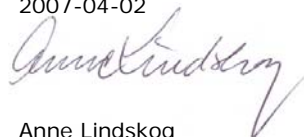


Utredning av strategi för mätning av TGM och kvicksilver i nederbörd

Ingvar Wängberg John Munthe
B1718
april 2007

Rapporten godkänd:
2007-04-02



Anne Lindskog
Fil. Dr.

Organisation IVL Svenska Miljöinstitutet AB	Rapportsammanfattning
Adress Box 5302 400 14 Göteborg	Projekttitel Strategi för mätning av kvicksilver i luft och nederbörd
Telefonnr 031-725 62 00	Anslagsgivare för projektet Naturvårdsverket
Rapportförfattare Ingvar Wängberg, John Munthe	
Rapporttitel och undertitel Utredning av strategi för mätning av TGM och kvicksilver i nederbörd	
Sammanfattning Mätresultat av kvicksilver i luft och nederbörd från svenska stationer har sammanställts och utvärderats och jämförts med motsvarande data från några andra nordeuropeiska länder. Undersökningen visar att halterna av gasformigt och partikulärt kvicksilver i bakgrundsluft samt kvicksilver i nederbörd minskade markant i början på 1990-talet. En viss minskning av kvicksilver i nederbörd har även noterats under perioden 1995-2002. Däremot ses ingen minskning av gasformigt kvicksilver (TGM) under motsvarande period. Förklaringen är att TGM halten numera i högre grad än tidigare bestäms av bakgrundsnivån av TGM vilken i sin tur påverkas av den globala emissionen av kvicksilver. Ett mätprogram för miljöövervakning av kvicksilver presenteras. Mätprogrammet har utformats utifrån den nuvarande kvicksilversituationen i Sverige och uppfyller de krav som EUs fjärde dotterdirektiv ställer angående mätningar av kvicksilver i luft och nederbörd.	
Nyckelord samt ev. anknytning till geografiskt område eller näringsgren Kvicksilver i luft, TGM, TPM, kvicksilverdeposition	
Bibliografiska uppgifter IVL Rapport B1718	
Rapporten beställs via Hemsida: www.ivl.se , e-post: publicationservice@ivl.se , fax 08-598 563 90, eller via IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm	

Innehållsförteckning

1	Bakgrund.....	2
2	Inledning.....	2
3	Mätplatser och Mätmetodik.....	4
4	Atmosfäriskt kvicksilver i Sverige i ett historiskt perspektiv.....	4
5	Nuvarande halter av kvicksilver i luft	5
5.1	Hg deposition	5
5.2	TGM.....	7
5.3	TPM.....	8
5.4	Kvicksilver i tätorter	9
6	Diskussion och slutsatser	11
7	Förslag till mätprogram för kvicksilver.....	11
7.1	Mätfrekvens och mätmetoder	11
7.2	Geografisk täckning.....	12
8	Litteratur	12
	Bilaga 1	15

1 Bakgrund

I EUs fjärde dotterdirektiv angående luftkvalité med avseende på tungmetaller och polycykliska aromatiska kolväten (PAH), *Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council of 15 December 2004*, nedan benämnt direktivet, fastslås att kvicksilver är ett farligt ämne som äventyrar människors hälsa. Det finns spritt över hela jorden och kan i form av metylkvicksilver bioackumuleras i akvatiska näringskedjor. Vidare sägs att kvicksilver, emitterat till atmosfären, sprids över stora områden. Antropogena emissioner av kvicksilver skall därför begränsas. Enligt direktivet, skall lufthalten av Arsenik (As), kadmium (Cd), kvicksilver (Hg), nickel (Ni) samt PAH kontinuerligt övervakas på bakgrundsstationer, t.ex. EMEP-stationer. En mätstation per 100 000 km² skall inrättats oberoende av hur höga halterna är. Även skall den totala depositionen av ovan nämnda tungmetaller samt PAH mätas. Med kvicksilver i luft avses *total gaseous mercury* (TGM) medan för de övriga tungmetallerna är det halten av metallerna i partikulär form som åsyftas. Dock rekommenderas att partikulärt kvicksilver också mäts samt att även *gaseous reactive mercury* (RGM) mäts. Ett annat tydligt krav i direktivet handlar om information till allmänheten och organisationer. Information om lufthalter och deposition av dessa föroreningar skall göras tillgänglig för allmänheten och organisationer i samhället. Informationen skall vara lättillgänglig, tydlig och komplett. EUs medlemsstater skall senast ha genomfört direktivets krav den 15 februari 2007.

2 Inledning

Kvicksilver i luft har både naturliga och antropogena källor. De viktigaste naturliga källorna är vulkaner och erosion av kvicksilverhaltiga mineraler som förekommer i jordskorpan på vissa platser. Den enskilt största antropogena källan av kvicksilver är kolförbränning. Emissioner från sopförbränning och småskalig förbränning av kol för uppvärmning är också betydande liksom från cementproduktion, smältverk samt vissa andra industriella verksamheter. I luft förekommer kvicksilver främst som gasformigt elementärt kvicksilver (Hg⁰) och till mindre del i partikulär form. Hg⁰ utgör ofta 98-99 % av allt luftburet kvicksilver. Andra förekommande gasformiga kvicksilverföreningar i luft är RGM (Reactive Gaseous Mercury), d.v.s. HgCl₂ och liknande föreningar. Gasformigt metylkvicksilver och dimetylkvicksilver kan också förekomma i mycket små mängder atmosfären. Den totala halten av gasformigt kvicksilver i luft kan mätas genom upptag på guldfälla och benämns TGM (total gaseous mercury). I atmosfären är Hg⁰ förhållandevis stabil och har låg benägenhet för våt och torrdeposition. Dessa egenskaper ger kvicksilver en mycket längre atmosfärisk uppehållstid än någon annan tungmetall och medger en i det närmaste global spridning. Det är ännu inte klarlagt hur kvicksilver omvandlas i atmosfären men troligtvis kan Hg⁰ oxideras till RGM genom inverkan av t.ex. Br eller andra fotolytiskt bildade fria radikaler. RGM kan både torr och våtdeponeras på land och vattenytor eller på luftburna partiklar. Partikulärt kvicksilver TPM (total particulate mercury) bildas på så sätt men kan också bildas genom upptag av Hg⁰ på t.ex. sotpartiklar. TPM emitteras även vid förbränning av olika slag. Den viktigaste sänkan för Hg⁰ i atmosfären är i troligtvis oxidation till RGM följt av våt och torrdeposition. Deposition av partikulärt kvicksilver är ytterligare en möjlighet. Till skillnad från övriga tungmetaller vars utsläpp mest ger lokal och regional påverkan, finns för kvicksilver inte bara lokala-regionala aspekter utan också en global komponent.

Kvicksilver har en komplicerad bio-geokemisk cykel. Oxiderat kvicksilver som deponerats till akvatiska miljöer kan via biokemiska processer omvandlas till metylkvicksilver. Oxiderat kvicksilver

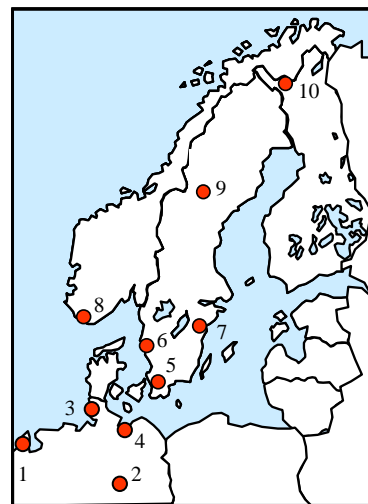
i naturen kan också reduceras till Hg^0 och återemitteras till atmosfären. Detta sker från vatten och landtytor genom inverkan av solljus och bakteriologisk aktivitet. Kviksilver försvinner ur systemet genom t.ex. sedimentation till havsbottnar men det är svårt att bedöma hur effektiva dessa sänkor är. På grund av kvicksilvrets förmåga till global spridning och komplicerade kretslopp i naturen finns en överhängande risk för ytterligare anrikning av metallen i hela biosfären.

Till skillnad mot de andra tungmetallerna som berörs av direktivet anses kvicksilver i utomhusluft endast undantagsvis utgöra direkt skada på människor. Undantag gäller direkt närhet till vissa industrier med stora utsläpp av kvicksilver. När det gäller As, Cd och Ni har "target values" angående lufthalter av dessa ämnen tagits fram. För att förhindra hälsovådlig exponering i framtiden skall ansträngningar göras för att minska utsläppen så att respektive gränsvärden inte överskrids efter den 31 december 2012. Något motsvarande värde finns inte för kvicksilver. I direktivet nämns att LOAEL-värdet (d.v.s. den lägsta koncentration där effekter kan observeras) för Hg^0 är 50 ng m^{-3} . Det är mycket högre än de "target values" som anges för As, Cd och Ni och 20-30 gånger högre än bakgrundshalten av Hg^0 i Europa som ligger strax under 2 ng m^{-3} . Det bör dock framhållas att en omgivningshalt av $50 \text{ ng m}^{-3} Hg^0$ inte på något sätt kan anses vara acceptabel för miljön i stort. Värdet anger endast att människor inte direkt skulle ta skada vid inandning av en sådan halt. Däremot har ingen som helst hänsyn tagits till vad en förhöjning kvicksilver i luft skulle kunna innebära i avseende på indirekt exponering på människor och djur. Kopplingen mellan atmosfäriskt kvicksilver och metylkvicksilver i fisk är inte helt klarlagd men man kan på goda grunder befara att en ökad halt av kvicksilver i atmosfären kan leda till en ökning av metylkvicksilver i miljön. Den globala atmosfäriska poolen av kvicksilver antas ha ökat med en faktor 2-3 sedan industrialismens början (Lamborg et al., 2001). Det finns med andra ord inget utrymme för ökning av kvicksilver i naturen. Däremot bör man, i enighet med direktivet, ytterligare minska emissionen av kvicksilver.

Kviksilver i luft och i nederbörd har mätts på Rörvik och senare Råö inom ramarna för EMEP programmet sedan 1996. Under slutet av 1970-talet och under 1980-talen mättes kvicksilver i Rörvik mer eller mindre regelbundet inom diverse forskningsprojekt. Från 1990-talet och framåt finns även mätningar av kvicksilver i deposition från ytterligare några Svenska EMEP stationer. Nedan presenteras en lägesrapport som beskriver situationen i Sverige i avseende på bakgrundshalter av kvicksilver i luft samt deposition av kvicksilver. Vid utvärderingen har EMEP-data samt resultat från EU-projektet MOE (Mercury over Europe, Munthe et al., 2003) sammanställts. Slutligen presenteras ett mätprogram som uppfyller de krav som EUs fjärde dotterdirektiv ställer angående mätningar av kvicksilver i luft och nederbörd.

3 Mätplatser och Mätmetodik

Figur 1 visar EMEP stationer där det har bedrivits Hg-mätningar. Nedan kommer data från dessa platser att visas och diskuteras. Rörvik (station nr 6) är en kuststation på Onsala halvön söder om Göteborg som har använts för bakgrundsmätningar sedan slutet av 1970 talet. År 2002 flyttades mätningarna till Råö, 3 km sydväst om Rörvik. De två stationerna kan betraktas som likvärda och i texten nedan nämns endast Råö. På alla skandinaviska mätstationer har TGM mätts med en manuell metod där gasformigt kvicksilver fångas på Au-fälla. Luften sugas genom ett kvartsglasrör som innehåller guld och luftvolymen bestäms med en gasvolymmätare. Provet analyseras på laboratorium varvid kvicksilvret desorberas genom uppvärmning till 400 - 500°C och detekteras med en "Cold Vapour Atomic Fluorescens Spectrometer" (CVAFS) enligt EMEP manualen (Berg et al., 2002). På tyska mätstationer har en automatiserad metod, som bygger på samma mätprincip används (Tekran Model 2537A mercury vapour analyser). Depositionsprov för bestämning av Hg(tot) har samlats in med hjälp av bulkprovtagare (gäller de skandinaviska stationerna) men också med wet-only provtagare.

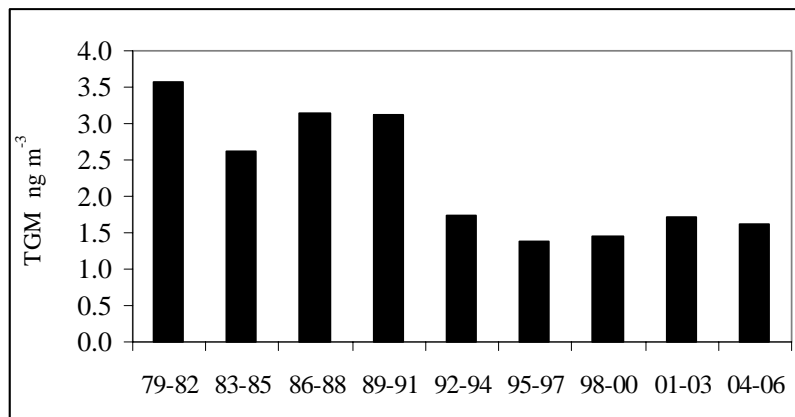


Figur 1. EMEP stationer 1) De Zilk (NL), 2) Neuglobsow (DE), 3) Westland (DE), 4) Zingst (DE), 5) Vavihill (SE), 6) Rörvik/Råö (SE), 7) Aspveten (SE), 8) Lista NO, 9) Bredkålen (SE), 10) Pallas (FI).

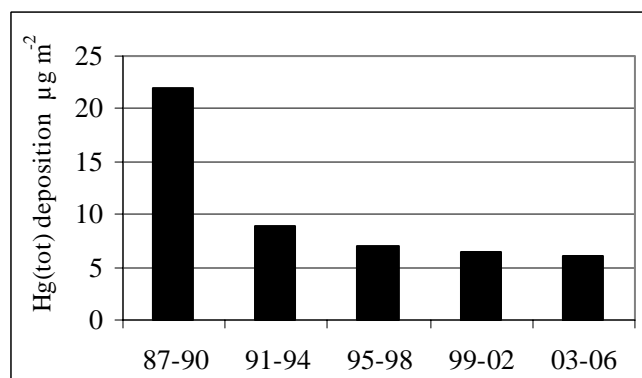
4 Atmosfäriskt kvicksilver i Sverige i ett historiskt perspektiv

Tidigt upptäcktes att kvicksilver i luft utgjordes av flera komponenter. Förutom Hg^0 upptäcktes även förekomst av gasformiga kvicksilverföreningar samt partikulärt bundet kvicksilver. Den senare kunde kopplas till lokala emissionskällor samt till kolförbränning från mer avlägsna källor i övriga Europa (Brosset, 1982; Iverfeldt, 1991). Omkring 1990 inleddes en dramatisk förbättring av luftkvaliteten i södra Sverige. En kraftig minskning av framför allt surt nedfall kunde noteras (Moldan et al. 2004). Samtidigt minskade även kvicksilver i luft och nederbörd. Orsaken antas dels bero på den ekonomiska nedgång som skedde i Östeuropa i samband med Sovjetunionens sammanbrott då många kolkraftverk och annan tung industri lades ner. En ytterligare bidragande faktor var installation av ny teknik för att minska utsläpp av svavel och partiklar i samband med kraftproduktion vilket började genomföras i många Europeiska länder under den här tiden (Schöpp et al., 2003). I figur 2 visas TGM halter erhållna under perioden 1979 till 2006. Den markanta minskningen i början av 1990 talet framgår tydligt. Medelvärde av TGM under perioden 1995-2006 var 1.54 ng m^{-3} vilket motsvarar ungefär hälften av det som uppmättes under 1980-talet. Även en kraftig minskning av nedfall av kvicksilver kan noteras under perioden kring 1990, se figur 3. Depositionen av kvicksilver har minskat från att ha varit ca. $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ under slutet av 1980 talet till ca. $6 \mu\text{g m}^{-2} \text{ år}^{-1}$ under senare år. En liknande nedåtgående trend kan även skönjas angående partikulärt bundet kvicksilver, TPM. Tyvärr finns få tidiga data när det gäller TPM men en serie mätningar utförda på Råö 1986-1988 visade att medelhalten under den perioden var 76 pg m^{-3} ($n =$

144) med en variation mellan 10 - 400 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Iverfeldt, 1991). De högsta halterna uppmättes på vinterhalvåret.



Figur 2. TGM på Råö stationen 1979-2006.



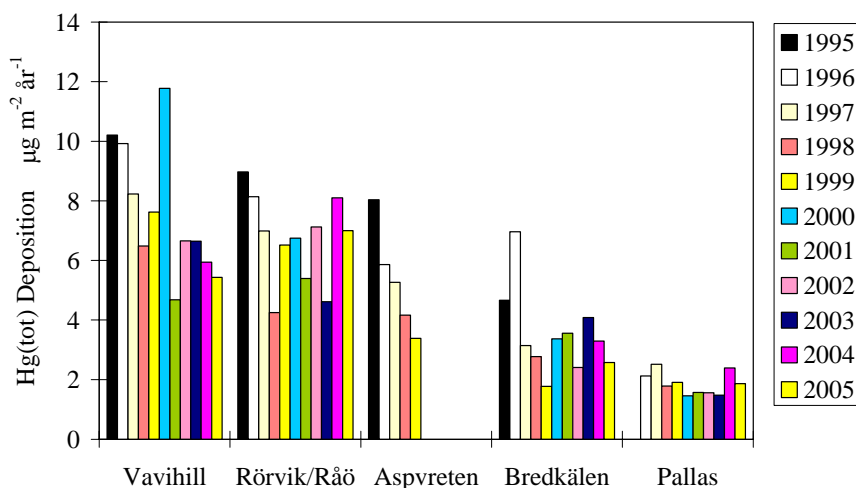
Figur 3. Årsmedeldeposition av Hg(tot) på Råö stationen under perioden 1987-2006.

5 Nuvarande halter av kvicksilver i luft

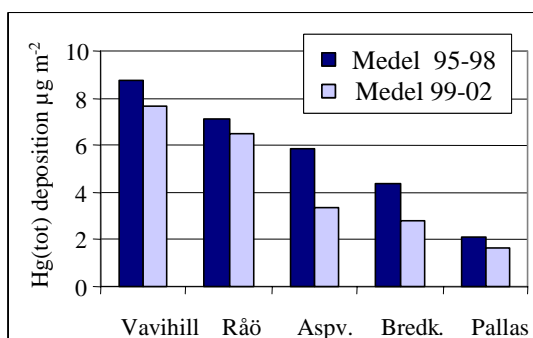
5.1 Hg deposition

Den mest direkta effekten av förhöjda halter av kvicksilver i atmosfären är en ökad kvicksilverdeposition. Påverkan på skogsmark är särskilt stor eftersom den effektiva kvicksilverdepositionen blir större där än på öppna ytor. Inräknat kron dropp och förnfall är depositionen till skogsmark 2-3 gånger högre än till öppet fält. Mätningar har visat att detta gäller i Skandinavien men också i Nordamerika och Kanada och att kvicksilver tenderar att anrikas i skogsmark (Munthe et al., 1995; Munthe et al., 2004). Trots att kvicksilver i atmosfären minskat sedan 1980 talet är halterna i bakgrundsluft fortfarande högre än innan industrialiseringen. Eftersom kvicksilver också har naturliga källor vet vi inte exakt hur mycket, men man har som nämnts ovan uppskattat att den är 2-3 gånger högre idag än tidigare

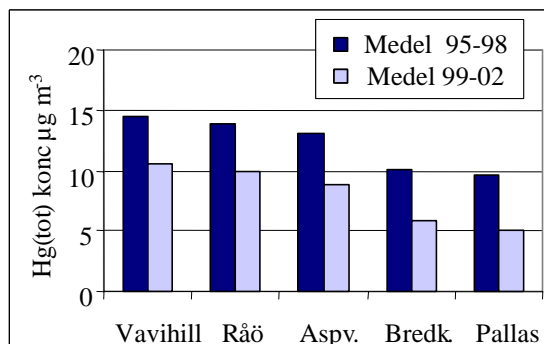
I figur 4 visas kvicksilverdeposition från öppet fältnätningar på några bakgrundsstationer i Sverige samt på Pallas stationen i norra Finland. Deposition av kvicksilver beror på Hg-halten i regn multiplicerat med nederbördsmängden. Båda dessa parametrar kan variera kraftigt från ett år till ett annat vilket gör att längre tidsserier krävs för att identifiera eventuella trender. Figur 5 visar medelvärden av Hg deposition för åren 1995 - 1998 och 1999 - 2002. Eftersom det bara finns mätdata från Aspvreten mellan åren 1995 - 1999 går det inte att säga något bestämt om hur utvecklingen varit där. Men angående de övriga stationerna kan man tydligt se en geografisk trend



Figur 4. Årsmedelvärden Hg deposition (öppet fältnätningar) på EMEP stationer i Sverige och Finland under perioden 1995-2005.



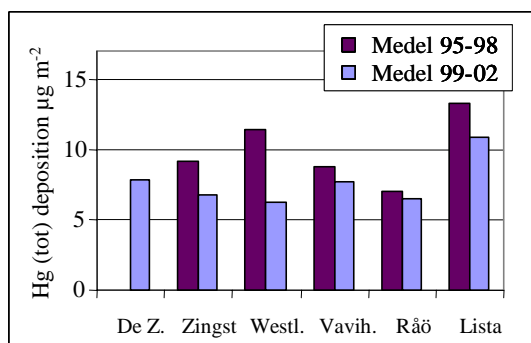
Figur 5. Årsmedelvärden av Hg(tot) deposition under perioderna 1995 - 1998 och 1999 - 2002.



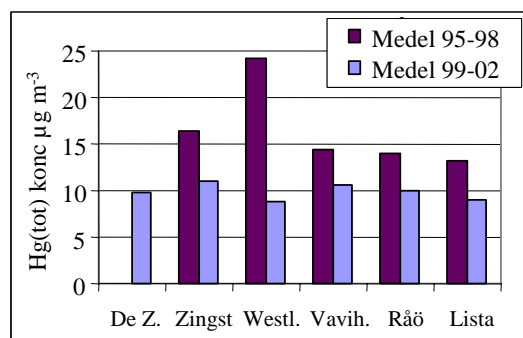
Figur 6. Årsmedelvärden av Hg(tot) halt i deposition under perioderna 1995 - 1998 och 1999 - 2002.

med lägre Hg-deposition i norra Sverige. Dessutom framgår att Hg-depositionen minskat på samtliga platser (med reservation för Aspvreten) under perioden 1995 - 2002. Analys av mätdata visar att minskningen i deposition beror på att Hg halten minskat, se figur 6. Samtidigt hade nederbördsmängderna ökat från 12 till 25 % förutom i Breckälven där nederbördsmängden var oförändrad. Sammanfattningsvis kan sägas att Hg(tot) koncentrationen i deposition tycks alltså ha minskat kraftigt under perioden 1995 - 2002. Minskningen har varit stor nog för att upphäva ökningen i nederbördsmängd.

Liknande trender kan även observeras i EMEP/OSPAR data från andra Europeiska mätstationer (Wängberg et al., 2007). Resultatet från en utvärdering av Hg-depositionsdata visas i figurerna 7-8. Av figurerna framgår att depositionen minskat under 1995 - 2002 och att orsaken är minskande Hg(tot) halter i deposition. Tyvärr har vi inga tidiga data från De Zilk i Holland, men mätserien från 1999 - 2002 är komplett och har tagits med som jämförelse. Av figur 1 framgår att alla mätstationerna är kuststationer eller ligger nära kusten. Enligt figur 8 är Hg(tot) koncentrationerna från de olika stationerna ganska lika. Vilket indikerar att halten av kvicksilver i nederbörd är relativt jämt fördelad över hela Nordsjöområdet. De mätdata som erhållits på Westerland stationen bryter dock mönstret. Uppgifter angående dessa mätningar talar för att man haft analysproblem vilket särskilt drabbade mätningarna 1995 - 1998 och gav upphov till för höga värden (Bieber, 2006). Om vi bortser från Westerland kan en svag geografisk trend skönjas i figur 8 med lägre Hg(tot) halter i nederbörd på de nordligaste mätplatserna. Skillnaderna mellan Zingst och Lista är liten och på gränsen att vara statistiskt signifikant med tanke på mätprecision, men indikerar tillsammans med resultatet ovan att det fortfarande finns en nord-sydlig gradient i avseende på Hg(tot) i deposition. Eftersom Hg(tot) halterna är ganska lika bestäms Hg-depositionen (se figur 7) i hög grad av mängden nederbörd på de olika platserna. Vilket väl illustreras av situationen på Lista där kvicksilverdepositionen är högre än på de övriga stationerna. Samtidigt är det den stationen som har de lägsta Hg(tot) halterna.



Figur 7. Årsmedelvärden Hg(tot) deposition under perioderna 1995 - 1998 och 1999 - 2002.



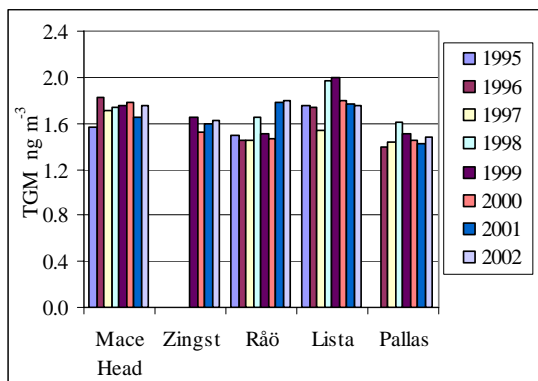
Figur 8. Årsmedelvärden av Hg(tot) halt i deposition under perioderna 1995 - 1998 och 1999 - 2002.

Depositionen av Hg(tot) har alltså minskat i Sverige och Nordsjöområdet under den undersökta perioden. Fortfarande kan en syd-nordlig gradient med minskande Hg(tot) halter i deposition observeras vilket kan förmodas bero på emission av kvicksilver från kolförbränning och sopförbränning etc. i tätbefolkade delar av Europa.

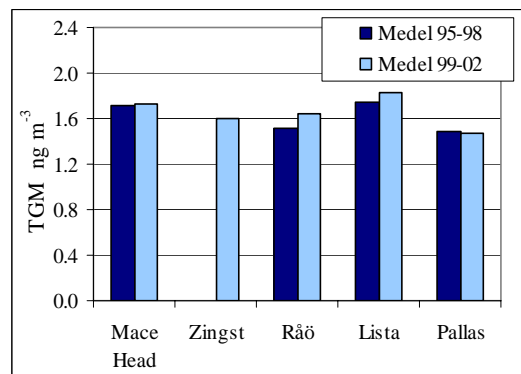
5.2 TGM

I Sverige har TGM endast mätts regelbundet på Råö stationen. I figur 9 och 10 visas data från Råö samt några andra platser i Skandinavien och Europa. Mätningarna på Råö ger 24 h medelvärden, dessa är ofta nära årsmedelvärdet men varierar mellan 1.1 och 2.0 ng m⁻³. Vid enstaka tillfällen är TGM högre än 2 ng m⁻³ men överstiger sällan 4 ng m⁻³, se Bilaga 1. På motsvarande sätt ser det även ut på de andra stationerna. Således är även medelhalterna av TGM på de olika mätplatserna tämligen lika. Dock finns vissa skillnader. TGM på Mace Head och Lista är generellt något högre än de övriga. Skillnaderna är små och på gränsen för att vara signifikanta i avseende på mätosäkerhet (Wängberg et al., 2007). Men å andra sidan tyder flera undersökningar på en väst-östlig gradient

med lägre TGM halter i öster (Kock et al., 2005.; Wängberg et al., 2001). Vilket även stämmer med de värden som visas i figur 9 och 10. Orsaken till detta är inte klar men det har föreslagits att emissioner från Atlanten skulle kunna vara orsaken (Kock et al., 2005). Tidigare fanns även en syd-nordlig gradient (Schmolke et al., 1999; Wängberg et al., 2001) och det uppmättes t.ex. något högre halter på Zingst än på Råö. Men data från perioden 1999 - 2002 indikerar att det inte gäller längre. Orsaken beror troligen på minskade Hg-emissioner i Europa. Slutsatsen är att TGM halterna på de undersökta mätplatserna numera i högre grad än tidigare bestäms av bakgrundsniån av TGM.



Figur 9. Jämförelse av årsmedelvärden av TGM under perioden 1995 - 2002. Mace Head är en EMEP station som ligger på Irlands västkust.



Figur 10. Jämförelse av TGM medelvärden under perioderna 1995 - 1998 och 1999 - 2002.

Bakgrundshalten av TGM i norra hemisfären har uppskattats till 1.70 ng m^{-3} , men är lite högre över Nordatlanten, 1.88 ng m^{-3} , (Slemr et al., 2003).

5.3 TPM

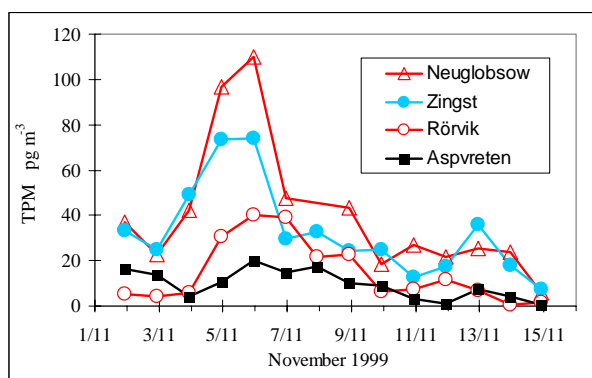
Sedan 2001 har TPM mätts på Råö och Pallas stationerna. Årsmedelvärden visas i tabell 1 och tidsserier visas i Bilaga 1. Idag är TPM halterna mycket lägre än på 1980 talet. Under perioden 2001-2005 uppmättes ett medelvärde av 11 pg m^{-3} på Råö stationen. Vilket kan jämföras med 76 pg m^{-3} under 1986 - 1988 som nämnts ovan. Partikulärt kvicksilver är associerat med sotpartiklar och dessa kan transporteras långa sträckor innan de deponeras. Höga TPM halter på Råö är ofta orsakade av långväga transport av luft med förhöjda kvicksilverhalter. Detta uppmärksammades tidigt (Brosset, 1982) och gäller fortfarande. Då luftmassor från t.ex. Polen vintertid transporteras över södra Sverige kan TPM halterna öka med en faktor 10. Samtidigt ses ofta även en ökning i TGM men den är mycket mindre (Wängberg et al., 2003). I figur 11 visas en episod där TPM mättes samtidigt på 4 platser. Mätningarna utfördes inom MOE projektet (Munthe et al., 2003). En trajektorieanalys visade att de förhöjda TPM halterna berodde på att en sydostlig vind förde upp förorenad luft som troligen hade sitt ursprung i Polen (Wängberg et al., 2003). I stort sett samma luftpaket passerade över Neuglobsow, Zingst och Rörvik med den tidsförskjutning som respektive TPM maxima i figur 11 visar. Samtidigt exponerades även Aspveten för luft från samma område. Under MOE projektet kunde ytterligare en sådan episod noteras på de 4 mätstationerna. Som framgår av figurerna i Bilaga 1 förekommer förhöjda TPM halter nästan uteslutande på vinterhalvåret och härrör troligtvis från koleldning. Angående Råö-data, 2001 - 2005 visar en trajektorieanalys att förhöjda TPM värden ofta är förbundna med vindar från Östtyskland eller Polen men kan också vara förknippade med luftmassor från Nordtyskland, Holland och Belgien. I vissa fall kan vindar från England som når Råö efter att ha passerat över norra Jylland också medföra höga TPM halter. I brist på mätdata vet vi inte exakt hur TPM halterna varierar geografiskt i Sverige. Men det är rimligt att anta att vi har

lägre bakgrundshalter i norr än i Södra Sverige. Tabell 1 och tidsserierna i Bilaga 1 visar att TPM halterna i Pallas i genomsnitt är 5 gånger lägre än på Råö. Under MOE projektet mättes TPM parallellt på de svenska EMEP stationerna Rörvik och Aspvreten under fyra årstider. Det sammanlagda medelvärdet av alla TPM mätningar på Aspvreten under 1998 – 1999 blev 9.3 pg m^{-3} . Vilket kan jämföras med 10.7 pg m^{-3} som erhöles på Rörvik. Helt jämförbara halter med andra ord och man kan förmoda att bakgrundshalten av TPM är ca 10 pg m^{-3} i stora delar av mellansverige. Men är förmodligen lite högre i Skåne med tanke på närheten till övriga Europa. Ett medelvärde av 47 pg m^{-3} erhöles på Neuglobsow stationen under MOE mätningarna 1998 -1999. De få mätningar som gjorts i Polen tyder på att TPM-halterna där kan vara mycket höga. På en plats på landsbygden i södra Polen erhöles ett medelvärde av 110 pg m^{-3} från en serie mätningar i augusti 2003. När mätningarna upprepades januari – februari 2004 blev TPM-halten $1050 \pm 180 \text{ pg m}^{-3}$ (Zielonka et al., 2005). Slutledningsvis kan det sägas att TPM halten i södra Sverige påverkas av långväga transport vintertid. I Sverige har halterna sjunkit kraftigt sedan 1980 talet och är nu förmodligen lägre än på många tätbefolkade platser i övriga Europa. Speciellt gäller detta vid jämförelse med länder där kolförbränning i stor och liten skala utnyttjas för värmeproduktion.

Tabell 1. TPM årsmedelvärden från Råö och Pallas under 2001 - 2005

År	TPM Råö (pg m^{-3})	TPM Pallas (pg m^{-3})
2001	7.4	2.6*
2002	14.1	3.0
2003	9.6	1.9
2004	13.0	2.1
2005	11.3	1.6

*Baserat på mätningar under mars - december.



Figur 11. 23 h TPM mätningar på 4 EMEP stationer november 1999.

5.4 Kviksilver i tätorter

Det finns få mätdata av kvicksilver i luft från tätorter. Men man kan på goda grunder anta att kvicksilverhalterna i tätorterna i de allra flesta fall endast marginellt överstiger resp. bakgrundshalter. På många orter finns visserligen lokala kvicksilverkällor, t.ex. i form av förbränningsanläggningar, men bidraget blir ofta litet. Stora förbränningsanläggningar för el och fjärvärmeproduktion är försedda med rening och har dessutom höga skorstenar vilket också bidrar till att minska lokal påverkan. Mätningar från centrala delar i Stockholm och Göteborg bekräftar detta. I Göteborg utfördes mätningar av en stor mängd luftföroreningar inklusive kvicksilver under Göte 2005 kampanjen (Hallqvist, 2005). Tydliga tecken på närbelägna kvicksilverkällor fanns men dessa påverkade inte medelhalterna i någon större grad. I tabell 2 visas resultat från mätningar av kvicksilver i luft under februari 2005. Mätningarna utfördes på Göteborgs kommuns mätstation belägen på ett tak i Östra Nordstan. Förhöjda halter av TGM uppstod dels i samband med inversioner nattetid och det kan förmodas att orsaken var en eller flera mindre mycket lokala kvicksilverkällor. Dessutom erhöles förhöjda halter av TGM, TPM och RGM vid nordostliga vindar. Troligtvis härrörde dessa från kommunala förbränningsanläggningar. Som framgår av tabell 2 är medelvärdena trots allt måttliga. Som jämförelse kan nämnas att medelvärdet av TGM under februari månad var 1.63 ng m^{-3} på Råö. Motsvarande TPM halt på Råö var 9.1 pg m^{-3} . Angående RGM finns det få svenska mätningar att jämföra med. Den erhållna medelhalten (2.5 pg m^{-3}) är låg

men kan antas vara högre än bakgrundshalten eftersom mätningarna indikerade närvaro av en eller fler lokala RGM källor. Angående Göte 2005 mätningarna bör det tilläggas att man valde att mäta under februari månad för att bl. a. studera inverkan av inversioner. Vid inversioner ökar halterna av lokalt emitterade ämnen. Inte minst gäller detta trafikrelaterade luftföroreningar, men som sagts ovan tycktes det också ha en viss påverkan på TGM.

Tabell 2. Mätresultat från Göteborg februari 2005

Specier	Medelhalt	Variation
TGM	1.96 ng m ⁻³	1.35 – 6.42 ng m ⁻³
TPM*	12.5 µg m ⁻³	3.9 – 20.3 µg m ⁻³
RGM	2.5 µg m ⁻³	0 – 32 µg m ⁻³

*TPM mättes endast under perioden 16-28 februari 2005.

I Stockholm mättes TGM, TPM och Hg deposition under perioden augusti 1995 - juli 1996 i taknivå på Rosenlundsgatan 60 (Johansson & Burman, 1998). Resultatet visas i tabell 3. Jämförelse med Råö data visar att halterna av TGM och TPM är låga och helt jämförbara med bakgrundshalter. Dock ter sig depositionen av kvicksilver ganska hög. Hg depositionen på Aspvreten (se figur 4) var betydligt lägre under 1995 - 1996. Å andra sidan vet vi att kvicksilverdepositionen varierar kraftigt år från år varför ett mätvärde från ett enstaka år kan vara missvisande.

Tabell 3. Mätresultat från Stockholm 1995 - 1996.

Specier	Medelhalt	Variation
TGM	1.7 ng m ⁻³	1.2 – 3.1 ng m ⁻³
TPM	8.5 µg m ⁻³	1.9 – 31 µg m ⁻³
Hg(tot) deposition	13 µg m ⁻² år ⁻¹	-

Slutledningsvis kan sägas att Hg halterna i tätorter i allmänhet nog inte skiljer sig så mycket från bakgrundshalter. Orsaken är att emissionerna av kvicksilver numera är relativt låga. Tidigare då kolförbränning förekom för uppvärmning i småhus etc. var halterna troligen högre. Dock finns det på vissa orter industri med betydande utsläpp av kvicksilver. Klor-alkali, metallsmältverk och cementproduktion är verksamheter som emitterar kvicksilver. Det kan finnas anledning att undersöka sådana i avseende på Hg halter i luft samt halter i mark. Samtidigt så vet vi att kvicksilver till skillnad mot andra tungmetaller inte i lika hög grad påverkar miljön nära källan eftersom det till övervägande del emitteras som Hg⁰. Resultat från det EU finansierade EMECAP projektet belyser detta. Inom projektet undersöktes spridningen av kvicksilver till luft från några klor-alkalifabriker i Europa. Bland andra undersöktes förhållandena vid Eka Chemicals i Bohus, norr om Göteborg. Klor-alkalifabriken i Bohus är numera nerlagd men var aktiv fram till hösten 2005. Dels gjordes en kartering av Hg-halter i luft och deposition på fabriksområdet och i Bohus samhälle. En medicinsk undersökning för att utröna påverkan på befolkningen gjordes också (Wängberg et al., 2005, Barregård et al. 2006). Det totala utsläppet av kvicksilver till luft under 2002 - 2003 uppmättes till ca 70 kg per år varav endast ca 0.03 kg eller 0.05% deponerades i närområdet. Större delen av detta kvicksilver deponerades nära fabriken på själva fabriksområdet. I samhällets bostadsområden 300 - 1000 m från fabriken var depositionen förhöjd med 1 - 3 µg m⁻² år⁻¹. Det vill säga från marginellt till en liten ökning. Den medicinska undersökningen visade också att inga förhöjda halter av kvicksilver hos individer bland befolkningen i Bohus kunde påvisas. Med andra ord, kvicksilveremissioner av storleksordningen 70 kg kvicksilver behöver inte ge stora lokala effekter. Trots allt är utsläpp av kvicksilver ett problem då alla emissioner bidrag till generellt förhöjda nivåer. Det finns många antropogena källor vilka tillsammans ger en förhöjd halt av kvicksilver i atmosfären.

6 Diskussion och slutsatser

Kvicksilverdeposition och halter i luft minskade kraftigt kring 1990. Orsaken var minskade antropogena utsläpp i Europa. En mindre men statistiskt säkerställd minskning av kvicksilverdepositionen har även noterats under perioden 1995 - 2002. Däremot ses ingen minskning av TGM under motsvarande period. Förklaringen är att TGM halten numera i högre grad än tidigare bestäms av bakgrundsniån av TGM vilken i sin tur påverkas av den totala emissionen av kvicksilver. Utvecklingen angående TGM beror med andra ord på vilka åtgärder som kommer att vidtas för att minska utsläpp av kvicksilver globalt. Enligt ny statistik (Pacyna et al., 2006) minskade den Europeiska emissionen av kvicksilver under perioden 1990 till 1995 från ca. 630 ton till ca. 344 ton. Samtidigt ökade den globala emissionen under samma period från ca. 1880 till 2235 ton. Ökningen berodde främst på ökade emissioner i Asien och Afrika. Emissionsdata för perioden 1995 till 2000 visar en fortsatt minskning i Europa med ca. 100 ton. Samtidigt ökade emissionen av kvicksilver i Asien fast i minskad takt. Den totala emissionen år 2000 uppskattades till ca. 2190 ton, dvs. lite lägre än 1995.

7 Förslag till mätprogram för kvicksilver

7.1 Mätfrekvens och mätmetoder

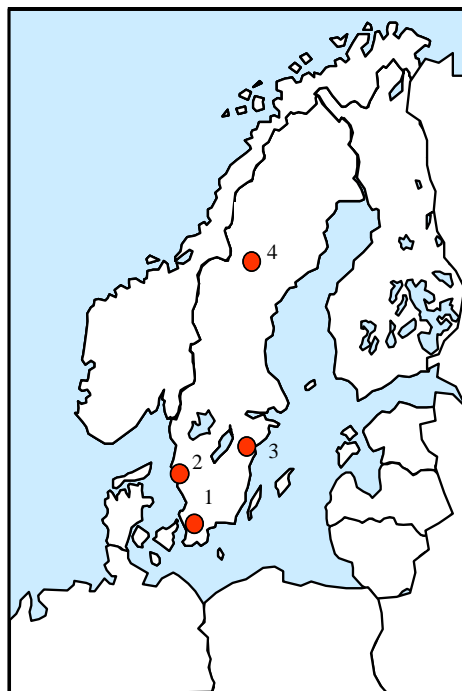
Angående mätfrekvensen av TGM så står det i direktivet att "minimum data capture" skall vara 90%. Men man kan under vissa förhållanden acceptera en lägre mätfrekvens dock inte lägre än motsvarande 14% eller till och med så lågt som 6% för indikativa mätningar. Den senare gäller endast om man kan visa att precisionen i framräknade årmedelvärden uppnår vissa statistiska kriterier. Vi föreslår att två 24 h TGM-prov tags per vecka på varje mätstation. TPM bör mätas samtidigt med TGM på station 1 - 3. Enligt direktivet rekommenderas månadsvisa eller veckovisa mätningar året runt. För modellering krävs hög tidsupplösning varför EMEP föreskriver veckovisa mätningar. I Sverige har hittills månadsprov samlats in. För att säkerställa mätkvaliteten bör trippelprov samlas in på respektive mätstation.

För närvarande finns ingen europeisk standard för de aktuella Hg mätningarna men arbete inom CEN/TC 264 WG 25 pågår för att standardisera metoder för bestämning av TGM och Hg(tot) i deposition. Referensmetoden för bestämning av TGM kommer att bli en automatiserad CVAAS eller CVAFS metod. I avvaktan på en CEN standard föreslås att en den manuella TGM metoden som beskrivs i EMEP manualen begagnas. Vi föreslår att TPM provtas med minifällor (Lu et al., 1998). I avvaktan på CEN standard metod för provtagning av Hg(tot) i deposition föreslås att bulkprovtagare används enligt den metod som beskrivs i EMEP manualen.

7.2 Geografisk täckning

I figur 12 visas några EMEP stationer där kvicksilvermätningar av och till bedrivits. För närvarande görs endast reguljära mätningar på Råö och där mäts TGM, TPM och Hg(tot) i nederbörd. Mätfrekvensen angående TGM och TPM är två 24 h prov per vecka och Hg(tot) i nederbörd mäts månadsvis varvid dubbelprov tas. Under de senaste åren har det inte funnits någon finansiering för mätningar på Vavihill och Bredkälén men månadsprov av nederbörd från dessa stationer har ändå samlats in. Årsmedelvärden av Hg(tot) och Hg(tot) deposition har räknats fram genom analys sammanslagningsprov från respektive plats. Direktivet föreskriver att TGM och deposition av Hg(tot) indikativt mäts på 4 platser i Sverige (1 mätplats per 100 000 km²). Man rekommenderar också att TPM och RGM mäts.

Vi föreslår att TGM och deposition av Hg(tot) mäts på de 4 svenska mätstationerna som visas i figur 12. TPM bör mätas på station 1, 2 och 4 för att täcka in den geografiska variationen. För att undersöka hur det är med RGM skulle man kunna mäta på två platser i södra Sverige under en begränsad tid, t.ex. under ett år.



Figur 12. 1) Vavihill, 2) Råö, 3) Aspvreten, 4) Bredkälén

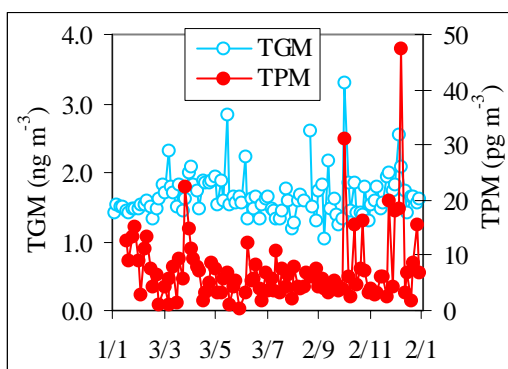
8 Litteratur

- Barregård L., Horvat M., Mazzolai B., Sällsten G., Gibicar D., Fajon V., diBona S., Munthe J., Wängberg I., Haeger Eugensson M. 2006. Urinary mercury in people living near point sources of mercury emissions. *Science of the Total Environment*, 368, 326-334.
- Berg, T., Dye, C. Hanssen J.E, Krognes, T., Munthe, J., Reissell, A., Schaug, J., Schmidbauer, N., Semb, A., Tørseth, K., Uggerud, H.T., Aas, A., Asarød, K., Lisbeth Berntsen, L. 2002. EMEP manual for sampling and chemical analysis. <http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>
- Bieber. 2006. Personlig kommunikation med Elke Bieber på Umweltbundesamt i Tyskland.
- Brosset C. 1982. Total airborne mercury and its possible origin. *Water, Air, and Soil Pollution* 17, 37-50.
- Hallqvist M. Göte 2005. http://www2.chem.gu.se/~hallq/Gote_2005.htm
- Iverfeldt Åke. 1991. Occurrence and Turnover of Atmospheric Mercury Over the Nordic Countries. *Water Air and Soil Poll.* 56: 251-265.
- Johansson C., Burman L. 1998. Metaller i luft och nederbörd i Stockholms stad. *Stockholms Luft och Bulleranalys*.
- Kock H.H., Bieber E., Ebinghaus R., Spain T.G., Thees, B. 2005. Comparison of long-term trends and seasonal variations of atmospheric mercury concentrations at the two European coastal

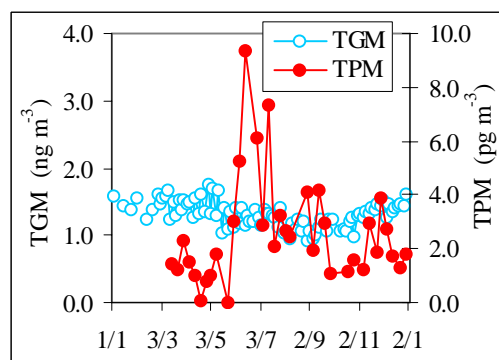
- monitoring stations Mace Head, Ireland, and Zingst, Germany *Atmospheric Environment*, 39, 7549-7556.
- Lamborg C. H., Fitzgerald W. F., O'Donnell J., Torgersen T. 2002. A non-steady-state compartment model of global-scale mercury biochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 7, p 1105-1118.
- Lu J Y, Schroeder W H, Berg T, Munthe J, Schneeberger D, Schaedlich F. A 1998. Device for Sampling and Determination of Total Particulate Mercury in Ambient. *Air. Anal. Chem.*, 70: 2403-2408.
- Moldan F., Skeffington A., Mörth C-M., Torssander P., Hultberg H., Munthe J. 2004. Results from the covered catchment experiment at Gårdsjön, Sweden, after ten years of clean precipitation treatment. *Water Air and Soil Poll.* 371, 371-384.
- Munthe, J., Hultberg, H. and Iverfeldt, Å. 1995. Mechanisms of deposition of mercury and methylmercury to coniferous forests. *Water, Air, Soil Pollution* 80, 363-371.
- Munthe J., Wängberg I., Iverfeldt Å., Lindqvist O., Strömberg D., Sommar J., Gårdfeldt K., Petersen G., R. Ebinghaus, Prestbo E., Larjava K., Siemens V. 2003. Distribution of atmospheric mercury species in Norden Europe: final results from the MOE project. *Atmos. Environ* Vol. 37, No. 1, 9-30.
- Munthe, J., K. Bishop, C. Driscoll, J. Graydon, H. Hultberg, S. Lindberg, E. Matzner, P. Porvari, A. Rea, D. Schwesig, V. St. Louis, and M. Verta. 2004. Input-output of Hg in forested catchments in Europe and North America. 2004. *RMZ-Materials and Geoenvironment* 51:1243-1246.
- Pacyna E.G., Pacyna J.M., Steenhuisen F., Wilson S. 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.*, 40, 4048-4063.
- Schmolke S. R., Schroeder W. H., Kock H. H., Schneeberger D. Munthe J., Ebinghaus R. 1999. Simultaneous measurements of total gaseous mercury at four sites on a 800 km transect: spatial distribution and short-time variability of total gaseous mercury over central Europe. *Atmospheric Environment*, 33, 1725-1733.
- Schöpp W., Posch M., Mylona S., Johansson M. 2003. Long-term development of acid deposition (1880-2030) in sensitive freshwater regions in Europe. *Hydrology and Earth System Sciences*, 7(4), 436-446.
- Slemr F., Brunke E-G., Ebinghaus R., Temme C., Munthe J., Wängberg I., Schroeder W., Steffen A., Berg T. 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophys Res. Lett.* Vol 30, N0. 10, 1561.
- Wängberg I, Munthe J., Pirrone N., Iverfeldt Å., Bahlman E., Costa P., Ebinghaus R., Feng X., errara R., Gårdfeldt K., Kock H., Lanzillotta E., Mamane Y., Mas F., Melamed E., ucaro E. Osnat Y., Prestbo E., Sommar J., Spain G., Sprovieri F., Tuncel G. 2001. Atmospheric Mercury Distribution In Northern Europe and In the Mediterranean Region. *Atmospheric Environment* Vol 35/17, 3019-3025.
- Wängberg I., Munthe J., Ebinghaus R., Gårdfeldt K., Iverfeldt Å., Sommar J. 2003. Distribution of TPM in Northern Europe. *Science of the Total Environment*, 304, 53-59.
- Wängberg I., Munthe J., Berg T., Ebinghaus R., Kock H.H., Temme C., Bieber E., Spain T.G., Stolk A. 2007. Trends in air concentration and deposition of mercury in the coastal environment of the North Sea Area. *Atmospheric Environment*, 41, 2612-2619.

Zielonka, U., Hlawiczka, S., Fudala, J., Wängberg, I. and Munthe, J. 2005. Seasonal mercury concentrations measured in rural air in Southern Poland: Contribution from local and regional coal combustion. *Atmospheric Environment* 39, 7580-7586.

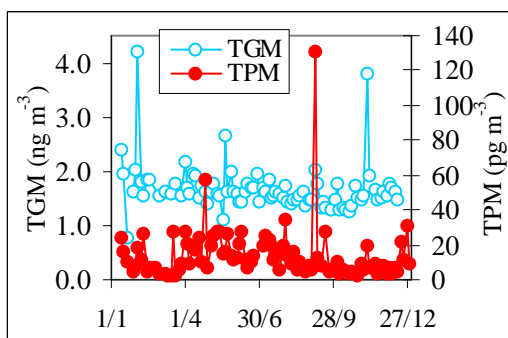
Bilaga 1



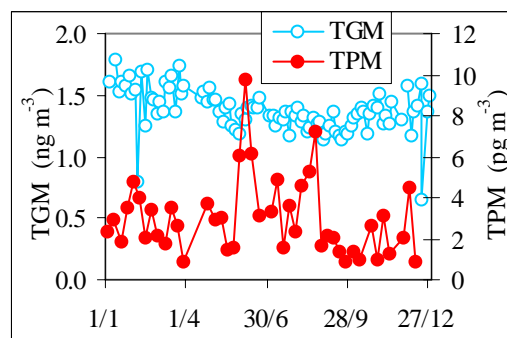
Figur 1. 24 h TGM och TPM värden på Råö 2001.



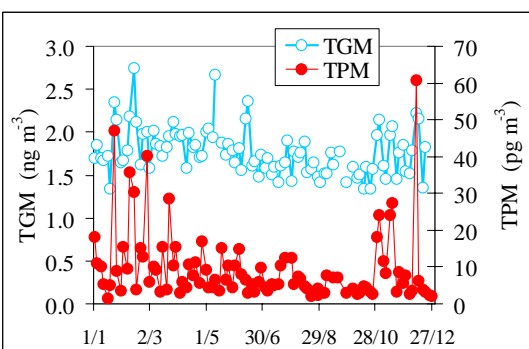
Figur 2. 24 h TGM och TPM värden på Pallas 2001.



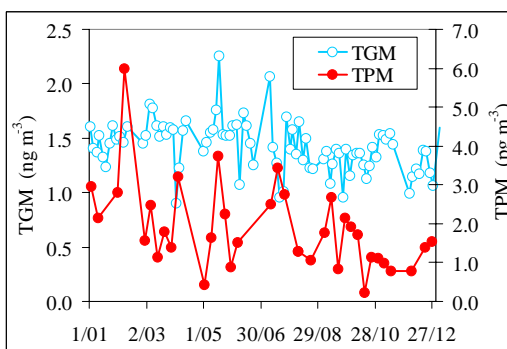
Figur 3. 24 h TGM och TPM värden på Råö 2002.



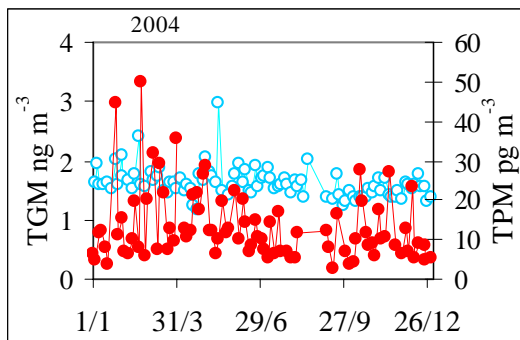
Figur 4. 24 h TGM och TPM värden på Pallas 2002.



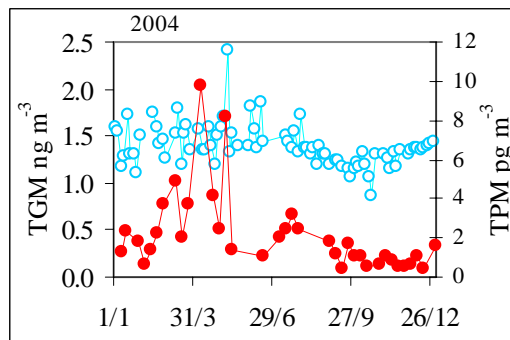
Figur 5. 24 h TGM och TPM värden på Råö 2003.



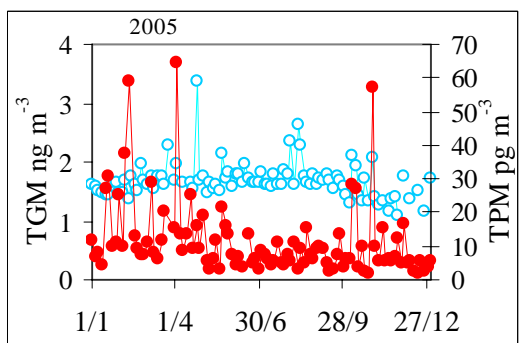
Figur 6. 24 h TGM och TPM värden på Pallas 2003.



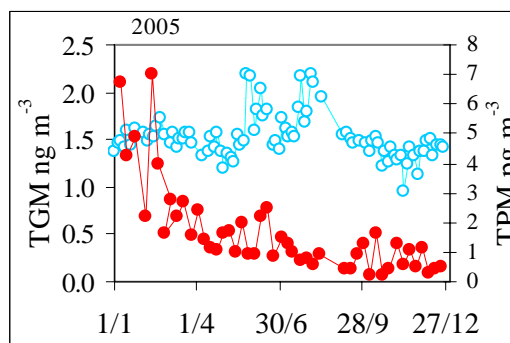
Figur 7. 24 h TGM och TPM värden på Råö 2004.



Figur 8. 24 h TGM och TPM värden på Pallas 2004.



Figur 9. 24 h TGM och TPM värden på Råö 2005.



Figur 10. 24 h TGM och TPM värden på Pallas 2005.