

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta  
za gradbeništvo  
in geodezijo



Jamova cesta 2  
1000 Ljubljana, Slovenija  
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

**DRUGG** – Digitalni repozitorij UL FGG  
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Tomažič, Š., 2013. Izmenjava živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Žagar, D.): 38 str.

University  
of Ljubljana

Faculty of  
Civil and Geodetic  
Engineering



Jamova cesta 2  
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia  
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

**DRUGG** – The Digital Repository  
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Tomažič, Š., 2013. Izmenjava živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Žagar, D.): 38 pp.

Univerza  
v Ljubljani

Fakulteta za  
*gradbeništvo in  
geodezijo*



Jamova 2  
1000 Ljubljana, Slovenija  
telefon (01) 47 68 500  
faks (01) 42 50 681  
fgg@fgg.uni-lj.si

**PRVOSTOPENJSKI  
ŠTUDIJSKI PROGRAM  
GRADBENIŠTVO (UN)  
HIDROTEHNIČNI MODUL**

Kandidatka:

**ŠPELA TOMAŽIČ**

**IZMENJAVA ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM V  
TRŽAŠKEM ZALIVU**

Diplomska naloga št.: 91/B-GR

**MERCURY EXCHANGE BETWEEN WATER AND AIR IN THE  
GULF OF TRIESTE**

Graduation thesis No.: 91/B-GR

**Mentor:**

doc. dr. Dušan Žagar

**Predsednik komisije:**

izr. prof. dr. Janko Logar

Ljubljana, 24. 09. 2013

## **STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA**

**Stran z napako**

**Vrstica z napako**

**Namesto**

**Naj bo**

## **IZJAVA O AVTORSTVU**

Podpisana Špela Tomažič izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom »**Izmenjava živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu**«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

Ljubljana, 18. 9. 2013

Špela Tomažič

## **BIBLIOGRAFSKO - DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK**

**UDK:** 532:546.49(26.04)(043.2)  
**Avtor:** Špela Tomažič  
**Mentor:** doc. dr. Dušan Žagar  
**Naslov:** Izmenjava živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu  
**Tip dokumenta:** Diplomaska naloga – univerzitetni študij  
**Obseg in oprema:** 38 str., 25 pregl., 2 sl., 4 graf.  
**Ključne besede:** živo srebro, izmenjava plina med vodo in zrakom, model izmenjave plina, hitrost prenosa plina, Tržaški zaliv

### **Izvleček**

Živo srebro se nahaja tako v vodi kot v zraku in lahko prepotuje velike razdalje, zaradi česar se danes obravnava kot globalno onesnažilo. Z razvojem industrije so se koncentracije živega srebra povečale v vseh okoljskih segmentih. Hlapi elementarnega živega srebra so za človeka škodljivi, vendar največjo nevarnost človeku predstavlja metilirano živo srebro, ki s pomočjo bakterij nastaja v sedimentu in se zlahka bioakumulira in biomagnificira v prehranjevalni verigi. Najbolj ogroženi so ljudje, katerih glavni vir prehrane so ribe in školjke. Zaradi zavedanja o njegovi strupenosti se znanstveniki po celem svetu trudijo razložiti speciacijo živega srebra in ovrednotiti faktorje, ki vplivajo na pretvorbe in tokove živega srebra med različnimi okoljskimi segmenti, predvsem v morju. Največji delež tokov v Sredozemskem morju predstavlja izmenjava med vodo in zrakom. V Tržaškem zalivu je ta člen masne bilance zelo pomemben. Za glavni dejavnik, ki vpliva na izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom, velja veter. Na podlagi meritev in poizkusov so bili razviti različni modeli (parametrizacije), za upoštevanje vetra v računu izmenjave. Pri primerjavi parametrizacij smo uporabili enake vhodne podatke, dobili pa smo zelo različne rezultate, razlike so lahko tudi do trikratne. S samo primerjavo med modeli je ovrednotenje najboljšega in najbolj primernega nemogoče. Preverili smo tudi vpliv povprečenja vetra in ugotovili, da s povprečenjem sicer zmanjšujemo vetrovne konice, vendar pa so razlike pri končnih rezultatih majhne.

**BILIOGRAPHIC - DOCUMENTALISTIC INFORMATION**

**UDC:** 532:546.49(26.04)(043.2)  
**Author:** Špela Tomažič  
**Supervisor:** Assist. Prof. Dušan Žagar, Ph.D  
**Title:** Mercury exchange between water and air in the Gulf of Trieste  
**Document type:** Graduation Thesis – University studies  
**Notes:** 38 p., 25 tab., 2 fig., 4 graph.  
**Key words:** mercury, air-sea gas exchange, gas exchange model, gas transfer velocity, Gulf of Trieste

**Abstract**

Mercury is found in both water and air and can be transported on long distances; therefore, it is considered as a global pollutant. Due to development of industry mercury concentrations are increased in all environmental compartments. Vapors of elemental mercury are harmful to humans; however, the greatest risk represents methylated mercury, produced by bacteria in sediment. Methylmercury easily biomagnifies and bioaccumulates within the food chain. At highest risk are those people whose main food-source are fish and shellfish. Due to the awareness of mercury toxicity, researches worldwide are trying to explain mercury speciation and evaluate the factors influencing transformations and fluxes of mercury between the environmental compartments, especially in the marine environment. The largest part of fluxes in the Mediterranean Sea represents exchange between the water and air. In the Gulf of Trieste, this is a highly important term of the mass balance. Wind has been considered as the main factor influencing the exchange of mercury between the water and air,. Different models (parameterizations) based on measurements and experiments have been developed in order to determine the wind impact on the gas exchange . In our study, the same set of input data used to compare different parametrizations resulted in up to three-fold different results. Using only comparison between the models the evaluation of the best and most suitable model was not possible. We also analyzed the effect of wind-averaging: although averaging reduces the wind peaks, the differences in the final results are small.

## **ZAHVALA**

Zahvalila bi se mentorju doc. dr. Dušanu Žagarju za pomoč pri izdelavi diplomske naloge. Na tem mestu, bi se mu tudi opravičila za vse spodrseljaje v tikanju tekom najinega sodelovanja.

Zahvalila bi se tudi svojim bližnjim, ker so mi tekom študija stali ob strani in me spodbujali.

**KAZALO VSEBINE**

<b>1 UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1 Splošno o živem srebru .....	1
1.2 Uporaba živega srebra .....	1
1.3 Nevarnosti živega srebra .....	2
1.4 Kroženje živega srebra .....	3
1.5 Živo srebro kot globalni polutant .....	5
1.6 Živo srebro v Tržaškem zalivu .....	6
1.7 Hipoteze in cilji .....	6
1.7.1 Hipoteze .....	6
1.7.2 Cilj .....	7
<b>2 IZMENJAVA ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM</b> .....	<b>7</b>
2.1 Osnovna enačba .....	8
2.2 Henryjevo število .....	8
2.3 Opis modelov za izračun $Hg_{\text{evasion}}$ in posamezne enačbe parametrizacije .....	10
2.3.1 Liss in Merlivat 1986 .....	11
2.3.2 Wanninkhof 1992 .....	11
2.3.3 Wanninkhof in McGillis 1999 .....	12
2.3.4 Nightingale 2000 .....	12
2.3.5 McGillis 2001 .....	13
2.4 Podatki .....	13
2.4.1 Podatki o vetru .....	13
2.4.2 Povprečenje vetra .....	14
2.4.3 Podatki o temperaturi vode na površini .....	17
2.4.4 Schmidtovo število .....	17
2.4.5 Podatki o koncentraciji TGM .....	19
2.4.6 Podatki o koncentraciji DGM .....	19
2.5 Postopek izračuna .....	20
<b>3 REZULTATI IN KOMENTARJI</b> .....	<b>23</b>
<b>4 ZAKLJUČKI IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO</b> .....	<b>35</b>
4.1 Zaključki .....	35
4.2 Napotki za nadaljnje delo .....	35
<b>VIRI</b> .....	<b>36</b>



## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Razlike med končnimi (letnimi) rezultati glede na upoštevanje različnih Henryjevih števil. ....	10
Preglednica 2: Meseci, ki spadajo v posamezno sezono .....	14
Preglednica 3: Podatki o trajanju določene hitrosti vetra razdeljeni na intervale .....	14
Preglednica 4: Prikaz uporabe aritmetičnega in drsečega povprečenja.....	15
Preglednica 5: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za pomlad na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje.....	15
Preglednica 6: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za poletje na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje.....	16
Preglednica 7: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za jesen na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje.....	16
Preglednica 8: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za zimo na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje (zima).....	17
Preglednica 9: Vrednosti Schmidtovega števila za posamezno sezono .....	18
Preglednica 10: Vrednosti brezdimenzijskega Henryjevega števila izračunane po Andersson in sod. (2008) za posamezno sezono.....	19
Preglednica 11: Vrednosti <i>TGM</i> za posamezne sezone.....	19
Preglednica 12: Vrednosti <i>DGM</i> za posamezne sezone.....	20
Preglednica 13: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ $\text{ng}/\text{m}^2\text{h}$ ] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za spomladansko sezono .....	23
Preglednica 14: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ $\text{ng}/\text{m}^2\text{h}$ ] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za poletno sezono .....	24
Preglednica 15: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ $\text{ng}/\text{m}^2\text{h}$ ] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za jesensko sezono.....	25
Preglednica 16: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ $\text{ng}/\text{m}^2\text{h}$ ] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za zimsko sezono.....	26
Preglednica 17: Rezultati končnih izmenjav [kg] po sezonah za različne modele.....	27
Preglednica 18: Primerjava vrednosti izmenjave živega srebra glede na to ali uporabimo enačbe za kratkoročno ali dolgoročno povprečenje vetra .....	27
Preglednica 19: Rezultati hitrosti prenosa plina $k_w$ za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za spomladansko sezono .....	30
Preglednica 20: Rezultati hitrosti prenosa plina $k_w$ za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za poletno sezono .....	30
Preglednica 21: Rezultati hitrosti prenosa plina $k_w$ za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za jesensko sezono .....	31
Preglednica 22: Rezultati hitrosti prenosa plina $k_w$ za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za zimsko sezono.....	31
Preglednica 23: Razlike med različnimi modeli, če upoštevamo v računu veter 4 m/s za interval hitrosti 0-4 m/s (0-4 skupaj) ali če interval 0-4 m/s razdelimo na štiri osnovne	

podintervale in računamo za hitrost vetra 0-1 m/s s hitrostjo 1 m/s, za 1-2 m/s z 2 m/s,  
za 2-3 m/s s 3 m/s in za 1-2 m/s s hitrostjo 4 m/s (0-4 ločeno)..... 33

Preglednica 24: Letna končna izmenjava ( $H_{g\,evasion}$ ) v Tržaškem zalivu [kg] glede na osnovne enourne  
vrednosti vetra v primerjavi s povprečenimi vrednostmi, pridobljenimi po postopku  
drsečih povprečij..... 34

Preglednica 25: Letna končna izmenjava ( $H_{g\,evasion}$ ) v Tržaškem zalivu [kg] glede na osnovne enourne  
vrednosti vetra v primerjavi s povprečenimi vrednostmi, pridobljenimi po postopku  
aritmetičnih povprečij..... 34

## **KAZALO SLIK**

Slika 1: Kroženje živega srebra pred industrijsko revolucijo.....	4
Slika 2: Kroženje živega srebra danes.....	5

## KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Primerjava med brezdimenzijskimi Henryjevimi števili izračunanimi s tremi različnimi enačbami, Sanemasa (1975), Andersson in sod. (2004) in Andersson in sod. (2008).....	10
Grafikon 2: Primerjava med končnimi vrednostmi izmenjave za celo leto.....	28
Grafikon 3: Primerjava med končnimi vrednostmi izmenjave, izračunanimi z enakimi vhodnimi podatki in z različnimi modeli, po sezonah. ....	29
Grafikon 4: Primerjava krivulj, ki ponazarjajo hitrost prenosa plina $k_w$ , za obdobje jeseni. Podatki za izris grafikona so podani v preglednici 21.....	32

## OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

<b>CO<sub>2</sub></b>	Ogljikov dioksid.
<b>D</b>	Koeficient difuzije.
<b>DGM</b>	Dissolved gaseous mercury – raztopljeno plinasto živo srebro; sestavljata ga Hg <sup>0</sup> (večji del) in DMHg.
<b>DMHg</b>	Dimetil živo srebro.
<b>H</b>	Henryjevo število.
<b>H'</b>	Brezdimenzijsko Henryjevo število.
<b>Hg</b>	Kemijski simbol za živo srebro.
<b>Hg<sup>0</sup></b>	Elementarno živo srebro.
<b>Hg<sup>1+</sup></b> ali <b>Hg(I)</b>	Enovalentna oblika – nemetilirano živo srebro; zelo nestabilna oblika, ki hitro reagira z oksidantom, kot je na primer kisik, in se pretvori v obliko Hg <sup>2+</sup> .
<b>Hg<sup>2+</sup></b> ali <b>Hg(II)</b>	Divalentna oblika – nemetilirano živo srebro.
<b>HgS</b>	Ruda cinabarit.
<b>Hg<sub>evasion</sub></b> ali <b>Hg<sub>ev</sub></b>	Izmenjava živega srebra med vodo in zrakom.
<b>k<sub>w</sub></b>	Hitrost prenosa plina.
<b>LM86</b>	Model (parametrizacija) po Liss in Merlivat (1986)
<b>M</b>	Molekularna teža topila.
<b>MeHg</b>	Metilirano živo srebro.
<b>MMHg</b>	Monometil živo srebro.
<b>M<sub>w</sub></b>	Molarna teža vode.
<b>M01</b>	Model (parametrizacija) po McGillis in sod. (2001)
<b>N00</b>	Model (parametrizacija) po Nightingale in sod. (2000)
<b>P<sub>TZ</sub></b>	Površina Tržaškega zaliva.
<b>R</b>	Plinska konstanta.
<b>Sc<sub>Hg</sub></b>	Schmidtovo število za živo srebro.
<b>t</b>	Čas.
<b>T</b>	Temperatura topila (vode) v Kelvinih.
<b>T<sub>w</sub></b>	Temperatura topila (vode) v stopinjah Celzija.
<b>TGM</b>	Total gaseous mercury - celokupno plinasto živo srebro v zraku
<b>TZ</b>	Indeks, ki označuje Tržaški zaliv.
<b>u<sub>10</sub></b>	Hitrost vetra na višini 10 m nad morsko gladino.
<b>V</b>	Molarni volumen topljenca v točki vrelišča.
<b>V<sub>c</sub></b>	Kritični volumen.
<b>W92</b>	Model (parametrizacija) po Wanninkhof (1992)
<b>WM99</b>	Model (parametrizacija) po Wanninkhof in McGillis (1999)
<b>ρ<sub>w</sub></b>	Gostota topila (vode).
<b>Φ</b>	Asociacijski faktor topila.
<b>ν</b>	Kinematična viskoznost destilirane vode (topila)
<b>η</b>	Dinamična viskoznost topila.
<b>660</b>	Schmidtovo število CO <sub>2</sub> v morski vodi pri 20 stopinjah °C.

## SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

**Acetilaldehid** (tudi acetaldehid) je aldehid z etanolom, kar pomeni, da je ogljik verige z dveh ogljikovih atomov. Molekulska formula je  $C_2H_4O$  ( $CH_3-CHO$ ).

**Amalgam** je zlitina živega srebra s kovino. Amalgam, ki se uporablja za zalivke v zobozdravstvu vsebuje 50 % živega srebra in približno 22 – 32 % srebra, 14 % kositra, 8 % bakra in 1 % cinka.

**Bioakumulacija** je postopno povečanje količine snovi (npr. toksičnih kovin, pesticidov) v organizmu oziroma delu organizma, do katere pride zato, ker je stopnja privzema večja od stopnje izločanja snovi iz organizma..

**Biomagnifikacija** je proces povečevanja koncentracije snovi v tkivih organizmov navzgor po prehranski verigi.

**Demetilacija** je odcepljanje metilne skupine z atoma ali molekule.

**Dimetil živo srebro** ( $CH_3$ )<sub>2</sub>Hg na živosrebrov ion se vežeta dve metilni skupini. Krajše lahko zapišemo kot DMHg. Pojavlja se v plinasti obliki.

**In situ** je latinski izraz, ki dobesedno pomeni na mestu samem.

**Metilacija** vezava metilne skupine na atom ali molekulo. Pod pojem metilirano živo srebro spadata monometil in dimetil živo srebro. Krajši zapis je MeHg.

**Mikro plast vode** je 1 mm debela plast takoj pod vodno gladino kjer potekajo vse izmenjave med vodo in zrakom.

**Monometil živo srebro** ali krajše metil živo srebro s kemijsko formulo  $CH_3^-Hg^+X^-$  predstavlja živo srebrov kation na katerega je vezana ena metilna skupina in poljuben anion (običajno klorid  $Cl^-$ , hidroksid  $OH^-$  ali nitrat  $NO_3^-$ ). Krajše lahko zapišemo tudi MMHg.

**MQ voda** je voda očiščena po standardnem postopku z uporabo Millipore Milli-Q laboratorijskih vodnih sistemov. Millipore Corporation je ustvaril blagovno znamko Milli-Q, ki opisuje »ultra čisto« vodo tipa 1 ter naprave za pripravo takšne vode. Postopki čiščenja vključujejo zaporedne korake filtracije in deionizacije. Gre za sistem nadzora ionov z merjenjem električne upornosti vode. Višja kot je upornost manjši je naboj. V zadnjih 30 letih je bilo razvitih več različnih vodnih sistemov Milli-Q, in vsak ima lahko do 4 različne konfiguracije.

**Parametrizacija** je proces določanja parametra, ki opisuje vpliv nekega pojava.

**Parni tlak snovi** je tlak pare snovi, ki je v ravnotežju z njeno kondenzirano fazo. Za snovi, ki imajo pri normalnih temperaturah visok parni tlak, pravimo, da so hlapne.

**Oksidacija** je oddajanje elektronov. Snov, ki oddaja elektrone je reducent. Pri živem srebru gre za proces pretvorbe elementarnega živega srebra ( $Hg^0$ ) v nemetilirano živo srebro ( $Hg^{2+}$ )

**Redukcija** je sprejemanje elektronov. Snov, ki sprejema elektrone, pa je oksidant. Pri živem srebru gre za proces pretvorbe nemetiliranega živega srebra ( $\text{Hg}^{2+}$ ) v elementarno živo srebro ( $\text{Hg}^0$ )

**Speciacija** živega srebra je izraz, ki se na splošno uporablja za prikaz porazdelitve količine živega srebra med različnimi vrstmi. Vpliva na transport živega srebra znotraj enega ali med različnimi okoljskimi segmenti in procese pretvorb.

**Surfaktant, tenzid ali površinsko aktivna snov** je snov, spojina, ki zmanjšuje površinsko napetost (ali medfazne napetosti) med dvema tekočinama ali med tekočino in trdno snovjo. Površinsko aktivne snovi, lahko delujejo kot detergenti, vlažilna sredstva, emulgatorji, sredstva za penjenje in kot disperzijska sredstva.

**Trofični nivo organizma** je položaj, ki ga zaseda v prehranjevalni verigi. Prehranjevalna veriga je zaporedje organizmov, prek katerih prehaja hrana in nanjo vezana energija.

**Volatilizacija** je transport živega srebra iz vodnih teles v atmosfero.

»Ta stran je namenoma prazna«.



## 1 UVOD

### 1.1 Splošno o živem srebru

Živo srebro je kemijski element s simbolom Hg in atomskim številom 80. V mnogo pogledih se zelo razlikuje od ostalih kovin, saj je edina kovina, ki se pri sobni temperaturi nahaja v tekočem stanju in zavre pod 650°C, je povsem kemijsko neaktivna in ima višji ionizacijski potencial kot kateri koli drug elektropozitivni element, edina izjema je vodik (Horvat, 2005).

Poznanih je več kot 25 različnih mineralov, ki se pojavljajo v zemeljskem plašču in vsebujejo živo srebro. Vseeno je njegova povprečna prisotnost v zemeljski skorji le 5 ppm (5 mg/kg). Najpogosteje ga najdemo v obliki rude cinabarit (HgS). Največja nahajališča živega srebra so v Almadenu (Španija), v Idriji (Slovenija) in v Monte Amiati (Italija), pomembna nahajališča pa so še v Združenih državah Amerike in sicer v Almadenu (California) ter v Kanadi v Pinchi Lakeu (British Columbia) (Schroeder in Munthe, 1998).

Živo srebro ima sedem stabilnih izotopov in štiri nestabilne, radioaktivne izotope. Obstaja lahko v treh oksidacijskih stanjih 0, +1 in +2. V atmosferi se živo srebro nahaja predvsem kot elementarno živo srebro v plinastem stanju. Prav tako najdemo v atmosferi tudi oksidacijsko obliko +2, ki je lahko v plinastem stanju ali vezana na delce. Oksidacijska oblika +1 v atmosferi še ni bila opažena (Poissant in sod., 2002).

Živo srebro se povsem naravno pojavlja v okolju in obstaja v različnih oblikah. Te oblike lahko razvrstimo glede na tri glavne skupine: elementarno živo srebro, anorgansko in organsko živo srebro (Poissant in sod., 2002).

Elementarno živo srebro je srebrno bela kovina, ki se tali pri -38,7 °C. Poznan je kot tekoča kovina katere parni tlak znaša pri 25 °C 0,002 mm Hg oziroma 0,267 Pa. Z vsakim zvišanjem temperature za 10 °C se parni tlak približno podvoji zato segrevanje elementarnega živega srebra močno poveča tveganje zastrupitve, ki običajno poteka z vdihavanjem hlapov (Langford in Ferner, 1999).

Anorgansko obliko predstavljajo živo srebrove soli. Te so prisotne v naravi v različnih oblikah kot so oksidi in sulfidi. Pogosto jih uporabljajo tudi v industriji. V medicini so jih uporabljali kot konzervans v različnih zdravilih. Toksičnost živosrebrovih soli se spreminja z njihovo topnostjo. Ponavadi so živosrebrove (I) spojine slabo topne in občutno manj toksične od živosrebrovih (II) spojin (Langford in Ferner, 1999).

Organskim oblikam živega srebra je človek najpogosteje izpostavljen preko prehranjevanja z morsko hrano. V vodi se elementarno živo srebro s pomočjo bakterij pretvori v metilirano obliko, ki se nalaga v morskih organizmih in veča z vsakim trofičnim razredom (Langford in Ferner, 1999).

### 1.2 Uporaba živega srebra

V preteklosti je imelo živo srebro zelo širok spekter uporabe predvsem zaradi sposobnosti, da raztaplja srebro in zlato (tvori amalgame), bilo je tudi osnova za veliko število tehnologij galvanizacije (Poissant in sod., 2002).

Kitajci so živo srebro (II) sulfid uporabljali že 1000 let pr.n.št. kot rdeče barvilo, cinober. Podobno so ga uporabljali tudi Grki in Rimljani, pri čemer sta tako Hipokrat kot tudi Galen poročala o njegovih strupenih učinkih. V preteklosti so živo srebro uporabljali pri zdravljenju sifilisa, kot antiseptik, mazilo za kožne rane, za zdravljenje garjavosti, kot odvajalo ali diuretik in za izpiranje črevesja pri zdravljenju raka debelega črevesja in danke (Langford in Ferner, 1999).

Danes se živo srebro še vedno uporablja v dentalni medicini za zobne zalivke iz amalgama, ki vsebujejo približno petdeset odstotkov živega srebra. Uporabljajo ga tudi za izdelavo raznih aparatov, barvil, eksplozivov, termometrov, baterij, v klobučarstvu ter za zaščito uskladiščenih semen (Jamšek in Šarc, 2009).

Obrtniška rudarska dejavnost pridobivanja zlata je bistvena dejavnost v mnogih državah v razvoju, saj predstavlja pomemben vir preživetja še posebej v regijah, kjer so druge gospodarske alternative omejene (Hinton in sod., 2003). Dejavnost je najbolj razširjena predvsem v Južni Ameriki, Rusiji in Aziji (de Lacerda, 2003). Zaradi nizkih stroškov in enostavnosti pridobivanja zlata s pomočjo amalgamacije z živim srebrom se večina rudarjev, ne glede na posledice, odloča za ta postopek (Hinton in sod., 2003). Manjši rudniki zlata so pomemben antropogen vir živega srebra (de Lacerda, 2003). Telmer in Veiga (2009) ocenjujeta, da obrtna in mala rudarska dejavnost pridobivanja zlata iz najmanj 70 držav v povprečju izpustita v okolje 1000 t živega srebra, od tega 350 t na leto direktno v atmosfero, ostalih 650 t pa v hidrosfero (reke, jezera, tla in jalovišča). Globalno predstavljajo izpusti obrtniške rudarske dejavnosti približno 20% vseh antropogenih emisij živega srebra v atmosfero (de Lacerda, 2003). Živo srebro izpuščajo v okolje na različne načine. Pri uporabi živega srebra za izpiranje zlata, pri čemer se tvori amalgam, ga del izteče neposredno v vodna telesa, lahko v obliki kapljic ali pa adsorbiran na sedimentna zrna, uporabljajo pa tudi kombinacijo cianida in živega srebra (Telmer in Veiga, 2009). Cianid sicer raztaplja zlato, vendar raztaplja tudi živo srebro. Tako se tvorijo vodotopne ciano živosrebrove spojine, ki imajo večjo biorazpoložljivost in se hitreje biometilirajo kot elementarno živo srebro (Telmer in Veiga, 2009). Po tem, ko zlato in živo srebro reagirata, nastali amalgam ponavadi segrevajo z varilniki ali na odprtem ognju, pri čemer živo srebro izhlapi in ostane le zlato (Swain in sod., 2007).

### 1.3 Nevarnosti živega srebra

Zaradi izredne strupenosti živega srebra in povišanja onesnaženosti z razvojem industrije je prišlo do večjih zastrupitev pri ljudeh. Do najbolj znane zastrupitve z živim srebrom je prišlo v mestu Minamata na Japonskem leta 1953 (Poissant in sod., 2002).

T.i. »bolezen minamata« je zastrupitev z metil živim srebrom. Pojavi se pri ljudeh, ki se prehranjujejo z ribami in školjkami iz onesnažene vode. Uradno je bila bolezen minamata odkrita leta 1956, čeprav razlog zanjo takrat še ni bil povsem znan. Novembra leta 1959 so prišli do zaključka, da je bolezen posledica zastrupitve z metil živim srebrom, ki ga je kot odpadno vodo v zaliv izpuščala kemična tovarna Chisso, ki je proizvajala acetaldehid. Šele leta 1968 je bila tovarna prisiljena zmanjšati izpuste živega srebra in po letu 1990 je bil zaliv dovolj čist, da so lahko ponovno dopustili ribolov (Harada, 1995; Gochfeld, 2003).

Tragedija na Japonskem je botrovala dvigu zavesti o škodljivem vplivu živega srebra na okolje, kar je sprožilo razvoj bolj natančnih, točnih in učinkovitih metod za določanje živega srebra in njegovih spojin (Horvat, 2005).

Zaradi enakega razloga je prišlo do množične zastrupitve tudi v mestu Niigata, prav tako na Japonskem. V Iraku pa je leta 1971 prišlo do množične zastrupitve zaradi uživanja semen, obdelanih z alkil živo srebrovim fungicidom. Umrlo je več kot 450 ljudi, še več pa je bilo trajno prizadetih (Horvat, 2002).

Elementarno živo srebro je pri sobni temperaturi hlapna tekočina. Hlapi se pri vdihavanju hitro absorbirajo skozi pljuča, kar lahko povzroči težave s pljuči, po absorpciji se ga del veže na rdeče krvničke, del pa ostane prosto v krvnem obtoku kar omogoča hitro porazdelitev po celotnem telesu. Toksično deluje na osrednje in periferno živčevje, jetra in ledvice. Koncentracija v zraku  $10 \text{ mg/m}^3$  predstavlja neposredno nevarnost za zdravje ali življenje. Zaužitje elementarnega živega srebra, pri zdravem človeku, ponavadi ne povzroča akutnih toksičnih učinkov saj je absorpcija skozi želodec in črevesje izredno majhna. Poveča se lahko le v primeru upočasnjene črevesne peristaltike (Langford in Ferner, 1999; Jamšek in Šarc, 2009).

Zaradi veliko večje topnosti v vodi predstavljajo anorganske soli živega srebra veliko večjo nevarnost kot elementarno živo srebro, če jih zaužijemo oralno. Živosrebrove soli so običajno nehlapljive trdne snovi, tako da je zastrupitev z vdihavanjem redka. Do zastrupitve lahko pride, če se aerosoli odlagajo v pljučih. Anorganske soli živega srebra niso topne v lipidih (maščobah), zato prehajajo skozi možgansko pregrado le v majhnih količinah. Večina zaužitih anorganskih živosrebrovih soli se kopiči bodisi v jetrih, kjer se izloča v žolč, ali pa v ledvicah, kjer se izloči z urinom. Posledice zaradi zastrupitve z anorganskimi živosrebrovimi solmi so lahko bruhanje in obilna krvava driska, ki lahko v skrajnih primerih privede do hipovolemičnega šoka in smrti (Langford in Ferner, 1999).

Organske živosrebrove spojine, pri katerih je živo srebro kovalentno vezano na ogljik v organski snovi, v organizem vstopajo z zaužitjem, vdihavanjem in skozi kožo (Jamšek in Šarc, 2009). Organske živosrebrove spojine so dobro topne v maščobah, zato lahko prehajajo skozi možgansko ovojnico, ki varuje človeške možgane pred strupi v krvnem obtoku in povzročijo nevrološke poškodbe, prav tako lahko prodrejo skozi placento in vplivajo na zarodek (Schroeder in Munthe, 1998). 90-100% oralno zaužitih organskih živosrebrovih spojin se absorbira v organizem (Langford in Ferner, 1999).

Izpostavljenost visokim ravnam živega srebra povzroča resne nevrološke bolezni pri odraslih vendar je najbolj zastrašujoče dejstvo, da se kot prirojena bolezen minamata pojavi pri dojenčkih katerih matere so zastrupljene z živim srebrom. Ti otroci se rodijo s hudo obliko cerebralne paralize, slepi in z globoko duševno zaostalostjo (Gochfeld, 2003).

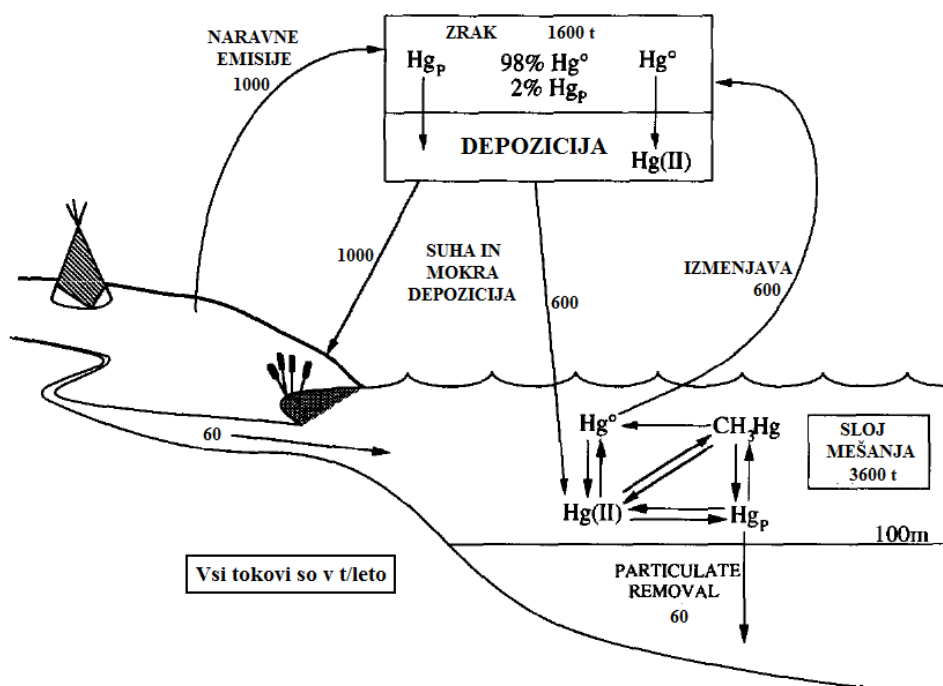
#### **1.4 Kroženje živega srebra**

Hlapi elementarnega živega srebra v atmosferi lahko prepotujejo velike razdalje. Elementarno živo srebro je le deloma topno v vodi. Zaradi tega se lahko s padavinami iz ozračja izpira le majhen del hlapov  $\text{Hg}^0$ . Bolj verjetna je v atmosferi oksidacija v stanje  $\text{Hg}^{2+}$  zaradi reakcije z oksidanti kot so kisik, ozon, klor, hidroksid in brom, ki se nahajajo v ozračju. Ko se  $\text{Hg}^0$  enkrat pretvori v  $\text{Hg}^{2+}$  postane precej bolj topen, zato lahko padavine iz ozračja izperejo večji del, kar imenujemo mokro usedanje. To

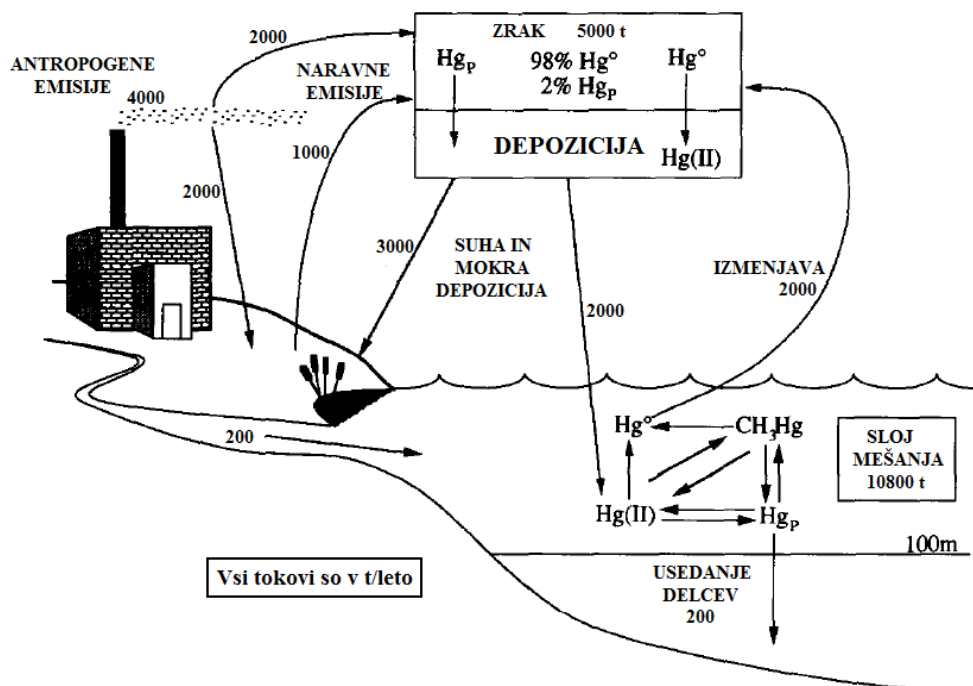
je glavni vir vnosa živega srebra v okolje na nekontaminiranih območjih. Manjša količina živega srebra se prilepi na drobne delce v atmosferi, ki se odlagajo brez pomoči dežja. Tak vnos v okolje imenujemo suho odlaganje (Fitzgerald, 1995; Gochfeld, 2003).

V okolje vstopa živo srebro preko naravnih in antropogenih virov. Emisije živega srebra antropogenega izvora naraščajo hkrati z razvojem industrije. Danes velja živo srebro za kronično onesnažilo v našem okolju. Antropogeni viri so vsi tisti, ki so pogojeni s človekovimi aktivnostmi, to so izogrevanje fosilnih goriv, kloroalkalna industrija, predelava celuloze za papir ter rudniki zlata in srebra (Wang in sod., 2004; Andersson in sod., 2007). Naravne vire živega srebra pa predstavljajo razplinjevanje zemeljske skorje, emisije s površine tal in vodnih teles (tako celinska kot morska voda), gozdni požari, vulkani in geotermalni viri (Schroeder in Munthe, 1998). Danes predstavljata glavni vnos živega srebra v okolje sežiganje odpadkov in kurjenje fosilnih goriv za proizvodnjo električne energije (Gochfeld, 2003).

Doprinos živega srebra v atmosfero z izmenjavo iz oceanov in morij znaša je 10 Mmol/leto (2000 t/leto) oziroma približno 30%, antropogenih emisij je 20 Mmol/leto, iz ostalih naravnih virov pa je doprinos v atmosfero 5 Mmol/leto (Mason in sod., 1994). Na slikah 1 in 2 je prikazana razlika med količino živega srebra v atmosferi pred industrijsko revolucijo in danes. Vidimo, da se je količina živega srebra potrojila.



Slika 1: Kroženje živega srebra pred industrijsko revolucijo. Predindustrijski tokovi živega srebra so ocenjeni na podlagi trenutne depozicije in emisij. Povzeto po Mason in sod. (1994).



Slika 2: Kroženje živega srebra danes. Povzeto po Mason in sod. (1994).

Elementarno in anorgansko živo srebro se odlaga na povodnja ali pa direktno na vodna telesa. To živo srebro se useda na dno, del ga reagira s sulfati in tvori netopni živosrebrov sulfid, majhen odstotek pa bakterije pretvorijo v metilirano obliko. Izkušnje so pokazale, da v vodnih ekosistemih prevladuje metilirana oblika živega srebra (Gochfeld, 2003). MeHg se zlahka bioakumulira in biomagnificira v prehranjevalni verigi, zato imajo ribe v višjih trofičnih razredih v sebi milijon-krat večje vrednosti živega srebra kot pa so prisotne v vodi, v kateri živijo (Gochfeld, 2003). Sulfat reducirajoče bakterije (SRB) so tiste, ki posredujejo pri pretvorbi živega srebra v metilirano obliko (Wang in sod., 2004). Prehranjevanje z ribami predstavlja za človeka edini pomemben vir izpostavljenosti metil živemu srebru, v ribah pa je kar 75-95 % živega srebra v obliki MeHg (Gochfeld, 2003).

Ko je metilirano živo srebro enkrat formirano, vstopi v prehranjevalno verigo s hitro difuzijo in se veže na beljakovine v živalih, ki so del vodnega ekosistema. Največje koncentracije doseže v tkivih rib, ki so na vrhu vodne prehranjevalne verige saj se z vsako trofično plastjo le nalaga. Glavni dejavniki, ki vplivajo na količino metiliranega živega srebra v ribah, so: v katerem delu prehranjevalne verige se določena vrsta ribe nahaja, starost ribe, mikrobiološka aktivnost in koncentracija živega srebra v zgornjem sloju sedimentov, obseg raztopljenega organskega ogljika, slanost, pH in redoks potencial (Horvat, 2005).

### 1.5 Živo srebro kot globalno onesnažilo

Zaradi daljšega zadrževanja živega srebra v okolju in dejstva, da lahko prepotuje velike razdalje po zraku in vodi, prečka meje in se pogosto akumulira v prehranjevalni verigi daleč od prvotnega mesta izpusta, se živo srebro danes obravnava kot globalno onesnažilo (Poissant in sod., 2002).

Okoljske oblasti v več državah smatrajo živo srebro kot zelo pomembno snov s prepoznavnimi škodljivimi učinki. Zavedajo se potencialnih problemov, povezanih z uporabo in izpusti živega srebra in njegovih spojin, zaradi česar opravljajo meritve na nacionalni ravni ter omejujejo ali preprečujejo

določeno uporabo in izpuste. Ker pa je problem onesnaženja z živim srebrom globalne narave, so nekatere države prišle do zaključka, da meritve opravljene zgolj na nacionalni ravni niso popolnoma zadostne (Poissant in sod., 2002).

## 1.6 Živo srebro v Tržaškem zalivu

Tržaški zaliv je polzaprt zaliv v severovzhodnem delu Jadranskega morja. Površina zaliva znaša približno 600 km<sup>2</sup>, povprečna globina je 16 m, največja pa je, z izjemo izrazite vdolbine dna pred Piranskim zalivom, v osrednjem delu in znaša 25 m. Najpomembnejši vir celinske vode in anorganskih suspendiranih snovi je reka Soča, ki se izliva v severovzhodnem delu Tržaškega zaliva (Širca in sod., 1999).

Tržaški zaliv je močno onesnažen z živim srebrom (Horvat in sod., 1999). Raziskave dokazujejo, da je glavni vir onesnaženja z živim srebrom v Tržaškem zalivu zdaj že opuščeni rudnik v Idriji. V sedimentu in lebdečih plavinah Idrijce in Soče so koncentracije Hg še vedno zelo visoke, obe reki pa to živo srebro odnašata v Tržaški zaliv (Žagar in sod., 2001). Rudnik v Idriji, je bil aktiven skoraj 500 let in je bil zaprt leta 1995 (Širca in sod., 1999).

Tržaški zaliv je eden izmed najbolj onesnaženih delov Sredozemskega morja z živim srebrom, znatno pa je tudi onesnaženje z industrijskimi in hišnimi odplakami. Zaradi poslabšanja kvalitete vode v Tržaškem zalivu obstaja možnost sproščanja živega srebra iz sedimentov v vodni stolpec in zviševanje metilacije, ki lahko posledično poveča že tako visoko raven živega srebra v vodnih organizmih (Horvat in sod., 1999).

Masna bilanca celokupnega živega srebra v Tržaškem zalivu je sestavljena iz štirih glavnih skupin: vnos iz reke Soče, izmenjava s Severnim Jadranom, izmenjava z atmosfero in izmenjava s sedimentom. Upoštevana je tudi izguba živega srebra iz vodnega telesa na račun redukcije in volatilizacije anorganskega živega srebra (HgII), ki pa je bila smatrana kot malenkostna v masni bilanci v primerjavi z ostalimi izgubami in deloma tudi napram nizkim koncentracijam elementarnega živega srebra v vodi (Širca in sod., 1999). Letna masna bilanca Tržaškega zaliva kaže, da je glavni vir anorganskega živega srebra še vedno reka Soča medtem, ko je glavni vir metiliranega živega srebra sediment na dnu Tržaškega zaliva (Horvat in sod., 1999).

Kasnejše raziskave (Ramšak, 2006; Ramšak in sod., 2013) so pokazale, da je izmenjava z atmosfero približno istega reda velikosti kot izmenjava s Severnim Jadranom in zato nikakor ni zanemarljiva.

## 1.7 Hipoteze in cilji

### 1.7.1 Hipoteze

Preverimo razlike med metodami parametrizacije vetra z računom v excelu. Razlike v količini izmenjave med vodo in zrakom bi lahko bile velike, kar pomeni, da lahko izbira modela odločilno vpliva na račun izmenjave živega srebra med vodo in zrakom.

Pri časovnem povprečenju vetra prek daljših obdobij se izgubi del kinetične energije (konice). Ker parametrizacije hitrosti prenosa plina v odvisnosti od hitrosti vetra, razen po Liss in Merlivat (1986),

niso linearno odvisne od hitrosti vetra, je lahko napaka pri računu izmenjave živega srebra velika.

### 1.7.2 Cilj

Medsebojna primerjava različnih metod parametrizacije vetra, ki nastopajo v izračunu izmenjave plinov med vodo in zrakom. Ugotoviti ali in kako vpliva povprečenje vetra na izračun izmenjave. Določitev odstopanja med posameznimi metodami parametrizacije in različnimi časovnimi povprečenji vetra.

## 2 IZMENJAVA ŽIVEGA SREBRA MED VODO IN ZRAKOM

V literaturi najdemo različne modele za izračun izmenjave plinov med vodo in zrakom. Ti modeli temeljijo oziroma so bili razviti za izmenjavo CO<sub>2</sub>. Razvoj je sprožila predpostavka, da je CO<sub>2</sub> onesnaževalec okolja, ki povzroča globalno segrevanje. Danes so mnenja o tem zelo deljena. Nekateri znanstveniki so namreč prepričani prav nasprotno, da globalni dvig temperature povzroča zviševanje koncentracije CO<sub>2</sub> v atmosferi in da so glavni vir CO<sub>2</sub> oceani in ne človek s svojimi aktivnostmi (Durkin, 2007).

Zaradi podobnosti med CO<sub>2</sub> in Hg<sup>0</sup> lahko uporabimo enake enačbe za obe vrsti (Andersson in sod., 2007). Gre za modele, ki izmenjavo plina med vodo in zrakom določajo iz razlike med koncentracijo plina v zraku in vodi ter iz hitrosti vetra nad vodno površino (Wanninkhof, 1992).

Kljub temu, da so poskusi pokazali, da ima veter velik vpliv, pa hitrost vetra ni edini dejavnik, ki vpliva na hitrost prenosa plina. Ta je odvisna od turbulence na mejni plasti med zrakom in vodo. Stabilnost mejne plasti, tenzidi in mehurčki so le nekateri izmed dejavnikov, ki dodatno vplivajo na prenos plina (Wanninkhof, 1992).

Nekateri dejavniki so sicer povezani s hitrostjo vetra in jih lahko posredno zajamemo v enačbah, drugi pa s hitrostjo vetra nimajo povsem nobene povezave, zaradi česar obstaja verjetnost, da bodo rezultati dobljeni iz zvez, ki upoštevajo le vpliv hitrosti vetra na izmenjavo, napačni (Wanninkhof, 1992).

Parametri, ki so tesneje povezani s površinsko turbulenco, kot je na primer povratno sipanje mikrovalovnega sevanja iz vodne površine, bi lahko bolje napovedovali prenos plina. Zaradi tega so podatki o vetru, pridobljeni z radarskim anemometrom ali pa neposredni odnos med povratnim radarskim sipanjem in prenosom plina, primernejši za oceno prenosa plina od zapisov hitrosti vetra merjenih z ladij (Wanninkhof, 1992).

Jasna povezava obstaja tudi med izmenjavo živega srebra in temperaturo zraka in vode na območju mejne plasti (marine boundary layer). Izmenjava živega srebra poteka na mejni ploskvi med vodo in zrakom in mikro plast vode verjetno igra pomembno vlogo v tem procesu. Mogoče je sklepati, da je temperatura mikro plasti odvisna od sončnega sevanja prav tako kot temperatura zraka, kar lahko pojasni odnos med časovnim potekom izmenjave živega srebra in temperaturo zraka (Ferrara in sod., 2000).

Opažen je bil dnevni vzorec (diurnal cycle) prehajanja živega srebra. Izmenjava je bila tekom noči dva do petkrat manjša kot podnevi, iz česar je moč sklepati, da je sončno sevanje eden izmed glavnih faktorjev pri izhajanju hlapov živega srebra iz vodne površine v atmosfero (Ferrara in sod., 2000).

Najvišje dnevne vrednosti izmenjave živega srebra so bile opažene podnevi (137,5 ng/m<sup>2</sup>dan) v poletni sezoni, najnižje pa pozimi (28,7 ng/m<sup>2</sup>dan). Najnižje vrednosti so bile zabeležene v vseh sezonah ponoči: najvišja izmed teh vrednosti je bila izmerjena poleti (1,9 ng/m<sup>2</sup>h), verjetno zaradi višje temperature vode, ki je pospešila biotične in abiotične procese v vodnem stolpcu (Ferrara in sod., 2000).

## 2.1 Osnovna enačba

Osnovna enačba, s katero izračunamo končno količino izmenjanega plina, je pri vseh modelih enaka in zahteva meritve *DGM*, *TGM*, temperature vode (*T*) in hitrosti vetra (*u*<sub>10</sub>), ali ustrezne rezultate numeričnih modelov:

$$Hg_{evasion} = k_w \cdot \left( DGM - \frac{TGM}{H'} \right) \quad (1)$$

*Hg<sub>evasion</sub>* je izmenjava živega srebra med vodo in zrakom [ng/m<sup>2</sup>h].

*k<sub>w</sub>* je hitrost prenosa plina [cm/h].

*DGM* je raztopljeno plinasto živo srebro [pg/l].

*TGM* je celokupno plinasto živo srebro v zraku [ng/m<sup>3</sup>].

*H'* je brezdimenzijsko Henryjevo število.

## 2.2 Henryjevo število

*H'* je brezdimenzijsko Henryjevo število pri določeni temperaturi. Henryjevo število za posamezen plin variira glede na različne dejavnike kot sta temperatura in slanost zgornje plasti vode. Henryjevo število se navadno zmanjšuje s povečanjem temperature in koncentracije slanosti. Poleg tega se, glede na značilnosti plina, glede na vrsto soli in topnost plina, spreminja (Andersson in sod., 2008).

Osnovna enačba za izračun Henryjevega števila je:

$$H = \frac{RT\rho_w H'}{M_w} \quad (2)$$

kjer je *M<sub>w</sub>* molarna teža vode 0,01801528 (kg/mol), *R* je plinska konstanta 8,2058 · 10<sup>-2</sup> [atmdm<sup>3</sup>/Kmol], *ρ<sub>w</sub>* je gostota vode v kg/dm<sup>3</sup> in *T* je temperatura v Kelvinih.

S pomočjo osnovne enačbe in eksperimentalno določene krivulje lahko izračunamo brezdimenzijsko Henryjevo število. Obstaja več različnih načinov, pri čemer je najpogosteje uporabljen način po Sanemasa (1975), kjer je enačba za izračun izpeljana za demineralizirano (MQ) vodo:



$$H = 10^{-\frac{1078}{T} + 6,25} \quad (3)$$

$$H' = 10^{-\frac{1078}{T} + 6,25} \cdot \frac{M_w}{RT\rho_w} \quad (3a)$$

Kasneje so Andersson in sod. (2004, 2008) na podlagi eksperimentalnih rezultatov izpeljala novi dve enačbi, ki ustrezata tako MQ kot slani vodi.

Enačba linearne regresije za temperaturni interval od 5 do 35°C opisana v Andersson in sod. (2004) se glasi:

$$H = \exp\left(\frac{-2708,4}{T} + 15,151\right) \quad (4)$$

$$H' = \exp\left(\frac{-2708,4}{T} + 15,151\right) \cdot \frac{M_w}{RT\rho_w} \quad (4a)$$

Glede na objavljene rezultate se lahko ustrezno Henryjevo število izračuna po enaki enačbi tako za MQ kot za slano vodo s slanostjo 35 PSU.

Kasneje so Andersson in sod. (2008) izpeljali še eno enačbo, tokrat za direkten izračun brezdimenzijskega Henryjevega števila. Ker so bili rezultati eksperimenta za MQ vodo in umetno slano vodo zelo podobni, so jih obravnavali kot eno, pri čemer je nezanesljivost podatkov okoli 10% (interval zaupanja 95% in prostostna stopnja 7). Iz združenih podatkov dobimo enačbo:

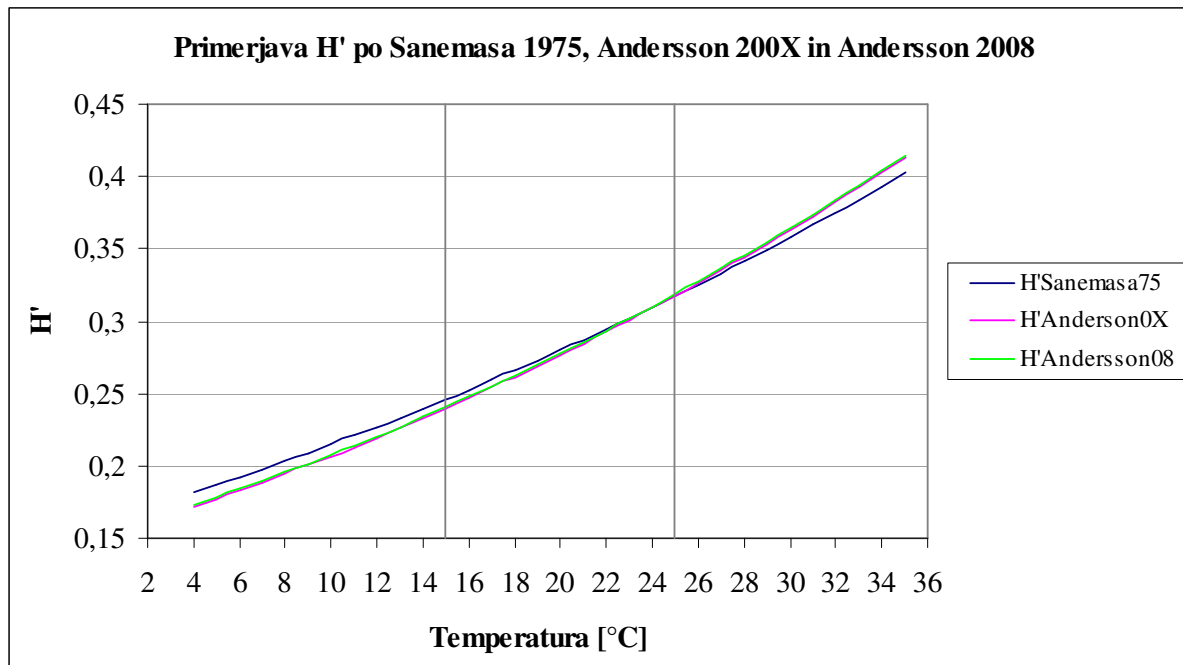
$$H' = \exp\left(\frac{-2404,3}{T} + 6,92\right) \quad (5)$$

Po tej enačbi lahko izračunamo brezdimenzijsko Henryjevo število za elementarno živo srebro v MQ vodi in prav tako za morskovo vodo, za različne temperature (Andersson in sod., 2008).

Umetna morska voda sestavljena iz mešanice natrijevega, magnezijevega, kalcijevega in kalijevega klorida ter natrijevega sulfata in je ionske jakosti 0,71 M, kar ustreza slanosti 37‰ (Andersson in sod., 2008).

Na tem mestu je potrebno poudariti, da so razlike med posameznimi izračuni  $H'$  majhne. Rezultate smo primerjali glede na  $H'$  izračunan po Andersson in sod. (2008), ki smo ga uporabili tudi pri vseh nadaljnjih izračunih. Odstopanje  $H'$  po Andersson in sod. (2004) od  $H'$  po Andersson in sod. (2008) ni, v intervalu od 4 °C do 35°C, nikjer večje od 1%. Razlika med njima je najmanjša pri temperaturi 31°C. Kot vidimo na grafikonu 1, krivulji skoraj sovpadata, pri končnem rezultatu za  $Hg_{evasion}$  pa je odstopanje skoraj nično (približno 0,02 kg/leto, kot je razvidno iz preglednice 1). Odstopanje med  $H'$  po Sanemasa (1975) in  $H'$  po Andersson in sod. (2008) je pri temperaturnem intervalu od 4 °C do 35 °C največje pri 4 °C (5%), pri temperaturi 23,44 °C (296,59 K) je  $H'$  izračunan po Sanemasa (1975) ali

po Andersson in sod. (2008) popolnoma enak. Razlike v končnih rezultatih so približno 0,1 kg/leto (preglednica 1), kar je v primerjavi s celoletno izmenjavo zanemarljivo. Pri naših izračunih se nahajamo znotraj temperaturnega intervala od 15 °C do 25 °C.



Grafikon 1: Primerjava med brezdimenzijskimi Henryjevimi števili izračunanimi s tremi različnimi enačbami, Sanemasa (1975), Andersson in sod. (2004) in Andersson in sod. (2008).

Preglednica 1: Razlike med končnimi (letnimi) rezultati glede na upoštevanje različnih Henryjevih števil.

	$Hg_{ev,leto,TZ}$ za $H'_{Sanemasa75}$ [kg]	$Hg_{ev,leto,TZ}$ za $H'_{Andersson04}$ [kg]	$Hg_{ev,leto,TZ}$ za $H'_{Andersson08}$ [kg]	Razlika: $Hg_{ev,leto,TZ,A08} -$ $Hg_{ev,leto,TZ,S75}$ [kg]	Razlika: $Hg_{ev,leto,TZ,A08} -$ $Hg_{ev,leto,TZ,A04}$ [kg]
<b>LM86</b>	50,228	50,176	50,186	-0,041	0,010
<b>W92</b>	135,968	135,832	135,859	-0,109	0,027
<b>W99</b>	151,479	151,322	151,352	-0,127	0,031
<b>N00</b>	104,120	104,015	104,036	-0,084	0,021
<b>M01</b>	124,856	124,736	124,761	-0,096	0,025

### 2.3 Opis modelov za izračun $Hg_{evasion}$ in posamezne enačbe parametrizacije

Pomen simbolov, ki se pojavljajo v vseh enačbah parametrizacij (enačbe od 6 do 14):

$k_w$  je hitrost prenosa plina [cm/h].

$u_{10}$  je hitrost vetra 10 m nad gladino vode [m/s].

$Sc_{Hg}$  je Schmidtovo število za živo srebro.

660 je Schmidtovo število  $CO_2$  v morski vodi pri 20 stopinjah °C.

### 2.3.1 Liss in Merlivat 1986

Parametrizacija temelji na podlagi rezultatov eksperimenta s sledilom. Ker so bile meritve v študiji opravljene samo za veter s hitrostjo do 8 m/s, so za višje hitrosti vetra te rezultate ekstrapolirali na podlagi oblike krivulje prenosa plina v odvisnosti od vetra, dobljene iz eksperimentov v vetrovniku (Wanninkhof, 1992). Na podlagi rezultatov eksperimenta v vetrovnem tunelu kalibriranih z meritvami na jezeru sta Liss in Merlivat (1986) podala tri linearne segmente hitrosti prenosa plina, za gladek režim (enačba 6), kjer je površina vode mirna, za režim z valovito površino (enačba 7) pri čemer pa valovi niso tako veliki, da bi se lomili in za režim lomljenja valov (enačba 8), kjer zaradi tega prihaja do pojava mehurčkov.

$$k_w = 0,17 \cdot u_{10} \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad \text{za } u_{10} \leq 3,6 \text{ m/s} \quad (6)$$

$$k_w = (2,85 \cdot u_{10} - 9,65) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{za } 3,6 \text{ m/s} < u_{10} \leq 13 \text{ m/s} \quad (7)$$

$$k_w = (5,9 \cdot u_{10} - 49,3) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{za } u_{10} > 13 \text{ m/s} \quad (8)$$

V nadaljnjem besedilu bomo za parametrizacijo oziroma model, razvit v Liss in Merlivat (1986), uporabljali kratico LM86.

### 2.3.2 Wanninkhof 1992

Wanninkhof (1992) je prišel do zaključka, da dajejo do takrat razvite parametrizacije vetra zelo različne vrednosti glede na to ali uporabimo dolgoročna ali kratkoročna povprečenja vetra. Parametrizacija vetra LM86 daje, zaradi kratkega časovnega intervala merjenja, prenizke vrednosti, če uporabimo dolgoročna povprečenja vetra. Na podlagi meritev ogljika  $^{14}\text{C}$  in rezultatov vetrovnika je Wanninkhof (1992) podal dve kvadratni enačbi za parametrizacijo vetra. Prvo enačbo (enačba 9) uporabimo pri dolgoročno povprečenih vrednostih vetra, drugo (enačba 10) pa pri stalnih vetrovih oziroma kadar imamo meritve in situ. Z višjim koeficientom pri povprečenih vrednostih nadoknadimo »izgubljene« konice vetra znotraj intervala povprečenja.

$$k_w = 0,39 \cdot u_{10}^2 \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$k_w = 0,31 \cdot u_{10}^2 \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

V nadaljnjem besedilu bomo za parametrizacijo oziroma model, razvit v Wanninkhof (1992), uporabljali kratico W92.

### 2.3.3 Wanninkhof in McGillis 1999

Na podlagi rezultatov pridobljenih na odpravi po Severnem Atlantiku (Gas Ex-98) sta Wanninkhof in McGillis (1999) podala kubično odvisnost med izmenjavo plina in trenutne (ali kratkoročne) hitrosti vetra. Teoretična osnova za takšno odvisnost temelji na zaostalem prenosu plina pri nizkih in srednjih hitrostih vetra zaradi surfaktantov, ki so navzoči v oceanih in povečanega prenosa zaradi mehurčkov pri višjih hitrostih vetra. Predlagana kubična zveza kaže šibkejšo odvisnost prenosa plina pri nizkih in precej močnejšo odvisnost pri visokih hitrostih vetra kot predhodne zveze. Predpostavila sta, da je razlog za močnejšo odvisnost pri visokih hitrostih vetra v mehurčkih, medtem ko je šibkejša odvisnost pri nižjih hitrostih vetra posledica zaostalega prenosa plina zaradi surfaktantov (Wanninkhof in McGillis, 1999).

Enačbo (11) uporabimo pri stalnih vetrovih oziroma pri kratkoročnem povprečenju.

$$k_w = 0,0283 \cdot u_{10}^3 \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Zveza za daljša časovna obdobja (več kot mesec) je bila razvita ob predpostavki Weibullove porazdelitve povprečenih hitrosti vetra od 0-20 m/s, za izračun dolgoročnega prenosa plina. Enačbo (12) uporabimo pri povprečenih vrednostih vetra oziroma pri dolgoročnem povprečenju. Rezultat ustreza polinomski obliki:

$$k_w = (1,09 \cdot u_{10} - 0,333 \cdot u_{10}^2 + 0,078 \cdot u_{10}^3) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

V nadaljnjem besedilu bomo za parametrizacijo oziroma model, razvit v Wanninkhof in McGillis (1999), uporabljali kratico WM99.

### 2.3.4 Nightingale 2000

Parametrizacija izhaja iz meritev izmenjave plina med vodo in zrakom, ki so bile pridobljene iz dveh namernih poizkusov s sledili v južnem delu Severnega morja februarja 1992 in 1993. Prvič so bile v in situ eksperimentu izmenjave plina, kot nehlapljivo sledilo uporabljene spore bakterije *Bacillus globigii* var. Niger. To nehlapljivo sledilo se uporablja za popravke zaradi razpršenega redčenja hlapljivih markerjev, kar omogoča oceno vpliva mehurčkov na hitrost izmenjave plina. Podatki iz prejšnjih dvojno sledilnih poizkusov so bili ponovno ovrednoteni in ugotovitve kažejo, da so rezultati iz vseh poskusov z dvema slediloma medsebojno usklajeni in da so primerljivi z oceno globalne izmenjave plina, pridobljene na podlagi dviganja naravnega in umetno pridobljenega radioaktivnega ogljika (Nightingale in sod., 2000).

$$k_w = (0,222 \cdot u_{10}^2 + 0,333 \cdot u_{10}) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (13)$$

V nadaljnjem besedilu bomo za parametrizacijo oziroma model, razvit v Nightingale in sod. (2000), uporabljali kratico N00.

### 2.3.5 McGillis 2001

Čeprav je bila skladnost kvadratne parametrizacije vzpodbudna, je v nasprotju z vedno večjim številom dokazov, da  $k_w$  pri nizkih hitrostih vetra ne limitira k nič temveč k asimptoti z neko končno vrednostjo. Pri večini oceanskih raziskav je bilo le malo opazovanj opravljenih pri  $u_{10} < 4$  m/s, zato so rezultate ekstrapolirali proti nič, predvsem zato, ker študije za celinske vode v vetrovnikih kažejo, da je, v mirujočih pogojih,  $k_{CO_2} < 1$  cm/h. Direktno meritve toka so zagotovile več podatkov pri nizkih hitrostih vetra v oceanih in jasno kažejo neničelni trend. McGillis in sod. (2001) so uporabili asimptoto z vrednostjo 3,3 cm/h, ki se ujema s podatki, pridobljenimi v Severnem Atlantiku (Wanninkhof in sod., 2009).

Po navedbah McGillis in sod. (2001) je ta parametrizacija hitrosti prenosa CO<sub>2</sub> na splošno skladna z meritvami na izotopih in z rezultati, dobljenimi z posrednimi metodami. Predvsem gre za dobro skladnost pri vetrovih s hitrostmi manjšimi od 11 m/s.

$$k_w = (0,026 \cdot u_{10}^3 + 3,3) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (14)$$

V nadaljnjem besedilu bomo za parametrizacijo oziroma model, razvit v McGillis in sod. (2001), uporabljali kratico M01.

## 2.4 Podatki

Vsi podatki, ki jih uporabljamo za račun so privzeti iz diplomskega dela Ramšak (2006).

### 2.4.1 Podatki o vetru

V letih od 1975 do 1990 so bile na postaji Beli Križ, nad Portorožem, opravljene meritve hitrosti in smeri vetra, ki jih je opravil hidrometeorološki zavod (sedaj Agencija Republike Slovenije za okolje). Meritve, opravljene na tej postaji, so reprezentativne za vetrovne razmere na južni strani Tržaškega zaliva. Za tipično leto je bilo izbrano leto 1988, saj so le za to leto bili na voljo popolni podatki urnih smeri in hitrosti vetra. Iste podatke so kot »tipično leto« pri modelnih simulacijah uporabili tudi Širca in sod. (1999). Žal je bila postaja Beli Križ leta 1990 zaradi ekonomskih razlogov opuščena in se meritve od takrat naprej izvajajo na letališču v Portorožu, ki je zaradi svoje lege bistveno manj ugoden za opis vetrovnih razmer v širši okolici. (Ramšak, 2006 in njeni viri). Tipično leto smo razdelili na štiri sezone (preglednica 2), za katere smo iz meritev določili povprečno temperaturo vode na površini, TGM in DGM.

Pozimi nad Tržaškim zalivom burja (smer SV) pogosto doseže najvišje hitrosti tudi nad 30 m/s, za modeliranje pa je pomembnejši podatek, da lahko s hitrostjo 16 m/s piha neprekinjeno tudi več dni (Žagar in sod., 2001).

Urne povprečne vrednosti vetra za opazovano leto smo razdelili po intervalih in določili dolžino posameznega obdobja (preglednica 3), v katerem je pihal veter določene jakosti. Postopek določitve intervalov in dolžine trajanja vetra v posameznem intervalu je podrobno opisan v Ramšak (2006). Iz preglednice 3 je razvidno, da je prvi interval hitrosti vetra od 0 do 4 m/s, ker privzamemo, da je pri hitrostih vetra manjših od 4 m/s, izmenjava živega srebra med vodo in zrakom konstanta in majhna. Isti princip je uporabljen tudi v modelu PCFLOW3D, kjer za hitrosti vetra manjše od 4 m/s privzamemo slednjo vrednost, saj poteka izmenjava med vodo in zrakom tudi zaradi termodinamičnih vplivov pri nizkih hitrostih vetra (Ramšak, 2006).

Preglednica 2: Meseci, ki spadajo v posamezno sezono.

Sezona	Meseci		
Pomlad	april	maj	junij
Poletje	julij	avgust	september
Jesen	oktober	november	december
Zima	januar	februar	marec

Preglednica 3: Podatki o trajanju določene hitrosti vetra razdeljeni na intervale.

Hitrost vetra [m/s]	Trajanje [h]			
	Pomlad	Poletje	Jesen	Zima
0-4	1373	1509	1429	1327
4-5	233	160	169	169
5-6	223	134	135	121
6-7	147	95	94	123
7-8	89	96	74	129
8-9	53	75	60	98
9-10	19	58	59	86
10-11	14	36	68	47
11-12	17	23	40	42
12-13	7	9	33	22
13-14	3	7	20	12
14-15	4	2	13	7
15-16	0	4	10	1
16-17	2		3	
17-18			1	

#### 2.4.2 Povprečenje vetra

Zanimalo nas je tudi, kako povprečenje vetra vpliva na končni rezultat izračuna izmenjave živega srebra. Veter smo zato povprečili prek 3, 6 in 12 urnih intervalov in sicer na dva načina. Prvi način so drseča povprečja s krožnim zaključevanjem za posamezno sezono in drugi so navadna aritmetična povprečja (osnovni princip je prikazan v preglednici 4). Pri drsečih povprečjih je zanimivo to, da

dobimo popolnoma enake rezultate, če krožno zaključujemo po sezonah ali pa, če krožno zaključimo po letu in podatke nato razdelimo po sezonah. Dobljene podatke povprečenj smo rangirali v razrede, kot je opisano zgoraj, za vsak razred smo določili trajanje in ponovno izvedli račun izmenjave živega srebra.

Preglednica 4: Prikaz uporabe aritmetičnega in drsečega povprečenja.

čas meritve	veter	drseča 3 urna	aritmetična 3 urna
1	a	$(i+a+b)/3$	$(a+b+c)/3$
2	b	$(a+b+c)/3$	$(a+b+c)/3$
3	c	$(b+c+d)/3$	$(a+b+c)/3$
4	d	$(c+d+e)/3$	$(d+e+f)/3$
5	e	$(d+e+f)/3$	$(d+e+f)/3$
6	f	$(e+f+g)/3$	$(d+e+f)/3$
7	g	$(f+g+h)/3$	$(g+h+i)/3$
8	h	$(g+h+i)/3$	$(g+h+i)/3$
9	i	$(h+i+a)/3$	$(g+h+i)/3$

Preglednica 5: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za pomlad na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje.

	Drseča povprečja				Aritmetična povprečja		
	1 - urno povprečje	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval
hitrost vetra [m/s]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]
<b>0 - 4</b>	1373	1368	1372	1401	1383	1386	1404
<b>4 - 5</b>	233	242	240	229	225	234	204
<b>5 - 6</b>	223	224	220	244	237	234	264
<b>6 - 7</b>	147	163	187	164	150	162	168
<b>7 - 8</b>	89	80	70	61	78	72	36
<b>8 - 9</b>	53	46	44	36	42	42	60
<b>9 - 10</b>	19	18	13	21	24	12	24
<b>10 - 11</b>	14	10	7	14	12	6	24
<b>11 - 12</b>	17	21	21	9	24	30	
<b>12 - 13</b>	7	4	4	5	3	0	
<b>13 - 14</b>	3	6	5		3	6	
<b>14 - 15</b>	4	0	1		0		
<b>15 - 16</b>	0	0			0		
<b>16 - 17</b>	2	2			3		

Preglednica 6: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za poletje na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje.

	Drseča povprečja				Aritmetična povprečja		
	1 - urno povprečje	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval
hitrost vetra [m/s]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]
0 - 4	1509	1487	1484	1466	1473	1488	1452
4 - 5	160	177	191	217	189	180	240
5 - 6	134	134	142	133	144	156	108
6 - 7	95	124	123	144	120	114	156
7 - 8	96	94	82	82	93	108	96
8 - 9	75	55	59	65	45	30	60
9 - 10	58	60	58	52	69	48	24
10 - 11	36	38	43	22	27	60	48
11 - 12	23	16	11	18	30	12	24
12 - 13	9	14	10	7	12	6	
13 - 14	7	8	5	2	6	6	
14 - 15	2	1					
15 - 16	4						

Preglednica 7: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za jesen na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje.

	Drseča povprečja				Aritmetična povprečja		
	1 - urno povprečje	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval
hitrost vetra [m/s]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]
0 - 4	1429	1422	1417	1406	1416	1434	1416
4 - 5	169	165	162	200	177	132	204
5 - 6	135	148	173	164	153	180	132
6 - 7	94	102	95	93	93	120	108
7 - 8	74	63	63	69	54	42	84
8 - 9	60	61	50	47	78	42	72
9 - 10	59	61	73	59	48	78	36
10 - 11	68	74	70	66	75	78	48
11 - 12	40	43	44	59	51	42	48
12 - 13	33	35	35	22	27	36	48
13 - 14	20	10	7	7	12	6	0
14 - 15	13	7	2	5	6	0	0
15 - 16	10	14	15	11	15	12	12
16 - 17	3	3	2		3	6	
17 - 18	1						



Preglednica 8: Trajanje posameznega intervala hitrosti vetra pri povprečenju vetra za zimo na 3, 6 in 12 urni interval za drseče povprečenje in za aritmetično povprečenje (zima).

	Drseča povprečja				Aritmetična povprečja		
	1 - urno povprečje	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval	3 - urni interval	6 - urni interval	12 - urni interval
hitrost vetra [m/s]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]	trajanje [h]
0 - 4	1327	1320	1300	1265	1323	1284	1260
4 - 5	169	168	188	185	156	228	180
5 - 6	121	135	141	173	135	102	180
6 - 7	123	123	133	154	144	126	132
7 - 8	129	116	117	166	108	132	204
8 - 9	98	115	133	101	108	144	84
9 - 10	86	83	66	68	84	66	60
10 - 11	47	55	53	37	54	42	60
11 - 12	42	31	27	27	30	30	12
12 - 13	22	26	21	8	33	30	12
13 - 14	12	11	5		9		
14 - 15	7	1					
15 - 16	1						

#### 2.4.3 Podatki o temperaturi vode na površini

Tako Schmidtovo število, ki se pojavlja v vseh enačbah za izračun hitrosti prenosa plina (Liss in Merlivat, 1986; Wanninkhof, 1992; Wanninkhof in McGillis, 1999; Nightingale in sod., 2000; McGillis in sod., 2001) kot tudi Henryjevo število, ki nastopa v enačbi za izračun količine izmenjave živega srebra ( $Hg_{evasion}$ ), sta odvisna od temperature vode na površini.

Meritve temperature vode v Tržaškem zalivu so bile opravljene v 27 točkah na več globinah (Žagar, 1999). Pri računu izmenjave živega srebra med vodo in zrakom ( $Hg_{evasion}$ ) in prav tako pri vseh računih hitrosti prenosa plina ( $k_w$ ) so uporabljene povprečne sezonske vrednosti temperature vode na površini v Tržaškem zalivu.

Schmidtovo število je razmerje med kinematično viskoznostjo vode in difuzijo živega srebra ( $Hg^0$ ). Vrednosti  $Sc_{Hg}$  za destilirano vodo izračunamo s pomočjo metode Wilke-Chang, ki je opisana v Reid in sod. (1987) in jo za morsko vodo popravimo po principu, ki je opisan v Wanninkhof (1992) (Andersson in sod., 2007).

#### 2.4.4 Schmidtovo število

Osnovna enačba za izračun Schmidtovega števila:

$$Sc_{Hg} = \frac{v}{D} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (15)$$

$\nu$  je kinematična viskoznost destilirane vode (topila) [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$D$  je koeficient difuzije [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$\eta$  je dinamična viskoznost topila [cP] (1 cP - centipoise = 0,001 Pa s = 0,001 kg/ms)

Kinematično viskoznost destilirane vode pomnožimo s faktorjem

$1,052 + 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot T_w + 5,0 \cdot 10^{-6} \cdot T_w^2 - 5 \cdot 10^{-7} \cdot T_w^3$  ( $T_w$  je v stopinjah Celzija), da dobimo

kinematično viskoznost morske vode s slanostjo 35‰ (Wanninkhof, 1992).

Razlika v difuzijskem koeficientu in viskoznosti med celinsko in morskovo vodo povečuje Schmidtovo število za pline v morski vodi za približno 10% v primerjavi s sladko vodo pri enaki temperaturi (Wanninkhof, 1992).

Koeficient difuzije je bil izračunan po enačbi:

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\Phi M)^{0,5} \cdot T}{\eta \cdot V^{0,6}} \quad (16)$$

$M$  je molekularna teža topila (vode)

$T$  je temperatura topila [K]

$\Phi$  je asociacijski faktor topila; Wilke in Chang (Reid in sod., 1987) priporočata  $\Phi = 2,6$ , če je topilo voda

$\eta$  je viskoznost topila [cP]

$V$  je molarni volumen topljenca v točki vrelišča [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

$$V = 0,285 \cdot V_c^{1,048} \quad (17)$$

kjer je:

$V_c$  kritični volumen;  $V_c(\text{Hg}) = 42,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$

To pomeni, da je po zgornji enačbi:  $V(\text{Hg}) = 14,57 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Na osnovi enačb 15, 16, 17 in podatkov o posameznih členih, ki v teh enačbah nastopajo, je bila narejena preglednica 9, kjer je podano  $Sc_{Hg}$  v odvisnosti od temperature vode, s pomočjo katere so na osnovi danih sezonskih temperatur interpolirali sezonske vrednosti  $Sc_{Hg}$  (Ramšak, 2006 in njeni viri).

Preglednica 9: Vrednosti Schmidtovega števila za posamezno sezono, povzeto po Ramšak (2006).

	$T_w$ [°C]	$T$ [K]	$Sc_{Hg}$
<b>Pomlad</b>	15,8	288,95	493,2
<b>Poletje</b>	25,1	298,25	311,6
<b>Jesen</b>	15,9	289,05	490,6
<b>Zima</b>	7,8	280,95	761

Henryjeva konstanta predstavlja porazdelitveni koeficient za elementarno živo srebro ( $\text{Hg}^0$ ) med vodo in zrakom. Za izračun brezdimenzijskega Henryjevega števila smo uporabili enačbo po Andersson in

sod. (2008), po kateri lahko izračunamo  $H'$  tako za celinsko kot za morsko vodo (enačba 5). Kot vidimo, je edina spremenljivka v tej enačbi temperatura vode na površini ( $T$ ) v Kelvinih:

$$H' = \exp\left(\frac{-2404,3}{T} + 6,92\right)$$

Izračunane vrednosti brezdimenzijskega Henryjevega števila so podane v preglednici 10.

Preglednica 10: Vrednosti brezdimenzijskega Henryjevega števila izračunane po Andersson in sod. (2008) za posamezno sezono.

	$T$ [K]	$H'$
<b>Pomlad</b>	288,95	0,2464
<b>Poletje</b>	298,25	0,3194
<b>Jesen</b>	289,05	0,2471
<b>Zima</b>	280,95	0,1944

#### 2.4.5 Podatki o koncentraciji TGM

Za vrednosti koncentracij  $TGM$  smo vzeli sezonske meritve, izvedene v sklopu projekta Mercyms, opravljene v letu 2004, na območju Tržaškega zaliva. Meritve  $TGM$  so bile opravljene samo spomladi (april in maj 2004) in poleti (julij in avgust 2004), zato smo za vrednost koncentracije  $TGM$  jeseni in pozimi prevzeli kar vrednosti izmerjene spomladi. Meritve so sicer trajale tri tedne v vsaki sezoni. S povprečenjem teh vrednosti smo dobili sezonske reprezentativne vrednosti, ki smo jih uporabili v računu (Ramšak, 2006). Vrednosti  $TGM$  so podane v preglednici 11.

Preglednica 11: Vrednosti  $TGM$  za posamezne sezone.

	$TGM$ [ng/m <sup>3</sup> ]
<b>Pomlad</b>	1,83
<b>Poletje</b>	3,20
<b>Jesen</b>	1,83
<b>Zima</b>	1,83

Vidimo, da je vrednost  $TGM$  poleti zelo visoka. V okviru diplomske naloge Ramšak (2006) so izvedli še dodaten račun kjer so upoštevali 1,8 ng/m<sup>3</sup> za  $TGM$ -poletje, saj naj bi se  $TGM$  na tej geografski širini gibal nekje znotraj intervala 1,8 - 2,0 ng/m<sup>3</sup> (Ramšak, 2006). Razlika med končnima letnima izračunoma je znašala samo en kilogram, kar pri velikostnem razredu 100 kg predstavlja minimalno razliko. Iz tega so sklepali, da ima koncentracija  $DGM$  precej večji vpliv na izračun izmenjave plinov kot koncentracija  $TGM$ .

#### 2.4.6 Podatki o koncentraciji DGM

Tudi meritev  $DGM$  v Tržaškem zalivu je razmeroma malo, zato se je bilo potrebno zadovoljiti s tistimi, ki so na voljo. Pri izračunu smo tako uporabili podatke za pomlad 2005, ki so bili zbrani na

ekspediciji raziskovalne ladje Urania v letih 2003 in 2004. Za poletje smo imeli na voljo podatke meritev septembra 2003, za jesen pa meritve opravljene novembra 2004 (Ramšak, 2006 in njeni viri).

Za račun izmenjave smo upoštevali samo meritve v površinskem sloju, saj te koncentracije v največji meri vplivajo na izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom (Ramšak, 2006).

Vrednost koncentracije *DGM* je za pomlad, poletje in jesen izračunana kot povprečje meritev v površinskem sloju. Ker za zimo ni bilo podatkov o koncentraciji *DGM*, smo privzeli vrednost, ki je enaka povprečju dveh sosednjih sezon, jeseni in pomladi (Ramšak, 2006). Vrednosti *DGM* za posamezne sezone so podane v preglednici 12.

Preglednica 12: Vrednosti *DGM* za posamezne sezone.

	<i>DGM</i> [pg/l]
<b>Pomlad</b>	153,5
<b>Poletje</b>	246,4
<b>Jesen</b>	150
<b>Zima</b>	151,8

V okviru sezonskih meritev leta 2003 in 2004 so bile severnem Jadranskem morju v isti sezoni izmerjene trikrat večje koncentracije *DGM* (670 pmol/l oziroma 134,4 ng/l) kot v preostalem Sredozemskem morju (140 – 220 pmol/l oziroma 28,08 – 44,13 ng/l) (Andersson in sod., 2007).

## 2.5 Postopek izračuna

Za vsako sezono smo izračunali hitrost prenosa plina po enačbah parametrizacij 6, 7, 8, 9, 12, 13 in 14. Nekateri avtorji (Wanninkhof, 1992; Wanninkhof in McGillis, 1999) podajajo dve enačbi za izračun hitrosti prenosa plina. Ena ustreza kratkoročnemu povprečenju in druga dolgoročnemu. Ker je račun izveden na podlagi celoletnih meritev vetra, ki so povprečene na eno uro, in ker smo te podatke še dodatno sortirali in rangirali, smo pri teh treh parametrizacijah uporabili enačbe za dolgoročno povprečenja, ki upoštevajo izgubo konic vetra med povprečevanjem.

Na osnovi opisanih podatkov smo izračunali izmenjavo živega srebra (v ng/m<sup>2</sup>h) za posamezen interval hitrosti vetra. Vsakemu takemu intervalu pripada trajanje, s katerim smo pomnožili vrednosti izmenjave živega srebra in dobili rezultat izmenjave na enoto površine (v ng/m<sup>2</sup>). Ker nas je zanimala vrednost izmenjave za celotni Tržaški zaliv, smo dobljene vrednosti pomnožili s približno površino Tržaškega zaliva (600 km<sup>2</sup>). Da bi dobili vrednost, ki predstavlja izmenjavo v enem letu, smo te vrednosti še sešteli. Rezultati, ki smo jih dobili, predstavljajo količino izmenjave živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu v enem letu za posamezno parametrizacijo.

Podrobno je prikazan izračun izmenjave za jesen. Podatki so naslednji:

$$u_{10} = 7 \text{ m/s (interval hitrosti vetra 6-7 m/s)}$$

$$T_w = 289,05 \text{ K}$$

$$S_{CHg} = 490,6$$

$$TGM = 1,83 \text{ ng/m}^3$$

$$DGM = 150 \text{ pg/l}$$

$$t = 94 \text{ h}$$

$$P_{TZ} = 600 \text{ km}^2$$

LM86 za  $3,6 \text{ m/s} < u_{10} \leq 13 \text{ m/s}$  (enačba 7):

$$k_w = (2,85 \cdot u_{10} - 9,65) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = (2,85 \cdot 7 - 9,65) \cdot \left( \frac{490,6}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = 11,95 \text{ cm/h}$$

W92 za dolgoročno povprečenje (enačba 9):

$$k_w = 0,39 \cdot u_{10}^2 \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = 0,39 \cdot 7^2 \cdot \left( \frac{490,6}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = 22,17 \text{ cm/h}$$

WM99 za dolgoročno povprečenje (enačba 12):

$$k_w = (1,09 \cdot u_{10} - 0,333 \cdot u_{10}^2 + 0,078 \cdot u_{10}^3) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = 20,96 \text{ cm/h}$$

N00 za povprečne vrednosti hitrosti vetra (enačba 13):

$$k_w = (0,222 \cdot u_{10}^2 + 0,333 \cdot u_{10}) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = (0,222 \cdot 7^2 + 0,333 \cdot 7) \cdot \left( \frac{490,6}{660} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$k_w = 15,32 \text{ cm/h}$$

M01 (enačba 14):

$$k_w = (0,026 \cdot u_{10}^3 + 3,3) \cdot \left( \frac{Sc_{Hg}}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = (0,026 \cdot 7^3 + 3,3) \cdot \left( \frac{490,6}{660} \right)^{-\frac{1}{2}} = 14,17 \text{ cm/h}$$

Za prikaz nadaljnega izračuna vzamemo parametrizacijo N00 saj je od tu naprej postopek računa za vse parametrizacije enak, le da upoštevamo ustrezno hitrost izmenjave plina  $k_w$ . Najprej po enačbi 5 izračunamo brezdimenzijsko Henryjevo število in nato po enačbi 1 izračunamo količino izmenjave na površinsko enoto v eni časovni enoti. Ta rezultat pomnožimo še s trajanjem in s površino Tržaškega zaliva.

$$H' = \exp\left(\frac{-2404,3}{T} + 6,92\right) = \exp\left(\frac{-2404,3}{289,05} + 6,92\right) = 0,2471$$

$$Hg_{\text{evasion}} = k_w \cdot \left( DGM - \frac{TGM}{H'} \right) = 15,32 \text{ cm/h} \cdot \left( 150 \text{ pg/l} - \frac{1,83 \text{ ng/m}^3}{0,2471} \right) = 21,85 \text{ ng/m}^2\text{h}$$

$$Hg_{\text{evasion, jesen(6-7), TZ}} = Hg_{\text{evasion}} \cdot P_{TZ} \cdot t_{\text{jesen(6-7)}} = 21,85 \text{ ng/m}^3\text{h} \cdot 6 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \cdot 94 \text{ h}$$

$$Hg_{\text{evasion, jesen(6-7), TZ}} = 1,23 \cdot 10^{12} \text{ ng} = 1,23 \text{ kg}$$

Dobljen rezultat nam pove kolikšna je bila izmenjava jeseni, ko je veter pihal s hitrostjo od 6-7 m/s v celotnem Tržaškem zalivu glede na parametrizacijo N00.

Po enakem postopku izračunamo izmenjavo še za vse ostale intervale hitrosti vetra za vse štiri sezone, dobljene vrednosti za posamezne sezone pa seštejemo, da dobimo letno vrednost izmenjave za celoten Tržaški zaliv. Celoten račun ponovimo za vsako izmed parametrizacij. Povsem enak račun izvedemo še s povprečenimi vrednostmi vetra.

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

V nadaljevanju (preglednice 13, 14, 15 in 16) prikazujemo rezultate izračunov z različnimi parametrizacijami vetra po sezonah.

Preglednica 13: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ng/m<sup>2</sup>h] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za spomladansko sezono. Na koncu je podan še seštevek, ki predstavlja izmenjavo v Tržaškem zalivu spomladi za posamezen model.

POMLAD	hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	LM86		W92		WM99		N00		M01	
				$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]
0-4		4	1373	1,2068	0,9941	10,5492	8,6904	6,8029	5,6042	8,2567	6,8019	8,3920	6,9133
4-5		5	233	7,7766	1,0872	16,4831	2,3043	11,6227	1,6249	12,1975	1,7052	11,0732	1,5480
5-6		6	223	12,5948	1,6852	23,7356	3,1758	19,2725	2,5787	16,8888	2,2597	15,0731	2,0168
6-7		7	147	17,4129	1,5358	32,3068	2,8495	30,5435	2,6939	22,3308	1,9696	20,6554	1,8218
7-8		8	89	22,2310	1,1871	42,1967	2,2533	46,2270	2,4685	28,5233	1,5231	28,0838	1,4997
8-9		9	53	27,0491	0,8602	53,4051	1,6983	67,1140	2,1342	35,4665	1,1278	37,6220	1,1964
9-10		10	19	31,8673	0,3633	65,9323	0,7516	93,9958	1,0716	43,1603	0,4920	49,5337	0,5647
10-11		11	14	36,6854	0,3082	79,7781	0,6701	127,6635	1,0724	51,6047	0,4335	64,0828	0,5383
11-12		12	17	41,5035	0,4233	94,9425	0,9684	168,9083	1,7229	60,7997	0,6202	81,5329	0,8316
12-13		13	7	46,3216	0,1946	111,4255	0,4680	218,5215	0,9178	70,7453	0,2971	102,1477	0,4290
13-14		14	3	56,2960	0,1013	129,2273	0,2326	277,2942	0,4991	81,4416	0,1466	126,1910	0,2271
14-15		15	4	66,2704	0,1590	148,3476	0,3560	346,0176	0,8304	92,8884	0,2229	153,9265	0,3694
15-16		16	0	76,2448	0,0000	168,7866	0,0000	425,4829	0,0000	105,0859	0,0000	185,6179	0,0000
16-17		17	2	86,2191	0,1035	190,5443	0,2287	516,4813	0,6198	118,0340	0,1416	221,5291	0,2658
				<b>Σ</b>	<b>9,0028</b>	<b>Σ</b>	<b>24,6471</b>	<b>Σ</b>	<b>23,8383</b>	<b>Σ</b>	<b>17,7414</b>	<b>Σ</b>	<b>18,2220</b>

Preglednica 14: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ng/m<sup>2</sup>h] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za poletno sezono. Na koncu je podan še seštevek, ki predstavlja izmenjavo v Tržaškem zalivu poleti za posamezen model.

POLETJE	hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	LM86		W92		WM99		N00		M01		
				$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	
	0-4	4	1509	2,6513	2,4005	21,4684	19,4375	13,8444	12,5347	16,8032	15,2136	17,0784	15,4628	
	4-5	5	160	15,8261	1,5193	33,5444	3,2203	23,6531	2,2707	24,8229	2,3830	22,5350	2,1634	
	5-6	6	134	25,6314	2,0608	48,3040	3,8836	39,2212	3,1534	34,3701	2,7634	30,6751	2,4663	
	6-7	7	95	35,4367	2,0199	65,7471	3,7476	62,1587	3,5430	45,4450	2,5904	42,0355	2,3960	
	7-8	8	96	45,2420	2,6059	85,8738	4,9463	94,0758	5,4188	58,0474	3,3435	57,1528	3,2920	
	8-9	9	75	55,0473	2,4771	108,6840	4,8908	136,5826	6,1462	72,1773	3,2480	76,5639	3,4454	
	9-10	10	58	64,8526	2,2569	134,1777	4,6694	191,2893	6,6569	87,8348	3,0567	100,8053	3,5080	
	10-11	11	36	74,6579	1,6126	162,3551	3,5069	259,8059	5,6118	105,0199	2,2684	130,4139	2,8169	
	11-12	12	23	84,4632	1,1656	193,2159	2,6664	343,7427	4,7436	123,7325	1,7075	165,9263	2,2898	
	12-13	13	9	94,2685	0,5090	226,7604	1,2245	444,7098	2,4014	143,9727	0,7775	207,8792	1,1225	
	13-14	14	7	114,5671	0,4812	262,9884	1,1046	564,3172	2,3701	165,7405	0,6961	256,8093	1,0786	
	14-15	15	2	134,8658	0,1618	301,8999	0,3623	704,1751	0,8450	189,0358	0,2268	313,2534	0,3759	
	15-16	16	4	155,1645	0,3724	343,4950	0,8244	865,8937	2,0781	213,8587	0,5133	377,7482	0,9066	
				<b>Σ</b>	<b>19,6430</b>		<b>Σ</b>	<b>54,4845</b>		<b>Σ</b>	<b>57,7739</b>		<b>Σ</b>	<b>41,3242</b>
													<b>Σ</b>	<b>38,7881</b>



Preglednica 15: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ng/m<sup>2</sup>h] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za jesensko sezono. Na koncu je podan še seštevek, ki predstavlja izmenjavo v Tržaškem zalivu jeseni za posamezen model.

JESEN	hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	LM86		W92		WM99		N00		M01	
				$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]		
	0-4	4	1429	1,1818	1,0133	10,3217	8,8498	6,6562	5,7070	8,0787	6,9267	8,2110	7,0401
	4-5	5	169	7,6089	0,7715	16,1276	1,6353	11,3721	1,1531	11,9345	1,2102	10,8345	1,0986
	5-6	6	135	12,3232	0,9982	23,2238	1,8811	18,8569	1,5274	16,5246	1,3385	14,7481	1,1946
	6-7	7	94	17,0374	0,9609	31,6102	1,7828	29,8849	1,6855	21,8492	1,2323	20,2100	1,1398
	7-8	8	74	21,7516	0,9658	41,2868	1,8331	45,2302	2,0082	27,9083	1,2391	27,4782	1,2200
	8-9	9	60	26,4659	0,9528	52,2535	1,8811	65,6668	2,3640	34,7017	1,2493	36,8107	1,3252
	9-10	10	59	31,1801	1,1038	64,5105	2,2837	91,9689	3,2557	42,2296	1,4949	48,4656	1,7157
	10-11	11	68	35,8943	1,4645	78,0578	3,1848	124,9106	5,0964	50,4919	2,0601	62,7009	2,5582
	11-12	12	40	40,6086	0,9746	92,8952	2,2295	165,2661	3,9664	59,4886	1,4277	79,7747	1,9146
	12-13	13	33	45,3228	0,8974	109,0228	2,1587	213,8095	4,2334	69,2198	1,3706	99,9450	1,9789
	13-14	14	20	55,0821	0,6610	126,4407	1,5173	271,3148	3,2558	79,6854	0,9562	123,4699	1,4816
	14-15	15	13	64,8414	0,5058	145,1487	1,1322	338,5563	2,6407	90,8854	0,7089	150,6073	1,1747
	15-16	16	10	74,6007	0,4476	165,1470	0,9909	416,3081	2,4978	102,8199	0,6169	181,6154	1,0897
	16-17	17	3	84,3599	0,1518	186,4355	0,3356	505,3442	0,9096	115,4888	0,2079	216,7521	0,3902
	17-18	18	1	94,1192	0,0565	209,0142	0,1254	606,4389	0,3639	128,8921	0,0773	256,2756	0,1538
				<b>Σ 11,9254</b>	<b>Σ 31,8212</b>	<b>Σ 40,665</b>	<b>Σ 22,1166</b>	<b>Σ 25,4758</b>					

Preglednica 16: Rezultati izračuna izmenjave na enoto površine in na časovno enoto [ng/m<sup>2</sup>h] za posamezen interval hitrosti vetra in rezultati izmenjave v kilogramih za Tržaški zaliv, z upoštevanjem trajanja posameznega intervala, oboje za zimsko sezono. Na koncu je podan še seštevek, ki predstavlja izmenjavo v Tržaškem zalivu pozimi za posamezen model.

ZIMA	hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	LM86		W92		WM99		N00		M01	
				$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]	$Hg_{ev}$ [ng/m <sup>2</sup> h]	$Hg_{ev,TZ}$ [kg]
0-4		4	1327	0,8805	0,7011	8,2743	6,5880	5,3358	4,2484	6,4762	5,1564	6,5823	5,2408
4-5		5	169	6,0996	0,6185	12,9286	1,3110	9,1163	0,9244	9,5671	0,9701	8,6853	0,8807
5-6		6	121	9,8787	0,7172	18,6171	1,3516	15,1165	1,0975	13,2468	0,9617	11,8227	0,8583
6-7		7	123	13,6579	1,0080	25,3400	1,8701	23,9570	1,7680	17,5152	1,2926	16,2011	1,1956
7-8		8	129	17,4370	1,3496	33,0971	2,5617	36,2583	2,8064	22,3724	1,7316	22,0276	1,7049
8-9		9	98	21,2161	1,2475	41,8885	2,4630	52,6411	3,0953	27,8183	1,6357	29,5089	1,7351
9-10		10	86	24,9952	1,2898	51,7142	2,6685	73,7259	3,8043	33,8529	1,7468	38,8520	2,0048
10-11		11	47	28,7743	0,8114	62,5742	1,7646	100,1334	2,8238	40,4763	1,1414	50,2636	1,4174
11-12		12	42	32,5535	0,8203	74,4685	1,8766	132,4839	3,3386	47,6885	1,2017	63,9506	1,6116
12-13		13	22	36,3326	0,4796	87,3971	1,1536	171,3982	2,2625	55,4894	0,7325	80,1199	1,0576
13-14		14	12	44,1560	0,3179	101,3599	0,7298	217,4968	1,5660	63,8790	0,4599	98,9784	0,7126
14-15		15	7	51,9794	0,2183	116,3570	0,4887	271,4003	1,1399	72,8574	0,3060	120,7329	0,5071
15-16		16	1	59,8029	0,0359	132,3885	0,0794	333,7292	0,2002	82,4245	0,0495	145,5902	0,0874
				<b>Σ</b>	<b>9,6151</b>	<b>Σ</b>	<b>24,9066</b>	<b>Σ</b>	<b>29,0751</b>	<b>Σ</b>	<b>17,3860</b>	<b>Σ</b>	<b>19,0140</b>

Preglednica 17: Rezultati končnih izmenjav [kg] po sezonah za različne modele in seštevek vrednosti, ki predstavlja letno izmenjavo.

<i>Hg<sub>evasion,TZ</sub></i> [kg]	<b>LM86</b>	<b>W92</b>	<b>WM99</b>	<b>N00</b>	<b>M01</b>
<b>Pomlad</b>	9,003	24,647	23,838	17,741	18,222
<b>Poletje</b>	19,643	54,484	57,774	38,788	41,324
<b>Jesen</b>	11,925	31,821	40,665	22,117	25,476
<b>Zima</b>	9,615	24,907	29,075	17,386	19,014
<b>Leto</b>	<b>50,186</b>	<b>135,859</b>	<b>151,352</b>	<b>96,032</b>	<b>104,036</b>

Glede na naše izračune, če za primerjalno vrednost vzamemo rezultat dobljen po N00 (96 kg) dobimo, da je rezultat dobljen po LM86 za 48% manjši, ostali rezultati pa so večji, W92 za 41%, WM99 za kar 58% in M01 samo za 8%.

Andersson in sod. (2007) so že primerjali parametrizacije med seboj in ugotovili, da dobimo z M01 10% manjše rezultate kot z N00 in z W92 za 13% večje, da nam da LM86 za 31% nižje vrednosti in WM99 kar za 37% nižje vrednosti od N00. Ob tem se je potrebno zavedati, da so ti rezultati pridobljeni za povprečno hitrost vetra 6,4 m/s. Iz grafikona 4 je razvidno, da se odstopanja med parametrizacijami spreminjajo v odvisnosti od hitrosti vetra. Poleg tega rezultati po Andersson in sod. (2007) niso povsem primerljivi z našimi saj so kljub računanju s povprečnimi sezonskimi vrednostmi v Andersson in sod. (2007) uporabili enačbi W92 in WM99 za kratkoročna povprečenja. Iz preglednice 18 je razvidno, da so razlike, glede na to ali uporabimo enačbo za kratkoročno ali dolgoročno povprečenje vetra, velike. Če bi uporabili enačbo za kratkoročna povprečenja, bi bila izmenjava po WM99 (enačba 11) za 25% manjša in W92 (enačba 10) za 12% večja od N00.

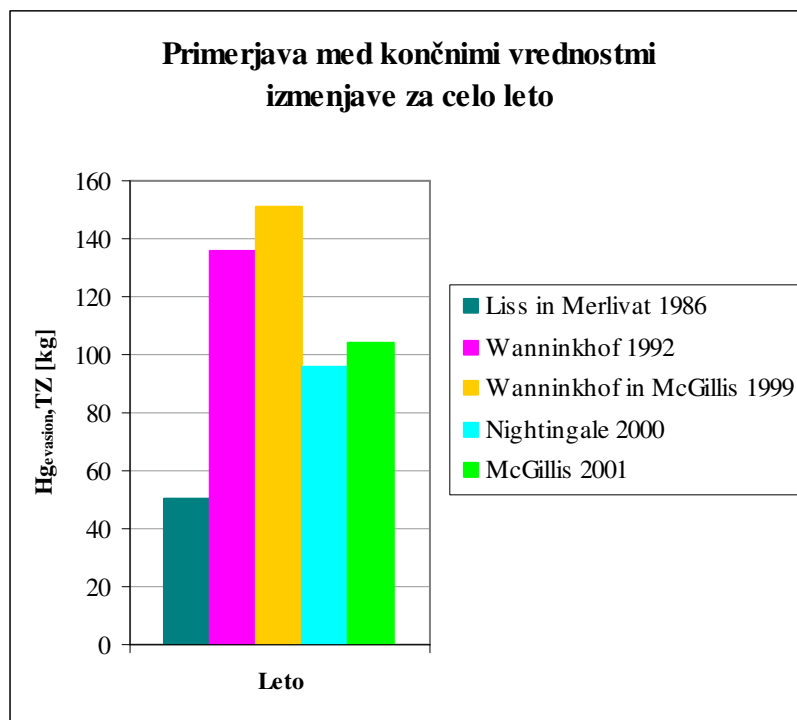
Za referenčno vrednost smo prav tako kot Andersson in sod. (2007) vzeli parametrizacijo N00. Gre za to, da je bil ta model razvit na podlagi in situ eksperimentov, izvedenih v morskem okolju, pri čemer so bili uporabljena hlapljiva in nehlapljiva sledila (Andersson in sod., 2007). Poleg tega se naši izračuni z N00 najbolj skladajo z rezultati, ki jih je v svojem diplomskem delu izračunala Ramšak (2006).

Preglednica 18: Primerjava vrednosti izmenjave živega srebra glede na to ali uporabimo enačbe za kratkoročno ali dolgoročno povprečenje vetra. Pri W92 (d) je uporabljena enačba 9, pri W92 (k) enačba 10, pri WM99 (d) enačba 12 in pri WM99 (k) enačba 11. (d - dolgoročno povprečenje, k - kratkoročno povprečenje)

<i>Hg<sub>evasion,TZ</sub></i> [kg]	<b>W92 (d)</b>	<b>W92 (k)</b>	<b>WM99 (d)</b>	<b>WM99 (k)</b>
<b>Pomlad</b>	24,6471	19,5913	23,8383	11,8767
<b>Poletje</b>	54,4845	43,3082	57,7739	22,7383
<b>Jesen</b>	31,8212	25,2938	40,6650	19,8058
<b>Zima</b>	24,9066	19,7976	29,0751	17,9551
<b>Leto</b>	135,8594	107,9908	151,3523	72,3758
<b>Odstopanje [%]</b>	<b>20,51282</b>		<b>52,18054</b>	

Primerjava med različnimi parametrizacijami nam ne pove, katera izmed njih je najbolj primerna za izračun končne izmenjave. To lahko ocenimo šele, ko dobljene rezultate primerjamo z meritvami ali rezultati računalniškega modeliranja. Pri vseh parametrizacijah smo uporabili enake vhodne podatke,

razlike v končnih rezultatih pa so velike (grafikon 2). Največja je razlika med LM86 in WM99, ki znaša približno 100 kg na leto kar pomeni, da dobimo s parametrizacijo WM99 kar trikrat večjo končno letno izmenjavo kot z LM86. Najmanjša pa je razlika med N00 in M01, ki znaša le 8 kg na leto.

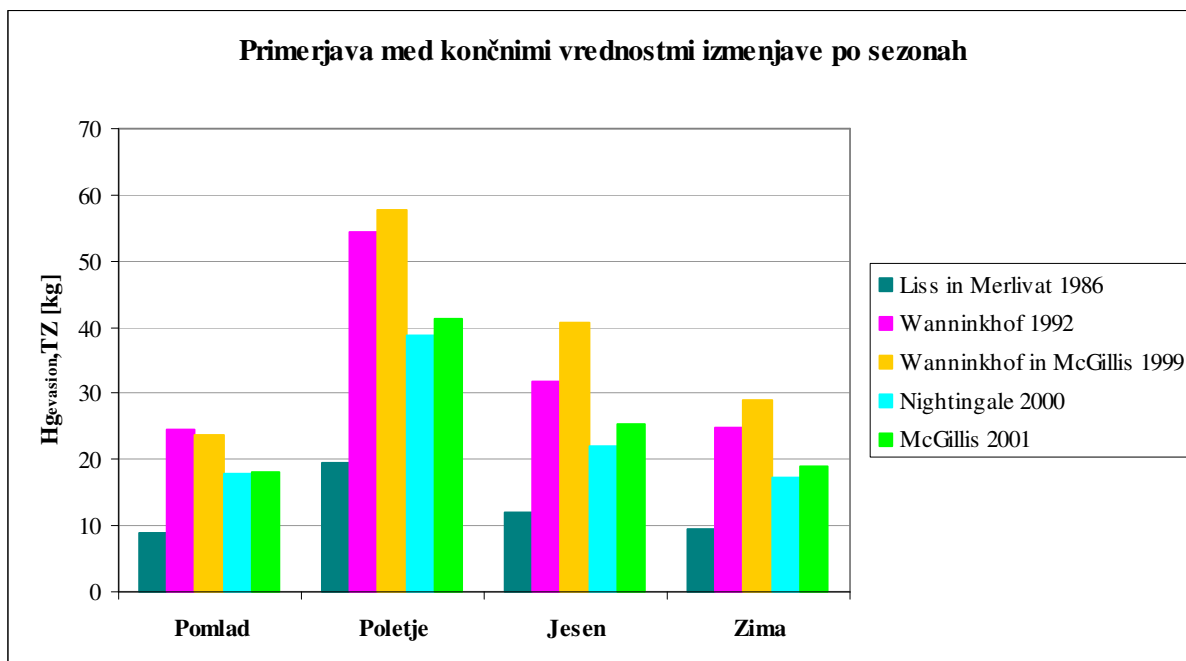


Grafikon 2: Primerjava med končnimi vrednostmi izmenjave za celo leto.

Površina Sredozemskega morja znaša 2.509.000 km<sup>2</sup>, površina Tržaškega zaliva pa je 600 km<sup>2</sup> kar je 0,024%. Andersson in sod. (2007) so iz meritev *DGM* in *TGM* s pomočjo modela N00 izračunali, da je letna izmenjava v Sredozemskem morju 77 t/leto. Glede na naše izračune po N00 znaša letna izmenjava v Tržaškem zalivu približno 96 kg/leto, kar je 0,12% celotne izmenjave v Sredozemskem morju. Če primerjamo še rezultate, dobljene s pomočjo simulacije z modelom PCFLOW3D, ki so jih predstavili Žagar in sod. (2007) in kjer znaša izmenjava za Sredozemsko morje 49,92 t/leto, z rezultati, ki jih je dobila Ramšak (2006) prav tako z modelom PCFLOW3D, kjer je izmenjava v Tržaškem zalivu 77,89 kg/leto, vidimo, da je delež še malenkost večji in sicer predstavlja izmenjava v Tržaškem zalivu 0,16% celotne izmenjave Sredozemskega morja. Iz teh podatkov je razvidno, da je povprečna izmenjava v Tržaškem zalivu približno za faktor 6 (v prvem primeru je faktor 5,2, v drugem pa faktor 6,5) večja od povprečne izmenjave v Sredozemskem morju.

Mason in sod. (1994) ocenjujejo, da znaša letna izmenjava živega srebra iz morij in oceanov približno 10 Mmol/leto oziroma 2000 t/leto. To pomeni, da je doprinos iz Sredozemskega morja po Andersson in sod. (2007) 4% oziroma po Ferrara in sod. (2000) 3%. Ferrara in sod. (2000) so na podlagi meritev v Tirenskem morju, posplošenih za celotno Sredozemsko morje, izračunali letno izmenjavo živega srebra, ki znaša 60 t. Sredozemsko morje predstavlja 0,5% (Ferrara in sod., 2000) oziroma 0,8% (Andersson in sod., 2007) vseh oceanskih površin. Tudi povprečna izmenjava Sredozemskega morja je torej skoraj 5 krat višja v primerjavi z globalnim (vse-oceanskim) povprečjem izmenjave živega

srebra (Andersson in sod., 2007). To pa pomeni, da je povprečna izmenjava Tržaškega zaliva kar 25 krat višja od globalnega povprečja.



Grafikon 3: Primerjava med končnimi vrednostmi izmenjave, izračunanimi z enakimi vhodnimi podatki in z različnimi modeli, po sezonah.

Vidimo (grafikon 3), da je izmenjava živega srebra, ne glede na izbrano parametrizacijo, največja poleti. To sicer ni skladno z rezultati dobljenimi v Žagar in sod. (2007), kjer naj bi bila izmenjava največja pozimi. Ramšak (2006) in Andersson in sod. (2007) pa so največjo izmenjavo izračunali jeseni.

Henryjevo število z naraščanjem temperature narašča, medtem ko Schmidtovo število narašča s padanjem temperature. Pri večjem Schmidtovem številu je faktor  $(Sc_{Hg}/660)^{-1/2}$  manjši, kar posledično pomeni manjši  $k_w$  in manjšo izmenjavo. Vendar pa ta dva faktorja, odvisna od temperature, nista edina, ki vplivata na količino izmenjave. Vidimo, da so kljub majhnim razlikam med posameznimi faktorji za pomlad in jesen, razlike v izmenjavi pri teh dveh sezonah precejšnje. Razlog za to najdemo v trajanju, ki pripada posameznemu intervalu hitrosti vetra. Jeseni namreč pihajo močnejši vetrovi več časa kot pomladi.

Preglednica 19: Rezultati hitrosti prenosa plina  $k_w$  za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za spomladansko sezono, ko je temperatura površine vode 288,95 K (15,8 °C) in Schmidtovo število 493,2.

hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	$k_{w,LM86}$	$k_{w,W92}$	$k_{w,WM99}$	$k_{w,N00}$	$k_{w,M01}$
0-4	4	1373	0,8258	7,2185	4,6550	5,6498	5,7424
4-5	5	233	5,3213	11,2789	7,9530	8,3464	7,5771
5-6	6	223	8,6182	16,2416	13,1876	11,5565	10,3141
6-7	7	147	11,9151	22,1066	20,9000	15,2802	14,1339
7-8	8	89	15,2120	28,8739	31,6317	19,5176	19,2169
8-9	9	53	18,5089	36,5435	45,9240	24,2686	25,7436
9-10	10	19	21,8058	45,1154	64,3184	29,5333	33,8944
10-11	11	14	25,1027	54,5897	87,3562	35,3115	43,8499
11-12	12	17	28,3996	64,9662	115,5788	41,6034	55,7904
12-13	13	7	31,6965	76,2451	149,5276	48,4088	69,8965
13-14	14	3	38,5216	88,4262	189,7439	55,7280	86,3486
14-15	15	4	45,3468	101,5097	236,7692	63,5607	105,3272
15-16	16	0	52,1719	115,4955	291,1449	71,9070	127,0126
16-17	17	2	58,9971	130,3836	353,4123	80,7670	151,5855

Preglednica 20: Rezultati hitrosti prenosa plina  $k_w$  za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za poletno sezono, ko je temperatura površine vode 298,25 K (25,1 °C) in Schmidtovo število 311,6.

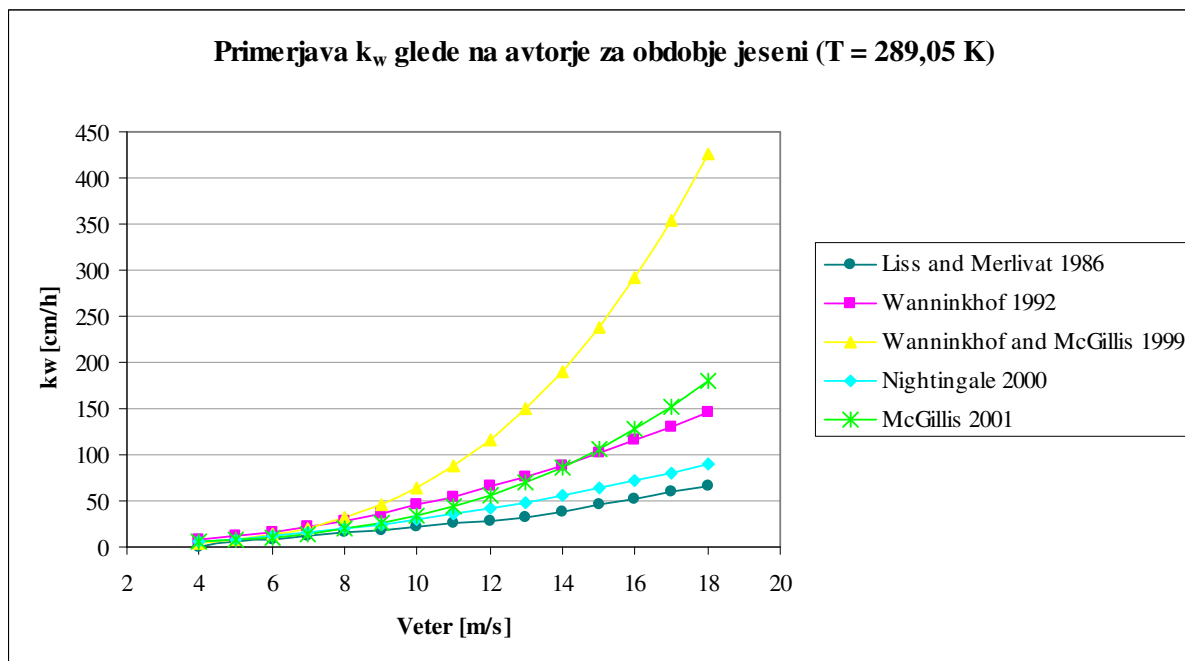
hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	$k_{w,LM86}$	$k_{w,W92}$	$k_{w,WM99}$	$k_{w,N00}$	$k_{w,M01}$
0-4	4	1509	1,1216	9,0819	5,8567	7,1084	7,2248
4-5	5	160	6,6950	14,1905	10,0061	10,5010	9,5331
5-6	6	134	10,8430	20,4343	16,5920	14,5398	12,9767
6-7	7	95	14,9910	27,8134	26,2954	19,2249	17,7825
7-8	8	96	19,1390	36,3277	39,7974	24,5561	24,1777
8-9	9	75	23,2870	45,9772	57,7794	30,5336	32,3893
9-10	10	58	27,4350	56,7620	80,9222	37,1573	42,6443
10-11	11	36	31,5830	68,6820	109,9073	44,4272	55,1698
11-12	12	23	35,7310	81,7373	145,4155	52,3433	70,1928
12-13	13	9	39,8790	95,9278	188,1282	60,9056	87,9404
13-14	14	7	48,4660	111,2535	238,7265	70,1142	108,6396
14-15	15	2	57,0531	127,7145	297,8914	79,9689	132,5175
15-16	16	4	65,6402	145,3107	366,3042	90,4699	159,8011

Preglednica 21: Rezultati hitrosti prenosa plina  $k_w$  za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za jesensko sezono, ko je temperatura površine vode 289,05 K (15,9 °C) in Schmidtovo število 490,6.

hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	$k_{w,LM86}$	$k_{w,W92}$	$k_{w,WM99}$	$k_{w,N00}$	$k_{w,M01}$
0-4	4	1429	0,8287	7,2376	4,6673	5,6648	5,7576
4-5	5	169	5,3354	11,3087	7,9741	8,3684	7,5971
5-6	6	135	8,6410	16,2845	13,2225	11,5871	10,3414
6-7	7	94	11,9466	22,1651	20,9553	15,3207	14,1713
7-8	8	74	15,2523	28,9503	31,7154	19,5693	19,2677
8-9	9	60	18,5579	36,6402	46,0456	24,3328	25,8117
9-10	10	59	21,8635	45,2348	64,4886	29,6114	33,9841
10-11	11	68	25,1691	54,7341	87,5874	35,4049	43,9659
11-12	12	40	28,4747	65,1381	115,8846	41,7135	55,9381
12-13	13	33	31,7804	76,4468	149,9232	48,5370	70,0815
13-14	14	20	38,6236	88,6602	190,2460	55,8754	86,5771
14-15	15	13	45,4668	101,7783	237,3958	63,7289	105,6059
15-16	16	10	52,3100	115,8011	291,9153	72,0973	127,3488
16-17	17	3	59,1532	130,7286	354,3475	80,9808	151,9867
17-18	18	1	65,9964	146,5608	425,2351	90,3792	179,7005

Preglednica 22: Rezultati hitrosti prenosa plina  $k_w$  za različne modele parametrizacije in pri različnih hitrostih vetra za zimsko sezono, ko je temperatura površine vode 280,95 K (7,8 °C) in Schmidtovo število 761.

hitrost vetra [m/s]	$u_{10}$ [m/s]	trajanje [h]	$k_{w,LM86}$	$k_{w,W92}$	$k_{w,WM99}$	$k_{w,N00}$	$k_{w,M01}$
0-4	4	1327	0,6184	5,8112	3,7475	4,5484	4,6229
4-5	5	169	4,2839	9,0800	6,4025	6,7192	6,0999
5-6	6	121	6,9380	13,0752	10,6166	9,3035	8,3033
6-7	7	123	9,5922	17,7967	16,8254	12,3013	11,3784
7-8	8	129	12,2463	23,2447	25,4649	15,7125	15,4704
8-9	9	98	14,9005	29,4191	36,9708	19,5373	20,7247
9-10	10	86	17,5546	36,3199	51,7791	23,7755	27,2865
10-11	11	47	20,2087	43,9470	70,3255	28,4273	35,3010
11-12	12	42	22,8629	52,3006	93,0459	33,4925	44,9137
12-13	13	22	25,5170	61,3806	120,3761	38,9712	56,2697
13-14	14	12	31,0116	71,1869	152,7520	44,8634	69,5144
14-15	15	7	36,5061	81,7197	190,6095	51,1691	84,7929
15-16	16	1	42,0007	92,9789	234,3842	57,8883	102,2507



Grafikon 4: Primerjava krivulj, ki ponazarjajo hitrost prenosa plina  $k_w$  za obdobje jeseni. Podatki za izris grafikona so podani v preglednici 21.

Če sta  $k_w$ -ja kljub splošnemu ujemanju precej različna pri manjših hitrostih vetra, ki pa zavzemajo okoli 60% celotnega trajanja, lahko dobimo povsem različne končne rezultate. Glede na celotno trajanje, piha veter s hitrostjo 0 - 4 m/s pozimi približno 60% časa, poleti pa do 68% časa. Glede na Grafikon 4 sta si zelo podobna W92 in M01 pa vendar je razlika pri končnih rezultatih 30%. Primerjava končnih rezultatov pokaže, da sta si bolj podobna N00 in M01, ki imata pri nižjih hitrostih vetra podobne  $k_w$  (preglednice 19, 20, 21 in 22). Razlike med tema krivuljama so do hitrosti 10 m/s izredno majhne, z intervalom 0-10 m/s pa pokrijemo preko 90% vsega časa. To se kaže v odstopanju končnih rezultatov, kjer je končna letna izmenjava po M01 za 8% večja od N00. Če ne bi upoštevali predpostavke konstantne izmenjave pri vetrovih s hitrostjo od 0-4 m/s, bi bile razlike med njima večje (22%). V tem primeru bi prišla do izraza ugotovitev, da hitrost prenosa plina pri majhnih hitrostih vetra ne limitira k nič temveč k asimptoti z neko končno vrednostjo (McGillis in sod., 2001).

V okviru diplome Ramšak (2006) so s pomočjo simulacij modela PCFLOW3D izračunali, da bi bila izmenjava živega srebra med zrakom in vodo v Tržaškem zalivu v enem letu približno 78 kg. V ta model je sicer vgrajena parametrizacija W92, vendar upoštevamo pri modeliranju še vrsto drugih dejavnikov, opisanih v Ramšak (2006). Najboljše ujemanje z rezultatom, dobljenim z modeliranjem, dobimo, če računamo izmenjavo s parametrizacijo N00, ki nam da rezultat 96 kg. Če preverimo še občutljivost te parametrizacije na predpostavko konstantne izmenjave pri vetrovih s hitrostjo od 0-4 m/s ugotovimo, da zaradi tega dobimo za 18% večji rezultat, kar pomeni, da bi dobili skoraj popolno ujemanje z rezultatom modeliranja, če predpostavke ne bi uporabili. Kljub temu menimo, da je predpostavka smiselna pri vseh modelih razen M01. McGillis in sod. (2001) so v svojem modelu namreč edini upoštevali, da vrednosti hitrosti izmenjave ne limitirajo proti nič temveč k neki končni vrednosti. Temu se pri drugih parametrizacijah najbolje približamo, če za interval hitrosti vetra 0-4 m/s računamo z vrednostjo 4 m/s.



Iz preglednice 23 je razvidno, da sta na predpostavko o konstantni izmenjavi pri vetrovih s hitrostjo od 0-4 m/s najbolj občutljiva modela W92 in N00. Ob neupoštevanju predpostavke dobimo rezultate manjše za 18%. To je, v primerjavi z ostalimi modeli (LM86 4%, WM99 9% in M01 7%), veliko.

Preglednica 23: Razlike med različnimi modeli, če upoštevamo v računu veter 4 m/s za interval hitrosti 0-4 m/s (0-4 skupaj) ali če interval 0-4 m/s razdelimo na štiri osnovne podintervale in računamo za hitrost vetra 0-1 m/s s hitrostjo 1 m/s, za 1-2 m/s z 2 m/s, za 2-3 m/s s 3 m/s in za 1-2 m/s s hitrostjo 4 m/s (0-4 ločeno).

<i>Hg<sub>evasion,TZ</sub></i> [kg]	LM86		W92		WM99		N00		M01	
	0-4 skupaj	0-4 ločeno	0-4 skupaj	0-4 ločeno	0-4 skupaj	0-4 ločeno	0-4 skupaj	0-4 ločeno	0-4 skupaj	0-4 ločeno
<b>Zima</b>	9,62	9,36	24,91	21,33	29,08	27,07	17,39	14,84	19,01	17,89
<b>Pomlad</b>	9,0	8,69	24,65	20,5	23,84	21,5	17,74	14,8	18,22	16,9
<b>Poletje</b>	19,64	18,73	54,48	43,55	57,77	51,67	38,79	30,99	41,32	37,9
<b>Jesen</b>	11,93	11,47	31,82	26,18	40,67	37,54	22,12	18,06	25,48	23,75
<b>Leto</b>	50,17	48,25	135,86	111,56	151,35	137,78	96,03	78,68	104,04	96,44
<b>odstopanje</b> [%]	<b>3,85</b>		<b>17,88</b>		<b>8,97</b>		<b>18,06</b>		<b>7,30</b>	

V naših računih upoštevamo, da je veter poglaviti dejavnik pri izmenjavi plina med vodo in zrakom. Zato nas je seveda zanimalo, kakšne rezultate bi dobili, če bi s povprečenjem prek daljših časovnih intervalov še bolj posplošili dejanske razmere. Rezultati izračunov, prikazani v preglednicah 24 in 25 so zelo spodbudni. S pomočjo meteoroloških modelov kot so Aladin, SIDA in Aiolos lahko namreč modeliramo vetrovne razmere in pridobimo podatke o vetru za triurne časovne intervale z ločljivostjo 1 km (ARSO, 2013). Za ročni račun je taka ločljivost sicer bistveno pretirana, saj privzamemo enake (krajevno povprečne) vetrove za celoten Tržaški zaliv (600 km<sup>2</sup>). Iz preglednic 24 in 25 vidimo, da so odstopanja pri povprečenju prek triurnih časovnih intervalov izredno majhna, ne glede na to ali uporabimo drseča ali aritmetična povprečja. Na splošno so razlike med drsečimi in aritmetičnimi povprečji majhne. Drseča povprečja nam sicer dajejo malenkost boljše rezultate, vendar smo pričakovali, da bodo razlike v odvisnosti od načina povprečenja, pri končnih rezultatih, večje.

Iz preglednic 24 in 25 je razvidno, da s povprečenjem vplivamo na izgubo kinetične energije, vetrovne konice se zmanjšajo. Stvar je morda še bolj očitna, če pogledamo preglednice 5, 6, 7 in 8, kjer vidimo kako s povprečenjem narašča trajanje vetra s hitrostmi 0-4 m/s in pada trajanje najvišjih hitrosti za posamezno sezono.

Najbolje se pri računanju s povprečenimi vrednostmi obnašata, v literaturi najpogosteje uporabljena, modela N00 in W92, najslabše pa model WM99. Pričakovali smo, da bodo odstopanja najmanjša pri parametrizaciji LM86, ki jo sestavljajo trije linearni segmenti. Ker so segmenti trije in se naklon veča s hitrostjo vetra, bi lahko to parametrizacijo zelo dobro aproksimirali s polinomske oblike druge stopnje. Zato menimo, da je to razlog za višja odstopanja. Podobnost med N00 in W92 najdemo v kvadratnem naraščanju hitrosti prenosa plina v odvisnosti od hitrosti vetra. Največja odstopanja dobimo s parametrizacijo WM99, kar je povsem logično, saj smo s povprečenjem zmanjšali konice, pri tej parametrizaciji pa imajo višje hitrosti vetra izredno velik vpliv. Strmo naraščanje krivulje je razvidno iz grafikona 4. Vidimo, da je hitrost prenosa plina, dobljena po WM99 pri vetru s hitrostjo 18

m/s, več kot za faktor 2 večja od hitrosti prenosa plina, dobljene z ostalimi parametrizacijami. Sklepamo lahko, da se parametrizacije, ki upoštevajo naraščanje hitrosti prenosa plina s kvadratom hitrosti vetra, bolje obnašajo pri računu s povprečenimi vrednostmi kot parametrizacije, pri katerih hitrost prenosa plina narašča s hitrostjo vetra na tretjo potenco.

Preglednica 24: Letna končna izmenjava ( $Hg_{evasion}$ ) v Tržaškem zalivu [kg] glede na osnovne enourne vrednosti vetra v primerjavi s povprečenimi vrednostmi, pridobljenimi po postopku drsečih povprečij.

	1 - urno povprečje	drseča povprečja					
		3-urno povprečje	odstopanje [%]	6-urno povprečje	odstopanje [%]	12-urno povprečje	odstopanje [%]
<b>LM86</b>	50,1863	49,5079	1,35	48,2503	3,86	46,5154	7,31
<b>W92</b>	135,8594	133,9395	1,41	130,8400	3,69	126,4331	6,94
<b>WM99</b>	151,3523	145,9529	3,57	138,6601	8,39	128,6498	15,00
<b>N00</b>	96,0320	94,8737	1,21	92,9730	3,19	90,2641	6,01
<b>M01</b>	104,0360	101,7612	2,19	98,5968	5,23	94,2107	9,44

Preglednica 25: Letna končna izmenjava ( $Hg_{evasion}$ ) v Tržaškem zalivu [kg] glede na osnovne enourne vrednosti vetra v primerjavi s povprečenimi vrednostmi, pridobljenimi po postopku aritmetičnih povprečij.

	1 - urno povprečje	aritmetična povprečja					
		3-urno povprečje	odstopanje [%]	6-urno povprečje	odstopanje [%]	12-urno povprečje	odstopanje [%]
<b>LM86</b>	50,1863	49,4840	1,40	48,1381	4,08	45,4805	9,38
<b>W92</b>	135,8594	133,8849	1,45	130,8167	3,71	123,8636	8,83
<b>WM99</b>	151,3523	145,8298	3,65	138,9524	8,19	123,4696	18,42
<b>N00</b>	96,0320	94,8406	1,24	92,9501	3,21	88,6321	7,71
<b>M01</b>	104,0360	101,7068	2,24	98,6982	5,13	91,7877	11,77

Že v primerjavi z napako, ki jo naredimo pri izboru samega modela (parametrizacije), so napake zaradi povprečenja vetra majhne. Iz dobljenih rezultatov (preglednica 17) je razvidno, da je lahko razlika pri končni izmenjavi med različnimi modeli tudi trikratna. V seštevku napak, ki jih naredimo pri meritvah *TGM*, *DGM*, pa so te napake zanemarljive. Terenske meritve se namreč največkrat izvajajo na ladji. Pri merjenju tako nizkih koncentracij (govorimo o pg/l) je napaka, če so meritve izvedene v laboratoriju okoli  $\pm 10\%$ , na ladjah pa lahko znaša napaka meritev tudi  $\pm 20\%$ .

## **4 ZAKLJUČKI IN NAPOTKI ZA NADALJNJE DELO**

### **4.1 Zaključki**

Obravnavali smo vpliv vetra na izmenjavo živega srebra med vodo in zrakom v Tržaškem zalivu. V prvem delu smo preverili vpliv različnih parametrizacij na količino izmenjave na letni ravni, pri čemer so bili uporabljeni enaki vhodni podatki za vseh pet uporabljenih parametrizacij. Zgolj na podlagi teh rezultatov ni mogoče oceniti, katera izmed parametrizacij je najbolj primerna pri izračunu izmenjave v Tržaškem zalivu. V primerjavi z modelnimi rezultati, dobljenimi z modelom PCFLOW3D (Ramšak, 2006), pa se najbolje ujema parametrizacija po N00. V drugem delu naloge smo ugotavljali, kakšen vpliv na letno izmenjavo ima povprečenje vetra na 3, 6 in 12 urne intervale. Izkazalo se je, da se izmenjava na letni ravni z večanjem časovnega intervala zmanjšuje. Padec količine izmenjave je največji pri izmenjavi, izračunani s parametrizacijo M01, ki upošteva kubično odvisnost hitrosti vetra od hitrosti prenosa plina, kar smatramo kot razlog za največje odstopanje.

### **4.2 Napotki za nadaljnje delo**

V nalogi je izvedena primerjava med različnimi modeli parametrizacij vetra za določitev hitrosti prenosa plina pri izračunu izmenjave živega srebra med zrakom in vodo. Vidimo sicer, da se modelnim rezultatom najbolje prilega parametrizacija po N00, kar pa ne pomeni nujno, da je ta parametrizacija najbolj primerna za Tržaški zaliv. Parametrizacije so izpeljane na podlagi meritev v drugih morjih in na podlagi laboratorijskih preizkusov. Ker najboljše ujemanje z modelnimi rezultati dosežeta N00 in M01, bi ju bilo nedvomno smiselno vgraditi v model PCFLOW3D. Na vsak način pa je potrebna za potrditev metode rigorozna kalibracija modela z meritvami, ki naj bi bile po možnosti izvedene v isti merski točki prek daljšega časovnega obdobja.

**VIRI**

Andersson, M. E., Wängberg, I., Gårdfeldt, K., Munthe, J. 2004. Determination of Henry's law coefficient for elemental mercury. Poster objavljen na 7. mednarodni konferenci ICMGP (International Conference on Mercury as a Global Pollutant), Ljubljana, Slovenia, junij 27 - julij 2, 2004 (osebni vir M.E. Andersson).

Andersson, M. E., Gårdfeldt, K., Wängberg, I., Sprovieri, F., Pirrone, N., Lindqvist, O. 2007. Seasonal and daily variation of mercury evasion at coastal and off shore sites from the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 104, 3: 214-226.

Andersson, M. E., Gårdfeldt, K., Wängberg, I., Strömberg, D. 2008. Determination of Henry's law constant for elemental mercury. *Chemosphere* 73, 4: 587-592.

ARSO. 2013. Veter. <http://www.meteo.si/met/sl/climate/maps/description/wind/> (Pridobljeno 16.8.2013).

de Lacerda, L. D. 2003. Updating global Hg emissions from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. *Environmental Geology* 43, 3: 308-314.

Durkin, M. 2007. The great global warming swindle. Film. WAGtv.

Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N. 2000. Temporal trends in gaseous mercury evasion from the Mediterranean seawaters. *The Science of the Total Environment* 259, 1: 183-190.

Fitzgerald, W. F. 1995. Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). *Springer* 80, 1-4: 245-254.

Gochfeld, M. 2003. Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 1: 174-179.

Harada, M. 1995. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology* 25, 1: 1-24.

Hinton, J. J., Veiga, M. M., Veiga, A. T. C. 2003. Clean artisanal gold mining: a utopian approach? *Journal of Cleaner Production* 11, 2: 99-115.

Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandić, V., Rajar, R., Širca, A., Žagar, D. 1999. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *The Science of the Total Environment* 237/238: 43-56.

Horvat, M. 2002. Mercury as a global pollutant. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374, 6: 981-982.

Horvat, M. 2005. Determination of mercury and its compounds in water, sediment, soil and biological samples. V: Pirrone, N., Mahaffey, K. R. Dynamics of mercury pollution on regional and global scales: Atmospheric processes and human exposures around the world, knj. New York: Springer Science + Business Media, Inc.: str. 153-190.

Jamšek, M., Šarc, L. 2009. Diagnostika in zdravljenje zastrupitev s kovinami. Medicinski razgledi 48: 101-113.

Langford, N., Ferner, R. 1999. Toxicity of mercury - review. Journal of Human Hypertension 13, 10: 651-656.

Liss, P. S., Merlivat, L. 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. V: Buat-Ménard, P. The role of air-sea exchange in geochemical cycling: proceedings of the NATO Advanced Study Institute on the role of air-sea exchange in geochemical cycling, Bombannes, France, September 16-27, 1985. Springer Netherlands 185: str. 113-127.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Morel, F. M. M. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 3191-3198.

McGillis, W. R., Edson, J. B., Hare, J. E., Fairall, C. W. 2001. Direct covariance air-sea CO<sub>2</sub> fluxes. Journal of geophysical research 106, C8: 16,729-16,745.

Nightingale, P. D., Malin, G., Law, C. S., Watson, A. J., Liss, P. S., Liddicoat, M. I., Boutin, J., Upstill-Goddard, R. C. 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. Global biogeochemical cycles 14, 1: 373-387.

Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C. P. 2002. Mercury as a global pollutant. Journal de Physique IV (Proceedings). EDP sciences 12, 10: 143-160.

Ramšak, V. 2006. Simulacija izmenjave živega srebra med vodo in zrakom s 3-D modelom PCFLOW3D v Tržaškem zalivu. Diplomsko naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba V. Ramšak): 128 str.

Ramšak, V., Malačič, V., Ličer, M., Kotnik, J., Horvat, M., Žagar, D. 2013. High-resolution pollutant dispersion modelling in contaminated coastal sites. Environmental Research 125: 103-112.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E. 1987. The properties of gases and liquids. McGraw Hill Book Co., New York: 741 str.

Sanemasa, I. 1975. The solubility of elemental mercury vapor in water. Bulletin of the chemical society of Japan 48, 6: 1795-1798.

Schroeder, W. H., Munthe, J. 1998. Atmospheric mercury - an overview. Atmospheric Environment 32, 5: 809-822.

Swain, E. B., Jakus, P. M., Rice, G., Lupi, F., Maxson, P. A., Pacyna, J. M., Penn, A., Spiegel, S. J., Veiga, M. M. 2007. Socioeconomic consequences of mercury use and pollution. *BioOne. Ambio* 36, 1: 45-61.

Širca, A., Rajar, R., Harris, R. C., Horvat, M. 1999. Mercury transport and fate in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic) - a two-dimensional modelling approach. *Environmental Modelling & Software* 14, 6: 645-655.

Telmer, K. H., Veiga, M. M. 2009. World emissions of mercury from artisanal and small scale gold mining. V: Pirrone, N., Mason, R. P. Mercury fate and transport in the global atmosphere: emissions, measurements and models, knj. New York: Springer Science + Business Media, Inc.: str. 131-172.

Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D., Sorial, G. A., Timberlake, D. 2004. Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - a literature review. *Environmental pollution* 131, 2: 323-336.

Wanninkhof, R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of geophysical research* 97, C5: 7373-7382.

Wanninkhof, R., McGillis, W. R. 1999. A cubic relationship between air-sea CO<sub>2</sub> exchange and wind speed. *Geophysical research letter* 26, 13: 1889-1892.

Wanninkhof, R., Asher, W. E., Ho, D. T., Sweeney, C., McGillis, W. R. 2009. Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. *Annual Review of Marine Science* 1: 213-244.

Žagar, D., Rajar, R., Širca, A., Horvat, M., Četina, M. 2001. Dolgotrajna 3D simulacija transporta in disperzije živega srebra v Tržaškem zalivu. Long-term 3D simulation of the transport and dispersion of mercury in the Gulf of Trieste. *Acta hydrotechnica* 19, 30: 25-43.

Žagar, D., Petkovšek, G., Rajar, R., Sirknik, N., Horvat, M., Voudouri, A., Kallos, G., Četina, M. 2007. Modelling of mercury transport and transformations in the water compartment of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107, 1: 64-88.