AMDEer forekommer(Lindberg et al., 2002). Ved Barrow fant Lindberg at PBM forekommer ved lavere konsentrasjoner enn GOM også under AMDEer.

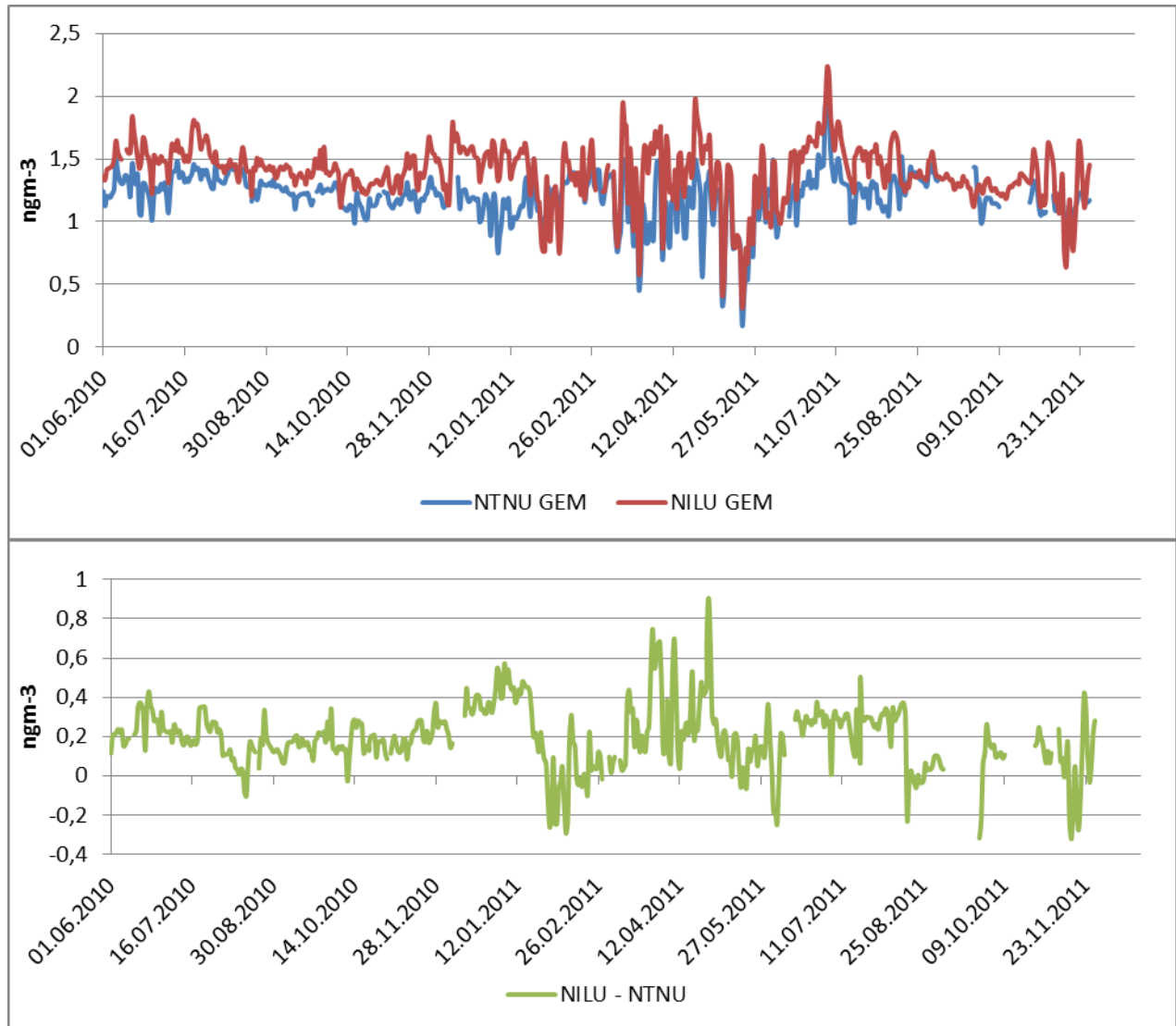
De høyere konsentrasjonene funnet i dette datasettet kan skyldes langtransport. Ifølge Rahn (1981) er de stabile luftmassene i Arktis med på å muliggjøre transport av aerosoler fra Eurasia til Arktis (Rahn, 1981). En annen undersøkelse melder også økt transport av kontinentale forurensninger til Arktis vinterstid (Stohl, 2006). Dette i motsetning til

sommerstid da de fleste kildene til aerosoler i Arktis er lokale (Hirdman et al., 2010). Hirdman et al. (2010) fant på samme måte som Rahn (1981) at nordlige deler av Eurasia er en kilde til aerosoler ved Zeppelin vinterstid. Rahn fant at tettheten av aerosoler med kontinentale forurensninger øker jevnt fra august til april. Målingene av PBM i dette datasettet viser ikke helt denne trenden, men de høyere konsentrasjonene av PBM i desember og januar kan skyldes et annet transportmønster denne vinteren enn i Rahns undersøkelse.

I avsnitt 3.3 presenteres aerosolmålinger for samme tidsrom som fraksjoneringsmålingene. De er dessverre mangelfulle i desember og starten av januar, men i normalår er det lite aerosoler i atmosfæren i Arktis på denne tiden av året (Strom et al., 2003). Dette indikerer også at det er feil i PBM-målingene i vinterperioden. På en annen side er det, som vist i avsnitt 3.4.2, ikke alltid en lineær sammenheng mellom PBM og tetthet av aerosoler. Det at PBM forekommer ved høy konsentrasjon kan hende uavhengig av aerosoler.

3.2. Sammenligning av GEM-målinger

På Zeppelinstasjonen er det plassert to instrumenter for detektering av GEM. Det ene er koblet til et fraksjoneringsystem (som beskrevet i kapittel 2.2). I dette kapitlet presenteres data fra sammenligning av de to instrumentene.



Figur 12: Øvre panel: Daglige snitt av GEM målt med NTNU og NILUs Tekran 2537-instrument. Nedre panel: Differansen mellom målingene med de to instrumentene.

Det ble utført en t-test med Microsoft Office Excel 2010 (t-Test: To utvalg med antatt ulike varianser) for å undersøke hvorvidt forskjellen på de to instrumentene er statistisk signifikant. Testen gav at GEM-målingene med NTNUs instrument er signifikant lavere enn de utført med NILUs instrument med t-verdi på -13,9, p-verdi < 0,001 og antall frihetsgrader lik 1000. Da t-verdien her er vesentlig mindre enn $-t_{\alpha,0,5}$ ($t_{\alpha,0,5} = 1,962$, ved 1000 frihetsgrader)

Resultat og diskusjon

kan hypotesen om at $NTNU\ GEM \geq NILU\ GEM$ forkastes til fordel for $NTNU\ GEM < NILU\ GEM$ med 95 % sikkerhet (Løvås, 2004 s.322).

Tabell 4: Sammenligning av GEM verdier fra de to Tekran 2537-instrumentene, enheter i ngm^{-3} .

	<i>NILU</i>	<i>NTNU</i>	<i>Differanse</i>
Gjennomsnitt	1,388	1,204	0,191
Median	1,407	1,225	0,190
Standardavvik	0,234	0,188	0,159
Varians	0,055	0,035	0,025
Range	1,913	1,763	1,070
Minimum	<MDL	<MDL	-0,319
Maximum	2,233	1,947	0,748
Antall punkt	531	489	482

Av Figur 12 kan det sees at en periode i slutten av januar og starten av februar gir de to instrumentene relativt like målinger, og NTNUs instrument har en del målinger som er høyere enn NILUs. Instrumentloggene har blitt konferert uten å gi en god forklaring på dette. På NILUs instrument ble lampespenningen justert 1. februar, men forskjellene fortsetter også etter dette. I mars hadde NTNUs instrument flere perioder hvor fraksjoneringsenheten på taket var avslått grunnet snø inne i enheten, det vil kunne ha påvirket GEM-målingene.

Begge instrument er utstyrt med en sodalimefelle som fanger opp eventuelle reaktive forbindelser (Lynam and Keeler, 2002), så forskjellen skyldes ikke at GOM detekteres som GEM av NILUs instrument, mens det i NTNUs instrument vil samles opp i denuderen og RPF detekteres som GOM (Berg, 2012, Personlig meddelelse).

Om våren er det stor variasjon i konsentrasjon av GEM grunnet AMDEer. Dette ser ut til å påvirke forskjellen i døgnmiddelkonsentrasjon for de to instrumentene. Det kan tenkes å ha flere mulige årsaker. Den mest nærliggende er at den høyere oppløsningen i tid på NILUs målinger fanger opp variasjoner NTNUs instrument ikke kan registrere.

Avviket mellom de to instrumentene er i snitt $0,19\ ngm^{-3}$ (tilsvarende $190\ pgm^{-3}$) (Tabell 4), dette er mye større enn den gjennomsnittlige konsentrasjonen av PBM, og summen av konsentrasjonene av GOM og PBM. Som det kan sees i Tabell 3 er maksverdien av PBM i størrelsesorden omtrent det samme som den gjennomsnittlige forskjellen på de to 2537-instrumentenes rapporterte GEM-verdier. Den samme tabellen viser imidlertid at langt de

færreste PBM og GOM-verdier er så høye (øvre kvartiler på hhv 55,0 og 23,5 $\mu\text{g m}^{-3}$), så forskjellen mellom de to instrumentene må skyldes noe mer enn kun GOM og PBM. Årsaken kan være at GEM blir adsorbent på deler av glassutstyr eller slanger som ikke blir termisk desorbent. Forskjellen kan også skyldes at luftinntakene ikke er plassert på nøyaktig samme sted, eller også en svak forskjell i følsomhet for de to instrumentene. Ulikt prøvevolum vil kunne ha påvirket følsomheten.

Tekran skriver i en presentasjon publisert på atmospheric-research.com sine hjemmesider at 2537-instrumenter koblet til et fraksjoneringsystem vil gi noe lavere GEM-verdier enn de som ikke er koblet til fraksjoneringsystem. Tekran skriver videre at selv om to 2537-instrument er plassert nær hverandre vil de ofte gi noe forskjellige verdier for GEM, da lokale luftstrømmer vil gjøre at de ikke samler nøyaktig den samme luften (Tekran Inc., 2003).

Under en feltkampanje våren 2003 ble målinger av GEM utført av fem forskjellige grupper som alle benyttet Tekrans 2537-modell. Fire dager hvor det ikke foregikk AMDEer ble valgt ut for å sammenligne målinger mellom gruppene (Aspmo et al., 2005). Aspmo et al. (2005) fant at resultatene mellom gruppene var reproducerbare.

En annen feltkampanje, utført i 1995, sammenlignet også respons for GEM (TGM). Her ble flere forskjellige metoder for bestemmelse av GEM benyttet (Ebinghaus et al., 1999). Noen av prøvetakingssystemene hadde partikkelfilter, mens andre ikke var utstyrt med det. Ebinghaus fant ingen vesentlige forskjeller mellom prøvetakere med og uten partikkelfilter.

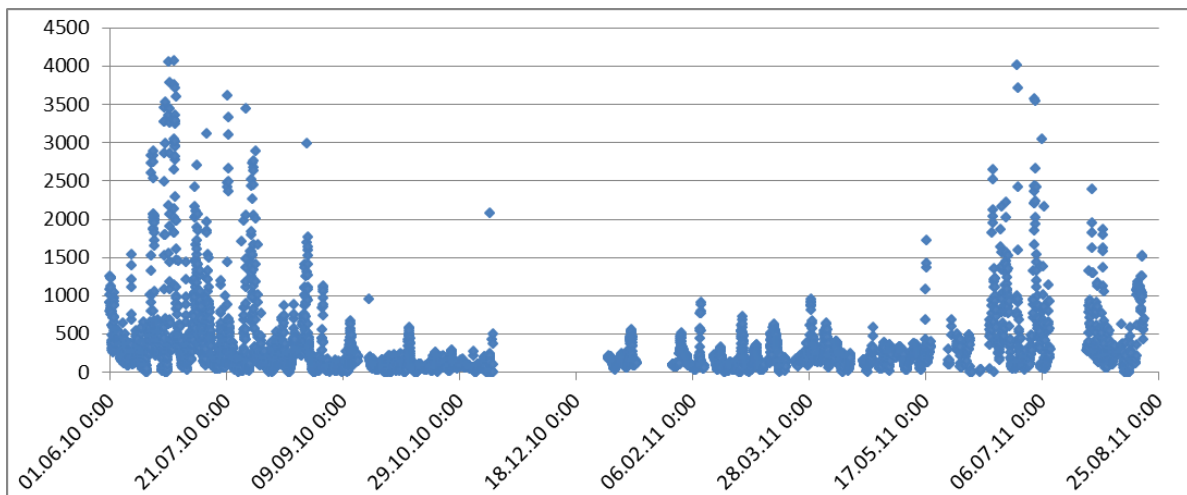
I en komparativ studie, utført i 1998, ble flere forskjellige metoder for bestemmelse av GEM, GOM og PBM sammenlignet (Munthe et al., 2001). I denne studien ble ett Tekran 2537-instrument brukt til GOM-bestemmelse, og et annet ble kun brukt til å bestemme konsentrasjonen av GEM. De fant at instrumentet som ble brukt til bestemmelse av GOM fikk et avvik i sin responskurve sammenlignet med den andre 2537-enheten. Munthe et al. skriver at dette kan skyldes at anbefalingene for analysesekvenser fra produsenten ikke følges, og at avviket ikke vil være problematisk hvis så gjøres.

En tidligere masteroppgave ved NTNU undersøkte blant annet hvorvidt to Tekran 2537B-instrument plassert på samme sted, med luftinntak på nøyaktig samme høyde rett ved siden av hverandre, og ellers like spesifikasjoner, ville måle samme konsentrasjon av

GEM(Strandberg, 2011). Så viste seg ikke å være tilfellet. Strandberg (2011) fant at det var ikke-systematiske forskjeller mellom de to 2537-instrumentene han undersøkte. Noe av forskjellen antas å skyldes kontaminering av ett av fire luftinntak, men det forklarte ikke hele forskjellen.

3.3. Aerosoler

I dette avsnittet vil resultater fra målinger av aerosoler presenteres kort. Aerosolene som her er målt er i størrelsesområdet 0,01-0,8 μ m i diameter. Dette tilsvarer aitkenpartikler og akkumuleringspartikler.



Figur 13: Tetthet av aerosoler for perioden 1.6.10-18.8.11, oppgitt som snittverdier for hver time. Tetthet er oppgitt som cm^{-3} .

Figur 13 viser hvordan tettheten av aerosoler i luft varierer i løpet av perioden. I figuren vises snittverdier per time for summen av aerosolene som ble målt. Av figuren går det også frem at datasettet ikke er fullstendig. I perioden har det hele tiden blitt studert aerosoler i størrelsesområdet 10-809nm. To ganger underveis i perioden har det blitt endret hvilke størrelsesfraksjoner og antall fraksjoner som har blitt studert. Den første gangen var i starten av januar 2011 og den andre 24. mars 2011. Hvilke størrelsesfraksjoner som studeres i de ulike periodene er gjengitt i Tabell 2.

Det kan tydelig sees at tettheten av aerosoler i størrelsesområdene som studeres (10(25)-790(775/809)nm) er større i sommerhalvåret enn i vinterperioden. Dette har også blitt observert på Zeppelinstasjonen tidligere, blant annet av (Strom et al., 2003, Engvall et al.,

2008). De rapporterer også at fordelingen av aerosoler er mer dominert av partikler mindre enn $0,1\mu\text{m}$, aitkenpartikler, om sommeren. Vinterstid domineres luftmassene av større partikler. Ved å sammenligne Figur 10 og Figur 13 kan det observeres at økningen i antall aerosoler inntreffer etter at høysesongen for AMDEer er over.

En annen studie av arktiske aerosoler sommerstid foreslår råker i havis som hovedkilde for aerosoler (Leck and Bigg, 1999). Det har også blitt funnet høy tetthet av havsaltaerosoler ved andre arktiske målestasjoner, som Barrow (Quinn et al., 2002). Aerosoler med sjøvann som opprinnelse vil inneholde halogener som klor og brom. Halogenforbindelser har ofte affinitet for kvikksølv, og vil kunne bidra til at GEM blir adsorbent på aerosoler. De vil også kunne fungere som et sluk for oksiderte kvikksølvspecier (Malcolm et al., 2003, Rutter and Schauer, 2007). Sammenhenger mellom ulike størrelsesfraksjoner av partikler og ulike kvikksølvfraksjoner vil undersøkes i avsnittene 3.4.4, 3.5 og 3.6.

3.4. Episoder utvalgt grunnet endring i konsentrasjon av PBM

Episoder for korrelasjonsstudier har blitt valgt ut på grunnlag av variasjon i konsentrasjon i en eller flere kvikksølvfraksjoner. Episodene som studeres i dette kapitlet er valgt ut grunnet endring i konsentrasjon av PBM. Det ble valgt ut 19 episoder for korrelasjonsstudier mellom PBM og aerosoler. En del potensielle episoder ble utelatt grunnet mangelfulle data for enten aerosoler eller GEM i perioden. Episodene som ble valgt ut har noe varierende varighet. De fleste varer fra ett til to døgn, men to episoder har en varighet på over tre døgn. En oversikt over episodene finnes i Tabell 5.

Kriteriene for utvelgelsen var at konsentrasjonen av PBM skulle ha en markert endring fra høy til lav, eller fra lav til høy konsentrasjon, ha en endring på minst 20pgm^{-3} i PBM-konsentrasjon, og noenlunde stabile høye og lave konsentrasjoner før og etter endringen. Noen episoder har en gradvis endring, og andre har en mer brå endring i konsentrasjon. Episodene er delt i to grupper, en hvor PBM har økende trend og en hvor PBM har minkende trend. De nitten episodene vil bli navngitt etter hvorvidt trenden i PBM konsentrasjon er økende eller minkende, samt gitt et nummer. Dette vises i Tabell 5.

Resultat og diskusjon

Tabell 5: Oversikt over utvalgte episoder. Kolonnen PBM-trend indikerer om trenden i konsentrasjon av PBM er økende eller minkende. Start og slutt, samt #datapunkt beskriver varigheten på episoden. PBM maks og min viser hvor stor endringen i konsentrasjon av PBM er i episoden. GOM-kolonnen viser om konsentrasjonen av GOM i snitt er større eller mindre enn metodens deteksjonsgrense, og kolonnen merket Met.målinger viser hvorvidt metrologiske data er tilgjengelig eller ikke i episoden.

PBM-trend	Episode nummer	Start	Slutt	# data-punkt	PBM maks	PBM min	GOM	Met. målinger
Minker	1	27.06.2010 07:35	29.06.2010 11:40	25	120	<MDL		Nei
Minker	2	07.07.2010 17:40	09.07.2010 03:40	17	95	<MDL		Nei
Minker	3	10.07.2010 14:20	11.07.2010 23:40	16	60	26	Snitt <MDL	Nei
Minker	4	10.11.2010 11:40	12.11.2010 04:20	17	53	19	Snitt <MDL	Ja
Minker	5	27.03.2011 19:40	28.03.2011 21:40	13	80	54	Snitt <MDL	Ja
Minker	6	08.04.2011 12:20	10.04.2011 01:35	17	64	10	Snitt <MDL	Ja
Minker	7	16.08.2011 17:35	18.08.2011 01:30	16	128	89	Snitt <MDL	Ja
Øker	1	16.06.2010 20:15	18.06.2010 02:15	15	130	64	Snitt <MDL	Halve episode
Øker	2	04.07.2010 12:20	06.07.2010 07:40	19	109	32	Snitt <MDL	Nei
Øker	3	31.07.2010 09:35	01.08.2010 12:15	13	105	24	Snitt <MDL	Ja, unt. Temp.
Øker	4	05.11.2010 13:20	07.11.2010 17:40	23	65	16	Snitt <MDL	Ja
Øker	5	08.01.2011 10:20	10.01.2011 05:40	21	89	28	Snitt <MDL	Ja
Øker	6	02.02.2011 08:20	03.02.2011 21:40	18	64	34	Snitt <MDL	Ja
Øker	7	06.02.2011 19:40	08.02.2011 17:40	22	61	28	Snitt <MDL	Ja
Øker	8	08.05.2011 21:35	10.05.2011 17:35	21	112	12		Ja
Øker	9	18.06.2011 14:15	20.06.2011 01:35	17	55	<MDL		Ja
Øker	10	28.06.2011 11:35	30.06.2011 01:30	14	59	23	Snitt <MDL	Ja
Øker	11	02.07.2011 19:40	06.07.2011 07:40	36	66	<MDL	Snitt <MDL	Ja
Øker	12	01.08.2011 14:15	04.08.2011 17:35	35	105	42	Snitt <MDL	Ja

Resultat og diskusjon

I figurene under presenteres målinger gjort i de 19 episodene. I Figur 14-Figur 18a vises konsentrasjonene av PBM og GOM. På tross av lave målte konsentrasjoner for GOM i flere av episodene, har målte verdier av GOM blitt brukt i figurene og beregningene under, i stedet for verdien MDL/2. Dette for å undersøke om det på tross av de lave konsentrasjonene kan observeres noen sammenhenger. For PBM har verdier mindre enn MDL blitt erstattet med MDL/2 i både beregninger og figurer.

Episodene m1-3 og ø1-3 er fra perioden hvor verdiene for PBM ser ut til å være kunstig høye. De er allikevel tatt med her, da det som undersøkes er hvordan forskjellige variabler varierer, og ikke deres absoluttverdier. En endring i konsentrasjon på 20pgm^{-3} for PBM er en markert endring, selv om den laveste verdien i mange av tilfellene under er betydelig høyere enn 0pgm^{-3} .

I Figur 14-Figur 18 b vises konsentrasjon av GEM og tetthet av aerosoler. Merk at y-aksen varierer kraftig fra figur til figur for tetthet av aerosoler, da tetthet av aerosoler har store sesongvariasjoner. I figurene c vises temperatur, vindstyrke og vindretning. Vindretningen oppgis i dekadgrader, hvor 36 er nord, 18 sør, 9 øst og 27 er vest. Figurene d viser trykk og relativ luftfuktighet. I figurene c og d mangler det måledata for enkelte av episodene.

Figurene e viser hvordan sammensetningen av aerosoler endres i de forskjellige episodene. Størrelsesfraksjonen som er nærmest $0,1\mu\text{m}$ i diameter er markert med sort for å bedre synliggjøre størrelsesfordelingen i de forskjellige periodene. Fraksjonene som vises under den sortmerkede er mindre enn $0,1\mu\text{m}$, og fraksjonene som vises over er større enn $0,1\mu\text{m}$.

Av figurene fremgår det at episodene i sommerhalvåret preges av de minste aerosolene som har blitt målt, mens episodene fra vinterhalvåret preges av eldre luftmasser hvor en større del av aerosolene er større enn $0,1\mu\text{m}$. Som det kan sees av Figur 13 er det en markert overgang til sommermodus for tetthet av partikler i juni. Målinger fra vårmånedene mars, april og mai viser at de er en overgangsfase fra vintermodus dominert av større partikler til sommersammensetning dominert av aitenmoduspartikler.

For episode m1-m3 vist i Figur 14 er det ikke tilgjengelig metrologiske data. I løpet av episoden m1 er det et markert fall i konsentrasjonen av PBM. Etter en innledningsvis stigning faller også konsentrasjonen av GOM. GEM-konsentrasjonen følger motsatt trend av

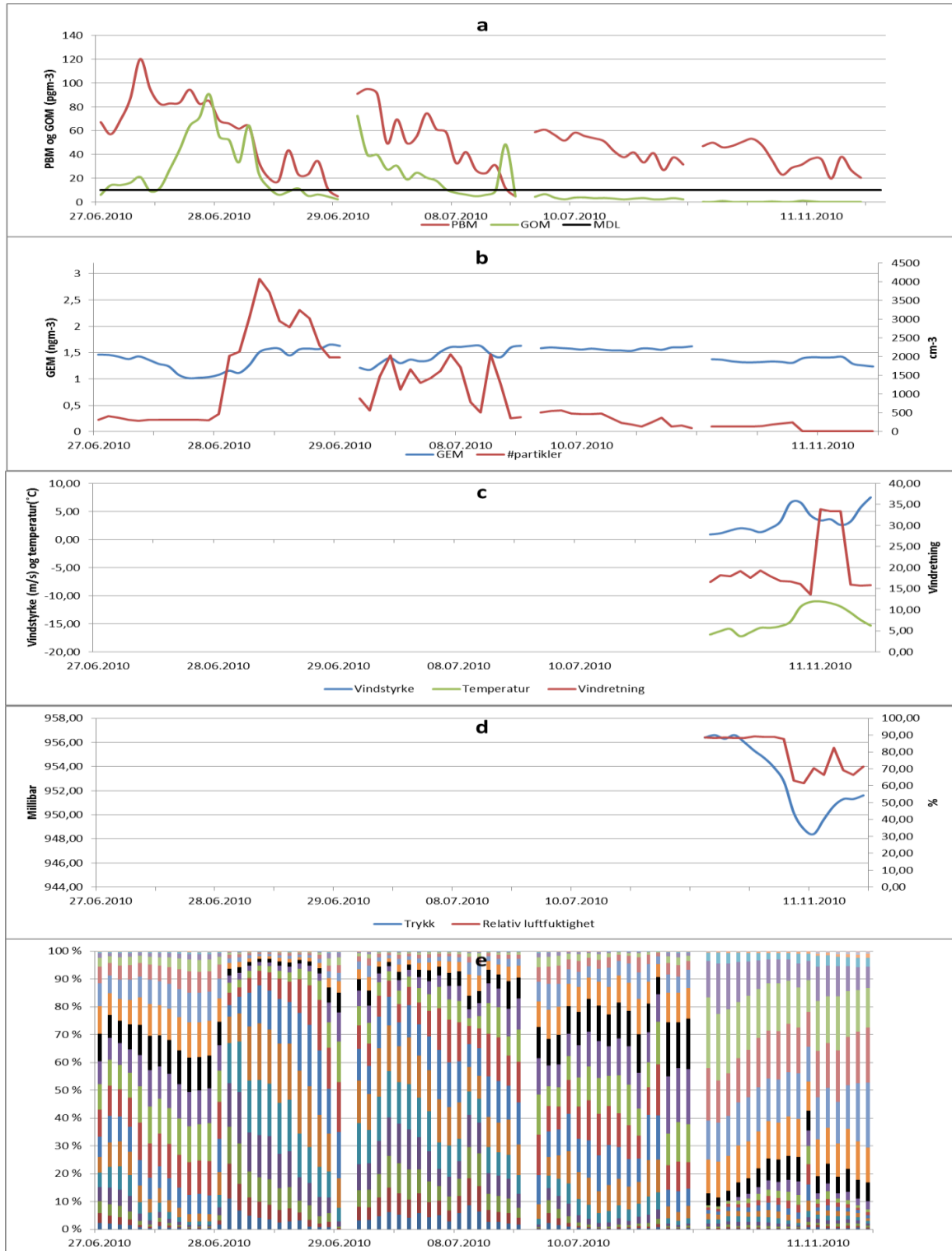
GOM, ved først å synke for deretter å stige mot slutten av perioden. Tettheten av aerosoler øker kraftig i perioden. Fra det nedre panelet i Figur 14 går det frem at økningen kommer blant de minste aerosolene.

I episoden m2 faller konsentrasjonen av både PBM og GOM. Konsentrasjonen av GEM øker i episoden. For aerosoler er det ingen klar trend i utvikling av tetthet i episoden, fordelingen mellom små og store fraksjoner er forholdsvis konstant. Størrelsesfordelingen er tydelig dominert av de minste aerosolene i denne episoden.

GOM finnes i konsentrasjonsområdet under deteksjonsgrensen i episode m3. Aerosolene har samme synkende trend som PBM i episoden. Konsentrasjonen av GEM er ganske konstant, det samme er fordelingen mellom små og store aerosoler.

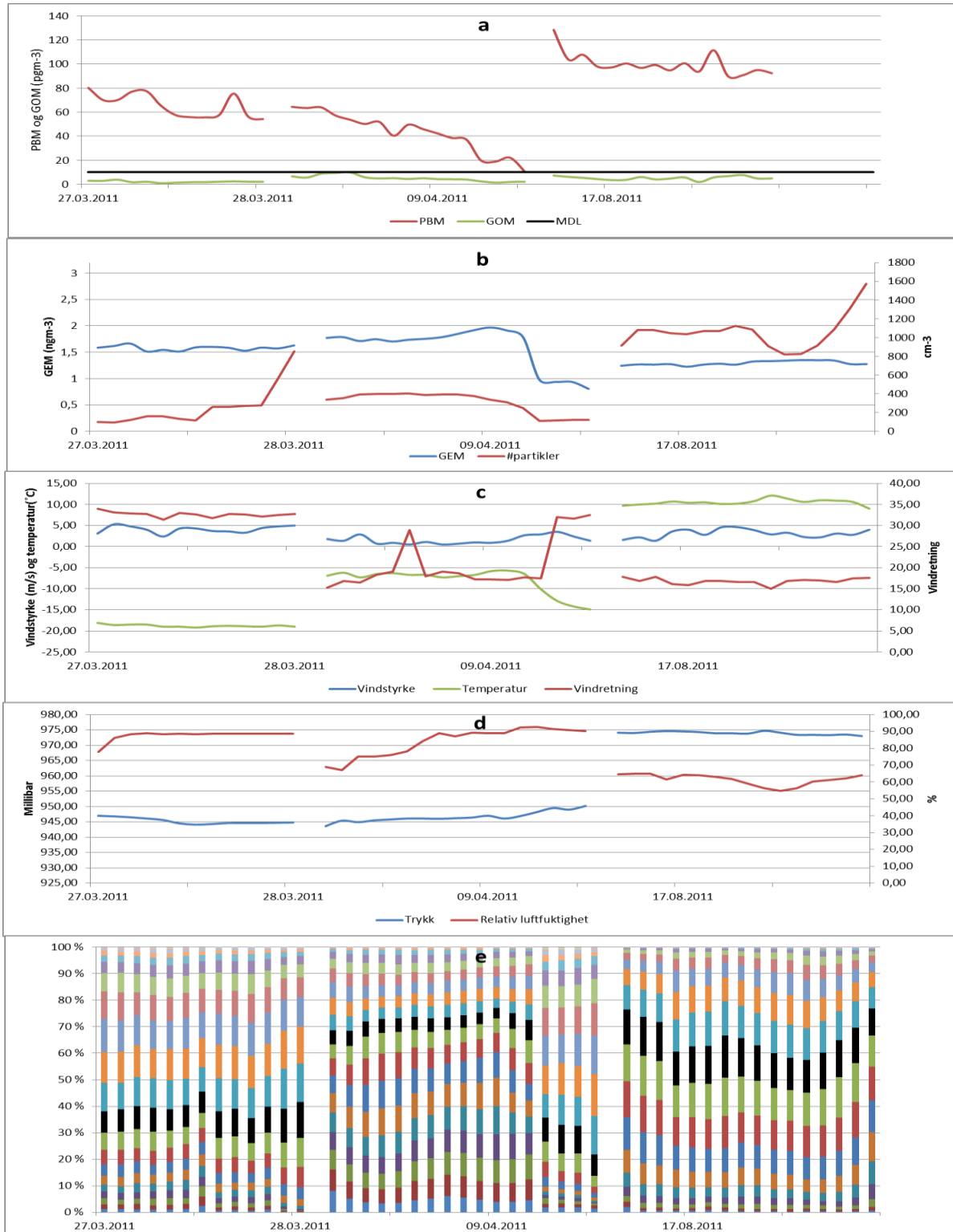
PBM konsentrasjonen faller fra ca. 30pgm^{-3} til under deteksjonsgrensen i episode m4. Konsentrasjonene av GOM er under deteksjonsgrensen hele episoden. Antall aerosoler øker noe i starten av perioden for så å falle. På samme tidspunkt faller trykk og luftfuktighet, og både temperatur og vindstyrke øker. Vindretningen endres også en kort periode fra sørlig til nordlig, og så tilbake igjen. Sammensetningen av aerosoler er mer preget av store partikler i denne episoden enn de tre andre vist i Figur 14.

Resultat og diskusjon



Figur 14: Sammenstilling av data for de fire første episodene hvor PBM har minkende trend. Fra venstre til høyre vises episode m1-m4. Figur a: Konsentrasjon av PBM og GOM. Figur b: Konsentrasjonen av GEM og tetthet av aerosoler. Figur c: Vindstyrke, temperatur og vindretning. Vindretningen oppgis i dekadgrader, hvor 36 er nord, 18 sør, 9 øst og 27 er vest. Figur d: Trykk og relativ luftfuktighet. Figur e viser hvordan sammensetningen av aerosoler endres i løpet av perioden, aerosolene med diameter mindre enn $0,1\mu\text{m}$ vises under den sorte fraksjonen i figur e og de med diameter større enn $0,1\mu\text{m}$ vises over den sorte fraksjonen.

Resultat og diskusjon



Figur 15: Sammenstilling av data for de tre siste episodene hvor PBM har minkende trend. Fra venstre mot høyre vises episode m5-m7. Figur a: Konsentrasjon av PBM og GOM. Figur b: Konsentrasjonen av GEM og tetthet av aerosoler. Figur c: Vindstyrke, temperatur og vindretning. Vindretningen oppgis i dekadgrader, hvor 36 er nord, 18 sør, 9 øst og 27 er vest. Figur d: Trykk og relativ luftfuktighet. Figur e viser hvordan sammensetningen av aerosoler endres i løpet av perioden, aerosolene med diameter mindre enn 0,1 μm vises under den sorte fraksjonen i figur e og de med diameter større enn 0,1 μm vises over den sorte fraksjonen.

I Figur 15 vises de tre siste episoder hvor konsentrasjonen av PBM har en minkende trend. I disse tre episodene er konsentrasjonen av GOM under metodens deteksjonsgrense.

Episoden m5 har en svakt fallende trend i konsentrasjonen av PBM, en uklar trend i utviklingen av konsentrasjonen av GOM, som også her har konsentrasjoner under MDL. I episoden er det en klar økning i tetthet av aerosoler. Konsentrasjonen av GEM er forholdsvis konstant gjennom episoden, det samme er vindstyrke, temperatur, vindretning og relativ luftfuktighet. Trykket faller noe i løpet av episoden. Sammensetningen av aerosoler er konstant gjennom episoden, de største aerosolene er mest fremtredende.

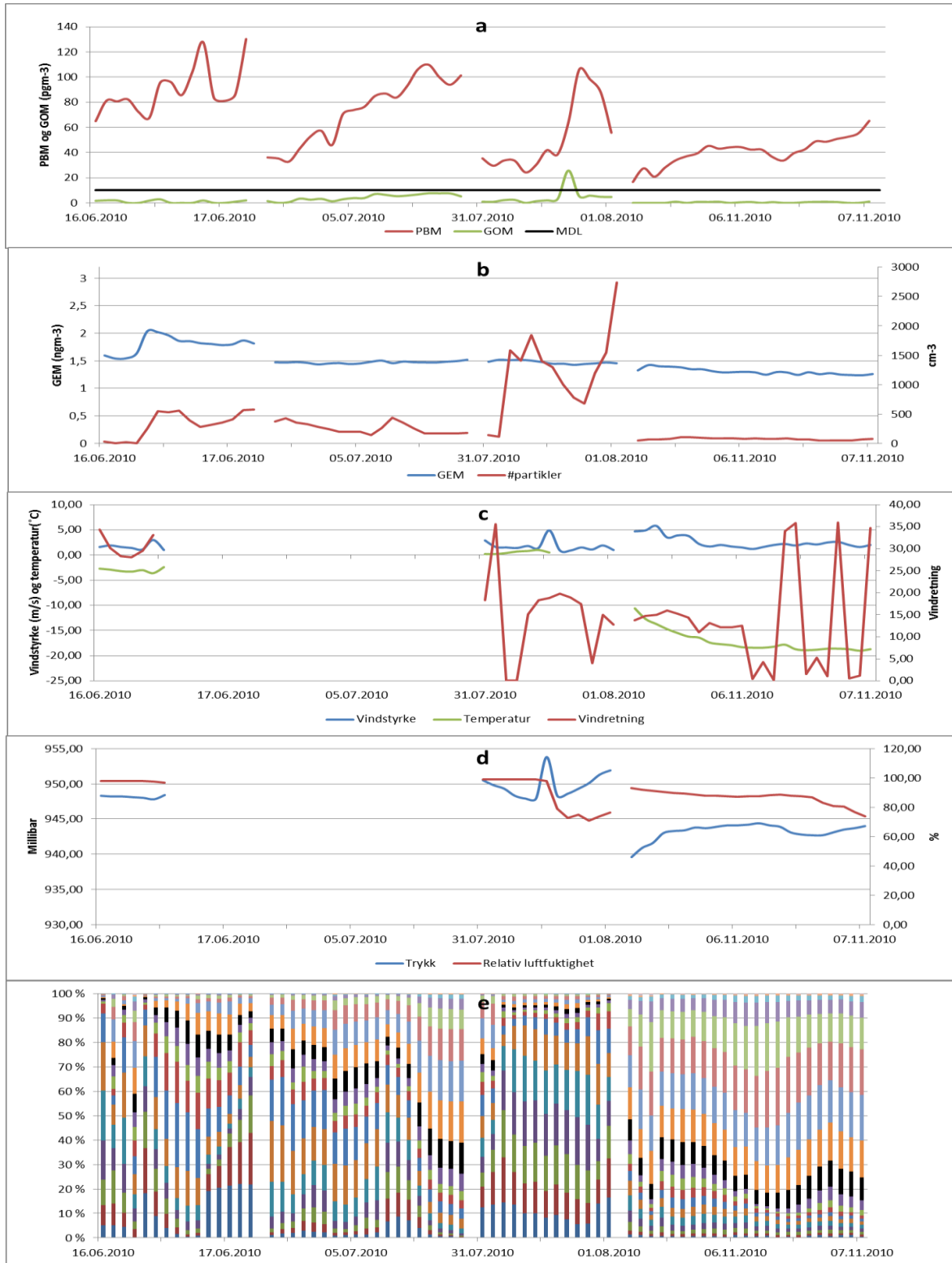
For episode m6 er trendene tydeligere. Både konsentrasjonene av PBM og GOM faller jevnt igjennom episoden, GOM har konsentrasjoner under deteksjonsgrensen. Et fall i konsentrasjon av GEM og tetthet av aerosoler forekommer mot slutten av episoden, samtidig som temperaturen faller. Trykk og relativ luftfuktighet øker noe, vinden blåser stort sett fra sør, men dreier mot nord en periode midt i episoden, og igjen mot slutten. Sammensetningen av aerosoler endres fra å være preget av små partikler, til å bli dominert av de større aerosolene mot slutten av episoden. Dette tyder på et skifte av luftmasser.

Den svakt fallende trenden i konsentrasjon av PBM i episode m7 følges på ingen måte av GOM, som har en uklar trend i episoden. GOM har også her konsentrasjoner under MDL. GEM holder en relativt konstant konsentrasjon, og tettheten av aerosoler øker kraftig mot slutten av episoden. Økningen kommer for det meste i de minste størrelsesfraksjonene. De metrologiske parameterne er konstante i episoden.

Videre vil episoder hvor konsentrasjonen av PBM har en økende trend gjennom episoden behandles. I Figur 16 vises episode ø1-4.

For episode ø1 mangler de metrologiske data for halve episoden, de kan følgelig vanskelig brukes. PBM har en markert økning i episoden, GOM finnes ved konsentrasjoner under deteksjonsgrensen. Både GEM og tettheten av aerosoler øker kraftig tidlig i episoden, for så å avta noe i konsentrasjon. Aerosolene øker litt igjen mot slutten av episoden. Sammensetningen av aerosoler varierer kraftig i løpet av episoden, i starten er den preget av de større fraksjonene, for så å bli preget av mindre fraksjoner i siste del av episoden.

Resultat og diskusjon



Figur 16: Sammenstilling av data for de fire første episodene hvor PBM har økende trend. Fra venstre mot høyre vises episode 01-04. Figur a: Konsentrasjon av PBM og GOM. Figur b: Konsentrasjonen av GEM og tetthet av aerosoler. Figur c: Vindstyrke, temperatur og vindretning. Vindretningen oppgis i dekadgrader, hvor 36 er nord, 18 sør, 9 øst og 27 er vest. Figur d: Trykk og relativ luftfuktighet. Figur e viser hvordan sammensetningen av aerosoler endres i løpet av perioden, aerosolene med diameter mindre enn $0,1\mu\text{m}$ vises under den sorte fraksjonen i figur e og de med diameter større enn $0,1\mu\text{m}$ vises over den sorte fraksjonen.

Resultat og diskusjon

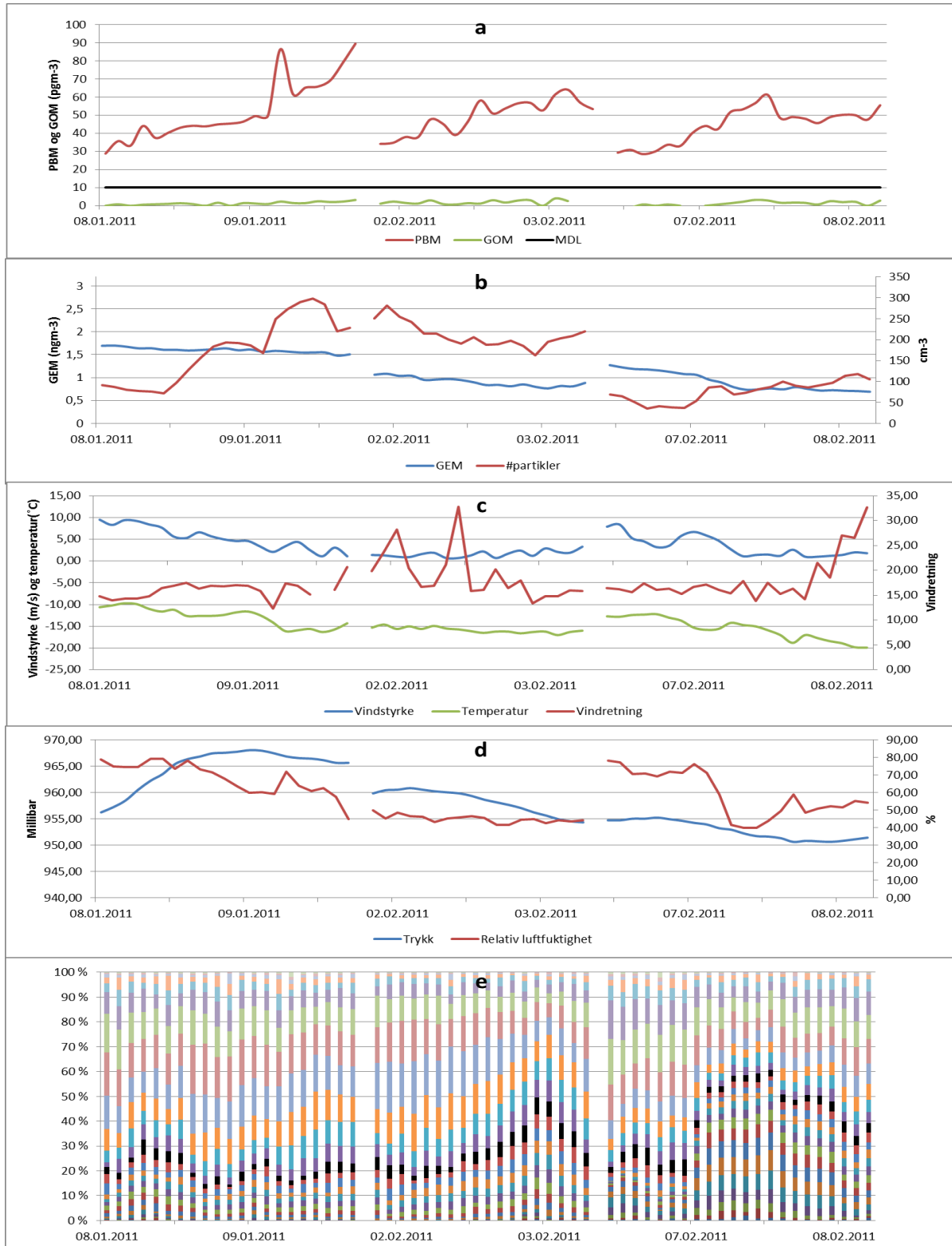
For episoden ø2 mangler også metrologiske data. Her har både PBM og GOM en jevn økning i løpet av episoden, GOM opptrer ved lave konsentrasjoner også i denne episoden. GEM er bemerkelsesverdig konstant igjennom episoden, og tettheten av aerosoler har en fallende trend, med unntak av et lokalt maksimum litt etter halvveis i episoden. Sammensetningen av aerosolfraksjoner er derimot ikke konstant, her er det en markert endring fra små til store aerosolfraksjoner.

I ø3 er det en endring til nesten total dominans av de minste aerosolfraksjonene tidlig i episoden, samtidig som tettheten av aerosoler øker kraftig. Tettheten av aerosoler faller så noe, før den igjen øker mot slutten av episoden. GOM har en toppkonsentrasjon på $25,7\text{pgm}^{-3}$ i en smal topp, samtidig som aerosolene minker noe, PBM øker kraftig like før den andre store økningen i aerosoler kommer. GEM har også her konstant konsentrasjon gjennom episoden. Vindretningen er skiftende i denne episoden, og temperaturmålinger er kun tilgjengelig i første halvdel. Vindstyrken er konstant med unntak av en topp midt i episoden, den forekommer samtidig som et fall i relativ luftfuktighet og en kort periode med forhøyet trykk. Trykket følger ellers en badekarkurve i episoden.

Tettheten av aerosoler er mye lavere i ø4 enn de tidligere ø-episodene. Den har en svak økning i første del av episoden, for så å minke, og igjen øke mot slutten av episoden. Konsentrasjonen av PBM endres på samme måte. Sammensetningen av aerosoler blir noe mer preget av de største fraksjonene i løpet av perioden, men de er dominerende også i starten. GEM har avtagende trend i episoden, og konsentrasjonen av GOM er konstant lav. I episoden øker trykket noe, og luftfuktigheten og temperaturen er fallende. Vindretningen skifter fra sørlig retning i starten av episoden til nordlig retning i andre halvdel, da vindretningen dreier fra nord- nordøst til nord- nordvest ser den veldig skiftende ut på tross av at den er ganske konstant.

De tre episodene ø5, ø6 og ø7 vises i Figur 17. Også her er konsentrasjonen av GOM godt under metodens deteksjonsgrense.

Resultat og diskusjon



Figur 17: Sammenstilling av data for episode fem til syv hvor PBM har økende trend. Fra venstre mot høyre vises episode 05-07. Figur a: Konsentrasjon av PBM og GOM. Figur b: Konsentrasjonen av GEM og tetthet av aerosoler. Figur c: Vindstyrke, temperatur og vindretning. Vindretningen oppgis i dekadgrader, hvor 36 er nord, 18 sør, 9 øst og 27 er vest. Figur d: Trykk og relativ luftfuktighet. Figur e viser hvordan sammensetningen av aerosoler endres i løpet av perioden, aerosolene med diameter mindre enn $0,1\mu\text{m}$ vises under den sorte fraksjonen i figur e og de med diameter større enn $0,1\mu\text{m}$ vises over den sorte fraksjonen.

Resultat og diskusjon

I episoden ø5 øker både GOM, PBM, aerosoler og trykk. GEM, temperatur, vindstyrke og luftfuktighet har derimot en fallende trendens. Vinden blåser fra sørlig retning i hele episoden, og sammensetningen av aerosolfraksjoner er også konstant. Den domineres av fraksjonene større enn $0,1\mu\text{m}$ i denne episoden.

Episoden ø6, vist i midten av Figur 17, har også en økende trend i konsentrasjon av PBM, men tetthet av aerosoler og trykk faller. Det gjør også konsentrasjonen av GEM. Vindstyrke, temperatur og luftfuktighet har stabile verdier i episoden, og GOM har en uklar trend. Vindretningen er skiftende i starten av perioden, for så å blåse stabilt fra sør i siste del av episoden. Sammensetningen av aerosoler er preget av de største fraksjonene, men de minste fraksjonene øker noe.

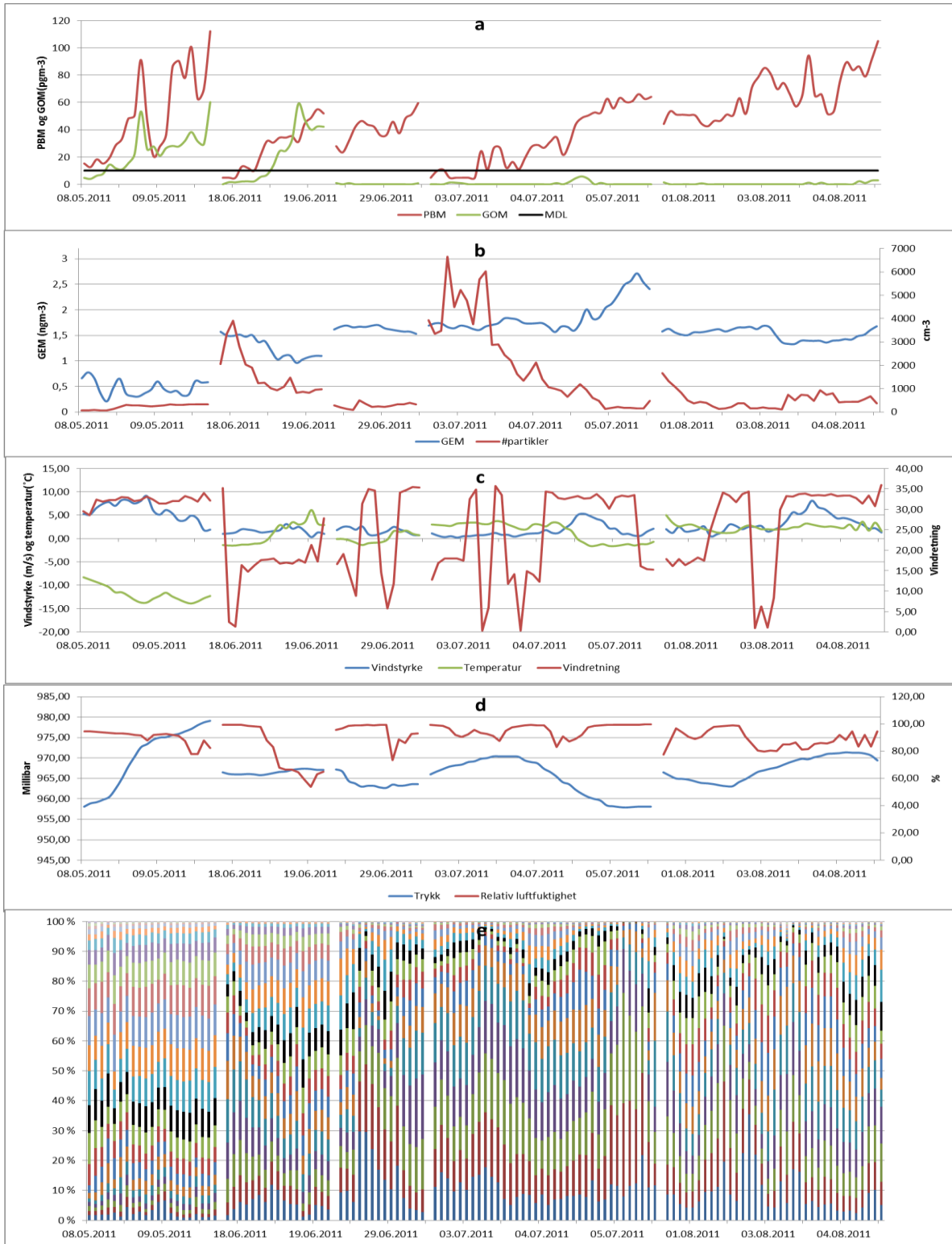
GEM, trykk, temperatur og vindstyrke har en markert nedgang i episode ø7. Luftfuktigheten faller brått ca. midt i episoden. PBM, GOM og tetthet av aerosoler øker i episoden, økningen i aerosoler ser ut til å komme i de minste fraksjonene. Vinden blåser først fra sør for så å dreie gradvis mot nord via vest mot slutten av episoden.

De fem siste episodene valgt ut grunnet endring i konsentrasjon av PBM presenteres i Figur 18.

For episoden ø8 følger GOM den økende trenden til PBM godt, her er også GOM over deteksjonsgrensen. Tettheten av aerosoler øker også gjennom episoden, sammensetningen er stabil og preget av de største størrelsesfraksjonene. GEM har lave konsentrasjoner i episoden, men ingen klar trend. Temperatur og vindstyrke avtar utover i episoden, vinden blåser stabilt fra nord. Luftfuktigheten avtar noe mot slutten av episoden, trykk derimot har en kraftig økning.

GEM og aerosoler avtar i konsentrasjon i episoden ø9, GOM og PBM har en markert økning. Også her er GOM godt over deteksjonsgrensen i store deler av episoden. Samtidig med fallet i tetthet av aerosoler minker det relative bidraget fra de minste størrelsesfraksjonene noe, men de utgjør fortsatt flesteparten av aerosolene. Vinden dreier fra nordlig til sørlig retning i begynnelsen av episoden, men blåser med stabil styrke. Temperaturen øker noe mot slutten av episoden, det kan også observeres en svak økning i trykk. Luftfuktigheten faller kraftig i episoden.

Resultat og diskusjon



Figur 18: Sammenstilling av data for episode åtte til tolv hvor PBM har økende trend. Fra venstre mot høyre vises episode 08-012. Figur a: Konsentrasjon av PBM og GOM. Figur b: Konsentrasjonen av GEM og tetthet av aerosoler. Figur c: Vindstyrke, temperatur og vindretning. Vindretningen oppgis i dekadgrader, hvor 36 er nord, 18 sør, 9 øst og 27 er vest. Figur d: Trykk og relativ luftfuktighet. Figur e viser hvordan sammensetningen av aerosoler endres i løpet av perioden, aerosolene med diameter mindre enn $0,1\mu\text{m}$ vises under den sorte fraksjonen i figur e og de med diameter større enn $0,1\mu\text{m}$ vises over den sorte fraksjonen..

Resultat og diskusjon

I episoden ø10 er igjen GOM under deteksjonsgrensen og endrer seg lite. Konsentrasjonene av GEM faller noe mot slutten av episoden. Trykket faller også i denne episoden, og det er en brå nedgang i luftfuktighet. Vindretningen er skiftende, men temperatur og vindstyrke har relativt stabile verdier gjennom episoden. Aerosolene har et toppunkt i første halvdel av episoden, de minste størrelsesfraksjonene utgjør flesteparten av aerosolene, og har økende tendens. De største fraksjonene har en økning samtidig som luftfuktigheten faller før de minste fraksjonene igjen tar over.

Episodene ø11 og ø12 varer noe lenger enn de andre episodene som her studeres, med unntak av AMDEene i kapittel 3.5.

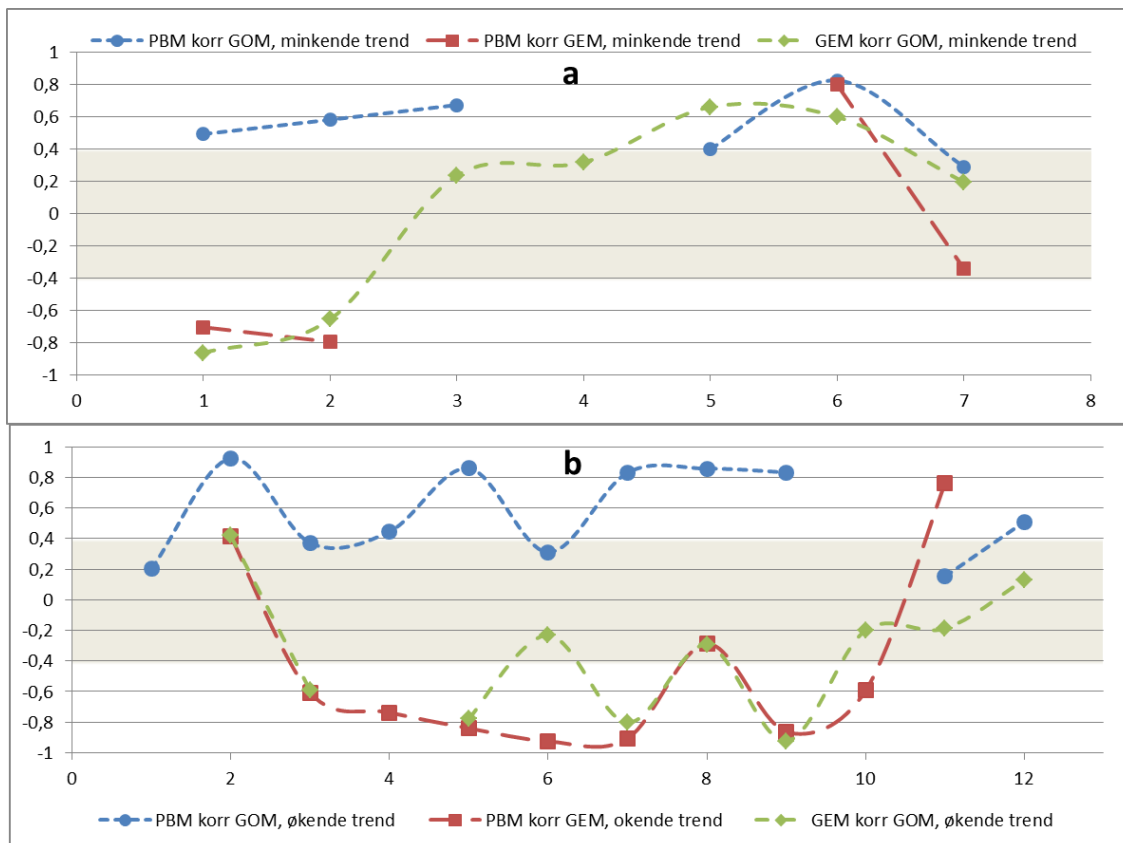
Episoden ø11 har en jevn økning av PBM fra konsentrasjoner under deteksjonsgrensen og opp mot 70 ngm^{-3} . GOM har lave konsentrasjoner godt under deteksjonsgrensen i store deler av episoden. GEM øker i konsentrasjon i siste del av episoden, aerosoler har derimot en synkende trend, det samme har trykk. På tross av en synkende trend i tetthet av aerosoler er sammensetningen av størrelsesfraksjoner relativt stabilt dominert av de minste fraksjonene. Temperaturen faller noe mot slutten av perioden samtidig som vindstyrken tiltar. Vindretningen er skiftende i episoden, først sørlig, så nordlig, så sørlig før det blåser stabilt fra nord i siste del av episoden.

Konsentrasjonen av PBM øker også i episode ø12, men har noen mindre fall i løpet av episoden. GOM har stabilt lav konsentrasjon. Tettheten av aerosoler faller i begynnelsen av episoden, men har en ny topp senere i episoden. Konsentrasjonen av GEM er relativt stabil igjennom episoden, med unntak av et lite fall i konsentrasjonen ca. halvveis i episoden. Dette fallet kommer samtidig som et fall i luftfuktighet, og den andre toppen av aerosoler. I begynnelsen blåser vinden fra sør, dette endres til nordlig retning ganske tidlig. Vindstyrken tar seg noe opp mot slutten av episoden. Temperaturen holder seg konstant i denne episoden, men trykket øker etter et lite fall helt i begynnelsen.

Videre i oppgaven skal det undersøkes hvordan variablene vist Figur 14-Figur 18 endres i forhold til hverandre. Det skal spesielt undersøkes om noen av dem er medvirkende til endringen i konsentrasjonen av PBM.

3.4.1. Korrelasjon mellom kvikksølvfraksjoner i utvalgte episoder

I dette avsnittet vil det bli undersøkt om de tre kvikksølvfraksjonene er korrelert med hverandre. Korrelasjon har blitt undersøkt som beskrevet i avsnitt 2.4.1, ved hjelp av Microsoft Office 2010 sitt Excel-program. Antall datapunkt til grunn for hver korrelasjonsberegning er oppgitt i Tabell 5. Korrelasjonskoeffisienter vises i Figur 19.



Figur 19: Korrelasjoner mellom de tre kvikksølvfraksjonene i episoder utvalgt grunnet endring i PBM. Episodenummer vises langs x-aksen. Figur a: Episoder med minkende trend. Figur b: Episoder med økende trend. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 har blitt utelatt.

Av Figur 19 går det frem at GEM og PBM i et flertall av episodene er antikorrelert, og at PBM og GOM er positivt korrelert i mange av de samme episodene. Unntakene i episode m7, ø2, og ø8, hvor PBM og GEM er episoder hvor PBM og GOM varierer uavhengig av hverandre. Det at de varierer uavhengig av hverandre skyldes at GEM i disse periodene har veldig stabile verdier, og PBM har en markert trend (som vist i Figur 14- Figur 18). For beregning her har det blitt benyttet konsentrasjoner av GOM som i mange av episodene er godt under

deteksjonsgrensen. Det er derfor knyttet usikkerhet til beregningene med GOM, med unntak av i episodene m1, m2, ø8 og ø9(Tabell 5). Dette gjelder også avsnitt 3.4.2 og 3.4.4.

I episodene m6 og ø11 er GEM og PBM sterkt positivt korrelert(Figur 19). Ø11 ser ut til å være en AMEE, hvor konsentrasjonen av GEM er økende. GOM øker ikke når GEM og PBM øker i denne episoden. Det kan skyldes at GOM har blitt adsorbent på partikler og detekteres som PBM. I AMEEer frigjøres kvikksølv som tidligere har blitt avsatt på snø og jord tilbake til atmosfæren. AMEEer kan også skyldes at kvikksølv fordampes eller på annen måte blir frigitt fra vannmasser. Fenomenet er foreløpig ikke tilstrekkelig undersøkt til at mekanismene bak er kjent(Cole and Steffen, 2010). Hvis en AMEE foregår over åpent hav vil det være mange tilgjengelige havsaltaerosoler hvor GOM kan adsorberes og danne PBM(Holmes et al., 2009).

I episoden ø11 er GOM ikke korrelert med de to andre fraksjonene(Figur 19). I episoden er mange av de målte konsentrasjonene av GOM nær null, langt under metodens deteksjonsgrense. Det at GOM ikke korrelerer med de andre kvikksølvfraksjonene i denne episoden kan skyldes den lave konsentrasjonen. GOM finnes i denne episoden ved lav konsentrasjon, til tross for at GEM har meget høy konsentrasjon og PBM har en stigende tendens. Dette kan skyldes at luftmassene har hatt tid til å eldes etter kvikksølvemisjonsepisoden og at GOM har blitt adsorbent på havsaltaerosoler underveis. Forholdet mellom GOM og PBM i luftmasser har tidligere blitt brukt til å vurdere alderen på luftmasser hvor en AMDE har funnet sted(Lindberg et al., 2002, Steen et al., 2011a).

M6 er derimot starten på en AMDE. Her er kan det observeres at både PBM og GOM en avtagende trend i konsentrasjon i episoden (Figur 15), GEM øker i konsentrasjon i begynnelsen av episoden for så å ha et kraftig fall i konsentrasjon. For denne episoden kan det i Figur 19 observeres at korrelasjonene mellom alle tre kvikksølvfraksjoner er positiv. Det er målt forholdsvis lavt trykk, lite vind og høy luftfuktighet i episoden. Det kan skyldes at GOM effektivt har blitt tørrdeponert før luftmassene nådde frem til Zeppelinfjellet.

Lindberg et.al (2002) rapporterer at GOM og PBM var motsatt korrelert i overgangsfasen mellom Arktisk soloppgang og full midnattssol, men positivt korrelert om sommeren. De foreslår at PBM som detekteres i overgangsperioden har blitt dannet ved at GEM blir adsorbent på aerosoler av havsalt nattestid, og frigjort i en fotokatalysert reaksjon i det solen

igjen står opp. GOM blir dannet i fotokjemiske reaksjoner og vil følgelig ha høyest konsentrasjoner når solstrålingen er på det mest intensive midt på dagen. I perioden med midnattssol vil det ikke være døgnvariasjon av denne typen i utstrakt grad. PBM som dannes vil i større grad kunne skyldes at GOM har blitt adsorbent på aerosoler. Følgelig vil forholdet mellom PBM og GOM kunne brukes til å si noe om alderen på de luftmasser hvor en AMDE har foregått ut i fra sorberingsraten til GOM (Stephens et al., 2012). Lindbergs studie ble utført i Barrow, som ligger noe lenger sør enn Ny-Ålesund, og har en lengre overgangsfase fra Arktisk soloppgang til midnattssol enn hva det er i Ny-Ålesund.

Episodene m1-3, ø2, ø8, ø9 og ø12 foregår alle sammen i perioden med midnattssol, og har som vist i Figur 19 positiv korrelasjon mellom GOM og PBM. Det passer godt overens med hva Lindberg et al. (2002) fant. Episodene m7, ø1, ø3 og ø11 er også sommerepisoder, men her synes GOM og PBM å variere uavhengig av hverandre, noe som ikke stemmer overens med Linberg et al. (2002) sine funn. I disse episodene er den gjennomsnittlige konsentrasjonen av GOM lavere enn metodens deteksjonsgrense, på grunn av det er usikkerhet knyttet til beregningene.

Av episodene fra overgangen mellom da solen skinner for første gang 7. mars og perioden med full midnattssol 18. april kan det i Figur 19 sees at i episode m5 og m6 er PBM og GOM hhv ikke-korrelert og positivt korrelert med hverandre. Episode m6, hvor det er positiv korrelasjon mellom PBM og GOM, passer ikke spesielt godt overens med Lindbergs observasjoner. Det gjør derimot episode m5, hvor de to fraksjonene ikke er korrelert med hverandre. M6 er ganske nær i tid til perioden med full midnattssol.

Figur 19 viser at det er positiv korrelasjon mellom GOM og PBM i episode ø5 og ø7, i ø4 og ø6 er PBM og GOM ikke er korrelert. For episode ø4-7 er PBM negativt korrelert med GEM. Av Figur 16 og Figur 17 kan det observeres at GEM avtar i konsentrasjon i disse episodene. Hvilke prosesser som fører til nedgang i GEM i denne perioden er uvisst. Både under ø4 og ø5 er det mørketid i Ny-Ålesund og nærliggende områder. De fleste raske prosesser som fører til oksidering av GEM til mer reaktive specier, er avhengige av solstråling (Steffen et al., 2008). GEM ble for alle episoder målt med et annet instrument enn PBM, så den avtagende konsentrasjonen av GEM i disse episodene skyldes ikke at GEM har blitt adsorbent i

fraksjoneringsystemet. Oksidering av GEM med ozon er ikke avhengig av solstråling, og vil følgelig kunne være en viktig årsak til oksidering av GEM vinterstid (Pal and Ariya, 2004b).

I en studie i Alert utført i perioden mars 1998 til mars 1999 ble det funnet høyere konsentrasjoner av PBM i vintermånedene desember-februar enn i sommermånedene juni-august (Lu and Schroeder, 2004). Også den undersøkelsen fant at GEM og PBM var motsatt korrelert. En mulig forklaring på dette kan være små iskrystaller som dannes av sjøvann som fordamper, såkalt diamantstøv. Iskrystallene har reaktive overflater som kan adsorbere GEM. I Barrow har denne type partikler blitt funnet å ha høyere konsentrasjoner av kvikksølv enn hva snø på bakken har (Domine et al., 2011). De fant høye konsentrasjoner av kvikksølv i diamantstøv også i perioder uten AMDE-aktivitet, deres undersøkelser fant sted i mars og april. Fenomenet kan tenkes å forekomme også vinterstid, da diamantstøv dannes ved lave temperaturer (Douglas et al., 2008).

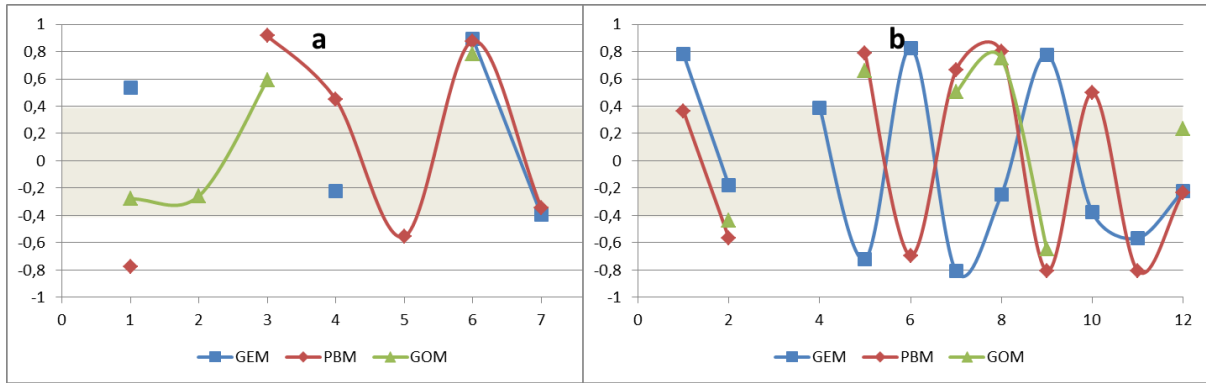
Et problem med å bruke korrelasjon som mål på avhengighet mellom to variable er at denne metoden kun beskriver lineær avhengighet. Korrelasjonsstudier vil heller ikke fange opp trender som er tilstrekkelig forskjøvet i forhold til hverandre i tid. Dette gjelder både her og i de øvrige deler av resultat hvor korrelasjon studeres.

3.4.2. Korrelasjoner mellom tetthet av aerosoler og kvikksølvfraksjoner

I dette avsnittet vil det presenteres resultater fra undersøkelser av sammenhenger mellom variasjon i tetthet av aerosoler i atmosfæren og konsentrasjon av de tre kvikksølvfraksjonene. Undersøkelsene er utført på samme måte og med samme antall datapunkt som undersøkelsene i avsnitt 3.4.1.

I Figur 20 kan det sees at PBM og tetthet av aerosoler i noen episoder er sterkt positivt korrelert, men at det er like vanlig at de er antikorrelert eller også at de varierer uavhengig av hverandre. Fra figuren kan det også sees at det heller ikke er en klar sammenheng mellom GOM og GEM og tettheten av aerosoler.

Resultat og diskusjon



Figur 20: Korrelasjon mellom kvikksølvfraksjoner og tetthet av aerosoler. Figur a: Episoder hvor PBM har avtagende trend. Figur b: Episoder hvor PBM har økende trend. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 har blitt utelatt.

Filteret i det regenererbare partikkelfilteret i fraksjoneringsenheten samler opp partikler med diameter mindre enn $2,5\mu\text{m}$ (Poissant et al., 2005). Partikler større enn $2,5\mu\text{m}$ blir stoppet av jet/impaktoren i luftinntaket før denuderen (Landis et al., 2002). Her blir det undersøkt om kvikksølvfraksjoner korrelerer med aerosoler i størrelsesområdet $0,01-0,8\mu\text{m}$. Det kan være at PBM i enkelte perioder er sterkere korrelert med partikler som er enten større eller mindre enn størrelsesområdet som her er undersøkt.

Episode m6 er den eneste episoden hvor alle tre fraksjonene av kvikksølv er korrelert på samme måte med tettheten av aerosoler (Figur 20). Som det kan sees i Figur 19 er dette også den eneste episoden hvor de tre kvikksølvfraksjonene er positivt korrelert med hverandre. Fra Figur 15 kan det observeres at vindretningen endres fra sørlig til nordlig i siste del av episoden, samtidig som konsentrasjonene av GEM og tettheten av aerosoler faller brått. Temperaturen faller også på samme tidspunkt, og det er et markert skifte av luftmasser. Av det nedre panelet i Figur 15 går det frem at det store fallet i tetthet av aerosoler primært skjer i fraksjonene med diameter mindre enn $0,1\mu\text{m}$.

Negativ korrelasjon mellom PBM og sum av aerosoler

Som det vises i Figur 14 er det i episode m1 en kraftig økning av tetthet av partikler. Økningen kommer hovedsakelig i de minste aerosolfraksjonene. I episoden m5 er det også en økning i tetthet av aerosoler, men her er sammensetningen mer stabil, som vist i Figur 15. I begge episodene er PBM antikorrelert med sum av aerosoler (Figur 20).

Under episodene $\emptyset 2$ og $\emptyset 9$ er tetthet av aerosoler minkende (Figur 16 og Figur 18), størst nedgang i partikler mindre enn $0,1\mu\text{m}$. I episode $\emptyset 6$ er det en svak nedgang i tetthet av aerosoler, størst nedgang er det blant aerosoler større enn $0,1\mu\text{m}$. Episode $\emptyset 11$ har en mer markert nedgang i tetthet av aerosoler, men der finnes det ingen systematisk endring i sammensetningen av fraksjoner. Andelen aerosoler under $0,1\mu\text{m}$ er generelt høy under episode $\emptyset 11$ (Figur 18).

Positiv korrelasjon mellom PBM og aerosoler

I episodene m3, 4 og 6 har både PBM og tetthet av aerosoler en nedadgående trend (Figur 14 og Figur 15), og som det kan sees i Figur 20 er de positivt korrelerte. I m3 domineres partiklene av de minste fraksjonene. I m4 domineres aerosolene av partikler større enn $0,1\mu\text{m}$, og i episode m6 faller den relative konsentrasjonen av partikler mindre enn $0,1\mu\text{m}$ omtrent likt som konsentrasjonen av PBM faller.

I løpet av episoden $\emptyset 5$ er det en stor økning i antall aerosoler, sammensetningen er ganske stabil, og aerosoler større enn $0,1\mu\text{m}$ dominerer. Episodene $\emptyset 5$ og $\emptyset 7$ presenteres i Figur 17, og episode $\emptyset 8$ og $\emptyset 10$ i Figur 18. I episodene $\emptyset 7$ og $\emptyset 10$ er det en svak økning i tetthet av aerosoler, hvor de minste aerosolene øker mest. $\emptyset 8$ har svak også økning i tetthet av aerosoler, men der er det aerosolene større enn $0,1\mu\text{m}$ som dominerer, og sammensetningen er ganske stabil i episoden.

Uavhengig variasjon mellom PBM og aerosoler

M2 er en episode med sterk variasjon i tetthet av aerosoler, men uten en klar trend (Figur 14). Dette er også en av få episoder hvor PBM og aerosoltettheten ikke har en signifikant korrelasjonskoeffisient. $\emptyset 3$ og $\emptyset 4$ er to andre episoder hvor korrelasjonskoeffisienten mellom PBM og aerosoler ikke er signifikant. $\emptyset 3$ er en episode med stor økning i antall aerosoler, men det er ikke en jevn, lineær økning. Sammensetningen endres til stadig høyere andel av aerosoler under $0,1\mu\text{m}$. I episoden $\emptyset 4$ er det totale antallet aerosoler nesten uendret. Andelen aerosoler større enn $0,1\mu\text{m}$ øker noe i perioden (Figur 14).

Under episoden m7 er tetthet av aerosoler stabilt lenge (Figur 15), for så å øke mot slutten. PBM og tetthet av aerosoler har en signifikant korrelasjonskoeffisient i denne episoden, men ikke en lineær sammenheng (Figur 20). Andelen aerosoler under $0,1\mu\text{m}$ øker også mot slutten av perioden.

I episoden $\emptyset 1$ øker det totale antall aerosoler noe, men tettheten er lav, spesielt til å være en sommerepisode. Det er relativt stor endring i fordeling mellom partikkelfraksjoner gjennom episoden. Episoden $\emptyset 1$ presenteres i Figur 16. Tettheten av aerosoler minker noe i starten av episode $\emptyset 12$ for så å flate ut (Figur 18). Sammensetningen av aerosoler endres på en lite systematisk måte gjennom episoden, men andelen av små partikler er generelt høy. PBM og sum av aerosoler er ikke korrelert i episodene $\emptyset 1$ og $\emptyset 12$ (Figur 20).

GEM er som beskrevet i kapittel 3.4.1 i flere av episodene sterkt korrelert eller antikorrelert med PBM. Dette mønstret ser ut til å gå igjen når det er korrelasjon med sum av aerosoler som studeres. I perioder hvor GEM og PBM var sterkt positivt korrelert, korrelerer de på samme måte med sum av aerosoler. I perioder hvor de to fraksjonene var sterkt antikorrelert viser de seg å ha motsatt trend av hverandre i korrelasjon med sum av aerosoler.

Det synes å være liten eller ingen trend for hvordan PBM varierer i forhold til tettheten av aerosoler. Av dette kan det forstås at konsentrasjonen av PBM styres av andre faktorer enn de som styrer tettheten av aerosoler.

I en studie utført i 2004 ble det funnet at kun en liten andel aerosoler samlet inn på Zeppelinstasjonen tidlig på sommeren besto av havsalt (Behrenfeldt et al., 2008). Dette på tross av at syvdagers luftmassestrajektorier anga havområder som kilderegioner for luftmassene. Det at kun en liten andel av aerosolene besto av havsalt, kan forklare mangelen på en tydelig trend i korrelasjon mellom kvikksølvfraksjoner og tetthet av aerosoler.

Korrelasjoner mellom de ulike fraksjonene av kvikksølv og størrelsesfraksjoner av aerosoler behandles i avsnitt 3.4.4.

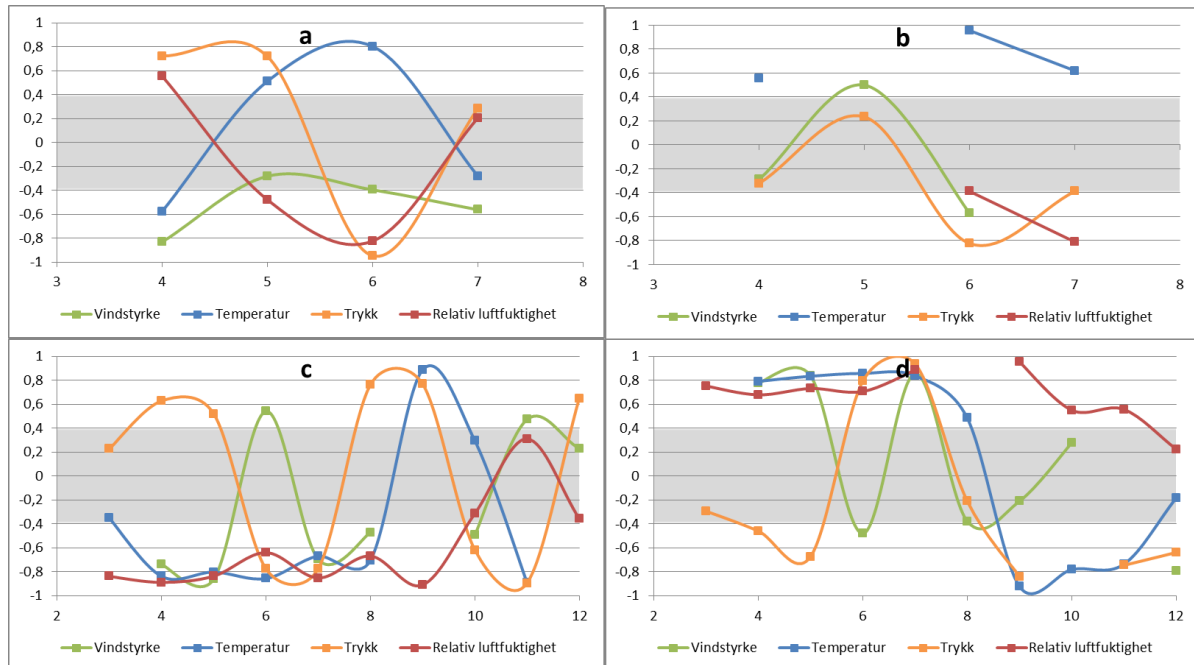
3.4.3. Korrelasjoner med meteorologiske data

Som det kan sees i Figur 14-Figur 18 har det vært ulike metrologiske forhold i de forskjellige periodene. Luftmassestrajektoriene gitt i vedlegg B viser at også kilderegionene til luftmassene som ankommer Zeppelifjellet varierer mye, både internt i en episode, og mellom de forskjellige episodene. Av trajektoriene kan det også observeres at avstanden luftmassene har tilbakelagt de siste 48 timer før de ankommer Zeppelifjellet varierer.

Resultat og diskusjon

I dette avsnittet vil det presenteres resultater for hvordan endringene i metrologiske forhold påvirker endringen i konsentrasjon av de ulike kvikksølvfraksjonene. Korrelasjoner er undersøkt med samme metode og samme antall datapunkt som beskrevet i avsnitt 3.4.1. I episoder hvor det i Tabell 5 er indikert at det ikke er tilgjengelig metrologiske data for hele episoden har ikke korrelasjoner blitt undersøkt. Sammenhengen mellom endring av metrologiske forhold og GOM har ikke blitt undersøkt i dette kapittelet, da GOM i mange av episodene har konsentrasjoner under MDL(Figur 13-Figur 18, Tabell 5).

Det har derimot blitt undersøkt hvorvidt det er noen sammenheng mellom endringer i metrologiske forhold og tettheten av aerosoler.



Figur 21: Korrelasjoner mellom PBM og meteorologiske data vises i figur a og c, og korrelasjoner mellom GEM og meteorologiske data vises i figur b og d. Figur a og b er fra episoder hvor PBM har en minkende trend, og figur c og d fra episoder hvor PBM har en økende trend. Episodenummer står langs x-aksen. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 har blitt utelatt.

Av de metrologiske forholdene sees det fra Figur 21 at relativ luftfuktighet er det som i størst grad virker inn på konsentrasjonen av PBM. I de fleste episodene hvor PBM har økende trend er den relative luftfuktigheten negativt korrelert med PBM. Altså reduseres luftfuktigheten når PBM øker. Av Figur 21 kan det sees at GEM i større grad enn PBM er positivt korrelert med relativ luftfuktighet. GEM har flere episoder enn PBM hvor det ikke

signifikant korrelerer med metrologiske forhold. Figur 22 viser at summen av aerosoler i mindre grad enn PBM har en klar trend i sin korrelasjon relativ luftfuktighet.

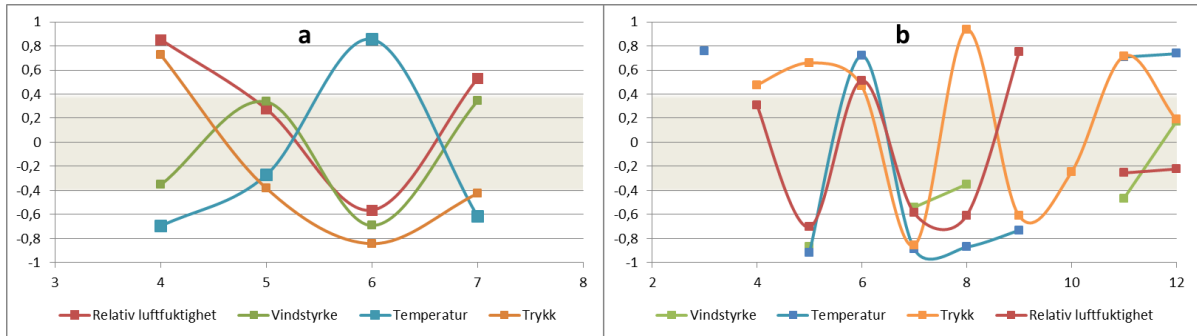
Det at vindstyrke i flere av episodene hvor PBM øker i konsentrasjon er motsatt korrelert med PBM, og følgelig avtar i perioden, kan tyde på at aerosoler som inneholder kvikksølv blir raskere deponert i perioder med sterkere vind. Eller også at GOM blir avsatt på andre flater enn aerosoler i perioder med sterk vind. I episodene ø5, ø7, ø8 og ø10 er PBM positivt korrelert med tettheten av aerosoler og negativt korrelert med vindstyrke(hhv. Figur 20 og Figur 21). I to av fire episoder med tilgjengelig metrologiske data hvor PBM har avtagende konsentrasjon er PBM også negativt korrelert med vindstyrke. Vindstyrke har svakere grad av korrelasjon med GEM enn med PBM.

De tre andre metrologiske faktorene som her studeres er også i mange av episodene sterkt korrelert med PBM, men veksler mellom positiv og negativ korrelasjon. Altså er endringer i konsentrasjon av PBM i denne studien forbundet med endring i metrologiske forhold.

I en studie ved Alert ble det funnet at PBM forekom ved høyest konsentrasjoner ved lave vindhastigheter, og gjerne også lav luftfuktighet (Cobbett et al., 2007). Cobbett fant også en positiv sammenheng mellom lave temperaturer (under -20°C) og konsentrasjon av PBM. Ved å studere Figur 14-Figur 18 og Figur 21 i lys av dette kan det observeres at det i episode ø4, ø5, ø7, ø8 og m4 er lave temperaturer og en negativ korrelasjon mellom temperaturendringer og endring i konsentrasjon av PBM også i dette datasettet.

For GEM synes det ikke i Figur 21 å være noen klar trend for hvordan specien korrelerer i forhold til de metrologiske faktorene. GEM er også i mindre grad enn PBM signifikant korrelert med metrologiske forhold. Det skyldes sannsynligvis at GEM er en meget stabil specie av kvikksølv.

Resultat og diskusjon



Figur 22: Korrelasjoner mellom tetthet av aerosoler og metrologiske data. Figur a: Episoder hvor PBM har minkende trend. Figur b: Episoder hvor PBM har en økende trend. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 har blitt utelatt.

Som det går frem av Figur 22 er aerosolene på samme måte som PBM i mange av episodene sterkt positivt eller negativt korrelert med de metrologiske forholdene. Det ser ikke ut til at tetthet av aerosoler påvirkes av vindstyrken i like stor grad som PBM. Tettheten av aerosoler virker også å være betydelig mindre avhengig av luftfuktighet enn PBM. I en studie fra Zeppelinstasjonen i 2004 ble det funnet at aerosolenes egenskaper ikke ble nevneverdig påvirket av skydekket (Behrenfeldt et al., 2008).

Ved å sammenligne Figur 21 og Figur 22 kan det observeres at PBM og tetthet av aerosoler korrelerer med metrologiske forhold på samme måte i episodene hvor de er positivt korrelert (m4, m6, ø5, ø7, ø8 og ø10, Figur 20). I episodene hvor PBM og aerosoler var antikorrelert i Figur 20 (m5, ø6, ø9, ø11) kan det i Figur 21 og Figur 22 sees at de ikke korrelerer likt med de metrologiske variablene. Eksempelvis er PBM i episode m5 positivt korrelert med temperatur og trykk, og aerosoler varierer uavhengig av disse faktorene. For de øvrige episodene, hvor PBM og aerosoler ikke var korrelert, ser det ikke ut til å være klare mønstre i hvordan de varierer med de metrologiske forhold. I noen av disse episodene er ikke begge gruppene signifikant korrelert med alle metrologiske forhold, det gjelder også for GEM.

Aerosoler og GEM var positivt korrelert i episodene m6, ø1, ø6 og ø9 (Figur 20). I disse fire episodene kan det sees av Figur 21 og Figur 22 at det er godt samsvar mellom hvordan GEM korrelerer med metrologiske forhold og hvordan aerosolene gjør det. I episodene ø5, ø7 og ø11 var GEM og aerosoler negativt korrelert. I Figur 21 og Figur 22 over kan det sees at GEM

og aerosoler har motsatte korrelasjoner med metrologiske forhold i episodene de er antikorrelert. I de øvrige episoder hvor metrologiske data er tilgjengelige var ikke GEM og aerosoler korrelert. De ser også ut til å variere ganske uavhengig av hverandre i forhold til metrologiske data i disse episodene.

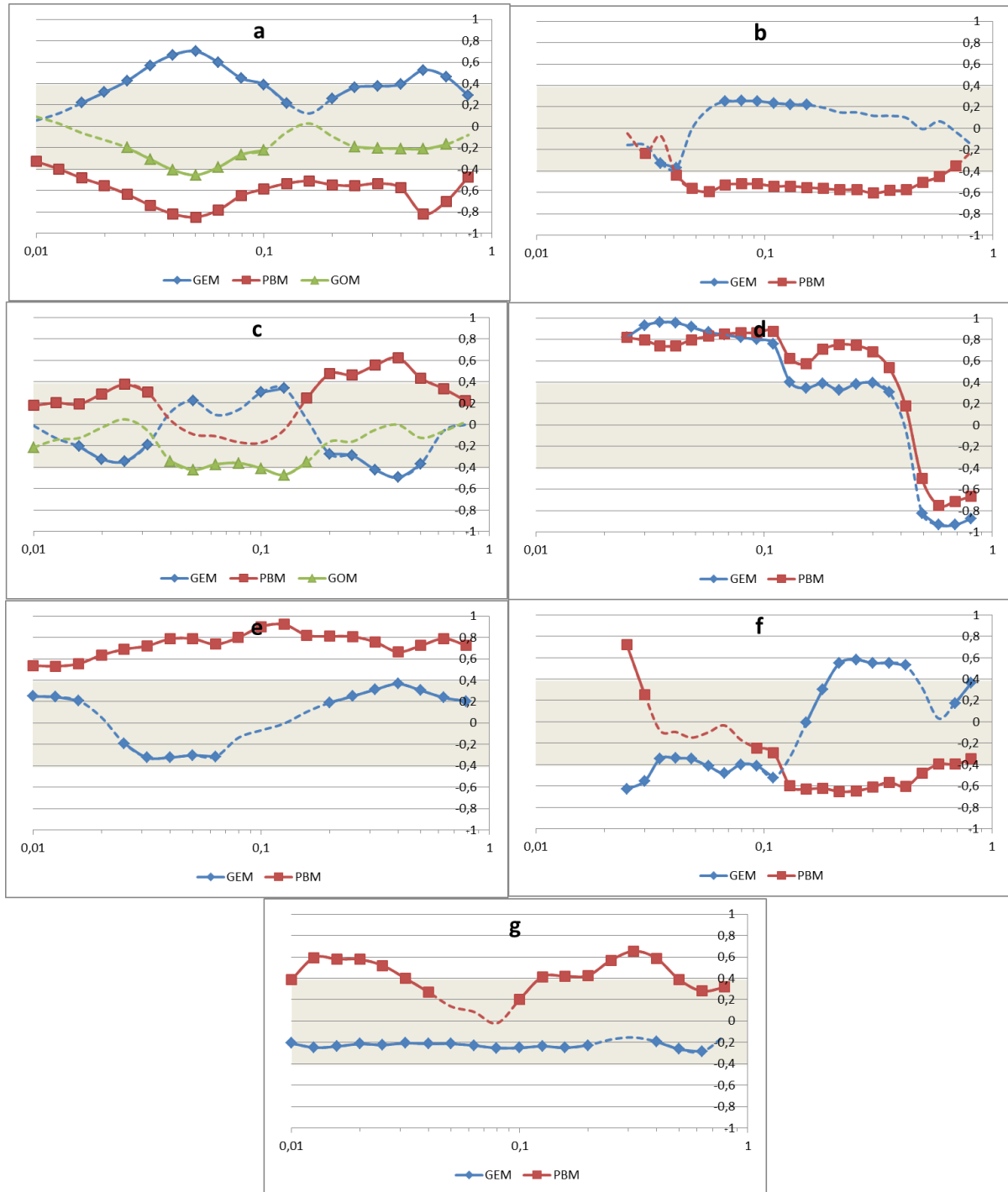
Vindretning målt på Zeppelinstasjonen påvirkes i stor grad av lokal topografi, stasjonen er plassert på en fjellrygg. Vindretning målt der vil følgelig ikke gi god informasjon om hvor luftmassene som ankommer stasjonen kommer fra (Gauchard et al., 2005a). Målinger av vindretning, presentert i Figur 14-Figur 18, vil derfor kun brukes til å bestemme at en endring i vindretning har funnet sted. Ved hjelp av 48-timers luftmassetrajektorier, presentert i vedlegg, vil opprinnelsen til luftmassene i episodene som omhandles i dette kapitlet diskuteres.

Av luftmassetrajektoriene kan det observeres at det er stor spredning i hvilke kilderegioner luftmassene som ankommer stasjonen har. De varierer fra å komme fra områder like ved Nordpolen, til å komme fra Russland, Norskekysten, Grønland, eller også havområdene mellom disse stedene. Noen episoder har kortreist luft fra områdene like utenfor kysten av Spitsbergen, i andre perioder har luften blitt transportert langt. I noen episoder holder kilderegionen til luftmassene som ankommer stasjonen seg stabile i hele episoden, og i andre episoder dreier de over et stort område, både i avstand og himmelretning.

3.4.4. Korrelasjoner mellom aerosolfraksjoner og kvikksølvfraksjoner

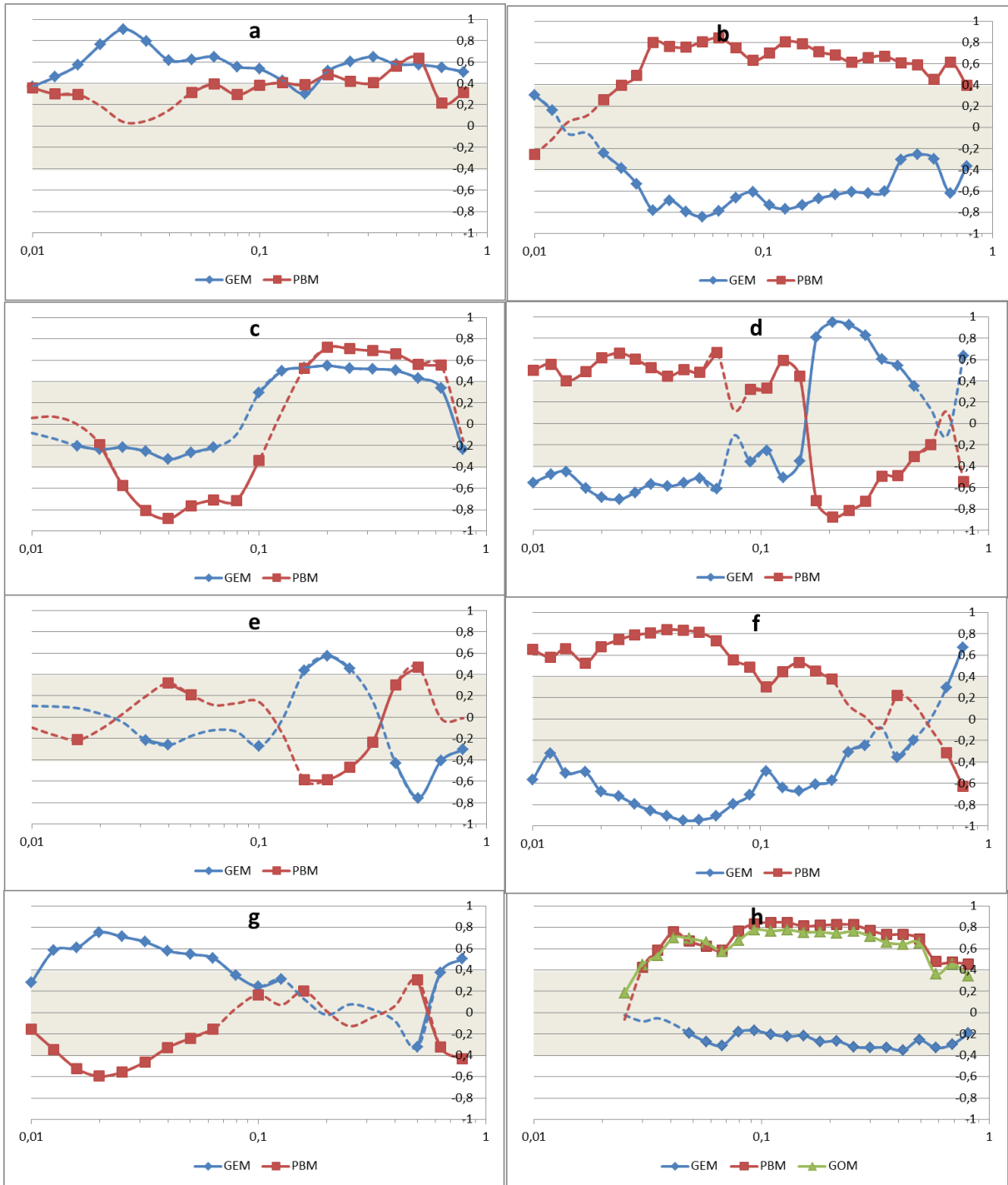
Det ble først undersøkt om det var trender for hvilke størrelsesfraksjoner av aerosoler som korrelerer med de ulike fraksjonene av kvikksølv for alle de nitten episodene, og innad i gruppene med minkende trend og økende trend. Så viste seg ikke å være tilfelle, korrelasjoner vil derfor studeres for hver enkelt episode. Der det vises at episoder har lignende mønster vil det undersøkes hvilke årsaker det kan være som ligger til grunn for dette.

Resultat og diskusjon

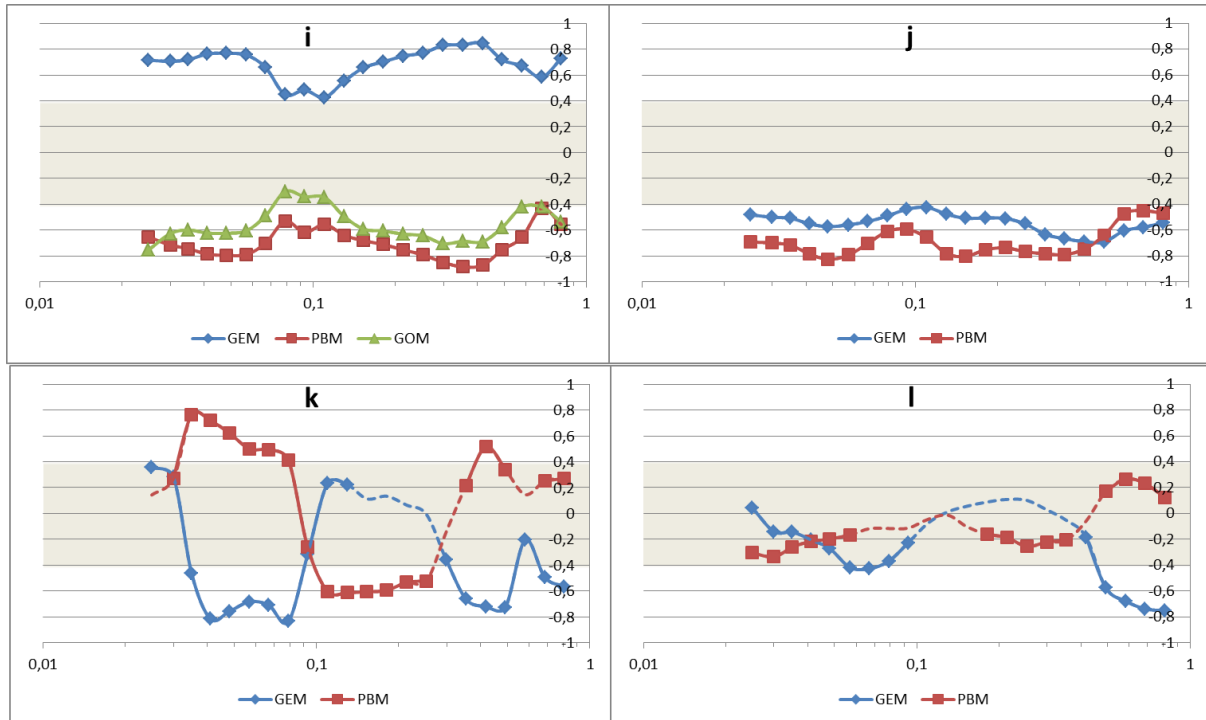


Figur 23: Korrelasjoner mellom PBM, GOM, GEM og aerosolfraksjoner fra episoder hvor PBM har en avtagende trend. Størrelsen på fraksjonen i μm er langs x-aksen og grad av korrelasjon på y-aksen. Fig. a viser data fra episoden m1, fig. b fra m5, fig. c fra m2, fig. d fra m6, fig. e fra m3, fig. f fra m7 og fig. g fra episoden m4. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 vises som stiplede linjer.

Resultat og diskusjon



Resultat og diskusjon



Figur 24: Korrelasjoner mellom PBM, GOM, GEM og aerosolfraksjoner fra episoder hvor PBM har en økende trend. Størrelsen på fraksjonen i μm er langs x-aksen og grad av korrelasjon på y-aksen. Fig. a viser data fra episoden $\emptyset 1$, fig. b fra $\emptyset 5$, fig. c fra $\emptyset 2$, fig. d fra $\emptyset 6$, fig. e fra $\emptyset 3$, fig. f fra $\emptyset 7$, fig. g fra $\emptyset 4$, fig. h fra $\emptyset 8$, fig. i fra $\emptyset 9$, fig. j fra $\emptyset 11$, fig. k fra $\emptyset 10$ og fig. l fra episoden $\emptyset 12$. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 vises som stiplede linjer.

Nøyaktig hvilke størrelsesfraksjoner som har blitt studert har blitt endret to ganger i løpet av måleperioden (Tabell 2). Derfor vil det i Figur 23 og Figur 24 kunne observeres at ikke alle episoder har samme størrelsesfraksjoner. For GOM har det blitt beregnet korrelasjoner kun i episoder hvor den gjennomsnittlige konsentrasjonen av GOM er større enn MDL.

I Figur 23 og Figur 24 kan det sees at det i noen episoder er få av størrelsesfraksjonene som korrelerer signifikant med kvikksølvfraksjonene. Ikke-signifikante korrelasjoner har blitt tatt med i figurene for å gi et helhetlig bilde av korrelasjonsmønstrene. GOM korrelerer med partikkelfraksjoner etter samme mønster som PBM, men ikke samme utslag (Figur 23 og Figur 24). GEM ser ut til å korrelere med de samme fraksjonene som PBM innen samme episode, men med motsatt fortegn. Unntakene kan sees i Figur 23d og g (m4 og 6), Figur 24c og j ($\emptyset 2$ og 11). Dette er også de fire episodene med sterkest positiv korrelasjon mellom GEM og PBM (Figur 19). Episodene m1, m2, $\emptyset 3$, $\emptyset 9$ og $\emptyset 11$ (Figur 23a, c og Figur 24 e, i, j) er

episoder fra sommerperioden med tidvis høye konsentrasjoner av GOM, og vil også behandles kort i avsnitt 3.6

I episodene m1 og m2 vist i Figur 23 varierer GOM uavhengig av alle størrelsesfraksjoner av aerosoler. Dette stemmer godt overens med funn fra Figur 20, som viste at GOM varierer uavhengig av tettheten av aerosoler. Variasjonen i konsentrasjon av GOM er mer avhengig av metrologiske forhold, og hvor langt tid det har gått siden GOM ble oksidert fra GEM. Dette vil diskuteres nærmere i avsnitt 3.6.

I Figur 23c og g, og Figur 24a kan det observeres at PBM korrelerer med de samme størrelsesfraksjonene av aerosoler i episodene m2, m4 og ø1. De har alle positiv korrelasjon med de minste og største fraksjonene det analyseres for, og varierer uavhengig av fraksjonene på ca. $0,1\mu\text{m}$. I ø1 er PBM i liten grad korrelert med aerosolene med diameter $0,02\text{-}0,03\mu\text{m}$, og positivt korrelert med de større fraksjonene. Episode ø10 viser også et lignende mønster for PBM(Figur 24k). Både episode m4 og ø10 har et fall i trykk og relativ luftfuktighet i perioden(hhv. Figur 14 og Figur 18). Det mangler metrologiske data for episode m2. Episode ø2 viser også positiv korrelasjon med de største fraksjonene(Figur 24c), men er motsatt korrelert med fraksjonene rundt og rett under $0,1\mu\text{m}$ i forhold til episodene m2, m4 og ø10. Metrologiske data mangler også for episode ø2. Av Figur 20 kan det observeres at PBM i episodene m4 og ø10 er svakt positivt korrelert med tetthet av aerosoler, men varierer uavhengig av sum av aerosoler i episodene m2 og ø1, og er svakt antikorrelert med sum av aerosoler i episode m2. Altså er det ingen sammenheng for hvordan PBM korrelerer med tetthet av aerosoler og størrelsesfraksjoner av aerosolene i disse episodene.

Episodene ø3 og ø10 følger lignende mønster. De forekommer også på samme tid av året, men i hvert sitt år. Både i ø3 og ø10 er PBM negativt korrelert med størrelsesfraksjoner med diameter rundt $0,2\mu\text{m}$ og positivt korrelert med fraksjoner med diameter på ca. $0,5\mu\text{m}$ (Figur 24e og k). Episodene har ganske like metrologiske forhold, og i begge episodene dominerer aerosoler med diameter mindre enn $0,1\mu\text{m}$ sammensetningen(Figur 16 og Figur 18). Luftfuktigheten faller etter hvert som konsentrasjonen av PBM stiger i begge episoder.

Ø5 og Ø8 er episoder hvor PBM korrelerer positivt med de samme størrelsesfraksjonene av aerosoler, fraksjonene med diameter fra 0,03-0,6µm(Figur 24b og h) Dette utgjør en stor del av størrelsesområdet som studeres her. Av Figur 17 og Figur 18 kan det observeres at sammensetningen av størrelsesfraksjoner er ganske lik i de to episodene, hvor de største fraksjonene dominerer. Figur 20 viser at PBM i episode Ø5 er negativt korrelert med tettheten av aerosoler, og i episode Ø8 varierer uavhengig av denne. Videre viser Figur 21 at de metrologiske forholdene korrelerer med PBM på samme måte i de to episodene. Da episode Ø5 foregår i januar og episode Ø8 foregår i mai er det overraskende at de to episodene viser så mange likhetstrekk. I mai er det midnattssol, og i januar mørketid. I luftmassestrajektoriene gitt i Vedlagt figur 7 og Vedlagt figur 8 kan det observeres at de to episodene har forskjellige kilderegioner.

I episodene m1, Ø9 og Ø11 er PBM negativt korrelert med alle størrelsesfraksjoner av aerosoler, og følger samme trend(Figur 23a, Figur 24i og j). PBM er mest negativt korrelert med størrelsesfraksjonene i området 0,03-0,06µm, og er i mindre grad korrelert med fraksjonene rundt 0,1µm, for så igjen å være mer negativt med de største fraksjonene. I Ø4 og Ø12 følger PBM samme mønster som disse, men har svakere utslag i verdi (nærmere null/ikke korrelert). I m5 og m7 er også PBM negativt korrelert med de største fraksjonene(Figur 23b og f). PBM er i m7 positivt korrelert med den minste størrelsesfraksjonen, forøvrig er de begge ikke-korrelert med de mindre fraksjonene.

M6 og Ø7 starter begge med positiv korrelasjon mellom PBM og de minste fraksjoner, for så å være antikorrelert med de største fraksjonene(Figur 23d, Figur 24f). Episode Ø6 er også positivt korrelert med de samme små fraksjonene, men viser negativ korrelasjon mellom PBM og fraksjoner rundt 0,2-0,4µm(Figur 24d). Av Figur 20 kan det observeres at det både i m6 og Ø7 er positiv korrelasjon mellom PBM og tetthet av aerosoler, men negativ korrelasjon for episoden Ø6. Fra Figur 21 kan det sees at PBM i disse tre episodene er negativt korrelert med trykk og relativ luftfuktighet. Figur 22 viser at i episoden m6 og Ø7 er også tettheten av aerosoler negativt korrelert med trykk og relativ luftfuktighet.

Episode m6 er den eneste episoden hvor alle tre fraksjonene av kvikksølv er korrelerer på samme måte med tettheten av aerosoler (Figur 20), her korrelerer også PBM og GEM like mye med de samme størrelsesfraksjoner(Figur 23d). Som det kan sees i Figur 19 er det kun i

denne episoden hvor de tre kvikksølvfraksjonene er positivt korrelert med hverandre. Fra Figur 15 kan det observeres at vindretningen endres i siste del av episoden, samtidig som konsentrasjonene av GEM og tettheten av aerosoler faller brått. Temperaturen faller også på samme tidspunkt, og det er et markert skifte av luftmasser. Av det nedre panelet i Figur 15 går det frem at det store fallet i antall aerosoler primært skjer i fraksjonene med diameter mindre enn $0,1\mu\text{m}$. Av Figur 23d kan det sees at kvikksølvfraksjonene er positivt korrelert med de minste størrelsesfraksjonene av aerosoler, og negativt korrelert med de største størrelsesfraksjonene.

Sammensetningen av aerosoler på Zeppelinstasjonen ble studert i perioden juni 2007 til april 2008 (Weinbruch et al., 2012). De fant at havsalt er en viktig komponent av aerosolene med diameter større enn $0,5\mu\text{m}$, og at det var lite havsalt i aerosolene som er mindre enn dette. En annen studie av den kjemiske sammensetningen av aerosoler ved Zeppelin fant at sammensetningen av aerosoler varierer mye om våren og tidlig på sommeren (Lehrer et al., 1997). En vårkampanje i perioden april-mai 2004 fant at de fleste havsaltaerosolene ved Zeppelin hadde diameter mindre enn $1\mu\text{m}$ (Behrenfeldt et al., 2008). Hvis sammensetningen av aerosoler er lik dette også i 2010 og 2011 burde det gi utslag i at PBM er sterkest korrelert med de største fraksjonene som studeres her, forutsatt at PBM i stor grad består av havsaltaerosoler, hvor kvikksølv er bundet til brom og/eller klor. Den sammenhengen har i noen grad blitt funnet her ved at det i mange episoder er en positiv korrelasjon mellom PBM og aerosoler i størrelsesområdet rundt $0,5\mu\text{m}$ og større, men det er også en god del episoder som viser andre trender.

Tidligere studier av PBM og størrelser av aerosoler i mer kontinentale strøk har vist at PBM er knyttet til flere forskjellige størrelsesområder. To undersøkelser har funnet at PBM har høyest konsentrasjon i aerosoler med diameter på $0,6-1\mu\text{m}$ og i aerosoler med diameter rundt $4\mu\text{m}$ (Keeler et al., 1995, Xiu et al., 2005). En tredje studie fant også høyest konsentrasjoner av PBM i aerosoler med diameter like over $0,6\mu\text{m}$ (Milford and Davidson, 1985). I en studie utført på de Britiske øyer ble det funnet at PBM forekom ved flere forskjellige diametere, og at det meste av PBM forekom ved diametere mindre enn $1\mu\text{m}$ (Allen et al., 2001). På tross av at disse studiene er utført i mer tempererte områder, og nærmere utslippskilder som kullkraftverk, industri og menneskelige bosetninger, gir de en

pekepinn på at PBM ofte ikke finnes blant de helt minste aerosolene. I denne oppgaven har hverken PBM eller aerosoler blitt bestemt ved diametere opp mot $4\mu\text{m}$. Partikler med størrelse $4\mu\text{m}$ vil bli raskere avsatt enn aerosoler med diameter rundt $1\mu\text{m}$ på grunn av gravitasjon (Buzorius et al., 2003). Det er derfor sannsynlig at disse største fraksjonene med PBM observert i kontinentale områder ikke transporteres til Arktis.

Ut i fra disse tidligere studiene vil det være rimelig å anta at PBM er positivt korrelert med de største størrelsesfraksjonene som her studeres, da de største fraksjonene i denne studien er like over $0,8\mu\text{m}$ i diameter. I flere av episodene (m2, m3, m4, m6, ø1, ø2, ø3, ø5, ø8, ø10) (Figur 23 og Figur 24) er PBM positivt korrelert med størrelsesfraksjonene i området $0,2-0,6\mu\text{m}$, for så å være mindre korrelert med de største fraksjonene.

3.4.5. Sammenligning av episoder med og uten dårlig glassutstyr

De seks episodene m1-3 og ø1-3 er fra perioden hvor det ble brukt glassutstyr som bidro til å måle kunstig høye konsentrasjoner av PBM. I dette avsnittet vil de seks episoder kort sammenlignes med episodene hvor målingene av PBM ikke ble påvirket av dårlig glassutstyr.

Figur 19 viser at GEM og PBM ikke er signifikant korrelert i episode m3 og ø1. I episode ø2 er de svakt positivt korrelert, og i de tre siste episodene med dårlig glassutstyr er de to fraksjonene negativt korrelert. I flertallet av episodene hvor GEM og PBM er signifikant korrelert er de negativt korrelert. I de seks episodene er GEM og PBM ikke-korrelert i to episoder, og positivt korrelert i fire (Figur 19). Dette er i samsvar med funn i de øvrige episodene.

Korrelasjonene mellom PBM og tetthet av aerosoler vises i Figur 20. Av den går det frem at det ikke er noen klar trend mellom hvordan aerosoler og PBM varierer i forhold til hverandre. Dette gjelder også de seks episodene m og ø 1-3.

For episodene m1-3 og ø1-2 er det ikke tilgjengelig metrologiske data. I episoden ø3 er PBM negativt korrelert med luftfuktighet, det er også tilfellet for flere av de andre episodene (Figur 21). PBM varierer uavhengig av temperatur og trykk i denne episoden, så er ikke tilfellet for flertallet av de andre episodene, men det forekommer også i andre episoder.

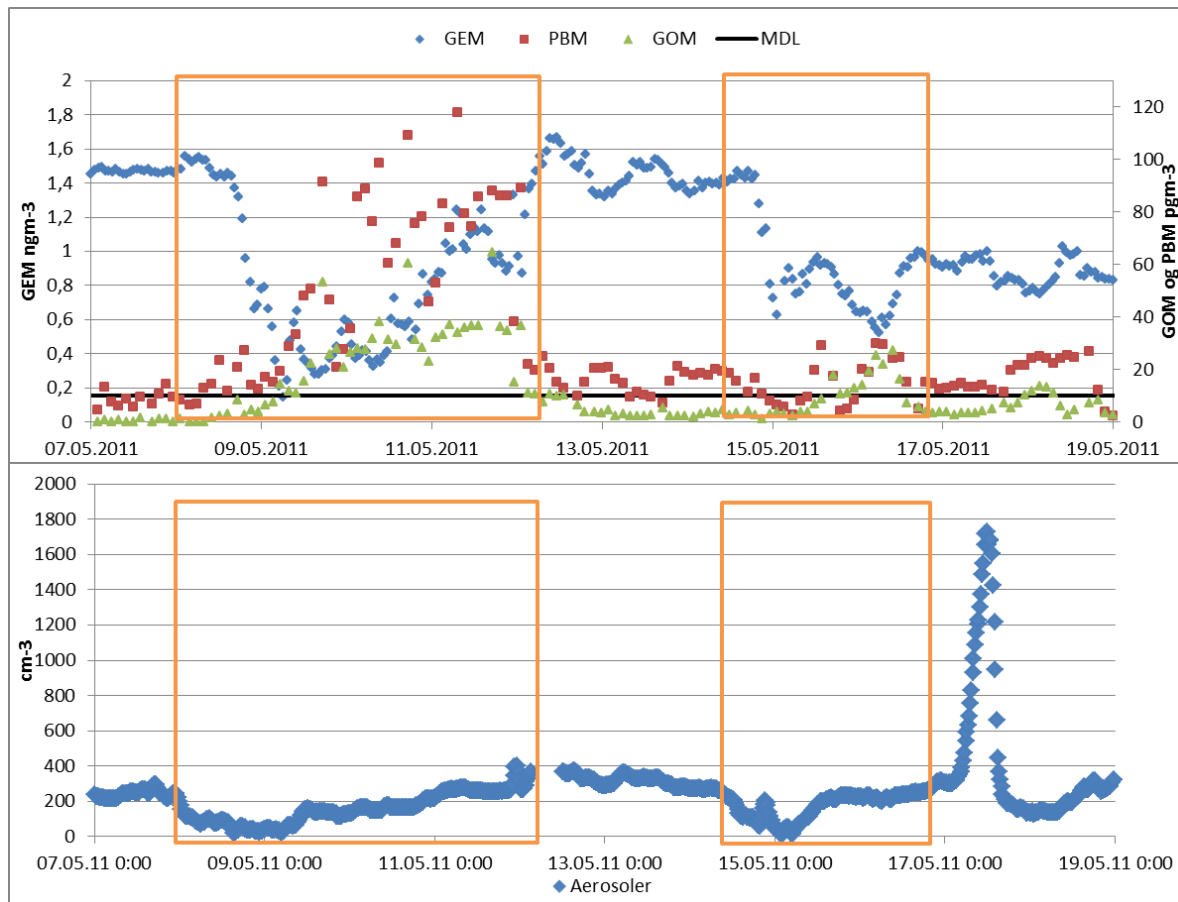
I Figur 23 og Figur 24 vises korrelasjoner mellom størrelsesfraksjoner av aerosoler og fraksjoner av kvikksølv. Det kan der observeres at i episode ø2 danner ikke

korrelasjonsmønstrene for GEM og PBM «speilbilder» av hverandre, slik de gjør i et flertall av episodene. Så er også tilfellet for tre av episodene som har gode målinger av PBM.

Ut i fra dette kan det konkluderes med at korrelasjonsstudiene fra episoder hvor PBM-konsentrasjonen var høy ikke har blitt påvirket av de høye konsentrasjonene. Variasjonen i konsentrasjon er reell, selv om de målte konsentrasjonene antas å være høyere enn de faktiske konsentrasjoner. Følgelig vil korrelasjonsstudiene fra disse episodene bli benyttet på lik linje med episoder fra perioder med gode målinger av PBM.

3.5. AMDEer våren 2011

Det ble valgt ut to AMDEer fra våren 2011 for grundigere undersøkelser. Grunnen til at ikke flere AMDEer ble valgt ut er at det i perioden april-juni har vært periodevis nedetid på både fraksjoneringsenheten for kvikksølv og for systemet som bestemmer aerosoler. Nedetiden skyldes både nødvendig reparasjon og vedlikehold av instrumentene, og uvær som gjorde at strømtilførselen til 1130- og 1135-enhetene på taket gikk.



Figur 25: GEM, PBM, GOM(øvre panel) og tetthet av aerosoler(nedre panel) i de to AMDEene.

Resultat og diskusjon

AMDE1 kan sees i de venstre oransje firkanter i Figur 25, og AMDE2 i de høyre firkantene. Nøkkeldata for de to fortytningsepisoder er gjengitt i Tabell 6. For målte konsentrasjoner av PBM og GOM mindre enn deteksjonsgrensen på 10pgm^{-3} har verdien MDL/2 blitt benyttet i beregningen av konsentrasjoner.

Tabell 6: Oversikt over de to AMDEene. Konsentrasjoner av GEM er oppgitt i ngm^{-3} , PBM og GOM oppgis i pgm^{-3} , aerosoler i cm^{-3} og korrelasjonene er dimensjonsløse. Varighet på AMDEer er oppgitt i døgn og timer, samt antall fraksjoneringscykluser.

	AMDE 1			AMDE 2			
Varighet	07.05 17:10	12.05 03:10		14.05 05:50		16.05 17:10	
	4d14h	50 spec.sykluser		2d12h		28 spec.sykluser	
	Gjennomsnitt	Maks	Min	Gjennomsnitt	Maks	Min	
GEM	$0,88 \pm 0,43$ ngm^{-3}	1,54 ngm^{-3}	<MDL	$0,94 \pm 0,31$ ngm^{-3}	1,47 ngm^{-3}	0,55 ngm^{-3}	
PBM	$47,7 \pm 33,7$ pgm^{-3}	117 pgm^{-3}	<MDL	$15,1 \pm 8,1$ pgm^{-3}	29,9 pgm^{-3}	<MDL	
GOM	$21,7 \pm 16,8$ pgm^{-3}	64,7 pgm^{-3}	<MDL	<MDL ($8,9 \pm 7,5$ pgm^{-3})	27,4 pgm^{-3}	<MDL	
Aerosoler	168 ± 90 cm^{-3}	368 cm^{-3}	28 cm^{-3}	178 ± 75 cm^{-3}	267 cm^{-3}	27 cm^{-3}	
Korrelasjoner							
GEM-PBM	-0,37 $p=0,005$	PBM-GOM	0,89 $p=0,01$	GEM-PBM	-0,01 Ikke sign.	PBM- GOM	0,58 $p=0,005$
GEM-GOM	-0,45 $p=0,005$	PBM- Aerosol (tot)	0,46 $p=0,005$	GEM-GOM	-0,62 $p=0,005$	PBM- Aerosol (tot)	0,43 $p=0,01$
GEM-Aerosol (tot)	0,29 $p=0,005$	GOM- Aerosol (tot)	0,44 $p=0,005$	GEM- Aerosol (tot)	0,06 Ikke sign.	GOM- Aerosol (tot)	0,45 $p=0,01$

For AMDE 1 er det tilgjengelig data for alle tre fraksjoner av kvikksølv slik at hele episoden kan observeres, fra fortytningen begynner til konsentrasjonen av GEM igjen har steget til normalverdier. For AMDE 2 er det ikke tilgjengelig data for GEM til det igjen når normalverdier. Studiet av episoden avsluttes derfor ved et lokalt maksimum av GEM-konsentrasjon like under 1ngm^{-3} .

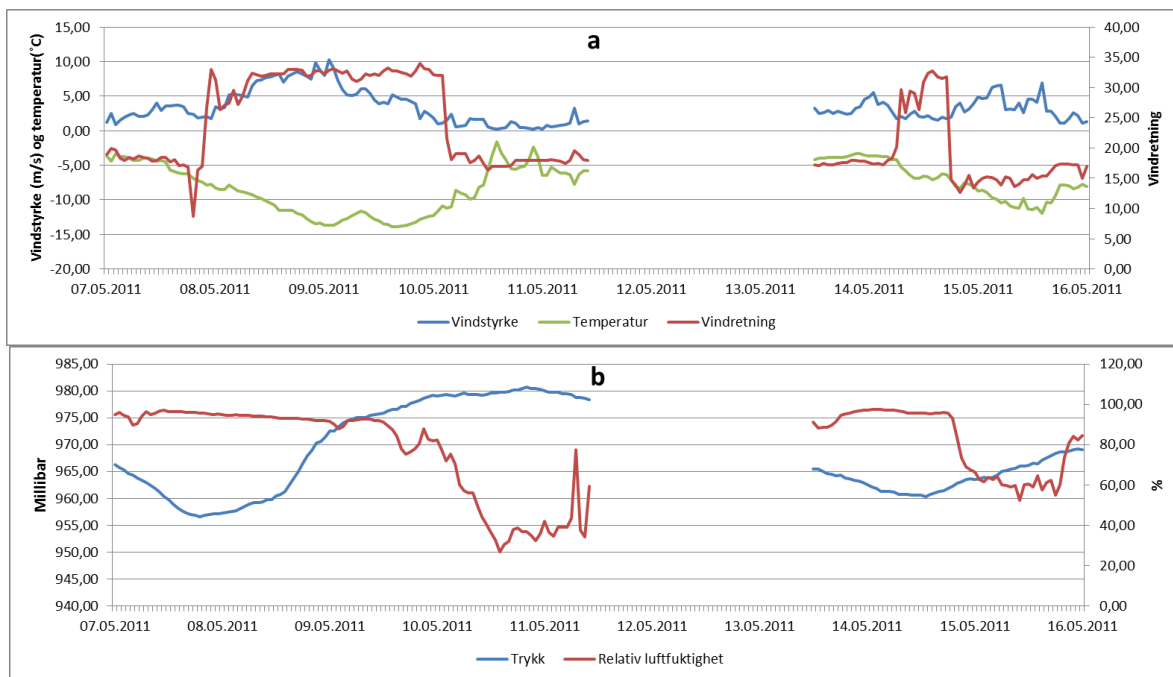
For AMDE 2 har ikke de tre kvikksølvfraksjonene liknende trender i konsentrasjon gjennom episoden, slik de har i AMDE 1. I AMDE 2 når GOM og PBM sine høyeste konsentrasjoner når GEM når sin laveste konsentrasjon. Tettheten av aerosoler begynner å øke når GEM nærmer seg episodens laveste konsentrasjoner, Figur 27 viser at det også for AMDE 2 er de minste

Resultat og diskusjon

aerosolene som øker mest i starten av episoden. Det er interessant å se at også aerosoler ser ut til å gjennomgå en fortykning samtidig som AMDE 2 begynner. For AMDE 1 kan det samme observeres, her skjer fortykningen i aerosoler tidligere enn fortykningen av GEM.

Både GOM og PBM opptrer ved lavere konsentrasjoner i AMDE 2 enn i AMDE 1. Spesielt GOM, som i store deler av AMDE 2 har konsentrasjoner under metodens deteksjonsgrense. Dette gjør at det er knyttet noe usikkerhet til beregningene av korrelasjoner for GOM.

Korrelasjonene vist i Tabell 6 indikerer at det i begge AMDEer er en positiv sammenheng mellom konsentrasjonene av PBM og GOM, og en negativ sammenheng mellom konsentrasjonene av GEM og GOM. I AMDE 1 er det en svak negativ sammenheng mellom konsentrasjonene av GEM og PBM, men i AMDE 2 varierer de uavhengig av hverandre. I AMDE 1 er det en positiv korrelasjon mellom konsentrasjonene av GOM og PBM og tettheten av aerosoler. GEM er også positivt korrelert med aerosoler, men i mindre grad enn de to andre fraksjonene. Også i AMDE 2 er både GOM og PBM positivt korrelert med tettheten av aerosoler. GEM varierer uavhengig av aerosolene i AMDE 2.



Figur 26: Metrologiske forhold ved Zeppelinstasjonen under AMDE 1 og 2. AMDE 1 vises til venstre i figuren, og AMDE2 til høyre. Øvre panel: Vindstyrke, temperatur og vindretning. Nedre panel: Trykk og relativ luftfuktighet.

Vinden dreier mot nordlig retning under AMDE 1 like før fortykningen av GEM begynner, for så å dreie tilbake til sørlig retning samtidig som GEM stiger mot bakgrunnskonsentrasjoner.

Resultat og diskusjon

Nordvest for Zeppelinfjellet finnes de ytre deler av Kongsfjorden og utenfor der finnes Nordishavet. Av Figur 26 a kan det sees at vinden øker noe i styrke på omtrent samme tidspunkt. Temperaturen faller i perioden hvor vinden blåser fra nord, ned mot -15°C . Trykket øker gjennom fortytningsepisoden, etter et lite trykkfall i begynnelsen, luftfuktigheten faller med økt trykk.

For AMDE 2 kan det også observeres at vinden dreier fra sørlig til nordlig retning samtidig som fortytningen av GEM begynner. Vinden dreier imidlertid tilbake til sørlig retning ganske raskt uten at det fører til at GEM stiger til normalkonsentrasjon. Også under denne AMDEen kan det observeres et fall i temperatur og relativ luftfuktighet. Fallet i temperatur starter når vinden dreier mot nord, og fortsetter å falle etter at vinden dreier tilbake til sørlig retning. Trykket øker noe når fortytningen begynner, men ikke like markert som for AMDE 1. Endringen i vindstyrke er heller ikke like markert her. Korrelasjoner mellom metrologiske faktorer og de tre kvikksølvfraksjonene er oppgitt i Tabell 7.

Som det går frem av Tabell 7 så er det ikke en klar trend for hvordan vindstyrken korrelerer med GEM, og den ser ikke ut til å være korrelert med hverken GOM eller PBM i noen av de to AMDEene. Under AMDE1 er det til dels kraftig vind. Som det kan sees av Tabell 7 er vindstyrke negativt korrelert med konsentrasjonen av GEM i AMDE 1. Temperatur er sterkt positivt korrelert med GEM i begge AMDEer, men har ikke en klar trend for hvordan det korrelerer med GOM og PBM. Under AMDE2 er temperatur sterkt negativt korrelert med GOM.

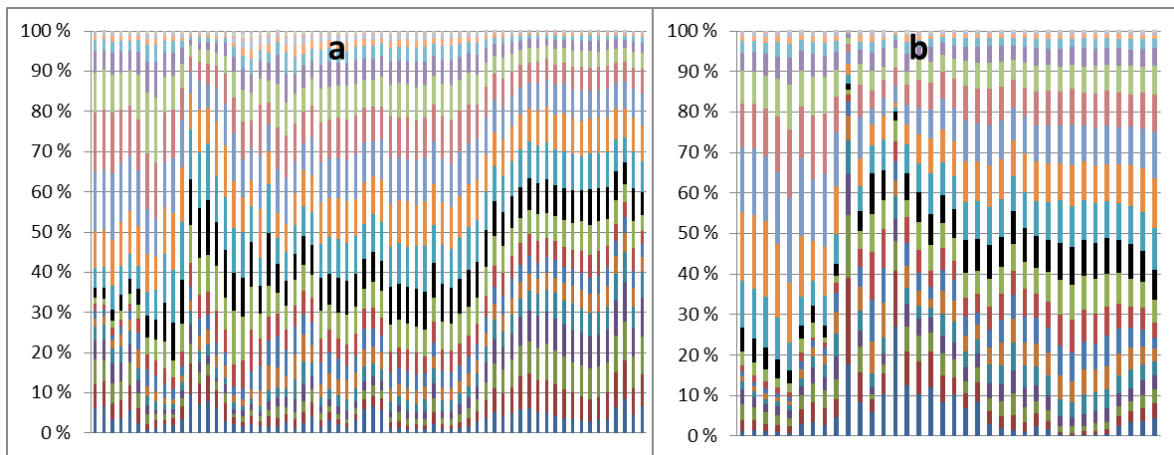
Tabell 7: Korrelasjoner mellom de tre kvikksølvfraksjoner og metrologiske forhold under AMDE 1 og 2.

AMDE1	Vindstyrke	Temperatur	Trykk	Relativ luftfuktighet
GEM	-0,67 p=0,005	0,87 p= 0,005	-0,25 p=0,05	-0,13 p=0,25
PBM	-0,26 p=0,05	-0,24 p=0,1	0,80 p=0,005	-0,66 p=0,005
GOM	-0,18 p=0,25	-0,34 p=0,025	0,82 p=0,005	-0,61 p=0,005
AMDE2	Vindstyrke	Temperatur	Trykk	Relativ luftfuktighet
GEM	-0,05 ikke sign.	0,83p=0,005	-0,12 ikke sign.	0,61 p=0,005
PBM	0,21 p=0,25	-0,27 p=0,1	0,46 p=0,01	-0,36 p=0,05
GOM	0,37 p=0,05	-0,83 p=0,005	0,58 p=0,005	-0,86 p=0,005

Resultat og diskusjon

Trykk og relativ luftfuktighet er, som vist i Tabell 7 signifikant korrelert med GOM i begge AMDEer. Trykk er positivt korrelert med GOM, og relativ luftfuktighet negativt korrelert. Det samme kan observeres for PBM. GEM er ikke korrelert med trykk, men viser seg å være positivt korrelert med luftfuktighet i AMDE2.

Både for AMDE 1 og AMDE 2 følger trykkendringen samme trend som endringen av tettheten av aerosoler. Tettheten av aerosoler øker når luftfuktigheten minker.



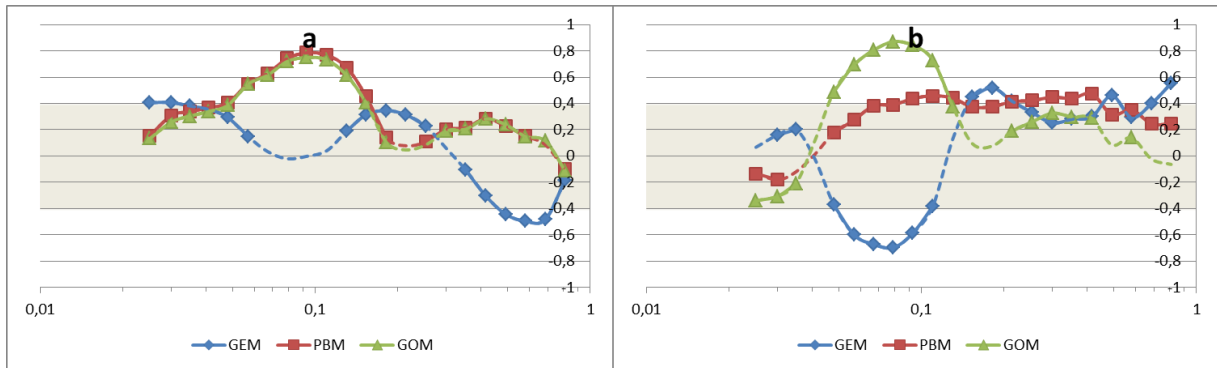
Figur 27: Sammensetning av aerosoler mellom 0,025 og 0,8µm i de to AMDEer. AMDE 1 vises i figur a, AMDE 2 i figur b. Aerosolfraksjonen med diameter 0,11µm er markert med sort. Fraksjoner som befinner seg over denne har større diameter, og fraksjoner under denne har mindre diameter.

For AMDE 1 øker alle tre kvikksølvfraksjonene i konsentrasjon etter det innledende fallet i konsentrasjon av GEM(Figur 25), GOM flater noe ut i konsentrasjon når GEM begynner å øke raskere. Tetthet av aerosoler øker også gjennom perioden. Av Figur 27 kan det sees at denne økningen i hovedsak kommer i størrelsesfraksjonene med diameter mindre enn 0,1µm.

Korrelasjonsberegningene for de to AMDEene, vist i Figur 28, viser at PBM i begge fortyningsepisoder er positivt korrelert med aerosoler i størrelsesområdet like under 0,1µm. GOM korrelerer med de samme størrelsesfraksjonene. For AMDE2 kan det observeres i Figur 28 at GOM er sterkere korrelert med aerosolene i størrelsesområdet like under 0,1µm. GEM har et noe annet mønster, og er i AMDE 1 lite korrelert med de fleste størrelsesfraksjoner, og svakt negativt korrelert med de største fraksjonene. I AMDE2 er GEM negativt korrelert med størrelsesfraksjonene som er positivt korrelert med GOM og

Resultat og diskusjon

varierer forholdsvis uavhengig av de andre fraksjonene. Figur 27 viser at det i begge AMDEene er størrelsesfraksjonene rundt og under $0,1\mu\text{m}$ som øker mest.



Figur 28: Korrelasjon mellom de tre kvikksølvfraksjonene og størrelsesfraksjoner av aerosoler under AMDE 1 (figur a) og AMDE2 (figur b). Størrelsen på partikkelfraksjonen i μm utgjør x-aksen, korrelasjonskoeffisient er oppgitt på y-aksen. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 vises som stiplede linjer.

Under studier av en AMDE i Kuujuarapik, Canada, ble det funnet at GEM var sterkt negativt korrelert med partikler i størrelsesområdet fra $0,5\text{--}5,0\mu\text{m}$ (Gauchard et al., 2005b). Det ble videre funnet en noe svakere negativ korrelasjon mellom GEM og partikler i størrelsesområdet $0,3\text{--}0,5\mu\text{m}$. Gauchard et al. (2005b) fant også at tettheten av aerosoler i atmosfæren økte når konsentrasjonen av GEM falt.

Gauchard et al. (2005a) undersøkte sammenhengen mellom AMDEer og aerosoler i Ny-Ålesund. De fant da at GEM under AMDEer var positivt korrelert med aerosoler mindre enn $0,4\mu\text{m}$, og negativt korrelert med aerosoler større enn $0,4\mu\text{m}$ ved Zeppelinstasjonen (Gauchard et al., 2005a).

I de to AMDEene som her studeres virker det å være et annet mønster. GEM og tetthet av aerosoler er svakt positivt korrelert i AMDE 1, og ikke korrelert i AMDE 2 (Tabell 6). Ved visuell inspeksjon av Figur 25 ser det allikevel ut til at konsentrasjon av GEM og tetthet av aerosoler følger et liknende mønster, men at dette er noe forskjøvet i tid. Tettheten av aerosoler begynner å øke før konsentrasjonen av GEM når sitt laveste nivå.

Fra Figur 28 kan det sees at GEM i AMDE1 er negativt korrelert med aerosoler i størrelsesområdet rundt $0,6\mu\text{m}$, noe som samsvarer med hva (Gauchard et al., 2005b) fant. I

AMDE 2 derimot er GEM svakt positivt korrelert med aerosoler i dette størrelsesområdet, og negativt korrelert med fraksjoner med diameter på ca. 0,1 μ m.

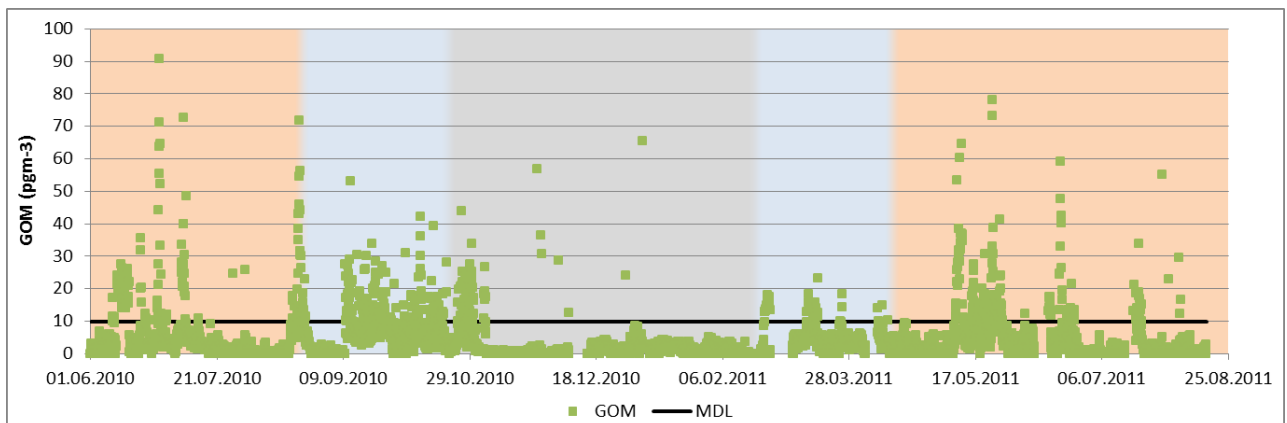
Aerosolene som er i luften når AMDEer foregår kan tenkes å ha en innvirkning på kjemien i fortynningen ved at de inneholder brom, eller at de bidrar med en væskeflate som kan katalysere oksidasjon av kvikksølv (beskrevet i avsnitt 1.2.7). En annen mulighet er at aerosolene er passive tilskuere til fortynningsepisoden som tilfeldigvis befant seg i de samme luftmassene. Uten å vite noe om sammensetningen av aerosolene er det vanskelig å bestemme hvilken tilknytning aerosolene har til fortynningsepisoden.

Fra Figur 25 kan det observeres at PBM i AMDE1 finnes ved høyere konsentrasjoner enn hva GOM gjør. I AMDE2 forekommer de to fraksjonene ved like høye konsentrasjoner. Det at det er høyere konsentrasjonen av PBM i forhold til GOM i AMDE1 tyder på at den har funnet sted lengre unna Zeppelinstasjonen enn AMDE2 (Steen et al., 2011a, Lindberg et al., 2002, Stephens et al., 2012). Da det i begge AMDEer er like høy eller høyere konsentrasjon av PBM enn GOM er det rimelig å anta at begge fortynningsepisoder har funnet sted et stykke unna Zeppelinstasjonen.

En studie med fokus på AMDEer og metrologiske forhold ved Alert fant at forhøyede konsentrasjoner av både PBM og GOM oftest forekommer ved lave vindhastigheter, mindre enn 3m/s. De fant videre at spesielt PBM forekommer ved høye konsentrasjoner samtidig som fall i temperatur og luftfuktighet (Cobbett et al., 2007). Cobbett et al. (2007) fant også at det er en sammenheng mellom økte konsentrasjoner av GOM og fall i temperatur og luftfuktighet, men at GOM ikke er avhengig av like lave temperaturer som PBM. GOM forekom ved høyere konsentrasjoner ved temperaturer rundt -10°C, og PBM ved temperaturer mellom -20 og -30°C. AMDEene i denne studien forekommer ved temperaturer i området -3 til -14°C. Dette er relativt høye temperaturer sammenlignet med AMDEene i Cobbetts studie, og ut i fra deres resultater burde en forvente at GOM forekommer ved høyere konsentrasjoner enn PBM i denne studien. Det at det motsatte er tilfellet tyder også på at luftmassene i AMDEene har hatt tid til å eldes fra fortynningen foregikk og til de nådde Zeppelinstasjonen.

3.6. Sommer-GOM

Tidligere studier i Ny-Ålesund har vist at GOM forekommer i forhøyede konsentrasjoner i korte episoder sommerstid så sent som i august (Steen et al., 2011a). Ved andre Arktiske målestasjoner, som Alert (Cobbett et al., 2007) og Barrow (Lindberg et al., 2002), har det ikke blitt rapportert høye konsentrasjoner senere enn juni. Her vil konsentrasjoner av GOM i sommermånedene juni, juli og august for de to årene som omfattes av denne oppgaven bli presentert. To episoder med forhøyede konsentrasjoner av GOM har blitt valgt ut for nærmere studier. Resultater fra dette vil presenteres i dette avsnittet. Episoder fra kapittel 3.4 hvor GOM har forhøyede sommerkonsentrasjoner vil også kort diskuteres her.



Figur 29: GOM i perioden 1.6.10 til 16.8.11. Bakgrunnsfargen indikerer lysforholdene i Ny-Ålesund. Grå farge indikerer at solen ikke er over horisonten, blå er overgangsperiodene fra midnattssol til mørketid, og rosa bakgrunn indikerer midnattssol.

Figur 29 viser konsentrasjonen av GOM i hele måleperioden. Bakgrunnsfiguren indikerer lysforholdene i Ny-Ålesund gjennom året. Med unntak av perioden i september og oktober 2010, går det frem av figuren at GOM forekommer ved høyest konsentrasjoner i den delen av året hvor solen er oppe. Som det vises i Tabell 8 er den gjennomsnittlige konsentrasjonen noe høyere i sommerperiodene enn om våren. Høsten 2010 var det en langvarig periode med lekkasje i måleinstrumentet. Konsentrasjonene av GOM ble korrigert for blankverdier da, på samme måte som i andre perioder. Det ser ut fra Figur 29 ut til at det i lekkasjeperioden er høye verdier for GOM, og at de høye verdiene går tilbake til normalverdier når lekkasjen tettes. Dette kan ha ført til kunstig høye konsentrasjoner for høst-GOM og vinter-GOM. Statistiske parametere for GOM i de ulike årstider vises i Tabell 8. Årstidene har blitt definert ut i fra perioder med midnattssol og mørketid (yr.no).

Resultat og diskusjon

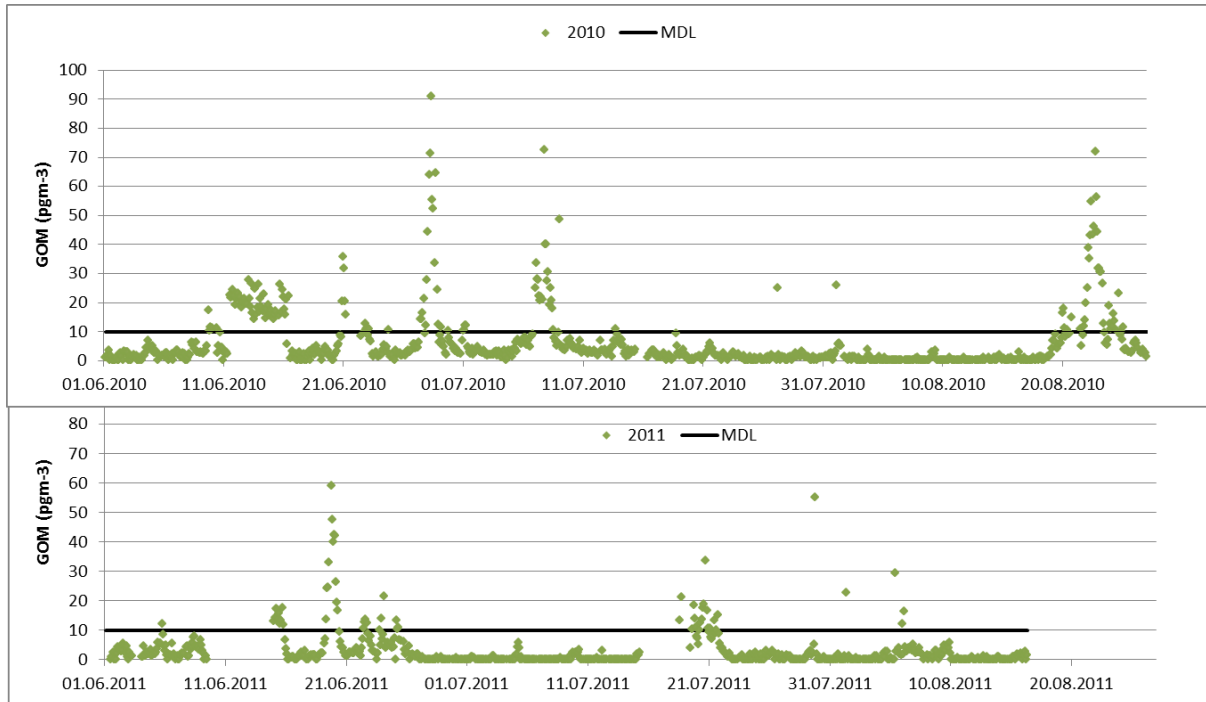
Tabell 8: Statistiske parametere for GOM i ulike årstider.

		Gjennomsnitt	Standardavvik	Antall	Minimum	Maksimum
Sommer 10:	<MDL=MDL/2	8,1 pgm^{-3}	9,0 pgm^{-3}	877	5 pgm^{-3}	90,6 pgm^{-3}
1.6-24.8	Alle verdier	5,6 pgm^{-3}	10,1 pgm^{-3}	877	0 pgm^{-3}	90,6 pgm^{-3}
Høst 10:	<MDL=MDL/2	8,0 pgm^{-3}	6,3 pgm^{-3}	640	5 pgm^{-3}	53,2 pgm^{-3}
25.8-24.10	Alle verdier	6,7 pgm^{-3}	7,4 pgm^{-3}	640	0 pgm^{-3}	53,2 pgm^{-3}
Vinter:	<MDL=MDL/2	5,7 pgm^{-3}	3,9 pgm^{-3}	1157	5 pgm^{-3}	65,4 pgm^{-3}
25.10-18.2	Alle verdier	2,1 pgm^{-3}	4,8 pgm^{-3}	1157	0 pgm^{-3}	65,4 pgm^{-3}
Vår:	<MDL=MDL/2	5,8 pgm^{-3}	2,8 pgm^{-3}	448	5 pgm^{-3}	23,3 pgm^{-3}
19.2-18.4	Alle verdier	3,9 pgm^{-3}	4,1 pgm^{-3}	448	0 pgm^{-3}	23,3 pgm^{-3}
Sommer 11:	<MDL=MDL/2	7,3 pgm^{-3}	7,4 pgm^{-3}	1148	5 pgm^{-3}	78,2 pgm^{-3}
19.4-16.8	Alle verdier	4,6 pgm^{-3}	8,5 pgm^{-3}	1148	0 pgm^{-3}	78,2 pgm^{-3}

Av Tabell 8 kan det sees at den gjennomsnittlige konsentrasjonen av GOM er godt under MDL i alle årstider. Videre kan det sees at den i alle årstider når verdier langt over MDL. Det går også frem av Figur 29. Gjennomsnittsverdien for konsentrasjon av GOM er høyest i perioden høst 2010 og sommer 2010, og lavest i vintermånedene. Begge sommerperioder har høyere gjennomsnittlig konsentrasjon enn vår- og vinterperioden. Vårperioden avsluttes før AMDE-sesongen er over, det kan være en årsak til at konsentrasjonen av GOM ikke er høyere om våren enn i sommerperiodene. Flere av AMDEene våren 2011 fant sted etter 18. april (se avsnitt 3.5).

En tidligere studie fra Ny-Ålesund fant noe høyere gjennomsnittverdier for GOM i juni-august, $11 \pm 16 \text{pgm}^{-3}$, i årene 2007 og 2008 (Steen et al., 2011a). Steen et al. (2011a) fant at GOM var tilstede ved lave konsentrasjoner i perioden september til januar, og rapporterte ikke data for februar. Steen et al. (2011a) foreslår fotokjemiske prosesser som kilde for GOM sommerstid, og antar det er grunnen til at de observerte lave konsentrasjoner av GOM i høst- og vinterperioden. Hvis fotooksidering er kilden til de forhøyede konsentrasjonene er det nærliggende å anta at de høye konsentrasjonene av GOM målt høsten 2011 skyldes lekkasjen. Utover høsten blir det stadig kortere perioder hver dag hvor solen er over horisonten, frem til det blir polarnatt.

Resultat og diskusjon



Figur 30: Sommerkonsentrasjoner av GOM i 2010 og 2011.

I Figur 30 vises konsentrasjoner av GOM i de to sommerperiodene som er en del av denne oppgaven, og statistiske parametere for sommer-GOM er gjengitt i Tabell 8. Som det kan sees i Figur 30 er konsentrasjonen av GOM ofte lav, men det er episoder hvor konsentrasjonen av GOM er betydelig høyere enn bakgrunnskonsentrasjonen.

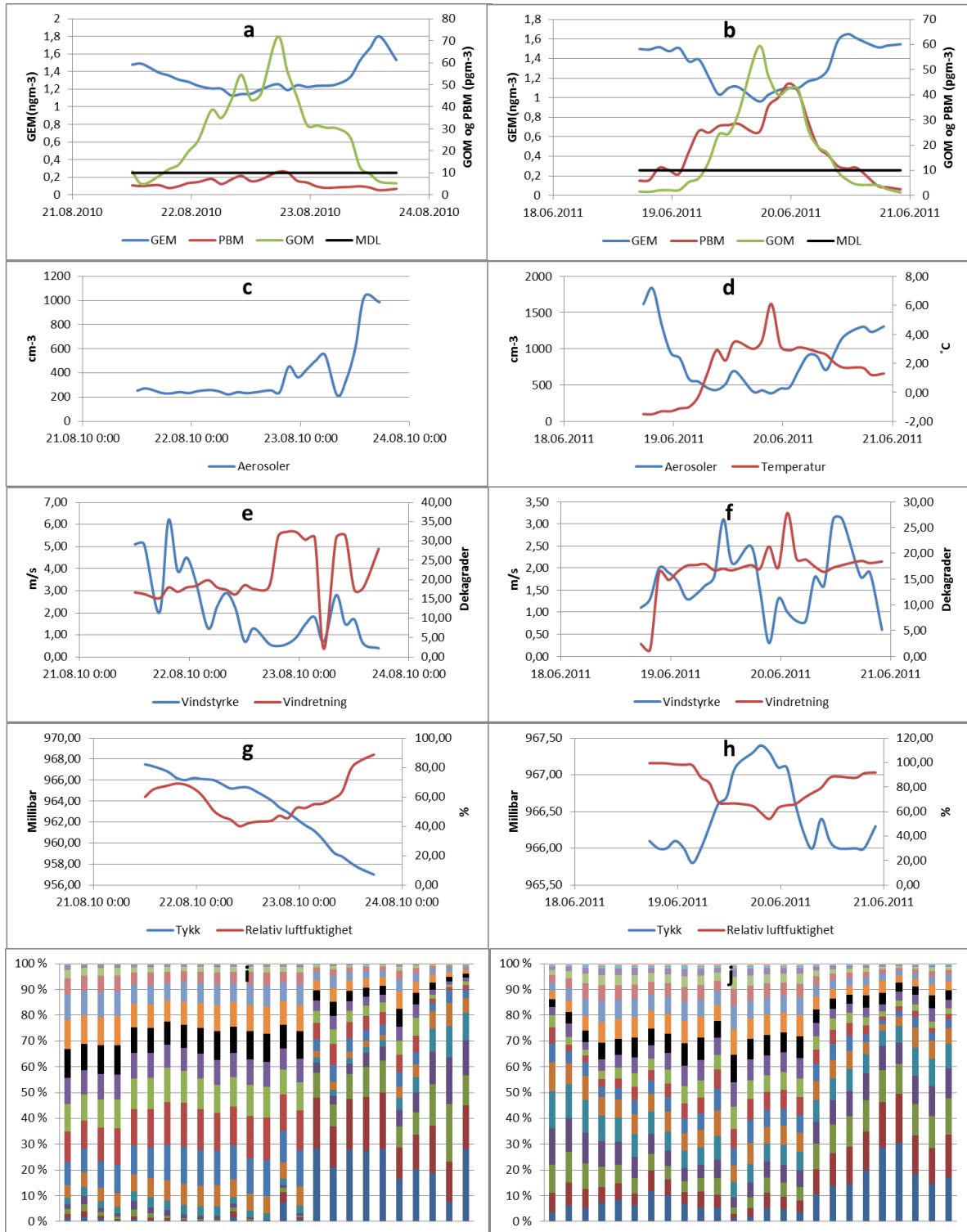
3.6.1. Utvalgte episoder sommer-GOM

Noen av episodene med forhøyede konsentrasjoner av GOM vist i Figur 30 blir her valgt ut for nærmere studier i et forsøk på å bringe lys over fenomenet.

Episodene med forhøyede konsentrasjoner av GOM 28.6.10, 8.7.10, 1.8.10, 20.6.11 og 5.7.11 har blitt behandlet som hhv episode m1, m2, ø3, ø9 og ø11 i avsnittene 3.4.1-3.4.4. I tillegg vil episodene men høy GOM 22.8.10 og 20.6.11 behandles her. Den siste episoden behandles en gang til da den i første omgang ble «kuttet» før GOM sank til bakgrunnskonsentrasjon.

Av Figur 31 kan det sees at konsentrasjonen av GOM først øker for deretter å synke i begge episodene. PBM har samme trenden, men i den første av de to episodene er PBM tilstede i en mye lavere konsentrasjon enn GOM, så trenden er ikke like markert. For begge episoder har GEM motsatt trend av GOM, og lavest konsentrasjon når GOM har høyest konsentrasjon.

Resultat og diskusjon



Figur 31: Øvre panel: Konsentrasjon av kvikksølvfraksjonene GEM, GOM og PBM i to episoder med høye konsentrasjoner av GOM. Figur c og d: Tetthet av aerosoler og temperatur. Figur e og f: Vindstyrke og -retning. Figur g og h: Trykk og relativ luftfuktighet. Episoden 22.8.10 vises til venstre, og episoden 19.6.11 vises til høyre. Endring i sammensetning av aerosolfraksjoner i de to episodene vises i figur i og j. Fraksjoner mindre enn $0,1\mu\text{m}$ vises under den sorte fraksjonen, og aerosoler med diameter større enn $0,1\mu\text{m}$ vises over den sorte fraksjonen. Episoden 22.8.10 vises til venstre og episoden 19.6.11 vises til høyre.

Resultat og diskusjon

Tabell 9: Statistiske parametere for de tre fraksjonene av kvikksølv samt aerosoler for de to episodene med forhøyede verdier av GOM, samt korrelasjoner mellom de ulike kvikksølvfraksjoner, og mellom fraksjonene og tetthet av aerosoler.

	22.08.10			19.6.11			
Varighet	21.08.10 12:05	23.08.10 17:25		18.06.2011 17:25		20.06.2011 22:05	
	2d5h	25 spec.sykluser		2d5h		25 spec.sykluser	
	Gjennomsnitt	Maks	Min	Gjennomsnitt	Maks	Min	
GEM	1,32(±0,17) ngm ⁻³	1,79 ngm ⁻³	1,13 ngm ⁻³	1,32(±0,22) ngm ⁻³	1,65 ngm ⁻³	0,96 ngm ⁻³	
PBM	<MDL (5,23(±2,22) pgm ⁻³)	10,4 pgm ⁻³	<MDL	19,5(±12,6) pgm ⁻³	44,5 pgm ⁻³	<MDL	
GOM	28,3(±18,3) pgm ⁻³	71,8 pgm ⁻³	<MDL	17,6(±17,5) pgm ⁻³	59,1 pgm ⁻³	<MDL	
Aerosoler	366(±223) cm ⁻³	1030 cm ⁻³	216 cm ⁻³	847(±409) cm ⁻³	1832 cm ⁻³	387 cm ⁻³	
Korrelasjoner							
GEM-PBM	-0,63 p=0,005	PBM-GOM	0,87 p=0,005	GEM-PBM	-0,86 p=0,005	PBM-GOM	0,84 p=0,005
GEM-GOM	-0,76 p=0,005	PBM-Aerosol (tot)	-0,35 p=0,05	GEM-GOM	-0,89 p=0,005	PBM-Aerosol (tot)	-0,81 p=0,005
GEM-Aerosol (tot)	0,65 p=0,005	GOM-Aerosol(tot)	-0,39 P=0,025	GEM-Aerosol (tot)	0,74 p=0,005	GOM-Aerosol (tot)	-0,66 p=0,005

Trenden i tetthet av aerosoler er ikke like tydelig, men i begge episoder kan det i Figur 31 sees at tetthet av aerosoler stiger når konsentrasjonen av GOM avtar mot slutten av episoden.

For PBM ble det i episoden med start 22.8.10 benyttet målte konsentrasjoner i beregningen av korrelasjoner vist i Figur 32 og Tabell 9 og Tabell 10. Dette for å undersøke om det kan finnes noen sammenhenger på tross av de lave konsentrasjonene. For GOM i begge episoder, og PBM i den andre episoden ble konsentrasjoner mindre enn MDL erstattet med MDL/2 i beregningen av korrelasjoner.

I episodene med forhøyet konsentrasjon av GOM behandlet i avsnitt 3.4.1-3.4.4 kan det for episode m1 og m2 i Figur 14 observeres at konsentrasjonen av GEM faller når GOM øker og øker når GOM faller i episode m1. For episode m2 hvor GOM begynner ved høy konsentrasjon og avtar utover i episoden kan det observeres at GEM øker i konsentrasjon. I

Resultat og diskusjon

episoden m3, vist i Figur 16, kan det observeres en kort periode med forhøyet konsentrasjon av GOM. GEM er konstant i episoden, og PBM øker for så å falle noe i konsentrasjon mot slutten. Episodene ø9 og ø11 presenteres i Figur 18. Ø9 er første halvdel av den andre sommer-GOM som presenteres i dette kapittelet. Ø11 har en kort periode med forhøyede konsentrasjoner av GOM, den kommer samtidig som konsentrasjonene av PBM og GEM øker.

Fra Figur 19 sees det at GOM og GEM er negativt korrelert i episodene m1, m2, ø3 og ø9. Videre kan det av samme figur sees at GOM og PBM er svakt positivt korrelert i episodene, men svakere i ø3 enn de øvrige. Ø11 skiller seg ut fra de andre episodene, ved at GOM er lite korrelert med både PBM og GEM, og at GEM og PBM er positivt korrelert med hverandre. Perioden med forhøyede konsentrasjoner av GOM i ø11 er kort i forhold til lengden på episoden(Figur 18), og den lille toppen av GOM forekommer samtidig som konsentrasjonen av GEM og PBM øker. Korrelasjonsverdier presentert i Tabell 9 viser at GOM og PBM er positivt korrelert i begge de utvalgte episodene av sommer-GOM, og at begge disse fraksjonene av kvikksølv er antikorrelert med GEM.

Figur 20 viser korrelasjon mellom kvikksølvfraksjonene og tettheten av aerosoler for episoder valgt ut grunnet endring i konsentrasjon av PBM. Det kan for episode m1 og m2 observeres å være liten grad av korrelasjon mellom GOM og tettheten av aerosoler. For episoden ø9 er GOM og tettheten av aerosoler negativt korrelert. Av Tabell 9 går det frem at det i den første episoden av sommer-GOM er GOM og aerosoler svakt negativt korrelert, og i den andre er de sterkere antikorrelert.

Tabell 10: Korrelasjoner mellom de tre kvikksølvfraksjoner og metrologiske forhold i sommer-GOM episoder 1 og 2. Temperatur ble ikke målt under episoden 22.8.2010.

22.8.2010	Vindstyrke	Temperatur	Trykk	Relativ luftfuktighet
GEM	0,07 Ikke sign.		-0,51 p=0,005	0,86 p=0,005
PBM	-0,26 p=0,25		0,41 p=0,025	-0,73 p=0,005
GOM	-0,43 p=0,025		0,20 p=0,25	-0,87 p=0,005
19.6.2011	Vindstyrke	Temperatur	Trykk	Relativ luftfuktighet
GEM	0,18 p=0,25	-0,63 p=0,05	-0,81 p=0,005	0,85 p=0,005
PBM	-0,21 p=0,25	0,68 p=0,05	0,80 p=0,005	-0,86 p=0,005
GOM	-0,10 ikke sign.	0,71 p=0,05	0,94 p=0,005	-0,88 p=0,005

Luftfuktigheten er i begge episoder av sommer-GOM lav når GOM når sin høyeste konsentrasjon, og det er en tydelig ending i luftfuktighet gjennom begge periodene. Luftfuktigheten synker når konsentrasjonen av GOM stiger og motsatt (Figur 31). Korrelasjonskoeffisientene vist i Tabell 10, beskriver også en tydelig sammenheng mellom relativ luftfuktighet og GOM. I episoden 22.8 synker trykket gjennom hele perioden, mens det i episoden 19.6.11 følger samme utvikling som GOM. Av Tabell 10 kan det sees at trykk er sterkere korrelert med samtlige kvikksølvfraksjoner i perioden med start 19.6. På tross av at det ikke er en klar trend i hvordan trykk endres når GOM endrer konsentrasjon, synes det å være tydelig at en endring i metrologiske forhold inntreffer samtidig som endringen i konsentrasjon av GOM.

Temperatur er positivt korrelert med GOM og PBM under episoden med start 19.6.11. Vindstyrke er lite korrelert med GOM og PBM både under AMDEer og sommer-GOM.

For episodene behandlet i avsnitt 3.4.1-3.4.4 mangler det metrologiske data for m1 og m2. For $\varnothing 3$, $\varnothing 9$ og $\varnothing 11$ kan det i Figur 16 og Figur 18 observeres at den relative luftfuktigheten faller samtidig som konsentrasjonen av GOM øker. Heller ikke for disse episodene synes det å være en trend for trykk, temperatur eller vindforhold som går igjen. Av Tabell 10 kan det observeres en sterk negativ korrelasjon mellom GOM og relativ luftfuktighet.

Steen et al. (2011) undersøkte også korrelasjoner mellom metrologiske forhold og konsentrasjonene av kvikksølvfraksjoner. Steen fant ingen signifikante korrelasjoner mellom GOM og PBM og metrologiske forhold i sommermånedene, men fant at GEM i juni og juli var positivt korrelert med luftfuktighet, og ikke-korrelert med luftfuktighet i august. Korrelasjonen mellom GEM og temperatur fant Steen å være negativ i juni og juli, og ikke-korrelert i august. I denne oppgaven studeres betydelig kortere episoder enn i Steen et al. (2011), men for GEM ble det også her funnet positiv korrelasjon med luftfuktighet og negativ korrelasjon med temperatur. Det at høye konsentrasjoner av GOM forekommer i korte, definerte, episoder kan ha ført til at korrelasjonene som blir fanget opp i denne oppgaven blir ikke-signifikante når en hel måned studeres under ett.

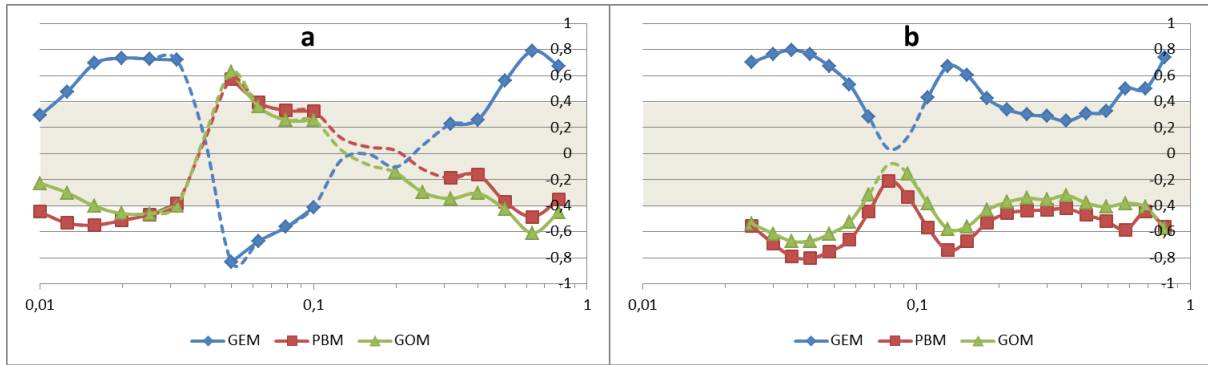
Figur 31 i og j viser hvordan sammensetningen av aerosoler i størrelsesområdet $0,01-0,8\mu\text{m}$ endres i de to episodene. For episoden 22.8.10 er det en økning i de minste

størrelsesfraksjonene i løpet av episoden. Sett sammen med utviklingen av tetthet av aerosoler vist i Figur 31 tyder dette på en stor økning i antallet små aerosoler i perioden hvor konsentrasjonen av GOM er avtagende. I episoden 19.6.11 ser det ut til at andelen aerosoler i de største størrelsesfraksjonene følger samme trend som GOM, ved først å øke for deretter å avta. For begge episodene kan det sees at det er de helt minste størrelsesfraksjonene som øker i tetthet, og at fraksjonene med diameter rundt $0,1\mu\text{m}$ er ganske konstante.

For episode m1 og m2 er data for sammensetningen av aerosoler presentert i Figur 14. Der kan det observeres at tettheten av de minste størrelsesfraksjonene øker mot slutten av episode m1, samtidig som tettheten av aerosoler øker, og konsentrasjonene av PBM og GOM minker. For episode m2 ser fordelingen av aerosoler over og under $0,1\mu\text{m}$ ut til være ganske konstant, men fordelingen av de minste partiklene ser ut til å utsettes for indre omfordeling, GOM og PBM har synkende konsentrasjon, og det er ikke en klar trend i utviklingen av tetthet av aerosoler. I episoden ø3, presentert i Figur 16, er det i løpet av episoden en stor økning i tetthet av aerosoler, i store deler av episoden er det de minste størrelsesfraksjonene som dominerer. Episode ø9 presenteres i Figur 18, episode ø9 følger samme utvikling som 1. halvdel av sommer-GOM-episoden med start 19.6.11. Episode ø11 vil ikke diskuteres her, da den forhøyede konsentrasjonen av GOM forekommer i et veldig smalt tidsvindu i den episoden.

Korrelasjonene mellom de tre kvikksølvfraksjonene og de ulike størrelsesfraksjonene i de to sommer-GOM-episodene presenteres i Figur 32. Korrelasjoner av samme type for de øvrige episodene som omhandler sommer-GOM er presentert i Figur 23a og c for episode m1 og m2, og Figur 24i for episode ø9. For flere av episodene kan det observeres at GOM i liten grad korrelerer med størrelsesfraksjonene av aerosoler, med typiske korrelasjonskoeffisienter med absoluttverdi mindre enn 0,4. I den grad GOM har korrelasjonskoeffisienter større enn 0,4 synes de å være negativt korrelerte med de minste størrelsesfraksjonene av aerosoler. Det er tydelig også for sommer-GOM episoder at GEM korrelerer motsatt av de to andre fraksjonene av kvikksølv. GOM synes i liten grad å være korrelert med størrelsesfraksjonene rundt $0,1\mu\text{m}$, for så å være mer antikorrelert med de litt større fraksjonene.

Resultat og diskusjon



Figur 32: Korrelasjoner mellom kvikksølvfraksjonene GEM, PBM og GOM og størrelsesfraksjoner av aerosoler. Størrelsen på fraksjonen i μm vises på x-aksen. Figur a viser episoden 22.8.11, figur b viser episoden 19.6.11. Delen av panelet med grå bakgrunn viser korrelasjonskoeffisienter mellom -0,4 og 0,4. Korrelasjonskoeffisienter i dette størrelsesområdet viser at faktorene som studeres varierer uavhengig av hverandre. Korrelasjoner med p-verdi større enn 0,25 vises som stiplede linjer.

Av Figur 31 fremgår det at GEM i begynnelsen av de to episodene har konsentrasjon rundt $1,5\text{ngm}^{-3}$. Dette tyder på normale forhold og ikke en AMEE hvor kvikksølv frigjøres fra vannmasser eller jordoverflate og vegetasjon. Dette ser også ut til å gjelde episodene m1, m2, ø3 og ø9 (Figur 14, Figur 17 og Figur 18). Her skiller episode ø11 seg fra de andre ved at GEM øker til konsentrasjoner over $2,5\text{ngm}^{-3}$ mot slutten av episoden (Figur 18). For episodene 22.8.10 og 19.6.11 kan det observeres en svak fortykning av GEM. Fortyningen er ikke i nærheten av like markant som under de vårlige fenomenene AMDE. Fortyningen av GEM tyder på at kilden til GOM i disse to episodene kan være oksidering av GEM i luften. I perioden er det midnattssol (yr.no), så fotooksidering kan forekomme hele døgnet. Det at konsentrasjonen av GEM minker samtidig som konsentrasjonen av GOM øker, peker mot at dette er et fenomen som skyldes atmosfæriske reaksjoner, og ikke lokal forurensning eller frigjøring av GOM fra jordsmonn og/eller sjøen.

I episoden 22.8.10 er det mye GOM i forhold til PBM. Det kan tyde på at oksideringen har hendt nær Zeppelinstasjonen, da GOM har en tendens til å feste seg på aerosoler eller avsettes på bakken under transport (Lindberg et al., 2002). I episoden 19.6.11 er konsentrasjonen av PBM nesten like høy som konsentrasjonen av GOM. Det kan tyde på at oksidasjonsprosessen i den episoden foregikk noe lenger unna Zeppelinstasjonen enn den første episoden. I de øvrige episodene er konsentrasjonene av PBM like høye eller høyere enn konsentrasjonene av GOM.

GOM har en levetid på mellom 15 og 50 timer i atmosfæren før det blir tørrdeponert etter oksidering (Holmes et al., 2009). Hvis flere prosesser er aktive i fjerningen av GOM fra atmosfæren, som adsorpsjon på havsaltaerosoler, vil den være kortere. En tidligere studie viste at det er en negativ sammenheng mellom luftfuktighet og konsentrasjon av GOM (Soerensen et al., 2010). Både Holmes og Sørensens studier peker mot at konsentrasjonen av PBM bør øke når konsentrasjonen av GOM minker, før også aerosolene som utgjør PBM blir avsatt og konsentrasjonen av PBM synker.

Luftmassetrajektoriene som vises i Vedlagt figur 12 viser stikk i strid med vindmåleren at luftmassene som ankom Zeppelinstasjonen både under episoden 22.8.10 og 19.6.11 ankom fra områder over Nordishavet nord for Ny-Ålesund. En tidligere publikasjon advarer om at lokale topografiske forhold i Ny-Ålesund ofte påvirker vindretningen som måles der på en måte som gjør at den ikke samsvarer med luftmassetrajektorier (Gauchard et al., 2005a), dette gjelder også for Zeppelinstasjonen (Ström, 2012, personlig meddelelse). Trajektoriene fra m1, ø3 og ø9 (Vedlagt figur 1, Vedlagt figur 5 og Vedlagt figur 8) tyder også på kilderegioner for luftmassene nord-nordvest for Ny-Ålesund. For episode m2 viser trajektoriene at luftmassene har kommet fra havområdene område sør-sørøst for Ny-Ålesund. For ø11 viser trajektoriene at i perioden hvor ø11 foregår er det også et markert skille i kilderegion for luftmassene som ankommer Ny-Ålesund (Vedlagt figur 10). En ny trajektorie ble laget for tidspunktet hvor GOM-konsentrasjonen i ø11 var på det høyeste (Vedlagt figur 13). Den viser at luftmassene kommer fra nordkysten av Spitsbergen, og at luftmassene i denne perioden har beveget seg kortere enn luftmassene i de andre episodene med sommer-GOM.

Det synes i alle episodene å være slik at luftmassene i episodene med sommer-GOM har blitt transportert til Ny-Ålesund over åpent hav, slik at det under transporten har vært god tilgang på bromholdige forbindelser fra havsalt. Som vist i ligninger 1.1-1.3 er oksiderte forbindelser av brom med på å oksidere GEM under AMDE-er (Khalizov et al., 2003). Fotooksidering av GEM over havområder, hvor det er god tilgang på halogenforbindelser, har tidligere blitt funnet å være en kilde til GOM i mer tempererte områder (Laurier et al., 2003). En annen studie av de samme tre kvikksølvfraksjoner over polare havområder sommerstid, fant liten grad av korrelasjon mellom GEM og GOM (Sommar et al., 2010). Sommar hevder i sin studie

at det skyldes lite fotooksidering av GEM, da de observerte høy luftfuktighet og relativt lav sikt. Dette er ifølge Sommer de normale metrologiske forhold i Arktiske strøk. Det spesielle med de to episodene som her studeres er at luftfuktigheten er nede i under 60 % for begge episoder utvalgt som sommer-GOM. De øvrige episodene viser også et fall i relativ luftfuktighet når konsentrasjonen av GOM øker.

Den lave luftfuktigheten under episoden kan også være en faktor som gjør at lite GOM blir adsorbent på aerosoler (Pirrone et al., 1996). Både Sørensen et al. (2010) og Poissant et al. (2005) fant også en sterk negativ korrelasjon mellom luftfuktighet og konsentrasjon av GOM.

Da episodene av forhøyede konsentrasjoner av GOM om sommeren har smale, høye, toppkonsentrasjoner er det naturlig å anta at mekanismen som oksiderer GEM til GOM i disse episodene er rask. Av kjente mekanismer for oksidering av GEM har reaksjoner som involverer brom de høyeste reaksjonshastighetene (Subir et al., 2011). Oksidering hvor OH^* inngår har også høy reaksjonsrate, men episodene foregår i luftmasser hvor luftfuktigheten er lav. Følgelig vil det sannsynligvis ikke være mye OH^* tilstede. En studie av sammenhengen mellom relativ luftfuktighet og reaksjonsraten for oksidering av GEM med ozon fant at raten øker svakt ved økt luftfuktighet (Snider et al., 2008).

Skov et al. (2004) rapporterer at GEM oksideres til GOM ved temperaturer opp mot -4°C i områder med havis. De antar at bromforbindelser er involvert i oksidasjonen. På tross av at målte temperaturer under episodene med sommer-GOM i denne studien ikke er under -4°C er det ikke usannsynlig at temperaturen kan ha vært lav nok i nærliggende områder. Temperaturen ved Zeppelin er målt til rundt 0°C i de tre episodene med sommer-GOM hvor temperaturmålinger er tilgjengelig. I en undersøkelse av hvordan oksidasjonsreaksjonen mellom Br og GEM påvirkes av trykk og temperatur ble det funnet høyest reaksjonsrate ved lav temperatur og høyt trykk (Donohoue et al., 2006). Fra den kan det tolkes at oksidasjon av GEM vil gå tregere på sommerstid enn tidlig om våren.

En undersøkelse av hvordan kvikksølv oppfører seg i snø, fant at GEM kan oksideres i snø, i tillegg til at GOM reduseres til GEM i snø (Poulain et al., 2004). Undersøkelsen er utført under vårlige Arktiske forhold, og er ikke direkte sammenlignbar med forholdene under sommer-GOM. Dette fordi snødekket for en stor del har forsvunnet i Ny-Ålesund under episodene

med høye GOM-konsentrasjoner, i alle fall i den senere delen av sommerperioden. Men det finnes flere områder med isbreer i nærheten av Ny-Ålesund, både rett sør for Zeppelinfjellet, og innerst i Kongsfjorden. GEM vil kunne bli oksidert i snø på isbreene, også sent på sommeren. Også en annen undersøkelse rapporterte at GOM ble dannet i snø, eller like over snøoverflater (Skov et al., 2006).

I den andre undersøkelsen som rapporterer om høye konsentrasjoner av GOM i Ny-Ålesund sommerstid, foreslår Steen et al. (2011a) oksidering av GEM med ozon som mulig kilde til GOM. Steen et al. (2011a) fant ikke at GEM ble fortynnet samtidig som GOM hadde forhøyede konsentrasjoner, men det har blitt funnet i denne undersøkelsen. En annen mulig kilde Steen foreslår er antropogene kilder i nordlige deler av Eurasia. Ut i fra 48timers luftmassestrajektorier gitt i vedlegg kan det observeres at luftmassene som ankommer Zeppelin i episodene med høye konsentrasjoner av GOM sommerstid ikke har Eurasia som kilderegion, men kommer fra områder nord for Spitsbergen. GOM er en fraksjon som antas å ha oppholdstid i atmosfæren på mellom 15 og 50 timer (Holmes et al., 2009), ut i fra luftmassestrajektoriene vil antropogene kilder til GOM måtte utelukkes.

3.7. Sommer-GOM og AMDEer

Definisjonen brukt på en AMDE i denne oppgaven er at konsentrasjonen av GEM synker til mindre enn 1ngm^{-3} . Denne fortynningen sammenfaller ofte med høye konsentrasjoner av de mer reaktive fraksjonene av kvikksølv, GOM og PBM. Dette fordi GEM blir oksidert. For de to episodene med forhøyede konsentrasjoner av GOM sommerstid kan det også observeres en svak nedgang av GEM, i episoden med start 19.6.11 blir GEM fortynnet til like under 1ngm^{-3} . Det at GOM, og PBM, øker i konsentrasjon samtidig som konsentrasjonen av GEM avtar også her kan tyde på at noen av de samme prosessene ligger bak.

Metrologiske forhold under AMDEer vises i Figur 26 og under sommer-GOM episodene i Figur 31. Av fellestrekk her bør det nevnes at relativ luftfuktighet faller når konsentrasjonen av GOM øker. I Tabell 7 og Tabell 10 vises korrelasjon mellom kvikksølvfraksjoner og metrologiske forhold. Av tabellene går det frem at GOM og luftfuktighet er negativt korrelert både for AMDEer og sommer-GOM i denne studien.

I de to AMDEene er temperaturen positivt korrelert med GEM (Tabell 7), i den episoden hvor temperaturmåling er tilgjengelig for sommer-GEM er derimot temperaturen negativt

korrelert med GEM og positivt korrelert med GOM (Tabell 10). I sommerepisoden øker temperaturen ved Zeppelinstasjonen fra like under null på det kaldeste og opp mot 6°C når GOM når sin høyeste konsentrasjon. Under AMDEene er temperaturen på det laveste mellom ti og femten minusgrader, den laveste temperaturen forekommer samtidig som konsentrasjonen av GEM er på det laveste. Den høyere temperaturen i sommerepisoden vil sannsynligvis påvirke reaktiviteten til ozon og bromoksider. En studie viste at reaksjonsraten for dannelse av HgX-forbindelser, hvor X er en halogen, er svakt avtagende når temperaturen øker (Khalizov et al., 2003). Også oksidasjon av GEM med OH* er noe tregere ved høyere temperaturer (Pal and Ariya, 2004a). AMDEer har blitt observert å opphøre når temperaturen stiger over null grader (Steffen et al., 2005).

Flere studier har hatt fokus på nødvendigheten av tilgang på frostrosor under AMDEer, da frostrosor er en kilde til reaktive former for brom. Reaktive former for brom er igjen en viktig faktor i AMDE-kjemien. Frostrosor dannes på fersk havis, har stor effektiv overflate, og er en viktig kilde til ioner som Br⁻ og Cl⁻ (Rankin et al., 2002). Brom opptrer ved høyere konsentrasjon på overflaten av frostrosor enn i sjøvann og havsalt grunnet transportprosesser inne i krystallen som er i ferd med å fryse. Rankin et al. (2002) foreslår frostrosor som kilde til vindblåst havsalt vinterstid. Om sommeren, under sommer-GOM vil det nødvendigvis måtte være en annen kilde enn frostrosor til reaktivt brom, forutsatt at det er brom som er det viktigste oksidasjonsmiddelet for GEM også her.

Ved å sammenligne kvikksølvfraksjonenes korrelasjoner med størrelsesfraksjoner av aerosoler under AMDEer og under sommerlige episoder med høy konsentrasjon av GOM oppdages et interessant mønster. I alle fire utvalg er GEM sterkest korrelert med størrelsesfraksjonene i områdene mindre enn ca. 0,05 μm. GOM og PBM er i tre av utvalgene positivt korrelert med størrelsesfraksjonene like under 0,1 μm, og i den fjerde episoden er dette størrelsesfraksjonene GOM og PBM er minst negativt korrelert med.

Når det gjelder korrelasjoner mellom kvikksølvfraksjoner og tettheten av aerosoler kan det av Tabell 6 og Tabell 9 sees at GEM under AMDEer ikke er signifikant korrelert med tetthet av aerosoler, men under episoder med sommer-GOM er positivt korrelert med denne. Ved visuell inspeksjon av Figur 25 sees at GOM og tetthet av aerosoler har lignende utvikling også under AMDEer, men der er den noe forskjøvet i tid.

4. Konklusjon

I denne oppgaven har det blitt funnet at endringer i metrologiske forhold påvirker fordelingen mellom de tre atmosfæriske kvikksølvfraksjonene GEM, GOM og PBM. Fall i luftfuktighet, lav temperatur og økende trykk har blitt funnet å være forbundet med fall i konsentrasjon av GEM og økte konsentrasjoner av GOM og PBM. Et skifte i vindretning, og at luftmassene som ankommer Zeppelin har kilderegion over havområder virker også å være forbundet med dette skiftet i fordelingen. Lav relativ luftfuktighet er spesielt viktig for å oppnå høye konsentrasjoner av GOM ved Zeppelinstasjonen. Vindstyrke er negativt korrelert med konsentrasjonen av PBM.

Tetthet av aerosoler er i større grad korrelert med konsentrasjon av GEM enn PBM og GOM under AMDEer og sommer-GOM. Denne trenden er ikke like tydelig for episoder utvalgt grunnet endring i konsentrasjon av PBM. I flere av episodene er kvikksølvfraksjoner og størrelsesfraksjoner av aerosoler ikke lineært avhengige av hverandre. Under AMDEer er GOM og PBM positivt korrelert med størrelsesfraksjoner med diameter rundt $0,1\mu\text{m}$. Under sommer-GOM er GEM positivt korrelert med størrelsesfraksjoner fra $0,02\text{-}0,04\mu\text{m}$ og fraksjonene større enn $0,5\mu\text{m}$. PBM og til en viss grad GOM er negativt korrelert med de samme fraksjonene. PBM er i mange episoder korrelert med størrelsesfraksjoner med diameter i størrelsesområdet $0,2\text{-}0,6\mu\text{m}$.

I datasettet i denne oppgaven har det blitt funnet episoder med høye konsentrasjoner av GOM samtidig som GEM fortynnes sommerstid. Det har også blitt funnet høyere konsentrasjoner av PBM vinterstid enn hva som tidligere har blitt funnet ved Zeppelin.

Fenomenet med episodevis høye konsentrasjoner av GOM om sommeren ser ut til å kunne ha lignende årsaker som AMDEer, men foregår ved mye høyere temperaturer. Videre undersøkelser er nødvendig for å kartlegge årsakene. Sommer-GOM foregår i kortere episoder og i mindre utstrekning enn AMDEer målt ved Zeppelinstasjonen, og vil ikke være en like viktig mekanisme for å fjerne kvikksølv fra atmosfæren som AMDEene er. Sommer-GOM virker å ha foregått nærmere Zeppelinstasjonen enn hva de to AMDEene i denne studien gjorde. Da de forekommer i kortere tidsperioder, og med en mindre markert fortykning av GEM, er sannsynligvis episoder av sommer-GOM en mindre viktig kilde til deponering av kvikksølv i Arktis enn AMDEer.

5. Videre arbeid

På tross av at sommer-GOM nok er en mindre viktig kilde til deponering av kvikksølv i Arktis enn AMDEer, vil det være interessant å studere fenomenet nærmere for å finne ut hvilke mekanismer som forårsaker det. En mulig tilnærming til problemet vil kunne være å studere BrO og O₃ i tidsrommet hvor sommer-GOM foregår. Dette for å undersøke om det kan være de samme prosessene som er aktive i oksidering av GEM om sommeren som om våren.

Ved en senere studie av sammenhenger mellom kvikksølvfraksjoner og størrelsesfraksjoner av aerosoler anbefales det at aerosoler som studeres er i samme størrelsesområdet som de som fanges opp av partikkelfilteret i fraksjoneringsenheten for kvikksølv, altså opp til 2,5µm. En annen anbefaling er å bestemme de samme aerosolfraksjonene gjennom hele måleperioden, da det vil gjøre det lettere å tolke tallene med kraftigere statistiske verktøy.

Det anbefales å fortsette overvåkingen av kvikksølvfraksjoner ved Zeppelinstasjonen. Spesielt med tanke på at konsentrasjonene av PBM som ble funnet i denne oppgaven skiller seg fra tidligere funn. Det vil være nødvendig med flere studier over tid for å fastslå om det finnes normalår med tanke på vinterkonsentrasjoner av PBM, eller om det er så store variasjoner fra år til år som det det nå virker å være.

Referanser

- ALLEN, A. G., NEMITZ, E., SHI, J. P., HARRISON, R. M. & GREENWOOD, J. C. 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35, 4581-4591.
- AMAP. 2003. <http://www.amap.no/AboutAMAP/GeoCov.htm>. 2012].
- AMAP/UNEP 2008. Technical Background report to the Global Atmospheric mercury assessment. Arctic Monitoring and Assessment Programme / UNEP Chemicals.
- ANDERSSON, M. E., SOMMAR, J., GARDFELDT, K. & LINDQVIST, O. 2008. Enhanced concentrations of dissolved gaseous mercury in the surface waters of the Arctic Ocean. *Marine Chemistry*, 110, 190-194.
- ARIYA, P. A., KHALIZOV, A. & GIDAS, A. 2002. Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 7310-7320.
- ASPMO, K., GAUCHARD, P. A., STEFFEN, A., TEMME, C., BERG, T., BAHLMANN, E., BANIC, C., DOMMERGUE, A., EBINGHAUS, R., FERRARI, C., PIRRONE, N., SPROVIERI, F. & WIBETOE, G. 2005. Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Alesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods? *Atmospheric Environment*, 39, 7607-7619.
- BARRIE, L. A. 1986. ARCTIC AIR-POLLUTION - AN OVERVIEW OF CURRENT KNOWLEDGE. *Atmospheric Environment*, 20, 643-663.
- BEHRENFELDT, U., KREJCI, R., STROM, J. & STOHL, A. 2008. Chemical properties of Arctic aerosol particles collected at the Zeppelin station during the aerosol transition period in May and June of 2004. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 60, 405-415.
- BEINE, H. J., ENGARDT, M., JAFFE, D. A., HOV, O., HOLMEN, K. & STORDAL, F. 1996. Measurements of NO_x and aerosol particles at the Ny-Alesund Zeppelin mountain station on Svalbard: Influence of regional and local pollution sources. *Atmospheric Environment*, 30, 1067-1079.
- BERG, T. 2012. RE: *Personlig kommunikasjon*.
- 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.
- BERG, T., BARTNICKI, J., MUNTHE, J., LATTILA, H., HREHORUK, J. & MAZUR, A. 2001. Atmospheric mercury species in the European Arctic: measurements and modelling. *Atmospheric Environment*, 35, 2569-2582.
- BERG, T., SEKKESAETER, S., STEINNES, E., VALDAL, A. K. & WIBETOE, G. 2003a. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Science of the Total Environment*, 304, 43-51.
- BERG, T., SOMMAR, J., WANGBERG, I., GARDFELDT, K., MUNTHE, J. & SCHROEDER, B. 2003b. Arctic mercury depletion events at two elevations as observed at the Zeppelin Station and Dirigibile Italia, Ny-Alesund, spring 2002. *Journal De Physique Iv*, 107, 151-154.
- BERGER, W. H. 2002. *Global wind systems - The Highs and Lows of the Westerlies* [Online]. http://earthguide.ucsd.edu/virtualmuseum/climatechange1/08_2.shtml: University of California, San Diego. 2012].
- BULLOCK, O. R. & BREHME, K. A. 2002. Atmospheric mercury simulation using the CMAQ model: formulation description and analysis of wet deposition results. *Atmospheric Environment*, 36, 2135-2146.
- BURKOW, I. C. & KALLENBORN, R. 2000. Sources and transport of persistent pollutants to the Arctic. *Toxicology Letters*, 112-113, 87-92.
- BUZORIUS, G., RANNIKB, U., NILSSON, E. D., VESALA, T. & KULMALA, M. 2003. Analysis of measurement techniques to determine dry deposition velocities of aerosol particles with diameters less than 100 nm. *Journal of Aerosol Science*, 34, 747-764.

- CALVERT, J. G. & LINDBERG, S. E. 2005. Mechanisms of mercury removal by O³ and OH in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 39, 3355-3367.
- CARLSON, T. N. 1981. SPECULATIONS ON THE MOVEMENT OF POLLUTED AIR TO THE ARCTIC. *Atmospheric Environment*, 15, 1473-1477.
- CHARLSON, R. J., SCHWARTZ, S. E., HALES, J. M., CESS, R. D., COAKLEY, J. A., HANSEN, J. E. & HOFMANN, D. J. 1992. CLIMATE FORCING BY ANTHROPOGENIC AEROSOLS. *Science*, 255, 423-430.
- CLARKSON, T. W., MAGOS, L. & MYERS, G. J. 2003. The toxicology of mercury - Current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349, 1731-1737.
- 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, 6527-6543.
- 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, 4661-4672.
- DE REUS, M., STROM, J., CURTIUS, J., PIRJOLA, L., VIGNATI, E., ARNOLD, F., HANSSON, H. C., KULMALA, M., LELIEVELD, J. & RAES, F. 2000. Aerosol production and growth in the upper free troposphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 24751-24762.
- DOMINE, F., GALLET, J. C., BARRET, M., HOUDIER, S., VOISIN, D., DOUGLAS, T. A., BLUM, J. D., BEINE, H. J., ANASTASIO, C. & BREON, F. M. 2011. The specific surface area and chemical composition of diamond dust near Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 116.
- DOMMERGUE, A., SPROVIERI, F., PIRRONE, N., EBINGHAUS, R., BROOKS, S., COURTEAUD, J. & FERRARI, C. P. 2010. Overview of mercury measurements in the Antarctic troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3309-3319.
- DONOHOU, D. L., BAUER, D., COSSAIRT, B. & HYNES, A. J. 2006. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: A pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 6623-6632.
- DOUGLAS, T. A., STURM, M., SIMPSON, W. R., BLUM, J. D., ALVAREZ-AVILES, L., KEELER, G. J., PEROVICH, D. K., BISWAS, A. & JOHNSON, K. 2008. Influence of snow and ice crystal formation and accumulation on mercury deposition to the Arctic. *Environmental Science & Technology*, 42, 1542-1551.
- EBINGHAUS, R., JENNINGS, S. G., SCHROEDER, W. H., BERG, T., DONAGHY, T., GUENTZEL, J., KENNY, C., KOCK, H. H., KVIETKUS, K., LANDING, W., MUHLECK, T., MUNTHE, J., PRESTBO, E. M., SCHNEEBERGER, D., SLEMR, F., SOMMAR, J., URBA, A., WALLSCHLAGER, D. & XIAO, Z. 1999. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment*, 33, 3063-3073.
- EBINGHAUS, R., KOCK, H. H., TEMME, C., EINAX, J. W., LOWE, A. G., RICHTER, A., BURROWS, J. P. & SCHROEDER, W. H. 2002. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environmental Science & Technology*, 36, 1238-1244.
- ENGVALL, A. C., KREJCI, R., STROM, J., TREFFEISEN, R., SCHEELE, R., HERMANSEN, O. & PAATERO, J. 2008. Changes in aerosol properties during spring-summer period in the Arctic troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 445-462.
- FAN, S. M. & JACOB, D. J. 1992. SURFACE OZONE DEPLETION IN ARCTIC SPRING SUSTAINED BY BROMINE REACTIONS ON AEROSOLS. *Nature*, 359, 522-524.
- FINKELMAN, R. B. 1994. MODES OF OCCURRENCE OF POTENTIALLY HAZARDOUS ELEMENTS IN COAL - LEVELS OF CONFIDENCE. *Fuel Processing Technology*, 39, 21-34.
- FRANCIS, D. P., COATS, A. J. S. & GIBSON, D. G. 1999. How high can a correlation coefficient be? Effects of limited reproducibility of common cardiological measures. *International Journal of Cardiology*, 69, 185-189.

- GAUCHARD, P. A., ASPMO, K., TEMME, C., STEFFEN, A., FERRARI, C., BERG, T., STROM, J., KALESCHKE, L., DOMMERGUE, A., BAHLMANN, E., MAGAND, O., PLANCHON, F., EBINGHAUS, R., BANIC, C., NAGORSKI, S., BAUSSAND, P. & BOUTRON, C. 2005a. Study of the origin of atmospheric mercury depletion events recorded in Ny-Alesund, Svalbard, spring 2003. *Atmospheric Environment*, 39, 7620-7632.
- GAUCHARD, P. A., FERRARI, C. P., DOMMERGUE, A., POISSANT, L., PILOTE, M., GUEHENNEUX, G., BOUTRON, C. F. & BAUSSAND, P. 2005b. Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Quebec, Canada. *Science of the Total Environment*, 336, 215-224.
- HACON, S., ARTAXO, P., GERAB, F., YAMASOE, M. A., CAMPOS, R. C., CONTI, L. F. & DELACERDA, L. D. 1995. ATMOSPHERIC MERCURY AND TRACE-ELEMENTS IN THE REGION OF ALTA FLORESTA IN THE AMAZON BASIN. *Water Air and Soil Pollution*, 80, 273-283.
- HANSEN, G., ASPMO, K., BERG, T., EDVARDSEN, K., FIEBIG, M., KALLENBORN, R., KROGNES, T., LUNDER, C., STEBEL, K., SCHMIDBAUER, N., SOLBERG, S. & YTTRI, K. E. 2009. Atmospheric monitoring at the Norwegian Antarctic station Troll: measurement programme and first results. *Polar Research*, 28, 353-363.
- HARADA, M. 1995. MINAMATA DISEASE - METHYLMERCURY POISONING IN JAPAN CAUSED BY ENVIRONMENTAL-POLLUTION. *Critical Reviews in Toxicology*, 25, 1-24.
- HAYWOOD, J. & BOUCHER, O. 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, 38, 513-543.
- HEGGØY, A. 2011. *Does deposition of Atmospheric Mercury to Arctic regions lead to elevated uptake of Mercury to Marine Phytoplankton?*, NTNU.
- HELSEL, D. R. 2005. *Nondetects and data analysis: statistics for censored environmental data*, Hoboken, N.J., Wiley-Interscience.
- HEMOND, H. F. & FECHNER, E. J. 1994. *Chemical fate and transport in the environment*, San Diego, Academic Press.
- HIRDMAN, D., SODEMANN, H., ECKHARDT, S., BURKHART, J. F., JEFFERSON, A., MEFFORD, T., QUINN, P. K., SHARMA, S., STROM, J. & STOHL, A. 2010. Source identification of short-lived air pollutants in the Arctic using statistical analysis of measurement data and particle dispersion model output. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 669-693.
- HOLMEN, K., ENGARDT, M. & ODH, S.-Å. 1995. The carbon dioxide measurement program at the Department of Meteorology at Stockholm University.
- 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, 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, 2278-2285.
- INC., T. 2003. Session 2 - Mercury speciation workshop. www.atmospheric-research.com.
- IVERSEN, T. & JORANGER, E. 1985. ARCTIC AIR-POLLUTION AND LARGE-SCALE ATMOSPHERIC FLOWS. *Atmospheric Environment*, 19, 2099-2108.
- JUNGE, C. 1972. CYCLE OF ATMOSPHERIC GASES, NATURAL AND MAN MADE. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 98, 711-&.
- JÆGER, I., HOP, H. & GABRIELSEN, G. W. 2009. Biomagnification of mercury in selected species from an Arctic marine food web in Svalbard. *Science of the Total Environment*, 407, 4744-4751.
- KANAKIDOU, M., SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N., BARNES, I., DENTENER, F. J., FACCHINI, M. C., VAN DINGENEN, R., ERVENS, B., NENES, A., NIELSEN, C. J., SWIETLICKI, E., PUTAUD, J. P., BALKANSKI, Y., FUZZI, S., HORTH, J., MOORTGAT, G. K., WINTERHALTER, R., MYHRE, C. E. L., TSIGARIDIS, K., VIGNATI, E., STEPHANOU, E. G. & WILSON, J. 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123.

- KEELER, G., GLINSORN, G. & PIRRONE, N. 1995. Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformation and sources. *Water, Air, & Soil Pollution*, 80, 159-168.
- KHALIZOV, A. F., VISWANATHAN, B., LARREGARAY, P. & ARIYA, P. A. 2003. A theoretical study on the reactions of Hg with halogens: Atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 6360-6365.
- KLIF. 2011. *Kvikksølv* [Online]. <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/Kvikksolv/>. 2011].
- KNUTSON, E. O. & WHITBY, K. T. 1975. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6, 443-451.
- LAJUNEN, L. H. J. 1992. *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*, Cambridge, Royal Society of Chemistry.
- LANDIS, M. S., STEVENS, R. K., SCHAEDLICH, F. & PRESTBO, E. M. 2002. Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science & Technology*, 36, 3000-3009.
- LAURIER, F. J. G., MASON, R. P., WHALIN, L. & KATO, S. 2003. Reactive gaseous mercury formation in the North Pacific Ocean's marine boundary layer: A potential role of halogen chemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108.
- LECK, C. & BIGG, E. K. 1999. Aerosol production over remote marine areas - A new route. *Geophysical Research Letters*, 26, 3577-3580.
- LEHRER, E., WAGENBACH, D. & PLATT, U. 1997. Aerosol chemical composition during tropospheric ozone depletion at Ny Alesund/Svalbard. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 49, 486-495.
- 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, 1245-1256.
- LINDBERG, S. E., BROOKS, S., LIN, J., SCOTT, K., GOODSITE, M., TILDEN, M. S., LANDIS, M. & STEVENS, R. 2001. Dynamic oxidation of mercury in the arctic troposphere: Mercury speciation in air, deposition, and accumulation in snow from the Barrow, Alaska arctic mercury study. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 222, U429-U429.
- LINDBERG, S. E. & STRATTON, W. J. 1998. Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science & Technology*, 32, 49-57.
- LU, J. Y. & SCHROEDER, W. H. 1999. Sampling and determination of particulate mercury in ambient air: A review. *Water Air and Soil Pollution*, 112, 279-295.
- LU, J. Y. & SCHROEDER, W. H. 2004. Annual time-series of total filterable atmospheric mercury concentrations in the Arctic. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 56, 213-222.
- LU, J. Y., SCHROEDER, W. H., BARRIE, L. A., STEFFEN, A., WELCH, H. E., MARTIN, K., LOCKHART, L., HUNT, R. V., BOILA, G. & RICHTER, A. 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters*, 28, 3219-3222.
- LU, J. Y., SCHROEDER, W. H., BERG, T., MUNTHE, J., SCHNEEBERGER, D. & SCHAEDLICH, F. 1998. A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air. *Analytical Chemistry*, 70, 2403-2408.
- LUFTKVALITET.INFO. 2012. *Luftkvalitet.info* [Online]. [Accessed 10. mars 2012].
- LYNAM, M. M. & KEELER, G. J. 2002. Comparison of methods for particulate phase mercury analysis: sampling and analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374, 1009-1014.
- LØVÅS, G. G. 2004. *Statistikk for universiteter og høyskoler*, Oslo, Universitetsforl.
- MACDONALD, R. W. & BEWERS, J. M. 1996. Contaminants in the arctic marine environment: Priorities for protection. *Ices Journal of Marine Science*, 53, 537-563.

- MAENHAUT, W. & CORNILLE, P. 1989. TRACE-ELEMENT COMPOSITION AND ORIGIN OF THE ATMOSPHERIC AEROSOL IN THE NORWEGIAN ARCTIC. *Atmospheric Environment*, 23, 2551-2569.
- MALCOLM, E. G., KEELER, G. J. & LANDIS, M. S. 2003. The effects of the coastal environment on the atmospheric mercury cycle. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108.
- MANAHAN, S. E. 2005. *Environmental chemistry*, Boca Raton, Fla., CRC Press.
- MASON, R. P. 2009. Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle
- Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. In: MASON, R. & PIRRONE, N. (eds.). Springer US.
- MILFORD, J. B. & DAVIDSON, C. I. 1985. THE SIZES OF PARTICULATE TRACE-ELEMENTS IN THE ATMOSPHERE - A REVIEW. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 35, 1249-1260.
- MONPERRUS, M., TESSIER, E., POINT, D., VIDIMOVA, K., AMOUROUX, D., GUYONEAUD, R., LEYNAERT, A., GRALL, J., CHAUVAUD, L., THOUZEAU, G. & DONARD, O. F. X. 2007. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau Lagoon. 2. Evaluation of mercury methylation potential in both surface sediment and the water column. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 72, 485-496.
- MUNTHE, J., WANGBERG, I., PIRRONE, N., IVERFELDT, A., FERRARA, R., EBINGHAUS, R., FENG, X., GARDFELDT, K., KEELER, G., LANZILLOTTA, E., LINDBERG, S. E., LU, J., MAMANE, Y., PRESTBO, E., SCHMOLKE, S., SCHROEDER, W. H., SOMMAR, J., SPROVIERI, F., STEVENS, R. K., STRATTON, W., TUNCEL, G. & URBA, A. 2001. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric Environment*, 35, 3007-3017.
- NOAA. *HYSPLIT Trajectory Model* [Online]. <http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/traj1a.pl> NOAA. 2012].
- NORDUM, M. 2012. *Metaller og naturlig organisk materiale i arktiske elver på Svalbard*. NTNU.
- PACYNA, E. G., PACYNA, J. M., STEENHUISEN, F. & WILSON, S. 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 40, 4048-4063.
- PACYNA, E. G., PACYNA, J. M., SUNDSETH, K., MUNTHE, J., KINDBOM, K., WILSON, S., STEENHUISEN, F. & MAXSON, P. 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment*, 44, 2487-2499.
- PACYNA, J. M., PACYNA, E. G., STEENHUISEN, F. & WILSON, S. 2003. Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. *Atmospheric Environment*, 37, S109-S117.
- PAL, B. & ARIYA, P. A. 2004a. Gas-phase HO center dot-Initiated reactions of elemental mercury: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Environmental Science & Technology*, 38, 5555-5566.
- PAL, B. & ARIYA, P. A. 2004b. Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 572-579.
- PANDEY, S. K., KIM, K.-H. & BROWN, R. J. C. 2011. Measurement techniques for mercury species in ambient air. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 30, 899-917.
- PFÄFFHUBER, K. A., BERG, T., HIRDMAN, D. & STOHL, A. 2012. Atmospheric mercury observations from Antarctica: seasonal variation and source and sink region calculations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 3241-3251.
- PIRRONE, N., CINNIRELLA, S., FENG, X., FINKELMAN, R. B., FRIEDLI, H. R., LEANER, J., MASON, R., MUKHERJEE, A. B., STRACHER, G. B., STREETS, D. G. & TELMER, K. 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5951-5964.
- PIRRONE, N., KEELER, G. J. & ALLEGRI, I. 1996. Particle size distributions of atmospheric mercury in urban and rural areas. *Journal of Aerosol Science*, 27, Supplement 1, S13-S14.

- POISSANT, L., PILOTE, M., BEAUVAIS, C., CONSTANT, P. & ZHANG, H. H. 2005. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and Hg-p) in southern Quebec, Canada. *Atmospheric Environment*, 39, 1275-1287.
- POLARINSTITUTT, N. 2012a. *Svalbardkartet* [Online]. http://eivind.npolar.no/Geocortex/Essentials/Web/viewer.aspx?Site=sybk_v01_no. [Accessed 13.april 2012].
- POLARINSTITUTT, N. 2012b. *Zeppelin stasjon for atmosfærisk forskning og overvåkning* [Online]. Norsk Polarinstitutt. Available: <http://www.npolar.no/no/om-oss/norsk-polarinstitutt-i-nord/zeppelin.html>.
- POLISSAR, A. V., HOPKE, P. K. & PAATERO, P. 1998. Atmospheric aerosol over Alaska - 2. Elemental composition and sources. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 19045-19057.
- POULAIN, A. J., LALONDE, J. D., AMYOT, M., SHEAD, J. A., RAOFIE, F. & ARIYA, P. A. 2004. Redox transformations of mercury in an Arctic snowpack at springtime. *Atmospheric Environment*, 38, 6763-6774.
- QUINN, P. K., MILLER, T. L., BATES, T. S., OGREN, J. A., ANDREWS, E. & SHAW, G. E. 2002. A 3-year record of simultaneously measured aerosol chemical and optical properties at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107.
- QUINN, P. K., SHAW, G., ANDREWS, E., DUTTON, E. G., RUOHO-AIROLA, T. & GONG, S. L. 2007. Arctic haze: current trends and knowledge gaps. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 59, 99-114.
- RAATZ, W. E. & SHAW, G. E. 1984. LONG-RANGE TROPOSPHERIC TRANSPORT OF POLLUTION AEROSOLS INTO THE ALASKAN ARCTIC. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 23, 1052-1064.
- RAHN, K. A. 1981. RELATIVE IMPORTANCES OF NORTH-AMERICA AND EURASIA AS SOURCES OF ARCTIC AEROSOL. *Atmospheric Environment*, 15, 1447-1455.
- RAHN, K. A. 1985. PROGRESS IN ARCTIC AIR CHEMISTRY, 1980-1984. *Atmospheric Environment*, 19, 1987-1994.
- RAMANATHAN, V., CRUTZEN, P. J., KIEHL, J. T. & ROSENFELD, D. 2001. Atmosphere - Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, 294, 2119-2124.
- RANKIN, A. M., WOLFF, E. W. & MARTIN, S. 2002. Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107.
- RAO, M. V. & DUBEY, P. S. 1992. Occurrence of heavy metals in air and their accumulation by tropical plants growing around an industrial area. *Science of the Total Environment*, 126, 1-16.
- RAOFIE, F., SNIDER, G. & ARIYA, P. A. 2008. Reaction of gaseous mercury with molecular iodine, atomic iodine, and iodine oxide radicals - Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 86, 811-820.
- RATCLIFFE, H. E., SWANSON, G. M. & FISCHER, L. J. 1996. Human exposure to mercury: A critical assessment of the evidence of adverse health effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 49, 221-270.
- REA, A. W., LINDBERG, S. E., SCHERBATSKOY, T. & KEELER, G. J. 2002. Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood forests. *Water Air and Soil Pollution*, 133, 49-67.
- RUTTER, A. P. & SCHAUER, J. J. 2007. The impact of aerosol composition on the particle to gas partitioning of reactive mercury. *Environmental Science & Technology*, 41, 3934-3939.
- SAINT-AMOUR, D., ROY, M.-S., BASTIEN, C., AYOTTE, P., DEWAILLY, E., DESPRES, C., GINGRAS, S. & MUCKLE, G. 2006. Alterations of visual evoked potentials in preschool Inuit children exposed to methylmercury and polychlorinated biphenyls from a marine diet. *Neurotoxicology*, 27, 567-578.
- SCHAEDLICH, F. 2004. Problem Resolution
- Tekran Model 1130 & Model 1135. In: INC., T. (ed.). <http://www.atmospheric-research.com>.

- SCHROEDER, W. H., ANLAUF, K. G., BARRIE, L. A., LU, J. Y., STEFFEN, A., SCHNEEBERGER, D. R. & BERG, T. 1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, 394, 331-332.
- SCHROEDER, W. H. & MUNTHER, J. 1998. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment*, 32, 809-822.
- SCHURATH, U. & NAUMANN, K. H. 1998. Heterogeneous processes involving atmospheric particulate matter. *Pure and Applied Chemistry*, 70, 1353-1361.
- SCOTT, K. J. 2001. Bioavailable mercury in arctic snow determined by a light-emitting mer-lux bioreporter. *Arctic*, 54, 92-95.
- SEINFELD, J. H. & PANDIS, S. N. 2006. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, kapittel 8*, Hoboken, N.J., J. Wiley.
- SHAW, G. E. 1982. EVIDENCE FOR A CENTRAL EURASIAN SOURCE AREA OF ARCTIC HAZE IN ALASKA. *Nature*, 299, 815-818.
- SHAW, G. E. 1995. The arctic haze phenomenon. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 76, 2403-2413.
- SIMPSON, W. R., VON GLASOW, R., RIEDEL, K., ANDERSON, P., ARIYA, P., BOTTENHEIM, J., BURROWS, J., CARPENTER, L. J., FRIESS, U., GOODSITE, M. E., HEARD, D., HUTTERLI, M., JACOBI, H. W., KALESCHKE, L., NEFF, B., PLANE, J., PLATT, U., RICHTER, A., ROSCOE, H., SANDER, R., SHEPSON, P., SODEAU, J., STEFFEN, A., WAGNER, T. & WOLFF, E. 2007. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4375-4418.
- SKOOG, D. A. 2004. *Fundamentals of analytical chemistry*, Belmont, Calif., Thomson Brooks/Cole.
- SKOV, H., BROOKS, S. B., GOODSITE, M. E., LINDBERG, S. E., MEYERS, T. P., LANDIS, M. S., LARSEN, M. R. B., 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, 5452-5463.
- SKOV, H., CHRISTENSEN, J. H., GOODSITE, M. E., HEIDAM, N. Z., JENSEN, B., WAHLIN, 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, 2373-2382.
- SLEMR, F., BRUNKE, E. G., EBINGHAUS, R., TEMME, C., MUNTHER, J., WANGBERG, I., SCHROEDER, W., STEFFEN, A. & BERG, T. 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters*, 30.
- SNIDER, G., RAOFIE, F. & ARIYA, P. A. 2008. Effects of relative humidity and CO(g) on the O(3)-initiated oxidation reaction of Hg(0)(g): kinetic & product studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 5616-5623.
- SOERENSEN, A. L., SKOV, H., JACOB, D. J., SOERENSEN, B. T. & JOHNSON, M. S. 2010. Global Concentrations of Gaseous Elemental Mercury and Reactive Gaseous Mercury in the Marine Boundary Layer. *Environmental Science & Technology*, 44, 7425-7430.
- SOMMAR, J., ANDERSSON, M. E. & JACOBI, H. W. 2010. Circumpolar measurements of speciated mercury, ozone and carbon monoxide in the boundary layer of the Arctic Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5031-5045.
- SOMMAR, J., WANGBERG, I., BERG, T., GARDFELT, K., MUNTHER, J., RICHTER, A., URBA, A., WITTROCK, F. & SCHROEDER, W. H. 2007. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Alesund (79 degrees N), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 151-166.
- SPROVIERI, F., PIRRONE, N., LANDIS, M. S. & STEVENS, R. K. 2005. Atmospheric mercury behavior at different altitudes at Ny Alesund during Spring 2003. *Atmospheric Environment*, 39, 7646-7656.
- STEEN, A. O., BERG, T., DASTOOR, A. P., DURNFORD, D. A., ENGELSEN, O., HOLE, L. R. & PFAFFHUBER, K. A. 2011a. Natural and anthropogenic atmospheric mercury in the European Arctic: a fractionation study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6273-6284.

- STEEN, A. O., BERG, T., HOLE, L. R., LIEHAGEN, S., PFAFFHUBER, K. A. & STEINNES, E. 2011b. Temporal variations of trace elements in a small arctic river during the melting season. Ikke-publisert manuskript.
- STEEN, A. O., BERG, T., HOLE, L. R., PFAFFHUBER, K. A. & STEINNES, E. 2011c. Seasonal variability in the gaseous elemental 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., DOMMERGUE, A., EBINGHAUS, R., FERRARI, C., GARDFELDT, K., GOODSITE, M. E., LEAN, D., POULAIN, A. J., SCHERZ, C., SKOV, H., SOMMAR, J. & TEMME, C. 2008. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1445-1482.
- STEFFEN, A., SCHROEDER, W., MACDONALD, R., POISSANT, L. & KONOPLEV, A. 2005. Mercury in the Arctic atmosphere: An analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and a comparison with observations at Amderma (Russia) and Kuujuarapik (Canada). *Science of the Total Environment*, 342, 185-198.
- STEPHENS, C. R., SHEPSON, P. B., STEFFEN, A., BOTTENHEIM, J. W., LIAO, J., HUEY, L. G., APEL, E., WEINHEIMER, A., HALL, S. R., CANTRELL, C., SIVE, B. C., KNAPP, D. J., MONTZKA, D. D. & HORN BROOK, R. S. 2012. The relative importance of chlorine and bromine radicals in the oxidation of atmospheric mercury at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 117.
- STOHL, A. 2006. Characteristics of atmospheric transport into the Arctic troposphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111.
- STRANDBERG, T. 2011. *Flukser av kvikksølv mellom snø/jord og atmosfære*. Master of Science, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- STRATTON, W. J., LINDBERG, S. E. & PERRY, C. J. 2001. Atmospheric mercury speciation: Laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury. *Environmental Science & Technology*, 35, 170-177.
- STREETS, D. G., HAO, J., WU, Y., JIANG, J., CHAN, M., TIAN, H. & FENG, X. 2005. Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmospheric Environment*, 39, 7789-7806.
- STROM, J., UMEGARD, J., TORSETH, K., TUNVED, P., HANSSON, H. C., HOLMEN, K., WISMANN, V., HERBER, A. & KONIG-LANGLO, G. 2003. One year of particle size distribution and aerosol chemical composition measurements at the Zeppelin Station, Svalbard, March 2000-March 2001. *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, 1181-1190.
- STRÖM, J. 10.5.2012 2012. RE: e-postkorrespondanse.
- SUBIR, M., ARIYA, P. A. & DASTOOR, A. P. 2011. A review of uncertainties in atmospheric modeling of mercury chemistry I. Uncertainties in existing kinetic parameters - Fundamental limitations and the importance of heterogeneous chemistry. *Atmospheric Environment*, 45, 5664-5676.
- SWARTZENDRUBER, P. C., JAFFE, D. A., PRESTBO, E. M., WEISS-PENZIAS, P., SELIN, N. E., PARK, R., JACOB, D. J., STRODE, S. & JAEGLE, L. 2006. Observations of reactive gaseous mercury in the free troposphere at the Mount Bachelor Observatory. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111.
- TEKRAN. Available: <http://www.tekran.com/products/ambient-air/tekran-model-2537-cvafs-automated-mercury-analyzer/> [Accessed 05.03 2012].
- TEKRAN 2006a. *Model 1130: Mercury speciation unit. User manual*, Toronto, Canada.
- TEKRAN 2006b. *Model 1135: Particulate Mercury Unit. User manual*, Toronto, Canada.
- TEKRAN 2006c. *Model 2537A: Ambient mercury vapour analyzer*, Toronto, Canada.
- TEMME, C., EINAX, J. W., EBINGHAUS, R. & SCHROEDER, W. H. 2003. Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the Antarctic and over the south Atlantic Ocean during polar summer. *Environmental Science & Technology*, 37, 22-31.

- TOKOS, J. J. S., HALL, B., CALHOUN, J. A. & PRESTBO, E. M. 1998. Homogeneous gas-phase reaction of Hg⁰ with H₂O₂, O₃, CH₃I, and (CH₃)₂S: Implications for atmospheric Hg cycling. *Atmospheric Environment*, 32, 823-827.
- TRUJILLO, P. E. & CAMPBELL, E. E. 1975. DEVELOPMENT OF A MULTISTAGE AIR SAMPLER FOR MERCURY. *Analytical Chemistry*, 47, 1629-1634.
- VALVED, H. 2008. *Atmosfærisk kvikksølvspesiering i Ny-Ålesund: hvor pålitelig er den nåværende metoden?*
- WALKER, C. H. 2006. *Principles of ecotoxicology*, Boca Raton, Fla., CRC Taylor & Francis.
- WIBETOE, G. 2008. *Kvikksølv* [Online]. <http://www.mn.uio.no/kjemi/tjenester/kunnskap/periodesystemet/vis.php?e=Hg&vis=alt>: UiO. 2011].
- WIEDENSOHLER, A. 1988. AN APPROXIMATION OF THE BIPOLAR CHARGE-DISTRIBUTION FOR PARTICLES IN THE SUB-MICRON SIZE RANGE. *Journal of Aerosol Science*, 19, 387-389.
- XIU, G. L. L., JIN, Q. X., ZHANG, D. N., SHI, S. Y., HUANG, X. J., ZHANG, W. Y., BAO, L., GAO, P. T. & CHEN, B. 2005. Characterization of size-fractionated particulate mercury in Shanghai ambient air. *Atmospheric Environment*, 39, 419-427.
- YR.NO. *Polar nights and midnight sun* [Online]. <http://om.yr.no/about/midnight-sun/>: Meteorologisk institutt.
- ZHANG, L., WRIGHT, L. P. & BLANCHARD, P. 2009. A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury. *Atmospheric Environment*, 43, 5853-5864.

Vedlegg

Vedlegg A: Figurliste.....	ii
Vedlegg B: Luftmassetrajektorier.....	iv

Vedlegg A: Figurliste

Forsidebilde: Zeppelin sett fra Ny-Ålesund (Foto: Moen, 2011)

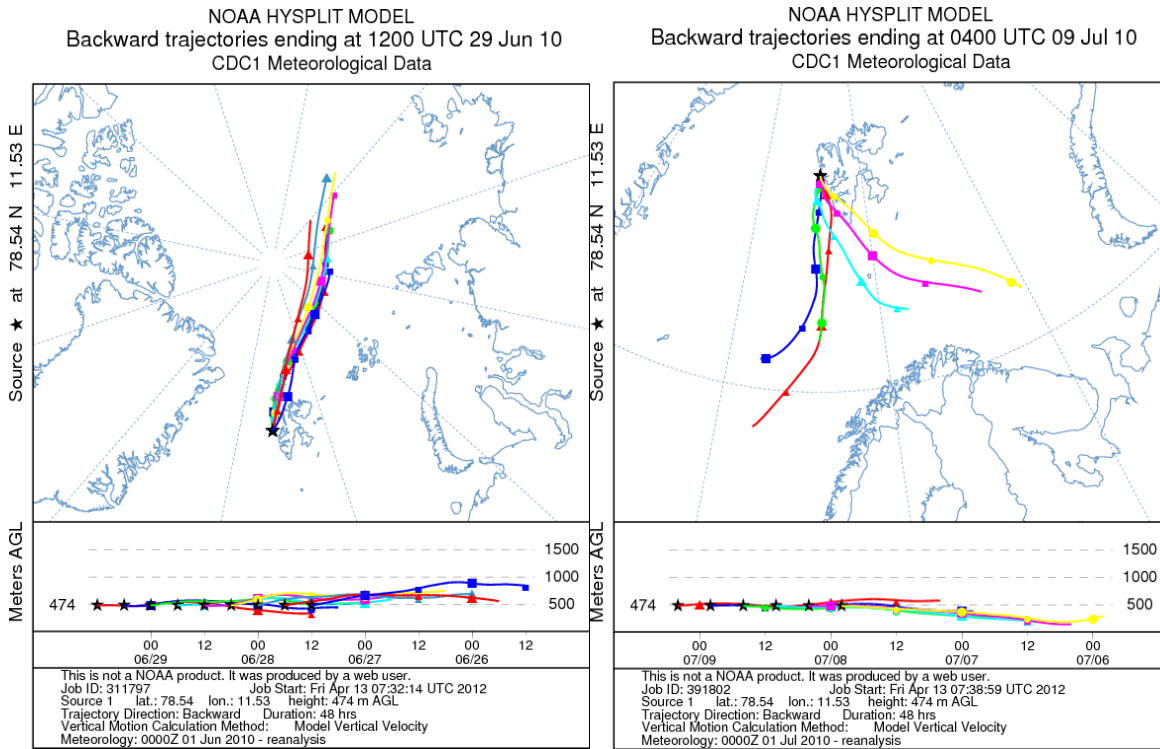
Figur 1: Kilder til atmosfærisk kvikksølv (hentet fra AMAP/UNEP, 2008).	5
Figur 2: Sirkulering av kvikksølv i atmosfæren	11
Figur 3: Reaksjoner med kvikksølv i en vanddråpe hentet fra (Bullock and Brehme, 2002)	14
Figur 4: Global troposfærisk sirkulering(Berger, 2002).	17
Figur 5: Kart over Ny-Ålesund og Zeppelinstasjonen(Hentet fra Holmen et al., 1995) og Ny-Ålesund markert på kart over Svalbard (Modifisert fra Norskpolarinstitutt, 2012a).	23
Figur 6: Zeppelifjellet med Ny-Ålesund i forgrunnen, målestasjon markert med pil (foto: Moen 2011).	24
Figur 7: Fraksjoneringsenheten på taket av Zeppelinstasjonen, Ny-Ålesund og Kongsfjorden i bakgrunnen, samt luftinntak, her uten varmekappe til ære for fotografen.	25
Figur 8: Oppsett ev instrument, hentet fra(Landis et al., 2002)	27
Figur 9: GEM, PBM og GOM målt i perioden 1.6.10 til 16.8.11. MDL er deteksjonsgrensen for PBM og GOM.	35
Figur 10: GEM, GOM og PBM målt i perioden 1.6.10 til 16.8.11	36
Figur 11: Konsentrasjon av PBM. Skifte av glassutstyr markert med fargeendring	38
Figur 12: Øvre panel: Daglige snitt av GEM målt med NTNU og NILUs Tekran 2537-instrument. Nedre panel: Differansen mellom målingene med de to instrumentene.	41
Figur 13: Tetthet av aerosoler for perioden 1.6.10-18.8.11, oppgitt som snittverdier for hver time. Tetthet er oppgitt som cm ⁻³ .	44
Figur 14: Sammenstilling av data for de fire første episodene hvor PBM har minkende trend. Fra venstre til høyre vises episode m1-m4.	49
Figur 15: Sammenstilling av data for de tre siste episodene hvor PBM har minkende trend. Fra venstre mot høyre vises episode m5-m7.	50
Figur 16: Sammenstilling av data for de fire første episodene hvor PBM har økende trend. Fra venstre mot høyre vises episode ø1-ø4.	52

Figur 17: Sammenstilling av data for episode fem til syv hvor PBM har økende trend. Fra venstre mot høyre vises episode 05-07.	54
Figur 18: Sammenstilling av data for episode åtte til tolv hvor PBM har økende trend. Fra venstre mot høyre vises episode 08-12.	56
Figur 19: Korrelasjoner mellom de tre kvikksølvfraksjonene i episoder utvalgt grunnet endring i PBM.	58
Figur 20: Korrelasjon mellom kvikksølvfraksjoner og tetthet av aerosoler.	62
Figur 21: Korrelasjoner mellom PBM og meteorologiske data vises i figur a og c, og korrelasjoner mellom GEM og meteorologiske data vises i figur b og d.	65
Figur 22: Korrelasjoner mellom tetthet av aerosoler og metrologiske data.	67
Figur 23: Korrelasjoner mellom PBM, GOM, GEM og aerosolfraksjoner fra episoder hvor PBM har en avtagende trend.	69
Figur 24: Korrelasjoner mellom PBM, GOM, GEM og aerosolfraksjoner fra episoder hvor PBM har en økende trend.	71
Figur 25: GEM, PBM, GOM(øvre panel) og tetthet av aerosoler(nedre panel) i de to AMDEene.	76
Figur 26: Metrologiske forhold ved Zeppelinstasjonen under AMDE 1 og 2.	78
Figur 27: Sammensetning av aerosoler mellom 0,025 og 0,8 μ m i de to AMDEer.	80
Figur 28: Korrelasjon mellom de tre kvikksølvfraksjonene og størrelsesfraksjoner av aerosoler under AMDE 1 (figur a) og AMDE2 (figur b).	81
Figur 29: GOM i perioden 1.6.10 til 16.8.11.	83
Figur 30: Sommerkonsentrasjoner av GOM i 2010 og 2011.	85
Figur 31: Sammenstilling av data for to episoder med høye konsentrasjoner av GOM sommerstid.	86
Figur 32: Korrelasjoner mellom kvikksølvfraksjonene GEM, PBM og GOM og størrelsesfraksjoner av aerosoler.	91

Vedlegg B: 48timers tilbaketrajektorier for de utvalgte episoder.

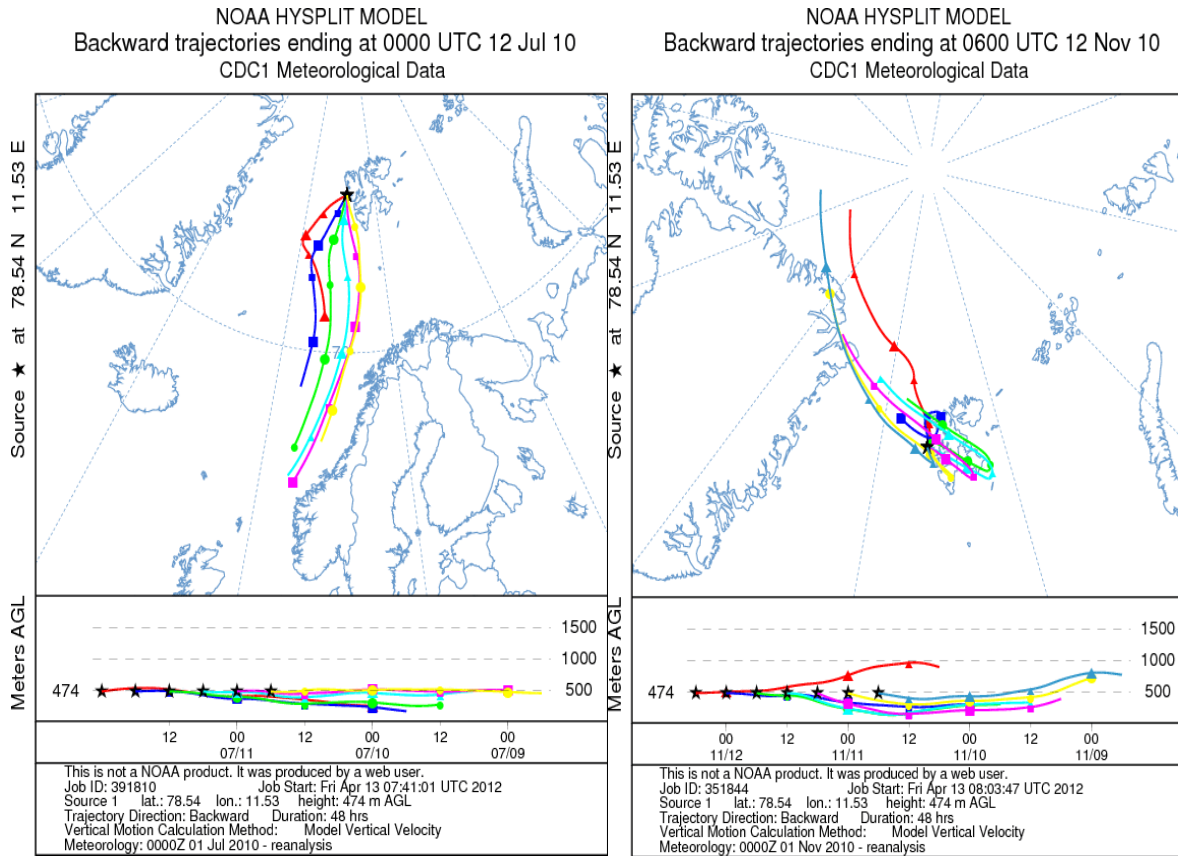
Trajektoriene er laget ved hjelp av NOAAs nettbaserte HYSPLIT-modell og med datasettet REANALYSIS.

Episoder hvor PBM har minkende konsentrasjon:

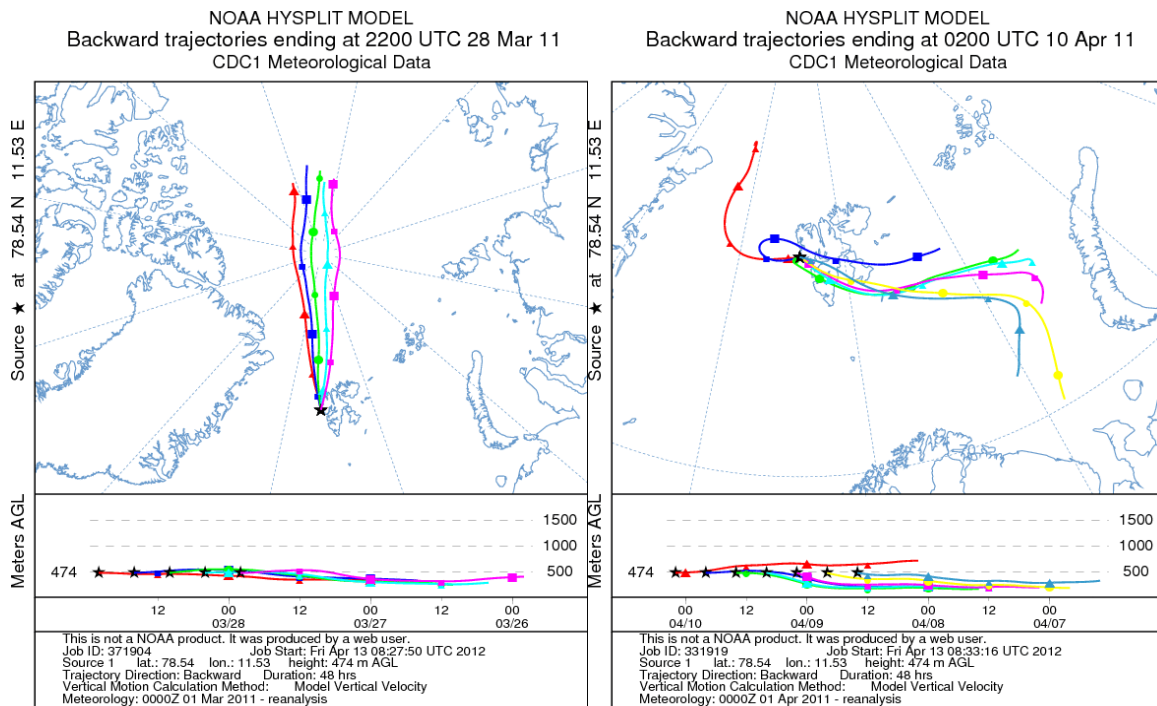


Vedlagt figur 1: episoder m1 og m2

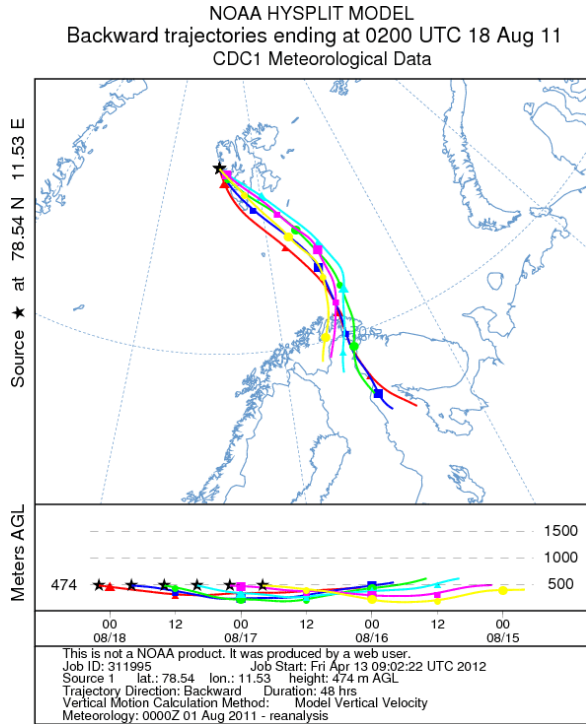
Vedlegg



Vedlagt figur 2: episoder m3 og m4

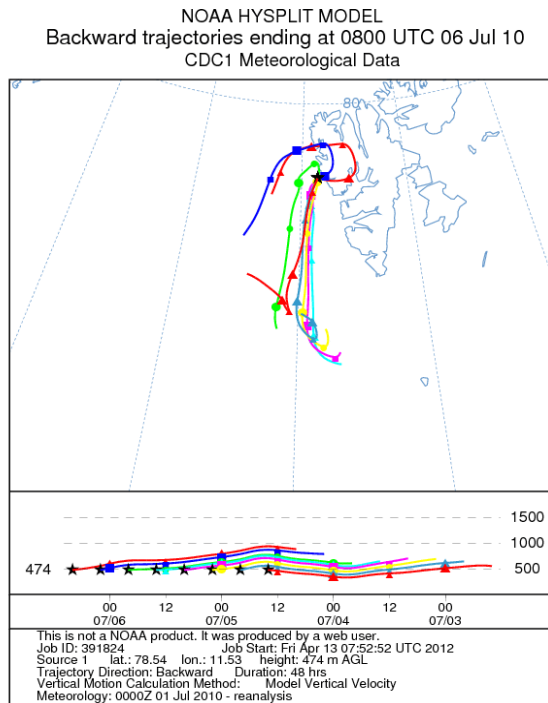
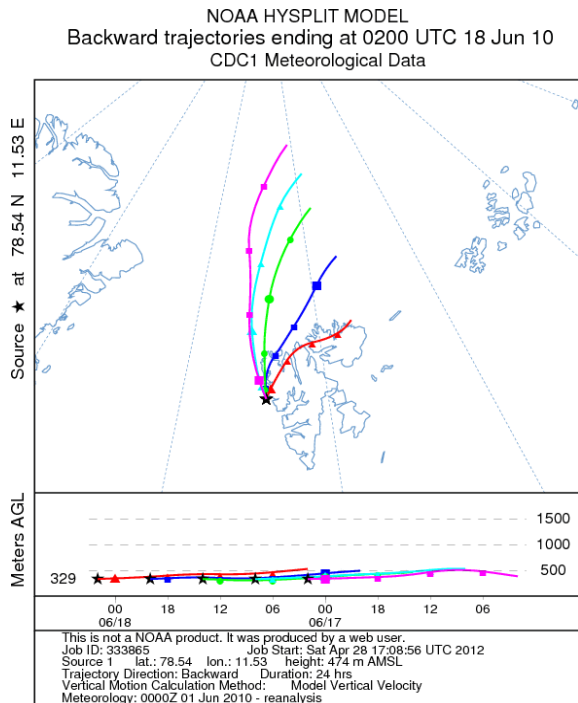


Vedlagt figur 3: episoder m5 og m6

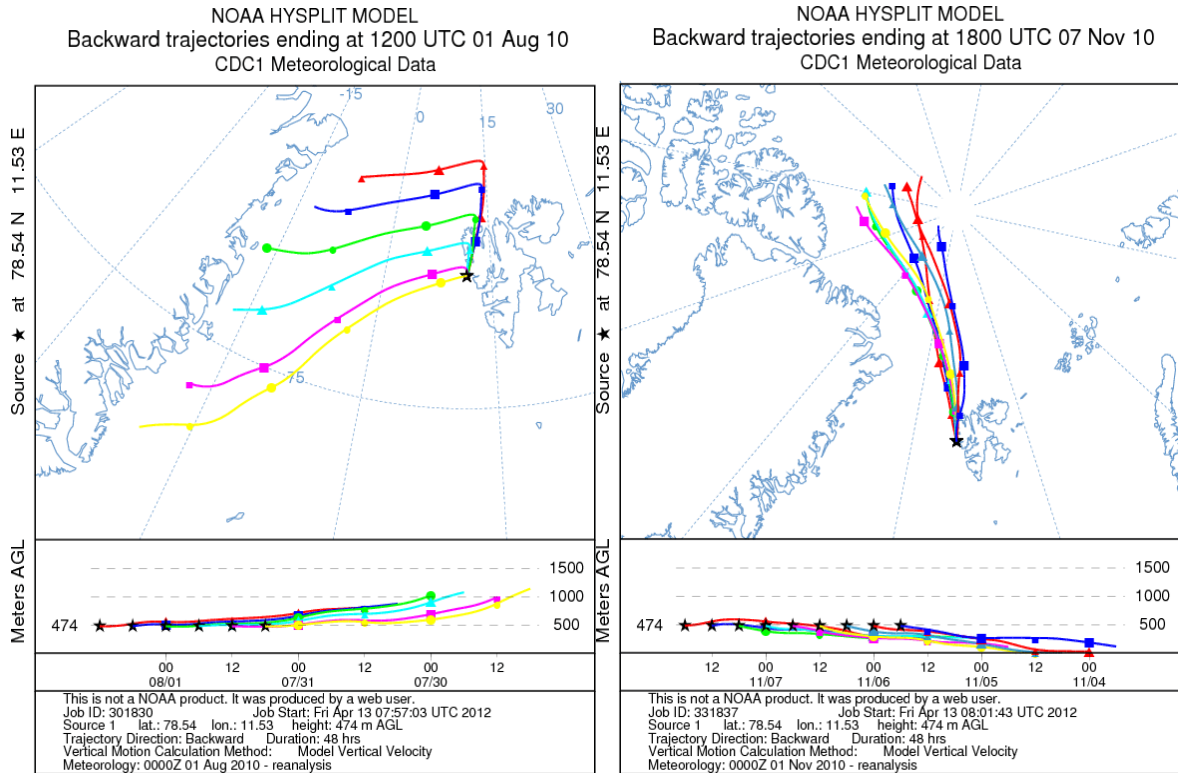


Vedlagt figur 4: episode m7

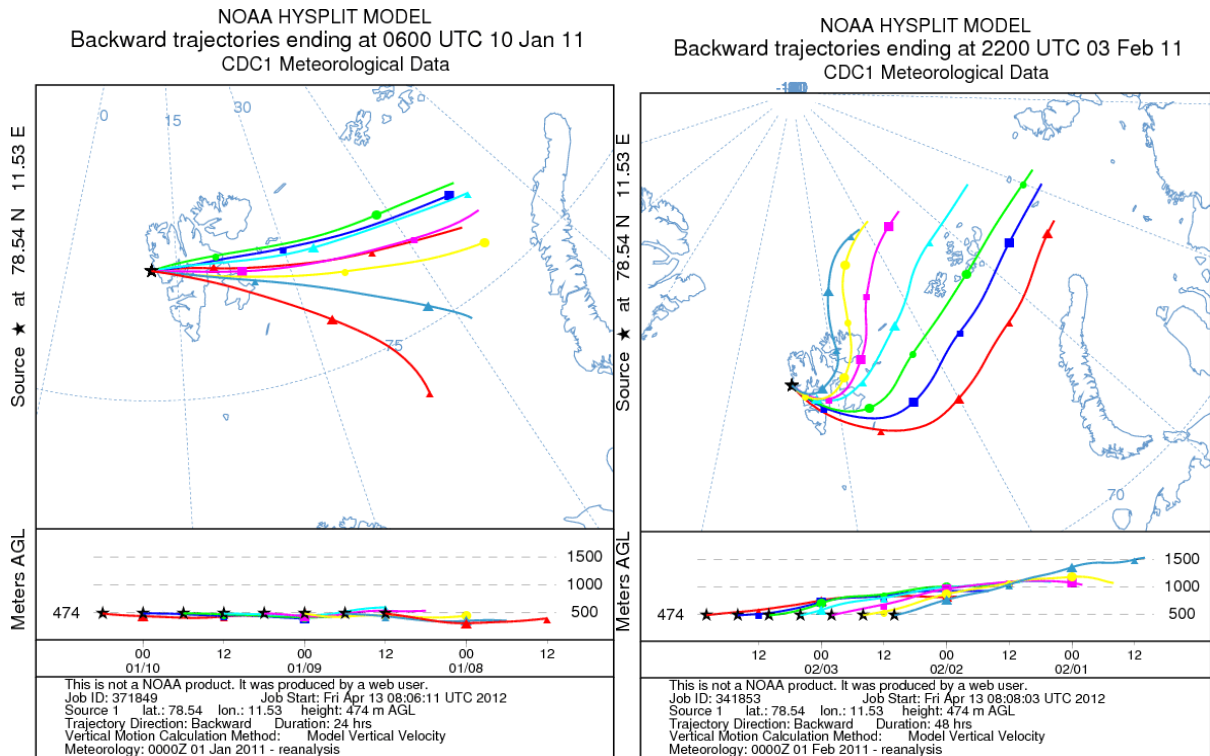
Episoder hvor PBM har økende konsentrasjon:



Vedlagt figur 5: Episoder ø1 og ø2

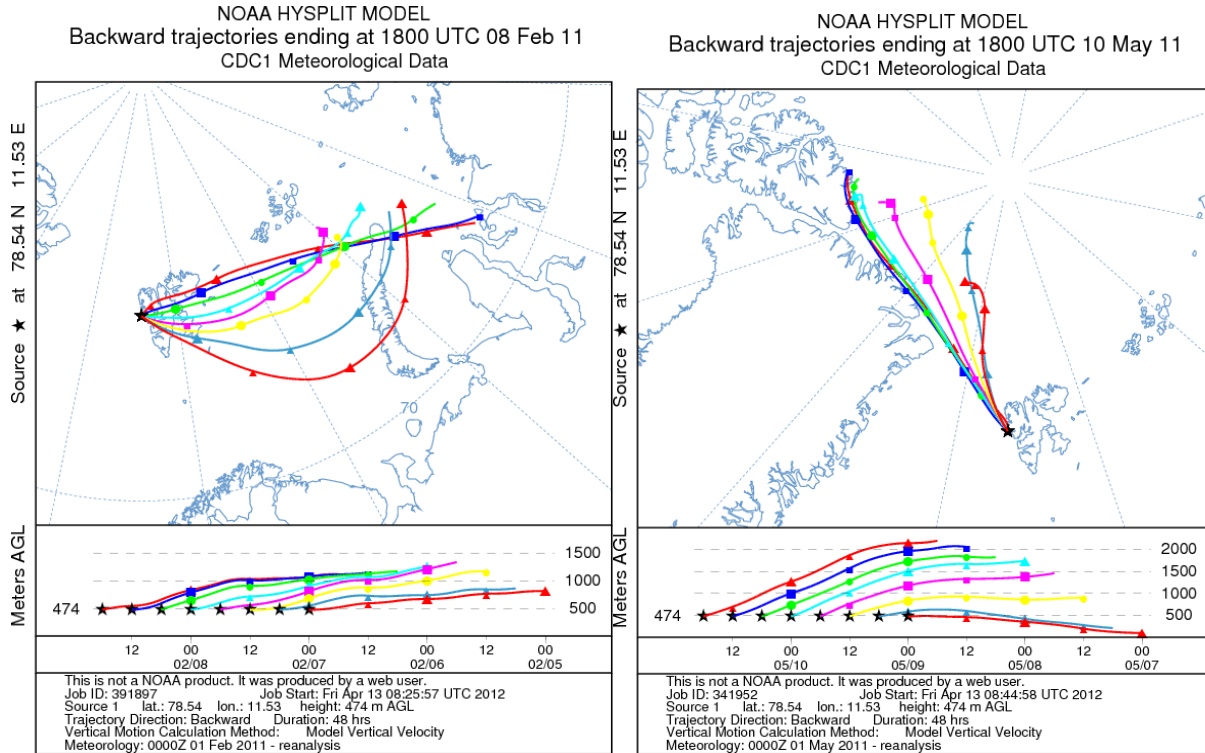


Vedlagt figur 6: Episoder ø3 og ø4

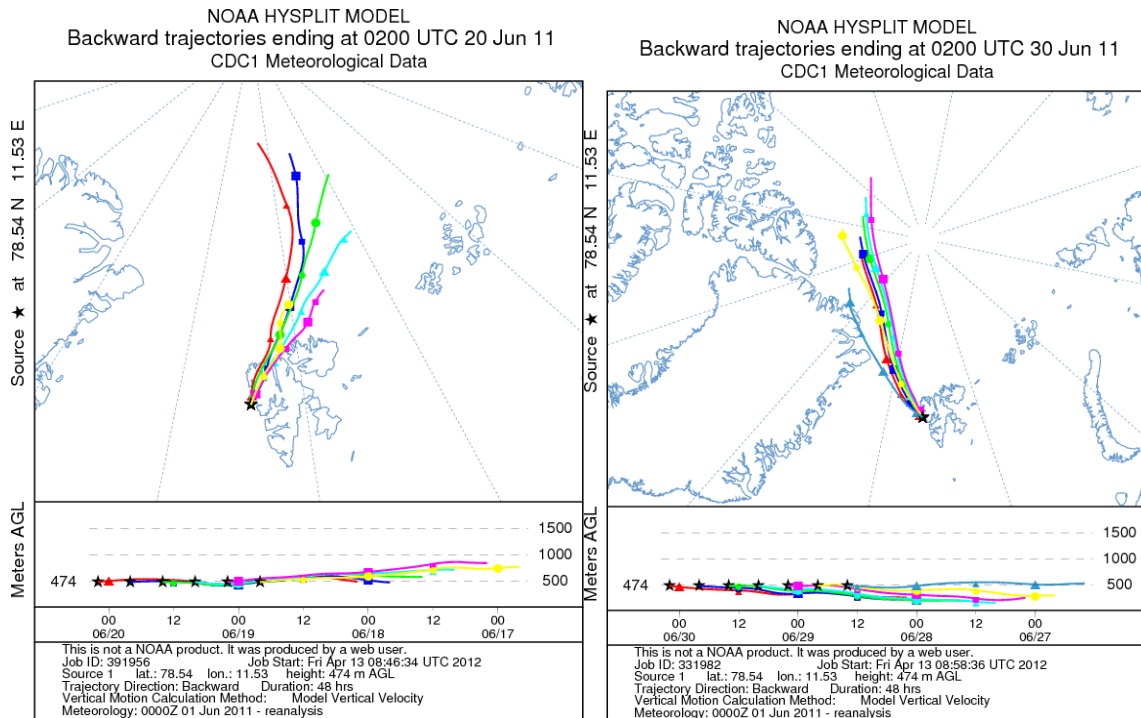


Vedlagt figur 7: Episoder ø5 og ø6

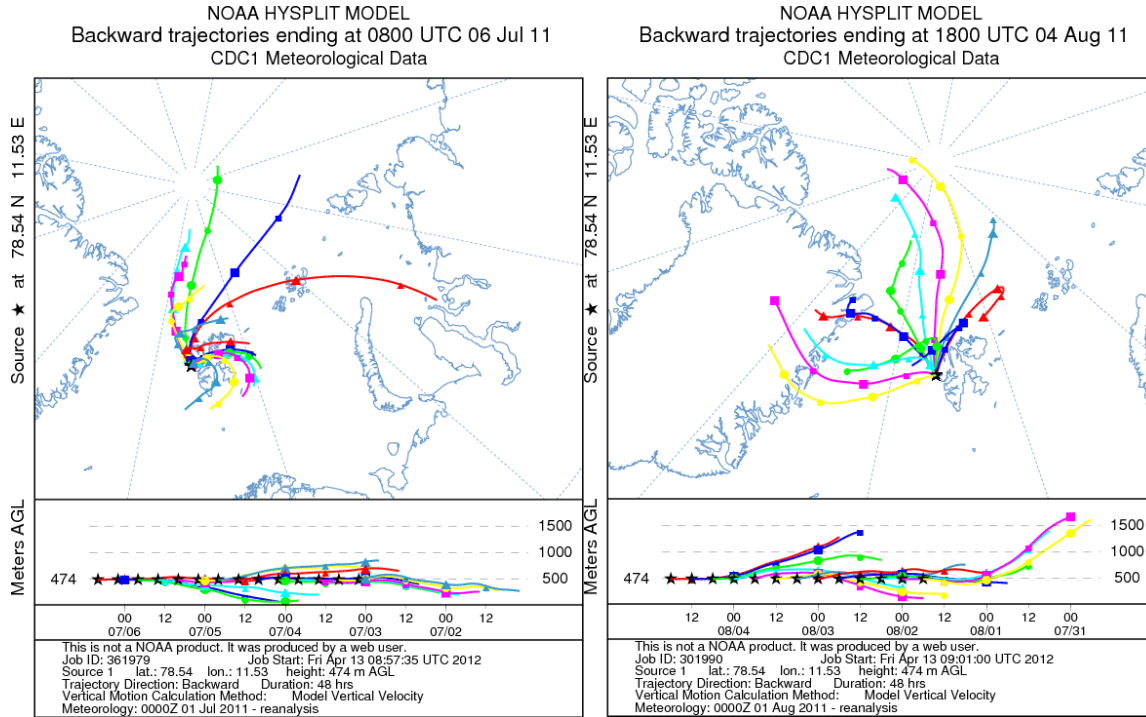
Vedlegg



Vedlagt figur 8: episoder ø7 og ø8

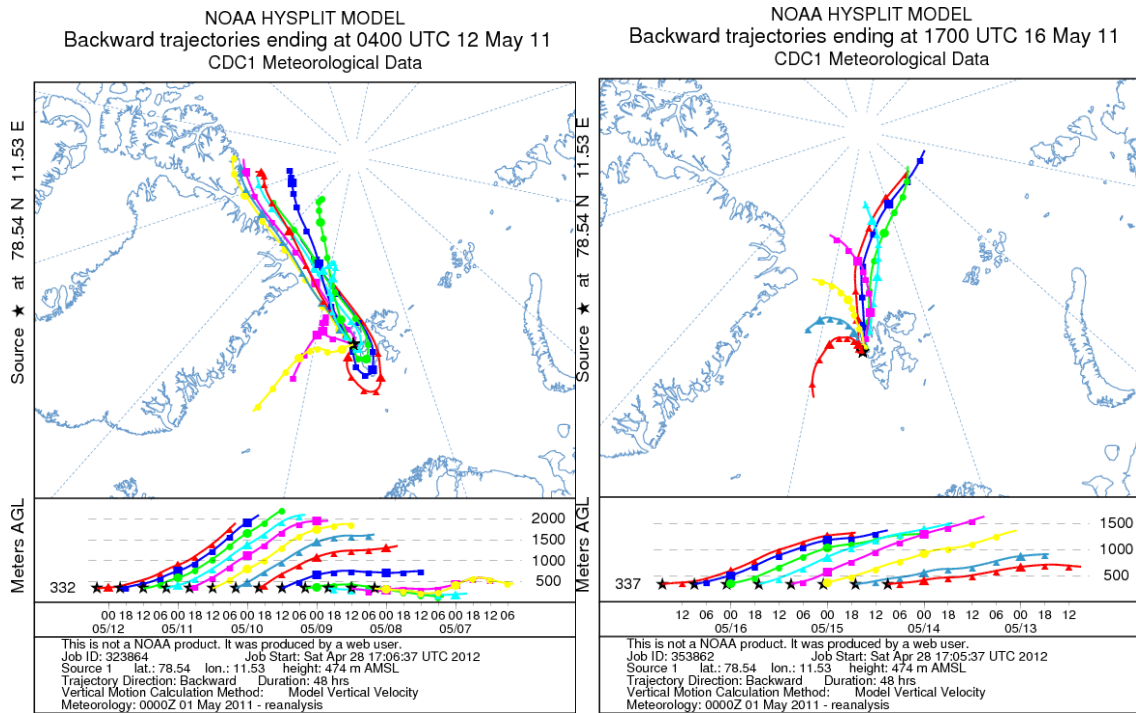


Vedlagt figur 9: Episoder ø9 og ø10



Vedlagt figur 10: Episoder ø11 og ø12

AMDEer:



Vedlagt figur 11: AMDE1 og AMDE 2

