

NILU : TR 16/94
REFERANSE : E-92022
DATO : JANUAR 1995
ISBN : 82-425-0625-6

Metansulfonsyre- målinger i Sør-Norge

**Birkenes februar 1992 til
februar 1993**

Lista juni og juli 1992

Inga Fløisand og Arve Bjerke



NILU

Norsk institutt for luftforskning
Norwegian Institute for Air Research
Postboks 100 - N-2007 Kjeller - Norway

Innhold

	Side
Sammendrag	3
1. Innledning	5
2. Eksperimentelt	7
2.1 Prøvetaking	7
2.1.1 Birkenes	7
2.1.2 Lista	7
2.2 Forsendelse og blindprøver	8
2.3 Behandling av filtre	8
2.4 Analyser	8
2.4.1 Analyse av MSA	8
2.4.2 Analyser av Mg og SO ₄	8
2.5 Beregninger	9
3. Resultater	9
3.1 Målinger	9
3.1.1 Birkenes	9
3.1.2 Lista	12
3.2 Blindverdier	13
3.3 Sammenligning med TAC filterpakke	14
3.4 Sammenligning med andre analysemetoder	15
3.5 Trajektorier	16
4. Diskusjon	16
4.1 Analysene	16
4.1.1 Deteksjonsgrense	16
4.1.2 Presisjon	17
4.2 Sammenligning med annen prøvetakingsmetode	17
4.3 Sammenligning med andre analysemetoder	17
4.4 Fraksjonfordeling	17
4.5 Forholdet mellom MSA og nss sulfat	18
4.6 Luftkonsentrasjoner målt på Birkenes	19
4.6.1 Konsentrasjonsnivå	19
4.6.2 Luftpakkers bevegelse	20
4.7 Luftkonsentrasjoner målt på Lista	20
4.8 Evaluering av måleprogram og metodikk	20
5. Konklusjon	21
6. Referanser	21
Vedlegg A Ukesmiddelverdier fra Birkenes	25
Vedlegg B Prøver fra Ny-Ålesund fra 1992. Luftkonsentrasjoner basert på analyser fra Universitetet i Gent (UiG) og NILU	31
Vedlegg C Trajektorier med ankomstpunkt Birkenes for uke 20, 21, 24 og 25 1992.	35

Sammendrag

Behovet for å kvantifisere det naturlige bidraget til jordas totale svovelbudsjett har vært til stede i mange år. Man antar at marint produsert svovel utgjør ca. halvparten av dette bidraget og at algeprodusert dimetylsulfid (DMS) er den viktigste kilden til ikke-sjøsalt sulfat. DMS oksyderes raskt og det antas at omlag halvparten reagerer via metansulfonsyre (MSA) som er lettere å måle. Det er gjort flere måleserier av MSA i forskjellige havområder og i kyststrøk både på den sørlige og nordlige halvkulen.

Dette arbeidet omfatter målinger foretatt på stasjonene Birkenes i Sør-Norge i perioden februar 1992 til februar 1993 og Lista helt sør på kysten i juni-juli i 1992. Målingene er gjort ved store luftvolum og prøvene samlet på papirfiltre.

Resultatene viser et vår- og et sommermaksimum på Birkenes med månedsmiddelkonsentrasjoner på 10-30 ng MSA-S/m³, og ukkesmidler på opptil 43 ng MSA-S/m³. Lista, som er en kystnær stasjon, viser gjennomgående høyere verdier. Månedsmiddelkonsentrasjonen for henholdsvis juni og juli var 42 og 32 ng MSA-S/m³ med høyeste ukkesmiddel også her på ca. 45 ng MSA-S/m³.

Det er utviklet en metode for prøvetaking og analyse av metansulfonsyre. Arbeidet har omfattet testing av to separasjonskolonner og utvikling av en ionekromatografisk analysemetode for metansulfonsyre. Metoden gir reproducerbare resultater, og både prøvetaking og analyse er sammenlignet med andre metoder.

Metansulfonsyre-målinger i Sør-Norge

Birkenes februar 1992 til februar 1993

Lista juni og juli 1992

1. Innledning

Det totale utslipp av svovel til atmosfæren kan deles i en antropogen del, forårsaket av menneskelig aktivitet og en naturlig del som skyldes naturlige prosesser på landjorda og i havet. Det totale naturlige utslippet av svovel i gassform har vært forsøkt beregnet av en lang rekke forskere. Et estimat er ca. 80 Tg S/a globalt (Andreae, 1986). Disse utslippene innbefatter marine, terrestriske og vulkanske utslipp. Biologisk aktivitet i havet antas å være det viktigste bidraget og det marine biologiske utslippet er i størrelsesorden 30-50 Tg S/a (Andreae, 1986).

Det antropogene utslippet som i hovedsak stammer fra forbrenning av fossilt brensel, er av samme størrelsesorden som det totale naturlige utslipp av svovel. I industrialiserte områder kan det årlige antropogene svovelutslippet være dominerende i forhold til naturlige utslipp (Galloway, 1985). Derimot vil naturlige svovelutslipp kunne være dominerende i områder med mindre industriell belastning (Lovelock, 1988). En differensiering av det marine og antropogene bidrag vanskeligjøres av at antropogent svovel transporteres til marine områder, blant annet demonstrert ved modelberegninger gjort av Langner og Rodhe (1991). Det er av interesse å få kvantifisert det marine biologiske bidraget siden dette vil kunne utgjøre en betydelig del av det totale svovelbudsjett. Dette bidraget vil variere i forhold til både posisjon og årstid.

Ved biogene prosesser i havet dannes en rekke organiske svovelforbindelser, blant annet metylmerkaptan (CH_3SH), dimetylsulfid (CH_3SCH_3 , DMS) og dimetyldisulfid (CH_3SSCH_3 , DMDS). Av disse gir DMS det største bidraget til konsentrasjonen av svovel i luft. DMS produseres i hovedsak av marine alger (phytoplankton, makroalger) og konsentrasjonen av DMS i overflatevann i havet er større enn likevektskonsentrasjonen med luft (Dacey and Wakeham, 1984). Dette forårsaker en DMS-fluks fra havet til det marine grenselag der DMS oksyderes fotokjemisk til sulfat, via mellomprodukter som SO_2 og metansulfonsyre ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, MSA) (Andreae, 1986). Dette ikke-sjøsalt-sulfatet (nss) er en viktig komponent ved aerosoldannelse i troposfæren. Disse aerosolene er i sin tur svært effektive kondensasjonskjerner ved skydannelse og er derfor svært viktige i reguleringen av stråling til jorden (Charlson et al., 1987).

DMS har kort levetid i atmosfæren og er derfor vanskelig å måle. MSA brukes ofte som indikator på marint biologisk svovel. MSA og nss kan også dannes som oksydasjonsprodukt av CH_3SH og CH_3SSCH_3 (Hatakeyama og Akimoto, 1983), men DMS antas å være den marine gass som bidrar betydelig til det marine nss. Siden DMS har et biologisk opphav vil en forvente å observere en årstidsvariasjon også i luftkonsentrasjoner av MSA.

Det har vært gjort en rekke målinger av MSA i løpet av de siste 10-12 årene. I årene 1978 til 1982 ble det samlet prøver i Stillehavet, Det indiske hav og i Florida (Saltzman et al., 1983). Her ble det målt konsentrasjoner i intervallet 3 til 25 ng MSA-S/m³. I perioden 1981-84 ble det gjort målinger på seks øyer i Stillehavet (Saltzman et al., 1986). Sommermiddelet (april-september) varierte fra 8 til 57 ng MSA-S/m³ for de seks målestedene. Vintermiddelet (oktober-mars) for de samme målestedene varierte fra 3 til 16 ng MSA-S/m³. Det er rapportert fra et av disse målestedene, American Samoa, også for perioden 1990-92 (Savoie et al., 1994). Ukesmiddelkonsentrasjonen for begge måleperiodene varierte mellom 3 og 16 ng MSA-S/m³.

Det er også gjort flere målinger ved høye breddegrader på den nordlige halvkule. Målinger av MSA ved Barrow, Alaska, (Li og Winchester, 1989) i mars-april 1986 ga en middelværdi på 4 ng MSA-S/m³. Tilsvarende målinger fra Alert, Kanada, i 1986-87 gir et middel for mars-april på 5 ng MSA-S/m³ og 8 ng MSA-S/m³ for juli-august (Li et al., 1993).

Målinger i England, Irland, Nordsjøen og Nord-Atlanteren (Watts et al., 1987) i 1985-86 ga et generelt månedsmiddel for juli på 297 ng MSA-S/m³ og 36 ng MSA-S/m³ for desember.

Det har også vært utført målinger på Zeppelinfjellet ved Ny-Ålesund i perioden april 1991 til september 1993 (Maenhaut, 1993; Maenhaut et al., 1994). Der har man observert MSA verdier på mellom 9 og 66 ng MSA-S/m³ i perioden mai-august med de høyeste verdiene i slutten av juni og begynnelsen av juli. I perioden oktober-mars målte man konsentrasjoner i størrelsesorden 0,2-1,5 ng MSA-S/m³.

Et utvalg på 10 filtre fra Zeppelinfjellet fra perioden juni-juli 1990 er også blitt analysert (Fløisand, 1992). Av disse fant man målbare mengder på 8 filtre og den gjennomsnittlige verdien for disse var 51 ng MSA-S/m³.

Stort sett ved alle målinger av MSA som er beskrevet i litteraturen har man samlet prøvene på Whatman 41 papirfiltre og brukt ionekromatografi til analysene. Der det er nevnt, rapporterer man å ha brukt Dionex AS4 separasjonskolonne med en karbonat/bikarbonat eluent. En del forskjellige kolonner og eluentsammensetninger ble testet ved NILU og man kom dengang frem til at kolonnen AS9 med karbonat/bikarbonat-eluent ga best resultat (Fløisand, 1992). I dette arbeidet har man testet kolonnene AS10 og AS11 som siden dengang har kommet på markedet.

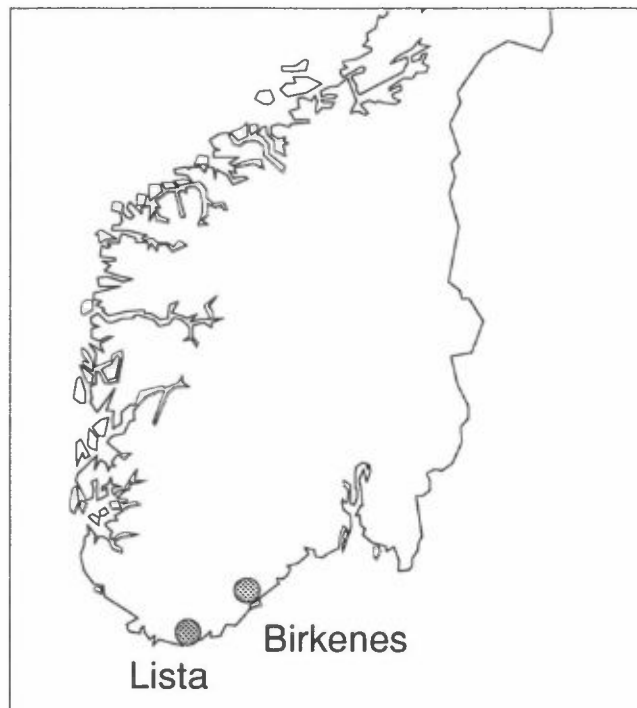
Denne rapporten inneholder en beskrivelse av prøvetaking og analysemetode i kapittel 2. Kapittel 3 inneholder resultater og i kapittel 4 diskuteres disse. En konklusjon finnes i kapittel 5.

2. Eksperimentelt

2.1 Prøvetaking

2.1.1 Birkenes

Målestedet Birkenes (58°23'N, 8°15'Ø) ligger ca. 20 kilometer fra kysten i en høyde av 190 meter over havet. Det ble tatt prøver av partikler i luft med en Hi-Vol prøvetaker utstyrt med en impaktor der kun ett trinn ble benyttet (Vitols og Wasseng, 1985). Fraksjoneringseffektiviteten var 50 % for partikler med diameter større eller mindre enn 2,5 µm. Spaltede impaktorfiltre ble stanset ut av ark av Whatman 41 og hovedfilteret var også av typen Watman 41 20x25 cm (8"x10"). Prøvetakingsperioden var 23. februar 1992 til 28. februar 1993. Prøvene ble innhentet på døgnbasis. Luftgjennomstrømningen var ca. 1,1 m³/min. som gir et luftvolum på ca. 1500 m³/døgn. Inntaket på prøvetakeren var et eloksert aluminiumsrør hvor selve inntaket lå 4–4,5 meter over bakken. Rørets indre diameter er ca. 9 cm.. Over inntaket er det en sylinderformet "hatt" som beskytter mot nedbør.



Figur 1: Målestedene Birkenes og Lista.

2.1.2 Lista

Målestedet Lista ligger ved Lista fyr (58°06'N, 6°34'Ø), 13 meter over havnivå. I en periode på seks uker fra 10. juni til 25. juli ble det samlet inn prøver av partikler i luft på Lista fyr. Prøvene ble hentet inn på døgnbasis, seks av ukens syv dager. Det ble benyttet en prøvetaker som vanligvis benyttes til prøvetaking av organiske komponenter, en såkalt PUR-prøvetaker (Vitols og Wasseng, 1985; Thrane et al., 1985). Ved ordinær prøvetaking benyttes et rundt glassfiberfilter som forfilter og en skumpropp til oppsamling av organiske komponenter. I dette tilfellet ble det benyttet et sirkulært 142 mm Whatman 41 filter og ingen

skumpropp. Hele partikkelfraksjonen ble dermed samlet på et filter. Luftgjennomstrømningen var ca. 340 l/min som gir et luftvolum på ca. 500 m³/døgn. Inntaket på denne prøvetakeren ligger omlag 4 meter over bakkenivå, og er ellers av samme type som det på Birkenes.

2.2 Forsendelse og blindprøver

Filtrene ble sendt til stasjonen i pakker av 100 filtre. Tre filter ble på forhånd tatt ut av pakken som laboratorieblindprøver. På stasjonen ble det benyttet plasthansker ved håndtering av filtrene. Eksponerte filtre ble brettet med eksponert flate inn og lagt i individuelle plastposer med glidelås. Hver uke ble det tatt en blindprøve. Dette ble gjort ved at filtrene ble montert i prøvetakeren for så å bli tatt ut igjen med en gang og lagt i poser på vanlig måte. Prøvene ble sendt tilbake til laboratoriet en gang i uken. Der ble de oppbevart på kjølerom til de ble analysert.

2.3 Behandling av filtre

En tredjedel av de rektangulære hovedfiltrene fra Hi-Vol prøvetakeren ble klippet i biter og tilsatt 20 ml Milli-Q vann i en plastflaske. I begynnelsen av prosjektet ble det benyttet 30 ml. Av impaktorfilteret ble 4 av 10 eksponerte strimler (11 totalt) klippet opp og tilsatt 20 ml. Milli-Q vann. På tilsvarende måte ble halvparten av de runde filtrene fra PUR-prøvetakeren klippet opp og tilsatt 20 ml Milli-Q vann. Flaskene ble ristet en halv time på ristemaskin og sto så minst et døgn. Væsken ble så helt over på reagensrør og sentrifugert for å skille ut filterfiber materialet. Den klare væsken ble så overført til nye rør for analyse. På slutten av prosjektet ble det benyttet glassrør vasket i 0,1 M NaOH med septum og skrukork. Dette ble gjort i et forsøk på å hindre høye blindverdier av organiske syrer.

2.4 Analyser

2.4.1 Analyse av MSA

Analysearbeidet ble utført på en Dionex 4000i ionekromatograf med ledningsevne detektor, en PE Nelson 970 integrator, styrt av en Gilson Model 222 automatisk prøveveksler som ble styrt av en personlig datamaskin. Det ble i løpet av analysearbeidet prøvet ut to forskjellige separasjonskolonner, Dionex AS10 med forkolonne AG10 og Dionex AS11 med forkolonne AG11. Eluenten bestod i begge tilfelle av NaOH. Det ble også benyttet to forskjellige suppressorer, Dionex AMMS-2 med 25 mM H₂SO₄ suppressorløsning samt Dionex ASRS-1. Den sistnevnte suppressjonsmetoden ga meget lav bakgrunnsledningsevne og derfor høy følsomhet. Analysemetoden er beskrevet i NILUs prosedyre NILU-U-48. De organiske syrene metansyre (maursyre), etansyre (eddiksyre) og propansyre (propionsyre) separeres ut under samme betingelse som MSA.

2.4.2 Analyser av Mg og SO₄

Utvaskingsløsningen ble analysert med hensyn på magnesium ved hjelp av Dionex Fastcat 2 separasjonskolonne og Dionex CMMS-2 suppressorkolonne. Eluenten var 20 mM HCl og 0,5 mM DAP løsning. Suppressorløsningen var 50 mM KOH.

Analysene med hensyn på sulfat ble utført med Dionex AS4A separasjonskolonne, AG4A forkolonne og Dionex AMMS-1 suppressorkolonne. Eluenten var 1,8 mM Na₂CO₃ og 1,7 mM NaHCO₃. Suppressorløsningen var 25 mM H₂SO₄.

Begge disse analysemetodene er basert på standard prosedyrer fra produsenten og utførelsen er nærmere beskrevet i NILUs prosedyre NILU-U-14.

2.5 Beregninger

Beskrivelse av prøvetakingen i form av prøvetakingsperiode og luftgjennomstrømning samt analysedata ble lagt inn i regneark under Excel for Windows. Luftgjennomstrømningen ble lest ut av en kalibreringskurve for prøvetakeren utfra middelet for den aktuelle perioden. Luftkonsentrasjonene ble beregnet utfra formelen:

$$\text{ng } X / \text{m}^3 = \frac{C \cdot V}{L \cdot t} \cdot Fd$$

der C er målt konsentrasjon i prøven i ng/ml, V er utvaskingsvolumet i milliliter, L er luftgjennomstrømningen i m³/min og t er prøvetakingstiden i minutter. Fd er andelen av filteret som er brukt til analysen.

Sjøsalkkorrigert sulfat ble beregnet på grunnlag av SO₄-S og Mg ut fra formelen:

$$\text{nss } SO_4\text{-S} = SO_4\text{-S} - Mg \cdot 0.695$$

hentet fra Sverdrup et al. (1942).

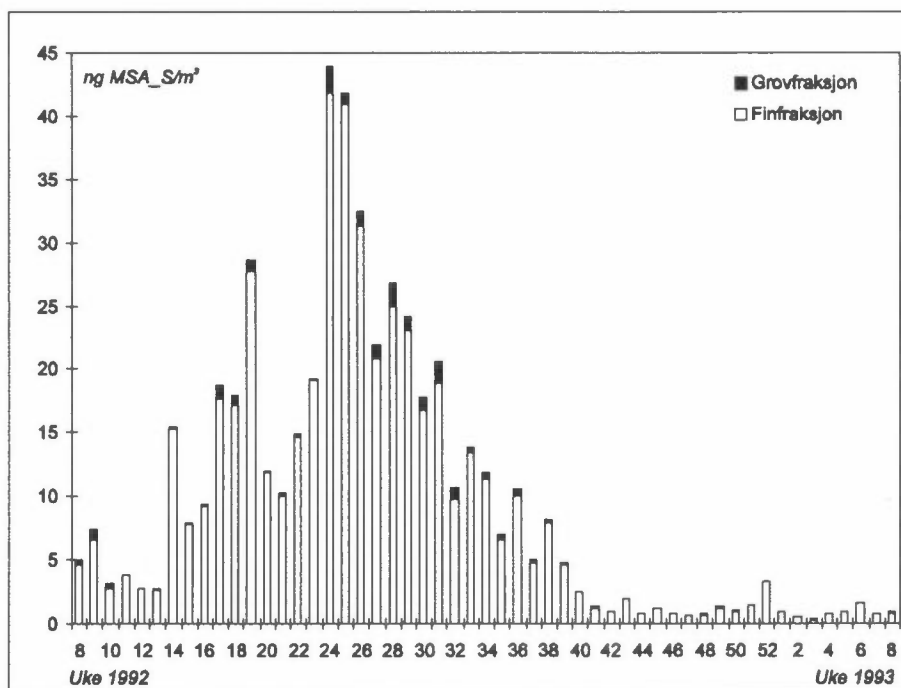
3. Resultater

3.1 Målinger

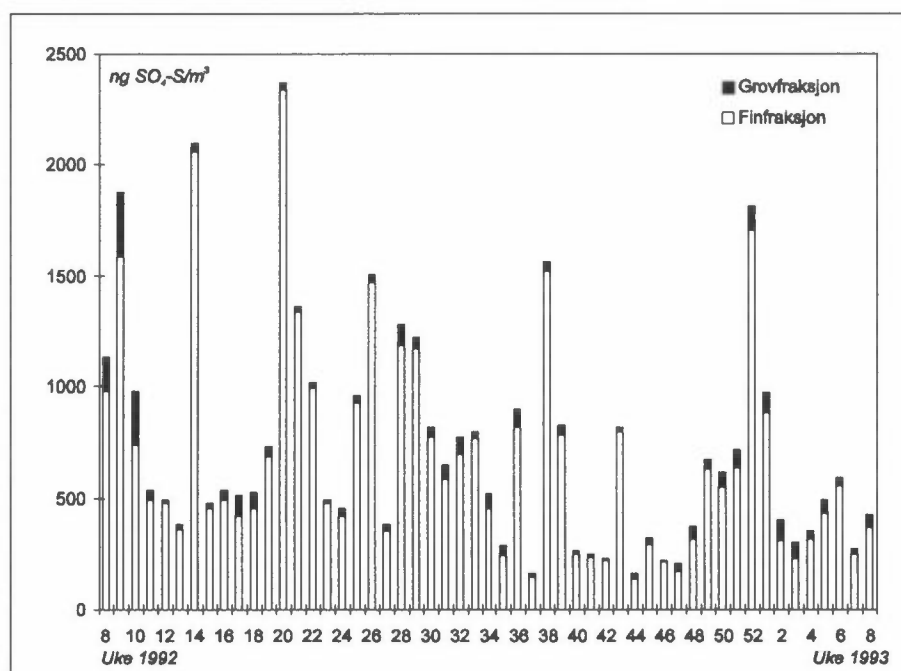
3.1.1 Birkenes

Komponentene metansulfonsyre (MSA-S), sulfat (SO₄-S) og magnesium (Mg) er bestemt i et vannuttrekk av hovedfilter og impaktorfilter. Filtrene er analysert med hensyn på MSA og SO₄ for hele prøvetakingsperioden og begge partikkelfraksjoner. Hovedfiltrene er analysert med hensyn på Mg fra prøvetakingsstart til 20. desember og impaktorfiltrene frem til 13. september. På grunnlag av døgnverdimålinger er det beregnet ukkesmidler og månedsmiddel konsentrasjoner. Sistnevnte er gitt i tabell 1 både som partikkelfraksjonsverdier og totalverdier for MSA-S, SO₄-S og nss sulfat. Ukkesmiddelverdiene er oppgitt i vedlegg A der også døgnverdiene er fremstilt grafisk. I figur 2–4 er MSA-S, totalt SO₄-S og nss for hovedfilter og impaktorfilter som ukkesmidler fremstilt som funksjon av dato. Figur 5 inneholder totalt sulfat fordelt på sjøsaltbidraget og nss S (ikke sjøsalt sulfat) for summen av fraksjonene.

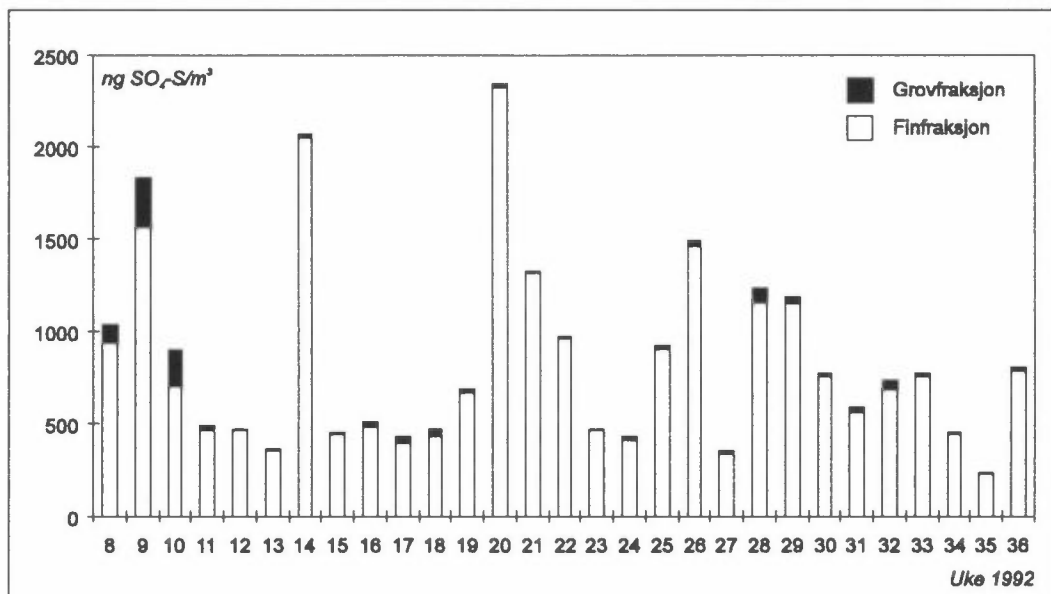
De organiske syrene er ikke rapportert, da blindverdiene var svært høye og varierte mye. Blindverdiene var i mange tilfeller høyere enn eksponerte prøver.



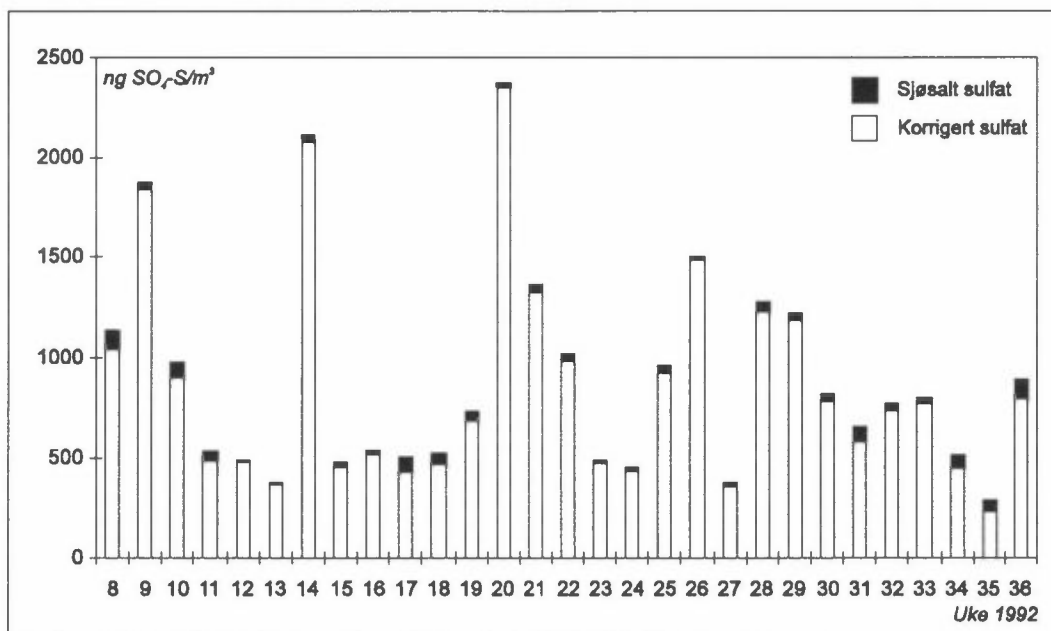
Figur 2: Ukesmiddelkonsentrasjoner av metansulfonsyre i luft på partikler med diameter $< 2,5 \mu\text{m}$, finfraksjon og partikler med diameter $> 2,5 \mu\text{m}$, grovfraksjon (ng MSA-S/m^3).



Figur 3: Ukesmiddelkonsentrasjoner av sulfat i luft på partikler med diameter $< 2,5 \mu\text{m}$, finfraksjon og partikler med diameter $> 2,5 \mu\text{m}$, grovfraksjon ($\text{ng SO}_4\text{-S/m}^3$).



Figur 4: Ukesmiddelkonsentrasjoner av ikke sjøsalt sulfat i luft på partikler med diameter $< 2,5\ \mu m$, finfraksjon og partikler med diameter $> 2,5\ \mu m$, grovfraksjon ($ng\ nss-S/m^3$).



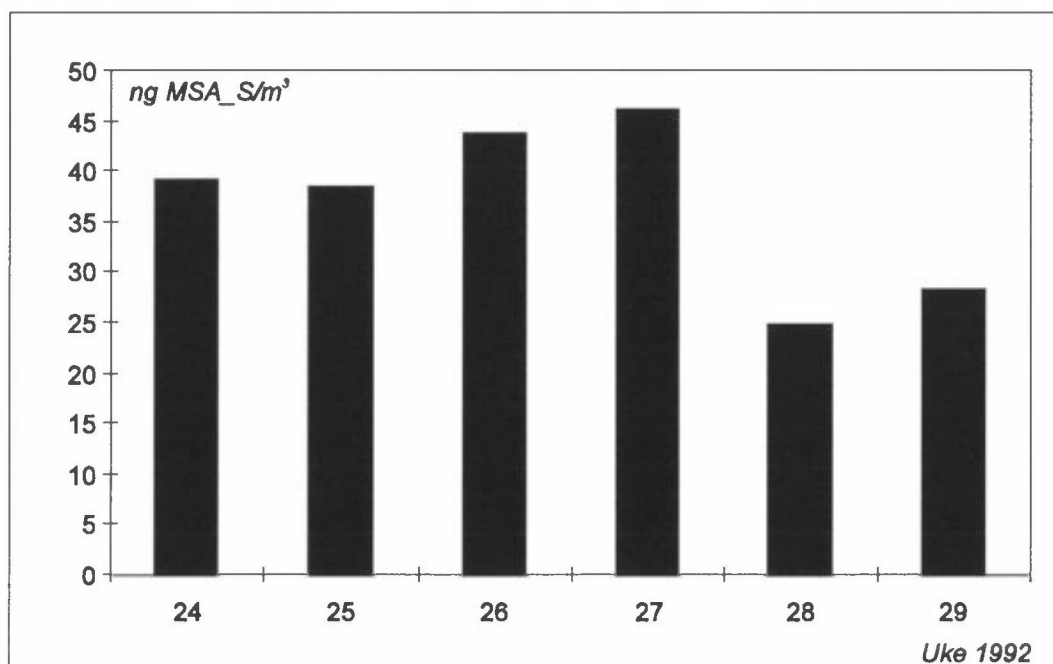
Figur 5: Ukesmiddelkonsentrasjoner av sulfat for begge partikkel fraksjoner, fordelt på sjøsalt sulfat og nss sulfat ($ng\ S/m^3$).

Tabell 1: Månedsmiddelverdier for fin og grov fraksjon og total fraksjon for sulfat, ikke sjøsalt sulfat og metansulfonsyre gitt som ng S/m³ med Hi-vol prøvetaker på Birkenes.

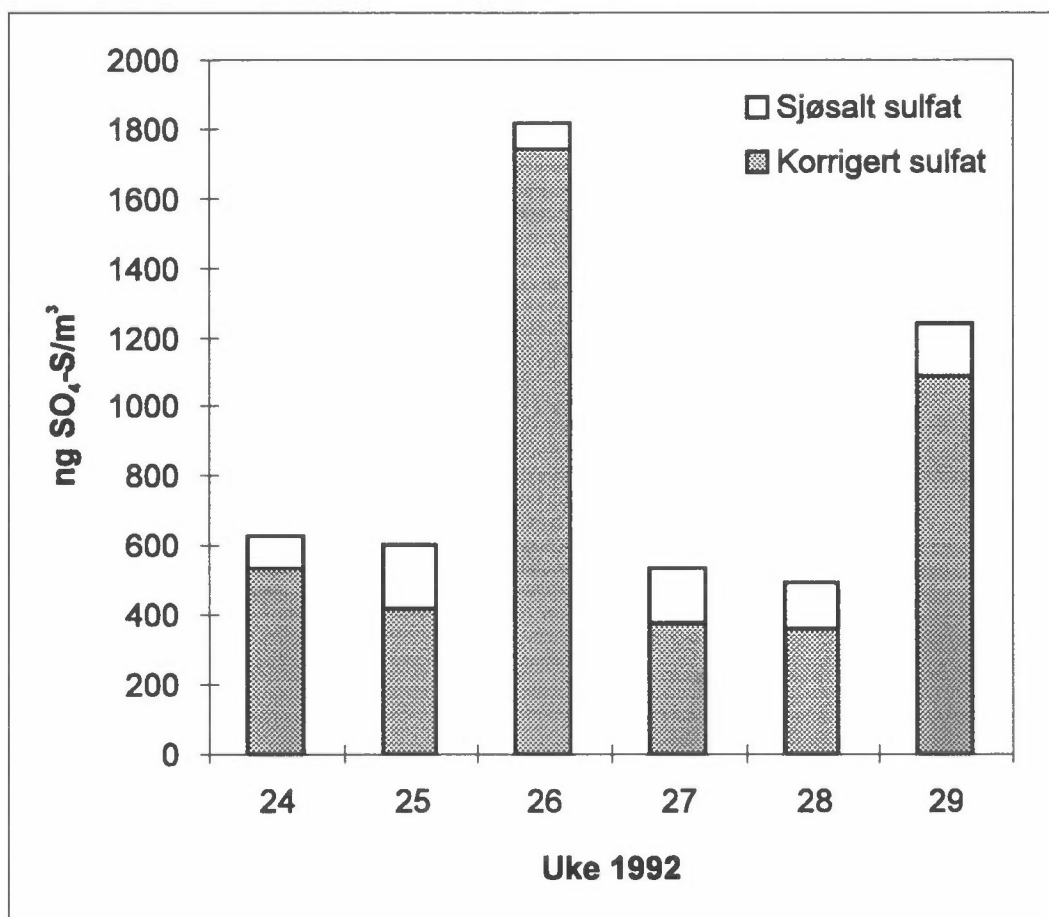
Måned	ng SO ₄ -S/ m ³			ng nss S/m ³			ng MSA-S/ m ³			MSA-S/ nss S
	< 2,5 µm	> 2,5 µm	total frak.	< 2,5 µm	> 2,5 µm	total frak.	< 2,5 µm	> 2,5 µm	total frak.	
1992										
Feb	979	154	1133	940	101	1041	4,7	0,38	5,1	0,005
Mar	734	131	865	714	109	823	3,8	0,25	4,1	0,005
Apr	853	45,6	899	838	25,7	864	11	0,25	11	0,013
Mai	1130	40,5	1170	1110	21,5	1130	16	0,58	17	0,015
Jun	879	27,4	906	860	17,0	877	30	0,87	31	0,036
Jul	824	55,3	879	808	36,1	844	22	1,3	23	0,027
Aug	617	61,7	679	601	27,3	628	13	0,87	14	0,022
Sep	750	43,7	794	727	26,3	753	6,8	0,28	7,1	0,009
Okt	388	15,2	403	383			2,0	0,04	2,0	
Nov	216	26,6	243	204			0,87	0,06	0,93	
Des	609	58,7	668	592			1,1	0,09	1,2	
1993										
Jan	630	84,6	715				1,1	0,03	1,1	
Feb	396	40,7	437				1,0	0,05	1,1	

3.1.2 Lista

Komponentene MSA-S, SO₄-S og Mg er målt på filtrene. På samme måte som for Birkenes prøvene er det beregnet nss sulfat. Ukesmidler er beregnet på grunnlag av 6 målinger pr. uke. Figur 6 og 7 inneholder MSA og sulfat fremstilt som funksjon av uke. Tabell 2 inneholder tallgrunnlaget og i vedlegg A finnes de tilsvarende døgnmålingene fremstilt grafisk. Månedsmiddelverdien for MSA-S var 42 ng MSA-S/m³ og 32 ng MSA-S/m³ for henholdsvis juni og juli. De tilsvarende verdiene for nss var 940 ng S/m³ og 610 ng S/m³.



Figur 6: Ukemiddelkonsentrasjoner av metansulfonsyre i luft på partikler målt på Lista (ng MSA-S/m³).



Figur 7: Ukemiddelkonsentrasjoner av sulfat i luft på partikler målt på Lista fordelt på sjøsalt sulfat og nss sulfat (ng S/m^3).

Tabell 2: Ukemiddel konsentrasjoner for MSA-S, totalt sulfat og nss sulfat fra Lista.

Ukenr.	ng MSA-S/ m^3	ng $\text{SO}_4\text{-S/m}^3$	ng nss-S m^3	msa/nss
24	39	625	538	0,073
25	38	601	416	0,092
26	44	1820	1740	0,025
27	46	537	375	0,123
28	25	496	361	0,069
29	28	1240	1090	0,026

3.2 Blindverdier

Blindfilter ble klargjort og analysert på samme måte som eksponerte filter. Ingen av laboratorieblindprøvene hadde detekterbare mengder av MSA eller magnesium. For sulfat viste noen av filterne verdier på omlag $2,4 \text{ ng SO}_4\text{-S/m}^3$. På impaktordelen av feltblindprøvene var det stort sett ikke detekterbare mengder av noen komponenter. Noen prøver inneholdt verdier på grensen. På feltblindprøvene av hovedfilteret ga de fleste verdier under deteksjonsgrensen. Alle MSA

verdiene var under 0,5 ng MSA-S/m³ og alle bortsett fra 2 var under 0,25 ng MSA-S/m³. For Mg var alle under deteksjonsgrensen så nær som 6 som var mindre enn 2 ng Mg/m³. Sulfatmengden på blindprøver av hovedfilter oversteg deteksjonsgrensen på over halvparten av filtrene. Av disse var ingen over 6 ng SO₄-S/m³ og de fleste var under 3 ng SO₄-S/m³.

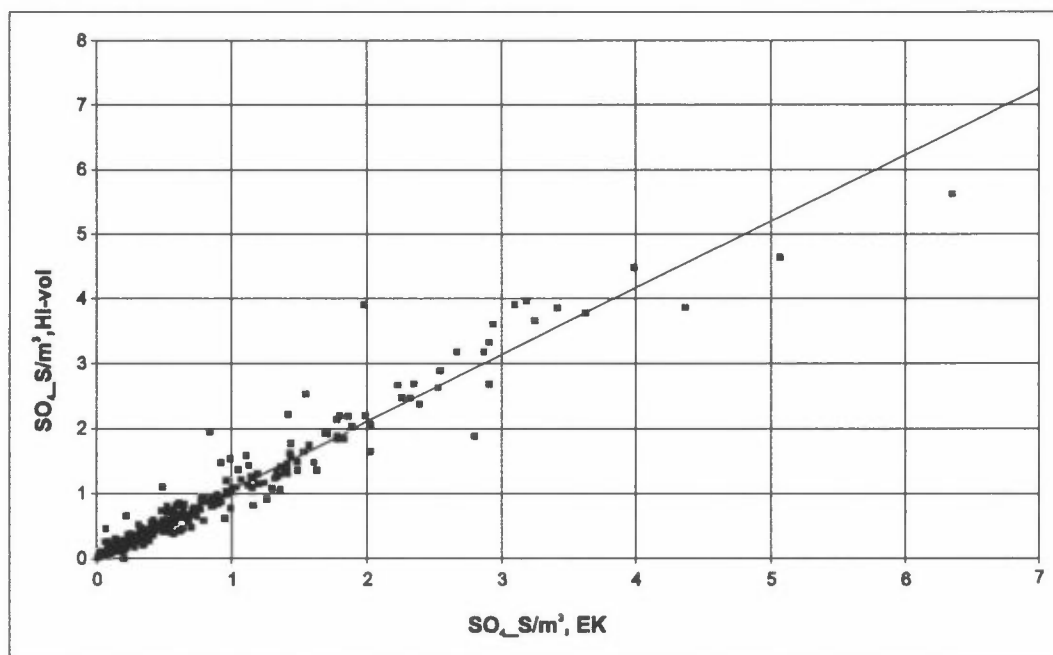
3.3 Sammenligning med TAC filterpakke

På stasjonen Birkenes har man som en del av EMEP-programmet rutinemessige målinger av luftkvaliteten med filterpakken TAC, beskrevet i NILUs prosedyre NILU-U-44. Partikler og aerosoler fanges opp på et teflonforfilter og gasskomponenter samles på to etterfølgende impregnerte filter. I tabell 3 er månedsmiddelverdier for partikulært sulfat målt med TAC-pakken og forholdet mellom denne verdien og totalt sulfat for hele partikkelfraksjonen målt med høyvolum prøvetaker oppgitt. Sistnevnte verdi er forøvrig gitt i tabell 1. I figur 8 er målte døgnverdier for SO₄-S med de to metodene fremstilt i et xy diagram. En førsteordens regresjonslinje som beskriver punktene er beregnet utfra minste kvadraters metode og kan skrives på formen $y=ax+b$. Den har formen :

$$SO_4-S (\text{høyvolum}) = 1,033 \cdot SO_4-S (\text{TAC}) + 0,034$$

Tabell 3: Månedsmiddelverdier for SO₄-S målt med EK og filterpakken TAC og forholdet mellom denne verdien og månedsmiddelverdien for summen av begge partikkelfraksjoner målt med høyvolum prøvetaker.

Måned	µg SO ₄ -S/m ³	TAC/Hi-vol
1992		
februar	0,54	0,55
mars	0,71	0,97
april	0,85	1,00
mai	1,24	1,10
juni	0,83	0,94
juli	0,72	0,87
august	0,62	1,00
september	0,73	0,97
oktober	0,34	0,88
november	0,22	1,02
desember	0,65	1,07
1993		
januar	0,64	1,02
februar	0,43	1,08



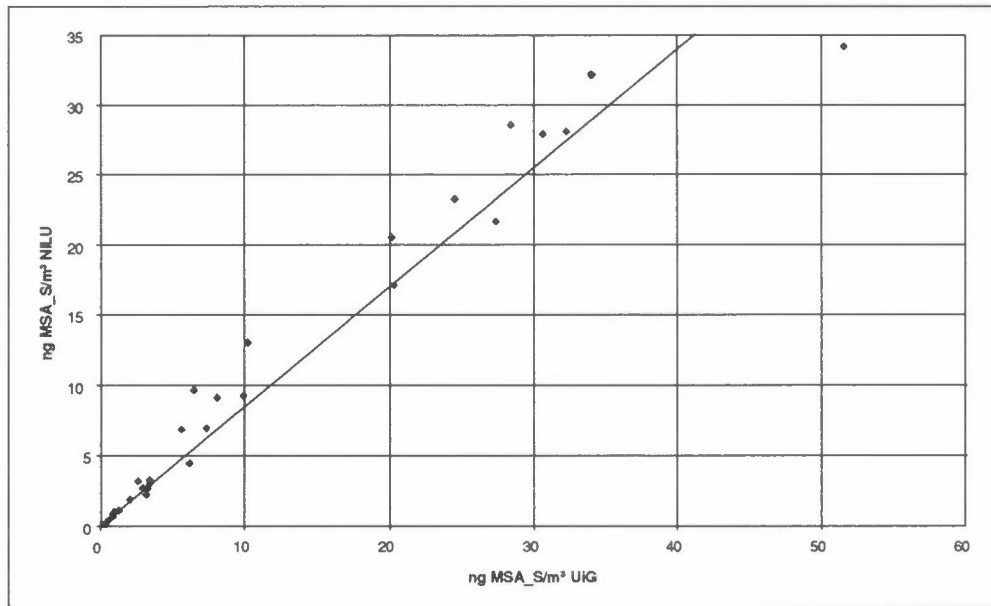
Figur 8: Døgnverdier for SO_4-S målt med EK og Hi-vol prøvetaker.

3.4 Sammenligning med andre analysemetoder

I perioden april 1991 til september 1993 er det blitt gjort tilsvarende målinger med en høyvolumprøvetaker på Ny-Ålesund på Svalbard med prøvetakingsperiode 2 eller 3 døgn. Målingene er utført av Universitet i Gent (UiG), Institute for Nuclear Sciences. Prøvetaking og analyse står beskrevet i Maenhaut (1993). En rekke komponenter er bestemt på disse filtrene, blant annet metansulfonsyre. Analysene er gjort på en Dionex 4500 ionekromatograf. Man har brukt en AS4A separasjonkolonne med 0,35 mM $NaHCO_3$ eluent. Det ble plukket ut 30 filtre fra 1992 i perioden januar til september. Man prøvde å velge ut filtre med antatt forskjellige konsentrasjon. En liten del av disse filtrene ble så analysert på NILU med metoden beskrevet i 3.1. Resultatene oppnådd på de to laboratoriene omregnet til $ng\ MSA-S/m^3$ er fremstilt som et xy-diagram i figur 9. På basis av disse verdiene er det beregnet en førsteordens regresjonslinje som beskriver sammenhengen mellom de to analysene.

$$MSA-S (NILU) = 0,81 \cdot MSA-S (UiG) + 1,16$$

En tabell med prøveidentitet og analyseresultater fra de to laboratoriene er gitt i vedlegg B.



Figur 9: Metansulfonsyre målt på Høyvolumfiltre fra Ny-Ålesund. Analyseresultater fra NILU og Universitetet i Gent.

3.5 Trajektorier

På bakgrunn av analyserte vinddata fra Det norske meteorologiske institutt er det beregnet fire dagers baklengstrajektorier med en modell beskrevet av Simpson (1993). Luftpakkers bevegelse på 925 hPa trykkflaten beskrives i EMEP-rutenettet som består av 39x37 gridruter av ca. 150x150 km. størrelse. Trajektorier kan beregnes med ankomst hver sjette time. Enkelte episoder fra den aktuelle måleperioden er beskrevet på denne måten.

4. Diskusjon

4.1 Analysene

4.1.1 Deteksjonsgrense

For analyse av magnesium og sulfat er det brukt standard analysemetoder benyttet på uorganisk laboratorium. Deteksjonsgrensen er der satt til 0,5 ng Mg/m³ og 0,5 ng SO₄-S/m³. En del av disse blindprøvene hadde detekterbare mengder.

For metansulfonsyre er deteksjonsgrensen satt til 0,05 ng MSA-S/m³. Denne verdien er fremkommet som resultat av gjentatte kjøring med 1 ppb standard der man detekterte en MSA topp. Ved analyse av Milli-Q vann var baselinjen helt rett. Noen av blindfiltrene hadde tilsynelatende detekterbare mengder MSA. Disse prøvene ble analysert innimellom eksponerte prøver. Det er imidlertid ingenting som tyder på carry-over fra en prøve til en annen. Derimot var baselinjen på noen av kromatogrammene svært ustabil. Dette vanskeliggjorde avlesning og identifikasjon av topper både på blindprøver og vanlige prøver. På grunn av denne ustabiliteten og den usikkerhet den medfører, har man valgt å ikke trekke fra noen blindverdi på eksponerte prøver.

4.1.2 Presisjon

Presisjon og reproduserbarhet for metansulfonsyre analysene er testet. En standard, 100 ppb MSA-S, er analysert 15 ganger etter hverandre. Standard avviket her ble regnet ut til å være 1,51 ppb. Middelerdien var 102,5 ppb. Forsøket illustrerer problemet med drift i følsomheten over tid.

4.2 Sammenligning med annen prøvetakingsmetode

For å evaluere målingene med Hi-Vol prøvetakeren har man ønsket å sammenligne disse med målinger gjort med NILUs standard filterpakke, TAC og EK prøvetaker. En parameter som måles med begge metoder og som også er relevant for denne måleserien er totalt sulfat. Man har valgt totalt sulfat og ikke nss sulfat for å eventuelt unngå en mulig feilkilde som ligger i denne korreksjonen. Sjøsaltkorreksjonen for TAC-data gjøres på grunnlag av natrium (Na), mens man har valgt å gjøre tilsvarende korreksjoner for høyvolumprøvene på grunnlag av magnesium (Mg). Dette fordi Mg-analysene på den tiden målingene ble igangsatt var mer stabile enn Na-analysene.

Som man kan se av figur 8 og lese ut av regresjonslinjen er sulfat målt med høyvolum-prøvetaker høyere enn EK-målingene. Dette er i samsvar med hva man kunne forvente da høyvolum-prøvetakeren antageligvis har en høyere partikkel-avskjærings diameter enn EK-prøvetakeren. Dette skyldes utformingen på inntakene og resulterer i at sulfatverdiene vil ligge noe høyere for høyvolum prøvene. Denne tendensen forsterkes ved høyere sulfatverdier, illustrert ved stigningstallet på regresjonslinjen. Dette kan skyldes at det finnes en større del store partikler ved høye verdier. Man kan imidlertid se av figuren at for de tre høyeste målingene er TAC-verdiene lavere enn høyvolum-verdiene. Det er uklart hva dette skyldes.

Det er imidlertid relativt godt samsvar mellom de to metodene for denne parameteren. Fordi sulfat og MSA har noenlunde samme partikkelfordeling og ellers tilsvarende egenskaper (Saltzman et al., 1983), gir dette tiltro til MSA-målingen.

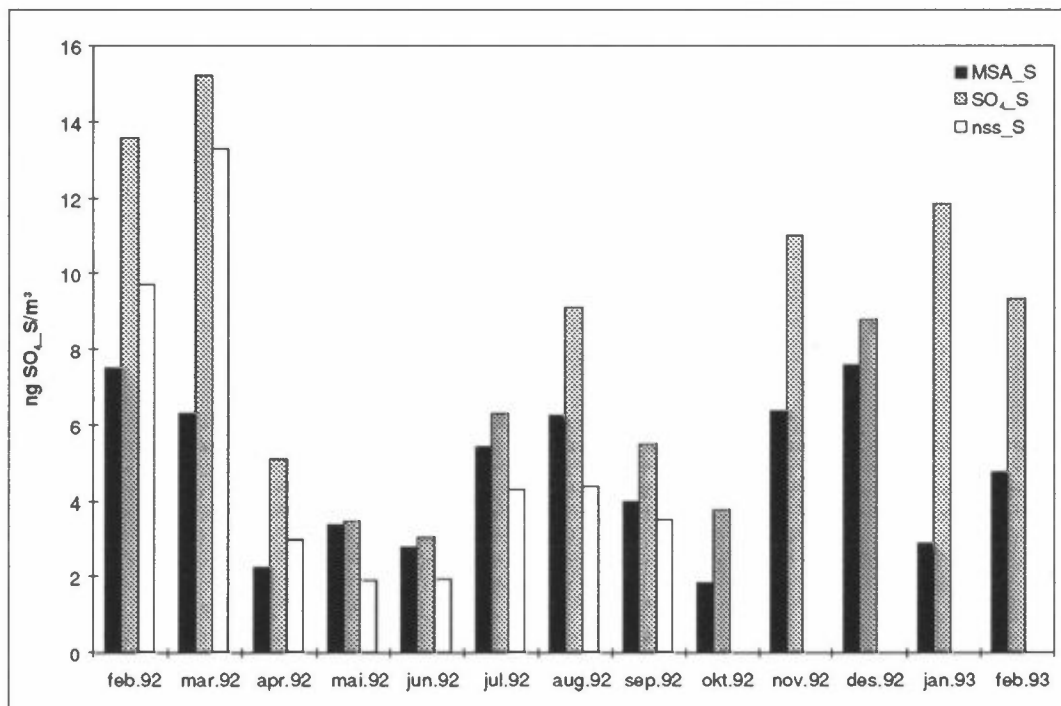
4.3 Sammenligning med andre analysemetoder

Det er plukket ut prøver med varierende konsentrasjonsnivå for å kunne gjøre en mest mulig omfattende sammenligning. Analyseresultatene fra NILU ligger generelt noe over de fra Universitetet i Gent. Stigningstallet for regresjonslinjen er tilnærmet lik 1 og forholdet mellom de to analysene er imidlertid ganske konstant over konsentrasjonsområdet. Analyseresultatene fra Universitetet i Gent ligger i gjennomsnitt ca. 1,2 µg MSA-S/m³ under resultatene fra NILU. Det fremgår imidlertid av figur 9 at dette kun gjelder for de høyere verdiene. I konsentrasjonsområdet 0-5 ng MSA-S/m³ er de to analysene mer sammenfallende.

4.4 Fraksjonfordeling

Man valgte å fraksjonere disse prøvene i to fraksjoner, større eller mindre enn 2,5 µm EAD. Dette var for å se på fordelingen av spesielt MSA men også sulfat på de to fraksjonene. Denne fordelingen er vist i figur 2-4. Som det fremgår av disse er bidraget fra grovfraksjonen lite i forhold til totalen, 4,7 % MSA, 8,1 %

SO₄ og 5,2 % nss S. Dette forholdet varierer noe over året som vist i figur 10. Generelt kan man likevel si at disse tre komponentene stort sett er å finne i finfraksjonen.



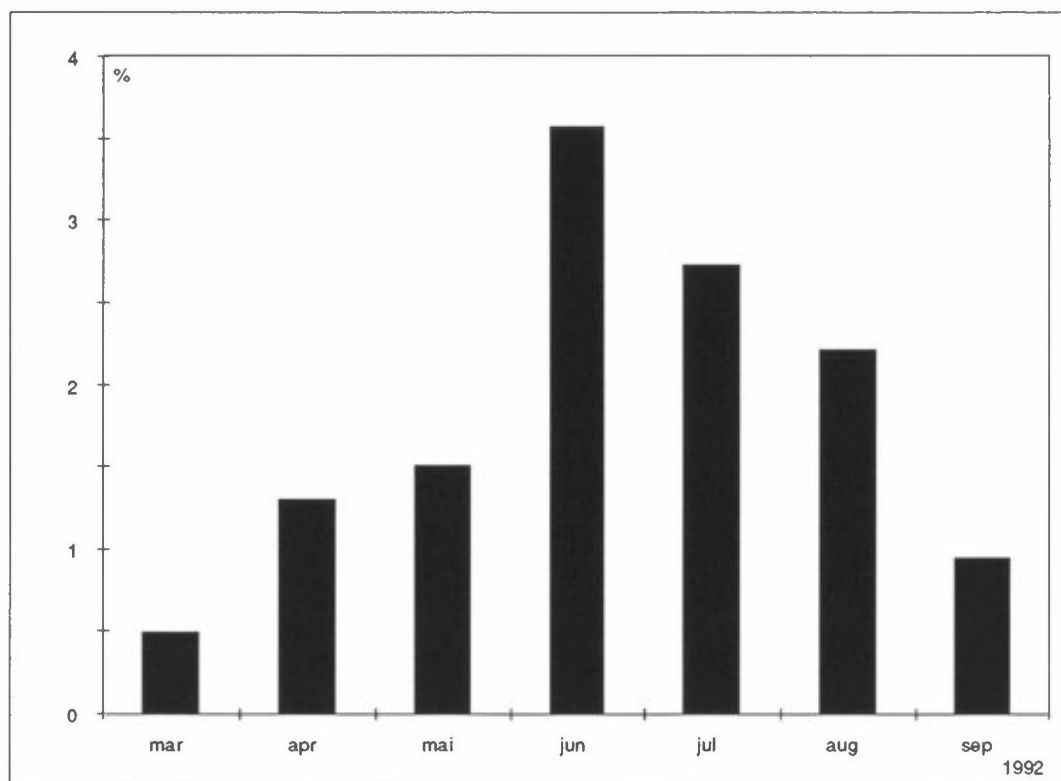
Figur 10: Forholdet mellom grovfraksjon og summen for begge fraksjoner for MSA-S, SO₄-S og nss.

I den videre behandlingen av materialet vil man bruke verdier for summen av begge fraksjoner.

4.5 Forholdet mellom MSA og nss sulfat

Som nevnt i 3.1 er det ikke målt magnesium på alle filtrene. Sjøsaltkorrigert sulfat for totalfraksjonen er derfor kun beregnet frem til midten av september 1992 for Birkenes, men for hele måleperioden på Lista.

Metansulfonsyre er først og fremst interessant som indikator på biogent svovel. Ved å se på forholdet mellom MSA og nss S kan man få en indikasjon på luftas opphav. Tabell 1 inneholder månedsmiddelverdier for dette forholdet på Birkenes som også er fremstilt i figur 11. Man ser at MSA-S/nss S varierer over året og har sitt maksimum i månedene juni, juli og august. Dette er i samsvar med tilsvarende beregninger fra Ny-Ålesund (Maenhaut et al., 1993) der maksimum var i juni-juli. På Lista var dette forholdet 0,14 og 0,08 for henholdsvis juni og juli. Det vil si det var ca. 4 ganger mer MSA i forhold til korrigert sulfat i sommermånedene på Lista enn på Birkenes.



Figur 11: Forholdet mellom månedsmiddel for MSA-S og nss S på Birkenes.

4.6 Luftkonsentrasjoner målt på Birkenes

4.6.1 Konsentrasjonsnivå

Metansulfonsyre konsentrasjonen varierer over året med et vår og et sommer maksimum og lave konsentrasjoner i vinterhalvåret. Månedsmiddelkonsentrasjonene for vintermånedene (oktober-mars) varierer mellom 0,9 og 2 ng MSA-S/m³. I sommerhalvåret (april-september) er de høyeste konsentrasjonene målt i juni og juli. Månedsmidlene for disse månedene er henholdsvis 31 og 23 ng MSA-S/m³. Det er stor variasjon mellom enkeltmålinger.

Månedene oktober 1992 til februar 1993 viser svært lave konsentrasjoner med månedsmiddel på 1-2 ng MSA-S/m³. Dette harmonerer med målinger gjort andre steder i vinterhalvåret. Derimot er månedsmiddel av MSA for februar 1992 betydelig høyere, 5 ng MSA-S/m³. Dette tallet er basert på kun 6 målinger og nivåforskjellen kan derfor skyldes tilfeldige variasjoner som vil dominere middelet. Verdiene for den påfølgende måneden mars er på 4 ng MSA-S/m³ og derfor i samsvar med februarverdien. Men fordi vinteren 1992 var relativt mild kan dette være mer i samsvar med den forventede og observerte økningen i konsentrasjonen for april måned. Totalt sulfat viser et lignende forhold mellom målinger foretatt i februar 1992 og 1993. Månedsmidler for februar og mars 1992 er dobbelt så høye som for februar 1993. Dette kunne tyde på at de høye MSA-målingene for februar 1992 var reelle.

4.6.2 *Luftpakkers bevegelse*

For å belyse dette nærmere har man sammenlignet trajektorier for de to periodene. Studier av baklengstrajektorier med slutt punkt Birkenes for siste uke i februar for de to årene viser relativt store forskjeller i opphav. For 1992 starter luftpakkene i det alt vesentlige over havområder, særlig Atlanterhavet, mens for 1993 har en mye større del av trajektorien startpunkt og bane over landområder. Det er derfor mulig at lufttilførsel fra sydligere, varmere havområder har ført til høyere MSA konsentrasjoner på Birkenes enn det som er vanlig i vinterhalvåret.

Det ble også foretatt en undersøkelse av luftens opprinnelse for to perioder i mai og juni 1992 med forskjellig konsentrasjonsforhold og nivå. I den første perioden, uke 20 og 21 (mai) ble det målt lave MSA verdier med ukkesmidler på ca. 10 ng MSA_S/m³. For den samme perioden ble det målt høye verdier for nss S med ukkesmidler på 2,3 og 1,3 µg S/m³. Trajektorier og værstudier viser at det i første del av perioden blåste sterk vestavind. Det var forholdsvis kjølig med en del nedbør. Andre del av perioden er preget av østlig vind og noe vind fra kontinentet, se vedlegg C.

I den andre perioden, uke 24 og 25 (juni) er konsentrasjonen av MSA høy med ukkesmiddelkonsentrasjoner over 40 ng MSA_S/m³. Samtidig er nss S verdiene lave med ukkesmiddel konsentrasjoner på 0,4 µg S/m³ og 0,9 µg S/m³. Første del av perioden preges av østavind med sterk innflytelse fra Østersjøen og Skagerak. I andre del har vinden dreiet og det blåser sterkere vind fra vest, se vedlegg C.

Ut fra trajektoriene er det ikke lett å trekke noen klare konklusjoner med hensyn til betydningen av transportretning på konsentrasjonsnivå for de to periodene. Det er stor døgnlig variasjon i begge periodene, men det er heller ikke her noen systematisk sammenheng mellom transport og konsentrasjon. Trajektorieberegninger kan derfor ikke alene forklare enkelte episoder eller nivåforskjeller. Andre faktorer som temperatur og solinnstråling vil også spille inn. Konsentrasjons forskjeller i MSA vil derfor først og fremst kunne være forårsaket av algeaktivitet og DMS-produksjon.

4.7 **Luftkonsentrasjoner målt på Lista**

Konsentrasjonene målt her er høyere enn på Birkenes. Gjennomsnitt for hele 6-ukers-perioden er 36 ng/m³, mens den tilsvarende verdien for Birkenes er 31 ng/m³. Lista ligger helt ute ved kysten og nærmere kilden mens Birkenes ligger ca. 20 km. inn i landet.

4.8 **Evalueringsprogram og metodikk**

Det ble besluttet å gjennomføre et års målinger av metansulfonsyre på en norsk kyststasjon. Man ville trenge en prøvetaker med høyt luftvolum, og man så det som fordelaktig med parallelle målinger av en av komponentene. Et naturlig valg var stasjonen Birkenes som lå sør i landet med rimelig nærhet til antatt produktive havområder som Skagerrak og Nordsjøen. Riktignok lå stasjonen inne i landet, ca. 20 kilometer, men stasjonen var allerede utstyrt med en høyvolumprøvetaker og

en EK-prøvetaker med bl.a. måling av sulfat. Selve gjennomføringen av prøvetakingen fungerte svært bra og sammenligning med EK-prøvetaker viser at reproduserbarheten er god og at valg av prøvetaker ikke er kritisk.

Prøvetakingen ble gjort på døgnbasis for å oppnå størst mulig tidsoppløsning på dataene. Det hadde ikke vært nødvendig med så hyppige prøver i vinterhalvåret da nivået generelt er lavt og man kunne nøyd seg med 2+2+3 døgnprøver. Nivået på disse prøvene var også såvidt lavt at man i enkelte tilfeller var i nærheten av deteksjonsgrensen. Døgnprøver på sommerhalvåret har derimot muliggjort studier av døgnlige variasjoner sett i sammenheng med luftens opphav og skiftninger i vinder.

Birkenes-målingene ble supplert av 6 uker med målinger på Lista for å sammenligne med og bekrefte målingene på Birkenes, samtidig som Lista er en kyststasjon. Målingene ble lagt til den antatt mest produktive perioden for alger som produserer DMS. Også denne prøvetakingen fungerte bra og etter hensikten.

Man valgte å bruke samme filtertype som tilsvarende måleprogrammer hadde benyttet. Det oppsto heller ingen problemer i forbindelse med dette i forhold til de mål man opprinnelige hadde satt seg for prosjektet. Dessverre viste filtermaterialet seg å være uegnet til måling av organiske syrer, da blindprøvene var til dels svært høye og varierende.

5. Konklusjon

Det er utviklet en metode for prøvetaking og analyse av metansulfonsyre (MSA) på partikler i luft. Døgnverdimålinger er gjort over et helt år på Birkenes og i seks uker i sommerhalvåret på Lista.

MSA konsentrasjonene på Birkenes var høyest i juni og juli med verdier mellom 10 og 80 ng MSA-S/m³ og månedsmidler på 31 og 23 ng MSA-S/m³. Det ble også registrert et vårmaksimum i april-mai. Fra oktober til februar lå MSA-konsentrasjonene på mellom 0,1 og 5 ng MSA-S/m³. Månedsmiddelkonsentrasjonene i denne perioden lå mellom 0,9 og 2 ng MSA-S/m³.

MSA-konsentrasjonene målt på Lista i juni og juli ga verdier på mellom 10 og 65 ng MSA-S/m³. Middelet for hele perioden var 36 ng MSA-S/m³.

6. Referanser

Andreae, M.O. (1986) The Ocean as a Source of Atmospheric Sulphur Compounds. In: *The role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. P. Buat-Menard (Ed.) Dordrecht, Reidel, 331-362.

Bates, T.S., Lamb, B.K., Guenther, A., Dignon, J. and Stoiber, R.E., (1992) Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *J. Atmos. Chem.*, 14, 315-337.

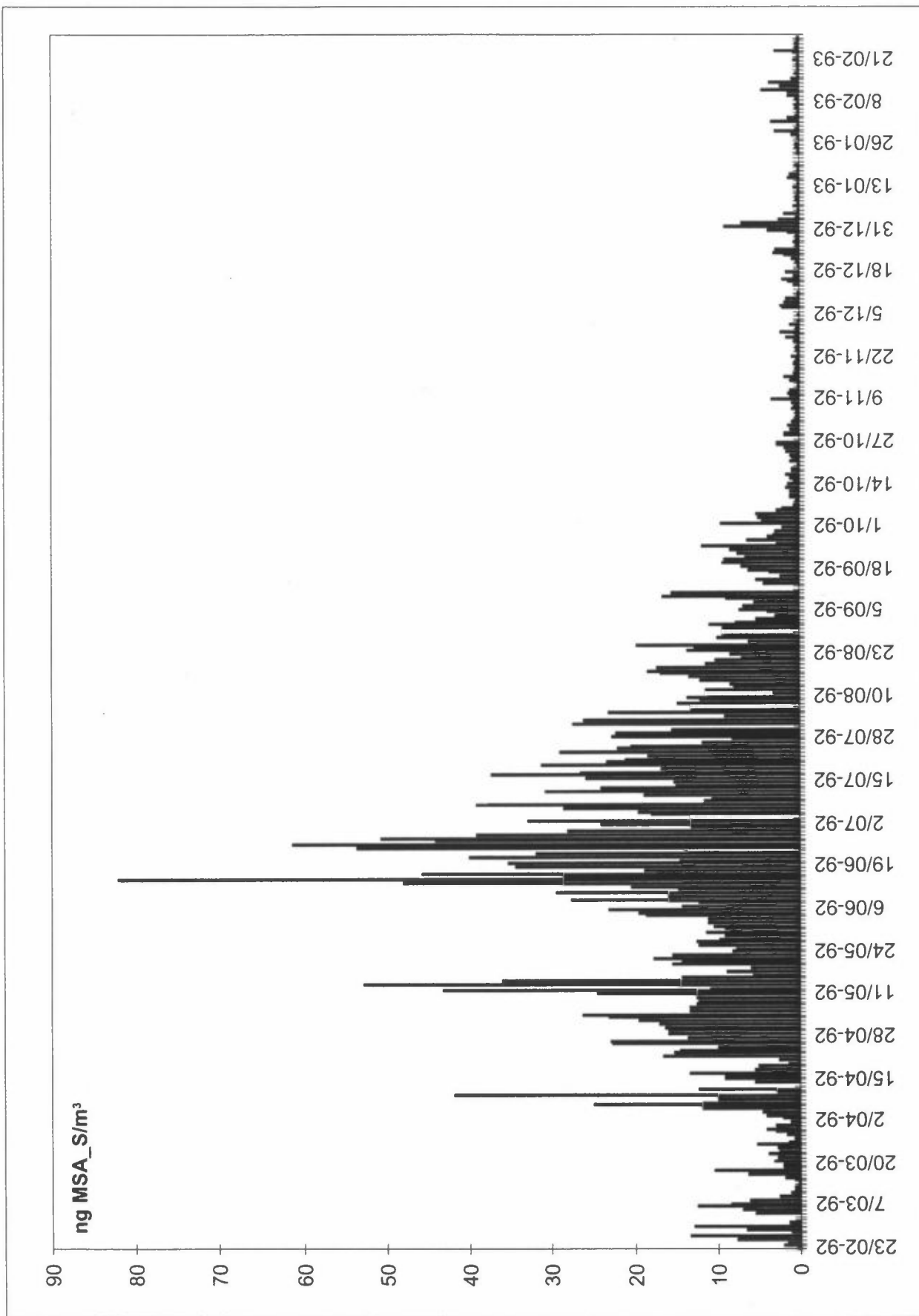
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O. and Warren, S.G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate change. *Nature*, 326, 655-661.
- Fløisand, I. (1992) Måling av metansulfonsyre i luft med ionekromatografi. Lillestrøm (NILU TR 1/92).
- Galloway, J.N. (1985) The deposition of sulfur and nitrogen from the remote atmosphere, In: *The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*. J.N. Galloway, R.J. Charlson, M.O. Andreae, and H. Rodhe (eds.). Dordrecht, Reidel, 143-175.
- Hatakeyama, S. and Akimoto, H. (1983) Reactions of OH radicals with methanethiol, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air. *J. Phys. Chem.*, 87, 2387-2395.
- Johnson, D.A. and Atkins, D.H.F (1975) An airborne system for the sampling and analysis of sulphur dioxide and atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.*, 9, 825-829.
- Lewin, E. (1977) Efficiency of 0.5N KOH impregnated filters for SO₂-collection. *Atmos. Environ.*, 11, 861-862.
- Li, S.-M., Barrie, L.A., Talbot, R.W., Hariss, L.A., Davodson, C.I. and Jaffrezo, J.-L. (1993) Seasonal and geographic variations of methanesulfonic acid in the Arctic troposphere. *Atmos. Environ.*, 27A, 3011-3024.
- Li, S.-M. and Winchester, J.W. (1989) Geochemistry of organic and inorganic ions of late winter Arctic aerosols. *Atmos. Environ.*, 23, 2401-2415.
- Lovelock, J.E. (1988) *The Ages of Gaia: A Biography of Our Living Earth* Oxford, Oxford University Press, 162-163.
- Maenhaut, W. (1993) Composition and origin of the regional atmospheric aerosol at great distance from antropogenic source areas: Assessment of the extent of the anthropogenic perturbation. In: *Proceedings of the Global Change Symposium*, Brussels, Belgium, 17-18 May 1993.
- Maenhaut, W., Ducastel, G. Beyaert, K. and Hanssen, J.E. (1994) Chemical Composition of the Summer Aerosol at Ny Ålesund, Spitsbergen, and Relative Contribution of Natural and Anthropogenic Sources to the Non-sea-salt Sulfate. In: *Proceedings of Eurotrac Symposium '94*, P.M. Borrell, P. Borell, T.C. Vitas, W. Seiler (Ed). Hague, SPB Academic Publishing, 467-471.
- Saltzman, E.S., Savoie, D.L., Zika, R.G. and Prospero, J.M. (1983) Methane Sulfonic Acid in the Marine Atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 88, 10897-10902.

- Saltzman, E.S., Savoie, D.L., Prospero, J.M. and Zika, R.G., (1986) Methanesulfonic Acid and Non-Sea-Salt Sulfate in Pacific Air: Regional and Seasonal Variations. *J. Atmos. Chem.*, 4, 227-240.
- Savoie, D.L., Prospero, J.M., Arimoto, R. and Duce, R.A., (1994) Non-sea-salt sulfate and methansulfonate at American Samoa. *J. Geophys. Res.*, 99, 3587-3596.
- Simpson, D., (1993) Photochemical model calculations over Europe for two summer periods: 1985 and 1989. Model results and comparison with observations. *Atmos. Environ.*, 27, 921-943.
- Sverdrup, H.U., Johnson, M.W. and Fleming, R.H. (1942) *The Oceans, their Physics, Chemistry, and General Biology*. New York, Prentice Hall.
- Thrane, K.E., Mikalsen, A. and Stray, H. (1985) Monitoring Method for Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Int. J. Anal. Chem.*, 23, 111-134.
- Vitols, V. and Wasseng, J.H. (1985) BP project station description. Lillestrøm (NILU OR 63/85).
- Watts, S.F., Watson, A. and Brimblecombe, P. (1987) Measurements of the Aerosol Concentrations of Methansulphonic Acid, Dimethyl Sulphoxide and Dimethyl Sulphone in the Marine Atmosphere of the British Isles. *Atmos. Environ.*, 21, 2667-2672.

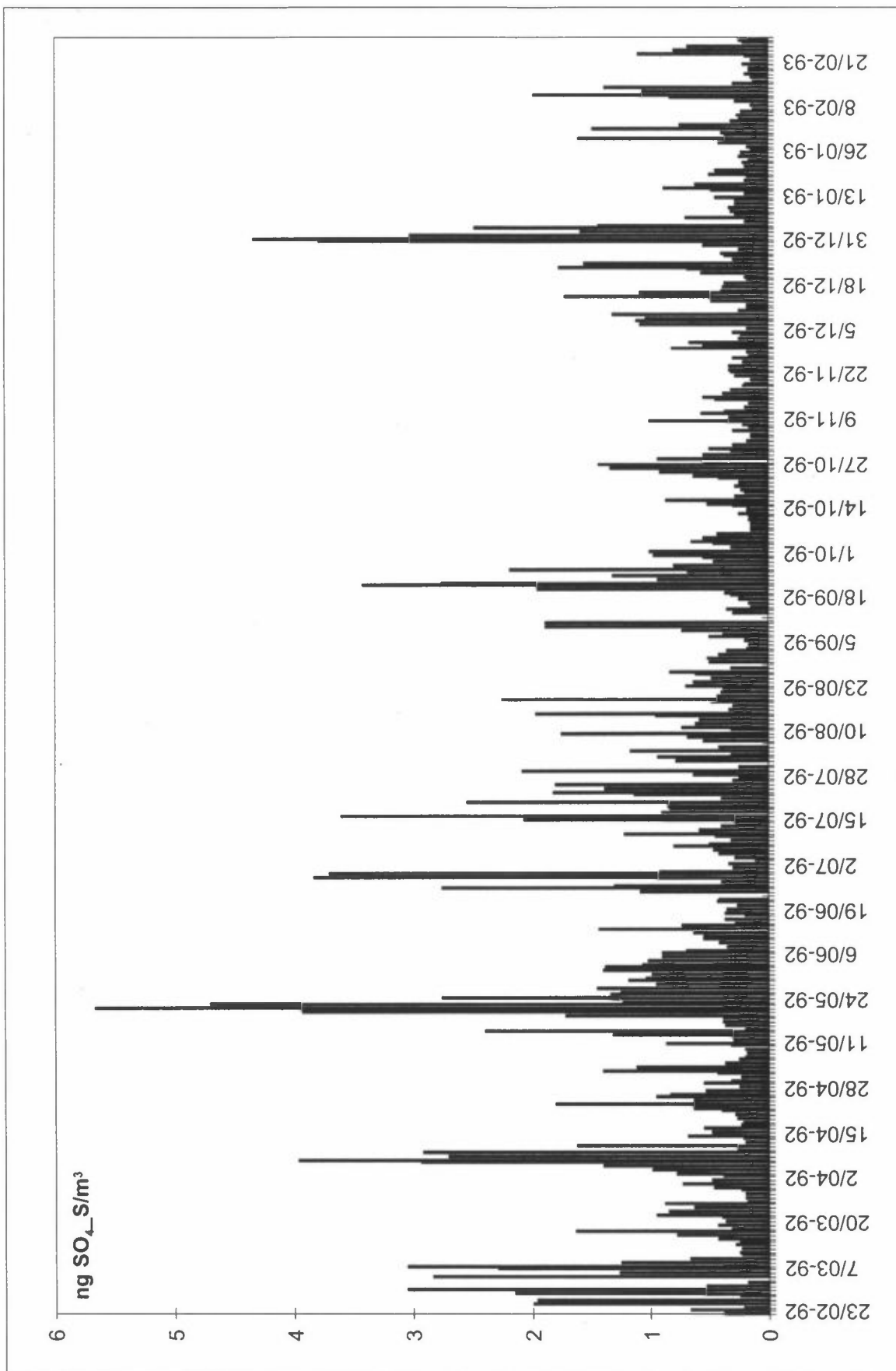
Vedlegg A

Ukesmiddelverdier fra Birkenes

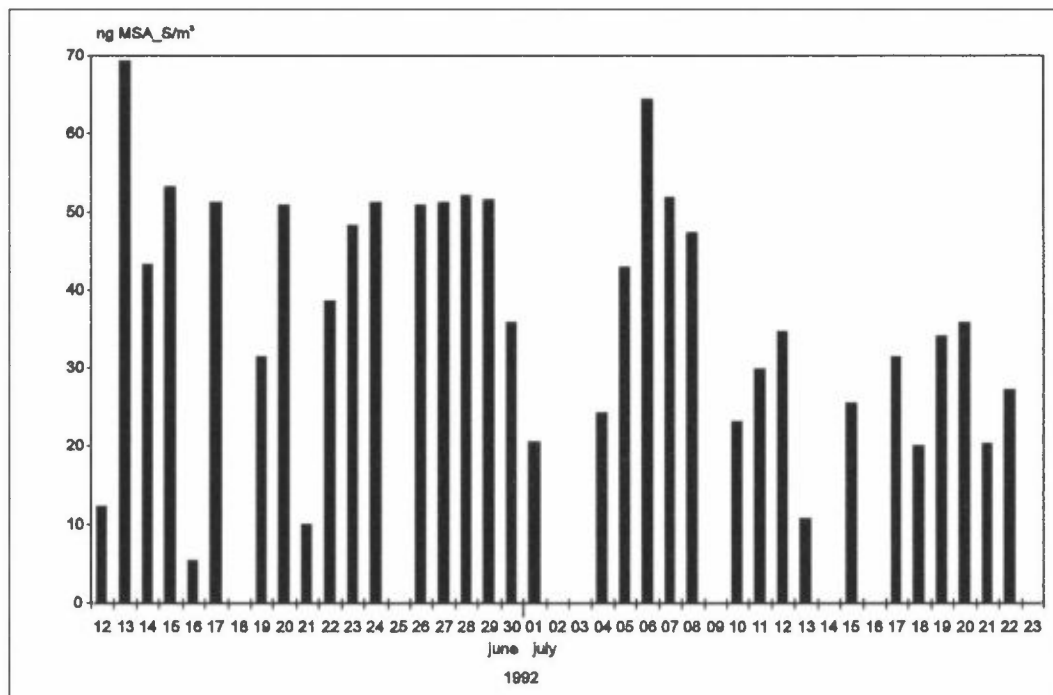
Ukesmidler Birkenes										
Ukenr.	ng MSA-S/m ³			µg SO ₄ -S/m ³			µg nss S/m ³			µg seasalt S/m ³
	< 2,5 µm	> 2,5 µm	totalt	< 2,5 µm	> 2,5 µm	totalt	< 2,5 µm	> 2,5 µm	totalt	totalt
8	4,7	0,38	5,1	0,98	0,15	1,13	0,94	0,10	1,04	0,09
9	6,6	0,79	7,4	1,58	0,30	1,88	1,57	0,27	1,84	0,04
10	2,8	0,35	3,2	0,74	0,24	0,98	0,71	0,20	0,91	0,07
11	3,8	0,05	3,9	0,49	0,05	0,54	0,46	0,03	0,49	0,05
12	2,7	0,00	2,7	0,48	0,01	0,49	0,47	0,01	0,48	0,01
13	2,7	0,04	2,7	0,36	0,02	0,38	0,35	0,02	0,37	0,01
14	15	0,15	15	2,06	0,04	2,10	2,05	0,03	2,07	0,03
15	7,8	0,12	7,9	0,46	0,02	0,48	0,45	0,01	0,45	0,02
16	9,3	0,14	9,4	0,49	0,04	0,54	0,48	0,03	0,51	0,02
17	18	1,1	19	0,41	0,10	0,51	0,39	0,04	0,43	0,08
18	17	0,79	18	0,45	0,07	0,52	0,43	0,04	0,47	0,05
19	28	0,98	29	0,69	0,05	0,73	0,66	0,02	0,68	0,05
20	12	0,14	12	2,34	0,03	2,37	2,33	0,02	2,35	0,02
21	10	0,15	10	1,34	0,02	1,36	1,32	0,01	1,33	0,03
22	15	0,15	15	1,00	0,02	1,02	0,97	0,01	0,97	0,04
23	19	0,08	19	0,47	0,02	0,49	0,46	0,01	0,47	0,02
24	42	2,1	44	0,42	0,03	0,45	0,41	0,02	0,43	0,02
25	41	0,90	42	0,93	0,03	0,96	0,90	0,02	0,92	0,03
26	31	1,2	32	1,47	0,04	1,51	1,46	0,03	1,49	0,02
27	21	1,1	22	0,35	0,03	0,38	0,34	0,02	0,35	0,03
28	25	1,9	27	1,18	0,10	1,28	1,16	0,07	1,23	0,05
29	23	0,98	24	1,17	0,05	1,22	1,15	0,04	1,19	0,03
30	17	1,1	18	0,77	0,04	0,82	0,76	0,02	0,78	0,04
31	19	1,8	21	0,58	0,07	0,65	0,56	0,03	0,59	0,07
32	10	0,93	11	0,69	0,08	0,77	0,68	0,05	0,74	0,03
33	13	0,43	13	0,76	0,03	0,80	0,76	0,02	0,77	0,02
34	11	0,48	11	0,46	0,06	0,52	0,44	0,01	0,45	0,07
35	6,6	0,36	7,0	0,24	0,04	0,29	0,23	0,01	0,24	0,05
36	10	0,48	10	0,82	0,08	0,90	0,78	0,02	0,80	0,09
37	4,8	0,19	5,0	0,15	0,02	0,16	0,14			
38	7,9	0,28	8,2	1,52	0,04	1,56	1,47			
39	4,6	0,15	4,8	0,78	0,04	0,82	0,78			
40	2,5	0,05	2,5	0,25	0,01	0,27	0,25			
41	1,2	0,02	1,2	0,23	0,01	0,25	0,23			
42	0,96	0,00	0,96	0,22	0,01	0,22	0,21			
43	2,0	0,00	2,0	0,80	0,02	0,82	0,79			
44	0,76	0,03	0,79	0,14	0,02	0,16	0,12			
45	1,2	0,02	1,2	0,29	0,02	0,32	0,28			
46	0,79	0,00	0,79	0,21	0,01	0,22	0,21			
47	0,64	0,01	0,65	0,17	0,03	0,20	0,15			
48	0,63	0,21	0,84	0,32	0,06	0,37	0,29			
49	1,2	0,17	1,4	0,63	0,05	0,67	0,61			
50	0,93	0,11	1,0	0,55	0,07	0,62	0,51			
51	1,4	0,09	1,5	0,64	0,08	0,71	0,63			
52	3,3	0,04	3,3	1,71	0,11	1,82				
1	0,90	0,03	0,93	0,88	0,09	0,97				
2	0,49	0,05	0,54	0,31	0,09	0,40				
3	0,33	0,04	0,37	0,23	0,07	0,30				
4	0,74	0,00	0,74	0,32	0,03	0,35				
5	0,95	0,02	0,97	0,43	0,05	0,49				
6	1,5	0,07	1,6	0,55	0,04	0,60				
7	0,81	0,02	0,83	0,25	0,02	0,27				
8	0,84	0,09	0,93	0,37	0,06	0,42				



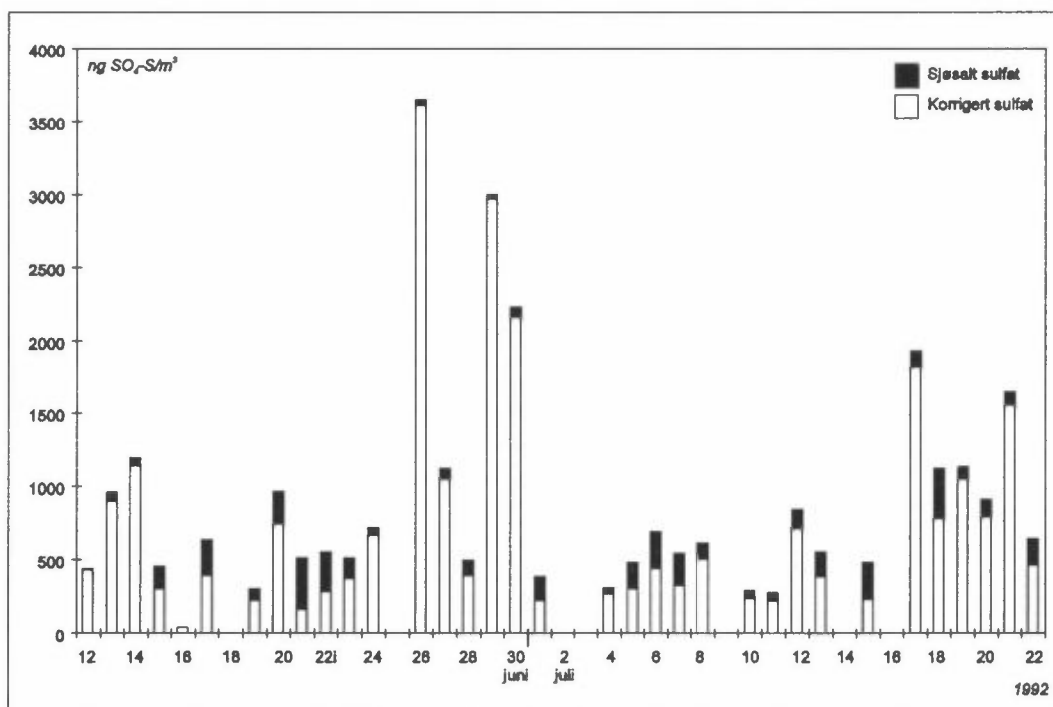
Figur B1: Døgnverdier for MSA-S målt på Birkenes



Figur B2: Døgnverdier for $\text{SO}_4\text{-S}$ målt på Birkenes



Figur B3: Døgnverdier for MSA-S målt på Lista.



Figur B4: Døgnverdier for SO₄-S målt på Lista.

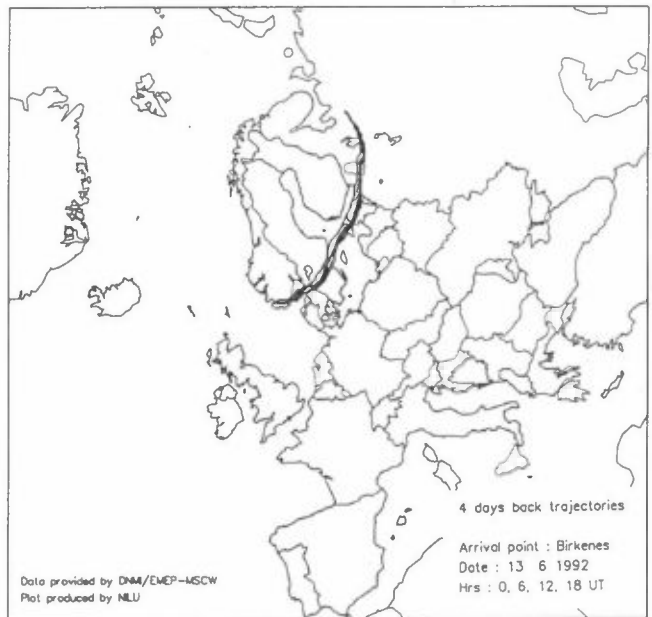
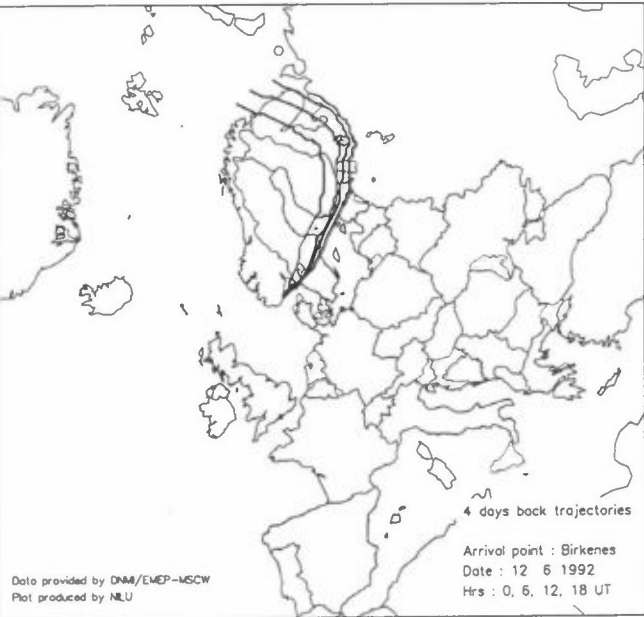
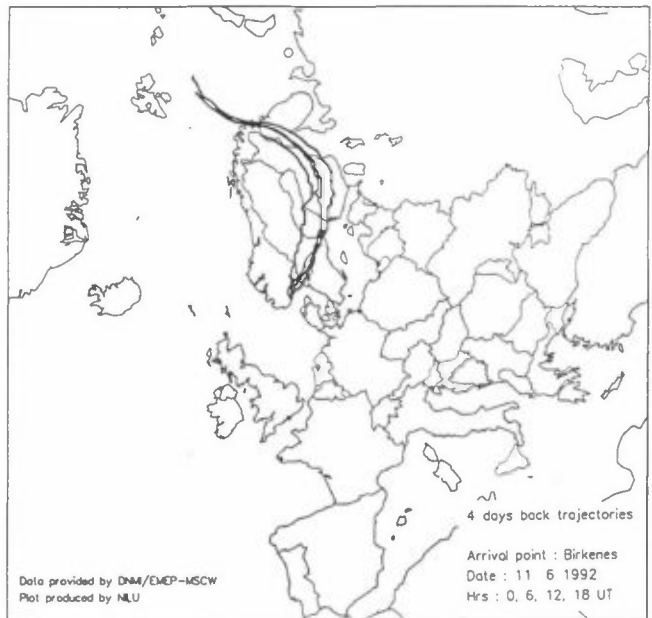
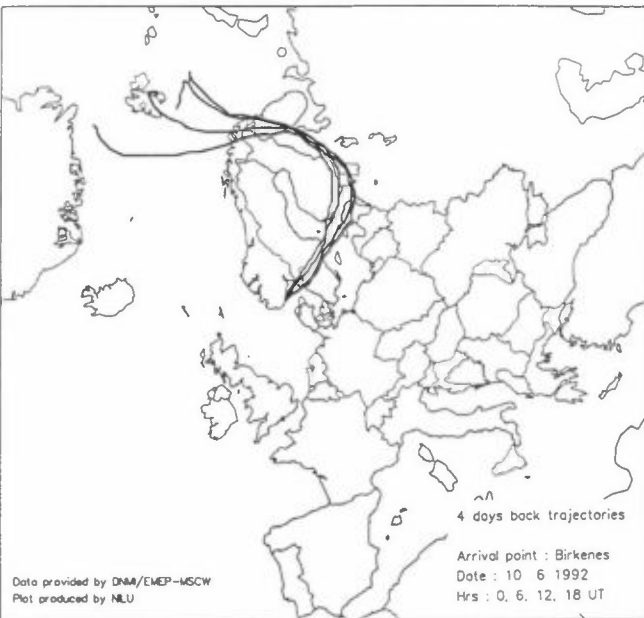
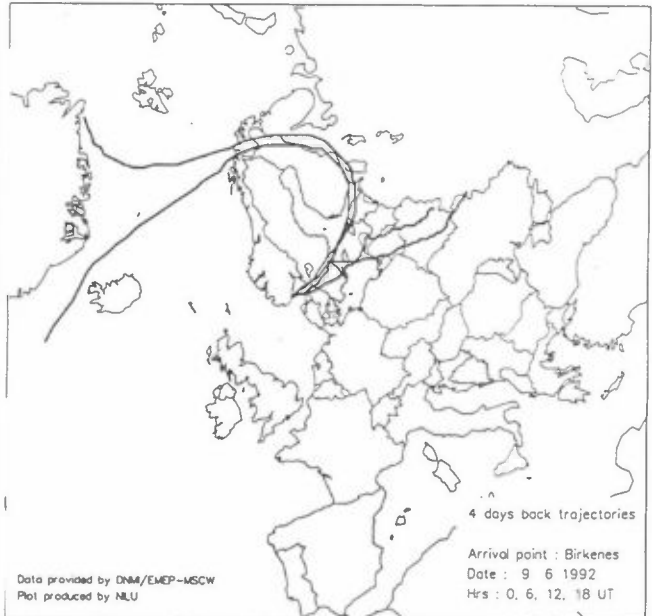
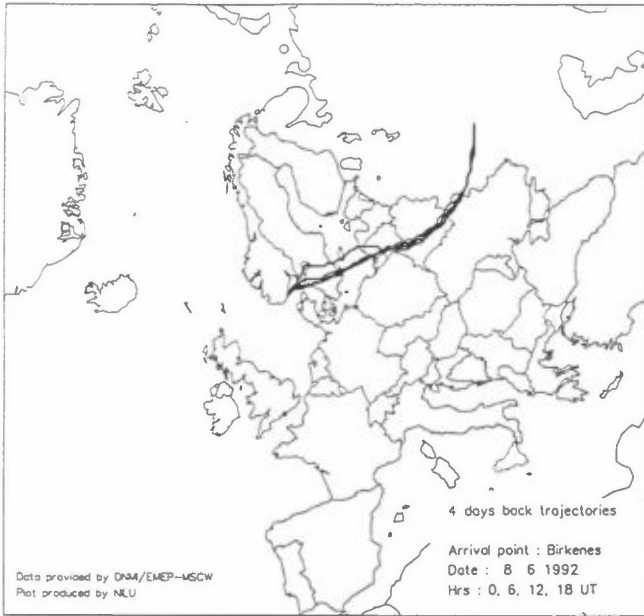
Vedlegg B

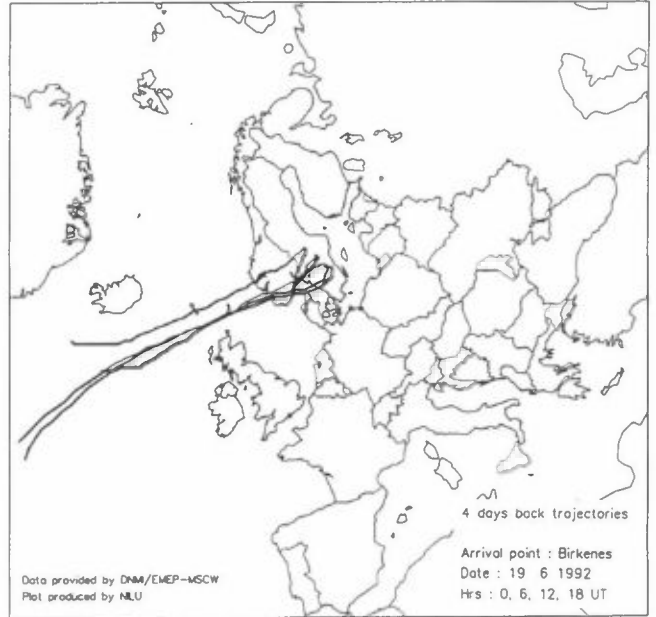
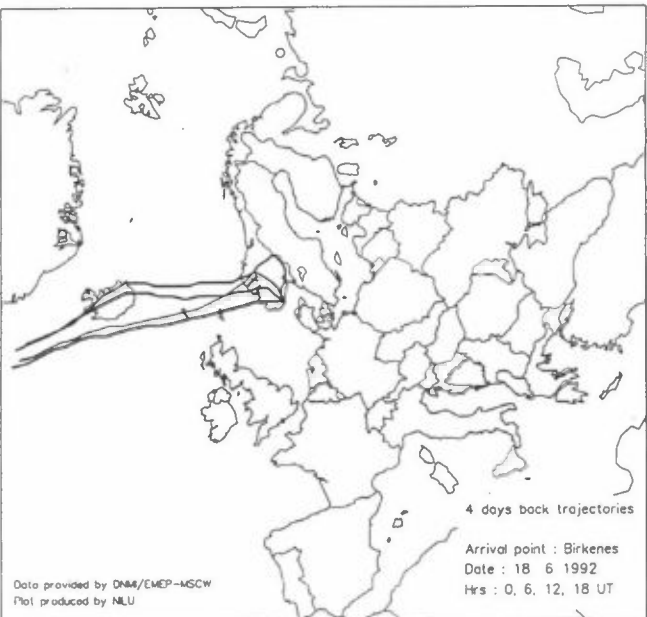
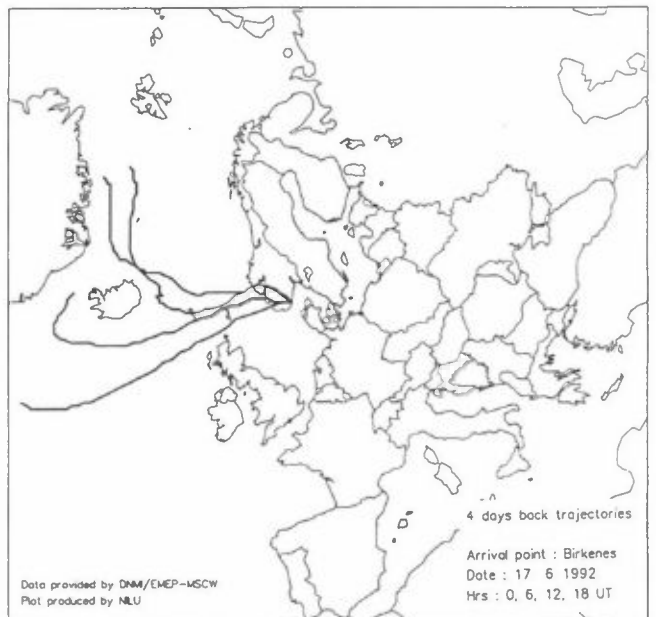
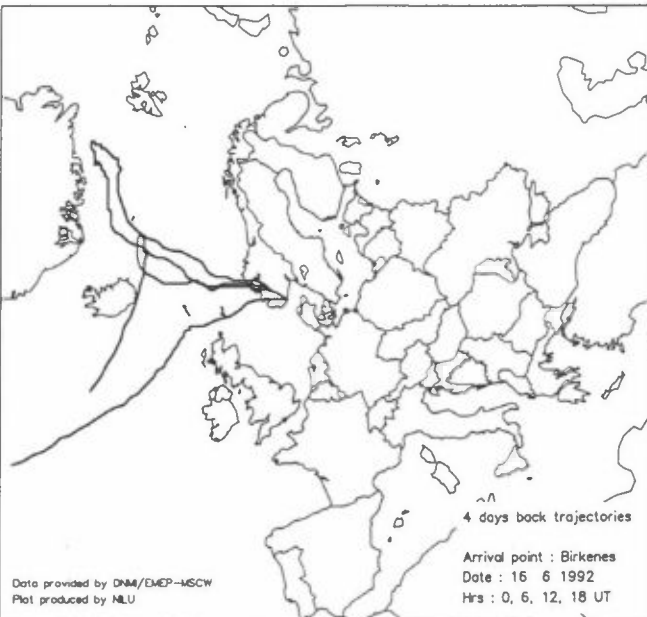
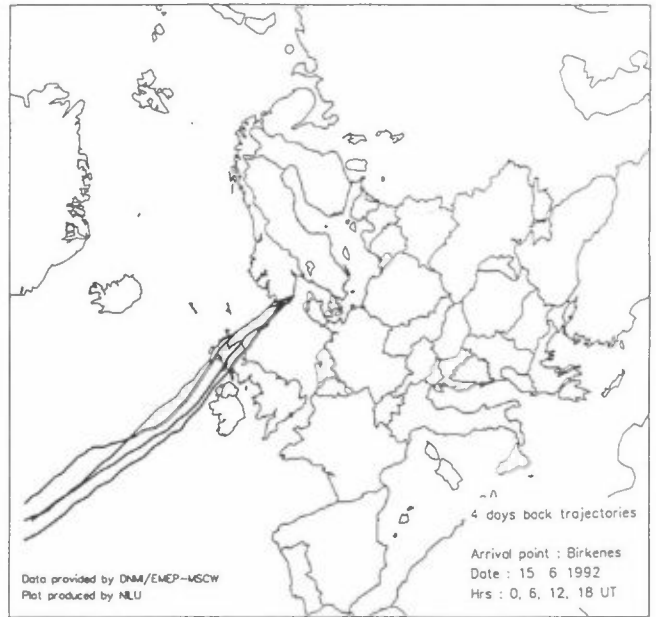
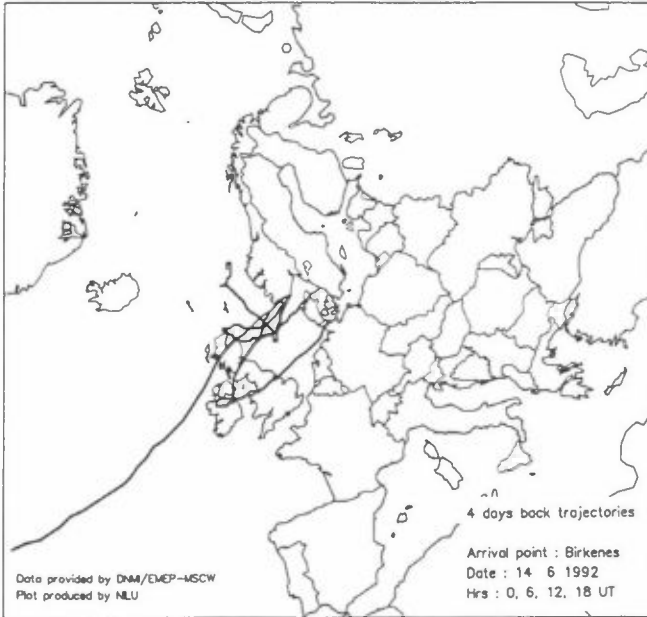
**Prøver fra Ny-Ålesund fra 1992.
Luftkonsentrasjoner basert på analyser fra
Universitetet i Gent (UiG) og NILU**

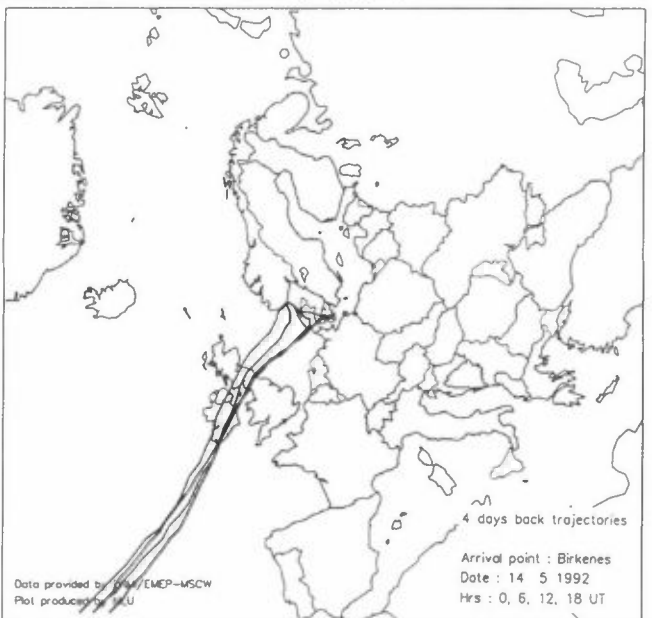
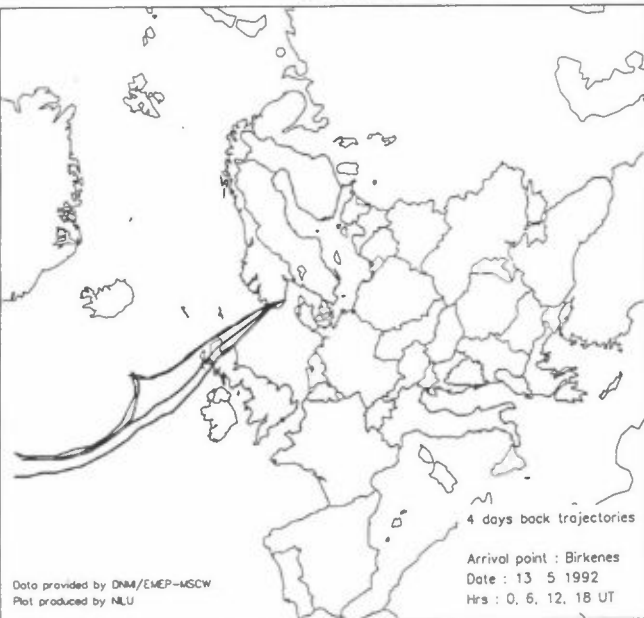
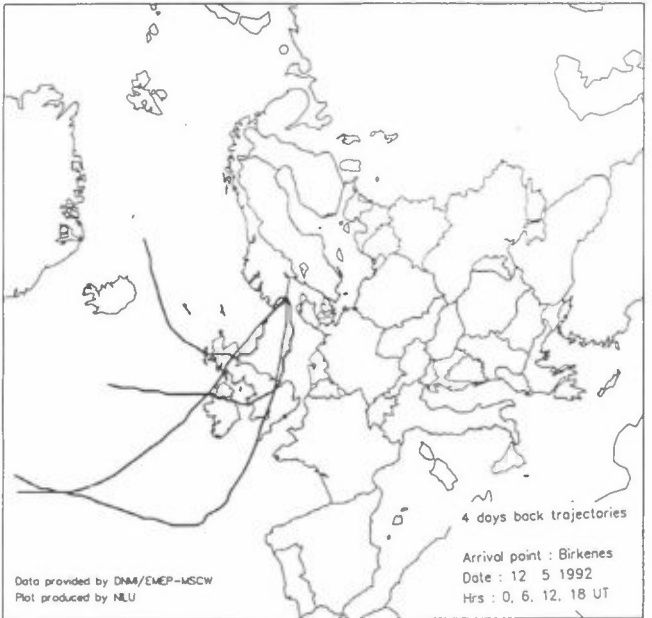
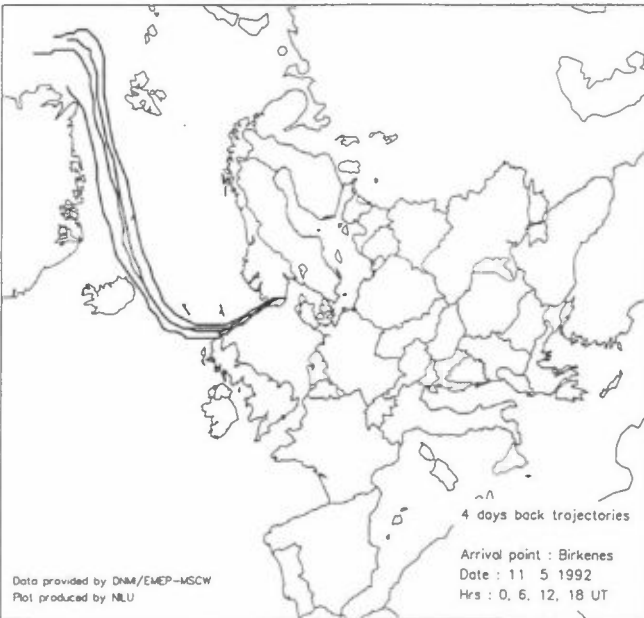
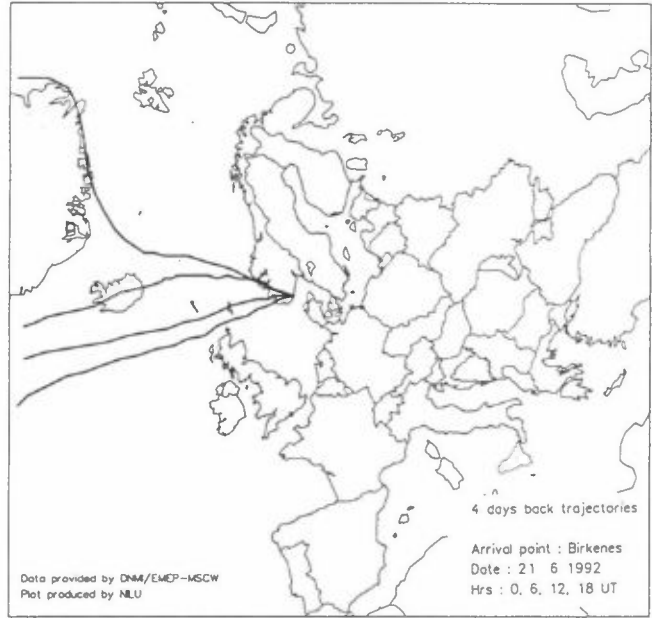
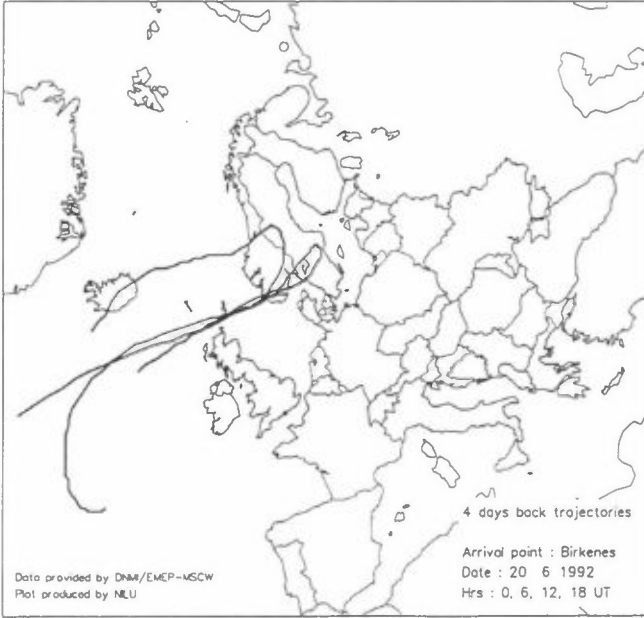
Identitet	Måned	UiG		NILU	
		msa (ng/m ³)	msa-s (ng/m ³)	msa-s (ng/m ³)	msa (ng/m ³)
N92Z12	Januar	0,9093	0,306	0,18	0,65
N92Z20	Februar	0,8106	0,273	0,18	0,66
N92Z30	Mars	2,577	0,868	0,75	2,8
N92Z31		2,532	0,853	0,86	3,2
N92Z33		2,754	0,927	1,0	3,8
N92Z38	April	10,21	3,438	3,3	12
N92Z39		9,397	3,164	2,2	8,2
N92Z40		9,68	3,259	2,8	10
N92Z41		10,01	3,370	3,0	11
N92Z42		18,45	6,212	4,5	17
N92Z48	Mai	72,89	24,542	23	86
N92Z52		90,97	30,630	28	103
N92Z54		84,34	28,397	29	105
N92Z60		101,2	34,074	32	119
N92Z62	Juni	19,18	6,458	10	36
N92Z65		81,32	27,380	22	80
N92Z66		60,42	20,343	17	63
N92Z67		60,02	20,209	21	76
N92Z71		95,97	32,313	28	103
N92Z72		153,2	51,582	34	126
N92Z76	Juli	21,91	7,377	7,0	26
N92Z77		7,795	2,625	3,2	12
N92Z84		8,694	2,927	2,7	10
N92Z87		24,02	8,088	9,1	33
N92Z90	August	29,42	9,906	9,3	34
N92Z92		30,36	10,222	13	48
N92Z94		16,65	5,606	6,9	25
N92Z98		6,155	2,072	1,9	7,0
N92Z107	September	1,606	0,541	0,51	1,9
N92Z115		3,669	1,235	1,1	4,2

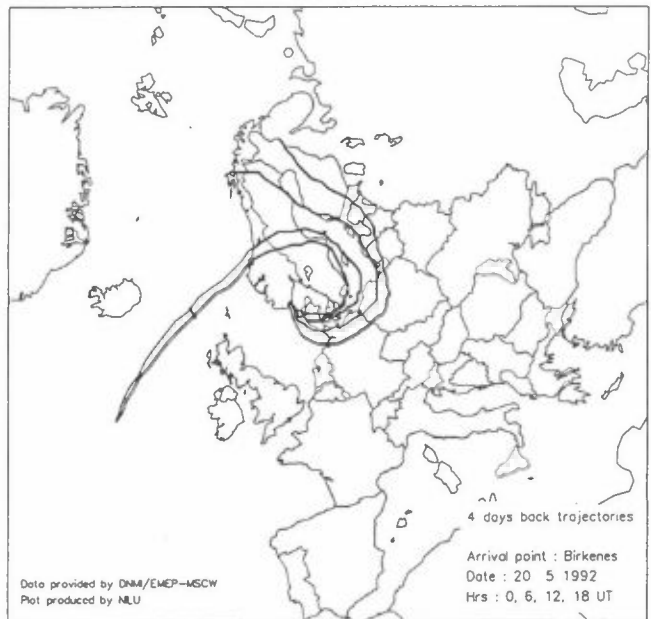
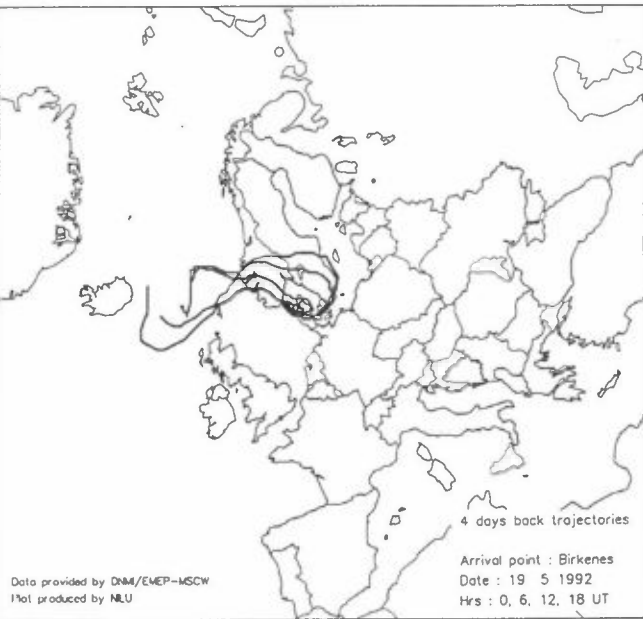
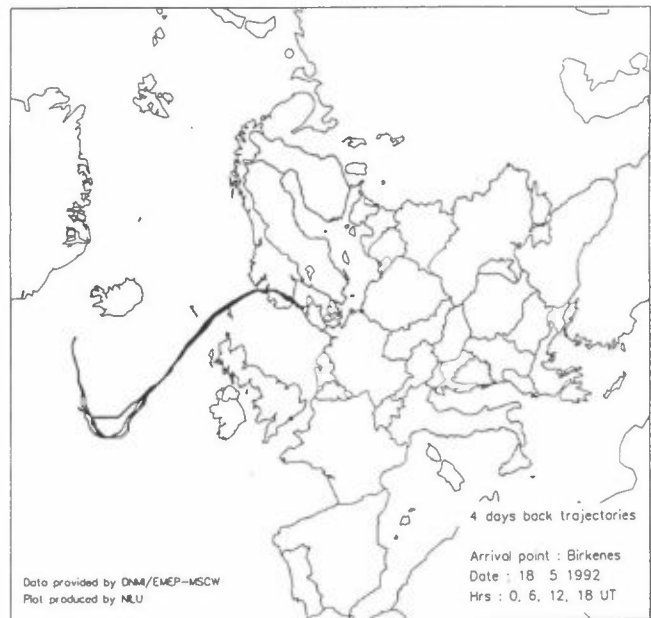
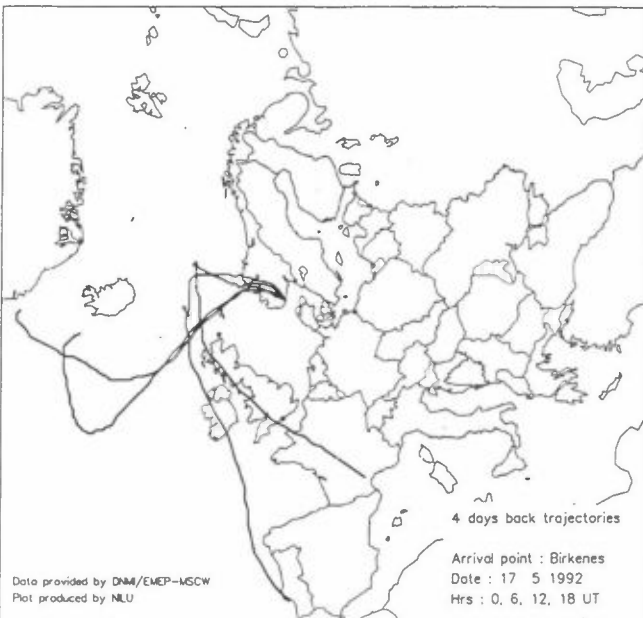
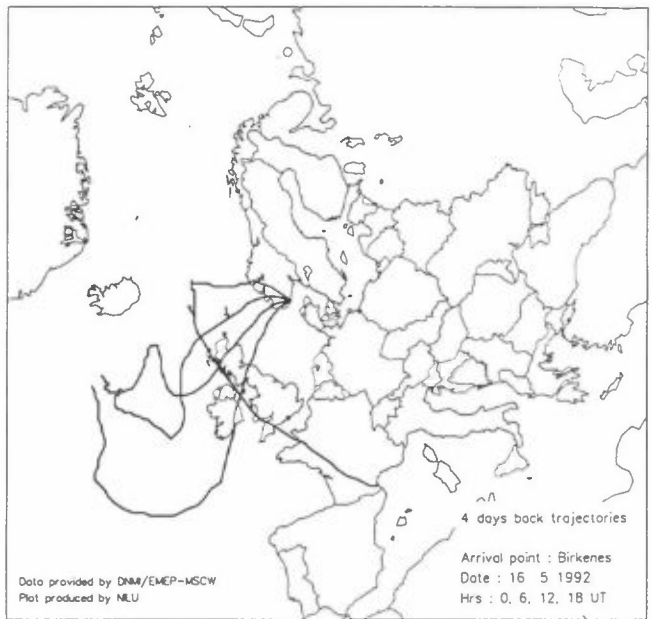
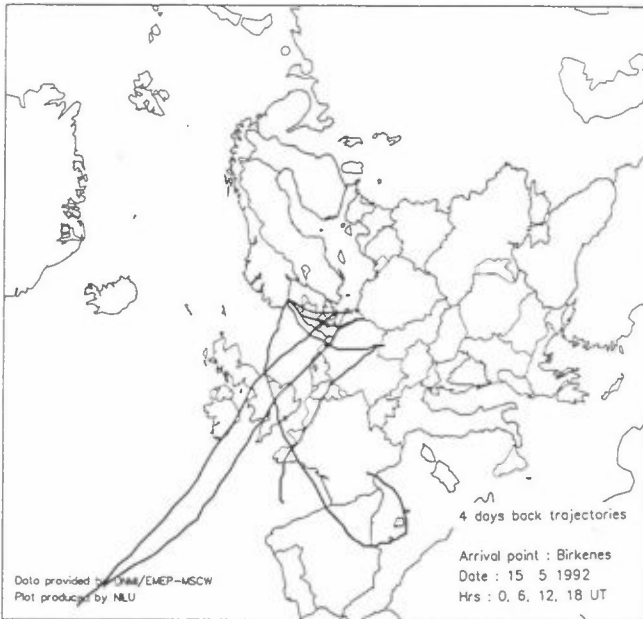
Vedlegg C

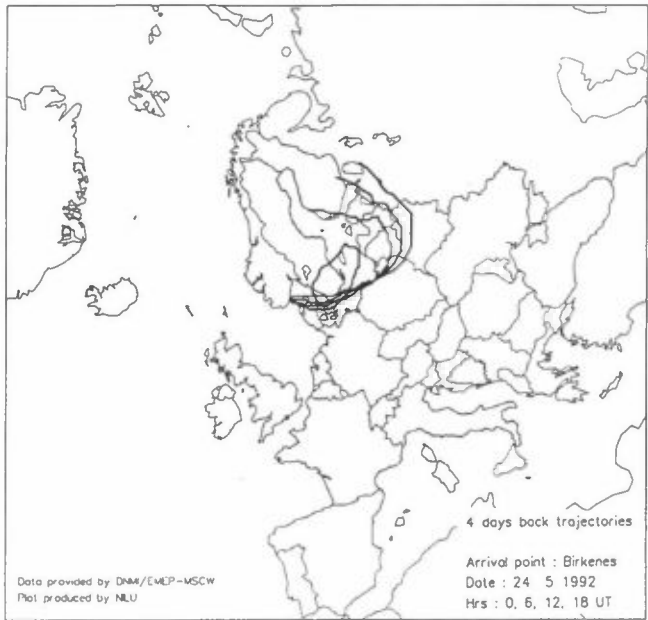
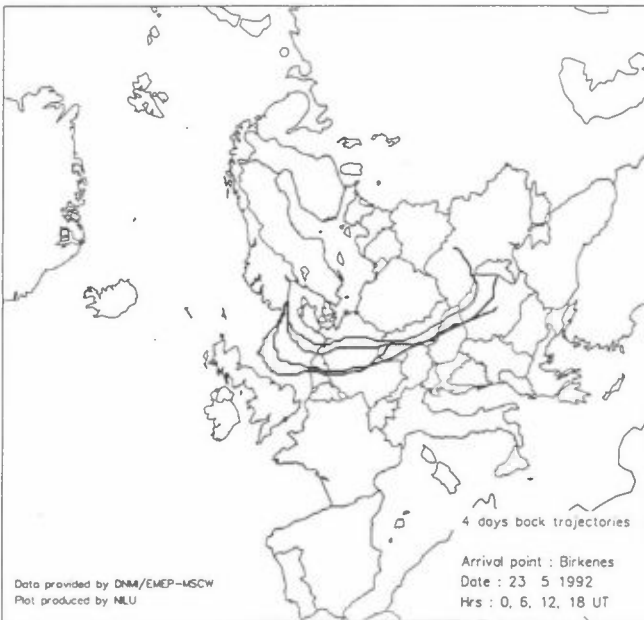
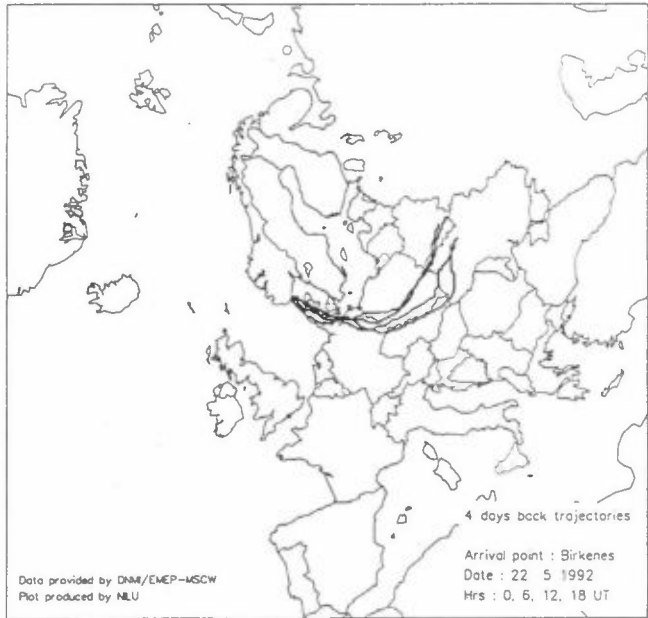
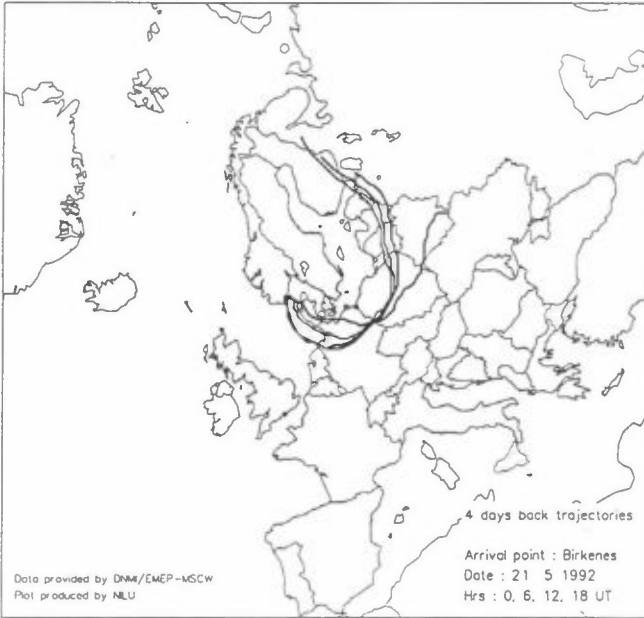
**Trajektorier med ankomstpunkt Birkenes for
uke 20, 21, 24 og 25 1992.**













Norsk institutt for luftforskning (NILU)
Postboks 100, N-2007 Kjeller

RAPPORTTYPE	RAPPORT NR. TR 16/94	ISBN-82-425-0625-6	
DATO 16.3.95	ANSV. SIGN. <i>Inga Fløisand</i>	ANT. SIDER 41	PRIS NOK 75,-
TITTEL Metansulfonsyre-målinger i Sør-Norge Birkenes februar 1992 til februar 1993 Lista juni og juli 1992		PROSJEKTLEDER Inga Fløisand	NILU PROSJEKT NR. E-92022
		TILGJENGELIGHET * A	
FORFATTER(E) Inga Fløisand og Arve Bjerke		OPPDRAUGS GIVERS REF.	
		OPPDRAUGS GIVER Norsk institutt for luftforskning	
STIKKORD Metansulfonsyre	Måledata		
REFERAT Rapporten beskriver målinger foretatt på stasjonene Birkenes i Sør-Norge i perioden februar 1992 til februar 1993 og Lista helt sør på kysten i juni-juli i 1992. Målingene er gjort ved store luftvolum og prøvene samlet på papirfiltre. Resultatene viser et vår- og et sommermaksimum på Birkenes med månedsmiddelkonsentrasjoner på 10-30 ng MSA-S/m ³ , og ukkesmidler på opptil 43 ng MSA-S/m ³ . Lista, som er en kystnær stasjon, viser gjennomgående høyere verdier. Månedsmiddelkonsentrasjonen for henholdsvis juni og juli var 42 og 32 ng MSA-S/m ³ med høyeste ukkesmiddel også her på ca. 45 ng MSA-S/m ³ . Det er utviklet en metode for prøvetaking og analyse av metansulfonsyre. Arbeidet har omfattet testing av to separasjonskolonner og utvikling av en ionekromatografisk analysemetode for metansulfonsyre. Metoden gir reproduserbare resultater, og både prøvetaking og analyse er sammenlignet med andre metoder.			
TITLE Methane sulfonate measured at Birkenes and Lista in periods in 1992 and 1993			
ABSTRACT			

* Kategorier: A Åpen - kan bestilles fra NILU
B Begrenset distribusjon
C Kan ikke utleveres