

Høj vinterafgasning af kviksølv fra Atlanterhavet

3. rejsebrev fra Harvard

Atmosfæriske målinger fra *Galathea 3* har via samarbejde med Harvard givet nyt indblik i kviksølvs (Hg) globale kredsløb.

Af Anne Lærke Sørensen^{*1}, Elsie Sunderland², Henrik Skov¹

¹Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet, Roskilde, ²Harvard University School of Public Health & School of Engineering and Applied Sciences, Harvard, MA, USA

Under min ph.d. var jeg udstationeret et år ved Harvard for at indgå i et samarbejde omkring modeludvikling. Mit bidrag var målinger af kviksølv fra Galathea 3-ekspeditionen. Målingerne skulle bruges til at forbedre Harvards 3D globale atmosfæriske model GEOS-Chem.

Under min tid på Harvard skrev jeg to rejsebrev til Dansk Kemi. Det første (fra nr. 11, 2008) blev skrevet et halvt år efter jeg startede min ph.d. Her præsenterede jeg en skitse over mit kommende arbejde. Den næste artikel (fra nr. 6/7, 2009) handlede om at være udstationeret. 2½ år efter den første artikel er min afhandling nu afleveret, og den første uge i maj befandt jeg mig igen på Harvard for at fremlægge resultaterne af vores samarbejde.

Kviksølvproblematikken

Hvorfor egentlig interessere sig for kviksølv og interaktionen mellem luft og hav?

For at sige det kort, så er menneskelige udledninger af kviksølv til atmosfæren et globalt helbredsmæssigt problem. Ikke pga. en direkte effekt i atmosfæren, men gennem dets afsætning til havet og efterfølgende optag i den akvatiske fødekæde. Afsætning fra atmosfæren er den primære kilde til kviksølv i havet, mens en mindre del stammer fra flodudløb. I havet kan kviksølv optages i fødekæden, hvor det bioakkumulerer og derfor findes i høje koncentrationer i de øverste led af fødekæden.

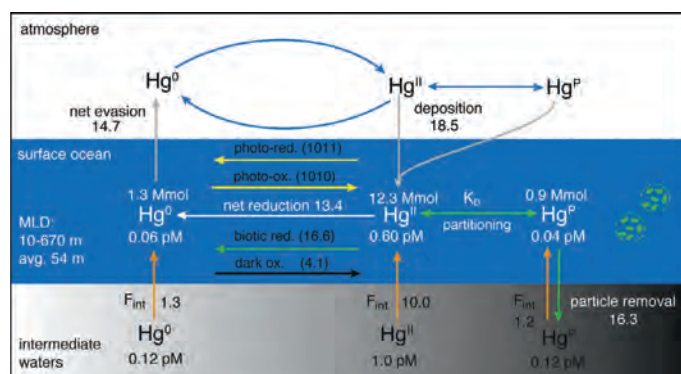
En høj koncentration af kviksølv i vores diæt kan bl.a. give hovedpine, svigtende koncentrationsevne og tilmed nerveskader. Særligt udsatte er fostre, men også børn og voksne i befolkningsgrupper med et højt indtag af fisk. Som følge af faren for hjerne-skader på fostre anbefaler EU en maks. mængde af fisk i kosten til gravide kvinder.

Pga. de skadelige virkninger af kviksølv, både i økosystemerne og på mennesker, er det vigtigt at få en større forståelse af kviksølvs kredsløb. Mit fokus har været at øge forståelsen af, hvad afgasning af Hg fra havet til atmosfæren betyder for nettotilførslen af Hg til havet og dermed også for levetiden af Hg i det globale kredsløb, og det mulige optag i fødekæden nu og i fremtiden.

Kviksølvs kredsløb

Elementært kviksølv (Hg^0) og gasformigt oxideret kviksølv (Hg^{II}) er to former af kviksølv, der begge findes på gasform i atmosfæren og i havet, men de har meget forskellige egenskaber. Hg^0 i luften reagerer og afsættes langsomt, har en atmosfærisk levetid på ½-1 år

og udgør >95% af kviksølv i atmosfæren. Det er også Hg^0 , der afgasser fra havet. Det kan lade sig gøre, fordi havet i langt de fleste tilfælde er overmættet med Hg^0 , der dannes ved reduktion af akvatisk Hg^{II} (figur 1).



Figur 1. Oversigt over de vigtigste stoffer og reaktioner, der er inkluderet i GEOS-Chems havmodel og et budget fra den publicerede model for 2008. Enheden er i Mmol/y, hvis ikke andet er angivet. MLD (Mixed Layer Depth) beskriver dybden af overfladehavet i modellen. F_{int} angiver netto-udvekslingen fra de dybere vandmasser og til overfladehavet gennem ændringer i dybden af MLD og gennem Ekman pumping [3].

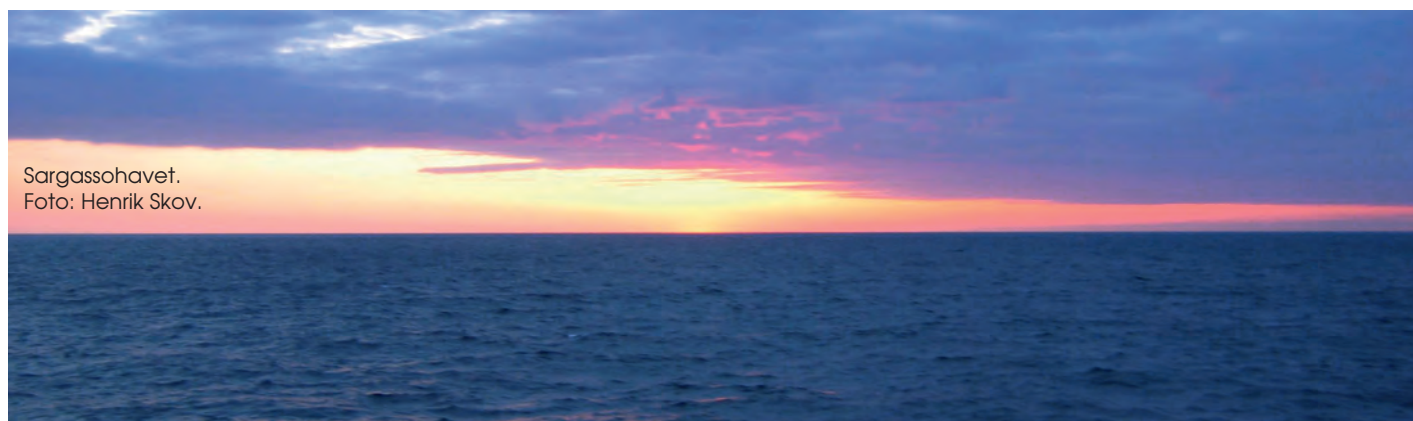
Hg^{II} er kviksølv i oxidationstrin 2, som modsat Hg^0 hurtigt forsvinder fra atmosfæren ved enten tør eller våd afsætning. Det dannes gennem oxidation af Hg^0 i atmosfæren (figur 1). De fleste mener ikke, at Hg^{II} reduceres i atmosfæren, til gengæld ved man, at det

Hvor stammer kviksølv i atmosfæren fra?

Kviksølv bliver både udledt til atmosfæren fra naturlige og menneskeskabte kilder.

De primære naturlige kilder er vulkaner og geotermisk aktivitet. Da Hg er et grundstof, nedbrydes det ikke, men cirkulerer i miljøet, efter det er frigivet. Der sker derfor også en afgasning/genudledning til atmosfæren fra land og hav af tidligere afsat Hg. De menneskeskabte udledninger stammer bl.a. fra kulkraftværker, affaldsafbrænding, guldudvinding, cementproduktion.

Man mener, at den naturlige udledning (inkl. genudledning) er på omkring 5000 ton Hg pr. år, mens direkte udledninger som funktion af menneskelig aktivitet menes at bidrage med 2500 ton pr. år [5]. Udledninger fra havet ansås at være en ca. lige så stor kilde til kviksølv til atmosfæren som udledningerne fra menneskelig aktivitet.



sker i havet, hvor det igen kan reduceres til Hg^0 . Hg^{II} kan i havet også bindes til organisk materiale og synke til de dybere vandmasser, eller det kan omdannes til methylkviksølv og optages i fødekæden (ikke inkluderet i figur 1).

På Galathea 3-ekspeditionen blev der målt Hg^0 og Hg^{II} i det marine grænselag (nederste del af atmosfæren) under hele ekspeditionen, og der blev dermed skabt et unikt datasæt, der dækker de fleste oceaner.

Sæsonvariation i skibsmålinger over Atlanten

Ved at kombinere Hg^0 -målingerne fra *Galathea 3* med tidligere skibsmålinger fra Atlanterhavet kunne vi vise, at der i det atlantiske marine grænselag er en sæsonvariation i koncentrationerne af Hg^0 (figur 2) [1]. Vi så også, at Hg^0 -koncentrationerne i de må-

neder de var højest, ofte var højere end Hg^0 i samme periode over land. Det tyder på, at der på havet findes en sæsonafhængig kilde til Hg^0 . Vi satte os for at undersøge:

- om de varierende målinger kunne skyldes en sæsonafhængig afgasning fra havet og
- hvilke processer der kunne drive en sæsonafhængighed.

Modellering af havet

Til at undersøge vores hypotese valgte vi at bruge GEOS-Chem-modellen. Det er en 3D global atmosfære-kemisk model fra Harvard Universitet, der simulerer transport og kemisk omdannelse af kviksølv i atmosfæren. Atmosfæren simuleres med 48 vertikale lag og med en horisontal opløsning på $4^\circ \times 5^\circ$ og et tidsinterval på 1 time. Baseret på laboratoriestudier og teoretisk kemi er Br-ato-



YARA PRAXAIR

Gas-teknologier med kant

Yara Praxair A/S introducerer nye, spændende teknologier for anvendelse af nitrogen og ilt til farmaceutiske og biofarmaceutiske industrier. Teknologierne, der ofte kan eftermonteres bestående udstyr, medfører: større kontrol over processerne, mindre omkostninger, større kapacitet og et mere ensartet slutprodukt.

Fermentering

»Direkte Oxygen Injection« (DOI) giver en betydelig højere kapacitetsudnyttelse af ilt i aerobiske processer og er 1,5 til 2 gange mere effektiv end »Simple Oxygen Injection« (SOI).

Frysetørring

Med *ControlLyo™ Nucleation on Demand* introducerer Praxair en ny og unik teknologi til frysetørring, der forbedrer slutproduktets ensartethed og optimerer procestiden med op til 40%.

Se det med dine egne øjne!
Bestil Praxair's informative video om *ControlLyo™* (se nedenfor).

Reaktor køling

Tre forskellige teknologier der tilbyder, at du kan opnå meget lave temperaturer uden isdannelser.

Genvinding af opløsningsmidler

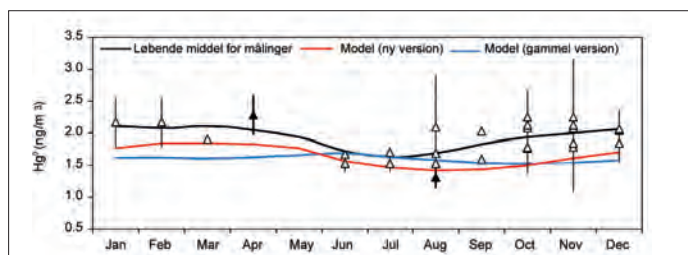
Unikke løsninger, der sikrer dig meget lave driftomkostninger, høj driftsikkerhed og samtidig en særdeles høj renhed i genvinding. Herudover er der mulighed for separering af sammenblandede opløsningsmidler, således at de kan genanvendes.

Yara Praxair A/S er en del af Praxair Inc, en af verdens største gasproducenter, og er totalleverandør af diverse gasser, herunder special- og medicinske gasser, industrielle gasser samt tøris.

Du kan få yderligere oplysninger, herunder *ControlLyo™* -videoen hos:
Ole Jensen: Dir. Tlf. +45 4033 2927
Email: ole.jensen@yarapraxair.com

ControlLyo™
- et Praxair registreret varemærke

Yara Praxair A/S
Røde Banke 120
7000 Fredericia
Tlf. 7620 8800
www.yarapraxair.com



Figur 2. Sæsonvariation for Hg^0 i Atlanterhavet (nordlige hemisfære) fra modelresultater (ny version [3], gammel version [2,4]) og skibsmålinger i det marine grænse-lag. Fyldte sorte trekanter viser målinger fra Galathea 3 i Atlanten, referencer til de andre skibsmålinger kan findes i [1].

mer identificeret som vigtigste Hg^0 -oxidant og derfor også anvendt i GEOS-Chem-modellen [2]. Modellen holder sig dog ikke kun til atmosfæren, men er blevet udviklet til også at beskrive de processer, der sker i havoverfladen (figur 1) og de øverste jordlag.

Vi startede med at sammenligne den eksisterende version af modellen med vores resultater fra målingerne i det atlantiske marine grænse-lag. Modellen var ikke i stand til at simulere sæsonvariationen (figur 2). Da vi kiggede nærmere på modellen, fandt vi ud af, at den indeholdt en simplificeret beskrivelse af kviksølvs reaktioner i havet. Vi opdaterede modellen til bl.a. at inkludere separate redox-reaktioner og en ny parameterisering af absorption af kviksølv til organisk materiale og disse partiklers evne til at synke (figur 1) [3]. Efter implementeringen af disse forbedringer viste modellen nu en sæsonvariation for Hg^0 i det atmosfæriske marine grænse-lag (figur 2). Vi kunne også se, at afgangningen fra hav til luft var specielt stor i Atlanterhavet i sammenligning med andre have (figur 3). Ved en nærmere analyse af resultaterne fra modellen kunne det konkluderes, at den høje afgangning fra Atlanterhavet stammer fra forhøjede koncentrationer af Hg i de dybere vandmasser. Koncentrationerne er forhøjede

Parameterisering af afgangning fra havet

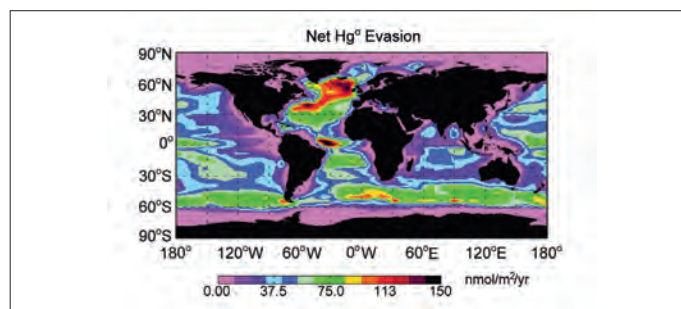
Der findes i øjeblikket ingen metode til direkte at måle afgangning af Hg fra havet. For at bestemme afgangningen ud fra målinger er man derfor nødt til at bruge en parameterisering for luft-hav-udveksling. Det er først for nylig blevet muligt, idet det kræver samtidige målinger af både Hg^0 i vand og i luft med en høj tidsmæssig opløsning. Der er nu metoder til at måle Hg^0 i begge elementer med 5 minutters opløsning. I GEOS-Chem-modellen bruger vi denne parameterisering til at udregne udvekslingen mellem luft og hav i modellen.

Der bruges en "two-layer thin film transfer model" til parameteriseringen (ligning 1). F er fluxen. Overførselshastigheden (K_w) er baseret på eksperimentelle målinger og er meget afhængig af vindhastighed (ligning 2). Da der ikke er målt en overførselshastighed for kviksølv, bruges ligningen fundet for CO_2 sammen med en omregningsfaktor via "Schmidt number" [6].

$$F(\text{Hg}^0_{\text{afgasning}}) = K_w \left([\text{Hg}^0_{\text{hav}}] - \frac{[\text{Hg}^0_{\text{atmos}}]}{H'} \right) \quad \text{Ligning 1}$$

$$K_w = A \times u_{10}^2 \left(\frac{Sc_{\text{Hg}}}{Sc_{\text{CO}_2}} \right)^{-0.5} \quad \text{Ligning 2}$$

F : Hg^0 flux, H' : Henry's lovkonstanten for Hg , K_w : gasoverførselshastighed, Sc_{Hg} : "Schmidt number" for kviksølv, Sc_{CO_2} : "Schmidt number" for CO_2 , u_{10} : vindens hastighed i 10 meters højde, A : en konstant.



Figur 3. Net Hg^0 -afgasning fra hav til luft i 2008 [3]. Det ses at Atlanten er det vigtigste område for afgangning af Hg fra hav til atmosfære.

pga. en stor tilførsel af kviksølv til Atlanterhavet via afsætning fra atmosfæren siden industrialiseringen. Tilførslen er først blevet mindre igen i 1990'erne, som følge af øget lovgivning omkring udledning i Europa og Nordamerika.

Grunden til den stærke sæsonvariation i afgangningen fra havet skyldes, at Atlanterhavet om sommeren er stærkt stratificeret. Det betyder, at det eneste input til overfladehavet er via afsætning fra atmosfæren. I løbet af efteråret begynder temperaturændringer og en øget styrke i vestenvindene over Atlanten at øge opblandingen af overfladehavet med de underliggende vandmasser. Dette tilfører nyt Hg til overfladehavet, hvilket fører til en overmætning af Hg og derfor til afgangning til atmosfæren. Resultatet kan tolkes som, at kviksølv ophobes i de dybe vandmasser i oceanerne kan påvirke overfladehavet og atmosfærens indhold af kviksølv lang tid efter, at de menneskerelaterede udledninger enten er stoppet eller væsentligt nedsat.

Hjælp til beslutningstagere

Nu hvor vi har forbedret repræsentationen af transport af Hg i luft og hav i GEOS-Chem kan vi kigge fremad mod nye udfordringer. Vi vil gerne udvide repræsentationen af Hg til hele den vertikale dybde af havet. Et andet projekt, som vil have høj relevans for beslutningstagere, er at koble det uorganiske Hg i havet med produktionen af methylkviksølv og dets optag og bioakkumuleringen i den akvatiske fødekæde. Det vil være et vigtigt værktøj, når langtidseffekten af øgede eller nedsatte udledninger af kviksølv skal vurderes.

E-mail-adresse

Anne Lærke Sørensen: anl@dmu.dk

Referencer:

- Soerensen, A. L., H. Skov, D. J. Jacob, B. T. Soerensen and M. S. Johnson, Global Concentrations of Gaseous Elemental Mercury and Reactive Gaseous Mercury in the Marine Boundary Layer, *Environmental Science & Technology*, 44(19), 7425-7430, 2010.
- Holmes, C. D., D. J. Jacob, E. S. Corbitt, J. Mao, X. Yang, R. Talbot and F. Slemr, Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(24), 12037-12057, 2010.
- Soerensen, A. L., E. M. Sunderland, C. D. Holmes, D. J. Jacob, R. M. Yantosca, H. Skov, J. H. Christensen, S. A. Strode and R. P. Mason, An Improved Global Model for Air-Sea Exchange of Mercury: High Concentrations over the North Atlantic, *Environmental Science & Technology*, 44(22), 8574-8580, 2010.
- Strode, S., L. Jaegle and S. Emerson, Vertical transport of anthropogenic mercury in the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, 24, 2010.
- Pirrone, N., S. Cinnirella, X. Feng, R. B. Finkelman, H. R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A. B. Mukherjee, G. B. Stracher, D. G. Streets and K. Telmer, Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13), 5951-5964, 2010.
- Wanninkhof, R., Relationship Between Wind-Speed and Gas-Exchange Over the Ocean, *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 97(C5), 7373-7382, 1992.