

Forord

Denne oppgaven inngår i et toårig masterstudium i miljøkjemi utført på Institutt for miljøvitenskap (IMV) ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU) på Ås. Det praktiske arbeidet har foregått i samarbeid med MOVAR IKS, som har stilt prosessbygg og prøveutstyr disponibelt til enhver anledning.

Først og fremst vil jeg takke min hovedveileder Elin Gjengedal for en spennende oppgave og grundig veiledning både skriftlig og muntlig under hele arbeidet. Stor takk rettes også til biveileder Karl Andreas Jensen for hjelp til praktisk arbeid, analyser samt enkle forklaringer på det meste av kjemiske gåter. På laboratoriet er jeg veldig takknemlig for all hjelp fra Solfrid Lohne, som samtidig har vært en svært snill og oppmuntrende person å ha med å gjøre. Jeg har følt meg inkludert og har hatt stor glede og læringsutbytte av å jobbe med dere tre. Takk for nå og lykke til med videre forskningsprosjekt!

Videre rettes en stor takk til biveileder Marit Asklien fra MOVAR IKS for god innføring i drift av deponering. Tusen takk også til Alfred Dumben for all teknisk hjelp og forståelse knyttet til prøveuttak på Solgård Avfallsplass. Her har jeg følt meg svært velkommen fra dag én. En takk rettes også til biveileder Ketil Haarstad fra Bioforsk.

Til slutt vil jeg takke alle mine medstudenter som har bidratt til å gjøre mine fem år på Ås uforglemmelige. Særlig vil jeg fremheve det gode miljøet vi har skapt på lesesalen dette året. Takk for støtte, interessante diskusjoner og trivelige stunder sammen. Ønsker dere lykke til videre i arbeidslivet!

Ida Frøya Svendsen

Ås, 14. mai 2014

Sammendrag

Kvikksølv (Hg) har hatt stor anvendelse i en rekke forbrukerprodukter, som til slutt har endt opp på deponi. På grunn av dets flyktighet, persistens og toksisitet i miljøet har Hg fått stor oppmerksomhet, da særlig fordi en eventuell eksponering kan få fatale følger. Dannelse av metan (CH_4) ved hjelp av anaerobe bakterier foreslår at deponi kan fungere som bioreaktor for metylerte kvikksølvforbindelser (MeHg). Studier fra USA har identifisert og kvantifisert både flyktige uorganiske og flyktige organiske former. Med det formål å stoppe all utslipp av Hg innen 2020 har norske myndigheter satt Hg på prioriteringslisten over miljøgifter.

Kunnskap om Hg i gass fra norske avfallsdeponi er mangelfull. Denne oppgaven ble utformet med fokus på metodeutvikling for prøveuttak av gass. Fem ulike oppsett ble bygget bestående av et flowmeter og en kassett pakket med tre forskjellige selektive sorbenter. For elementært Hg (Hg^0) ble det benyttet et palladium (Pd)-impregnert filter, mens det for organisk kvikksølv ble valgt to sorbenter, henholdsvis CarbopackTM og Tenax TA. I starten av arbeidet foregikk prøveuttaket fra gassoppsamlingsstokken i prosessbygget på Solgård Avfallsplass i Moss kommune. Gasshastigheten ble satt til 3 L/min med varighet fra 70 til 160 minutter avhengig av kapasiteten til driften i prosessbygget. Funn av tinn (Sn) på Carbopack medførte en utvidelse av oppgaven til også å omfatte påvisning av Sn. Grunnet forhøyede verdier av Hg og Sn detektert i mose, en biomonitor utplassert på deponiet, ble det foretatt et prøveuttak direkte fra aktuell brønn ute på deponiområdet. Gasshastigheten ble satt til 0,3 L/min med varighet 30 minutt. På laboratorium ble sorbentene innveid og dekomponert ved 250 °C ved bruk av mikrobølgeteknikk. Analysene ble foretatt med trippelkvadrupol induktivt koblet massespektrometri (ICP-MS-QQQ) med oksygen (O_2) som reaksjonsgass. Resultatet viste verdier fra < LOD til 430 ng/m³ på Pd-filteret, fra < LOD til 40 ng/m³ på Carbopack og fra < LOD til 15 ng/m³ for Tenax. På grunn av stor usikkerhet i prøveuttaket er Hg i deponigassen å regne som indikativ. Lave verdier av Hg kan komme av forhøyede verdier av svovel (S), som også ble detektert i metoden. Indikative funn av Sn på Carbopack foreslår deponi som en potensiell utslippskilde for flyktige tinnorganiske forbindelser. Med økende fokus grunnet dets noe ukjente toksisitet, er dette funnet absolutt verdt å bemerke og kan brukes som utgangspunkt for videre arbeid.

Abstract

Mercury (Hg) has been used a great deal in a myriad of consumer products, which ultimately have ended up in landfills. Because of its volatility, persistence, and toxicity towards the environment, Hg has received a lot of attention, especially since exposure to Hg can have fatal consequences. The generation of methane (CH_4) by anaerobic bacteria suggests that landfills may act as bioreactors for methylated mercury (MeHg). Studies from the USA have identified and quantified both gaseous inorganic and gaseous organic species. With the intention to stop all Hg emissions by 2020, the Norwegian government has placed Hg on the priority list for hazardous pollutants. Knowledge about Hg in the gases emitted from Norwegian landfills is inadequate. This thesis was created with an emphasis on the development of methods for the sampling of gases. Five different setups were constructed consisting of a flow meter and a cassette loaded with three different selective sorbents. For elemental Hg (Hg^0) a filter impregnated with palladium (Pd) was used, for organic mercury two sorbents were selected, CarbopackTM and Tenax TA respectively. At the start of the sampling, gas collection was made from a manifold located in the processing building at Solgård waste disposal site in Moss municipality. The flow rate was set to 3 L/min with duration of 70 to 160 minutes, depending on the capacity of the processing operation at the site. The discovery of tin (Sn) on the Carbopack resulted in an extension of the thesis to include the detection of Sn. Due to elevated levels of Hg and Sn detected in mosses, a biomonitor deployed at the landfill, a direct sampling was made from the well at the landfill area. The flow rate was set to 0.3 L/min with duration of 30 minutes. In the laboratory the sorbents were weighed and decomposed at 250°C using microwave technology. Analysis was performed with triple quadrupole inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS-QQQ) using oxygen (O_2) as the reactionary gas. The results showed values ranging from < LOD to 430 ng/m³ on the Pd filter, < LOD to 40 ng/m³ on the Carbopack, and from < LOD til 15 ng/m³ on Tenax. Due to the large uncertainty in the sample taken, Hg in landfill gas is to be considered indicative. Low values of Hg may be due to elevated levels of sulfur (S), which were also detected in the method. Indicative discoveries of Sn on the Carbopack suggest landfills as potential sources of emissions of gaseous tin organic compounds. With increasing attention due to its relatively unknown toxicity, this discovery is certainly worth noting and can be used as a basis for further study.

Ordforklaring og forkortinger

Affinitet: Uttrykk for bindingsenergien et stoff har til et annet stoff.

Alifatiske forbindelser: Organiske forbindelser hvor karbonatomet er bundet sammen i åpne kjeder.

Analytt: Den forbindelsen av et grunnstoff som påvises eller bestemmes.

Bioakkumulering: Oppstår innenfor et trofisk nivå, og er en økning i konsentrasjon av et stoff i spesifikke vev i en organisme.

Biomagnifisering: Oppstår på tvers av trofiske nivåer når konsentrasjonen av et stoff i en organisme overstiger bakgrunnskonsentrasjonen av stoffet i organismens føde, det vil si oppkonsentrering av et stoff i næringskjeden.

Biomonitor: Bruk av organisme/biologisk materiale for å oppnå kvantitativ informasjon om ulike karakteristikk i biosfæren eller atmosfæren.

Biotilgjengelighet: Uttrykk for tilgjengelighet til et stoff for opptak.

DMHg: Dimetylkvikksølv, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$.

DOM (dissolved organic matter): Oppløst organisk materiale, i hovedsak bestående av humus (rester fra nedbrytning av planter og dyr).

Eksternstandard: Benyttes til å lage en kalibreringskurve med en eller flere kalibreringsstandarder med ulike konsentrasjoner.

Ekstraksjon: Kjemiteknisk separasjonsmetode.

Flowmeter/rotameter: Instrument for å måle gassflow/gasshastighet, i denne oppgaven oppgitt med enhet liter per minutt (L/min).

Hydraulisk ledningsevne (K): Også kalt hydraulisk konduktivitet. Konstant som relaterer vannstrømningsrate gjennom et medium til gradienten. Avhenger av både vannets og mediets egenskaper.

ICP-MS: Induktivt koblet plasma massespektrometri.

Interferens: Påvirkning som virker forstyrrende på analyttsignalet.

Internstandard: En tilsetning for å normalisere alle data mot en ikke-analyttisotop som er tilstede i lik konsentrasjon i alle prøver og standarder som skal analyseres.

Ligand: Et ion eller et molekyl (funksjonell gruppe) som binder til sentralatomet i et molekyl for å danne et kompleks.

LOD (limit of detection): Deteksjonsgrense, funnet ved 3 x standardavviket til gjennomsnittet av blankprøvene, i dette tilfelle blankprøvene til sorbentene.

LOQ (limit of quantification): Kvantifiseringsgrense, funnet ved 10 x standardavviket til gjennomsnittet av blankprøvene, i dette tilfelle blankprøvene til sorbentene.

MeHg: Organisk metylert kvikksølv, det vil si metylkvikksølv.

Metanogener: Mikroorganismer som produserer metan som et metabolsk biprodukt i anoksiske forhold.

Metylering: Overføring av en metylgruppe (CH_3) til en kjemisk forbindelse.

Miljøgift: Miljøfremmede kjemiske forbindelser som enten har en kjent giftvirkning eller som mistenkes å gi forgiftningseffekter på grunn av akkumulering.

MMHg: Monometylkvikksølv, CH_3Hg^+ .

NOM (natural organic matter): Naturlig organisk materiale.

OTC (organotin compounds): Organiske tinnforbindelser.

Sigevann: Enhver væske som siger ut fra det deponerte avfallet og slippes ut fra et deponi eller blir liggende i det.

Sorbent: Et materie benyttet for å absorbere eller adsorbere væsker eller gasser, det vil si opptak til en overflate.

Sporgass: Flyktige forbindelser som utgjør mindre enn 1 % av det totale volumet.

STP: Standard temperatur og trykk. Benyttet til å normalisere gassdata til 273 K (0 °) og 101,3 kPa (1 atm)

THg: Totalmengden av kvikksølv.

Toksisk: Giftig.

Trofisk nivå: En arts plassering i næringskjeden.

TSn: Totalmengden av tinn.

Valenselektron: Elektron i atomenes ytterste elektronskall, som deltar i kjemiske bindinger.

Innhold

Forord

Sammendrag

Abstract

Ordforklaring og forkortinger	4
1 Innledning.....	9
2 Teori	11
2.1 Deponering	11
2.1.1 Krav og anbefalinger til tetning	12
2.1.2 Deponigass	14
2.1.2.1 Aktiv oppsamling av deponigass.....	17
2.2 Miljøgifter	18
2.3 Metylering	19
2.4 Kvikksølv	20
2.4.1 Uorganisk kvikksølv	22
2.4.2 Organisk kvikksølv	23
2.4.3 Funn av kvikksølv i deponigass	23
2.5 Tinn	25
2.5.1 Organisk tinn	26
2.5.2 Funn av tinn i deponigass	27
2.6 Utslippsreducerende tiltak	28
2.6.1 Kvikksølv	28
2.6.2 Tinn	29
2.7 Instrumentelt.....	30
2.7.1 Dekomponering med UltraClave	30
2.7.2 ICP-MS-QQQ.....	31

2.8 Solgård Avfallsplass.....	32
3 Eksperimentelt.....	33
3.1 Valg av metode.....	33
3.2 Kjemikalier og utstyr.....	36
3.3 Forarbeid	38
3.3.1 Tillaging av palladiumimpregnert gassfilter	38
3.3.2 Oppsett 1 og 2	38
3.3.3 Oppsett 3 og 4	39
3.4 Prøveuttak.....	40
3.5 Oppsett og prøveuttak 5	42
3.6 Analyse.....	43
3.6.1 Dekomponering	43
3.6.2 Analyse.....	43
4 Resultat.....	45
5 Diskusjon.....	52
5.1 Usikkerhet	52
5.2 Selektivitet.....	55
5.2.1 Svovel.....	55
5.2.2 Kvikksølv	57
5.2.3 Tinn	59
6 Videre arbeid	60
7 Konklusjon	62
8 Referanser.....	63
Vedlegg A - Data fra Solgård Avfallsplass	I
Vedlegg B - Temperaturprofil.....	IV
Vedlegg C - Utregninger	V
Vedlegg D - Analyseresultat	VI

1 Innledning

Avfallsdeponi består av en svært heterogen blanding av det meste som har blitt sett på som ubrukelig i samfunnet. Tross en stadig utvikling mot mer gjenvinning samt forbud mot miljøskadelige stoffer i produkter, vil fortsatt en del av avfallsstrømmen deponeres.

Generering av metangass ved hjelp av anaerobe bakterier vil dessuten pågå i lang tid etter deponering og samtidig fungere som en bioreaktor for metylerte metaller. Kvikksølv (Hg) og tinn (Sn) sirkulerer i et globalt kretsløp i naturen i både uorganisk og organisk tilstandsform. Grunnet de flerfoldige og varierte egenskapene tilknyttet disse metallene, har de blitt benyttet i en rekke forbrukerprodukter. Med økende velstand og befolkningsvekst, har dette naturligvis ført til store mengder avfall. Mens utslipp av Hg til atmosfæren fra naturlige kilder stod for 10 % av det totale utslippet på 5500-8900 tonn i 2010, rapporterte UNEP (2013) at 30 % hadde opphav fra antropogene kilder. De resterende 60 % kommer fra reemisjoner av tidligere utslipp som har bygd seg opp i løpet av flere tiår i jordoverflater og sjøer. I 2012 rapporterte Miljødirektoratet et samlet nasjonalt Hg-utslipp på ca. 0,8 tonn, hovedsakelig fra tannfyllingsmaterialer, industri, sedimenter og slam. Andre kilder, som sivevann og avfallsforbrenning stod for 24 %. Kvikksølv blir i dag behandlet som farlig avfall. Når det gjelder utslipp av Sn, finnes det lite data, noe som trolig skyldes at Sn ikke er kategorisert som en miljøgift.

Som denne oppgaven kommer nærmere inn på, forekommer Hg og Sn i flere tilstandsformer. Disse kjemiske formene har stor variasjon i toksisitet, biotilgjengelighet og evne til transformering (Jonnalagadda & Rao 1993). Begge metallene kan, via en metyleringsprosess i jord og vann, forekomme som organiske. Ved å være bundet til en metylgruppe blir stoffene mer fettløselige, noe som gjør at de lett kan trenge gjennom cellemembranen. Det er kjent at både organisk Hg og organisk Sn er nevrotoksisk (Blunden & Chapman 1982; Environment Canada 2013; Hoch 2001; Jonnalagadda & Rao 1993). Noen av disse tilstandsformene er flyktige, og ved en eventuell eksponering kan konsekvensene bli svært alvorlige. Norske myndigheter har et overordnet mål om å stanse all utslipp av Hg innen år 2020. Hva angår Sn er det ikke utformet noen målsetting om total utslippsstans, men det er all grunn til å hevde at tiltak og løsninger for å kontrollere utslippene bør utvikles.

Hvorvidt deponigass inneholder metylerte former av Hg og Sn finnes det begrenset data om, men publisering innenfor dette området har økt de siste årene proporsjonalt med utviklingen av nye metoder og tilgangen til bedre utstyr. Studier fra USA har imidlertid vist verdier opp mot 10,7 mg THg/m³, 77 ng DMHg/m³ og 39 ng MMHg/m³ (Lindberg et al. 2005). For DMHg har konsentrasjonene vært hele 3-4 ganger høyere enn verdier rapportert i bakgrunnsluft (Lindberg et al. 2001). Dette gir et godt grunnlag for å tro at det også er mulig å kvantifisere Hg-utslipp til atmosfæren også fra norske avfallsdeponi. På bakgrunn av tidligere studier fra USA ble denne oppgaven utformet til å omhandle kvalitativ måling av elementært Hg og organisk Hg med vekt på prøveoppsett og prøveopptak fra deponigass. Tross likheter i oppbygging og drift av deponi og metodeoppsett, kunne et eventuelt funn ikke sammenlignes direkte med tidligere funn. Om så var det viktig å ta høyde for ukontrollerte miljøpåvirkninger, som blant annet klimaforskjeller. Grunnet funn av Sn i de første målingene, ble oppgaven utvidet til også å omhandle Sn. Metoden var likevel utformet til å gjelde kun Hg, og av den grunn er det mindre fokus på Sn. I prøveoppsettet ble det benyttet ulike sorbenter, som ifølge litteraturen skulle fange flyktig elementært Hg og organisk Hg. Bestemmelse av de mange tilstandsformene til Hg krever kjennskap til syklusen og de mange faktorene som påvirker eventuelle transformeringer. Noe sprikende konklusjoner fra litteraturen gjorde at det i metodeutviklingen ble valgt to sorbenter som var kjent for å adsorbere MMHg og DMHg. Det er uenighet i litteraturen om de valgte sorbentene skilles disse formene (speciene), også fra andre organiske former om gassen også skulle inneholde flere. Andre faktorer som byr på utfordringer og trolig har stor påvirkning for resultatet fra dette arbeidet er valgt av hastighet og varighet på oppsamlet gass, samt behandling av sorbentene mellom prøvetaking og analyse. I tillegg til dette er det nødvendig med instrumenter som kan detektere innhold på svært lave nivåer. Denne metoden benyttet dekomponering med mikrobølgeteknikk og analyse med ICP-MS-QQQ. Utfordringen gjennom hele prosessen lå i å hindre tap av analytt. Gass er vanskelig å jobbe med da det hele tiden er i bevegelse og søker mot uorden. Resultatene vil gi et utgangspunkt for videre arbeid med den hensikt å utvikle en metode for kvantitativ bestemmelse.

2 Teori

2.1 Deponering

I lange tider var avfall i hovedsak organisk, hvor naturen selv tok seg av komposteringen. Etter hvert som tilvirking av klær og produkter ble en del av samfunnet har mengden avfall vokst i takt med befolkningen. Behovet for fyllinger ble større og på grunn av hygieniske forhold og luktdannelse ble det også stadig viktigere å regulere avfallshåndteringen. Flere nye restriksjoner ble innført på starten av 1900-tallet, men fortsatt var det vanlig å brenne avfallet eller bruke det som fyllmasse. Sistnevnte førte til at kløfter, sumpland og steinbrudd ble fylt opp med store mengder avfall, hvor det oppå grodde frem parker, veier og jordbruksareal. I 1972 ble Miljøverndepartementet opprettet og med den påfølgende etableringen av Statens forurensningstilsyn i 1974, markerte dette et skille fordi mye av det offentlige kontrollansvaret i ettertid har blitt lagt herunder (Torstenson 2006). Krav om rensing, strengere overvåking av utslipp og forbud mot miljøskadelige kjemikalier i produkter er noen av områdene disse myndighetene regulerer. Dette viser at miljø gradvis har erstattet hygiene som styrende hensyn i forbindelse med avfallsbehandlingen.

Avfall som deponeres kan forårsake utslipp av helse- og miljøfarlige stoffer, selv i lang tid etter at deponeringen er avsluttet. Av den grunn er det utformet lover og regler på hvordan deponering skal foregå. I Norge styres avfallshåndteringen etter ”Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall”, som ble vedtatt av Miljøverndepartementet 21. mars i 2002 (SFT 2003). Mye av innholdet følger EUs deponidirektiv grunnet Norges tilknytning til EØS-avtalen. I kapittel 9 defineres et deponi som ”et permanent disponeringssted for avfall ved deponering av avfallet på eller under bakken”. Avfallsforskriften regulerer og stiller krav til deponier av alle typer avfall inndelt i følgende kategorier (Lovdata 1981):

- 1) Deponi for farlig avfall
- 2) Deponi for ordinært avfall
- 3) Deponi for inert avfall

Farlig avfall er avfall som ikke kan håndteres sammen med forbruksavfall fordi det kan medføre alvorlige forurensninger eller skader på dyreliv. Ordinært avfall er avfall som anses som vanlig, det vil si organisk og uorganisk blandet avfall som verken er farlig, eksplosivt, radioaktivt eller smittefarlig avfall. Inert avfall er avfall som ikke gjennomgår noen betydelig fysisk, kjemisk eller biologisk omdanning. Det vil ikke reagere fysisk eller kjemisk, oppløses,

brennes, brytes ned eller skade andre stoffer det kommer i kontakt med. Eksempler på dette er jord, murstein, betong, keramikk og glass (SFT 2003). De ulike deponikategoriene skal holdes fysisk adskilt og ha hvert sitt system for oppsamling av sigevann.

Videre er det fastsatt restriksjoner for drift av deponier, med det formål å redusere utslippene av miljøgifter og klimagasser samt gi bedre ressursutnyttelse. Forskriften er også til for å sikre at deponering av avfall foregår forsvarlig og kontrollert slik at natur og dyreliv skjermes for skadevirkninger. All deponering eller nedgraving av avfall skal skje i tråd med de kravene som er gitt i forskriften. Med noen unntak er dette gjeldende for alle deponier uansett størrelse eller mengde avfall, det vil si private, kommunale og bedriftsinterne deponier som skal drive etter 16. juli 2009. Deponi med opphav før denne tid skal ha nye tillatelser eller være avviklet innen forskriften trådte i kraft. Fra å være rundt 330 deponier i 1992 (Miljødirektoratet 2012), er det nå 62 ordinære avfallsdeponier i drift i Norge (Avfall Norge 2014). Disse eies i hovedsak av kommunene. I tillegg er det ett deponi for farlig avfall og en håndfull deponi for inert avfall, som drives av private aktører. For utslippstillatelse må det søkes til en forurensningsmyndighet, som Fylkesmann eller Miljødirektoratet, avhengig av hvilken deponikategori det gjelder (Klif 2003). Deponiarealene skal etter avslutning kunne utvikles til alternativ bruk.

2.1.1 Krav og anbefalinger til tetning

For å sikre forsvarlig beskyttelse av jord og vann stiller deponiforskriften krav om deponiets oppbygging, i hovedsak dets sider og bunn. For ordinært og farlig avfall er det nødvendig med etablert dreneringssystem for å lede bort sigevann (SFT 2003). Dette innebærer en kunstig tetningsmembran som, uten at den skades av kjemiske, biologiske og fysiske påvirkninger, skal samle opp alt sigevannet slik at det ikke trenger ned i grunnen. I tillegg skal det over denne legges et minimum 0,5 meter tykt drenerings- og beskyttelseslag, som skal beskytte bunnmembranen samtidig som det skal sikre at sigevannet hurtig blir ledet bort fra membranoverflaten til dreneringssystemet. For å få en tilfredsstillende kontroll på sigevannet fra deponiet kreves det at alle deponier skal være bygget opp med en geologisk barriere. Denne kan enten være naturlig eller kunstig med den hensikt å holde tilbake og forhindre at eventuell sigevann som passerer tetningsmembranen, skal renne ut til vann eller jord. Deponiforskriften stiller krav til effekten av denne, det vil si dets permeabilitet og tykkelse. Dette fordi en geologisk barriere, i motsetning til en kunstig tetningsmembran, ikke vil miste sin tilbakeholdelsesegenskap. Det antas at en membran vil miste sine egenskaper og gradvis

brytes ned i tidsperioden mellom 100 og 200 år etter at deponiet er etablert. Den geologiske barrieren vil da etter hvert være den eneste gjenværende beskyttelsen for miljøet. Videre stilles det krav til at materiale som benyttes i deponi skal ha gode dreneringsegenskaper samt motstå fysiske påvirkninger. Tabell 2.1 gir en oversikt over deponiforskriftens spesifiserte krav til bunntetting og oppsamling av sigevann for de ulike deponikategoriene.

Tabell 2.1 Deponiforskriftens krav til bunntetting og oppsamling av sigevann for ulike deponikategorier. Tettheten til den geologiske barrieren beskrives av hydraulisk ledningsevne (K) (SFT 2003).

Deponikategori	Ordinært avfall	Farlig avfall	Inert avfall
Dreneringslag $\geq 0,5$ m	Krav	Krav	-
Kunstig tetningsmembran	Krav	Krav	-
Geologisk barriere, $K \leq 1 \cdot 10^{-9}$ m/s	Krav	Krav	-
Geologisk barriere, $K \leq 1 \cdot 10^{-7}$ m/s	-	-	Krav
Tykkelse geologisk barriere	> 1 meter	> 5 meter	> 1 meter

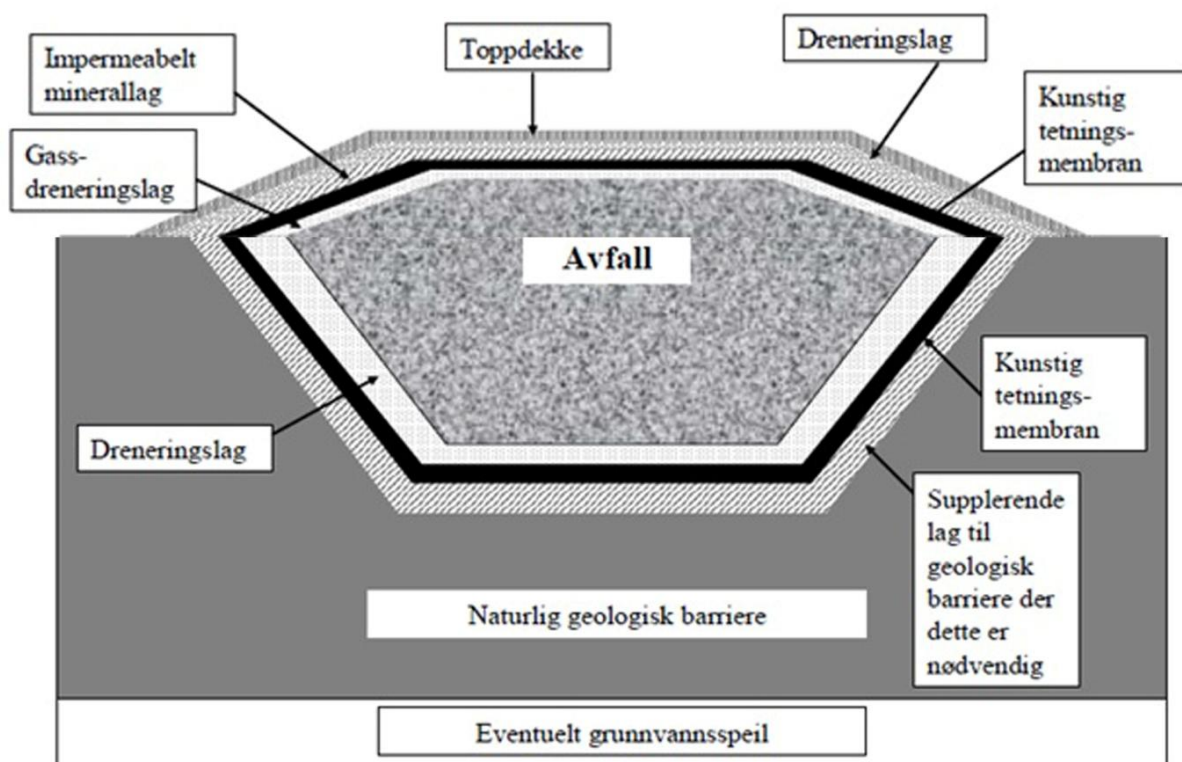
Avfall i deponi skal ikke tilføres mer vann enn det som stammer fra nedbør på deponioverflaten mens deponiet er i drift. Av den grunn må både overflatevann og grunnvann fra områder rundt, avskjæres og ledes bort fra deponiområdet. Ved avslutning av et deponi har deponiforskriften satt krav til toppetting med den hensikt å lede nedbørsområdet og på denne måten begrense dannelse av sigevann. I tillegg vil et slikt toppdekke være med å redusere utslipp av deponigass.

I deponiforskriften er det et krav om at alle deponier som tar imot biologisk nedbrytbart avfall skal ha anlegg for oppsamling av deponigass (SFT 2003). Denne gassen, som i hovedsak består av metan (CH_3), blir enten utnyttet til energiformål eller faklet slik at den mister sitt globale oppvarmingspotensial. Videre skal det iverksettes tiltak for å begrense utlekking av gass, noe som kan gjøres ved å ha gode rutiner for behandling og overdekking av avfallet under drift. Det vil bli foretatt kontrollmålinger for å avdekke eventuell gasslekkasje. Ved avslutning av et deponi bør det legges et gassdreneringslag på toppen av avfallet, slik at gassen kan fordeles jevnt og samles opp under et tett overdekke. Over denne bør det legges et impermeabelt minerallag, det vil si et materiale som ikke transporterer væske. For deponi for farlig avfall bør det i tillegg legges en kunstig tetningsmembran. Disse to lagene vil fungere som et lokk som samler opp gass samtidig som de forhindrer at nedbørsvann trenger ned i deponiet. For å sikre at biologisk nedbrytbart avfall fortsatt blir nedbrutt etter at deponiet er

avsluttet, vil det være en kontrollert tilførsel av vann gjennom topptettingen. Tabell 2.2 gir en oversikt over deponiforskriftens anbefalinger til topptetting.

Tabell 2.2 Deponiforskriftens anbefalinger til toppdekke for to ulike deponikategorier (SFT 2003).

Deponikategori	Ordinært avfall	Farlig avfall
Toppdekke > 1 meter	Anbefalt	Anbefalt
Dreneringslag > 0,5 meter	Anbefalt	Anbefalt
Impermeabelt minerallag	Anbefalt	Anbefalt
Kunstig tetningsmembran	Ikke påkrevd	Anbefalt
Gassdreneringslag	Anbefalt	Ikke påkrevd



Figur 2.1 Deponiforskriftens krav til bunntetting og anbefalinger til toppdekke (SFT 2003)

2.1.2 Deponigass

Deponert avfall blir vanligvis nedgravd og dekket med jord, hvor så en kompleks kombinasjon av fysiske, kjemiske og mikrobielle prosesser vil starte. Generelt vil avfallet gjennomgå minst fire faser ved nedbrytning, henholdsvis en innledende aerob fase, en anaerob syrefase, en innledende metanogen fase og en stabil metanogen fase (Christensen &

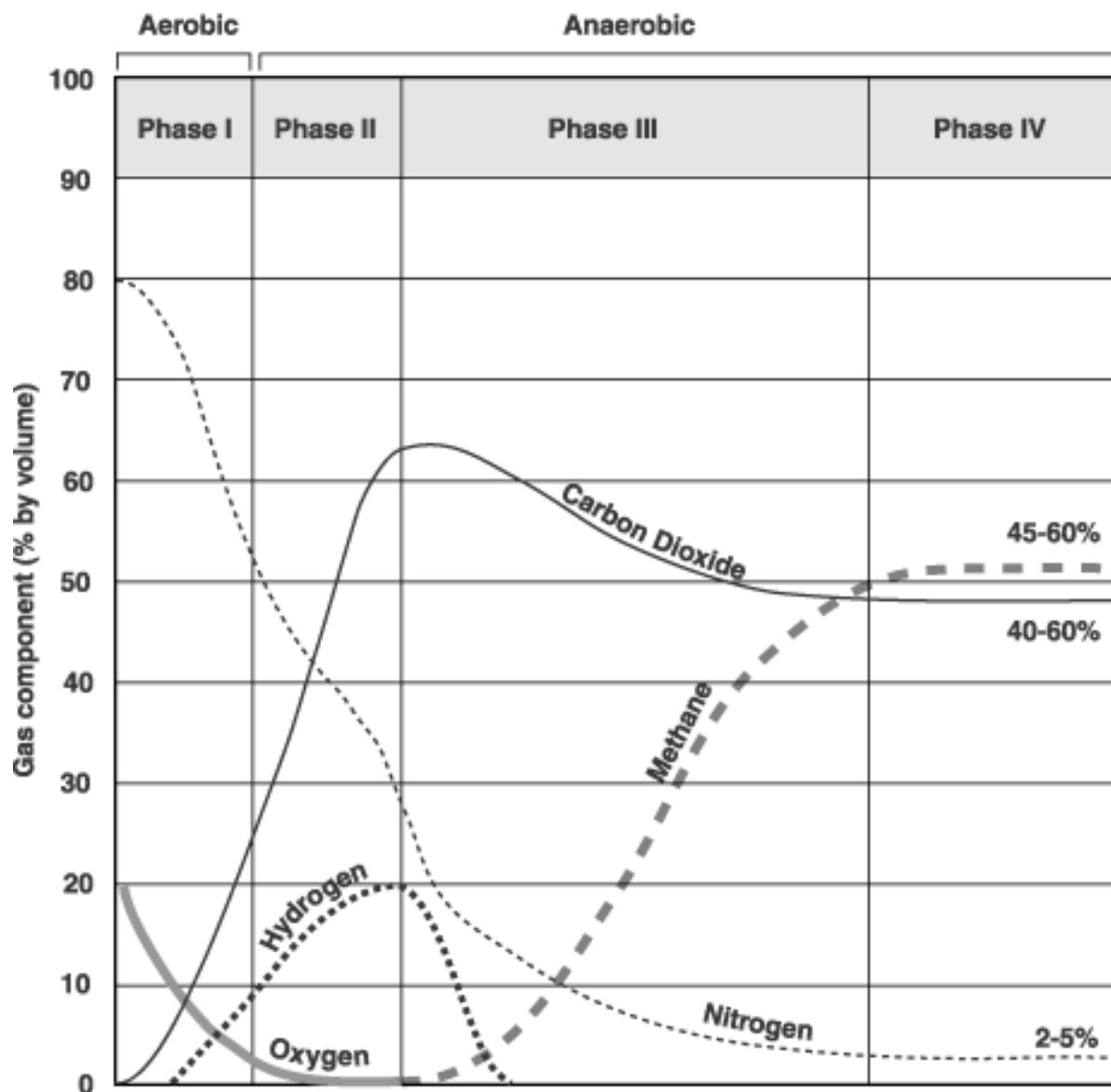
Kjeldsen 1995). Et deponiområde mottar ofte avfall i en 20-30-årsperiode før det blir avsluttet (ATSDR 2001). Dette gjør at gammelt avfall i et område naturligvis finnes i en annen nedbrytningsfase enn mer nylig nedgravd avfall i et annet område.

Figur 2.2 gir en oversikt over dannelsen av deponigass, hvorpå prosessen kan ha startet allerede før avfallet har blitt deponert. Det er likevel så liten mikrobiell aktivitet at det ikke vil produseres betydelig avfallsgass. Følgende beskrivelse av nedbrytningsprosessen er hentet fra henholdsvis ATSDR (2001), Kjeldsen et al. (2002), Zehnder et al. (1982) sitert av Kjeldsen et al. (2002) og Östman (2008).

Gjennom den første nedbrytningsfasen, aerob fase, vil aerobe bakterier konsumere oksygen ved nedbrytning av lange molekylærkjeder av komplekse karbohydrater, proteiner og lipider fra organisk avfall. Produktet fra denne prosessen er i hovedsak karbondioksid (CO_2), men også nitrogengass (N_2) vil være høyt. Dette produktet vil imidlertid avta etter hvert.

Temperaturøkning opp mot 70°C kan forekomme grunnet høy mikrobiell aktivitet. Fase I kan vare fra dager opp mot måneder, avhengig av tilgang på oksygen samt andre faktorer som avfallets sammensetning. Når deponiet blir tildekket vil oksygenet bli oppbrukt og prosessen forløper seg mot fase II. Dette er en anaerob fase hvor CH_4 og CO_2 dannes som resultat av nedbrytning av cellulose og hemicellulose. Det er i hovedsak tre dominerende anaerobe bakteriegrupper (også kalt metanbakterier) som styrer denne mikrobielle prosessen.

Hydrolytiske og fermentative bakterier vil via hydrolyse og fermentering av polymerer og monosakkarider danne karboksylsyre (R-COOH) og alkohol (R-OH). Videre vil acetogene bakterier omdanne disse produktene til acetat (CH_3COO^-), hydrogen (H_2) og CO_2 , før metanogener så omdanner disse til sluttproduktene CH_4 (g) og CO_2 (g). Sistnevnte reaksjon er for øvrig starten på fase III. Hele denne prosessen foregår effektivt rundt et nøytralt pH-område, men grunnet syredannelse vil pH-verdien etter hvert synke. Sure forhold samt fuktighet vil medføre at enkelte næringsstoffer, som N og fosfor (P), løses opp og dermed være tilgjengelig for bakteriene. Overgangen til fase III skjer når målbare mengder av CH_4 er produsert og når pH er tilfredsstillende nøytralt for anaerobe bakterier å vokse. Metan- og syreproduserende bakterier har et symbiotisk forhold, da de syreproduserende bakteriene danner produkt, som de metanogene bakteriene forbruker. Nøytral pH oppnås fordi disse bakteriene har blitt etablert i jordsmonnet. Mengden CH_4 vil øke jevnt og nå et maksimum i fase IV. I denne stabile metanogene fasen er produksjonen av CH_4 avhengig av hydrolysen av cellulose og hemicellulose og kan vare i flere hundre år.



Figur 2.2 Levetiden til et deponi inndelt etter fire faser. Y-akse viser mengde produsert gass. X-akse er tid, hvor varighet varierer med deponiforhold (EPA 1997).

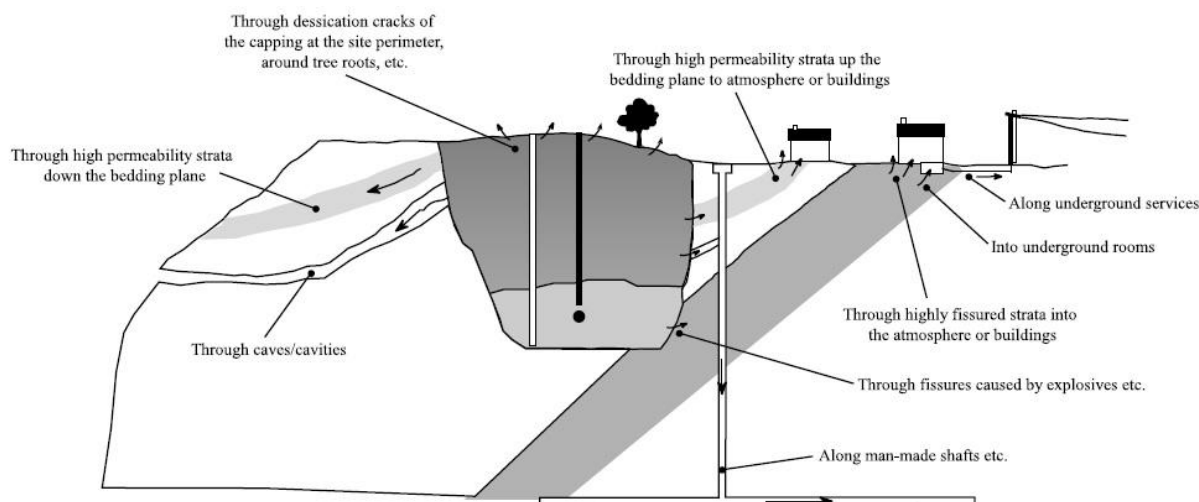
Deponigass fra fase IV inneholder vanligvis 45-60 vol % CH₄, 40-60 % CO₂ og 2-9 % andre gasser, som sulfider. Hydrogensulfid (H₂S) dannes ved hjelp av sulfatreduserende bakterier i de anaerobe fasene (Östman 2008). Gassproduksjonen vil vedvare i typisk 20 år, men dette er blant annet avhengig av avfallets sammensetning (ATSDR 2001). Deponi som mottar høyere mengder med organisk avfall vil for eksempel ha lengre levetid. I tillegg vil miljøet rundt deponiet ha stor betydning for hastigheten på nedbrytningen og tiden til mengden produsert CH₄ (g) synker til null. Barlaz et al. (1990) undersøkte effektene av en rekke faktorer, hvor deponiets fuktighetsinnhold ble funnet til å være den største. Det kom frem at deponi i

områder med tørt klima bruker lengre tid på nedbrytning av samme mengde avfall enn deponi i områder med en årlig infiltrering på mer enn 50-100 cm. I tillegg til fuktighet, mengde og sammensetning på avfallet er også temperatur, alder, deponiets fysiske oppbygging og generell behandling av avfallet viktige faktorer (ATSDR 2001; EPA 1997). En vanlig teknikk for å optimalisere nedbrytningen er bruk av resirkulert sigevann. Fuktigheten kan da økes fra 15-25 %, som er typisk for mange deponi, til 40-50 %. I tillegg vil sigevann gi en bedre spredning av næringsstoffer, substrater og bakterier. Andre metoder som kan øke nedbrytningshastigheten inkluderer kverning av avfallet samt tilførsel av luft kort tid etter deponering (Kjeldsen et al. 2002).

I deponiforskriften er det et krav om at alle deponier som tar imot biologisk nedbrytbart avfall skal ha anlegg for oppsamling av deponigass (SFT 2003). Denne gassen, som i hovedsak består av CH_4 , blir enten utnyttet til energiformål eller faklet slik at den mister sitt globale oppvarmingspotensial.

2.1.2.1 Aktiv oppsamling av deponigass

Deponigass har omtrent den samme tettheten som luft, men noen variasjoner vil oppstå på grunn av ulikheter i mengde CH_4 (g) og CO_2 (g) (EPA 1997). Gjennom metanogenesen, altså fase III og IV, er både temperatur og trykk generelt høyere enn i atmosfæren. Dette kan medføre betydelige endringer i mønster av gassmigrasjon og dermed mengden utslipp til enhver tid. Gass vil dessuten alltid følge den retningen med minst motstand, horisontalt så vel som vertikalt. Selv med både bunntetting og toppdekke, kan utslipp av gass forekomme, som vist i Figur 2.3. Å samle gass er derfor krevende, men helt nødvendig skal det unngås ukontrollerte utslipp av luktsterke gasser og klimagasser til atmosfæren. I tillegg er oppsamling viktig for å unngå eksponering for operatører på deponiet.



Figur 2.3 Potensielle veier for gassmigrasjon fra et deponi (EPA 1997).

Gasskontrollsystem inndeles etter passiv og aktiv oppsamling (EPA 1997). Ofte er en kombinasjon av disse benyttet, men ved større deponi er aktivt kontrollsystem mest vanlig. Brønner blir da installert utover deponiet tilkoblet et rørnettverk som ender opp til en felles oppsamlingsstasjon. Ved hjelp av en vifte blir dette systemet satt under negativt trykk, slik at gassen følger veien til oppsamling og videre til fakling eller energiutnyttelse. Hver brønn bør være installert med et prøveuttak for kontroll på trykket. For høyt undertrykk kan føre til at luft trekkes gjennom avfallet og videre til oppsamlingssystemet. Aerobe forhold kan skape risiko for brann samt senke den biologiske nedbrytningshastigheten. For lavt undertrykk kan medføre delvis gassoppsamling og dermed mulig migrasjon. Plasseringen av brønnene blir bestemt etter hvorvidt det er noen intensjon om å bruke gassen til energiformål eller om det er kjent at migrasjon allerede forårsaker et problem. Det må da særlig tas hensyn til deponiets fysiologiske oppbygging. Når gassen kommer til oppsamlingsstasjonen bør den gå gjennom en form for et avvanningssystem. Metangass er brannfarlig og eksplosivt på konsentrasjoner på 5-15 % (v/v) og av den grunn er all bruk av elektronisk utstyr i oppsamlingsstasjonen eksplosjonssikkert (EX-godkjent).

2.2 Miljøgifter

En miljøgift blir, ifølge Miljødirektoratet (2013b), betegnet som et giftig, lite nedbrytbart kjemikalium som kan bioakkumulere i levende organismer. Disse kjemikaliene kan være akutt giftige eller skadelige på lang sikt. Samtidig kan mange transporteres med luft- og havstrømmer og på denne måten utgjøre en trussel i naturen på globalt nivå. Betegnelsen

miljøgifter forveksles ofte med betegnelsen tungmetaller, som i de senere år har blitt forbundet med kontaminering og toksisitet. Tungmetaller har ingen overordnet definisjon, men generelt blir de betegnet som metaller og metalloider med tetthet på mer enn 5 g/cm³ (Duffus 2002). I det periodiske system inkluderer dette 60 grunnstoffer. Tettheten og andre fysikalsk-kjemiske egenskaper til disse tungmetallene har ingen sammenheng med den vide omtalen hva angår toksisitet. Av den grunn er tungmetaller et utvasket begrep som bør foreldes (Duffus 2002).

Uttrykket ”sporstoff” blir generelt omtalt som ethvert grunnstoff med konsentrasjon under 100 µg/g (IUPAC 2014). Spormetaller kan spille en viktig rolle for liv i små mengder som en del av ulike enzymatiske og metabolske prosesser. På den annen side kan de også være giftige ved høyere doser for ulike livsformer. Mange av disse toksikologiske effektene avhenger i stor grad av hvilken tilstandsform metallene er i. Disse kjemiske formene har en stor variasjon i toksisitet, biotilgjengelighet og evne til transformering (Jonnalagadda & Rao 1993). Kjemiske tilstandsformer er en spesifikk form av et grunnstoff definert etter isotopisk sammensetning, elektronisk nivå eller oksidasjonsnivå og sammenheng eller molekylær struktur (IUPAC 2014). Metallets fordeling blant de ulike tilstandsformene har stor påvirkning på hvordan metallet opptrer i ulike miljø. Selv om et metall i sin naturlige form er så uløselig at det ikke forårsaker toksiske skader ved eksponering, kan det transformeres til andre former ved blant annet kompleksring eller kjemisk binding med andre stoffer.

2.3 Metylering

I anaerobe og gunstige redoksforhold, som i jord- og vannsedimenter i innsjøer, myr og i våtmarker der det er tilgang på organisk materiale, kan metylering oppstå. Dette er en biologisk transformasjonsprosess som ved hjelp av mikroorganismer involverer overføring av en eller flere metylgrupper (-CH₃). Et metall(oid) blir dermed omdannet fra uorganisk form til organisk form. Vanligvis blir de fysiske og kjemiske egenskapene sterkt endret, noe som vil ha stor effekt på dets utfall og påvirkning i naturen. Noen av metall(oid)ene som er kjent for å gjennomgå metylering er arsen (As), selen (Se), bly (Pb), nikkel (Ni), Hg og Sn (Maier et al. 2008).

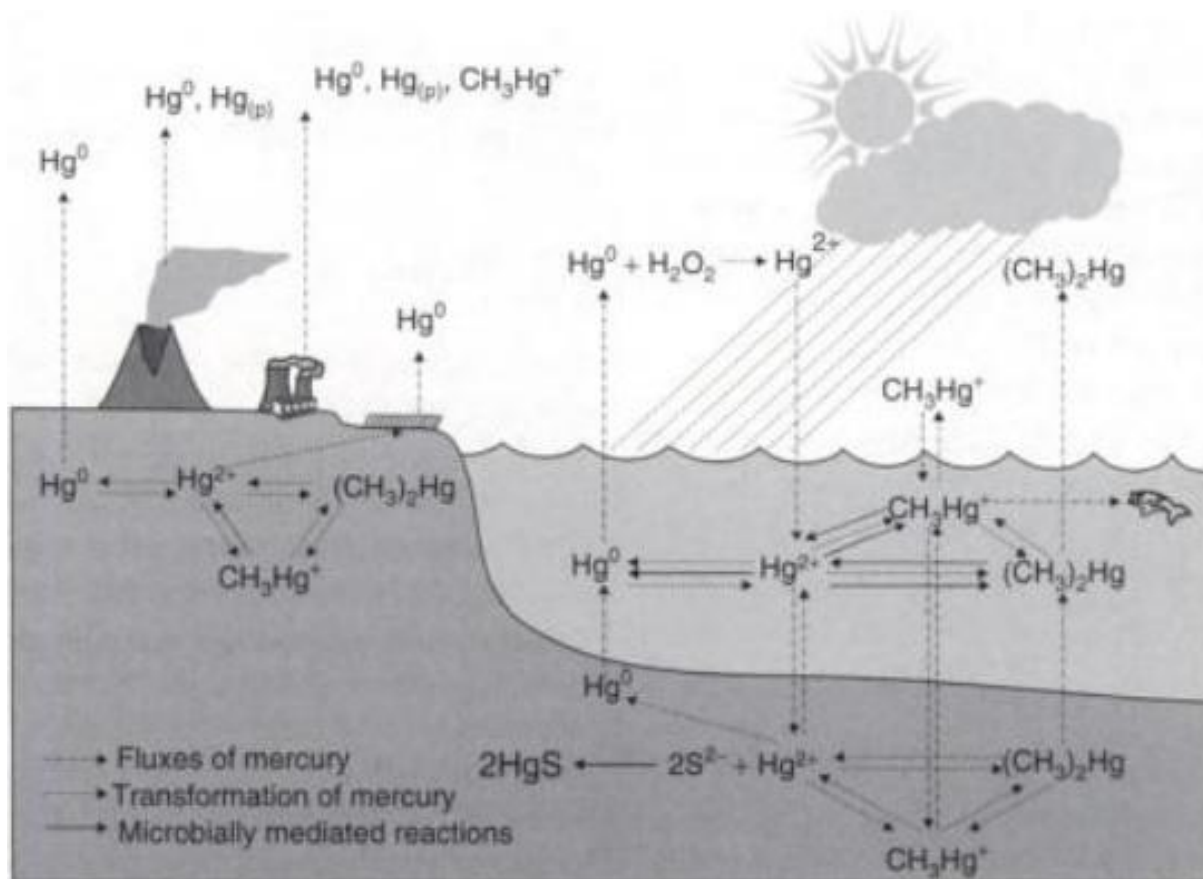
Kvikksølv er et eksempel på et metall som får økt toksisitet gjennom metylering. Det er kjent at den viktigste kilden for dannelse av metylkvikksølv (MeHg) er sulfat-reduserende bakterier

(SRB) i ulike typer sedimenter (Drott et al. 2007), hvor den dominante intracellulære CH_3 -donoren trolig er et derivat av vitamin B_{12} , metylkobalamin ($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$) (Ullrich et al. 2001; vanLoon & Duffy 2000). For den optimale transformeringen bør temperaturen være jevn høy og forholdene reduserende og anaerobe.

Årsaken til hvorfor disse bakteriene og andre metandannede bakterier metylerer Hg er derimot ikke oppklart, men det har blitt foreslått at det er en tilfeldig prosess (Drott et al. 2007). Det har også blitt hevdet at det er en detoksifiserende prosess, dog ikke den vanligste ettersom mikroorganismenes viktigste forsvarsmekanisme mot MeHg er den enzymatiske reduksjonen av Hg^{2+} til elementært kvikksølv (Hg^0). Elementært kvikksølv er mindre toksisk enn Hg^{2+} og mer flyktig slik at det lett fjernes fra cellemiljøet (Maier et al. 2008). I tillegg til mikrobiell aktivitet og konsentrasjonen på biotilgjengelig metall har også rent kjemiske og fysiske faktorer som tilgang på oksygen, temperatur, lys, pH, redoksforhold og innhold av oppløst/total organisk karbon (DOC/TOC) vist å stimulere metyleringsprosessen, tatt i betraktning at disse faktorene kan være avhengig av hverandre grunnet interaksjoner (Ullrich et al. 2001). Oppløst organisk materiale (dissolved organic matter, DOM) har på sin side vist tosidig påvirkning for dannelselse av MeHg. I noen miljø vil DOM stimulere mikrobiell vekst og dermed øke metyleringsprosessen, mens det i andre miljø vil inhibere metylering ved å kompleksere med uorganisk Hg (Ravichandran 2004).

2.4 Kvikksølv

Kvikksølv (Hg) er et naturlig, sølvhvitt spormetall bestående av sju stabile isotoper som sirkulerer gjennom en kompleks, biogeokjemisk syklus, som vist i Figur 2.4. Dette globale kretsløpet omfatter naturlige og antropogene utslipp (emisjon), spredning i atmosfæren der kjemiske transformasjoner kan forekomme, tørr og våtavsetning til vann- og landoverflater og til slutt re-emisjon (NILU 2014).



Figur 2.4 Kvikksølvets kretsløp i biosfæren, som skematisk viser redoksprosessene (Cornelis et al. 2005).

Hvordan Hg opptrer i naturen er knyttet til elektronkonfigurasjonen og kjerneladningen på Hg-atomet. Som et d-blokkmetall i gruppe IIB, har Hg elektronkonfigurasjonen $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$. Altså har det tre fulle d-orbitaler og et fullt f-orbital. I hydrosfæren og i forbindelser med sedimenter kan Hg eksistere som tilstandsformer i oksidasjonstrinn 0, +1 og +2 avhengig av redoksforholdene. På steder med organisk materiale kan Hg finnes som kompleks med organisk løselig materiale. I tillegg har Hg evnen til å løse mange metaller og danne legeringer med metaller som tinn (Sn), kobber (Cu), gull (Au) og sølv (Ag) (Environment Canada 2013; Wibetoe 2014). Disse kvikksølvlegeringene er kjent som amalgamer.

Kvikksølv forekommer i hovedsak i sin elementære form (Hg^0) eller kombinert med svovel (S), hvorav det viktigste mineralet er sinober, en form for Hg(II)-sulfid ($\alpha\text{-HgS}$).

Sammenlignet med andre metaller har Hg dårlig termisk ledningsevne, relativt bra elektrisk ledningsevne, det fordamper lett og er monoatomært i gassfase (Wibetoe 2014). I tillegg har det høy overflatespenning, høy massetetthet og er svært mobilt grunnet lav viskositet

(Environment Canada 2013). Grunnet dets flerfoldige og varierte egenskaper, har Hg hatt en anvendt nytteverdi opp gjennom tidene. I de siste tiår har Hg blitt benyttet i alt fra ulike former for kosmetikk og legemidler til elektriske apparater, inkludert elektroder, pumper, termometre, barometre, luftpumper og UV-lamper. I tillegg kan nevnes soppdrepende midler for beising av korn og detonator i elektriske kontakter, batterier og eksplosiver. To av de største anvendelsene av Hg i nyere tid er som katode i kloralkalielektrolyse samt i form av amalgam som tannfyllingsmateriale (Wibetoe 2014).

2.4.1 Uorganisk kvikksølv

Elementært kvikksølv (Hg^0) blir vanligvis referert til som kvikksølvdamp når det forekommer i atmosfæren eller som metallisk kvikksølv i væskefase. Dette er en uorganisk, ren form av Hg, som grunnet sitt høye damptrykk på 14 mg/m^3 ved 20°C (Cornelis et al. 2005), er den mest flyktige formen av Hg. Altså vil Hg^0 , som er en sølvhvit væske, lett fordampe med økende temperatur og finnes dermed i hovedsak som gass i atmosfæren. Med en vannløselighet på $2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mg/L}$ ved 20°C (Kozin & Hansen 2013), som anses som uløselig, kan Hg^0 sirkulere i atmosfæren i flere år. I flytende form er Hg^0 relativt ufarlig, men den luktfrie og fargeløse dampen som avgis er toksisk fordi den absorberes fullstendig i de alveolære membraner grunnet sin lipofilitet (Klaassen 2001). Ved hjelp av enzymet katalase i blodet blir noe av Hg^0 oksidert til Hg^{2+} etter at det har blitt absorbert, mens det som ikke oksideres, blir transportert som flytende Hg^0 til mer distale vev, i hovedsak hjernen.

Som ion er oppholdstiden til Hg i atmosfæren betydelig kortere enn som elementært (Liu et al. 2012; vanLoon & Duffy 2000). Dette fordi det reaktive Hg-ionet lett vil bindes til partikler og H_2O , slik at det avsettes til jord eller vann i form av nedbør. Dette betyr at transport og nedfall av Hg i atmosfæren er helt avhengig av hvorvidt Hg er elementært eller oksidert. Generelt utgjør reaktivt flyktig kvikksølv (RGM) og partikulært kvikksølv (PHg) mindre enn 5 % av det totale Hg i atmosfæren, hvor Hg^0 er den dominerende tilstandsformen (Liu et al. 2012). Tilstedeværelsen av Hg^+ anses som ubetydelig da det har en tendens til å omdannes til elementært Hg eller divalente former grunnet dets kjemiske ustabilitet. Den viktigste vandige tilstandsformen ved aerobiske forhold er Hg(II)-formen (vanLoon & Duffy 2000). I vann, jord og sedimenter viser Hg^{2+} å danne svært stabile komplekser med både oppløst DOM og naturlig organisk materiale (natural organic matter, NOM) (Ravichandran 2004). Begge interaksjonene påvirker transporten, transformeringen og biotilgjengeligheten til Hg.

Herunder er en av de viktigste reaksjonene dannelsen av den sterke ioniske bindingen med redusert svovel, som er å finne i DOM og NOM.

2.4.2 Organisk kvikksølv

På grunn av sterke kovalente bindinger mellom C og Hg, er organiske Hg-forbindelser resistente mot oksidering og hydrolyse i tillegg til at de har en relativt kinetisk stabilitet i vann og luft (Cotton & Wilkinson 1988). De vanligste organiske formene for Hg er monometyl-Hg (CH_3Hg^+) og dimetyl-Hg ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), som kan dannes gjennom biologisk nedbrytning som forklart tidligere. På grunn av utbredelse og bekymring knyttet til toksisitet og akkumulering i næringskjeden har disse to formene fått stor oppmerksomhet i nyere tid. En tredje viktig form er etylkvikksølv (EtHg), som med mindre utbredelse har blitt rapportert å forekomme i hvor våtmark (Liu et al. 2012).

MMHg har svært lik kjemisk affinitet som Hg^{2+} og danner analoge komplekser med sulfider og tiolgrupper (Langston & Bebianno 1998). Med fravær av disse er CH_3Hg^+ i kompleks med OH^- eller Cl^- ioner. Dersom sulfidnivåene når et kritisk høyt nivå, vil sulfid inhibere metylering av Hg, trolig ved å immobilisere Hg^{2+} og ved å omdanne CH_3Hg^+ til $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (Craig & Moreton 1986). Egenskapene til DMHg er svært forskjellige fra de nevnte for Hg^{2+} og MMHg. Blant annet er det ekstremt lipofilt grunnet dets to upolare grupper samt at det er mye mer flyktig enn CH_3Hg^+ (Cotton & Wilkinson 1988). Altså har DMHg en sterk tendens til å frigjøres til atmosfæren, mens MMHg forblir i vannsedimenter.

Metaller generelt, som er sterkt bundet til organiske ligander blir, i motsetning til Hg mer utilgjengelig og dermed mindre toksisk for organismer. Hg på sin side blir mer mobil, biotilgjengelig og mer toksisk. Dette fordi CH_3 -gruppen fører til at Hg lett kan fordeles i det cellulære lipidlaget i organismer grunnet økende fettløselighet samt dets affinitet for $-\text{SH}$ -bindingene i proteiner (Maier et al. 2008). Metylering resulterer i økt potensial for bioakkumulering i næringskjeden. Særlig er fisk og skalldyr utsatt, da metylering i hovedsak forekommer i vandig miljø. Videre vil menneskelig konsumering av sjømat gradvis magnifiseres til toksiske nivåer.

2.4.3 Funn av kvikksølv i deponigass

Undersøkelser av sigevann kan bevise at Hg er tilstede i deponi, som for eksempel fra et industrideponi i Vest-Norge hvor Øygard et al. (2005) fant en gjennomsnittskonsentrasjon på

0,01-0,02 $\mu\text{g Hg/L}$. Ved måling av Hg i deponigass vil det være mulig å lokalisere kilden, i tillegg til bestemmelse av ulike flyktige tilstandsformer. Dette har vært hovedfokuset for de studier som blir omtalt videre i denne oppgaven, en utfordring som trolig er årsaken til at det finnes lite data å hente hva angår kvantitative målinger av MeHg.

En studie utført av Lindberg og Price (1999) fra to kommunale avfallsdeponi i sør-Florida fant utslipp av totalvikksølv (THg) som varierte fra ~ 1 til $20 \text{ ng THg/m}^2\text{t}$ over eldre toppdekke, fra ~ 6 til 2400 ng THg/t fra passive og aktive oppsamlingssystem og fra ~ 5 til 60 mg THg/t på arbeidsområder. Generelt viste verdiene å øke fra eldre til nyere deponiområder, fra nytt til gammelt dekke og fra passivt til aktivt oppsamlingssystem. Det blir i denne publikasjonen nevnt en tidligere upublisert studie fra liknende metode i Minnesota, med målte verdier fra ~ 250 til 1800 ng THg/m^3 , men metoden ble trolig påvirket av gjennomslag. En annen studie (McGaughey & Burklin 1997) fra New York, sitert av Lindberg og Price (1999), rapporterte Hg-nivåer fra ~ 6 - $20 \text{ } \mu\text{g THg/m}^3$. Parker et al. (2004) rapporterte en gjennomsnittskonsentrasjon på $0,058 \text{ } \mu\text{g THg/m}^3$ fra fem deponi i England i år 2002. I studiene fra sør-Florida ble det i tillegg til THg, også oppdaget detekterbare nivåer av MMHg, et funn som gjorde det interessant å måle på andre deponier samt prøve å bestemme flere tilstandsformer. Lindberg et al. (2001) gjorde målinger fra et av de tidligere samt et tredje deponi i sør-Florida. Ved bruk av ulike sorbenter, henholdsvis jodimpregnert aktivt kull (activated iodated charcoal) og gullfelle for THg, gullfelle for Hg^0 , CarbotrapTM for DMHg og en avkjølt kondensfelle for MMHg, ble det hentet gass direkte fra en uttaksventil oppstrøms for fakkelen. Resultatet viste $7190 \pm 330 \text{ ng THg/m}^3$, $30 \pm 18 \text{ ng DMHg/m}^3$ og 6 ng MMHg/m^3 (kun én prøve). I tidsperioden 1999-2002 utførte Lindberg et al. (2005) en utvidet studie med liknende metode fra seks opererende og avstengte avfallsdeponi i Florida og ett i delstatene Minnesota, Delaware og California. Disse ni hadde et årlig avfallsmottak som varierte fra 360 tonn til 1800 tonn. Studien rapporterte at DMHg dominerte som den metylerte tilstandsformen med nivåer mellom $4,5$ - 77 ng DMHg/m^3 . De andre tilstandsformene viste verdier på 31 - 10700 ng THg/m^3 og 0 - 39 ng MMHg/m^3 . I publikasjonen ble det foreslått at de nevnte deponiene hadde et gjennomsnittlig gassutslipp på ~ 300 - 400 mg THg/dag , hvor de detekterte metylerte formene hadde et gassutslipp på 1 - 10 mg MeHg/dag . I 2007 ble det funnet verdier opp mot $2,9 \text{ } \mu\text{g DMHg/m}^3$ fra elleve deponi i Tyskland (Ilgen et al. 2008). Samme studie målte også Sn.

2.5 Tinn

Tinn er et bløtt, sølvhvitt d-blokkmetall med fire allotrope former og ti stabile isotoper (Molodets & Nabatov 2000), som finnes i et svært kompleks kretsløp i naturen. Den vanligste, β -tinn, også kalt hvitt tinn, er den metalliske formen. Denne formbare allotropen er stabil ved temperaturer fra romtemperatur og høyere. α -tinn, også kalt grått tinn, er den ikke-metalliske formen. Dette er et tetragonalt, sprøtt krystall som er stabil for temperaturer under 13,2 °C. γ - og σ -allotropene eksisterer ved temperaturer over 161 °C og svært høyt trykk. På den øvre, faste jordskorpen har Sn en forekomst på 1,5 mg/kg, stort sett i form av tinnoksid i tinnstein (SnO_2) (Jørgensen 2014). Metallisk Sn fremstilles ved reduksjon av tinnoksid, mens rent tinn blir fremstilt ved elektrolyse.

Tinn finnes i to oksidasjonstrinn, henholdsvis +2 og det noe mer stabile +4 (Jørgensen 2014). På grunn av at det ikke lett lar seg oksidere, har Sn blitt benyttet til å dekke andre metaller for å hindre korrosjon. Det er både duktilt og formbart, altså blir det lett deformert ved trykkpåkjenning. Med sine nyttige egenskaper har Sn blitt benyttet til en rekke formål. I tillegg til å virke som beskyttelse for metaller mot kjemisk påvirkning, blir Sn brukt i legeringer, vanligvis med kobber (Cu) for dannelsen av bronse. Andre legeringer er med de edle metallene som gull (Au), platina (Pt) og palladium (Pd). Tinn er også å finne i beis ved farging av tøy og før aluminium ble vanlig, bestod sølvpapir av tinnfolie. Det lave smeltepunktet gjør også Sn godt egnet til lodding og som metall i smeltetråd i elektriske og brann tekniske sikringer, som lagermetall i kulelager og andre friksjonsdempende innretninger i tillegg til at glassplater og vindusglass blir lagt til størkning i smeltet Sn. Tinnstein blir benyttet som poleringsmiddel for stål, marmor og glass samt tillaging av emaljer, hvitt glass, hvite glasurer og keramiske farger. Under -270,15 °C er Sn en superleder, og blir derfor benyttet for å lage superledende magneter.

Tinn danner forbindelser med en rekke grunnstoffer (Jørgensen 2014). Uorganisk Sn er lite giftig og har derfor vært brukt til lagring av mat i lang tid. Gjennom maten er den daglige dosen 0,2-3,5 mg Sn, men lite av dette tas opp i kroppen. Per dags dato er det ikke påvist noen fysiologisk betydning av uorganisk Sn i kroppen.

2.5.1 Organisk tinn

Organiske tinnforbindelser (organotin compounds, OTC) finnes i miljøet, men det er vanskelig å finne opphavskilden da disse forbindelsene kan komme fra antropogene kilder, abiotiske eller biotiske metyleringsreaksjoner eller nedbrytning av komplekse tinnorganiske forbindelser. Grunnet de mange nyttige bruksområdene er organisk Sn fremstilt for kommersielt bruk. Disse Sn-derivatene finnes i blant annet i treimpregnering, som UV-stabilisatorer i plast samt bunnstoff for båter. Blant de mange tinnorganiske forbindelsene blir de triorganiske, som forbindelser med trimetyltinn (TMT), trietyltinn (TET) og tributyltinn (TBT) ansett som de viktigste hva angår toksisitet (Jørgensen 2014). Alle organiske Sn-forbindelser er nå forbudt til slik bruk (Miljødirektoratet 2013c).

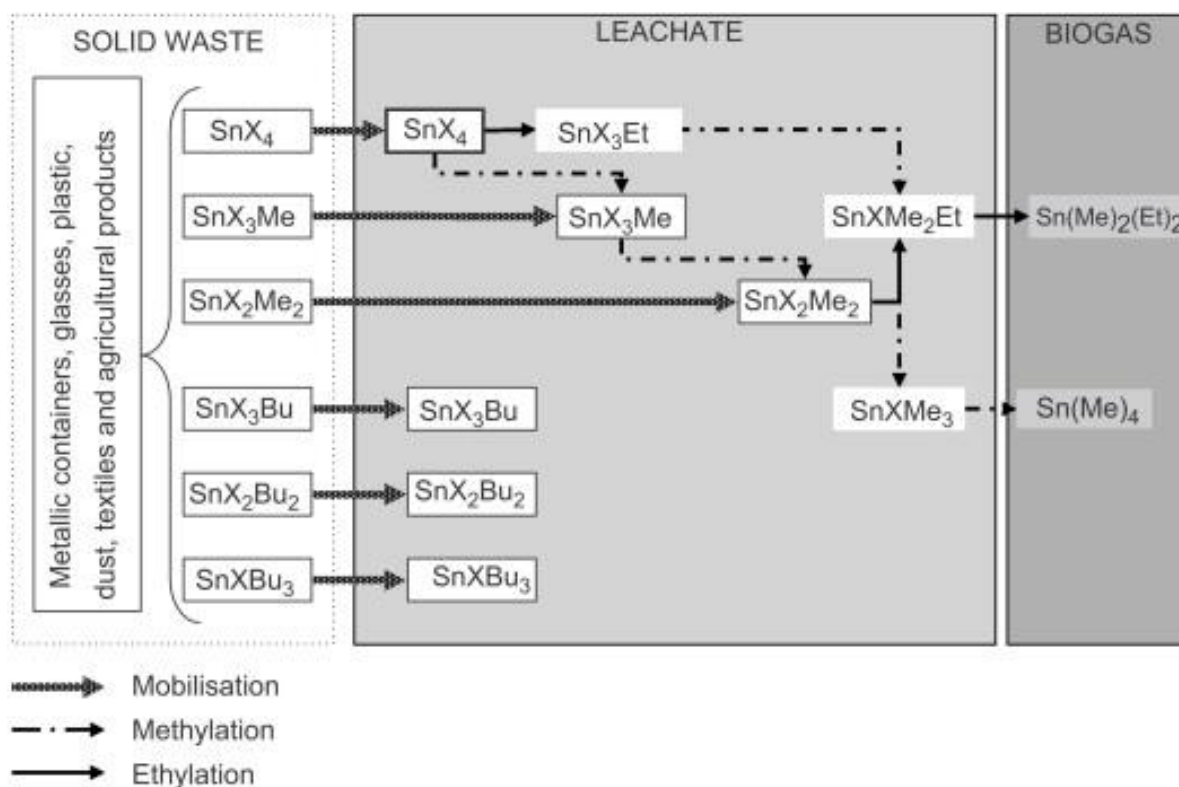
OTC omfatter en stor gruppe som med få unntak avledes av fireverdige Sn. Med generell formel $R_{n+1}SnX_{3-n}$, er de klassifisert som R_4Sn , R_3Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 og R_2SnX_3 (Haraldsen 2014; IPCS INCHEM 1980). Gruppen R er alkyl eller aryl, mens anionet X er halogener, hydrogen, hydroksyl eller acyloksygrupper (R-(CO)-I-). I industriell sammenheng er R i hovedsak butyl-, oktyl- eller fenylgruppe(r), mens anionet X er klorid, fluorid, oksid, hydroksid, karboksylat eller tiolat. Generelt minker toksisiteten til mikroorganismer i rekkefølgen $R_3SnX > R_2SnX_2 > R_2SnX_3$, mens R_4Sn -forbindelser anses som lite toksiske (Gadd 2000).

Monosubstituerte tinnorganiske forbindelser (R_2SnX_2) har hatt en begrenset anvendelse, men finnes som stabilisatorer i poly(vinylklorid)-filmer (IPCS INCHEM 1980). Disubstituerte tinnorganiske forbindelser (R_3SnX) blir hovedsakelig benyttet i plast, særlig som stabilisatorer i poly(vinylklorid). I tillegg blir de brukt som katalysatorer i produksjon av varmeisolasjonsmateriale (polyuretanskum) og silikon. Trisubstituerte tinnorganiske forbindelser (R_4Sn) er de mest anvendte, da de virker som biocider, det vil si kjemiske stoffer som kan hindre, uskadeliggjøre eller ha en kontrollerende effekt på skadelige organismer. De har derfor blitt brukt i ulike plantevernmidler. Denne gruppen inkluderer blant annet heksabutyldistannoksan ($(C_4H_9)_2Sn-O-Sn(C_4H_9)_3$), altså TBT. Den siste, tetrasubstituerte tinnorganiske forbindelser (R_4Sn) har i hovedsak blitt anvendt som et mellomprodukt ved fremstilling av andre organiske Sn-forbindelser.

2.5.2 Funn av tinn i deponigass

Det er ikke registrert utslipp av TBT eller trifenyltinn(TFT)-forbindelser etter 2003, men små mengder TBT er registrert i sigevann fra kommunale avfallsdeponier (Miljødirektoratet 2013c). Det er også mulig at TBT lekker ut fra sedimenter på bunnen i noen havneområder, skipsverft og småbåthavner. I det hele er kontaminering av Sn til miljøet liten. Nivåene av forurensning som følge av gassutslipp, avfall og sigevann er lave grunnet fokus på miljøvennlig utvinning og gjenvinning.

Det meste av de nevnte Sn-holdige komponentene har til slutt endt opp på deponi. Foruten utlekking av ulike OTC til sigevann, har også flyktige OTC fra avfallsgass blitt påvist. Av de organiske Sn-forbindelsene er det kun metylerte derivater som er ansett som flyktige (Rüdel 2003). Figur 2.5 gir en oversikt over mulige kilder til utslipp av OTC fra avfallsdeponi. Dannelse av flyktig OTC kan, som nevnt, komme fra både biotisk og abiotisk metylering i tillegg til direkte mobilisering fra tinnholdig avfall.



Figur 2.5 Mulige kilder og veier for utslipp av organiske tinnforbindelser (OTC) i et skjematisk avfallsdeponi, inndelt etter de tre utslippskildene avfall, sigevann og biogass (Pinel-Raffaitin et al. 2008).

Tross store mengder av deponert Sn, er det liten dokumentasjon på hvorvidt Sn fra deponi slippes ut til atmosfæren. I følge Nriagu (1989) og Pacyna og Pacyna (2001), sitert av Pinel-Raffaitin et al. (2008), har det blitt rapportert gassutslipp som varierer mellom 1,0 og 10 g Sn/tonn forbrent avfall, men disse dataene inkluderer ikke bestemmelse av de mange tilstandsformene. Videre omtaler Pinel-Raffaitin et al. (2008) forskning fra annet enn simulerte avfallsdeponi i laboratorium, hvor det ble funnet en forekomst av flyktige hydrid-, metyl-, etyl-, og butyltinnformer med en gjennomsnittskonsentrasjon fra mindre enn 0,1 til 35 $\mu\text{g Sn/m}^3$ (Feldmann & Hirner 1995; Mitra et al. 2005).

Pinel-Raffaitin et al. (2008) gjorde målinger i deponigass fra to ulike avfallsplasser i Frankrike. Med GC-ICP-MS ble det her funnet konsentrasjoner på opptil 25 $\mu\text{g Sn/m}^3$ for fem flyktige tinnforbindelser, henholdsvis metyltinn, blandet metyl-etyl-tinn og etyltinn. Disse verdiene samsvarer med det som ellers er funnet i europeiske deponier, hvor tetrametyltinn ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$) viste å være den med høyest konsentrasjon med rundt 15 $\mu\text{g Sn/m}^3$ (Mitra et al. 2005). Ilgen et al. (2008) rapporterte funn av Sn med konsentrasjoner opp til 160 $\mu\text{g/m}^3$ fra elleve deponier i Tyskland. Over 80 % ble funnet å være tetrametyl-Sn. En studie fra to avfallsdeponi i Aberdeen i Skottland målte verdier mellom 2-4 μg , i hovedsak bestående av tetrametyltinn (Me_4Sn), men også etylerte, propylerte og butylerte alkyltinnforbindelser ble funnet (Krupp et al. 2010). Det ble hevdet at disse fire forbindelsene utgjorde mellom 35-53 % av alle flyktige Sn-forbindelser i den genererte deponigassen fra disse to stedene.

2.6 Utslippsreducerende tiltak

2.6.1 Kvikksølv

Norske myndigheter har vedtatt et mål om å kontinuerlig redusere utslipp av Hg med den hensikt å stanse utslippene innen 2020 (Miljødirektoratet 2013a). Av den grunn er det gjennomført flere utslippsreducerende tiltak, også internasjonalt. Med noen få unntak er Hg nå forbudt i Norge. Blant annet kan nevnes forbudet mot Hg fra 1998 i en rekke forbrukerprodukter, som i alle typer termometre samt fastsatte lave grenseverdier for Hg i emballasje, batterier, komponenter i kjøretøy og de fleste EE-produkter. Fra 2008 kom et mer generelt forbud mot Hg, som innebar de fleste produktene. I 2010 ble bruken av amalgam i tannfyllingsmateriale totalforbudt, med et treårs unntak for noen pasientgrupper. I dag er det ikke tillatt å gjenvinne Hg i Norge eller sende det til gjenvinning i utlandet. Det er også forbudt å eksportere produkter som inneholder Hg. Handlingsplanen for å redusere utslipp av

Hg ble oppdatert av Klima- og forurensningsdirektoratet (nå Miljødirektoratet) i 2010. Reguleringsene styres etter blant annet produktforskriften, leketøyforskriften, avfallsforskriften og forurensningsforskriften (Klif 2012). Planen påpeker også behov for ytterligere tiltak. Særlig vektlegges de globale utfordringene knyttet til bruk og utslipp av Hg (Miljødirektoratet 2013a).

FNs miljøprogram har siden 2002 arbeidet for å redusere bruk og utslipp av Hg og i 2009 ble medlemslandene enige om å forhandle fram en global bindende kvikksølvavtale (Miljødirektoratet 2013a). Resultatet ble Minamatakonvensjonen, som ble undertegnet høsten 2013. Avtalen trer imidlertid ikke i kraft før 50 land har undertegnet, noe som erfaringsmessig kan ta fra tre til fem år. Enkelte Hg-forbindelser omfattes også av en rekke andre avtaler, som Rotterdamkonvensjonen og Baselkonvensjonen i tillegg til at EU i 2005 la frem en helhetlig strategi for regulering av Hg i en rekke produkter. Norge jobber stadig med nye begrensninger, og i 2017 vil det komme et forbud mot produksjon, import, omsetning og bruk av fem fenylikvikksølvforbindelser.

2.6.2 Tinn

I Norge er mange reguleringer for bruk av Sn innført. TBT og TFT er oppført på myndighetenes prioriteringsliste med mål om å kontinuerlig redusere utslippene mot et nullutslipp innen år 2020. Det viktigste tiltaket blir å overholde de krav og regler som er satt.

Fra 1990 ble det forbudt å bruke organiske Sn-forbindelser i bunnstoff for båter under 25 meter og i notimpregneringsmidler (Miljødirektoratet 2013c). I 2003 ble dette forbudet også gjeldende for TBT- og TFT-holdig bunnstoff på skip over 25 meter og i 2008 kom et nytt forbud for bruk av slike bunnstoff som ytterlag på skip. Vedlikehold av skip kan imidlertid føre til utslipp av TBT. Av den grunn har vedlikeholdsfirma leveringsplikt for farlig avfall. Gjennom REACH-forskriften, som omhandler registrering, vurdering, godkjenning og begrensning av kjemikalier, finnes flere reguleringer av organiske Sn-forbindelser. Blant annet kan nevnes forbud mot TBT, DBT, TFT, dioktyltinnforbindelser (DOT) og dibutyltinnhydrogenat i en rekke forbrukerkomponenter med en oppgitt grensekonsentrasjon.

Også EU har satt organiske Sn-forbindelser på sin kandidatliste, som tributyltinnoksid (TBTO). Oppføring på denne lista medfører egne forpliktelser, blant annet må leverandørene informere kundene om produktets innhold (Miljødirektoratet 2013c).

2.7 Instrumentelt

2.7.1 Dekomponering med UltraClave

Dekomponering er en metode som benyttes ved kjemiske analyser for å få en prøve over på en form som er løselig i syre, base eller vann. Altså er målet å gjøre en prøve homogen, slik at alt innhold er tilgjengelig for videre analyse. Prosessen skjer ved oksidasjon, reduksjon og/eller kompleksdannelse med ulike tilstandsformer i prøven. Oppvarming av prøve med syre er den vanligste metoden, og kan foregå i enten åpne eller lukkede systemer, da med høyt trykk. Dekomponering med UltraClave benytter mikrobølgeprinsippet i et lukket system.

Mikrobølger er langbølgede elektromagnetiske stråler med frekvens fra 300 MHz til 30 GHz (Fini & Breccia 1999). De elektroniske bevegelsene til mikrobølger følger en sinuskurve, og består av svingninger i et positivt og negativt elektromagnetisk felt. Oppvarming med mikrobølger fører til en interaksjon mellom dette feltet og ladde partikler. Dipolare molekyler, for eksempel vannmolekyler, vil hele tiden være orientert mot dette feltet, mens ioner vil migrere enten mot eller fra magnetfeltet alt etter dets ladning. Disse bevegelsene skaper en friksjon hvor effekten er termisk, altså avgis varme. Når feltet snus hurtig, vil friksjonen øke og dermed føre til at mer varme avgis. Såkalt dipolrotasjon og ionisk migrasjon er hele grunnprinsippet for dekomponeringen i mikrobølgeteknikken. For å skape slike omgivelser i en UltraClave tilsettes derfor syre, for eksempel svovelsyre (H_2SO_4) til et vannbad som prøverørene er nedsunket i. Høy temperatur er ønskelig for å øke reaksjonshastigheten på dekomponeringen, men uten at prøveløsningen koker da dette kan føre til krysskontaminering. Mottrykk hindrer koking og derfor påføres et ytre trykk. I et lukket kammer som tåler høyt trykk, er fordelene med dette vannbadet at det skaper like temperaturomgivelser for prøvene. Temperaturprogrammet i denne oppgaven har dessuten innlagte opphold under temperaturøkningen, slik at energien fra de eksoterme reaksjonene kontrollert overføres til vannbadet.

Ved dekomponering er hensikten å få Hg på en tilgjengelig form, ioneformen Hg^{2+} , for videre analyse med ICP-MS. Prøvene tilsettes derfor en sterk oksiderende syre for å oksidere det organiske materiale som sorbentene består av, for eksempel er salpetersyre (HNO_3) godt egnet til å jobbe ved høye temperaturer. For å stabilisere disse ionene er det vanlig å tilsette et sterkt oksidasjonsmiddel, for eksempel saltsyre (HCl), til prøvene etter dekomponeringen.

2.7.2 ICP-MS-QQQ

Induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS) er en rask metode for presis og nøyaktig bestemmelse av sporgrunnstoffer i væske og faste stoffer. Grunnet lave instrumentelle deteksjonsgrenser, som for enkelte matrikser kan være helt ned i pg/L, har den siden sin introduksjon tidlig på åttitallet blitt en godt benyttet metode for multigrunnstoffanalyser, både til rutineanalyser og innen forskning. ICP-MS måler mengde eller isotopforhold i et massespektrometer (MS) av ioner som har blitt dannet i et induktivt koblet argonplasma (ICP). Bruk av trippelkvadrupol (QQQ) gjør instrumentet svært følsomt, da mange interferenser på denne måten kan unngås. Følgende beskrivelse er hentet fra håndbok levert av Agilent Technologies (2005).

Flere delkomponenter er sammensatt for å til sammen utgjøre en Agilent ICP-MS-QQQ, som ble benyttet i denne oppgaven. Prøveintroduksjonssystemet bestående av en peristaltpumpe, forstøver og forstøverkammer omdanner prøveløsningen til aerosoler som fraktes inn til senter av plasma. Dette er en delvis ionisert argongass som dannes når en gnist kommer i kontakt med et oscillerende elektromagnetisk felt, skapt av en kvartstorch og en radiofrekvent (RF) generator. Den høye temperaturen i plasma, som varierer mellom 6000 – 10 000 K, er nødvendig for å tørke prøven til fast form for deretter å omdannes til gass. Etterhvert som atomene går gjennom plasma, absorberer de så mye energi fra plasmaet at elektroner slippes for å danne enkle ladde ioner. Disse går så videre til et interface- og ionelinsesystem ved hjelp av vakuum før de når trippelkvadrupolsystemet. Dette er tre masseseparasjonsenheter, som skiller ionene etter masse- og ladningsforhold ved hjelp av en gitt kombinasjon av spenning og radiofrekvens mellom fire elektriske staver. Her vil kun én bestemt masse tillates å nå gjennom til detektoren, da andre ioner vil få ustabile baner og dermed treffe stavene. Forkvadrupolen (Q1) og bakre kvadrupol (Q2) virker som forklart, mens oktapolen (ORS) er en kollisjons- og reaksjonscelle. Denne kan brukes enten som ioneguide når det ikke brukes gass, kollisjon med en inert gass (He) eller reaksjon med en reaktiv gass (O₂, H₂ eller NH₃). Metoden i denne oppgaven benyttet reaksjon med O₂. Altså vil Q1 innstilles med en vekselstrøm som kun tillater ioner med masse tilsvarende analytten å gå gjennom til ORS. Her vil analytten reagere med O₂ før Q2 dermed innstilles med en vekselstrøm som kun tillater masser tilsvarende analytt pluss O₂. De massene som når gjennom QQQ treffer deretter flere dynoder i en detektor for å forsterke signalet slik at en målbar puls kan bli avlest. Signalintensiteten blir omgjort til tellinger per sekund (cps).

2.8 Solgård Avfallsplass

Solgård Avfallsplass med virksomhet i Moss og Vestby kommune i henholdsvis Østfold og Akershus fylke, startet opp i 1978, da kun som et deponimottak. I dag tilbyr avfallsplassen to gjenbruksstasjoner, deponering av farlig avfall, godkjent mottak for næringselektronikk, mottak for farlig avfall, omlastningsstasjon for husholdningsavfall, lagerhold for husholdningsrenovasjon, mellomlager av slam og kompostering (MOVAR 2014). Siden oppstarten har Solgård Avfallsplass mottatt totalt 1 070 000 tonn avfall, med et årlig gjennomsnitt på 29 700 tonn (Asklien 2014). Deponiarealet per dags dato er 204 000 m² og dekker det området som bidrar til produksjon av sigevann. Sigevannet dreneres ut av avfallet med et etablert system som fanger det opp. Deponigassanlegget har muligheter for å koble til 86 brønner, hvorav omtrent 50 er i bruk i dag (se Figur A-3 i Vedlegg A). Disse, i hovedsak horisontale brønnene, er spredt utover området og satt under undertrykk slik at deponigassen samles opp og videreføres til en samlestasjon. Her blir gassen fortrinnsvis solgt til energiutnyttelse, men også faklet. Siden oppstarten av gassanlegget i 1999, har det blitt samlet 37 767 128 Nm³ gass, hovedsakelig bestående av CH₄ og CO₂. For mer data om mengde mottatt avfall og oppsamlet gass, henvises det til Vedlegg A.



Figur 2.6 Flyfoto av Solgård Avfallsplass i Moss kommune. Bildet er tatt i 2005 og gitt tillatelse til bruk av MOVAR IKS (Asklien 2014).

3 Eksperimentelt

Hovedfokuset for bestemmelse av uorganisk og organisk kvikksølv omhandlet forarbeid og prøveuttak, mye basert på studier fra USA av Lindberg et. al (1999; 2001; 2005). Valg av sorbenter ble gjort på grunnlag av litteraturen beskrevet i følgende delkapittel. Ved god beskrivelse via personlig meddelelse med Prestbo (2014), ble siste prøveuttak foretatt i likhet med denne metodebeskrivelsen. Oppsettet, det vil si valg av kassett, innkjøp og behandling av filtrene for uorganisk Hg følger samme prosedyre som STAMI (Dahl 2013).

3.1 Valg av metode

Bestemmelse av Hg involverer i hovedsak tre trinn, henholdsvis ekstraksjon av Hg fra matriks, separering og detektering. Utfordringen med målingen kommer av lave konsentrasjoner av Hg i gassen, sammensetningen av de ulike tilstandsformene i gassen, kompleks gasskjemi, høye temperaturer, partikler og reaktivitet (Liu et al. 2012), som for eksempel intertransformasjon mellom Hg^0 og Hg^{2+} eller $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ og CH_3Hg^+ . Isolering av de ulike tilstandsformene for Hg fra matriks anses som det mest kompliserte og viktigste trinnet i en analytisk metode. Valg av riktig ekstraksjonsmetode er derfor av stor betydning. En god metode har høy utvinningsgrad, repeterbarhet og beholder tilstandsformene på sin opprinnelige form.

Det finnes flere standardiserte metoder for å måle Hg i gass. Det første trinnet involverer oppsamling av en representativ gassprøve enten ved bruk av et prøvetakingstog eller en tørr sorbentfelle (Liu et al. 2012). Sistnevnte er mest benyttet grunnet større stabilitet og brukervennlighet. I tillegg har sorbenter flere anvendelser, deriblant adsorpsjon, amalgamering, diffusjon og/eller ionebytting, hvor alle selektivt ekstraherer den analytten sorbentene er tilegnet. Valg av sorbent avhenger av hvilken analytt det er ønskelig å fange. For måling av flyktig Hg foreslo Sigma-Aldrich (2014) å benytte velbrukte metodebeskrivelser fra National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) og Occupational Safety & Health Administration (OSHA). Også UK Environment Agency (2004) benyttet NIOSH metode 6009 for målinger av THg i deponigass. Andre standardiserte metoder for måling av Hg med sorbent er Appendix K og 30B fra US-EPA (Liu et al. 2012). Alle disse metodene inkluderer sorbenter som blant annet jodimpregnert aktivt kull, hopcalite og carbosieve B, men ingen av disse ble benyttet i denne oppgaven.

Generelt blir en representativ gassprøve kjørt gjennom et rør bestående av små mengder med sorbent(er) (UK Environment Agency 2004). Før gassen når så langt er det vanlig å benytte et såkalt støvfilter, som er ment å hindre reaktive partikler og andre støvpartikler videre gjennomgang (Liu et al. 2012). For måling av partikulært Hg benyttes ofte en metode som er basert på OSHA ID145 med et filter bestående av cellulose og ester (MCE-filter) (OSHA). For flyktig Hg⁰ har bruk av gullfelle vist å være en effektiv metode og er derfor benyttet i en rekke studier (Bloom et al. 1995; Lindberg & Price 1999; Lindberg et al. 2001; Liu et al. 2012). Kvikksølv vil da danne amalgam med gull (Au) og deretter frigjøres ved oppvarming under dekomponering. Denne sorbenten beskrives også av Liu et al. (2012) som velegnet innen industriell sammenheng, da gjerne i kombinasjon med deteksjonsteknikkene atomabsorpsjonsspektroskopi (AAS) og atomfluorescensspektrometri (AFS). I denne oppgaven ble det benyttet palladiumfelle for Hg⁰ fordi bindingsenergien til palladium (Pd) er høyere enn med andre edelmetaller i tillegg til at det har bedre kapasitet ved høye temperaturer (Sasmaz et al. 2009). Redusert palladium (Pd(0)) vil adsorbere Hg og på denne måten danne amalgam.

Effekten av adsorpsjon er avhengig av prøvens sammensetning og egenskapene til den aktuelle analytten. I tillegg til sorbentens overflateareal er dette tre avgjørende faktorer som ligger til grunn for valg av sorbent i en rekke studier. Å finne en egnet sorbent for å fange flyktig MeHg viser å være en komplisert prosess, skal det henvises til litteraturen. Trolig skyldes dette tilgangen på de svært lave konsentrasjonene av Hg i gassen, noe som fører til at detaljert kunnskap om den enkelte sorbent er nødvendig. For eksempel kan en mikroporøs overflate være en årsak til at molekyler ikke har mulighet til å trenge gjennom porene (Harper 2000). Som nevnt under teoridelen benyttet Lindberg et. al (1999; 2001; 2005) CarbotrapTM for å fange DMHg i deponigass. Dette er en anerkjent sorbent som har vist tilfredsstillende resultat også i andre studier (Bloom et al. 2005) Det finnes en rekke typer av dette aktive karbonet, inndelt etter overflateareal, partikkelstørrelse og øvre temperaturgrense (Kumar & Viden 2007). Basert på størst mulig overflateareal og liten partikkelstørrelse ble Carbopack X valgt som sorbent for MeHg i denne oppgaven. En annen anerkjent sorbent for DMHg er Tenax TA, som er en makroporøs polymer av difenyl-p-fenyl oksid (diphenyl-p-phenylene oxide, DPPO) med relativt lite overflateareal (Harper 2000). En review-artikkel av Harper (2000) beskriver egenskapene til ulike sorbenter benyttet for å fange generelle flyktige organiske forbindelser fra luft, sortert i henhold til mekanismen som brukes til gjenfinning, det vil si dekomponering med enten et løsningsmiddel eller ved termisk oppvarming. Her

kommer det frem at Tenax TA har høy stabilitet for temperatur, noe som tillater gjenfinning av mange semiflyktige molekyler. Dette gjør det mulig å bestemme organiske forbindelser med lave konsentrasjoner. En annen review-artikkel av Dettmer og Engewald (2002) omtaler også Tenax sin høye termiske stabilitet, samt at det beskrives som hydrofob og lite egnet for svært flyktige organiske forbindelser. For å redusere tap av analytt grunnet gjennomslag, foreslås det å bruke Tenax i kombinasjon med sorbent bestående av karbon.

Når en representativ prøve er samlet, blir prøvene kvantitativt analysert ved hjelp av detektorer. Generelt er høytrykksvæskeskromatografi (high pressure liquid chromatography, HPLC) og gasskromatografi (GC) de mest anvendte teknikkene for bestemmelse av Hg (Liu et al. 2012). Instrumenter basert på disse teknikkene er imidlertid noe begrenset grunnet relativt svake deteksjonsgrenser (LOD), noe som medfører vanskeligheter med bestemmelse av analytter med lave konsentrasjoner, som Hg i luft. På den annen side er det enkelt å koble GC til feller med effektiv oppkonsentrering, noe som signifikant kan forbedre sensitiviteten. Dette gjør GC til førstevalget for analyse av de ulike Hg-formene. Ulike grunnstoffspesifikke detektorer, som AAS, AFS, ICP-MS, atomemisjonspektrometri (AES) kan også tilkobles GC og HPLC. Høy sensitivitet, selektivitet og kostnadseffektivitet gjør AFS-detektoren til en av de mest anvendte detektorene for bestemmelse av Hg.

Ved bruk av sorbenter er det nødvendig å få tilgang til analytten til videre analyse (Liu et al. 2012). Syrer og baser er de vanligste metodene for å ekstrahere Hg fra jord, sediment og biologiske prøver. I de siste tiår har også mercaptoethanol, L-cystein eller thiourea blitt benyttet for å kompleksere med Hg i biologiske prøver. Mikrobølger og ultralyd er ofte benyttet for å akselerere prosessene og på denne måten øke effektiviteten. For analyse benyttes spektroskopiske teknikker, som baseres på enten fotometri, fluorescens eller massespektroskopi. Blant disse er AAS og AFS de vanligste teknikkene, men også differensiell optisk absorpsjonspektroskopi (DOAS), induktivt koblet plasma atomemisjonsspektroskopi (ICP-AES) og ICP-MS er mye benyttet. Både gullfeller og kalddamp (CV)-teknikk har ofte blitt benyttet i kombinasjon med AAS og AFS. I denne oppgaven er ICP-MS benyttet, en teknikk som har fått bred anvendelse de siste årene, mye grunnet dets høye sensitivitet, selektivitet samt mulighet for isotopfortynning.

3.2 Kjemikalier og utstyr

En oversikt over kjemikalier og gasser brukt under opparbeidelse og analyse av prøvene i UltraClave og ICP-MS-QQQ er gitt i Tabell 3.1. Tabell 3.2 gir en oversikt over egenskapene til de to sorbentene valgt for å fange flyktige organiske forbindelser. All utstyr brukt under hele arbeidet, inndelt etter trinnene i prosessen er gitt i Tabell 3.3. Metoden ble utformet for tre utvalgte analytter, henholdsvis kvikksølv, tinn og svovel. Standarder benyttet under analysen med ICP-MS er vist i Tabell 3.4.

Tabell 3.1 Kjemikalier og gasser benyttet i arbeidet.

Kjemikalie/gass	Formel	Konsentrasjon	Kvalitet	Produsent
Argon	Ar _(g)	-	6,0	Yara
Askorbinsyre	C ₆ H ₈ O ₆	-	Teknisk	VWR
Hydrogenperoksid	H ₂ O ₂	30 % (w/w)	Analyse	Merck Millipore
Ionebyttet vann*	H ₂ O	-	> 18 MΩ	Barnstead
Nitrogen	N _{2(g)}	-	Industri (2,0)	AGA
Oksygen	O _{2(g)}	-	5,0	AGA
Palladium matrix modifier	Pd(NO ₃) ₂	10 000 mg/L 15 % HNO ₃	-	Merck Millipore
Salpetersyre*	HNO ₃	65 % (w/w)	Subboiled ultrapure	NMBU
Saltsyre*	HCl	37 % (w/w)	Subboiled ultrapure	NMBU
Svovelsyre	H ₂ SO ₄	95-97 % (w/w)	Analyse	Merck

* 18 MΩ = Elektrisk resistivitet på $5,5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

**Syrer med analysekvalitet fra Merck Millipore er destillert ved NMBU

Tabell 3.2 Sorbenter benyttet for å fange flyktige organiske forbindelser.

Sorbent	Materiale	Partikkel-størrelse	Overflate-areal	Maks-temperatur	Produsent
Carbopack™ X adsorbent	Graphitized carbon black	40-60 mesh	~ 240 m ² /g	< 400 °C	Sigma-Aldrich
Tenax TA	Poly(2,6-diphenylphenylene oxide), (C ₁₈ H ₁₂ O) _x	60-80 mesh	~ 35 m ² /g	375 °C	Sigma-Aldrich

Tabell 3.3 Diverse utstyr benyttet i arbeidet.

	Utstyr	Spesifikasjon	Produsent
Generelt	Destillasjonssystem	Subboiled ultrapure	Milestone
	Dispenser til H ₂ SO ₄	Eppendorf varispenser plus, 0-2,5 mL	VWR
	Dispenser til HNO ₃ , HCl og H ₂ O ₂	1-5 mL	Fortuna Optifix
	Elektronisk pipette	10-300 µL, 50-1000 µL, 100-5000 µL	Biohit
	Toppvekt LC 3201D	3 desimaler, maks 3200 g	Sartorius
	Pinsett	-	Merck Millipore
	Pipettespisser	10-300 µL, 50-1000 µL, 100-5000 µL	Optifit Tip
Forbehandling	Cellulose support pads	25 mm	Merck Millipore
	Eksikator med silikagel	Vasket med 10 % HNO ₃	-Wertheim glaswerk
	Filterkassett	25 mm	Merck Millipore
	Peristalpumpe	Min. 2,0, max. 2,2 mm	Eijkelkamp Agriseach equipment
	Plastbelagt benkepapir	-	-
	Ultrasonic cleaner	Art.nr. 19-1542	Biltema
Prøveuttak	Dräger X-am® 7000 gassdetektor	For CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S, CO, O ₂	Dräger
	Flowmeter	Kalibrert, 2 stk., maks 6 L/min	-
	Isbad	Ionebyttet vann, med isbiter	-
	Kondensrør	-	-
	Pasteurpipette	1 mL, steril	Alpha Laboratories
	Rotameter	Kalibrert, 0-10 L/min	ABB
	Saks	-	-
	Slanger	Indre diameter = 18 mm	-
	Slangeklemmer	-	-
	Skrutrekker	-	-
	Stativ med klemmer til kassett	3 stk.	-
	Såpevann	Vann med zalo	-
	The sampler motorisert prøvepumpe*	EX-godkjent, 300 mL/min	BW Technologies
Analyse	ICP-MS-QQQ	8800 Triple Quadropole ICP-MS	Agilent
	Polypropylen sentrifugerør	50 mL	Sarstedt
	Posisjonskarusell	40 plasser	Milestone
	Stativ til sentrifugerør	21 plasser	Agilent
	Teflonrør	18 mL	Milestone
Verne-utstyr	Ultraclave 3	-	Milestone
	Briller	-	-
	Frakk	-	-
	Gass helmaske 3M™ 7924	Med to kombinasjonsfiltre ABEK2P3	3M
	Multigassdetektor	GasAlertMicroClip XT	Krohne
	Nitrilhansker	For Carbopack™	SHOWA Best Glove
	Vinylhansker	-	VWR

*EX-godkjent = Eksplosjonssikker

Tabell 3.4 Standarder benyttet under analysen med ICP-MS-QQQ.

Standard	Formel	Konsentrasjon (mg/L)	Matriks (v/v)	Produsent
Gull	Au	1000	4,9 % HCl	Spectrascan
Indium	In	10 000	5 % HNO ₃	Spectrascan
Kvikksølv	Hg	1000	5 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Svovel	S	1000	H ₂ O	Inorganic Ventures
Tinn	Sn	1000	H ₂ O, spor av HNO ₃ og HF	Spectrascan

3.3 Forarbeid

All oppsamling av deponigass ble kjørt gjennom et oppsett bestående av slanger, koblinger og en kassett, som det var mulig å bygge på med flere deler. Oppsettet og rekkefølgen av sorbenter i denne kassetten varierte, og blir beskrevet nærmere i følgende delkapitler.

3.3.1 Tillaging av palladiumimpregnert gassfilter

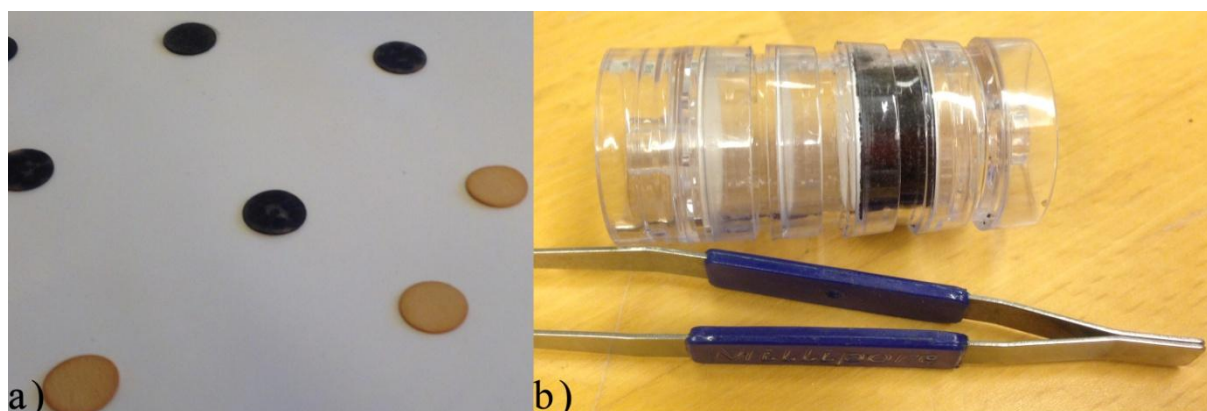
Palladiumimpregnerte filtre ble tillaget etter behov. Hvite cellulose support pads tilpasset en 25 mm aerosol filterkassett ble lagt utover plastbelagt benkepapir, i første omgang på arbeidsbenk eksponert for ventilert inneluft, men senere i prosessen i eksikator. Totalt 500 µL 1 % Pd-løsning (w/v) ble så pådryppet med pipette, først 250 µL på den ene siden, deretter 250 µL på den andre siden etter 30 minutter. Gassfiltrene, som nå var farget gule ble lagt til tørk ved romtemperatur i et døgn. Reduksjon av Pd(NO₃)₂ skjedde da filtrene ble pådryppet en 1 % askorbinsyreløsning til de fikk en svart farge. Først på den ene siden og deretter den andre siden etter 30 minutter. Det var viktig å gjøre dette forsiktig for å unngå avrenning av Pd(NO₃)₂-løsningen fra filteret. Filtrene lå til tørk i 1-2 døgn før de var klare til bruk.

3.3.2 Oppsett 1 og 2

Ved første og andre prøveuttak bestod kassetten av tre deler med tre ulike sorbenter. For oppsamling av partikulært Hg ble et ubehandlet filter plassert i første del av kassetten med en pinsett. For oppsamling av elementært Hg ble et palladiumimpregnert filter plassert i den midterste delen. Den siste delen ble mellom to støvfiltere tettpakket med innveid CarbopackTM. Tilhørende koblinger og slanger ble deretter festet på slik at gassen kunne gå gjennom hele prøveoppsettet uten lekkasje. Eventuell lekkasje ble funnet ved hjelp av såpevann og deretter reparert.

For å teste oppsettets kapasitet mot fukt ble en liknende kassett bygget. Det var da ønskelig å skape fukt som var høyere enn det var mistanke om i samlestocken på deponiet. Ved hjelp av en ultrasonic cleaner ble det derfor laget vanndamp på temperatur 45 °C. Med en flow på 1 L/min ble denne dampen kjørt gjennom kassetten ved hjelp av en peristalpumpe. Vanndampen fikk gå til det ble observert fuktskader på filtrene. Tiden ble funnet god nok til at kassetten kunne brukes ved prøveuttak.

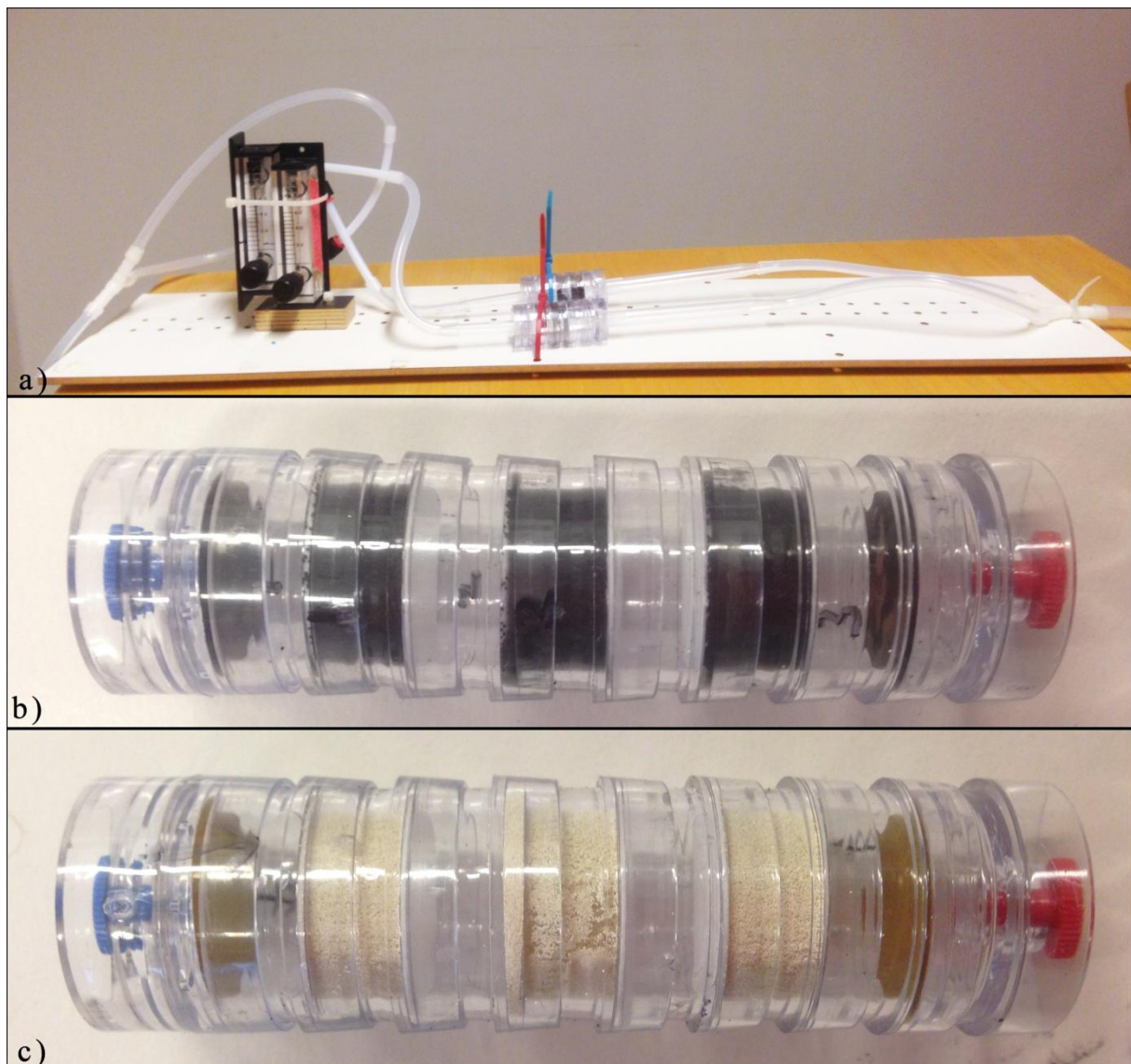
Tross tilfredsstillende tid før fuktskader, ble et reagensrør plassert før kassetten. Dette kondensrøret (se Figur 3.4b)) hadde en inngang på toppen, hvor gassen skulle komme inn. Eventuell kondens ville da falle til bunns, før gassen så gikk til en utgang lengre ned på røret og videre til kassetten. Hastigheten på gassen ble målt ved hjelp av et kalibrert rotameter som tilhørte MOVAR IKS.



Figur 3.1 a) Oransje filter er kun impregnert med palladium og svarte filter er Pd-imregnerte filter redusert med askorbinsyre, b) testkassett med ubehandlet filter og Carbopack™.

3.3.3 Oppsett 3 og 4

For å effektivisere prøveuttaket samt sammenligne to sorbenter, ble et oppsett med to parallelle kassetter bygget. Fremste og bakerste del av kassetten bestod av Pd-filer, mens den midterste delen var fylt med sorbenter for organisk Hg, henholdsvis Carbotrap™ i den ene kassetten og Tenax TA i den andre kassetten. Kassetten var tilkoblet hvert sitt flowmeter, som var kalibrert med rotameteret benyttet i de to første prøveoppsettene. Gassen ble splittet før flowmeterne og samlet igjen bak kassetten for utslipp til friluft. Figur 3.2a) viser oppsettet i sin helhet. For å ta hensyn til eventuelt gjennomslag, ble begge kassetten i prøveoppsett 4 bygget på med ytterligere to deler fylt med sorbent for organisk Hg.



Figur 3.2 a) Prøveoppsett med mulighet til to parallelle målinger, b) Kasset med impregnert palladiumfilter i første og fjerde del og CarbotrapTM i de tre midterste delene, c) Kasset med impregnert palladiumfilter i første og fjerde del og Tenax TA i de tre midterste delene.

3.4 Prøveuttak

Prøveuttak 1, 2, 3 og 4 ble utført i prosessbygget på Solgård Avfallsplass. På grunn av eksplosjonsfare var det forbudt å medbringe elektronisk utstyr. Prøveoppsettet ble plassert ved en uttaksventil i samlestokken, altså fra et rør med oppsamlet gass fra alle brønnene utplassert over hele deponiområdet. Denne ventilen var plassert etter viftekonverteren, noe som gjorde at gassen inneholdt svært lite fukt. Av den grunn ble kondensrøret i prøveoppsettet

ansett som unødvendig og derfor fjernet før prøveuttak 3. Trykket fra samlestokken var så høy at det ikke var behov for pumpe for å frakte gassen gjennom prøveoppsettet. Temperaturen ved ventilen, målt av en innebygd temperatursensor, var i underkant av 58 °C. For oversikt over lokalisering av brønner samt rørnett i prosessbygget henvises det til Figur A-3 og Figur A-4 i Vedlegg A.

Hvilke brønner gassen stammet fra ved uttaket, samt hastighet og tid på prøveuttaket er opplistet i Tabell 3.5. Ved prøveuttak 2 ble sammensetningen av gassen kontrollert med en gassdetektor som tilhørte MOVAR IKS. Ved dette tidspunktet bestod gassen av 40 vol % CH₄, 26 vol % CO₂, 10 ppm (mL/m³) H₂S og 4,8 vol % O₂.

Tabell 3.5 Oversikt over prøveuttak med tilhørende gasskilde, flow og tid.

Oppsett	Dato	Brønner	Flow (L/min)	Tid (min)
1	05.02.14	3, 6, 9, 13-15, 21, 28-29, 34, 39-41, 44, 47, 54, 58-59, 61	3	160
2	04.03.14	16-27	3	160
3	02.04.14	16-27	3	160
4	24.04.14	9	3	70
5*	25.04.14	9	0,3	30

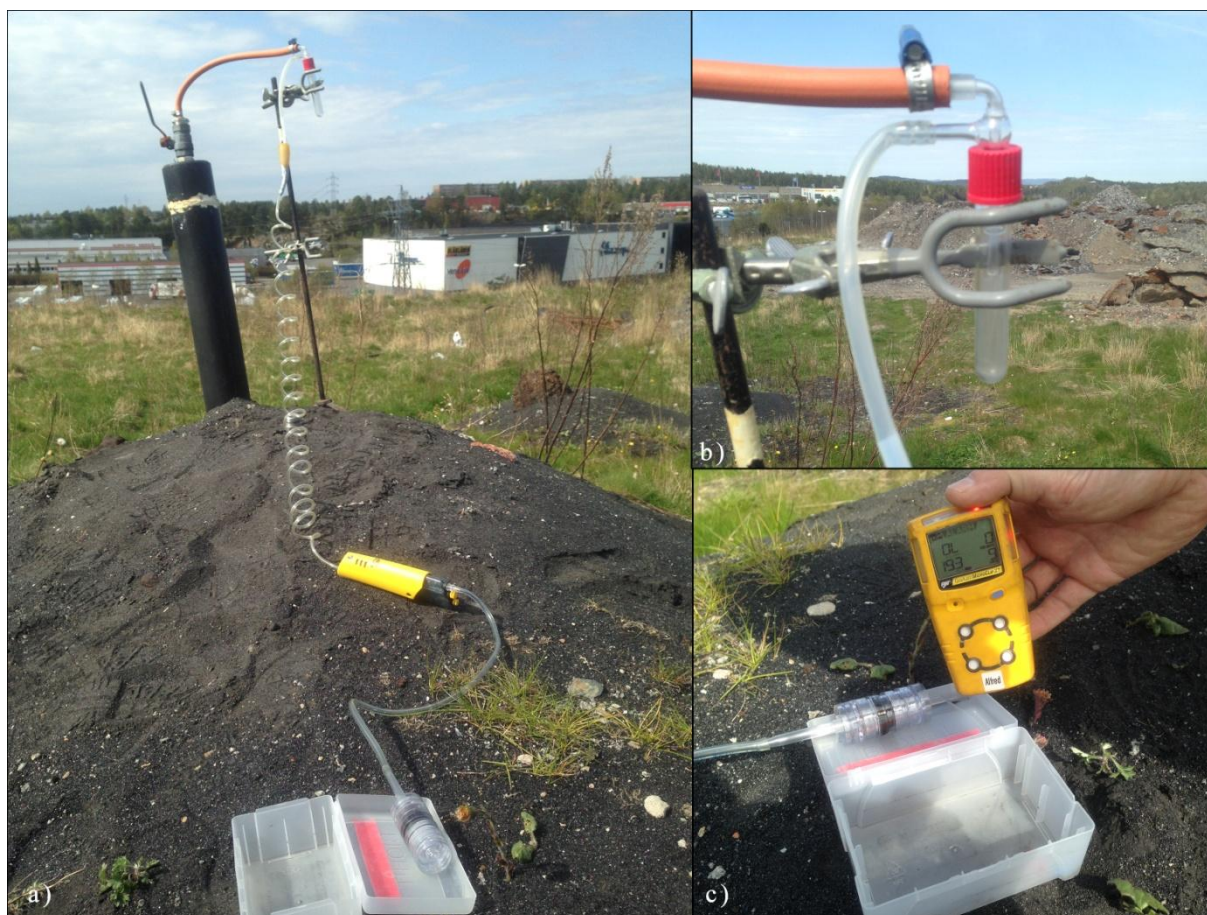
* Prøveuttaket ble foretatt direkte fra brønn 9 ute på deponiområdet.



Figur 3.3 a) Oppsamling av gassbrønner til samlestokk i prosessbygget, **b)** prøveoppsettet med rotameter (bak), kondensrør (delvis skjult), kassett og tilhørende koblinger og slanger.

3.5 Oppsett og prøveuttak 5

Grunnet funn av atmosfærisk Hg på jordoverflaten over brønnnett tilhørende brønn 9 (Høyvik 2014), var det interessant å undersøke om dette hadde opphav fra eventuell gasslekkasje fra deponiet. I den anledning ble det bygget en kassett lik oppsett 1 og 2, men kun bestående av Pd-impregnert filter i første del og CarbotrapTM i andre del. Prøveuttaket ble foretatt utendørs fra en ventil på en pipe som var tilkoblet brønn 9. Her var det ikke trykk, hvilket gjorde det nødvendig med en pumpe som suget ut gassen. Denne måtte imidlertid være EX-godkjent grunnet eksplosjonsfare. Ettersom gassen herfra enda ikke hadde gått gjennom viftekondensatoren i prosessbygget, var det all grunn til å tro at den inneholdt fukt. Samme kondensrør fra oppsett 1 og 2 ble derfor tilkoblet før pumpen, som så var tilkoblet kassetten. På grunn av svært høye nivåer av H₂S i dette området, var det påbudt med gassmaske.



Figur 3.4 a) Prøveoppsett ute tilkoblet brønn 9, b) kondensrør, c) gassdetektoren varsler H₂S-konsentrasjon over 5 ppm.

3.6 Analyse

3.6.1 Dekomponering

Kassetten ble etter hvert prøveuttak oppbevart mørkt i en boks i et kjøleskap ved 4 °C frem til analysedagen. Oppbevaringstiden varierte. Før dekomponering ble samtlige prøver innveid i teflonrør, med vekt på omkring 0,500 g CarbopackTM og 0,250 g Tenax TA. Pd-filtrene ble innveid i hel form. For nøyaktige verdier henvises det til tabeller i Vedlegg D. Ved første analysedag ble et Pd-filter spiket med 5 µL Hg for å gjenfinne samme konsentrasjon på 10 µg/L. Alle prøvene ble tilsatt 5 mL 2 % HNO₃ og 0,5 mL 2 % HCl før lokket ble satt på. For å sjekke renheten, av både kjemikalier og utstyr, ble det til enhver dekomponering benyttet minst tre blankprøver. Disse inneholdt alle kjemikalier unntatt analytten og gjennomgikk samme opparbeidelse som prøvene. Alle teflonrørene ble så plassert systematisk i posisjonskarusellen. Vannbadet i beholderen bestod av 320 mL ionebyttet vann, 2-3 mL H₂SO₄ og 20-30 mL H₂O₂. Milestone UltraClave var installert med et temperaturprogram som gir oppvarming til 250 °C med to timinutters pauser ved 50 °C og 110 °C. Se Figur B-1 for temperaturprofil. Etter nesten to timer i UltraClave ble innholdet i teflonrørene overført til 50 mL sentrifugerør ved hjelp av ionebyttet vann, samt tilsatt 0,5 mL 2 % HCl. Prøvene ble så fortynnet til 50 mL med ionebyttet vann. De var nå klare til analyse med ICP-MS-QQQ.

3.6.2 Analyse

Prøvene fra dekomponeringen ble plassert i stativ tilhørende prøveveksleren i ICP-MS. I tillegg ble det laget kalibreringsblank, kalibreringsstandarder og eksternstandard for hvert grunnstoff. Internstandard ble benyttet kun ved siste analysedag. Disse ble valgt ut med hensyn på likhet med analytt i ioniseringsenergi og masse, det vil si Au for Hg og indium (In) for Sn og S. Kalibreringsstandardene ble fortynnet slik at de hadde en konsentrasjon på 5 µg Hg/L, 20 µg Sn/L og 10 µg S/L. Samtlige standarder ble først tilsatt litt ionebyttet vann, deretter 5 mL 2 % HNO₃ og 1 mL 2 % HCl før de ble fortynnet til 50 mL i sentrifugerør. Bæreløsningen som ble benyttet i ICP-MS-QQQ bestod av 2 % HCl (v/v) og 10 % HNO₃ (v/v) og renseløsningen bestod av 10 % HCl og 6 % HNO₃. Disse ble laget av operatøren. All analysen ble foretatt med O_{2(g)} som reaksjonsgass i trippelkvadrupolen med robuste gassbetingelser uten gassfortynning. Da denne oppgaven fokuserte på kvalitativ bestemmelse av Hg og Sn, ble det ikke benyttet referansemateriale (SRM) for mål på nøyaktighet før siste analysedag. Her ble Hg kontrollert mot DORM 2 og DORM 3 (National Research Council Canada 1994; National Research Council Canada 2008). I tillegg ble 1643H benyttet for

kontroll på nøyaktighet i kalibrering av instrumentet. 1643H er en såkalt husstandard tillaget fra sertifiserte standardløsninger og kontrollert for nøyaktighet mot 1643e (NIST 2013). Det ble ikke benyttet verken SRM eller kontrollstandard for mål på nøyaktighet på Sn.

Dataene fra analysen i ICP-MS-QQQ ble oppgitt i mg/kg og µg/kg. For omregning til mg/m³ og µg/ m³ henvises det til Vedlegg C.

4 Resultat

Generelt blir data fra deponigass rapportert som masse per kubikkmeter (m^3) (UK Environment Agency 2004). Disse verdiene påvirkes av temperatur, trykk og fuktighetsinnhold i gassen, som inkluderer en usikkerhet ved prøvepunktet. Faktorer som medfører usikkerhet er omtalt i nærmere i diskusjonen. Ved sammenligninger er derfor utslipp fra høye temperaturkilder, som fakler, normalisert til standard temperatur og trykk (STP). Disse justeringene er imidlertid ikke avgjørende for resultatet under normale forhold, da feil i prøveuttak er sannsynlig å være mer omfattende enn usikkerheten i standard betingelser. For eksempel kan usikkerhet i temperatur være ± 10 K, men dette er forholdsvis ubetydelig ved en normal omgivelsestemperatur på 293 K. Likeledes gjelder dette også for trykket, som prosentvis vil avvike lite fra 101,3 kPa. Ettersom deponigass blir generert i fuktig avfall, antas det at gassen som samles blir mettet med fukt ved noe lavere temperatur enn på deponioverflaten. UK Environment Agency (2004) anbefaler at sporgasser fra de fleste deponiområder blir rapportert uten normalisering til STP og at data antas å forholde seg til omgivelsestemperatur- og trykk ved 100 % fuktighetsmetning. Data presentert i denne oppgaven er verken normalisert etter STP eller normalisert til 100 % CH_4/CO_2 -blanding. Sistnevnte normalisering blir beskrevet nærmere under videre arbeid.

Til enhver analyse ble det benyttet blankprøver, kun bestående av HNO_3 , HCl , ionebyttet vann og tilsvarende mengde sorbent som prøven, men fri for påvirkning av deponigass. Blankprøvene gjennomgikk samme prosedyre som prøvene. Et eventuelt signal ville således gitt en indikasjon på kontamineringsnivå, som videre vurderes i resultatbehandlingen. En systematisk feil kan korrigeres for, mens en tilfeldig feil kun kan tas hensyn til. Deteksjonsgrense (LOD) er et mål på den minste konsentrasjonen av en analytt som med en angitt grad av sannsynlighet kan skilles fra en blankprøve. Dette betyr ikke nødvendigvis at analytten ikke finnes i prøven dersom det ikke blir påvist ved analysen, men at konsentrasjonen er så lav at valgt metode ikke kan detektere analytten. LOD blir funnet ved 3 x standardavviket til gjennomsnittet av blankprøvene. Kvantifiseringsgrense (LOQ) beskrives som den laveste mengden analytt som kan kvantifiseres med en akseptabel statistisk signifikans. Denne blir funnet ved 10 x standardavviket til blank. På grunn av pris, var tilgang på sorbenter noe begrenset. Av den grunn ble det ikke benyttet parallelle blankprøver før de siste målingene. Som et uttrykk på nøyaktigheten i dekomponering og instrumentell analyse ble det benyttet SRM, men kun ved analyse av de to siste prøveuttakene. Presisjonen i

arbeidet kan uttrykkes ved bruk av parallelle sorbenter med analytt, i dette tilfelle de prøvene som har blitt utsatt for deponigass. Med lavere måleområde øker standardavviket og dermed usikkerheten. Standardavviket er oppgitt i resultatet fra prøveuttak 3 og 5, kun på Tenax og Carbopack. Parallelle prøver ble ikke benyttet tidligere, først og fremst fordi hensikten kun var å påvise Hg. I tillegg var det ønskelig å ha sorbent i reserve til analyse ved en eventuell senere anledning. For å unngå tap av analytt ble det valgt å dekomponere hele Pd-filtre, noe som forklarer mangel på paralleller av Pd-filtre. To gjeldende siffer er valgt å benytte der standardavvik ikke er oppgitt. Da Hg har en lei tendens til å tas opp i teflonmateriale i dekomponeringsrørene i UltraClave, ble disse testet ved å lage såkalte syreblankprøver. Disse hadde samme innhold av blankprøvene nevnt tidligere, foruten sorbenten, og gjennomgikk samme prosedyre som prøvene.

Analyseresultatene fra ICP-MS-QQQ var oppgitt i masse per liter, henholdsvis g/L og µg/L. Ved bruk av totalvekt på sorbent før prøveuttak, innvekt på sorbent før dekomponering, flow og oppsamlet volum ble resultatet omregnet til masse per kubikkmeter (g/m^3 og $\mu\text{g/m}^3$). All utregning ble foretatt i Excel, hvor et omregningseksempel er vist i Vedlegg C. Samtlige prøver er opplistet i tabeller i Vedlegg D. I tilfeller med parallelle blankprøver er verdiene korrigert for grensen for kvantitativ bestemmelse, altså verdier over LOQ.

Resultatet av analysen fra prøveuttak 1 er basert på kun én parallell og én blankprøve per sorbent. Ei heller ble det benyttet SRM. Presisjon og nøyaktighet i dekomponering og instrumentell analyse kan derfor ikke vurderes ut fra de verdiene som fremkommer av denne analysen. Som vist i Tabell 4.1 har blankprøvene til både støvfilteret og Pd-filteret tilsvarende konsentrasjon som prøvene, særlig for Sn og Hg. Uten flere blankprøver er det vanskelig å oppspore årsaken til disse høye bakgrunnssignalene. Det ble foreslått at Pd-løsningen brukt til impregnering av filtrene var kontaminert ved en tidligere anledning, men dette forklarer ikke de høye bakgrunnsverdiene for støvfilteret, som var ubehandlet. Annen sannsynlig årsak kan komme av tilfeldige feil utført i et eller flere trinn i prosedyren. Samtlige syreblanker for Sn og Hg benyttet i denne analysen viste verdier under LOQ (se Tabell D-2 i Vedlegg D), hvilket kan tyde på kontaminering fra enten teflonrørene eller tilsatt syre. Verdiene er imidlertid ikke høye nok til at de kan kvantifiseres. Bemerkelsesverdig høy verdi av Sn på Carbopack ($1,4 \mu\text{g/m}^3$) gjorde det interessant å utvide oppgavens formål til også å omhandle Sn. Disse funnene endret imidlertid ikke valget av sorbenter videre i prøveoppsettet.

Tabell 4.1 Resultat fra prøveuttak 1 utført på Solgård Avfalls plass 5. februar 2014. Gass er hentet fra brønner spredt utover hele deponiområdet (brønn 3, 6, 9, 13-15, 21, 28-29, 34, 39-41, 44, 47, 54, 58-59, 61). Temperatur, trykk og gassammensetning ved prøveuttaket er ukjent.

	S (mg/m³)	Sn (µg/m³)	Hg (µg/m³)
Støvfilter blank	0,0044	0,045	0,00025
Støvfilter	0,0055	0,042	0,00015
Carbopack blank	0,0025	0,10	0,00
Carbopack	0,58	1,4	0,00
Pd-filter blank	0,0046	0,073	0,013
Pd-filter	0,22	0,12	0,011

Lave verdier fra resultatet i første prøveuttak førte til at neste uttak ble lokalisert mer mot det eldste området av deponiet. Dette for å undersøke om flyktig Hg hadde større forekomst i områder hvor det i sin tid ble deponert større mengder med kvikksølvholdige produkter. Omså ville det gi en indikasjon på om Hg er stabilisert i deponiet lenge før det blir flyktig og emitterer. I Figur A-3 i vedlegg A er det eldste brønnettet markert rødt. På tidspunktet prøveuttaket ble foretatt, ble de resterende brønnene avstengt. Ved hjelp av et tilkoblet rotameter på hver brønn i prosessbygget var det mulig å se hvilke brønner som gav gass til samlestokken. På tross av at det kun var tre brønner som viste tegn til aktivitet, var det likevel nok undertrykk til at prøveuttaket gikk som planlagt.

Ved mistanke om at Pd-løsningen var kontaminert av Hg, ble det i dette oppsettet valgt å plassere Pd-filter i den bakerste delen av kassetten. Filteret ville dermed ikke være årsak i eventuelt høye bakgrunnskonsentrasjoner, verken på støvfilteret eller Carbopack. Tabell 4.2 viser at konsentrasjonen til støvfilterets blankprøver er noenlunde like med prøvene for samtlige tre analytter. For Pd-filteret gjelder dette kun for Hg, noe som forsterker mistanken om at Pd-løsningen var kontaminert med Hg. Hva angår Carbopack viser også Tabell 4.2 adsorpsjon av Sn, med en konsentrasjon på 2,2 µg/m³.

I likhet med første analyse, ble det verken brukt parallelle prøver eller SRM i denne analysen. Presisjon og nøyaktighet kan derfor ikke vurderes. Samtlige syreblanker, med unntak av to, var under LOD og tyder på høy renhet i teflonmaterialet og tilsatt syre (se Tabell D-4 i Vedlegg D). På laboratorium førte tilsetning av H₂O₂ til at prøvene med Carbopack og Pd-filteret gikk tapt grunnet brusing, noe som trolig kommer av reaksjon mellom H₂O₂ og det svært aggressive kongevannet (HNO₃ og HCl). De resterende prøvene ble reddet ved å sette

alle rørene i isbad. Ny prøve med Carbopack ble innveid, mens det på grunn av manglende paralleller ikke var mulig å lage ny prøve med Pd-filter. Resultatet her er derfor underestimert. Tilsetning av H₂O₂ ble ikke gjort i de senere dekomponeringene.

Tabell 4.2 Resultat fra prøveuttak 2 utført på Solgård Avfallsplass 4, mars 2014. Gass er hentet fra brønner utbygd i 1999 (brønn 16-27) i det eldste området hvor deponering foregikk mellom år 1978-1985. Gassammensetningen ved prøveuttaket var 40 vol % CH₄, 26 vol % CO₂, 10 ppm H₂S og 4,8 vol % O₂. Temperatur og trykk er ukjent.

	S (mg/m³)	Sn (µg/m³)	Hg (µg/m³)
Støvfilter blank	0,0054	0,0050	0,00061
Støvfilter	0,0063	0,0059	0,0011
Carbopack blank	0,025	0,0029	0,00
Carbopack	0,14	2,2	0,0034
Pd-filter blank	0,0088	0,020	0,017
Pd-filter	0,15	0,14	0,016

For å effektivisere prøveuttaket samt sammenligne flere sorbenter ble det bygget et oppsett som kunne kjøre to kassetter parallelt. Analysen benyttet i tillegg paralleller av sorbentene slik at LOD og LOQ kunne kvantifiseres. Støvfiltrene fra de to tidligere oppsettene var fjernet til fordel for et fremre og bakre Pd-filter. Disse var impregnert med en nyinnkjøpt Pd-løsning, som av resultatene å bedømme bekrefter mistanken om at den forrige var kontaminert med Hg. Blankverdiene av gammel Pd-løsning viste verdier over LOQ, mens den nye Pd-løsningen viste verdier under LOQ (se Tabell D-6 i Vedlegg D). Sammenligning av blanke Pd-filtre som var tørket i inneluft og i eksikator gav ingen store forskjeller. Selv om de var over LOQ for S, viste de verdier under LOD for Sn og under LOQ for Hg. Svært interessante observasjoner var det derimot at Pd-filtrene etter en stund i eksikator fikk sin opprinnelige oransje farge etter først å ha blitt svarte ved reduksjon med askorbinsyre. Hva dette skyldes er ukjent, men det var lite trolig at silikagelen oksiderte Pd.

Kassett A i Tabell 4.3 viser en konsentrasjon på $2,1 \pm 0,12 \mu\text{g Sn/m}^3$ på Carbopack, hvor alle blankprøvene var under LOD (se Tabell D-6). Også blankprøvene til Hg viste verdier under LOD. Ut ifra resultatene å bedømme er det altså tegn til at Carbopack har adsorbert Hg, da med en betydelig lavere konsentrasjon ($0,003 \pm 0,0010 \mu\text{g/m}^3$) enn Sn. Både fremre og bakre Pd-filter påviste S og Hg, i tilsvarende lik konsentrasjon. Også i kassett B viste begge Pd-

filtrene relativt like mengder for S. Dette tyder på gjennomslag. Verken Pd-filtrene eller Tenax viste detekterbare verdier for Sn og Hg i kassett B.

Tabell 4.3 Resultat fra prøveuttak 3 utført på Solgård Avfallsplass 2. april 2014. Gass er hentet fra brønner utbygd i 1999 (brønn 16-27) i det eldste området hvor deponering foregikk mellom år 1978-1985. Temperatur, trykk og gassammensetning ved prøveuttaket er ukjent.

	S	Sn	Hg
Kassett A	(mg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
Pd-filter fram	0,15	< LD	0,0013
Carbopack	0,097 ± 0,0071	2,1 ± 0,12	0,003 ± 0,0010
Pd-filter bak	0,16	< LD	0,0013
Kassett B	(mg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
Pd-filter fram	0,17	< LD	< 0,0070
Tenax	0,0152 ± 0,00034	< LD	< LD
Pd-filter bak	0,15	< LD	< LD

Ved et pågående masterarbeid parallelt med dette arbeidet, ble det benyttet etasjehusmose (*Hylocomium splendens*) for å bestemme flyktig Hg ute på deponiområdet på Solgård Avfallsplass (Høyvik 2014). Mose er kjent som en god biomonitor for luftbårne metaller fordi den tar opp næring fra lufta, en egenskap utnyttet som verktøy i nevnte studie. Høsten 2013 ble det utplassert over 100 såkalte ”mossbags” i kne- og skulderhøyde (45 og 80 cm over bakkenivå) spredt utover deponiområdet. Et laboratorieforsøk viste at mosen sorberer Hg på ioneformen Hg²⁺. Tørket mose fikk henge ute i løpet av vinteren hvor de i april ble innsamlet, dekomponert og analysert. Resultatet viste at median av Hg lå høyere sammenlignet med bakgrunnsverdier funnet fra ulike lokaliteter i Norge (Steinnes et al. 2011). Området tilhørende brønn 9 viste å ha de høyeste verdiene for både Sn og Hg, med henholdsvis 7 mg Sn/kg og 0,16 mg Hg/kg (Høyvik 2014). Det er noe uenighet om når det foregikk deponering i dette området, men punktet hvor funnet ble gjort ligger i et grenseområde mellom et nyere og et eldre deponi. Trolig består innholdet av i hovedsak restavfall.

Med funnene fra opptaket i mosen som referanse, ble det valgt å gjøre to forsøk fra dette området. Tabell 4.4 viser resultatet fra prøveuttak i prosessbygget med tilsvarende metode som tidligere forsøk. Her ble alle brønnene med unntak av brønn 9 avstengt. Grunnet lite oppsamlet gass i samlestocken, ble det av hensyn til driften kortet ned på prøveuttakets varighet. Resultatet fra analysen viser generelt langt høyere verdier av S enn tidligere. Carbopack i kassett A viste funn av Sn opp mot 8,3 µg/m³ og opp mot 0,013 µg Hg/m³. I

likhet med tidligere prøveuttak var det også her tegn til gjennomslag av både Sn og Hg ut ifra verdiene på Pd-filteret. Et funn på 0,36-0,43 $\mu\text{g Hg/m}^3$ i tillegg til høyere verdier på Carbopack enn tidligere, tyder på at dette området er en potensiell kilde for Hg-utslipp. Når det gjelder resultatet fra Pd-filtrene i kassett B, er disse relativt lavere enn i kassett A. Dette kan komme av at det på grunn av lite forberedelsestid ble benyttet Pd-filtre som var tillaget ulikt under forbehandlingen. Kassett A bestod av to Pd-filtre som var tørket i inneluft, mens kassett B bestod av Pd-filtre som var tørket i eksikator. Blankprøvene bestod av Pd-filtre tørket i eksikator. Grunnet erfaring fra analysen i prøveuttak 3, som viste relativt like konsentrasjoner uansett forbehandling, er det lite som tyder på at det er blankprøvene som er årsaken i at Pd-filtrene fra kassett A er høyere. Mer sannsynlig er det at eksikator ikke er et egnet sted til tørking, da Pd trolig ikke har blitt fullstendig redusert og dermed ikke fungert optimalt.

Hva angår Tenax ble det funnet Hg med en konsentrasjon opp mot 0,011 $\mu\text{g/m}^3$, altså relativt likt som Carbopack. På grunn av blankverdier over LOQ, viser ikke Tenax å være særlig effektiv for å fange verken Hg eller Sn. Mye kan tyde på at Tenax inneholder spor av Sn og noe Hg. For alle konsentrasjoner henvises det til Tabell D-9 i Vedlegg D. SRM var innenfor det sertifiserte måleområdet for Hg, noe som tilsier at nøyaktigheten i den instrumentelle analysen var god (se Tabell D-7 i Vedlegg D for nøyaktige konsentrasjoner). Dette gjelder også for analysene fra prøveuttak 5, da disse prøvene ble analysert samtidig.

Tabell 4.4 Resultat fra prøveuttak 4 utført på Solgård Avfalls plass 23. april 2014. Gass er hentet fra brønn 9 tilkoblet brønnnett utbygd i 2006/2007. Temperatur, trykk og gassammensetning ved prøveuttaket er ukjent.

	S	Sn	Hg
	(mg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
Kassett A			
Pd-filter fram	1,3	0,074	0,43
Carbopack fram	4,0	1,2	0,0064
Carbopack midt	13	8,3	0,011
Carbopack bak	21	5,0	0,013
Pd-filter bak	0,64	< 0,043	0,36
Kassett B	(mg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
Pd-filter fram	1,3	0,37	0,029
Tenax fram	3,0	0,14	0,015
Tenax midt	1,5	0,076	0,0067
Tenax bak	1,5	0,055	0,011
Pd-filter bak	0,92	0,026	0,029

Tabell 4.5 viser resultat fra prøveuttak foretatt ute på deponiområdet i et brønnuttak med ventil tilkoblet brønn 9. På grunn av lite undertrykk var det nødvendig med pumpe, hvilket gjorde at den eneste tilgjengelige EX-godkjente pumpen ble tatt i bruk. Denne hadde en maksimal flow på 300 mL. Oppsamlingstiden ble valgt til 30 minutter, grunnet usikkerhet rundt pumpens kapasitet, men også fordi dette var mer et pilotforsøk for videre forskning på ny metode. Som det kommer frem i tabellen var det svært høye verdier av S, mens det verken for Sn eller Hg var særlig forskjellig fra prøveuttak 4 i prosessbygget. For alle konsentrasjoner fra dette prøveuttaket henvises det til Tabell D-11 i Vedlegg D. Med tre gjeldende siffer for S og to gjeldende siffer for Sn, kan presisjonen i den instrumentelle analysen sies å være god for disse analyttene. Det er knyttet større usikkerhet til Hg, da disse verdiene kun er oppgitt med ett gjeldende siffer.

Tabell 4.5 Resultat fra prøveuttak 5 utført på Solgård Avfalls plass 24. april 2014. Gass er hentet direkte fra brønn 9 tilkoblet brønnnett utbygd i 2006/2007. Temperatur, trykk og gassammensetning ved prøveuttaket er ukjent.

	S	Sn	Hg
	(g/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
Pd-filter	0,032	0,60	0,012
Carbopack	0,300 ± 0,0096	24 ± 3,5	0,04 ± 0,022

5 Diskusjon

5.1 Usikkerhet

Den instrumentelle analysen av sorbentene er kvantitativ, hvor usikkerheten for de aktuelle analysene er kommentert under presentasjonen i resultater. Mangel på parallelle prøver gav begrenset data for å kunne gi et uttrykk for presisjon, da standardavvik ikke kunne beregnes. Den største utfordringen for måling av Hg i deponigass ligger likevel ikke i et moderne instrument som ICP-MS-QQQ, som har vist å måle på svært lave deteksjonsgrenser samt korrigere for interferenser. Derimot er prøvetakingen den største usikkerheten i hele analysen. Presisjonen i metoden påvirkes i stor grad av konsentrasjonssammensetningen i gassen og kilden så vel som variabler i prosedyren og utstyr. Streng overholdelse av den valgte metoden er derfor nødvendig for å redusere disse effektene. Da det hele tiden var klart at målsettingen for oppgaven omhandlet kvalitativ måling, ble ikke alle forhåndsregler nøye fulgt.

Kvalitative metoder bygger på teorier om fortolkning og erfaring og omfatter ulike former for systematisk innsamling, bearbeiding og analyser. Metodene innehar data som ikke kan uttrykkes ved eksakte tallstørrelser, i motsetning til i kvantitative metoder, som systematiseres ved hjelp av statistiske teknikker. Formålet i denne oppgaven var å påvise tap av Hg og Sn fra et deponi, altså en kvalitativ undersøkelse. Av den grunn er det ikke fokusert mer på presisjon og nøyaktighet i den instrumentelle analysen videre i diskusjonen. De første prøveuttakene virket som pilotprosjekt, hvor erfaringene ble tatt hensyn til ved de neste prøveuttakene. Metoden gikk dermed i retning mot en kvantitativ undersøkelse.

Sporstoffer utgjør en veldig liten andel i deponigass bestående av en kompleks blanding av ulike gasser. De er fortynnet med store mengder av hovedgassene, som typisk består av 55-65 % CH₄ og 35-45 % CO₂ (UK Environment Agency 2004). Ettersom luft infiltreres i gasssystemet og noe oksygen blir konsumert av organismene i deponiet og produserer nitrogen, kan deponigass også inneholde opp mot 40 % nitrogen og 5 % oksygen. Sistnevnte gassammensetning har vist å være gunstig for Pd-sorbent skal det ses på effekten av Hg-opptak (Li et al. 2013). Dette blir mer omtalt i neste delkapittel. Gassammensetningen på Solgård Avfallsplass ble målt kun én gang, da med et måleapparat som viste en gassammensetning på 40 vol % CH₄, 26 vol % CO₂, 10 ppm H₂S og 4,8 vol % O₂. Det er for øvrig en mistanke om at gassen også inneholder N₂ samt større mengde O₂, selv om dette ikke

ble målt (Asklien 2014). Dersom det er lekkasje, kan deponigass bli mettet med vann i deponiet og dermed kondensere etter hvert som temperaturen synker ved oppsamling. Etter eventuell brann i deponiet, vil karbonmonoksid (CO) forekomme.

De fleste deponier er oppbygd med et svært heterogent miljø, både fysisk og biologisk. Ulik permeabilitet, trykk, hulrom, rør og tunneller samt endring i atmosfærisk trykk og grunnvannsstabilitet kan forårsake gassmigrasjon. Gassammensetningen kan dermed variere betraktelig kun innenfor få meter. Nær jordoverflaten vil gassen dessuten være sårbar overfor korte tidsperioder med endring i vær (UK Environment Agency 2004). Valget av prøvepunkt er en viktig vurdering. Det er utslagsgivende at gassen er av vanlig sammensetning og representativ for deponiet. For å oppnå dette, bør prøvetaking for sporgrunnstoffer innledes med en sjekk av sammensetning på hovedgassene. Som sagt ble dette kun gjort ved prøveuttak 2, men disse målingene ble ikke benyttet videre i arbeidet. Noen tidsmessige variasjoner i gassammensetning må imidlertid forventes fra alle steder og vil inngå som en del av usikkerheten i resultatet. Potensielle prøvepunkt som er representativ for et bestemt område av deponiet er (UK Environment Agency 2004):

- Samlestokken som frakter gass fra alle brønnene
- Gassfeltfordelere
- Enkelte gassbrønner
- Overvåkingspunkter i avfallsgassen

Prøvepunkter som lite sannsynlig vil være representativ for gassen er i ytterkant av overvåkingspunkter, spikede punkter, sigevannsbrønner uten lokk og områder hvor det er gjort tiltak mot lukt eller gassmigrasjon. Sistnevnte tiltak var tilfelle ved de to siste prøveuttakene i denne oppgaven. Området tilhørende brønn 9 inneholder høye verdier av H_2S . Grunnet luktproblemer ble det i 2013 lagt et filterdekke bestående av mineralull og stangmølle, som effektivt fjernet den sterke lukten av H_2S (Bergersen & Haarstad 2014).

Ifølge en veiledning fra UK Environment Agency (2004) bør prøvetaking ikke skje innen tre timer etter at de aktuelle brønnene er utvalgt og åpnet for oppsamling. Dette fordi det tar tid før gassblandningen stabiliseres. På grunn av praktiske årsaker ble det ikke aktuelt å følge denne oppfordringen, da mange avstengte brønner kunne føre til lite oppsamlet gass i samlestokken og dermed driftstopp.

For at prøven skulle bli mest mulig representativ, burde isokinetiske forhold blitt opprettholdt. Dette inkluderer et prøveuttak med en lineær gasshastighet som samsvarer med hastigheten i samlestocken. Bedre presisjon og nøyaktighet blir oppnådd med større diameter (Jensen et al. 2005). Temperaturen er også av stor betydning fordi kondens kan oppstå, noe som medfører tap av målt volum i prøven sammenlignet med i brønnene. Kondens oppstår fordi det normalt er varmere i brønnene enn i samlestocken. Prøvepunktet bør ikke inneholde betydelig med fukt, da dette kan fjerne polare komponenter fra gassen og dermed påvirke metodens ytelse. Lindberg og Price (1999) varmet sorbentfellene til en temperatur noe over gasstemperaturen for å fjerne kondens før gassen nådde sorbenten. På laboratorium er det i tillegg vanlig prosedyre å bruke en tørr, inert gass, som nitrogengass eller argongass, til å tørke sorbenten ytterligere (Harper 2000; Lindberg et al. 2001; Lindberg et al. 2005). Ved de to første prøveuttakene ble det ikke observert fukt i kondensrøret, selv om temperatursensoren i prosessbygget viste en temperatur på 58,6 °C. Dette forklares med at oppsamlingssystemet er utstyrt med et avvanningssystem både før og inne i prosessbygget. Væsken vil her dreneres vekk fordi den er tyngre enn gass. Nevnte tiltak ble derfor ikke gjort, ei heller måling av temperatur ved kassetten. En korreksjon for temperatur og vanninnhold før gassvolumet ble estimert er dermed ikke utført.

For å minimalisere potensiell kontaminering bør alt utstyr være rent og nøyaktig konstruert (UK Environment Agency 2004). Bruk av feltutstyr kan minke kvaliteten på analysen, det vil si lavere presisjon og nøyaktighet. De to første prøveoppsettene i denne oppgaven var bygd med et lånt rotameter som tilhørte Solgård Avfallsplass. Dette ble sagt å være kalibrert for deponigassen, og av den grunn ble flowmeterene benyttet i de to neste prøveuttakene kalibrert via det lånte rotameteret. Disse trinnene er opphav til feilkilder og kunne blitt unngått ved å foreta en kalibrering på stedet. En annen potensiell feilkilde er pumpen benyttet ved siste prøveuttak ute på deponiområdet. Denne var innebygd med filtere for å hindre videre tilførsel av fukt, et trinn som absolutt burde vært unngått for en optimalt kvantitativ måling av Hg. Prøvene bør transporteres i en ren, forseglet oppbevaringsboks med minst mulig eksponering til andre flyktige forbindelser før analysen. Lindberg et. al (1999; 2001; 2005) dekket oppbevaringsboksen med aluminiumsfolie. På denne måten var risikoen desto mindre for fotokjemisk dekomponering av DMHg til MMHg. Sistnevnte tiltak ble ikke gjort i arbeidet i denne oppgaven, da det ble ansett som uvesentlig for bestemmelse av Hg i en kvalitativ undersøkelse. Det bør imidlertid stilles spørsmål til om dette likevel burde blitt tatt hensyn til. Prøvene bør også analyseres innen kort tid etter uttak, noe som ble gjort ved alle tilfellene i

denne oppgaven. Bloom et al. (1995) gjorde et lagringsforsøk hvor sorbentene ble liggende på et rom i én måned. Resultatet indikerte behov for at endene på kolonnene ble tildekket. Et annet lagringsforsøk, utført av Bloom et al. (2005), fant at prøver samlet i lav til moderat fuktighet er stabile i over 28 dager, gitt at de blir oppbevart tørt, kjølig (1-4 °C) og mørkt. Selv oppbevart ved romtemperatur og utsatt for fukt og lys, viste CarbotrapTM mindre enn 10 % tap av konsentrasjon i løpet av de 28 dagene. På tross av dette blir det likevel anbefalt å tørke prøven med tørr argon eller nitrogen innen 48 timer etter prøveuttak.

De mange påvirkningsfaktorene gjør det vanskelig å lokalisere kilden til gassutslipp. Data funnet i denne oppgaven er delvis lokalisert, og dermed representativ for det aktuelle området, men vil av nevnte årsaker innebære stor usikkerhet.

5.2 Selektivitet

Bruk av sorbent er ingen dagsaktuell teknikk, noe som anses som en ulempe (Harper 2000). I tillegg er det et begrenset antall analytter som kan bli samlet, da det er nødvendig med flere for å dekke alle formene av en forbindelse. Det tar dermed lang tid og krever god kunnskap om den kjemiske bindingskapasiteten. Fordelen med sorbenter er at de er lett å behandle og kan ta større volum enn for eksempel ”canisters” (Kumar & Víden 2007) eller ”Tedlar bags” (De la Rosa et al. 2006; Ilgen et al. 2008), som ofte blir foretrukket for bestemmelse av flyktige forbindelser. En kombinasjon av flere sorbenter blir anbefalt, da et bredere område av forbindelser kan bli samlet uten tap på grunn av gjennomslag (Kumar & Víden 2007). I denne oppgaven ble det oppdaget gjennomslag både ved bruk av Pd-filter, Carbopack og Tenax, som omtalt videre. Ved bruk av Tenax anbefaler Harper (2000) å benytte inert beskyttelse for å hindre tap av analytt samt unngå fukt. Til denne kunne silikagel vært et alternativ, også for Carbopack. Bloom et al. (2005) omtaler CarbotrapTM som det overlegne valg av sorbent og TenaxTM som et godt valg for DMHg grunnet lite gjennomslag.

5.2.1 Svovel

Det ble i utgangspunktet valgt å måle på S for å kunne relatere målt konsentrasjon til nedbrytningsprosessen, det vil si kunne si noe om aldringen til deponiet. Dette ville gi et estimat på blant annet innhold av syre, oksygen og redoksforhold, som er avgjørende for blant annet tilstandsformene til Hg og Sn. Som nevnt i teorien blir det i tillegg til CH₄ og CO₂ også dannet sulfider i nedbrytningsprosessen i de anaerobe fasene. I starten av fase II er pH rundt 5

og metallutslipp når en topp (Östman 2008). Etter hvert vil konsentrasjonen av oppløste metaller synke fordi det dannes metallsulfider. pH vil øke til 8 som følge av at karboksylsyre blir omdannet til acetat, en prosess som virker som et buffersystem. Den mikrobielle aktiviteten er høy i starten av nedbrytningsprosessen, men vil avta etter hvert som produksjonen av CH_4 opphører. Når gasstrykket synker, vil luft diffundere inn til systemet. Deponiet vil dermed begynne å oksidere, noe som gjør metallioner mer mobil. Dette kan medføre utslipp av metaller i større grad enn i anaerobe forhold. Verdiene for S funnet i denne oppgaven var ikke overraskende høyere enn Sn og Hg. Ei heller var det overraskende at verdiene var høyest fra prøveuttak 4 og 5. Som nevnt inneholder området tilhørende brønn 9 mye H_2S . Det er ikke kjent nøyaktig hva som er deponert på dette området, men det er antydning mye sikterest fra sentralsorteringsanlegg, stort sett fra næringsavfall. Det er vanskelig å bruke de detekterte verdiene som et anslag på aldringen av deponiet, men at det er gjort funn tyder likevel på at fasen er anaerob. Måling av pH ville gitt et mer nøyaktig anslag.

Ut ifra resultatene er det frem til de to siste prøveuttakene lite som sier hvilken sorbent som er den mest effektive for S. I Tabell 4.4 og Tabell 4.5 er det helt tydelig å se at både Carbopack og Tenax er best egnet for å få et estimat for konsentrasjonen på S. Disse verdiene er imidlertid ikke troverdige, da disse to sorbentene kun er kjent for å være selektive for Hg. Verdiene av S kan likevel gi et anslag for nettopp sorbentenes selektivitet for Hg. Dersom det er mye S i gassen og sorbenten viser å fange S, kan dette hindre analytt i å bli adsorbent. Ilgen et al. (2008) foreslår at de lave verdiene av DMHg i gassen fra de elleve deponiene i Tyskland skyldes reaksjon med S^{2-} , som gir utfelling av det uløselige HgS (Craig & Moreton 1986). Som nevnt i teorien indikerer samme referanse at høye sulfidnivåer vil inhibere metylering av Hg, blant annet ved å stimulere omdanning fra MMHg til DMHg. På den ene side kan dette medføre underestimert av Hg i gassen, mens det på den annen side kan gjøre Hg mer tilgjengelig for opptak i gassen fordi DMHg er flyktig.

Som nevnt under forrige delkapittel kan gassens sammensetning være av stor betydning for utfallet i målingen. En studie fra Kina (Li et al. 2013) simulerte kullforbrenningsgass med ulik sammensetning for å undersøke hvor effektivt Hg ble fjernet fra gassen. Basert på god evne til å fange Hg og H_2S ble Pd og aktivt karbon benyttet som sorbenter. Effekten for opptak av Hg var størst i gass med en $\text{N}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{-CO-Hg}$ -sammensetning, snarere enn $\text{N}_2\text{-H}_2\text{S-Hg}$ -sammensetning og $\text{N}_2\text{-Hg}$ -sammensetning. Dette tyder på at H_2 og CO, som reduktanter, stimulerer tilgjengeligheten av Hg i gassen. I følge Castro et al. (2002) virker H_2O som gift

for Pd i en atmosfære bestående av N_2 , H_2S og Hg. Dette kan komme av at oksidert Pd (Pd^{2+}) på overflaten av de to sorbentene lett omdannes til PdS , som vanskelig reduseres til elementært Pd (Pd^0). Med H_2S tilstede i gassen viser imidlertid studiene fra Kina at palladium og aktivt karbon har høyest potensial for å fange Hg i en sammensetning bestående av CO , H_2 , H_2S og andre gasser (Li et al. 2013). Som nevnt var mengden H_2S i gassen målt ved prøveuttak 2 på 10 ppm, men på grunn av manglende sammenlignbare data er det vanskelig å si noe om svovelets og gassammensetningens påvirkning for resultatet.

5.2.2 Kvikksølv

Da Pd-løsningen benyttet på filterne i de to første prøveuttakene trolig var kontaminert, er disse data å anslå som uverdige. Det er bevist at effekten av å fange Hg øker med økende mengde Pd på sorbenten (Li et al. 2013). På grunn av manglende informasjon om mengde askorbinsyre som skulle påføres Pd-filterne under forbehandlingen, kan opptaket av Hg i denne oppgaven være påvirket av dette trinnet. Dette fordi det var umulig å vite om all Pd ble redusert. Tabell 4.3 viser et funn på $1,3 \text{ ng Hg/m}^3$ på Pd-filteret, mens det ved senere uttak ble detektert verdier fra 29 ng Hg/m^3 til 430 ng Hg/m^3 , som det kommer frem i Tabell 4.4. I sistnevnte tilfelle var prøvene hentet fra brønn 9. Grunnet stor usikkerhet er det vanskelig å finne en årsak til at dette området inneholder høyere verdier av Hg, men en mulig kilde kan komme fra isoleringsmateriale som ble brukt grunnet luktproblemer, som beskrevet tidligere. Konsentrasjonene fra for det som mest sannsynlig er Hg^0 er imidlertid relativt lave sammenlignet med de nevnte studiene fra USA, hvor det ved bruk av gullfelle ble funnet konsentrasjoner mellom $30\text{-}10700 \text{ ng THg/m}^3$. Anslaget i denne oppgaven forutsetter at den ulike forbehandlingen av Pd-filterne, som nevnt under resultat, ikke har noen påvirkning for opptaket av Hg.

Ved første prøveuttak ble det ikke funnet detekterbare verdier av Hg på Carbopack. Da uttaket ble lokalisert mer mot det gamle deponiområdet, ble det målt konsentrasjoner rundt 3 ng Hg/m^3 . I likhet med tilfellet for Pd-filterene var verdiene noe høyere for området tilhørende brønn 9, med konsentrasjoner mellom $6,4\text{-}13 \text{ ng Hg/m}^3$. Også her kan det pålagte isoleringsmateriale være kilden til spor av Hg. I tillegg kan de nevnte påvirkningsfaktorene om S være en årsak. En annen potensiell kilde kan være dersom jern (Fe) er vesentlig mer tilgjengelig enn Hg^{2+} , noe som vanligvis er tilfelle i naturen (Langston & Bebianno 1998). Med mye S vil Fe^{2+} binde og danne FeS , i større grad enn HgS . Dette gjør Hg^{2+} mer tilgjengelig for metylering. Som nevnt vil oksiske forhold føre til større risiko for utslipp av

flyktige metaller, i dette tilfellet CH_3Hg^+ og $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Om Carbopack fanger MMHg, DMHg eller andre organiske former er det noe uenighet om, skal det henvises til litteraturen. Som forklart under valg av metode er det på grunn av dets flyktighet mye sannsynlig at de målte konsentrasjonene består av DMHg. Dette anslaget innebærer, som nevnt, stor usikkerhet og gir dermed lite grunnlag for å hevde at deponigassen inneholder flyktige organiske kvikksølvforbindelser. Konsentrasjonene ligger dessuten jevnt under de konsentrasjonene som er funnet for MMHg og DMHg fra de nevnte studiene i USA, som blant annet oppgav konsentrasjoner på $30 \pm 18 \text{ ng DMHg/m}^3$ (Lindberg et al. 2001) og $4,5\text{--}77 \text{ ng DMHg/m}^3$ (Lindberg et al. 2005).

Tenax viste ingen funn av Hg i prøveuttak 4, men fra brønn 9 var konsentrasjonen mellom $6,7\text{--}15 \text{ ng Hg/m}^3$. De samme forslagene for potensielle kilder som nevnt over er gjeldende også for denne sorbenten. På grunn av få målinger er det lite sammenligningsgrunnlag mellom Tenax og Carbopack, hvilket gjør det vanskelig å bedømme hvilken sorbent som er best egnet for å fange Hg. Tenax er for øvrig en sorbent med lite overflateareal, sammenlignet med Carbopack, noe som kan være en årsak til de noe lavere detekterbare konsentrasjonene. Blankprøver med konsentrasjoner over LOQ for Tenax gjør at Carbopack blir foretrukket i dette prøveoppsettet.

For alle tilfeller hvor det ble benyttet sorbenter i serie, er det tegn til gjennomslag (se Tabell 4.3 og Tabell 4.4). Dette kan komme av at de aktuelle sorbentene har nådd et metningspunkt før prøveuttaket ble avsluttet eller ved bruk av for høy hastighet slik at sorbenten ikke evnet å fange analytten. Konsentrasjonene kan derfor være noe underestimerte. Resultatet i denne oppgaven viste at flere sorbenter gav tegn til gjennomslag. Det ble gjort lite litteratursøk for å finne den optimale gasshastigheten og volum i kassetten, noe som kan ha påvirket resultatet i denne oppgaven i stor grad. Ved hjelp av Prestbo (2014), som har jobbet mye med tilsvarende arbeid i USA (Bloom et al. 1995; Lindberg et al. 2001; Lindberg et al. 2005; Prestbo & Bloom 1995), ble det stilt spørsmål til prøveuttakets varighet. I disse studiene ble det samlet opp langt lavere volum og derfor ble det foreslått en varighet på ikke mer enn 30 minutter med lav flow. Bloom et al. (1995) studerte forholdet mellom flow, prøvetid og gjennomslag. Resultatet viste at gjennomslaget var større med økende prøvetid, og størst ved høy flow ($> 1,5 \text{ L/min}$) kombinert med lang prøvetid (> 5 dager). Lindberg et al. (2005) antyder at prøvevolumet påvirker nøyaktigheten i metoden. Det ble foretatt forsøk hvor CarboptrapTM ble spiket med en bestemt mengde DMHg, for så å bli gjennomkjørt med deponigass. For de

fleste parallellene var gjenfinningen lav, noe som gav dårlig nøyaktighet. Trolig kom dette av matriksinterferens, som generelt kan reduseres med mindre prøvevolum. Det ble dermed testet for ulike volum, hvor hypotesen med at lavere prøvevolum gav mer nøyaktige konsentrasjoner av DMHg ble bekreftet. I dette tilfellet for CarbotrapTM viste et volum på 0,92 L å være best egnet. I en komplett validering av metode for bestemmelse av DMHg i luft hevder Bloom et al. (2005) at totalt prøvevolum er viktigere for et mål på gjennomslag enn flow eller prøvetid. For videre arbeid anbefales det derfor et standard prøvevolum på 0,050 m³ (med 0,05-0,2 L/min) og bruk av to sorbenter i serie.

5.2.3 Tinn

Med den hensikt å bestemme uorganisk og organisk Hg, ble det valgt selektive sorbenter deretter. Overraskende var det dermed at det ble funnet relative høye verdier av Sn, særlig for Carbopack. Her ble det målt konsentrasjoner fra 1,4 µg Sn/m³ til 8,3 µg Sn/m³ inne i prosessbygget og opp mot 24 µg ± 3,5 Sn/m³ ute på deponiområdet i uttak tilkoblet brønn 9. Hva angår dette området er mønsteret det samme som for Hg, altså er verdiene høyere i området tilhørende brønn 9. Det ble også funnet tegn til gjennomslag. Konsentrasjonene av flyktige TOC som ble funnet i deponigass i de studiene omtalt i teorien, ligger jevnt med konsentrasjonene som er målt i denne oppgaven, med unntak av studiene fra Tyskland (Ilgen et al. 2008), som viste langt høyere nivåer. Hvorvidt disse består av organiske former er ukjent, men ettersom Carbopack er kjent for å adsorbere organiske former for Hg, kan det tenkes at konsentrasjonene for Sn også består av organiske forbindelser. Tenax og Pd-filteret viste lave verdier sammenlignet med Carbopack. For å kunne bestemme TOC i deponigass er det derfor nødvendig med ytterligere litteratursøk og videre praktisk arbeid.

Tinnforbindelser inngår i et svært kompleks kretsløp i naturen, noe som gjør det krevende å bestemme ulike tilstandsformer. Ifølge Ilgen et al. (2008) er det ingen korrelasjon mellom konsentrasjoner av metylerte tinnforbindelser og CH₄ i gasser og TSn i sigevann. Dette kan komme av ulik kjemisk og biologisk reaktivitet knyttet til disse områdene i tillegg til at metylering av Sn og dannelse av CH₄ er styrt av ulike prosesser i deponiet. I en simulert deponieraktor viste konsentrasjoner av MeSn å øke de første 30 dagene for så å dramatisk minke etter 56 dager (Michalzik et al. 2007). Et slikt forsøk kan gi en indikasjon på alderen på deponiet og dermed være et nyttig verktøy for bestemmelse av flyktige metaller, inkludert Hg.

6 Videre arbeid

På grunn av stor usikkerhet i prøveuttakene vil det største potensialet for endring ligge herunder. Dette innebærer nevnte faktorer som måling av gassammensetning, temperatur og trykk, korreksjon for fukt i oppsamlet prøve, valg og bruk av flere ulike sorbenter, bedre renhet samt tiltak for å samle en representativ gassprøve. Den viktigste påvirkningsfaktoren for sorbentenes ytelse og også nøyaktighet og presisjon i metoden, ble i diskusjonen foreslått å være valg av oppsamlet prøvevolum. For videre arbeid bør denne problemstillingen være hovedfokus dersom målet er å kvantifisere organisk Hg. Som det kom frem i diskusjonen viste et totalvolum på 0,050 m³ å være godt egnet. Et forslag fra Prestbo (2014) er å kjøre gass med en flow på 300-400 mL i 30 til 60 minutter.

Det bør i tillegg gjøres en kritisk vurdering for valg av sorbent. Dette innebærer nærmere kunnskap om dets selektivitet overfor den valgte analytten. Mye tyder på at partikkelstørrelse og dets metningsgrad er avgjørende for dets ytelse. For å unngå at kondens er en hindrende faktor for opptak av analytt, bør hver ende i kassetten beskyttes med en form for inert materiale, for eksempel silikagel. Det bør i tillegg stilles spørsmål til mengde sorbent som bør benyttes i hver kassett. Hvor kassetten i denne oppgaven ble fylt med nærmere 2 gram CarbopackTM, benyttet Prestbo (2014) omtrent 0,3 gram i silanbehandlede kvartsrør. Videre bør sorbentene testkjøres med gass bestående av kjent mengde analytt for å estimere gjenfinning av den tilsatte mengden. I tilfelle med Hg vil det være svært interessant å simulere deponigass med en kjent mengde DMHg for så undersøke evnen CarbopackTM og Tenax TA har til å fange denne flyktige formen.

Grunnet tid var det enkelt å velge UltraClave for dekomponering av sorbentene i denne oppgaven. Det ble observert bunnfall av Carbopack, hvilket tyder på at en annen dekomponeringsmetode trolig burde vært gjort. Eksempel på dette kan være bruk av egnede løsningsmidler. Hva angår Sn er dekomponering med HNO₃ ikke den mest effektive syren fordi den ikke har kapasitet til å bryte ned alle forbindelsene. Flussyre (HF) ville vært et bedre valg.

Som det kommer frem i denne oppgaven ble det i de siste analysene benyttet både repeterbarhet og SRM. Kvalitative forskningsmetoder kan altså brukes til å utdype en problemstilling som utforskes med kvantitative metoder. Videre kan disse erfaringene brukes

til å utvikle en metode egnet for et større utvalgt. I dette tilfellet innebærer det å gjøre prøveuttak på flere deponi. På denne måten kan data sammenlignes for å se om deponi er en utbredt kilde for tap av flyktig Hg, Sn eller andre miljøgifter til atmosfæren. Dersom totalkonsentrasjonen til en stedsspesifikk miljøgift er tilgjengelig, må det korrigeres for infiltrering av atmosfærisk luft, som kan oppstå ved enten fortynning av deponigass ved prøveuttak eller inntrening av luft gjennom lekkasje (EPA 1997) . Disse korreksjonene krever stedsspesifikk data for deponigassens innhold av CH₄, CO₂, N₂ og O₂. Dersom forholdet mellom N₂ og O₂ er mindre enn eller lik 4,0, som er tilfelle i uteluft, blir totalkonsentrasjonen av den aktuelle miljøgiften justert for prøvefortynning ved å anta at CO₂ og CH₄ er hovedkomponentene (100 %) i deponigassen. Følgende likning blir da benyttet:

$$C_p(\text{ppmv}) = \frac{C_p(\text{ppmv})(1 \cdot 10^6)}{C_{\text{CO}_2}(\text{ppmv}) + C_{\text{CH}_4}(\text{ppmv})} \quad (1)$$

hvor C_p er konsentrasjonen av miljøgiften (P = pollutant) i deponigassen, oppgitt i ppmv (parts per million by volume) og korrigert for luftinfiltrering. C står for konsentrasjonene av henholdsvis CO₂ og CH₄ og $1 \cdot 10^6$ er en konstant benyttet for enhetskorrigering av P til ppmv. Ofte er den eksakte sammensetningen av deponigassen utilgjengelig, noe som forklarer hvorfor flere studier ikke tar hensyn til denne såkalte CH₄/CO₂-normaliseringen.

Med beregninger vil det være mulig å kvantifisere mengden utslipp i ulike enheter. Både masse per dag og masse per år er av interesse for å kunne vurdere omfanget av et deponis utslipp til atmosfæren. Blant annet rapporterer Lindberg og Price (1999) enkelte konsentrasjoner med disse enhetene.

7 Konklusjon

Et deponi fungerer trolig som en bioreaktor for metylerte former for Hg. Måling ved bruk av sorbenter, henholdsvis redusert Pd, CarbopackTM og Tenax detekterte ingen eller lave verdier av flyktig Hg. Carbopack viste imidlertid å fange opp mot $24 \pm 3,5 \mu\text{g Sn/m}^3$, noe som foreslår at deponi også er en mulig antropogen kilde for utslipp av flyktige tinnorganiske forbindelser. Målt konsentrasjon på gassvolum er en indikativ, som inkluderer at analyseresultatet er gitt med en usikkerhet som kan være underestimert da det ikke er undersøkt for gjennomslag i sorbenten, i tillegg til at syre benyttet ved dekomponeringen av sorbent ikke var optimal for bestemmelse av Sn. Begrenset tilgang på sorbent samt fokus på kvalitativ måling gjorde at de fleste analysene i denne studien utelot bruk av parallelle målinger, hvilket førte til stor usikkerhet i metoden. SRM ble ikke benyttet før siste måling, hvor nøyaktigheten for Hg i den instrumentelle analysen ble uttrykt som god.

På tross av god instrumentell analysemetode anses prøveuttaket som det avgjørende trinnet for å oppnå en representativ prøve uten form for kontaminering eller feilestimering grunnet ytre påvirkninger. Deriblant kommer gassammensetning, sorbentenes egenskaper og kontroll for gjennomslag, prøveuttakspunkt, deponiets alder og oppbygging som viktige faktorer. For å skille ulike tilstandsformer krever det kjennskap til sorbentenes ytelse. Palladium er kjent for å danne amalgam med Hg^0 , mens det er noe uenighet om CarbopackTM adsorberer MMHg eller DMHg. Sannsynligvis vil DMHg være mer tilgjengelig i gassen grunnet større flyktighet, men i denne oppgaven var målet å bestemme organiske former for Hg i gassen uten å spesifisere hvilken organisk form. Høyere verdier av S i deponigass kan ha vært en årsak til lave detekterte mengder av Hg grunnet interferens. Oppsamlet gassvolum ble vurdert som en av de viktigste påvirkningsfaktorene for sorbentenes evne til å fange Hg og bør derfor vektlegges ved eventuell videre arbeid. Ved å optimalisere gassvolumet kan gjennomslag unngås.

En undersøkelse på et avfallsdeponi alene gir ikke grunnlag til å trekke en generell konklusjon for norske deponier. Det vil være av interesse å gjøre målinger fra flere deponi med den hensikt å fastslå hvorvidt et deponi er kilde til utslipp av flyktig Hg. Større fokus på prøveuttak samt sorbentenes selektivitet for Hg og Sn er nødvendig i videre metodeutvikling for å oppnå pålitelige kvantitative bestemmelser.

8 Referanser

- Agilent Technologies. (2005). *ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry: A primer*. USA. 80 s.
- Asklien, M. S. (2014). *Personlig meddelelse*. Moss: MOVAR IKS (31.03.2014).
- ATSDR. (2001). *Landfill gas primer - an overview for environmental health professionals: Chapter 2: Landfill gas basics*: Agency For Toxic Substances & Disease Registry. Tilgjengelig fra: <http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/landfill/html/ch2.html> (lest 13.04.2014).
- Avfall Norge. (2014). *Deponering*. Oslo: Avfall Norge. Tilgjengelig fra: <http://www.avfallnorge.no/deponering1.cfm> (lest 18.03.2014).
- Barlaz, M. A., Ham, R. K., Schaefer, D. M. & Isaacson, R. (1990). Methane production from municipal refuse: a review of enhancement techniques and microbial dynamics. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 19 (6): 557-584.
- Bergersen, O. & Haarstad, K. (2014). Treating landfill gas hydrogen sulphide with mineral wool waste (MWW) and rod mill waste (RMW). *Waste Management*, 34 (1): 141-147.
- Bloom, N. S., Prestbo, E. M., Hall, B. & Von Der Geest, E. J. (1995). Determination of atmospheric Hg by collection on iodated carbon, acid digestion and CVAFS detection. *Water, Air, and Soil Pollution*, 80 (1-4): 1315-1318.
- Bloom, N. S., Grout, A. K. & Prestbo, E. M. (2005). Development and complete validation of a method for the determination of dimethyl mercury in air and other media. *Analytica chimica acta*, 546 (1): 92-101.
- Blunden, S. & Chapman, A. (1982). The environmental degradation of organotin compounds—a review. *Environmental Technology*, 3 (1-11): 267-272.
- Castro, F., Meyer, G. & Zampieri, G. (2002). Effects of sulfur poisoning on hydrogen desorption from palladium. *Journal of alloys and compounds*, 330: 612-616.
- Christensen, T. H. & Kjeldsen, P. (1995). *Landfill emissions and environmental impact: An introduction*. Christensen, T. H., Cossu, R. & Stegmann, R. (red.). SARDINIA '95 Fifth International Landfill Symposium: Regulation environmental impact & aftercare, Proceedings, Volume III, 3. Cagliari, Italy: CISA.
- Cornelis, R., Caruso, J. A., Crews, H. & Heumann, K. G. (2005). *Handbook of elemental speciation II: Species in the environment, food, medicine and occupational health*.
- Cotton, F. A. & Wilkinson, G. (1988). *Advanced inorganic chemistry*. 5 utg. New York, Toronto, Chichester, Brisbane, Singapore: Wiley-Interscience (John Wiley & Sons).
- Craig, P. & Moreton, P. (1986). Total mercury, methyl mercury and sulphide levels in British estuarine sediments—III. *Water Research*, 20 (9): 1111-1118.
- Dahl, K. (2013). *Personlig meddelelse*: Statens arbeidsmiljøinstitutt, STAMI, Avdeling for kjemisk og biologisk arbeidsmiljø (22.05.2013).
- De la Rosa, D., Velasco, A., Rosas, A. & Volke-Sepulveda, T. (2006). Total gaseous mercury and volatile organic compounds measurements at five municipal solid waste disposal sites surrounding the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric environment*, 40 (12): 2079-2088.
- Dettmer, K. & Engewald, W. (2002). Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 373 (6): 490-500.
- Drott, A., Lambertsson, L., Björn, E. & Skyllberg, U. (2007). Importance of dissolved neutral mercury sulfides for methyl mercury production in contaminated sediments. *Environmental science & technology*, 41 (7): 2270-2276.

- Duffus, J. H. (2002). "Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74 (5): 793-807.
- Environment Canada. (2013). *Pollution and waste: About mercury*. Tilgjengelig fra: <http://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/default.asp?lang=En&n=D64997D2-1> (lest 24.02.2014).
- EPA. (1997). *Landfill manuals: Landfill operational practices*. Ardacavan, Wexford, Ireland. 69 s.
- Feldmann, J. & Hirner, A. (1995). Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. *International journal of environmental analytical chemistry*, 60 (2-4): 339-359.
- Fini, A. & Breccia, A. (1999). Chemistry by microwaves. *Pure and applied chemistry*, 71 (4): 573-580.
- Gadd, G. (2000). Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. *Science of the total environment*, 258 (1): 119-127.
- Haraldsen, H. (2014). *Tinnorganiske forbindelser*: Store Norske Leksikon. Tilgjengelig fra: http://snl.no/tinnorganiske_forbindelser (lest 01.05.2014).
- Harper, M. (2000). Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*, 885 (1): 129-151.
- Hoch, M. (2001). Organotin compounds in the environment—an overview. *Applied geochemistry*, 16 (7): 719-743.
- Høyvik, K. (2014). *Påvisning av flyktig kvikksølv i norske avfallsdeponi ved bruk av transplantert mose*. Ås: Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU), Institutt for miljøvitenskap (IMV).
- Ilgen, G., Glindemann, D., Herrmann, R., Hertel, F. & Huang, J.-H. (2008). Organometals of tin, lead and mercury compounds in landfill gases and leachates from Bavaria, Germany. *Waste management*, 28 (9): 1518-1527.
- IPCS INCHEM. (1980). *Tin and organotin compounds*: International Programme on Chemical Safety INCHEM. Tilgjengelig fra: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc015.htm#SectionNumber:4.2> (lest 17.04.2014).
- IUPAC. (2014). *Compendium of chemical terminology: Gold book*: International Union og Pure and Applied Chemistry. 1670 s.
- Jensen, K. A., Øygard, K. J., Gjengedal, E., Heyerdahl, P. H. & Lund, W. (2005). Determination of metals in flue gases from a small-scale incinerator plant, with emphasis on the sampling method. *PSP*, 14 (7): 620-624.
- Jonnalagadda, S. B. & Rao, P. V. V. (1993). Toxicity, bioavailability and metal speciation. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*, 106 (3): 585-595.
- Jørgensen, S. (2014). *periodesystemet.no: Tinn*. Oslo: Universitetet i Oslo, Kjemisk institutt. Tilgjengelig fra: <http://www.mn.uio.no/kjemi/tjenester/kunnskap/periodesystemet/vis.php?e=Sn&vis=a> (lest 16.04.2014).
- Kjeldsen, P., Barlaz, M. A., Rooker, A. P., Baun, A., Ledin, A. & Christensen, T. H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 32 (4): 297-336.
- Klaassen, C. D. (2001). *Casarett & Doulls: Toxicology, the basic science of poisons*. 6 utg. New York: McGraw-Hill.

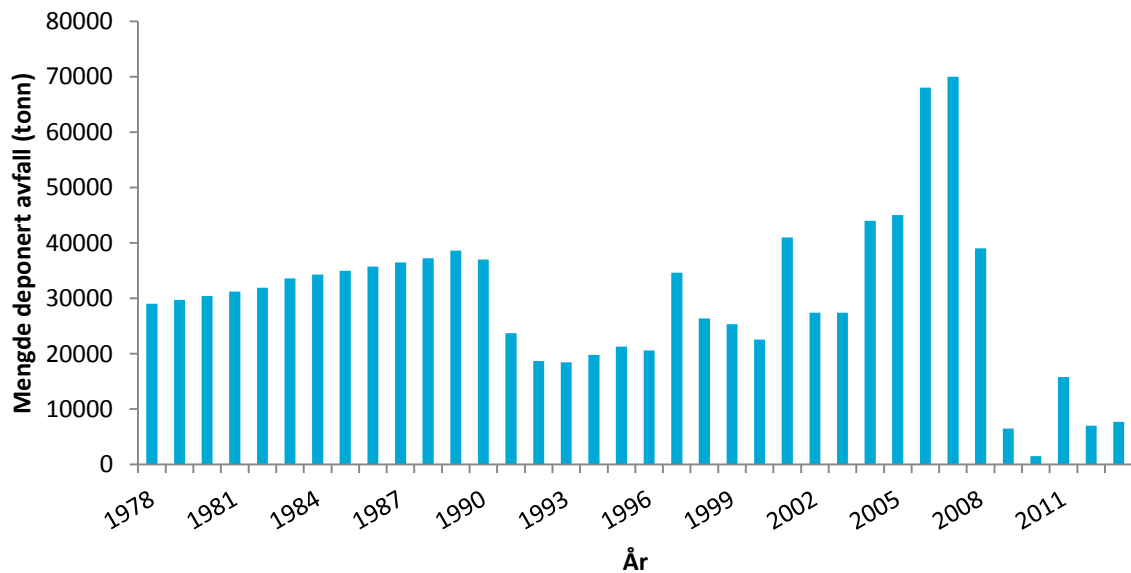
- Klif. (2003). *Deponiforskriften setter strenge miljøkrav*: Klima- og forurensningsdirektoratet. Tilgjengelig fra: http://www.miljodirektoratet.no/no/Nyheter/Nyheter/Old-klif/2003/Mars/Deponiforskriften_setter_strenge_miljokrav/ (lest 16.03.2014).
- Klif. (2012). Prioriterte miljøgifter: Nasjonale utslipp - status 2012. Oslo.
- Kozin, L. F. & Hansen, S. (2013). *Mercury Handbook: Chemistry, applications and environmental impact*. London: Royal Society of Chemistry.
- Krupp, E. M., Merle, J. K., Haas, K., Foote, G., Maubec, N. & Feldmann, J. (2010). Volatilization of organotin species from municipal waste deposits: Novel species identification and modeling of atmospheric stability. *Environmental science & technology*, 45 (3): 943-950.
- Kumar, A. & Viden, I. (2007). Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air. *Environmental monitoring and assessment*, 131 (1-3): 301-321.
- Langston, W. J. & Bebianno, M. J. (1998). *Metal metabolism in aquatic environments*. 1 utg. Ecotoxicology. United Kingdom: Chapman & Hall.
- Li, D., Han, J., Han, L., Wang, J. & Chang, L. (2013). Pd/AC sorbents for mid-temperature capture of mercury from coal derived fuel gas.
- Lindberg, S. & Price, J. (1999). Airborne emissions of mercury from municipal landfill operations: A short-term measurement study in Florida. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49 (5): 520-532.
- Lindberg, S., Wallschlaeger, D., Prestbo, E., Bloom, N., Price, J. & Reinhart, D. (2001). Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. *Atmospheric Environment*, 35 (23): 4011-4015.
- Lindberg, S., Southworth, G., Prestbo, E., Wallschläger, D., Bogle, M. & Price, J. (2005). Gaseous methyl- and inorganic mercury in landfill gas from landfills in Florida, Minnesota, Delaware, and California. *Atmospheric Environment*, 39 (2): 249-258.
- Liu, G., Yong, C. & O'Driscoll, N. (2012). *Environmental chemistry and toxicology of mercury*. 1 utg. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Lovdata. (1981). *Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall (avfallsforskriften): Kapittel 9. Deponering av avfall: Definisjoner i lov 13. mars 1982 nr. 6*.
- Maier, R. M., Pepper, I. L. & Gerba, C. P. (2008). *Environmental microbiology*. 2. utg.: Academic Press. 624 s.
- McGaughey, J. F. & Burklin, B. E. (1997). Mercury and other metals testing at the GSF energy inc. Landfill gas recovery plant at the Fresh Kills landfill: Final report. *Eastern Research Group*. New York.
- Michalzik, B., Ilgen, G., Hertel, F., Hantsch, S. & Bilitewski, B. (2007). Emissions of organo-metal compounds via the leachate and gas pathway from two differently pre-treated municipal waste materials—A landfill reactor study. *Waste management*, 27 (4): 497-509.
- Miljødirektoratet. (2012). *Miljøstatus: Avfallsdeponering*. Oslo. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Avfall/Avfall-og-gjenvinning/Avfallsbehandling/Avfallsdeponering/> (lest 01.02.2014).
- Miljødirektoratet. (2013a). *Miljøstatus: Kvikksølv*. Oslo. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/Kvikksolv/> (lest 09.01.2014).
- Miljødirektoratet. (2013b). *Miljøstatus: Miljøgifter*. Oslo. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Hva-er-kjemikalier/Miljogifter/> (lest 09.04.2014).

- Miljødirektoratet. (2013c). *Miljøstatus: TBT og andre organiske tinnforbindelser*: Oslo. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/TBT/> (lest 17.04.2014).
- Mitra, S. K., Jiang, K., Haas, K. & Feldmann, J. (2005). Municipal landfills exhale newly formed organotins. *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (11): 1066-1068.
- Molodets, A. & Nabatov, S. (2000). Thermodynamic potentials, diagram of state, and phase transitions of tin on shock compression. *High Temperature*, 38 (5): 715-721.
- MOVAR. (2014). *Generelt om Solgård Avfallsplass*. Tilgjengelig fra: <http://www.movar.no/34875/1741/34247-35877.html> (lest 30.03.2014).
- National Research Council Canada. (1994). *DORM-2: Dogfish muscle and liver certified reference materials for trace metals*. Ottawa, Ontario, Canada.
- National Research Council Canada. (2008). *DORM-3: Fish protein certified reference material for trace metals*. Ottawa, Ontario, Canada.
- NILU. (2014). *Kvikksølv*. Kjeller. Tilgjengelig fra: <http://www.nilu.no/Forskning/Miljokjemi/Miljogifter/Kvikksolv/tabid/116/Default.aspx> (lest 01.04.2014).
- NIST. (2013). *SRM 1643e - Trace elements in water*: National Institute of Standards and Technology.
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338 (6210): 47-49.
- OSHA. *Particulate mercury in workplace atmospheres*: United States Department of Labor: Occupational Safety & Health Administration. Tilgjengelig fra: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id145/id145.html> (lest 20.01.2014).
- Pacyna, J. M. & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9 (4): 269-298.
- Parker, T., Hilier, J., Kelly, S. & O'Leary, S. (2004). Quantification of trace components in landfill gas. Bristol, UK. 130 s.
- Pinel-Raffaitin, P., Amouroux, D., LeHecho, I., Rodriguez-Gonzalez, P. & Potin-Gautier, M. (2008). Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills. *Water research*, 42 (4): 987-996.
- Prestbo, E. M. & Bloom, N. S. (1995). Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: methodology, artifacts, intercomparison, and atmospheric implications. I: *Mercury as a Global Pollutant*, s. 145-158: Springer.
- Prestbo, E. M. (2014). *Personlig meddelelse* (07.04.2014).
- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, 55 (3): 319-331.
- Rüdel, H. (2003). Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56 (1): 180-189.
- Sasmaz, E., Aboud, S. & Wilcox, J. (2009). Hg binding on Pd binary alloys and overlays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (18): 7813-7820.
- SFT. (2003). *Veileder til deponiforskriften*. Oslo: Statens forurensningstilsyn.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Personlig meddelelse* (E-mail 20.01.2014).
- Steinnes, E., Berg, T., Uggerud, H. T. & Pfaffhuber, K. A. (2011). Atmosfærisk nedfall av tungmetaller i Norge - Landsomfattende undersøkelse i 2010. I: forurensningsdirektoratet, K.-o. (red.). Kjeller: Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU). 44 s.
- Torstenon, I. (2006). *Ute av øye - ute av sinn? : En historie om avfall og gjenvinning*. Oslo: Avfall Norge.

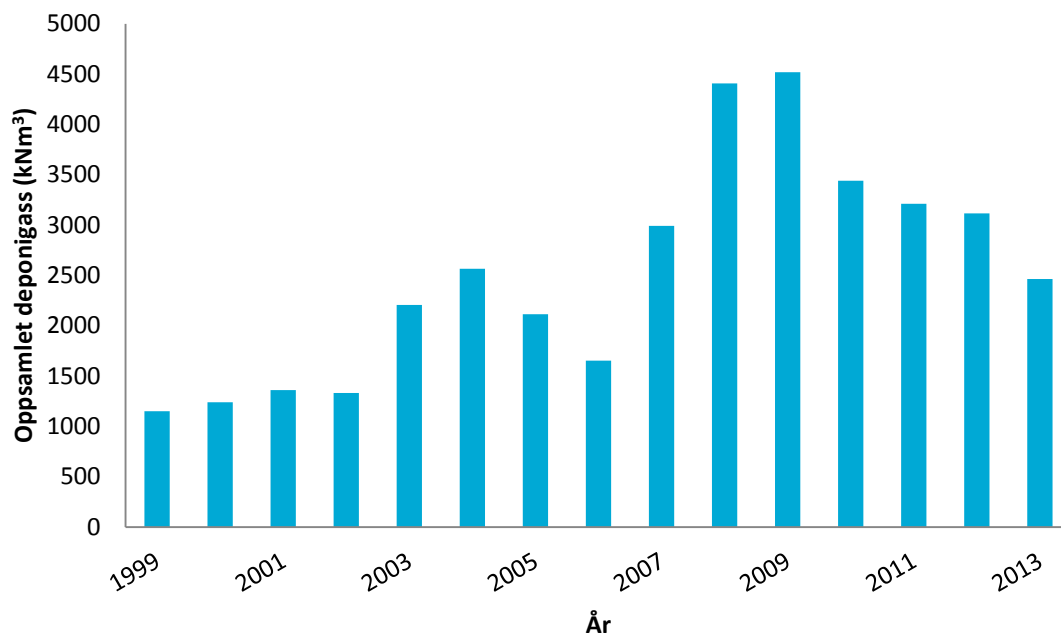
- UK Environment Agency. (2004). Guidance for monitoring trace components. Bristol, UK. 44 s.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W. & Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31 (3): 241-293.
- UNEP. (2013). Global mercury assessment 2013: Sources, emissions, releases and environmental transport. Geneva, Switzerland: United Nations Environment Programme Chemical Branch. 44 s.
- vanLoon, G. W. & Duffy, S. J. (2000). *Environmental chemistry: a global perspective*. New York: Oxford University Press. 492 s.
- Wibetoe, G. (2014). *periodesystemet.no: Kvikksølv*. Oslo: Universitetet i Oslo, Kjemisk institutt. Tilgjengelig fra:
<http://www.mn.uio.no/kjemi/tjenester/kunnskap/periodesystemet/index.php?e=Hg>
 (lest 30.03.2014).
- Zehnder, A., Ingvorsen, K. & Marti, T. (1982). *Microbiology of methane bacteria*. Anaerobic digestion 1981: proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion held in Travemünde, Federal Republic of Germany, on 6-11 September, 1981/editors, DE Hughes...[et al.].
- Östman, M. (2008). *Ageing landfills - development and processes*. Uppsala, Sweden: Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Soil and Environment.
- Øygard, J. K., Gjengedal, E. & Måge, A. (2005). Mass-balance estimation of heavy metals and selected anions at a landfill receiving MSWI bottom ash and mixed construction wastes. *Journal of hazardous materials*, 123 (1): 70-75.

Vedlegg A - Data fra Solgård Avfallsplass

Deponeringshistorie

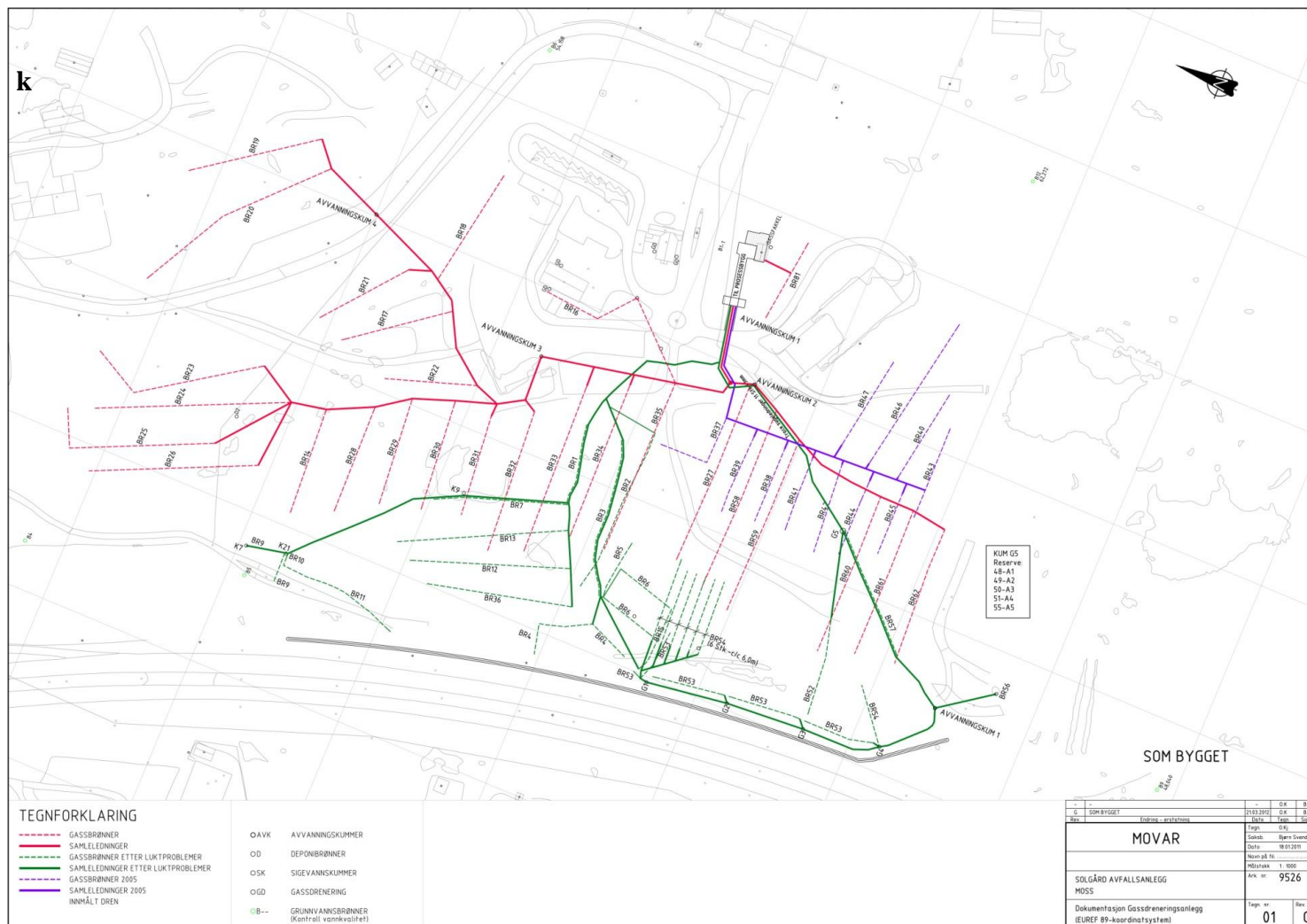


Figur A-1 Mengde deponert avfall på Solgård Avfallsplass siden oppstarten i 1978 (Asklien 2014).



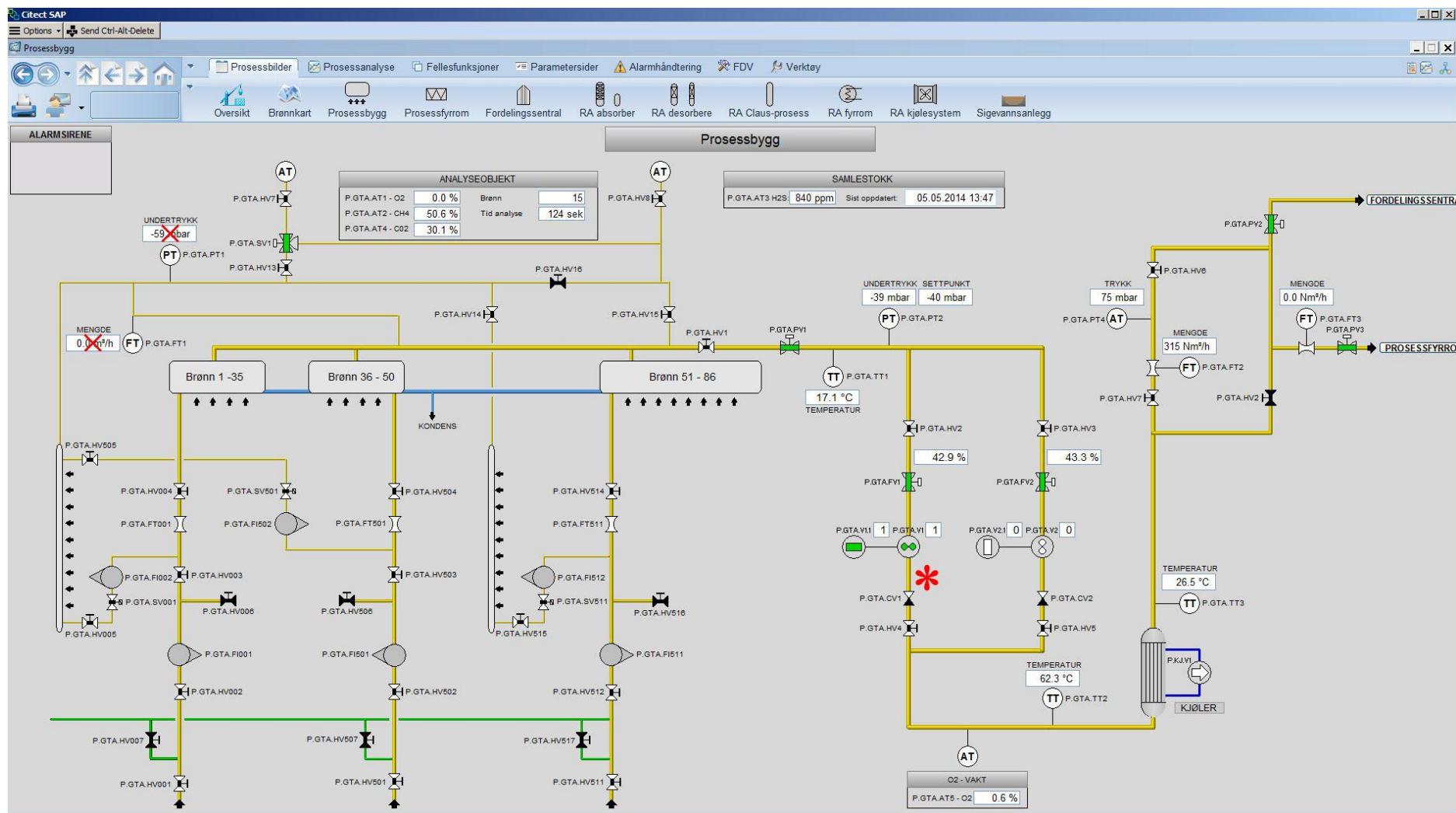
Figur A-2 Årlige mengder oppsamlet gass fra Solgård Avfallsplass (Asklien 2014)

Brønnkart



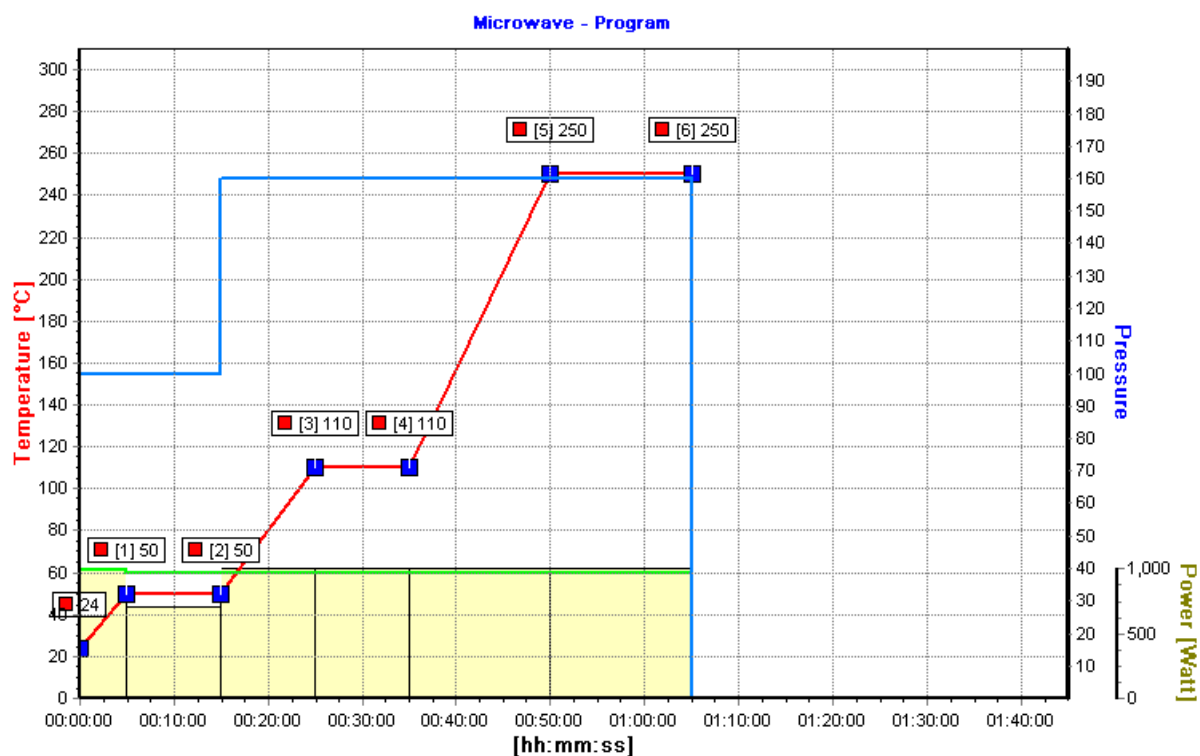
Figur A-3 Brønnkart over Solgård Avfallsplass. Brønnnett markert i rødt ble etablert ved oppstarten av deponigassanlegget i 1999. Lilla brønnnett ble etablert ca. ved 2004/2005 og grønt brønnnett ble etablert i perioden 2007-2010 (Asklien 2014).

Prosessbygget



Figur A-4 Oversikt over rørrettet i prosessbygget (Asklien 2014). Prøveuttaket ble foretatt omtrent rundt området merket med rød *.

Vedlegg B - Temperaturprofil



Figur B-1 Temperaturprofil for program for dekomponering i UltraClave. Primær x-akse viser temperatur (°C), sekundær x-akse viser trykk (atm) og y-akse viser tid (timer). Den røde linjen viser temperatur i loaden, den blå viser trykk og den grønne angir effekt (watt).

Vedlegg C - Utrekninger

Mengde analytt per kubikkmeter gass er funnet ved hjelp av følgende utregning. Som eksempel blir Sn i Carbopack FRAM fra prøveuttak 4 benyttet.

Gassflow: 3 L/min

Tid: 1 time og 10 minutter = 70 min

Totalt mengde gass: 3 L/min · 70 min = 210 L

Totalt mengde gass i kubikkmeter:

$$\frac{210 \text{ L}}{1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}} = 0,210 \text{ m}^3$$

Målt konsentrasjon Carbopack FRAM: 1,460 µg/L

Alle blankprøver var under LOD, hvilket gjør at korreksjon ikke er nødvendig.

Totalvekt på Carbopack FRAM før prøveuttak: 1,847 g

Innvekt Carbopack FRAM før dekomponering: 0,535 g

Mengde prøve med fortynning: 50 mL = 0,05 L

Mengde Sn per m³ gassprøve følger likningen:

$$\frac{\text{Målt konsentrasjon} \cdot \text{fortynning} \cdot \text{totalvekt}}{\text{gassmengde} \cdot \text{innvekt}}$$

Tallverdiene kan dermed settes inn

$$\frac{1,46 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,05 \text{ L} \cdot 1,847 \text{ g}}{0,210 \text{ m}^3 \cdot 0,535 \text{ g}} = 1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Vedlegg D - Analyseresultat

Prøveuttak 1

Tabell D-1 Deteksjonsgrense (LD) og kvantifiseringsgrense (LQ) for syreblank fra prøveuttak 1.

	S		Sn		Hg	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	0,012	0,041	0,12	0,43	0,00040	0,013

Tabell D-2 Resultat fra prøveuttak 1.

Prøve	Innvekt (g)	Totalvekt (g)	Fortynning (L)	Gassvolum (L)	S	Sn	Hg
					mg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<0,43	<0,013
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<0,43	<0,013
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<0,43	<0,013
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<0,43	<0,013
					mg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
Støvfilter blank	0,146	0,146	0,05	480	0,0044	0,045	0,00025
Støvfilter prøve	0,169	0,169	0,05	480	0,0055	0,042	0,00015
Carbopack blank	0,494	1,822	0,05	480	0,0025	0,10	0,00
Carbopack prøve	0,497	1,822	0,05	480	0,58	1,4	0,00
Pd-filter blank	0,161	0,161	0,05	480	0,0046	0,073	0,013
Pd-filter prøve	0,147	0,147	0,05	480	0,22	0,12	0,011

Prøveuttak 2

Tabell D-3 Deteksjonsgrense (LD) og kvantifiseringsgrense (LQ) for syreblank fra prøveuttak 2.

	S		Sn		Hg	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	0,072	0,24	0,019	0,062	0,016	0,052

Tabell D-4 Resultat fra prøveuttak 2.

Prøve	Innvekt (g)	Totalvekt (g)	Fortynning (L)	Gassvolum (L)	S	Sn	Hg
					mg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<0,052
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<0,062	<LD
					mg/m³	µg/m³	µg/m³
Støvfilter blank	0,162	0,162	0,05	480	0,0054	0,0050	0,00061
Støvfilter prøve	0,152	0,152	0,05	480	0,0063	0,0059	0,0011
Carbopack blank	0,494	1,83	0,05	480	0,025	0,0029	0,00
Carbopack prøve	0,504	1,83	0,05	480	0,11	1,4	0,0037
Carbopack prøve (u/H2O2)	0,491	1,83	0,05	480	0,14	2,2	0,0034
Pd-filter blank	0,167	0,167	0,05	480	0,0088	0,020	0,017
Pd-filter prøve	0,158	0,158	0,05	480	0,15	0,14	0,016

Prøveuttak 3

Tabell D-5 Deteksjonsgrense (LD) og kvantifiseringsgrense (LQ) for syreblank og tre sorbenter fra prøveuttak 3.

	S		Sn		Hg	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	mg/m ³	mg/m ³	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	0,0076	0,025	0,029	0,095	0,0096	0,032
	mg/m ³	mg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
Pd-filter	0,00030	0,0010	0,14	0,47	0,0021	0,0070
Carbopack	0,0031	0,010	0,0050	0,017	0,0017	0,0057
Tenax	0,00083	0,0028	0,11	0,37	0,0017	0,0057

Tabell D-6 Resultat fra prøveuttak 3.

Prøve	Innvekt (g)	Totalvekt (g)	Fortynning (L)	Gassvolum (L)	S	Sn	Hg
					mg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<0,025	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
					mg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
Pd-filter gammel Pd-løsning	0,160	0,160	0,05	480	0,0082	<LD	0,013
Pd-filter gammel Pd-løsning	0,167	0,167	0,05	480	0,0057	<LD	0,012

Pd-filter gammel Pd-løsning	0,161	0,161	0,05	480	0,0055	<LD	0,014
Pd-filter i eksikator	0,175	0,175	0,05	480	0,0050	<LD	<0,0070
Pd-filter i eksikator	0,165	0,165	0,05	480	0,0076	<LD	<0,0070
Pd-filter i eksikator	0,166	0,166	0,05	480	0,0049	<LD	<0,0070
Pd-filter lufttørket	0,158	0,158	0,05	480	0,0055	<LD	<0,0070
Pd-filter lufttørket	0,162	0,162	0,05	480	0,0053	<LD	<0,0070
Pd-filter lufttørket	0,156	0,156	0,05	480	0,0054	<LD	<0,0070
Pd-filter Carbopack foran	0,165	0,165	0,05	480	0,16	<LD	<0,0070
Pd-filter Carbopack bak	0,155	0,155	0,05	480	0,16	<LD	<0,0070
Pd-filter Tenax foran	0,185	0,185	0,05	480	0,18	<LD	<0,0070
Pd-filter Tenax bak	0,153	0,153	0,05	480	0,15	<LD	<0,0070
Carbopack blank	0,516	1,844	0,05	480	<0,010	<LD	<LD
Carbopack blank	0,516	1,844	0,05	480	<LD	<LD	<LD
Carbopack blank	0,505	1,844	0,05	480	<LD	<LD	<LD
Carbopack prøve	0,508	1,844	0,05	480	0,092	2,0	<0,0057
Carbopack prøve	0,487	1,844	0,05	480	0,11	2,2	<0,0057
Carbopack prøve	0,503	1,844	0,05	480	0,10	2,2	<0,0057
Tenax blank	0,250	0,880	0,05	480	0,025	<0,37	<0,0057
Tenax blank	0,252	0,880	0,05	480	0,024	<0,37	<0,0057
Tenax blank	0,249	0,880	0,05	480	0,024	<0,37	<0,0057
Tenax prøve	0,256	0,880	0,05	480	0,040	<0,37	<0,0057
Tenax prøve	0,253	0,880	0,05	480	0,039	<0,37	<0,0057
Tenax prøve	0,256	0,880	0,05	480	0,040	0,40	<0,0057

Prøveuttak 4

Tabell D-7 Sertifisert referansemateriale (SRM) for analyse fra prøveuttak 4 og 5. Grønt felt markerer verdier innenfor det sertifiserte området. Dorm 2 og 3 inneholdt ikke svovel og tinn.

SRM	Innvekt (g)	S (g/kg)	Sn (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Dorm 3	0,222	9,847	0,098	0,407
Dorm 2	0,1	8,635	0,118	4,534

Tabell D-8 Deteksjonsgrense (LD) og kvantifiseringsgrense (LQ) for syreblank og tre sorbenter fra prøveuttak 4.

	S		Sn		Hg	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	0,018	0,059	0,078	0,26	0,0016	0,0053
	mg/m ³	mg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
Pd-filter	0,00069	0,0023	0,013	0,043	0,000049	0,00016
Carbopack	0,0018	0,0060	0,11	0,37	0,00041	0,0014
Tenax	0,018	0,060	0,073	0,24	0,00091	0,0030

Tabell D-9 Resultat fra prøveuttak 4.

Prøve	Innvekt (g)	Totalvekt (g)	Fortynning (L)	Gassvolum (L)	S	Sn	Hg
					mg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
					mg/m³	µg/m³	µg/m³
Pd-filter blank	0,442	0,442	0,05	210	0,013	<0,043	0,00078
Pd-filter blank	0,426	0,426	0,05	210	0,013	<0,043	0,0008
Pd-filter blank	0,399	0,399	0,05	210	0,013	<0,043	0,00082
Pd-filter Carbopack FRAM	0,166	0,166	0,05	210	1,3	0,093	0,43
Pd-filter Carbopack BAK	0,162	0,162	0,05	210	0,65	<0,043	0,36
Pd-filter Tenax FRAM	0,139	0,139	0,05	210	1,3	0,39	0,030
Pd-filter Tenax BAK	0,160	0,160	0,05	210	0,93	0,045	0,030
Carbopack blank	0,513	1,891	0,05	210	0,0065	<LD	<LD
Carbopack blank	0,508	1,891	0,05	210	<0,0060	<LD	<LD
Carbopack blank	0,499	1,891	0,05	210	0,0065	<LD	<LD
Carbopack prøve FRAM	0,535	1,847	0,05	210	4,0	1,2	0,0064
Carbopack prøve MIDT	0,496	1,899	0,05	210	13	8,3	0,011
Carbopack prøve BAK	0,500	1,941	0,05	210	21	5,0	0,013
Tenax blank	0,276	0,894	0,05	210	0,067	0,40	0,0096
Tenax blank	0,255	0,894	0,05	210	<0,060	0,37	0,0090
Tenax blank	0,243	0,894	0,05	210	<0,060	0,35	0,0095
Tenax prøve FRAM	0,261	0,890	0,05	210	3,1	0,51	0,025
Tenax prøve MIDT	0,253	0,906	0,05	210	1,5	0,45	0,016
Tenax prøve BAK	0,253	0,885	0,05	210	1,6	0,43	0,021

Prøveuttak 5

Tabell D-10 Deteksjonsgrense (LD) og kvantifiseringsgrense (LQ) til syreblank og to sorbenter fra prøveuttak 5.

	S		Sn		Hg	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	0,018	0,059	0,078	0,26	0,0016	0,0053
	g/L	g/L	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
Pd-filter	0,000016	0,000054	0,30	1,0	0,0011	0,0038
Carbopack	0,000042	0,00014	2,6	8,5	0,0095	0,032

Tabell D-11 Resultat fra prøveuttak 5.

Prøve	Innvekt (g)	Totalvekt (g)	Fortynning (L)	Gassvolum (L)	S	Sn	Hg
					mg/L	µg/L	µg/L
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
Syreblank	-	-	0,05	-	<LD	<LD	<LD
					g/m³	µg/m³	µg/m³
Pd-filter blank	0,442	0,442	0,05	9	0,00031	<1,0	0,018
Pd-filter blank	0,426	0,426	0,05	9	0,00030	<1,0	0,019
Pd-filter blank	0,399	0,399	0,05	9	0,00030	<1,0	0,019
Pd-filter prøve	0,348	0,348	0,05	9	0,033	1,0	0,031
Carbopack blank	0,513	1,886	0,05	9	0,00015	1,8	<LD
Carbopack blank	0,508	1,886	0,05	9	0,00013	<LD	<LD
Carbopack blank	0,499	1,886	0,05	9	0,00015	<1,0	<LD
Carbopack prøve 1	0,521	1,886	0,05	9	0,29	29	0,023
Carbopack prøve 2	0,501	1,886	0,05	9	0,31	22	0,027
Carbopack prøve 3	0,516	1,886	0,05	9	0,30	24	0,064



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Postboks 5003
NO-1432 Ås
67 23 00 00
www.nmbu.no