

Networks and Studies

Speciated Mercury Monitoring – Metadata

1. Description

Ambient concentrations of speciated mercury (Hg) have been measured at many locations across Canada. Mercury in the atmosphere is measured in three operationally-defined forms - gaseous elemental mercury (GEM), reactive gaseous mercury (RGM), and particulate-bound mercury (PBM). Under most conditions, GEM (or Hg⁰) is the predominant species in the air (~95-99%), while RGM and PBM concentrations are typically two orders of magnitude lower, i.e., <5% of the total atmospheric mercury concentration (Schroeder and Munthe, 1998). Reactive gaseous mercury is thought to consist of compounds such as HgCl₂, HgBr₂, Hg(OH)₂ (Lin and Pehkonen, 1999), although the exact composition is unknown.

Mercury is released to the atmosphere in the three forms mentioned above (GEM, RGM, and PBM) and can be converted between these forms within the atmosphere (Pacyna, et al, 2006). These three forms of mercury have different atmospheric lifetimes; which means that identifying the different forms of mercury in the atmosphere is essential for understanding the transport, deposition and impacts on aquatic and terrestrial ecosystems. Gaseous elemental mercury has a relatively long atmospheric residence time (estimated between 0.5 and two years), whereas RGM and PBM have much shorter atmospheric lifetimes of hours to days (Schroeder and Munthe, 1998). Gaseous elemental mercury will likely be transported long distances before eventual deposition, while RGM and PBM are more likely to be deposited locally or regionally.

It is important to note the lack of uniform nomenclature within the scientific community when referring to atmospheric mercury species. As such, equivalent measurements may appear in the scientific literature/data archives using multiple names. Most notably, reactive gaseous mercury is often referred to as gaseous oxidized mercury (GOM), as is done by the Atmospheric Mercury Network (AMNet) in the USA . Similarly, the measurements referred to here as PBM also appear in the literature and other data archives as HgP, PHg, and PBM_{2.5} (as is done by AMNet). When using equivalent analytical equipment described below (i.e. Tekran ® 1130, 1135, and 2537 analyzers), RGM and GOM are equivalent, as are PBM and PBM_{2.5}, HgP and PHg. Mercury speciation measurements were initiated in 2002 at two locations, with additional sites added during the ensuing years. The number of years of data measured at each site ranges from one year to over 10 years. Refer to section 2 Site Information.

At all locations, a Tekran ® Mercury Speciation System (1130, 1135, and 2537 units) was used for the continuous measurement of RGM, PBM, and GEM. A detailed description and diagram of the system apparatus and method is available in Lindberg et al., 2002. In brief, air flows into the analyzer through a Teflon® coated elutriator and coupler impactor designed to remove particles <2.5µm at flow rates of 10.0 litres per minute (the exact particle size that enters the analyzer through the elutriator varies with the flow rate). The sample air flows over a KCl coated quartz denuder in the 1130 unit (where RGM is collected) and then through a quartz regenerable particulate filter in the 1135 unit (where PBM is collected). Gaseous elemental mercury passes through the 1130 and 1135 units and a T-junction in the sample line carries a fraction of the air at a flow rate of 1.0 litre per minute into the 2537 analyzer where the GEM is pre-concentrated before analysis by amalgamation on gold cartridges (five minute concentration time). Mercury is removed from the gold cartridges by thermal desorption and is detected using Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrophotometry (CVAFS). The analyzer has two gold cartridges which allows alternate accumulation and desorption to occur simultaneously, resulting in the continuous measurement of mercury in the air stream at five minute intervals. After accumulation times of one to three hours (depending on the specific site) the RGM accumulated on the 1130 denuder and the PBM accumulated on the 1135 particulate filter are subsequently thermally desorbed and pyrolyzed to GEM, which is analyzed by the 2537 unit.

The 2537 analyzers were calibrated daily using an internal GEM source and verified during routine site audits by manual injections of GEM from an external source. The data were quality controlled using the Environment

Canada RDMQ (Research Data Management and Quality Control) module designed for mercury speciation measurements. Refer to Steffen (2012).

The different mercury species were measured at different time intervals. Gaseous elemental mercury values were measured continuously and analyzed at five minute intervals (except when RGM and PBM samples are analyzed). Reactive gaseous mercury and PBM values were analyzed every two to four hours (one value represents a 1 to 3-hour accumulation time interval plus 1-hour desorption cycle).

Lin, C.-J., Pehkonen, S.O. The chemistry of atmospheric mercury: A review. 1999. *Atmospheric Environment*, 33 (13), pp. 2067-2079.

Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K.J., Landis, M.S., Stevens, R.K., Goodsite, M., Richter, A. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise. 2002. *Environmental Science and Technology*, 36, pp. 1245-1256.

Pacyna EG, Pacyna JM, Steenhuisen F, Wilson S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. 2006. *Atmospheric Environment*, 40, pp. 4048-4063.

Schroeder, W.H., Munthe, J. Atmospheric mercury - An overview. 1998. *Atmospheric Environment*, 32 (5), pp. 809-822.

Steffen, A., T. Scherz, M. Olson, D. Gay, P. Blanchard, "A comparison of data quality control protocols for atmospheric mercury speciation measurements." *Journal of Environmental Monitoring* 14 (3): 752-765, 2012.

2. Site Information

Mercury speciation measurements were initiated in 2002 at two locations, Alert, Nunavut and Flin Flon, Manitoba. Additional sites added during the ensuing years. The number of years of data measured at each site ranges from one year to over 10 years. Refer to the file ***Networks_Studies-Réseaux_études-SMM-SiteListing-ListeDesSites_EN-FR.csv*** for site location and years of activity

3. Data Sets

Average (RGM and PBM: 2 to 4 hours; GEM: 1 hour and 2 to 4 hours) mercury speciation concentration data can be downloaded from the National Atmospheric Chemistry Database and Analysis facility (NatChem) data access page or through the Open Data Portal.

4. References

Results from the air mercury speciation measurements in Canada have been published in the following journal articles:

Steffen, A., I. Lehnerr, A. Cole, P. Ariya, A. Dastoor, D. Durnford, J. Kirk, M. Pilote, "Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. Part I: A review of recent field measurements," *Science of the Total Environment* 509-510: 3-15, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.109, 2015.

Cole, A. S., A. Steffen, C.S. Eckley, J. Narayan, M. Pilote, R. Tordon, J.A. Graydon, V.L. St. Louis, X. Xu, and B.A. Branfireun, "A survey of mercury in air and precipitation across Canada: Patterns and trends," *Atmosphere*, 5, 635-668, 10.3390/atmos5030635, 2014.

Steffen, A., J. Bottenheim, A. Cole, R. Ebinghaus, G. Lawson, W.R. Leitch, "Atmospheric mercury speciation and mercury in snow over time at Alert, Canada." *Atmospheric Chemistry and Physics* 14: 2219-2231, 2014.

Eckley, C.S., M.T. Parsons, R. Mintz, M. Lapalme, M. Mazur, R. Tordon, R. Elleman, J.A. Graydon, P. Blanchard, V. St. Louis, "Impact of closing Canada's largest point-source of mercury emissions on local atmospheric mercury concentrations." *Environmental Science & Technology* 47: 10339-10348, 2013.

Cobbett, F.D., Steffen, A., Lawson, G., Van Heyst, B.J. GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and HgP) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (February-June 2005). 2007. *Atmospheric Environment*, 41 (31), pp. 6527-6543.

Lai, S.-O., Holsen, T.M., Han, Y.-J., Hopke, P.P., Yi, S.-M., Blanchard, P., Pagano, J.J., Milligan, M. Estimation of mercury loadings to Lake Ontario: Results from the Lake Ontario atmospheric deposition study (LOADS). 2007. *Atmospheric Environment*, 41 (37), pp. 8205-8218.

Lahoutifard, N., Poissant, L., Scott, S.L. Scavenging of gaseous mercury by acidic snow at Kuujjuarapik, Northern Québec. 2006. *Science of the Total Environment*, 355 (1-3), pp. 118-126.

Poissant, L., Pilote, M., Beauvais, C., Constant, P., Zhang, H.H. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and HgP) in southern Québec, Canada. 2005. *Atmospheric Environment*, 39 (7), pp. 1275-1287.

Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspino, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gardfeldt, K., Goodsite, M.E., Lean, D., Poulain, A.J., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J., Temme, C. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. 2008. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (6), pp. 1445-1482.

5. Contacts

For more information contact:

Geoff Stupple
Environment and Climate Change Canada
4905 Dufferin Street
Toronto, Ontario
CANADA M3H 5T4
Telephone: +1- 416-664-5385
Email: geoff.stupple@canada.ca

Date of last document update **2016-09-09**

Réseaux et études

Surveillance des espèces chimiques de mercure – Métadonnées

1. Description

Les concentrations ambiantes de mercure (Hg) différencié par espèce ont été mesurées à de nombreux sites au Canada. Le mercure atmosphérique est mesuré sous trois formes définies du point de vue opérationnel : mercure élémentaire gazeux (MEG), mercure gazeux réactif (MGR) et mercure particulaire (PBM). Dans la plupart des conditions, le mercure élémentaire gazeux (ou Hg^0) est l'espèce prédominante dans l'air (environ 95 à 99 %), tandis que les concentrations de mercure gazeux réactif et de mercure particulaire sont généralement de deux ordres de grandeur inférieurs, c'est-à-dire qu'elles sont inférieures à 5 % de la concentration totale de mercure atmosphérique (Schroeder et Munthe, 1998). On pense que le mercure gazeux réactif est constitué de composés tels que HgCl_2 , HgBr_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (Lin et Pehkonen, 1999), bien que sa composition exacte soit inconnue.

Le mercure est rejeté dans l'atmosphère sous les trois formes susmentionnées (MEG, MGR et PBM) et il peut être converti entre ses différentes formes dans l'atmosphère (Pacyna *et al.*, 2006). Les différentes formes du mercure ont des temps de séjour dans l'atmosphère différents, ce qui signifie que l'identification des différentes formes de mercure dans l'atmosphère est essentielle pour comprendre le transport, le dépôt et les répercussions sur les écosystèmes aquatiques et terrestres. Le mercure élémentaire gazeux a un temps de séjour dans l'atmosphère relativement long (estimé entre 0,5 et 2 ans), tandis que le mercure gazeux réactif et le mercure particulaire ont des temps de séjour dans l'atmosphère bien plus courts, estimés entre quelques heures et quelques jours (Schroeder et Munthe, 1998). Ainsi, le mercure élémentaire gazeux sera probablement transporté sur de longues distances avant de se déposer, tandis que le mercure gazeux réactif et le mercure particulaire sont plus susceptibles de se déposer à l'échelle locale ou régionale.

Il est important de noter l'absence d'une nomenclature uniforme au sein de la communauté scientifique lorsqu'il est question des espèces de mercure atmosphérique. À ce titre, des mesures équivalentes peuvent apparaître dans les ouvrages scientifiques ou les archives de données sous différents noms. Plus particulièrement, le mercure gazeux réactif est souvent appelé mercure gazeux oxydé, comme le fait le réseau de mesure du mercure ambiant des États-Unis ([Atmospheric Mercury Network](#), AMNet). De même, les mesures relatives au mercure particulaire, tel qu'il est nommé dans le présent document, apparaissent également dans les ouvrages et dans d'autres archives de données sous les appellations HgP, PHg et $\text{PBM}_{2.5}$ (comme le fait AMNet). Lors de l'utilisation de l'équipement d'analyse équivalent décrit ci-après (p. ex. les analyseurs Tekran^{MD} 1130, 1135 et 2537), le mercure gazeux réactif et le mercure gazeux oxydé sont équivalents, tout comme le sont le PBM et le $\text{PBM}_{2.5}$ ainsi que le HgP et le PHg.

Les mesures de la spéciation du mercure ont débuté en 2002 à deux sites. D'autres sites ont été ajoutés au cours des années suivantes. Le nombre d'années pendant lesquelles des mesures ont été prises à chaque site varie de un an à plus de dix ans. Voir la section 2 « Information relative au site ».

À tous les sites, une unité de spéciation du mercure Tekran^{MD} (unités 1130, 1135 et 2537) a été utilisée pour la mesure continue du mercure gazeux réactif, du mercure particulaire et du mercure élémentaire gazeux. Une description et un diagramme détaillés de l'analyse sont présentés dans Lindberg *et al.*, 2002. En bref, l'air circule dans l'analyseur par un éluutriateur et un impacteur d'accessoire de couplage recouverts de Téflon^{MD} conçus pour éliminer les particules supérieures à 2,5 μm à des débits de 10,0 L par minute (la taille exacte des particules qui entrent dans l'analyseur par l'éluutriateur varie en fonction du débit). L'air échantillonné passe au-dessus d'un décomposeur de quartz recouvert de chlorure de potassium dans l'unité 1130 (où le mercure gazeux réactif est prélevé), puis à travers un filtre à particules de quartz régénérable dans l'unité 1135 (où le mercure particulaire est prélevé). Le mercure élémentaire gazeux passe à travers les unités 1130 et 1135, puis une jonction en té dans la conduite de prélèvement des échantillons transporte l'air à un débit de 1,0 litre par

minute dans l'analyseur 2537 où le mercure élémentaire gazeux est préconcentré avant l'analyse par amalgamation sur des cartouches en or (temps de concentration de cinq minutes). Le mercure est retiré des cartouches en or par désorption thermique et est détecté par spectroscopie à fluorescence atomique à vapeur froide. L'analyseur a deux cartouches en or qui permettent à l'accumulation de recharge et à la désorption de se produire simultanément, entraînant la mesure continue du mercure dans le flux d'air à des intervalles de cinq minutes. Après des temps d'accumulation variant d'une à trois heures (selon le site précis), le mercure gazeux réactif accumulé sur le décomposeur de l'unité 1130 et le mercure particulaire accumulé sur le filtre à particules de l'unité 1135 sont désorbés thermiquement et pyrolysés pour produire du mercure élémentaire gazeux, qui est analysé par l'unité 2537.

Les analyseurs 2537 sont étalonnés quotidiennement à l'aide d'une source interne de mercure élémentaire gazeux et vérifiés durant les vérifications de routine des sites par injections manuelles de mercure élémentaire gazeux à partir d'une source externe. Les données sont soumises à un contrôle de qualité à l'aide du Système de gestion et de contrôle de la qualité des données de recherche (RDMQ) d'Environnement et Changement climatique Canada conçu pour les mesures de spéciation de mercure. Voir Steffen (2012).

Les différentes espèces de mercure sont mesurées à différents intervalles. Les valeurs du mercure élémentaire gazeux sont mesurées continuellement et analysées à des intervalles de cinq minutes (sauf lorsque des échantillons de mercure gazeux réactif et de mercure particulaire sont analysés). Les valeurs du mercure gazeux réactif et du mercure particulaire sont analysées toutes les deux à quatre heures (une valeur représente une période d'accumulation de une à trois heures plus un cycle de désorption d'une heure).

Lin, C.-J., Pehkonen, S.O. The chemistry of atmospheric mercury: A review. 1999. *Atmospheric Environment*, 33 (13), p. 2067-2079.

Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K.J., Landis, M.S., Stevens, R.K., Goodsite, M., Richter, A. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise. 2002. *Water Science and Technology* 36 (11), p. 1245-1256.

Pacyna EG, Pacyna JM, Steenhuisen F, Wilson S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. 2006. *Atmospheric Environment*, 40, p. 4048-4063.

Schroeder, W.H., Munthe, J. Atmospheric mercury - An overview. 1998. *Atmospheric Environment*, 32 (5), p. 809-822.

Steffen, A., T. Scherz, M. Olson, D. Gay, P. Blanchard, A comparison of data quality control protocols for atmospheric mercury speciation measurements. *Journal of Environmental Monitoring* 14 (3), p. 752-765, 2012.

2. Information relative au site

Les mesures de spéciation de mercure ont débuté en 2002 à deux endroits, soit Alert au Nunavut et Flin Flon au Manitoba. D'autres sites ont été ajoutés au cours des années suivantes. Le nombre d'années durant lesquelles des données ont été obtenues varie d'un an à dix ans, selon l'endroit. Voir le fichier **Networks_Studies-SMM-SiteListing.csv** pour connaître les sites et les années d'activité.

3. Ensembles de données

Les données sur la concentration moyenne des espèces de mercure (mercure gazeux réactif et mercure particulaire : de deux à quatre heures; mercure élémentaire gazeux : une heure et de deux à quatre heures) peuvent être téléchargées à partir de la page d'accès aux données en ligne de la Base de données nationales sur la chimie atmosphérique (NAtChem).

4. Références

Les résultats de mesures de l'air de la spéciation du mercure au Canada ont été présentés dans les articles publiés dans les revues suivantes :

Steffen, A., I. Lehnerr, A. Cole, P. Ariya, A. Dastoor, D. Durnford, J. Kirk, M. Pilote, Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. Part I: A review of recent field measurements, *Science of the Total Environment*, p. 509-510: 3-15, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.10.109, 2015.

Cole, A. S., A. Steffen, C.S. Eckley, J. Narayan, M. Pilote, R. Tordon, J.A. Graydon, V.L. St. Louis, X. Xu, et B.A. Branfireun, A survey of mercury in air and precipitation across Canada: Patterns and trends *Atmosphere*, 5, p. 635-668, 10.3390/atmos5030635, 2014.

Steffen, A., J. Bottenheim, A. Cole, R. Ebinghaus, G. Lawson, W.R. Leitch, Atmospheric mercury speciation and mercury in snow over time at Alert, Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 : p. 2219-2231, 2014.

Eckley, C.S., M.T. Parsons, R. Mintz, M. Lapalme, M. Mazur, R. Tordon, R. Elleman, J.A. Graydon, P. Blanchard, V. St. Louis, Impact of closing Canada's largest point-source of mercury emissions on local atmospheric mercury concentrations. *Environmental Science & Technology* 47 : p. 10339-10348, 2013.

Cobbett, F.D., Steffen, A., Lawson, G., Van Heyst, B.J. GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and HgP) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (février-juin 2005). 2007. *Atmospheric Environment*, 41 (31), p. 6527-6543.

Lai, S.-O., Holsen, T.M., Han, Y.-J., Hopke, P.P., Yi, S.-M., Blanchard, P., Pagano, J.J., Milligan, M. Estimation of mercury loadings to Lake Ontario: Results from the Lake Ontario atmospheric deposition study (LOADS). 2007. *Atmospheric Environment*, 41 (37), p. 8205-8218.

Lahoutifard, N., Poissant, L., Scott, S.L. Scavenging of gaseous mercury by acidic snow at Kuujuarapik, Northern Québec. 2006. *Science of the Total Environment*, 355 (1-3), p. 118-126.

Poissant, L., Pilote, M., Beauvais, C., Constant, P., Zhang, H.H. A year of continuous measurements of three atmospheric mercury species (GEM, RGM and HgP) in southern Québec, Canada. 2005. *Atmospheric Environment*, 39 (7), p. 1275-1287.

Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspmo, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gardfeldt, K., Goodsite, M.E., Lean, D., Poulain, A.J., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J., Temme, C. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. 2008. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (6), p. 1445-1482.

5. Renseignements

Pour de plus amples renseignements, veuillez communiquer avec :

Geoff Stupple
Environnement et Changement climatique Canada
4905, rue Dufferin
Toronto (Ontario)
CANADA M3H 5T4
Téléphone : +1-416-664-5385
Courriel : geoff.stupple@canada.ca