

# Metallinnhold og biotilgjengelighet i ulike størrelsesfraksjoner av urbant svevestøv

**Tonje Fagertun Benden**

Kjemi

Innlevert: mai 2015

Hovedveileder: Trond Peder Flaten, IKJ

Medveileder: Hanne Weggeberg, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Institutt for kjemi



## Forord

Denne masteroppgaven er skrevet som en del av masterprogrammet i Naturmiljøkjemi og analytisk kjemi ved Institutt for kjemi ved Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet (NTNU), i tidsperioden 2013-2015.

Oppgaven er skrevet som del av et større prosjekt i samarbeid med Ph.D.-student Hanne Weggeberg, Miljøenheten i Trondheim kommune og Statens vegvesen.

Jeg vil takke mine veiledere, Trond Peder Flaten (Institutt for kjemi, NTNU) og Hanne Weggeberg (Institutt for kjemi, NTNU) for god faglig veiledning og innspill i utformingen av oppgaven og skriveprosessen. Jeg setter stor pris på at dere alltid har vært tilgjengelige for spørsmål og drøftinger.

Takk til Syverin Lierhagen som har analysert alle prøvene og for mange diskusjoner rundt det praktiske arbeidet og analysearbeidet.

Til slutt vil jeg takke familien, som alltid har støttet meg og hatt tro på meg!

Tonje Fagertun Benden  
Trondheim, 15.mai 2015

## Sammendrag

WHO vurderer svevestøv som en av de viktigste årsakene til for tidlig død og negative helseeffekter i verden. I 2012 ble det anslått av WHO at luftforurensing har forårsaket 3,7 millioner for tidlige dødsfall per år i verden, hovedsakelig på grunn av eksponering for svevestøv (PM) mindre enn 10  $\mu\text{m}$  i diameter ( $\text{PM}_{10}$ ). Effektene på lunger og hjerte-karlidelser ser ut til å inntre ved relativt lave konsentrasjoner og er derfor relevante også i norske byer og tettsteder.

Flere nyere epidemiologiske og toksikologiske studier viser korrelasjoner mellom metallinnholdet i støv og de observerte helsepåvirkningene, særlig den løselige delen av metallet. Fordi metall som er assosiert med PM består av fraksjoner med ulik løselighet er ikke undersøkelser av totalkonsentrasjon av metallene representative for potensialet til å bidra i prosesser som kan være helseskadelige. Det er derfor viktig å undersøke hvor stor del av det totale metallinnholdet som vil være biotilgjengelig for kroppen. For at et metall skal være biotilgjengelig må det løses fra partikkelen det er bundet til. Undersøkelser av løselig fraksjon kan gjøres blant annet ved utlekking av metallet i syntetiske kroppsvæsker som simulerer miljøet i lungene eller andre relevante organer.

I denne oppgaven er metallinnholdet og løselighet i tre størrelsesfraksjoner av støv undersøkt med to ulike syntetiske lungevæsker. Gambles løsning representerer den interstitielle væsken dypt nede i lungene, mens ”artificial lysosomal fluid” (ALF) representerer miljøet etter fagocytose.

Metallkonsentrasjonene i støv varierte fra 0,4  $\mu\text{g/g}$  (Cd) til 26  $\text{mg/g}$  (Al). Løseligheten i de to simulerte lungevæskene varierte stort, alle de undersøkte metallene viste betydelig høyere løselighet i ALF enn i Gambles løsning. Fe og Al, som ble funnet i relativt høye konsentrasjoner, viste lav løselighet, men dette resulterer i likevel i relativt høye biotilgjengelige konsentrasjoner. På den annen side ble Cd bestemt til relativt lave konsentrasjoner men med høy løselighet, spesielt i den fine og ultrafine fraksjonen.



## Abstract

WHO considers particulate matter to be one of the main causes of premature death and adverse health effects in the world. In 2012 it was estimated by the WHO that air pollution has caused 3.7 million premature deaths per year in the world, mainly due to exposure to particulate matter (PM) less than 10 microns in diameter (PM<sub>10</sub>). The effects on the lungs and cardiovascular diseases seem to occur at relatively low concentrations and are therefore relevant in Norwegian cities and towns.

Recent epidemiological and toxicological studies show correlations between the metal content of the dust and the observed health impacts, especially the soluble fraction of the metal. Because metal associated with PM consists of fractions of different solubility, studies of total concentration of the metals is not representative of the potential to contribute in processes that can be harmful. It is therefore important to examine the fraction of metal bioavailable to the body. For a metal to be bioavailable it must be released from the particle it is associated with. Studies of soluble fraction can be done by leaching of metal in synthetic body fluids that simulate the environment in the lungs or other relevant organs.

In this study, the metal content and solubility in three sizes fractions of dust was examined with two different synthetic lung fluids. Gambles solution represents the interstitial fluid deep in the lungs, while "artificial lysosomal fluid" (ALF) represents the environment after phagocytosis.

Metal concentrations in dust ranged from 0.4 ug/g (Cd) to 26 mg/g (Al). The solubility in the two simulated lung fluids varied wide, and all the investigated metals showed significantly higher solubility in ALF than in Gambles solution. Fe and Al, which was found in relatively high concentrations, showed low solubility, but this still results in relatively high bioavailable concentrations. On the other hand, Cd was determined to relatively low concentrations but with high solubility, especially in the fine and ultrafine fraction.

# Innhold

<b>Forord</b> .....	<b>i</b>
<b>Sammendrag</b> .....	<b>ii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>1 Svevestøv og metallinnhold</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 Størrelsesfraksjoner</b> .....	<b>3</b>
1.1.1 Overflateareal.....	5
1.1.2 Aerodynamisk diameter .....	5
1.1.3 PM <sub>10</sub> og PM <sub>2,5</sub> .....	5
1.1.4 Grovfraksjonen .....	6
1.1.5 Finfraksjonen.....	6
1.1.6 Den ultrafine fraksjonen .....	7
<b>1.2 Løselighet</b> .....	<b>7</b>
<b>1.3 Oksidativt stress</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 Utsatte grupper.....	8
<b>1.4 Kilder</b> .....	<b>9</b>
1.4.1 Veitrafikk.....	9
<b>1.5 Konsentrasjoner av svevestøv i uteluft</b> .....	<b>11</b>
1.5.1 Grenseverdier.....	12
<b>2 Prøvetaking og analyse -generelt</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1 Prøveinnsamling</b> .....	<b>14</b>
2.1.1 Område.....	14
2.1.2 Impaktor .....	14
2.1.3 Filter .....	15
<b>2.2 Biotilgjengelighet</b> .....	<b>15</b>
2.2.1 Syntetiske lungevæsker .....	16
<b>2.3 Analyse</b> .....	<b>17</b>
2.3.1 Induktivt koplet plasma massespektrometri (ICP-MS) .....	17
<b>2.4 Kvalitetssikring/kontroll</b> .....	<b>17</b>
2.4.1 Kontaminering .....	18
2.4.2 Kalibrering.....	18
2.4.3 Interferenser.....	19
2.4.4 Blankprøver og deteksjonsgrenser .....	19

<b>3</b>	<b>Materiale og metode</b>	<b>20</b>
3.1	Områdebeskrivelse	20
3.1.1	Målestasjon Torget	21
3.1.2	Målestasjon Elgeseter	21
3.2	Prøveinnsamling	22
3.3	Utstyr og reagenser	22
3.4	Behandling av prøver	25
3.4.1	Vekt	25
3.4.2	Biotilgjengelighet	26
3.5	Dekomponering	27
3.5.1	Ultralyd	27
3.5.2	Mikrobølger	28
3.6	Metallanalyser HR-ICP-MS	29
3.7	Blankprøver og deteksjonsgrenser	31
3.8	Statistikk	35
3.8.1	Presisjon	35
<b>4</b>	<b>Resultater</b>	<b>37</b>
4.1	Metodeutvikling	37
4.1.1	Dekomponering av støv	37
4.1.2	Løselighet	39
4.1.3	Reproduserbarhet mellom de to filterhalvdelene	40
4.1.4	Målt konsentrasjon av svevestøv i luft relativt til kommunale målinger	42
4.2	Konsentrasjon av svevestøv i Elgesetergate	44
4.3	Konsentrasjoner av metall i de tre størrelsesfraksjonene	45
4.3.1	Akkumulering av metall i ulike størrelsesfraksjoner	46
4.4	Løselighet	48
4.4.1	Løselighet i Gambles løsning	48
4.4.2	Løselighet i ALF	49
4.4.3	Sammenligning av løselighet i GMB og ALF	51
<b>5</b>	<b>Diskusjon</b>	<b>53</b>
5.1	Svevestøvkonsentrasjoner i Elgesetergate	53
5.1.1	Forskjeller mellom Trondheim kommunes og egne data	54
5.2	Partikkelstørrelse – generelt	54
5.3	Metallinnhold i ulike størrelsesfraksjoner	55
5.3.1	Akkumulering av metall i ulike størrelsesfraksjoner	55

<b>5.4</b>	<b>Løselighet</b> .....	<b>56</b>
5.4.1	Løselighet av metall og partikkelstørrelse .....	56
5.4.2	Løselighet av metall i Gambles løsning .....	56
5.4.3	Løselighet i ALF .....	57
5.4.4	Sammenligning av de to syntetiske lungevæskene.....	57
5.4.5	Løselighet i standard referansemateriale .....	58
<b>5.5</b>	<b>Metalltoksisitet</b> .....	<b>59</b>
5.5.1	Aluminium og jern.....	59
5.5.2	Arsen og kadmium .....	60
5.5.3	Kobber .....	60
5.5.4	Krom.....	60
5.5.5	Bly.....	61
5.5.6	Mangan .....	61
5.5.7	Nikkel .....	61
5.5.8	Sink.....	62
5.5.9	Vanadium .....	62
<b>5.6</b>	<b>Dekomponering</b> .....	<b>62</b>
<b>5.7</b>	<b>Heterogenitet av støvpartikler</b> .....	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>Konklusjon</b> .....	<b>64</b>

## Introduksjon

Svevestøv, eller partikulært materiale (PM), består av partikler som svever i luften en viss tid i motsetning til nedfallsstøv. Svevestøv varierer i størrelse, form, kjemisk sammensetning og overflateegenskaper, og deles gjerne opp i grov (PM<sub>2,5-10</sub>), fin (PM<sub>0,1-2,5</sub>) og ultrafin fraksjon (PM<sub><0,1</sub>) etter aerodynamisk diameter målt i mikrometer (µm).

WHO vurderer svevestøv som en av de viktigste årsakene til for tidlig død og negative helseeffekter i verden. I 2012 ble det anslått av WHO at luftforurensing har forårsaket 3,7 millioner for tidlige dødsfall per år i verden, hovedsakelig på grunn av eksponering for svevestøv (PM) mindre enn 10 µm i diameter (PM<sub>10</sub>). Effektene på lunger og hjerte-karlidelser ser ut til å inntre ved relativt lave konsentrasjoner og er derfor relevante også i norske byer og tettsteder. Partikkelstørrelse er en viktig faktor, da fine og ultrafine partikler kan trenge dypere ned i lungene, og større overflateareal gir større reaksjonspotensiale enn større partikler. Toksikologiske studier har vist at ultrafine partikler kan passere over i blodbanen og påvirke andre organer.

Flere nyere epidemiologiske og toksikologiske studier viser korrelasjoner mellom metallinnholdet i støv og de observerte helsepåvirkningene, særlig den løselige delen av metallet (Gehring et al., 2015). Fordi metall som er assosiert med PM består av fraksjoner med ulik løselighet er ikke undersøkelser av totalkonsentrasjon av metallene (som ofte gjøres i overvåkingsprogrammer) nødvendigvis representative for potensialet til å bidra i prosesser som kan være helseskadelige. Det er derfor viktig å undersøke hvor stor del av den totale metallkonsentrasjonen som vil være biotilgjengelig for kroppen. For at et metall skal være biotilgjengelig må det løses fra partikkelen det er bundet til. Undersøkelser av løselig fraksjon kan gjøres blant annet ved utlekking av metallet i syntetiske kroppsvæsker som simulerer miljøet i lungene eller andre relevante organer.

Målet med denne masteroppgaven er å bidra til forståelsen av det toksiske potensialet som følger etter inhalering av svevestøvpartikler ved å undersøke fordelingen av PM og assosierte metall (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V og Zn) i inhalerbare størrelsesfraksjoner fra et veinært område i Norges tredje største by. Oppgaven vil

undersøke ulike størrelsesfraksjoner og forskjeller i løselighet av metall. Til dette formålet vil størrelsesfraksjonene  $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$  samles inn og biotilgjengelighet av metall i de ulike størrelsesfraksjonene undersøkes ved hjelp av utlekking i syntetiske lungevæsker som representerer ulike miljø i lungene. Den pH-nøytrale Gambles løsning (GMB) representerer den interstitielle væsken dypt nede i lungene og "artificial lysosomal fluid" (ALF) undersøker løseligheten av metall etter fagocytose, denne løsningen har lavere pH og høyere konsentrasjoner av organisk innhold enn Gambles løsning.

# 1 Svevestøv og metallinnhold

Svevestøv er partikler som er små nok til å sveve i luften en viss tid. Den internasjonale benevnningen er PM, ”particulate matter” som betyr støvpartikler. Eksponering for svevestøv er vist å forverre og bidra til å utvikle en rekke luftveislidelser og hjerte-karsykdommer (Pope, 1989, Rückerl et al., 2011, Kim et al., 2013, Perez et al., 2013, Kim et al., 2015), samt øke risikoen for lungekreft (Turner et al., 2011, Raaschou-Nielsen et al., 2013, Hamra et al., 2014). Flere studier indikerer at metallinnhold er viktige parametere for den observerte effekten på helse (Costa og Dreher, 1997, Gehring et al., 2015, Lu et al., 2015), mens andre trekker fram størrelsen på partiklene, særlig den ultrafine fraksjonen (Brown et al., 2001, Kim et al., 2015) er viktige parametere for den observerte effekten på helse. En rekke studier har også vist at partikler, spesielt forbrenningspartikler, gir økt forekomst av allergi (Gehring et al., 2015).

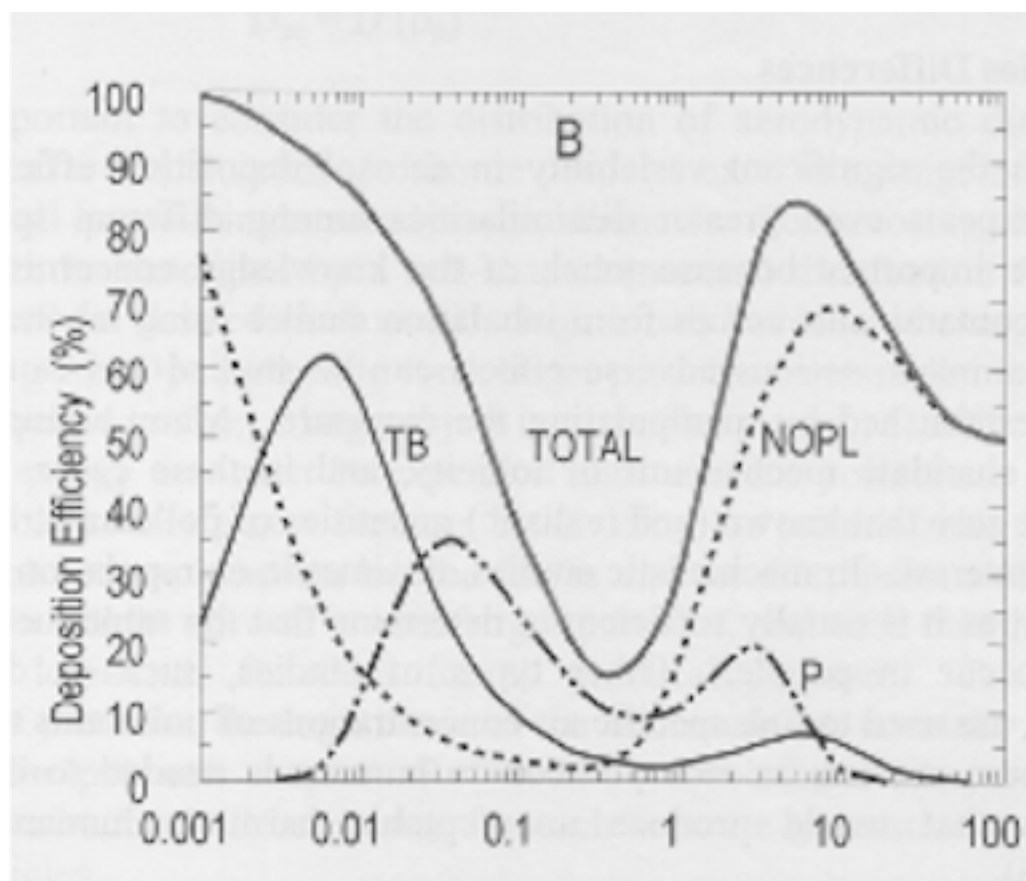
På verdensbasis regner man med at bortimot 800 000 mennesker årlig mister livet som følge av for høye svevestøvnivåer i uteluften. De fleste akutte dødsfall forårsaket av svevestøveksposering ser ut til å skyldes påvirkning på hjerte-karsystemet (WHO).

Metaller finnes i luft hovedsakelig som ultrafine partikler, bundet til forbrenningspartikler eller som del av mineralstrukturen i grovere partikler. En rekke overgangsmetaller som jern (Fe), vanadium (V), nikkel (Ni), krom (Cr) og kobber (Cu) er interessante på grunn av deres evne til å produsere reaktive oksygenforbindelser (ROS) i biologisk vev. (Kelly og Fussell, 2012, Lu et al., 2015). I tillegg til overgangsmetallene kan uteluften inneholde ikke-redoks aktive metaller som sink (Zn), aluminium (Al) og bly (Pb). Disse metallene kan påvirke toksisiteten til overgangsmetallene ved å styrke eller svekke produksjonen av frie radikaler (Kelly og Fussell, 2012). En studie av (Gehring et al., 2015) fant sammenhenger mellom symptomer på astma og allergisk sensibilisering med sink-, jern- og kobberkonsentrasjoner i PM10.

## 1.1 Størrelsesfraksjoner

Partikkelstørrelsen anses å være en avgjørende faktor for helseeffekter av svevestøv. Enkelt beskrevet vil små partikler i større grad kunne trenge dypere ned i luftveiene, mens grove partikler hovedsakelig vil avsettes i de øvre luftveiene, som nese og svelg.

Dette er avgjørende for hvor skade oppstår, og til en viss grad også hvilken type skade som kan oppstå. Partikler som avsettes nederst i gassutvekslingssonen (lungeblærene) vil normalt gjøre større skade, da kroppen bruker betydelig lengre tid på å fjerne partikler fra denne regionen, det er også vist at meget små partikler kan passere over i blodbanen og påvirke andre organer som blant andre hjertet. Skader i lungeblærene er også kritisk fordi det er her oksygenopptaket foregår (Schwarze et al., 2004).



Figur 1: Avsetning av ulike størrelsesfraksjoner av partikler i de forskjellige deler av luftveiene og lungene, korrigert for innåndingseffektivitet. NOPL: øvre luftveier (nese, munnhule og svelg), TB: øvre luftrør og bronkier, P: lungeblærer, Total: NOPL+TB+P. hentet fra (Schwarze et al., 2004)

Eksponering av frivillige forsøkspersoner har vist at så selv store partikler som 100 µm, og antagelig også større partikler, vil kunne inhaleres. De aller fleste partiklene over 10 µm i diameter og en viss andel av de fine og ultrafine partiklene avsettes imidlertid i de øvre luftveiene (nese, munnhule og svelg) (Figur 1), hvo de fjernes ved hosting, nysing eller slimtransport til svelget og når dermed ikke ned i lungene.



Partikler mindre enn 10  $\mu\text{m}$  vil kunne nå de øvre luftveier og en stor andel av grove og ultrafine partikler avsettes her. Fine og ultrafine partikler kan trenge ned i bronkioloene og lungeblærene til området der gassutvekslingen med blodet skjer (Schwarze et al., 2004, Mukhtar og Limbeck, 2013).

### 1.1.1 Overflateareal

Små partikler vil normalt ha større relativ overflate i forhold til masse sammenlignet med større partikler. Det betyr at ved samme masse har partikler med diameter på 1  $\mu\text{m}$  en samlet overflate som er totalt ca.10 ganger så stor som den samlede overflaten av partikler med diameter på 10  $\mu\text{m}$  (Tabell 1).

Tabell 1: Relativt overflateareal og antall for en gitt vektmengde kuleformede partikler med ulik diameter (hentet fra (Ormstad og Løvik, 2002))

Partikkelstørrelse	Relativ overflate	Relativt antall
<b>10 <math>\mu\text{m}</math></b>	1	1
<b>2,5 <math>\mu\text{m}</math></b>	4	64
<b>1 <math>\mu\text{m}</math></b>	10	1000
<b>0,1 <math>\mu\text{m}</math></b>	100	1000000

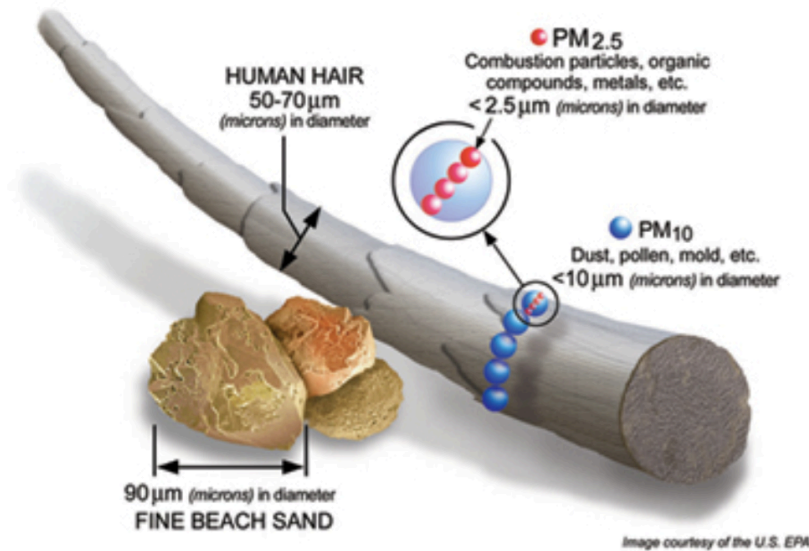
### 1.1.2 Aerodynamisk diameter

Partikler er ulike i form og tetthet og deles derfor inn i størrelsesfraksjoner etter partiklenes aerodynamiske diameter. Aerodynamisk diameter defineres som den teoretiske diameteren (i  $\mu\text{m}$ ) til en kuleformet partikkel med egenvekt 1 som ville falle med samme hastighet i luft som den virkelige partikkelen.

### 1.1.3 $\text{PM}_{10}$ og $\text{PM}_{2,5}$

$\text{PM}_{10}$  består av alle partikler med en diameter under 10  $\mu\text{m}$ , også de fine og ultrafine fraksjonene. Figur 2 viser størrelsesforholdet mellom mellom et hårstrå, en sandpartikkel og  $\text{PM}_{10}$  og  $\text{PM}_{2,5}$ .  $\text{PM}_{10}$  er en mye brukt parameter for undersøkelser av helseeffekter og brukes blant annet som mål på luftforurensning i byer omkring i verden.  $\text{PM}_{2,5}$  overvåkes ofte sammen med  $\text{PM}_{10}$ .  $\text{PM}_{2,5}$  består av alle partikler mindre enn 2,5  $\mu\text{m}$ . Det diskuteres om  $\text{PM}_{2,5}$  er en bedre parameter for å beskrive helsepåvirkningene fordi denne størrelsesfraksjonen kan penetrere dypere ned i

lungene enn de grovere partiklene (Harrison og Yin, 2000).  $PM_{2,5}$  representerer vanligvis mellom 50-70% av den totale massen av  $PM_{10}$ .



Figur 2: Forholdet mellom et hårstrå, en sandpartikkel og  $PM_{10}$  og  $PM_{2,5}$ , hentet fra (EPA, 2013)

#### 1.1.4 Grovfraksjonen

Grovfraksjonen består av partikler med aerodynamisk diameter over 2,5  $\mu m$ . Fordi partikler større enn 10  $\mu m$  generelt anses som ikke inhalerbare defineres gjerne denne fraksjonen som partikler fra 2,5 til 10  $\mu m$  ( $PM_{2,5-10}$ ). Denne fraksjonen består av de mest åpenbare formene for svevestøv, som sort røyk, jordpartikler, støv fra veier og bygg- og anleggsarbeid, store saltpartikler fra havet, mekanisk genererte partikler og noen sekundære partikler formet av kjemiske reaksjoner i atmosfæren. Partikler i grovfraksjonen inkluderer også pollen, mugg, sporer og andre plantedeler. Grove partikler bidrar ikke mye til partikkelantallet, men til den største delen av massen av partikler i luften (Kelly og Fussell, 2012).

#### 1.1.5 Finfraksjonen

Den fine fraksjonen, fra 0,1 til 2,5  $\mu m$  i aerodynamisk diameter ( $PM_{0,1-2,5}$ ), består hovedsakelig av partikler fra forbrenningsprosesser og sekundære partikler som er et resultat av kjemiske reaksjoner i atmosfæren. Ultrafine partikler koagulerer med større partikler og store partikler sedimenterer fra atmosfæren ved gravitasjonskrefter og andre mekanismer (Harrison og Yin, 2000), mens fine partikler er lette og kan

transporteres over lange avstander. Fint svevestøv ( $PM_{2,5}$ ) er assosiert med en rekke akutte og kroniske sykdommer som lungekreft, KOLS og hjerte- og karsykdommer (Pope og Dockery, 2006, Turner et al., 2011).

#### 1.1.6 Den ultrafine fraksjonen

Ultrafine partikler ( $PM_{<0,1}$ ) er hovedsakelig partikler dannet ved kjemiske reaksjoner i atmosfæren eller fra primære forbrenningspartikler. De er ustabile partikler som raskt koagulerer og kondenserer til større partikler. Ultrafine partikler representerer en spesiell helsefare på grunn av at de kan penetrere dypt ned i lungene til området der gassutvekslingen skjer. Selv om de danner aggregater er skjebnen til disse aggregatene ukjent i lungene og enkeltpartikler kan bli løst i lungevæsken. Som følge av det store overflatearealet i forhold til vekt sammenlignet med store partikler kan ultrafine partikler også binde til seg mer av skadelige komponenter (MacNee og Donaldson, 2003, Kelly og Fussell, 2012). Et eksperiment av Brown et al. viste et lineært forhold mellom polystyrenpartiklers overflateareal i ulike størrelsesfraksjoner og ulike parametere for inflammasjon i lungene (Brown et al., 2001), dette indikerer at overflateareal i seg selv er en viktig årsak til betennelsesreaksjoner i lungene.

#### 1.2 Løselighet

Løselighet spiller en stor rolle i toksisiteten av mange inhalerte metaller ved å øke biotilgjengeligheten (Ghio, 2004, Mukhtar og Limbeck, 2013). Løselighet påvirker tilgjengelighet, absorpsjon og fordeling av metaller i kroppen. Løselighet kan variere mye, blant annet avhengig av metallens oksidasjonstilstand, kjemisk sammensetning av partikkelen, pH og den kjemiske sammensetningen av løsningen. I pattedyr er normal lungevæske svakt basisk (omtrent pH 7,4), men ved infeksjoner blir miljøet surere (ned til pH 4,5) med høyere konsentrasjoner av organiske ligander som kan påvirke løseligheten av metallforbindelsene (Nordberg et al., 2015).

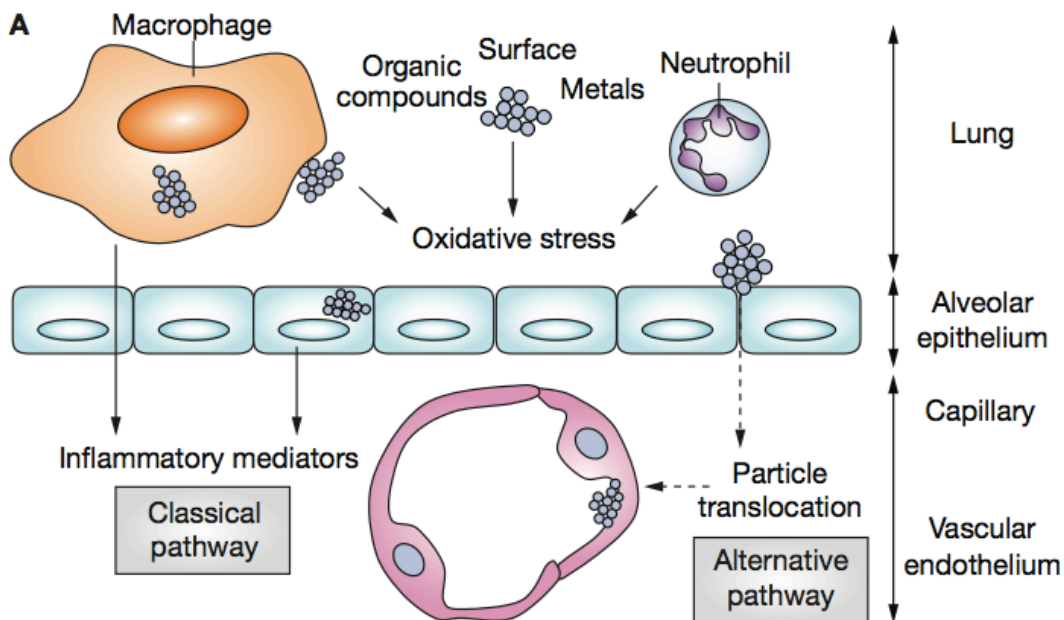
#### 1.3 Oksidativt stress

Det finnes ulike hypoteser om hvordan de avsatte partiklene påvirker kroppen. (Mills et al., 2009). Betennelse i lungene følger av oksidativt stress og kan bidra til utvikling og forverring av luftveislidelser som KOLS, astma og andre lungesykdommer. Oksidativt stress kan oppstå ved at fagocytter og epitelceller produserer oksygenradikaler etter eksponering for partikler og assosiert metall (Ghio et al., 2000,

Li et al., 2003, Rückerl et al., 2011). Overgangsmetaller som Co, Cu, Cr, Ni, V og Fe har stor evne til å danne oksygenradikaler (Silvia, 2014, (Lu et al., 2015).

For hjerte-karsystemet er det foreslått to ulike reaksjonsveier (Figur 3). Oksidativt stressede fagocytter og epitelceller produserer cytokiner/oksygenradikaler som passerer over i blodomløpet (Ghio et al., 2000). Alternativt kan ultrafine partikler eller løselige komponenter som metall passere fra lungeblærene over i blodomløpet og slik forårsake skader på hjertet og andre organer (Mills et al., 2009). Translokasjon av ultrafine partikler over luft/blodbarrieren er demonstrert i toksikologiske studier på dyr og mennesker (Nemmar et al., 2002, Oberdörster et al., 2002).

[www.nature.com/clinicalpractice/cardio](http://www.nature.com/clinicalpractice/cardio)



Figur 3: To mulige reaksjonsveier for påvirkning av ultrafine partikler på hjerte-karsystemet. Bearbeidet fra (Mills et al., 2009)

### 1.3.1 Utsatte grupper

Personer med luftveislidelser og barn er ekstra sårbare for luftforurensning.

#### Luftveislidelser

Personer med underliggende luftveislidelser som astma og KOLS har oftere infeksjoner i luftveiene i tillegg til endringer i den fysiske strukturen i lungene. Ved eksponering for svevestøv opplever disse gruppene forverring av symptomer som kan

føre til hyppigere sykehusinnleggelse og død. Det er også vist at eksponering for svevestøv, spesielt assosierte metaller og ultrafine partikler, kan bidra til utviklingen av kroniske luftveislidelser. Både hos KOLS-pasienter og astmatikere vil økt avsetning og endret fjerning i varierende grad føre til at flere partikler holdes tilbake i luftveissystemet. (Schwarze et al., 2004, Götschi et al., 2008, Bråbäck og Forsberg, 2009, HEI, 2010, Ruckerl et al., 2011, Kim et al., 2013, Gehring et al., 2015, Kim et al., 2015).

### Barn

Barn er ekstra utsatt for luftforurensninger. Selv om lungevolumet er lavere hos små barn og nyfødte er overflateområdet av lungeblærene større. I tillegg gir høyere pustefrekvens større tilgjengelighet og avsetning av de inhalerte partiklene enn i voksne (Nordberg et al., 2015).

## **1.4 Kilder**

Svevestøvetts sammensetning varierer sterkt mellom områder avhengig av hvilke kilder som gir opphav til partiklene. Observerte sammenhenger mellom svevestøv og helseeffekter i en region er ikke nødvendigvis overførbare til en annen region.

Naturlige og antropogene kilder bidrar til partikler i luften. Naturlige kilder er blant annet støv som virvles opp av vinden, vulkanutbrudd og pollen, mens viktige antropogene kilder er bileksos, industriutslipp, partikler fra vedfyring og bygg- og anleggsarbeid (Kelly og Fussell, 2012).

### **1.4.1 Veitrafikk**

Den største kilden til svevestøv i de aller fleste byer er veitrafikk. Støv fra veitrafikk er en heterogen blanding av partikler med tanke på størrelse og sammensetning (Figur 4). Hovedkildene er eksos, slitasje av veidekke og partikler fra jord, i tillegg til sandstrøing og salting og partikler som skyldes slitasje på kjøretøy, samt resuspensjon av støv (Ormstad og Løvik, 2002, HEI, 2010, Calvo et al., 2013, Pant og Harrison, 2013).

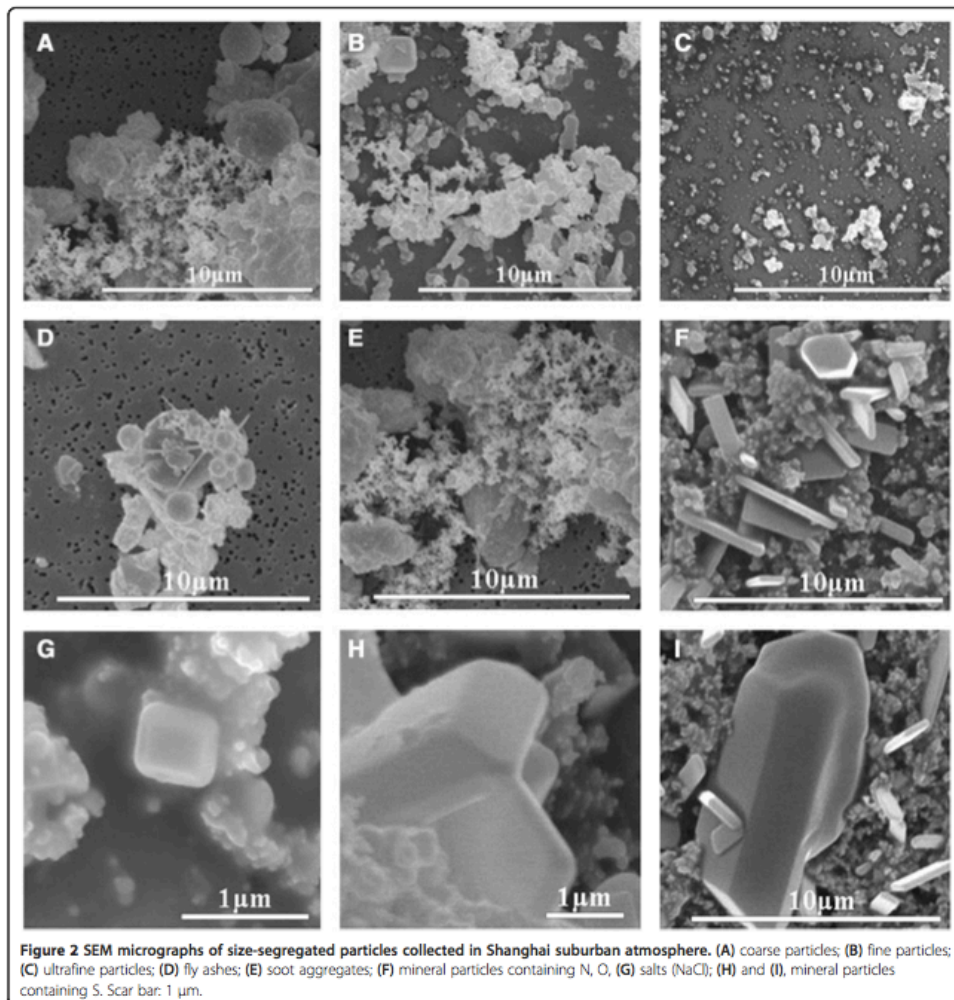
### Dieseleksos

Forbrenning av fossile brennstoff er den største antropogene kilden til metall som blant annet Co, Ni og V i tillegg til at det er en stor kilde til As, Cr, Cu, Mn og Zn.

(Scheepers og Bos, 1992, Allen et al., 2001, Pant og Harrison, 2013, Gehring et al., 2015). Utslipp fra dieslbiler og bensinbiler er ulike i sammensetning, dieslbiler slipper ut større masse PM og et større antall ultrafine partikler sammenlignet med bensinbiler (Scheepers og Bos, 1992). Deselektos er en kompleks blanding av flere hundre komponenter. Partiklene består av en kjerne av elementært karbon med adsorberte organiske forbindelser og små mengder sulfater, nitrater og metall (Kelly og Fussell, 2012). Utslippene fra dieslbiler er nå på vei nedover på grunn av partikkelfilter i de nyeste bilene (Miljødirektoratet, 2014b).

### Andre

Partikler fra trafikken som ikke kommer fra eksos er unike for hvert område, avhengig av parametrene som trafikkvolum, trafikkmønster, klima og geologi (Pant og Harrison, 2013). På dager med oppholdsvær og kald, stillestående luft kan det oppstå til tider svært høye konsentrasjoner av svevestøv, dette er særlig aktuelt om vinteren når det også brukes sand, salting og piggdekk (Calvo et al., 2013). En bil med piggdekk produserer opp til 100 ganger mer støv enn en bil med piggfrie dekk på grunn av økt slitasje av veidekke (Gustafsson et al., 2008). Støvet sedimenterer langs veiene før det virvles opp på nytt. Partiklene fra veislitasje består hovedsakelig (> 90 %) av mineralpartikler fra steintypene som er brukt i veidekket (Gustafsson et al., 2008). Mineralpartikler fra asfalt kan inneholde opp mot 50% kvarts som er en krystallinsk form for silika. I tillegg til silisium inneholder silika mindre mengder av blant annet aluminium, jern og mangan (Ormstad og Løvik, 2002). En svensk undersøkelse viser at grove slitasjepartikler fra veidekke har potensiale til å skape betennelsesreaksjoner som er minst like sterke som for dieselpartikler (Gustafsson et al., 2008). Slitasje av bremses og dekk kan være en kilde til blant annet kobber, kadmium, mangan, jern og sink (Calvo et al., 2013, Gehring et al., 2015).



Figur 4: SEM av ulike partikler samlet i Shanghai. A: grove partikler, B: fine partikler, C: ultrafine partikler, D: flygeaske, E: sotpartikler, F, H og I: ulike mineralpartikler og G: salter. Hentet fra Lu et al (2015).

### 1.5 Konsentrasjoner av svevestøv i uteluft

I områder hvor det er lite forurensning ligger gjennomsnittskonsentrasjonen for svevestøv vanligvis under  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  målt som  $\text{PM}_{10}$ , mens store byer og tettsteder kan ha konsentrasjoner opp mot  $100\text{-}400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  målt som middelverdi over en time (Folkehelseinstituttet, 2013a). De som er høyest eksponerte for svevestøv vil være mennesker på vei til jobb eller andre aktiviteter langs sterkt trafikkerte gater (Folkehelseinstituttet, 2013a).

Generelt kan vi si at de totale daglige dødlighetsratene øker omtrent 1% pr 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  økning i konsentrasjon av  $\text{PM}_{10}$  (Harrison og Yin, 2000). Epidemiologiske studier støtter sammenhengen mellom økte nivå av svevestøv og økt dødelighet og sykkelighet fra luftveissykdommer (Pope, 1989, Pascal et al., 2014). Nyere forskning viser at det høyst sannsynlig forekommer negative helseeffekter ved langt lavere konsentrasjoner av partikler enn tidligere antatt, og at helseplager kan oppstå selv ved overholdelse av dagens grenseverdier.

Luftkvalitetsmålinger rapporteres i blant annet Norge i daglige eller årlige gjennomsnittskonsentrasjoner av  $\text{PM}_{10}$  partikler per kubikkmeter luft, vanligvis i  $\mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$  luft. Ofte overvåkes også konsentrasjonen av fine partikler ( $\text{PM}_{2,5}$ ) (WHO, 2014).

### 1.5.1 Grenseverdier

Lokal luftkvalitet reguleres av Forurensningsforskriften kapittel 7 og skal bidra til gjennomføring av EUs direktiver for utendørs luftkvalitet (Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe og Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air). Grenseverdiene i forurensningsforskriften (Tabell 2) er juridisk bindende og setter minstekrav til akseptabel luftkvalitet.

Nasjonale mål er regjeringens fremtidige mål for luftkvalitet og er satt noe lavere enn grenseverdiene. De nasjonale målene brukes til rapportering og i retningslinjer for behandling av luft i arealplanlegging.

Luftkvalitetskriteriene er satt av Folkehelseinstituttet og Miljødirektoratet og angir nivåer som anses som helsemessig trygge for alle. Dette er rene helsemessige vurderinger av luftkvaliteten og brukes ved vurdering av luftkvalitet ved utslippstillatelser, av kommuneleger og andre (Folkehelseinstituttet, 2013b).

Alle norske byer overholder den kommende grenseverdien for årsmiddel  $\text{PM}_{2,5}$ , men konsentrasjonene i mange byer er over luftkvalitetskriteriet på  $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , noe som betyr at  $\text{PM}_{2,5}$ -nivåene i norske byer muligens kan forårsake helseeffekter hos deler av



befolkningen. Flere norske byer overskrider grenseverdiene for PM<sub>10</sub> hvert år (Folkehelseinstituttet, 2013a).

Metaller som det er mye av i jordskorpen som Al, Ca, Mg, Si og Fe er ofte til stede i konsentrasjoner fra noen µg/m<sup>3</sup>, mens spormetaller som As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V og Zn finnes i konsentrasjoner under noen hundre ng/m<sup>3</sup> (Kelly og Fussell, 2012, Mukhtar og Limbeck, 2013). Det er fastsatt luftkvalitetskriterier og målsettingsverdier for enkelte metall (Tabell x)(Forskrift om begrensning av forurensning), det er ikke satt luftkvalitetskriterier for Al, Fe, Cu eller ZN, da det er mangel på kunnskap om helseeffekter ved de konsentrasjonene som finnes i uteluft.

Tabell 2: Grenseverdier, nasjonale mål og luftkvalitetskriterier i Norge. Oppgitt i øvre tillatte konsentrasjon av svevestøv og metall i luft (antall overskridelser per år). Målsettingsverdier og luftkvalitetskriterier for metaller (årsmiddel, unntatt vanadium)

<b>Komponent, midlingstid</b>	<b>Grenseverdi</b>	<b>Nasjonalt mål</b>	<b>Luftkvalitetskriterier</b>
<b>PM<sub>10</sub>, døgn</b>	50 µg/m <sup>3</sup> (35)	50 µg/m <sup>3</sup> (7)	30 µg/m <sup>3</sup>
<b>PM<sub>10</sub>, år</b>	40 µg/m <sup>3</sup>	-	20 µg/m <sup>3</sup>
<b>PM<sub>2,5</sub>, døgn</b>	-	-	15 µg/m <sup>3</sup>
<b>PM<sub>2,5</sub>, år</b>	25 µg/m <sup>3</sup> *	-	8 µg/m <sup>3</sup>
<b>Arsen, år</b>			2 ng/m <sup>3</sup>
<b>Bly, år</b>	0,5 µg/m <sup>3</sup>		0,1 /m <sup>3</sup>
<b>Kadmium, år</b>			2,5 ng/m <sup>3</sup>
<b>Krom (Cr VI), år</b>			0,1 ng/m <sup>3</sup>
<b>Kvikksølv, år</b>			0,2 µg/m <sup>3</sup>
<b>Mangan, år</b>			0,15 ug/m <sup>3</sup>
<b>Nikkel, år</b>			10 ng/m <sup>3</sup>
<b>Vanadium, døgn</b>			0,2 µg/m <sup>3</sup>

\*20 µg/m<sup>3</sup> fra år 2020.

## 2 Prøvetaking og analyse -generelt

Konsentrasjonen av svevestøv i luft er svært lav og dette stiller strenge krav til behandling og analysering av prøver. Dette kapitlet er ment som en innføring i teori rundt innsamling og behandling av prøver, samt analyser.

Undersøkelser av metallinnhold i svevestøv og biotilgjengelighet utføres i flere steg;

1. Innsamling av prøver –prøvene kan samles på ulike typer prøvesubstrater, med høy- eller lavvolumsinnsamlere.
2. Ekstraksjon – behandling av prøven med valgt ekstraksjonsvæske under definerte forhold som tid og temperatur.
3. Separering – beregninger av løselighet er avhengig av analyser av totalinnhold og løst fraksjon av metallene. Det er derfor nødvendig å separere den løste fasen fra den faste fasen, enten ved sentrifugering eller filtrering av prøven.
4. Analyser – analyser av løst og fast fraksjon må gjøres med en analyseteknikk med tilstrekkelig følsomhet og nøyaktighet, ofte med forbehandlingssteg for å møte de instrumentelle vilkår (fortynning og lignende).

### 2.1 Prøveinnsamling

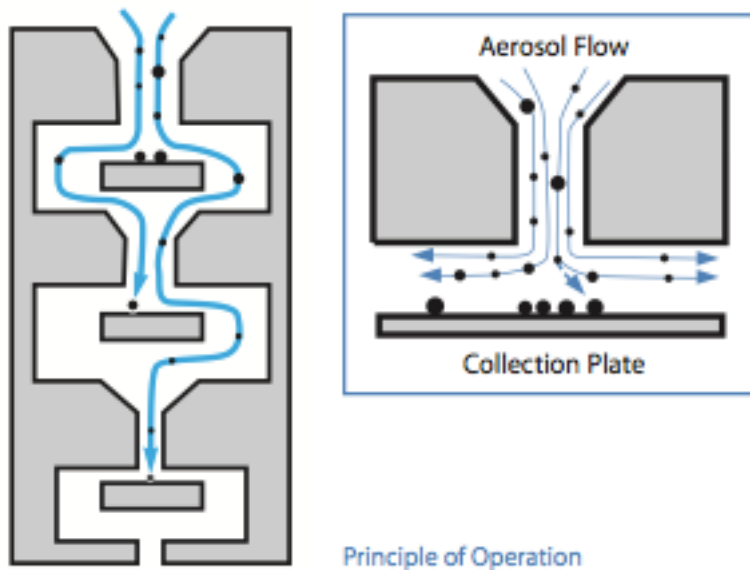
#### 2.1.1 Område

Basert på EUs direktiver for kvalitetssikring av målinger av luftkvalitet har Miljødirektoratet gitt noen retningslinjer for enkeltstasjoners representativitet. Bybakgrunnstasjoner skal plasseres slik at de er representative for forurensningsnivået som den generelle befolkning utsettes for og bør være representative for flere km<sup>2</sup>, mens trafikkorienterte stasjoner bør plasseres i områder hvor de høyeste konsentrasjonene oppstår, hvor det er sannsynlig at befolkningen kan bli direkte eller indirekte eksponert i en bestemt periode. EU-direktivene anbefaler at trafikkorienterte stasjoner bør være representative for en veistrekning på minst 100 meter (Miljødirektoratet, 2014a).

#### 2.1.2 Impaktor

Det finnes ulike typer impaktorer med ulike bruksområder. Den største fordelen med kaskadeimpaktor i forhold til andre alternativer er at det er mulig å undersøke de ulike størrelsesfraksjonene videre med tanke på innhold, biotilgjengelighet og annet.

En kaskadeimpaktor er designet slik at luftstrømmen passerer forbi flere stadier (Figur 5). Partikler med tilstrekkelig treghet (avhengig av aerodynamisk diameter) vil treffe oppsamlingsplaten for den aktuelle størrelsesfraksjonen, mens mindre partikler vil følge luftstrømmen videre til neste stadium, til de minste partiklene samles opp på et ”etter-filter”. Distribusjonen av partikler på de ulike stadiene bestemmes ved å veie filterene før og etter innsamling og partiklene kan deretter analyseres videre (Copley, 2010).



Figur 5: Prinsippskisse over kaskadeimpaktor, hentet fra (Copley, 2010)

### 2.1.3 Filter

Ulike typer prøvesubstrat kan benyttes, vanligst er det å bruke glassfiber, kvarts eller PTFE filter. Det er også mulig å bruke tilsetninger for å sikre at prøvematerialet setter seg på filteret og hindre ”bounce”, blant annet kan det benyttes silikonspray.

## 2.2 Biotilgjengelighet

Ulike metoder for å bestemme biotilgjengelighet er benyttet og mye av forskningen så langt har fokusert på total metallkonsentrasjon. Dette gir kun et øvre estimat av potensiell metalltoksisitet og for bedre risikovurdering er det viktig heller å bestemme den biotilgjengelige fraksjonen ved inhalasjon. For å anslå biotilgjengelighet kan de innsamlede støvprøvene behandles med ekstraksjonsvæsker som vann, svake syrer, saltløsninger, buffer, chelatløsninger eller syntetiske kroppsvæsker. Syntetiske

kroppsvæsker som lungevæske og magesaft er svært like humane kroppsvæsker og gir mer realistiske ekstraksjonsestimater enn alternativene (Caboche et al., 2011, Mukhtar og Limbeck, 2013).

### **2.2.1 Syntetiske lungevæsker**

De to mest brukte syntetiske lungevæskene er Gambles løsning og syntetisk lysosomal væske ("artificial lysosomal fluid" – ALF). Bruken av syntetiske kroppsvæsker er nøye beskrevet i en "scoping review" av (Wiseman) med fokus på bruksområder og begrensninger, samt at det er kommentert at det er behov for å velge en standardmetode for å muliggjøre sammenligning av funnene mellom ulike studier.

#### **Gambles løsning**

Gambles løsning er en mye brukt syntetisk lungevæske som ble utviklet av (Moss, 1979) for å representere den interstitielle væsken dypt nede i lungene. Sitrat er tilsatt for å erstatte proteiner og acetat er tilsatt for å representere organiske syrer. Gambles løsning er tidligere brukt for å undersøke løseligheten av metaller i svevestøv (Zereini et al., 2012, Wiseman og Zereini, 2014).

#### **ALF**

Ettersom avsatte partikler for en stor del tas opp i makrofager, spesielt dersom kroppen er under stress, kan det være mer hensiktsmessig å bruke en væske som simulerer de intracellulære forholdene partiklene møter under fagocytose (de Meringo et al., 1994). ALF har høyere konsentrasjoner av organiske forbindelser og lavere pH enn Gambles løsning (pH 4,5). ALF ble utviklet av Stopford og er brukt i flere studier for å undersøke løselighet av metall i svevestøv (Zereini et al., 2012, Wiseman og Zereini, 2014)

Det er viktig å påpeke at syntetiske kroppsvæsker kun kan etterligne ekte kroppsvæsker til en viss grad, fordi kompleksiteten og funksjonene til ekte kroppsvæsker er umulig å simulere nøyaktig. In vitro resultater i simulerte kroppsvæsker kan likevel gi informasjon som er relevant for den reelle situasjonen (Midander et al., 2006).

## 2.3 Analyse

Etter ekstraksjonen må prøvene analyseres. Dette kan by på problemer på grunn av den lave metallkonsentrasjonen som ofte er under 1 µg/L løst i løsningen (Mukhtar og Limbeck, 2013). Metoden som velges må være tilstrekkelig følsom og spesifikk. I tillegg må den vise tilfredsstillende presisjon og riktighet. Dersom mange grunnstoff skal bestemmes bør metoden være rask å utføre. Analytiske metoder for kvantifisering av metaller i luftprøver omfatter hovedsakelig ulike spektrometriske metoder som atom absorpsjonsspektrometri (AAS), optisk emisjonsspektrometri (OES) og massespektrometri (MS). (Mukhtar og Limbeck, 2013).

Elektrotermal atom absorpsjonsspektrometri (ET-AAS) har lave deteksjonsgrenser men metoden kan kun benyttes for bestemmelse av ett grunnstoff om gangen og er derfor lite anvendelig for multigrunnstoff-analyser. Induktivt koplet plasma med optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES) tillater bestemmelse av flere grunnstoffer, men har ofte ikke tilstrekkelig lave deteksjonsgrenser for analyse av luftprøver (Mukhtar og Limbeck, 2013).

### 2.3.1 Induktivt koplet plasma massespektrometri (ICP-MS)

ICP-MS er et av de mest sensitive analyseinstrumentene som benyttes for analyser av luftprøver i dag. Instrumentet har lave deteksjonsgrenser og mange grunnstoffer kan analyseres på kort tid.

I denne masteroppgaven er det benyttet et høyoppløselig ICP-MS (HR-ICP-MS). HR-ICP-MS eliminerer eller reduserer effekten av interferenser som skyldes ioner med sammenfallende masse. Det benyttes både et elektrostatisk felt og et magnetisk felt for å separere og fokusere ionene. Det magnetiske feltet er dispergerende med hensyn til ionenes energi og masse, mens det elektrostatiske feltet kun er dispergerende med hensyn på ionenes energi. Ved å justere spalteåpningene ved inngangen og utgangen til spektrometeret oppnås varierende oppløsning. Vide spalteåpninger gir lav oppløsning, mens smalere spalter gir høyere oppløsning (Wolf, 2005).

## 2.4 Kvalitetssikring/kontroll

Det er mange faktorer som kan påvirke analyseresultatene fra prøveinnsamling til og med analyse, og riktig prøvetaking og prøvebehandling er viktig.

### 2.4.1 Kontaminering

Oppbevaring og behandling av prøver representerer en betydelig fare for kontaminering. For å minimalisere kontamineringsfaren er det viktig at oppbevaring og behandling av prøver foregår i kontrollerte omgivelser som renrom og LAF-benk. Alle kjemikalier bør være av analytisk eller suprapur grad, ultrarent vann må benyttes og utstyr bør være fri for metall og vaskes med syre før bruk.

### Renrom

Renrom klassifiseres i henhold til antall og størrelse på partikler som tillates per luftvolum. ISO 14644-1-standardene spesifiserer desimallogaritmen til antall partikler på 0,1 µm eller større som tillates per kubikkmeter luft (Tabell 3). Luften i et vanlig rom er omtrent klasse 1.000.000/ISO9.

Tabell 3: Oversikt over spesifikasjoner for de ulike renromsklassene.

Klasse	Maksimum antall partikler/m <sup>3</sup>						Ekvivalent
	≥0.1 µm	≥0.2 µm	≥0.3 µm	≥0.5 µm	≥1 µm	≥5 µm	
ISO 1	10	2					
ISO 2	100	24	10	4			
ISO 3	1000	237	102	35	8		Klasse 1
ISO 4	10000	2370	1020	352	83		Klasse 10
ISO 5	100000	23700	10200	3520	832	29	Klasse 100
ISO 6	1000000	237000	102000	35200	8320	293	Klasse 1000
ISO 7				352000	83200	2930	Klasse 10000
ISO 8				3520000	832000	29300	Klasse 100000
ISO 9				35200000	8320000	293000	Vanlig rom

### 2.4.2 Kalibrering

Riktig kalibrering og bruk av kontrollmaterialer er avgjørende for å kvalitetssikre analyseresultater. Kalibreringsløsninger bør ha samme matrise og verdier i tilsvarende måleområde som prøvene som analyseres. Dersom prøver med komplekse matriser skal analyseres, kan det være nødvendig med matrisematching. Dette innebærer tillaging av standardløsninger med tilnærmet samme sammensetning og konsentrasjon av grunnstoffer som i prøvene.

Analysen bør vise både god presisjon og god riktighet. Riktighet gir et mål på resultatenes nærhet til sann verdi, og kan kontrolleres ved bruk av sertifisert referansemateriale, mens presisjon kan deles inn i to komponenter; repeterbarhet (innen-serie presisjon) og reproduserbarhet (mellom-serie presisjon). Resultater som viser liten riktighet er en indikasjon på systematiske feil, mens lav presisjon er et tegn på spredning i resultatene og tilfeldige feil.

#### **2.4.3 Interferenser**

Alkali metaller, vannløselige ioner og organiske forbindelser kan føre til interferenser under analysen i tillegg til matriseeffekter som følge av de komplekse kjemiske komponentene i ekstraksjonsvæsken (buffer, salt, enzymer med mer).

Hovedproblemene er ikke-spektroskopiske og spektroskopiske interferenser som hindrer pålitelige målinger av målanalyttene. En måte å forbigå disse problemene er å fortynne løsningen slik at analysen kan gjennomføres. Fortynning kan imidlertid føre til utilstrekkelige analysesignal som ikke kan brukes til nøyaktig kvantifisering (Mukhtar og Limbeck, 2013).

#### **2.4.4 Blankprøver og deteksjonsgrenser**

Blankprøver benyttes for å sjekke innhold av grunnstoffene det analyseres på i brukte løsninger og prøvesubstrat. Blankprøver bør alltid inkluderes ved analyser, og skal ideelt sett gjennomgå de samme behandlingene som prøvene. For mange grunnstoffer er blankprøvene begrensende faktor i bestemmelse av lave konsentrasjoner.



### 3 Materiale og metode

Svevestøv ( $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$ ) prøver ble samlet inn mellom februar 2014 og januar 2015 fra to overvåkningsstasjoner i Trondheim ved hjelp av kaskadeimpaktor (Moudi). Totalt ble det samlet inn 182 filter i løpet av 29 (Elgeseter) og 33 (Torget) innsamlingsperioder, fra disse ble et utvalg av 91 halve filter fra 17 perioder analysert som del av denne oppgaven.

#### 3.1 Områdebeskrivelse

Trondheim er Norges tredje største by. Antall døgn over grenseverdien for døgnmiddelkonsentrasjon av svevestøv  $PM_{10}$  er overskredet hvert år siden 2003, unntatt i 2008, 2013 og 2014. Det er gjort mye arbeid med støvdemping de siste årene og antallet overskridelser har vært under grensen de siste to årene. Det er ikke mye industri i Trondheim og veitrafikk og vedfyring antas å være de to største kildene til svevestøv. Trondheim kommune overvåker kontinuerlig svevestøvkonsentrasjonene i luften ( $PM_{10}$  og  $PM_{2,5}$ ) ved fire målestasjoner i Trondheim og i denne oppgaven ble svevestøv ( $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$ ) samlet inn fra to av disse målestasjonene i Trondheim (Torget og Elgeseter) (Luftkvalitet.info).



Figur 6: Kart over området for prøveinnsamling.

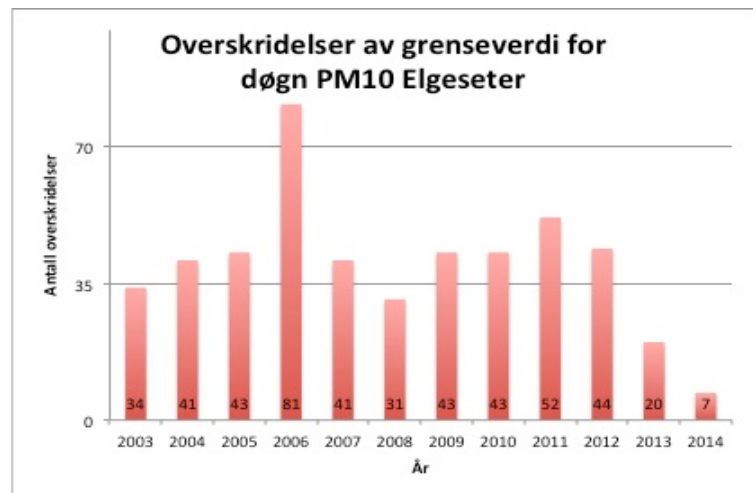


### 3.1.1 Målestasjon Torget

Målestasjon Torget ligger på taket av Torget kjøpesenter, 15 meter over bakkenivå. Kjøpesenteret ligger i Kongens gate som hovedsakelig er trafikkert av busser (Figur 6) (Luftkvalitet.info). Målestasjonen antas å representere et bybakgrunnsbilde som er påvirket av utslipp fra boligoppvarming om vinteren.

### 3.1.2 Målestasjon Elgeseter

Målestasjon Elgeseter er plassert langs den sterkt trafikkerte Elgesetergate sør for Trondheim sentrum (Figur 6 og 7). Årsdøgntrafikk er omtrent 20500 biler og fartsgrensen er 50 km/t (Luftkvalitet.info). Målestasjonen representerer en typisk veinær stasjon med hovedsakelig utslipp fra eksos og slitasje av bildeler og veidekke. Grenseverdien på 35 døgn med døgnmiddelverdier over 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{PM}_{10}$  er overskredet åtte av de 12 siste årene (se figur 7). Årsmiddelkonsentrasjon i 2014 var omtrent 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{PM}_{10}$  og omtrent 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for  $\text{PM}_{2,5}$  (luftkvalitet.info). Svevestøvprøvene ble samlet inn fra taket av målestasjonen, omtrent 4 meter over bakken (Figur 7).



Figur 7: Venstre: Målestasjon Elgesetergate. Svevestøvet samles inn fra taket av målestasjonen. Høyre: Overskridelser av grenser for døgnverdier i Elgesetergate fra 2003-2014 (hentet fra luftkvalitet.info).

### 3.2 Prøveinnsamling

Prøveinnsamlingen strakte seg over 12 måneder fra februar 2014 til og med januar 2015. Totalt ble 29 filter med svevestøv fra hver av de tre aktuelle fraksjonene ( $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$ ) samlet inn fra Elgesetergate og 33 filter fra hver av de tre fraksjonene samlet inn fra stasjonen på Torget kjøpesenter.

Svevestøv ble samlet inn fra takene av målestasjonene. Fem størrelsesfraksjoner svevestøv ( $PM_{>18}$ ,  $PM_{10-18}$ ,  $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$ ) ble separert av mottakeren med kaskadeimpaktor (MSP, Moudi modell 100-S4, cutpoints 18, 10, 2,5 og 0,1  $\mu\text{m}$ , Copley Science) og luftstrøm på omtrent 30 L/min ved hjelp av en pumpe (VT 4.8, Becker) som i løpet av prøveperioden ble byttet til membranpumpe (MZ2C, Vacuumbrand) på grunn av slitasjeproblemer. Innsamlingstiden for de analyserte prøvene var i gjennomsnitt 8 døgn (6 - 10 døgn) Gjennomsnittlig totalt luftvolum var 321  $\text{m}^3$  (220 - 430  $\text{m}^3$ ). Innsamlingstiden ble justert etter konsentrasjon av svevestøv i luften for at massen av støv ikke skulle overskride 1 mg pr filter (anbefalt av Copley). Mellom hver innsamlingsperiode ble de minste ”stadiene” (plater med hull som kontrollerer luftgjennomstrømningen i impaktoren) vasket i metanol over natt.

Det er viktig å påpeke at hver prøve er unik og kun gir et bilde av kjemisk sammensetning og mengde svevestøv fra den prøvetatte perioden. Det kan være vanskelig å sammenlikne prøver på grunn av variasjoner i sammensetning og konsentrasjon av støv som reflekterer de variable værforhold, biltrafikk med mer innenfor det aktuelle tidsrommet.

### 3.3 Utstyr og reagenser

Zefluor polytetrafluoretylen (PTFE) membran filter med porestørrelse 2,0  $\mu\text{m}$  og diameter 47 mm (VWR) ble brukt i impaktoren for innsamling av prøver og det ble ikke brukt ytterligere overflatebehandling (silikon o.a.) da det ble vurdert at forurensing av prøvene ville være et større problem enn ”bounce” mellom størrelsesfraksjonene.

Kun utstyr i plast ble brukt ved håndtering og oppbevaring av filtrene, bortsett fra ved deling av filtrene der det ble brukt saks eller kniv av metall (Tabell 4). Alt utstyr ble

syrevasket i HNO<sub>3</sub> (1% v/v). Alle reagenser var av så høy renhetsgrad som mulig, enten suprapur eller analytisk grad.

Tabell 4: Utstyr benyttet i denne oppgaven

<b>Utstyr</b>	<b>Leverandør</b>	
<b>Filter</b>	PTFE	Pall Life Sciences, VWR
<b>Pinsett</b>	Plast	NTNU
<b>Petriskål</b>	Plast	VWR
<b>Impaktor</b>	Copley Science	
<b>Eksikator</b>	Glass, silikakuler	
<b>Kontroll-lodd</b>	Metall	
<b>Polypropenrør (15 mL)</b>	”metallfri”	VWR
<b>Saks</b>	Metall	
<b>Kniv</b>	Metall	
<b>Flaske for SLF (500 mL)</b>	PFA	
<b>UltraClave-rør (18 mL)</b>	PFA	
<b>Fortynningsflaske (125 mL)</b>	PFA	

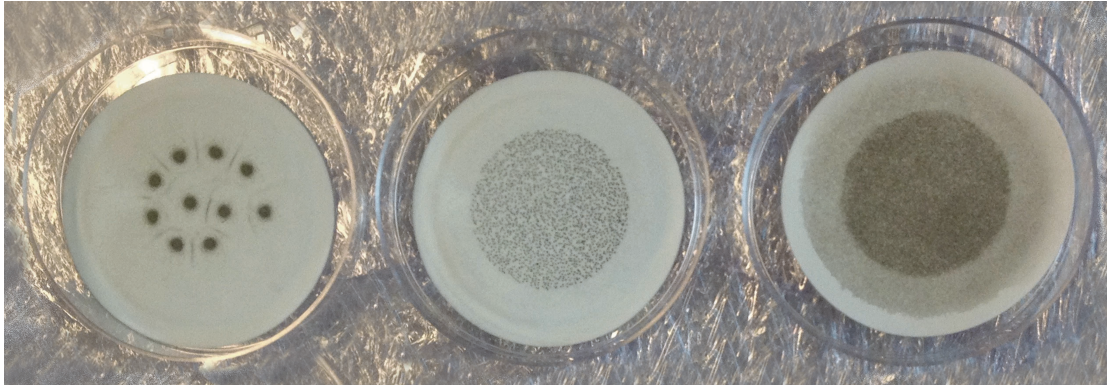
Tabell 5. Oversikt over reagenser benyttet i denne oppgaven.

<b>Kjemikalienavn</b>	<b>Kjemisk formel</b>	<b>Leverandør</b>
<b>Salpetersyre</b>	HNO <sub>3</sub> *	Merck
<b>Ionefritt vann</b>	H <sub>2</sub> O	Elga Purelab Option Q
<b>Magnesiumklorid</b>	MgCl <sub>2</sub>	Merck
<b>Natriumklorid</b>	NaCl	Merck
<b>Kaliumklorid</b>	KCl	Merck
<b>Di-natriumhydrogenfosfat</b>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Merck
<b>Natriumsulfat</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck
<b>Kalsiumklorid dihydrat</b>	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Merck
<b>Natriumacetat</b>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na	Merck
<b>Natriumhydrogenkarbonat</b>	NaHCO <sub>3</sub>	VWR
<b>Tri-natriumcitrat dihydrat</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	AppliChem
<b>Natriumhydroksid</b>	NaOH	Merck
<b>Sitronsyre</b>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Merck
<b>Glysin</b>	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	Merck
<b>Natriumtartrat</b>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Merck
<b>Natriumlaktat</b>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	Alfa Aesar, Tyskland
<b>Natriumpyruvat</b>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Na	Alfa Aesar
<b>Natriumhydroksid</b>	NaOH	Sigma.Aldrich
<b>Saltsyre (37%)</b>	HCl	Fischer Scientific
<b>Metanol</b>		Sigma.Aldrich

\* Ultraren salpetersyre laget av Syverin Lierhagen ved å destillere salpetersyre (pro analysis) med destillasjonsapparatet SubPur fra Milestone.

### 3.4 Behandling av prøver

Før og etter prøvetaking ble filtrene oppbevart i petriskåler (Figur 8) i renrom ISO 6, i romtemperatur. Alt arbeid med prøvene ble utført enten på renrom, i LAF-benk eller i avtrekkskap. Prøvene ble transportert i tette beholdere.



Figur 8: Eksempel på filter med svevestøv fra de tre størrelsesfraksjonene PM<sub>2,5-10</sub> (venstre), PM<sub>0,1-2,5</sub> (midten) og PM<sub><0,1</sub> (høyre).

#### 3.4.1 Vekt

Massen av støv på filter ble bestemt som forskjellen i masse av filter før og etter prøveinnsamling. Prosedyrer for veiing av filter ble tilpasset etter Norsk Standard NS-EN 14907 "Luftundersøkelser i uteluft. Gravimetrisk referansemethode for bestemmelse av PM<sub>2,5</sub> massefraksjon av svevestøv i uteluft". Det ble brukt et gjennomsnitt av to veiinger.

Før veiing ble filtrene kondisjonert i eksikator på renrom (48 t) for å fjerne fuktighet. Analysevekten (fem-desimalvekt Sartorius) ble kontrollert hver dag ved hjelp av kontroll-lodd (0,200 g). Ved avvik >0,2 mg mellom første og andre veiing av prøvefiltere ble veiing gjentatt etter 24 timer. Blankfilter ble benyttet for å kontrollere klimaforhold på renrommet. De hele filtrene brukt til analyser inneholdt i gjennomsnitt 0,69 mg svevestøv (Tabell 6). Alle prøvefilter og blankfilter ble delt i to like halvdelar ved bruk av saks eller kniv, deretter ble de oppbevart i rene polypropenrør i renrom eller LAF-benk før videre analyser.

Tabell 6: Gjennomsnittlig masse (mg) av svevestøv på hele filter brukt til analyser (n=51)

Størrelsesfraksjon	Gjennomsnitt (min-maks) (mg)
PM <sub>2,5-10</sub>	0,98 (0,11-3,92)
PM <sub>0,1-2,5</sub>	0,58 (<0,01-1,18)
PM <sub>&lt;0,1</sub>	0,45 (0,15-1,17)
Alle størrelsesfraksjoner	0,69 (<0,01-3,92)

### 3.4.2 Biotilgjengelighet

#### Valg av prøver

102 halve filter (17 filter fra hver fraksjon) ble brukt til undersøkelser av biotilgjengelighet (løselighet av metall i simulerte lungevæsker). Filtrene ble valgt ut fra mars - april 2014 og november 2014 - januar 2015. Dette er vanligvis perioder med høy konsentrasjon av svevestøv i luften.

#### Simulert lungevæske

Kjemisk sammensetning av de syntetiske lungevæskene Gambles løsning og ALF ((Midander et al., 2006), modifisert fra løsningene beskrevet i (Moss, 1979, Stopford et al., 2003)) er presentert i tabell 7. Kjemikaliene ble tilført løsningen etter rekkefølgen i tabell 7 for å hindre utfelling av salter. Løsningen ble fortynnet til totalt 450 mL og pH ble kontrollert med pH-meter på et uttak av løsningen og justert med NaOH eller HCl om nødvendig. Løsningene ble laget samme dag som ekstraksjonen ble påbegynt.

Prøvefilter ble ekstrahert i den simulerte lungevæsken med enkel bevegelse i 24 timer ved 37 °C. Løste partikler ble separert fra resten av partiklene med sentrifugering (710 rcf, 10 min) og deretter dekantert opp i rene polypropenrør. Det ble tilsatt HNO<sub>3</sub> (konsentrert, 3 dråper) fra dispenser og fortynnet med MilliQ-vann til totalt 10,0 g løsning (kontrollert på analysevekt). Den uløste fasen ble dekomponert med mikrobølger før analyse.

Alt arbeidet i dette avsnittet ble utført i LAF-benk.

Tabell 7. Kjemisk sammensetning (g/L) og pH av simulerte lungevæsker.

Navn	Kjemisk formel	GMB (pH 7.4)	ALF (pH 4.5)
Magnesiumklorid	MgCl <sub>2</sub>	0.095	0.050
Natriumklorid	NaCl	6.019	3.21
Kaliumklorid	KCl	0.298	-
Di-natriumhydrogenfosfat	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.126	0.071
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.063	0.039
Kalsiumklorid dihydrat	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.368	0.128
Natriumacetat	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na	0.574	-
Natriumhydrogenkarbonat	NaHCO <sub>3</sub>	2.604	-
Tri-natriumcitrat dihydrat	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.097	0.077
Natriumhydroksid	NaOH	-	6.00
Sitronsyre	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	-	20.8
Glysin	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	-	0.059
Natriumtartrat	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	0.090
Natriumlaktat	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub>	-	0.085
Natriumpyruvat	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Na	-	0.086

### 3.5 Dekomponering

To ulike metoder for dekomponering av den faste fasen ble undersøkt; ultralyd og mikrobølger.

#### 3.5.1 Ultralyd

Fire paralleller av de tre standard referansematerialene Polish Virginia Tobacco Leaves ICHTJ, Urban Particulate Matter, NIST SRM 1648-a og Urban Aerosols, NIES SRM28 (5-10 mg) ble veid inn på analysevekt i rene polypropenrør og tilsatt HNO<sub>3</sub> (20% v/v, 3,5 ml), i tillegg ble det gjort klar fire blankløsninger med kun syre. Prøvene og blankprøvene ble plassert i ultralydbad (Hva?) (80 °C, 2 t). Etter reaksjonsperioden ble prøvene fortynnet til 16,5 mL med MilliQ-vann. Alt arbeid med prøvene ble utført i avtrekksskap.

### 3.5.2 Mikrobølger

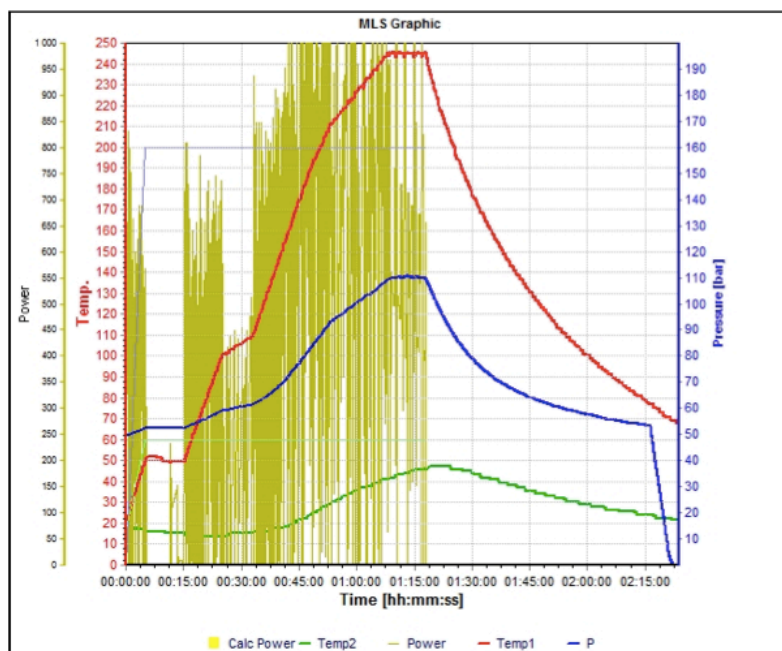
Standard referansemateriale Urban Particulate Matter, NIST SRM 1648-a ble veid inn på analysevekt og sammen med HNO<sub>3</sub> (50% v/v, 2 ml) fra dispenser ble det tilsatt UltraClave-rør (Flem). Se tabell 8 for parametere og figur 9 for temperatur- og trykkprofil. Etter dekomponeringen ble løsningen (unntatt filtre) overført fra UltraClave-rørene til fortynningsflaske. UltraClave-rørene ble så fylt med Milli-Q-vann som ble overført til fortynningsflasken. Løsningen ble fortynnet til totalt 24 mL (24,4 g) kontrollert på analysevekt og overført til rene polypropenrør.

Da mikrobølger ga det beste utbyttet av referansematerialene som ble testet (se Resultater, avsnitt xx for resultater av SRM NIST 1648a), ble det bestemt at denne metoden skulle brukes til dekomponering av alle prøver. Alt arbeid i dette avsnittet ble utført i avtrekkskap.

Tabell 8: Oversikt over parametere benyttet for dekomponering.

Steg nr	Tid (min)	Temp1 (°C)	Temp2 (°C)	Trykk (bar)	Effekt (watt)
1	5	50	60	160	1000
2	10	50	60	160	1000
3	10	100	60	160	1000
4	8	110	60	160	1000
5	15	190	60	160	1000
6	5	210	60	160	1000
7	15	245	60	160	1000
8	10	245	60	160	1000
<b>Nedkjøling</b>					





Figur 9: Temperatur- og trykkprofil for Ultra Clave-programmet benyttet ved dekomponering av fast stoff.

### 3.6 Metallanalyser HR-ICP-MS

HR-ICP-MS (Thermo Finnigan Element 2, Bremen Tyskland) ble benyttet for videre analyser (se tabell 9 for spesifikasjoner). Instrumentet ble kalibrert ved hjelp av to kalibreringsløsninger (PS-CIBrI og PS-70) fra uavhengige produsenter levert av ESI. En løsning ble benyttet som kalibreringsløsning og den andre som kvalitetskontroll. Fire ulike fortyninger av kalibreringsløsningen PS-70 (inneholder 70 grunnstoffer) ble benyttet for å dekke konsentrasjonsområdet for prøvene. Disse var matrisematchet med hensyn på syrestyrke (ca. 0,6 M HNO<sub>3</sub>) og grunnstoffene Na og K (henholdsvis 160 og 115 mg/L) tillegg fra 10 000 ppm standardløsninger fra Spectra Pure. Drift i instrumentet ble korrigert ved at en av multigrunnstoff-standardene med kjent metallkonsentrasjon ble analysert flere ganger i løpet av analysen. Reproduserbarheten ble verifisert ved repeterte analyser av tilfeldige prøveløsninger. Alle korleksjoner ble utført manuelt etter analyse. For å minimalisere interferenser, ble grunnstoffene bestemt i tre ulike oppløsninger: LR (400), MR (5500) og HR (10 000) (Tabell 10). Metallanalysene ble utført av Syverin Lierhagen.

Tabell 9: HR-ICP-MS spesifikasjoner

<b>Instrumentspesifikasjoner</b>	<b>Innstillinger/type</b>
<b>Autoprøvetaker</b>	SC2 DX (med ULPA-filter)
<b>Prøveintroduksjonssystem</b>	prepFAST
<b>Forstøver</b>	PFA-ST
<b>Spraykammer</b>	Quartz baffeled micro cyclonic
<b>Kjøling</b>	PC <sup>3x</sup>
<b>Injektor</b>	Quartz 2,5 mm
<b>Fakkel</b>	Kvarts
<b>Prøvekjegle</b>	Aluminium
<b>Skimmer kjege</b>	Aluminium type X-skimmer
<b>Radiofrekvens effekt på spole</b>	1350 W
<b>Prøveinnsuging</b>	Ca.0,84 mL/sek
<b>Kjølegass</b>	15,5 L/min
<b>Hjelpegass</b>	1,1 L/min
<b>Prøvegass 1 (forstøver)</b>	0,75 L/min
<b>Prøvegass 2 (T-tilkobling)</b>	0,55 L/min
<b>Tilleggsgass (10 % metan i argongass)</b>	0,0004 L/min (Ca.0,04 % i prøvegassen)
<b>Prøveopptak</b>	3 sek
<b>Replikater</b>	3

### Målte isotoper

Tabell 10: Oversikt over målte isotoper og oppløsning benyttet for analyser.

<b>Grunnstoff</b>	<b>Målt isotop</b>	<b>Oppløsning</b>
<b>Aluminium</b>	Al27	Medium
<b>Arsen</b>	As75	Høy
<b>Bly</b>	Pb208	Lav
<b>Jern</b>	Fe56	Medium
<b>Kadmium</b>	Cd111	Lav
<b>Kobber</b>	Cu63	Medium
<b>Kobolt</b>	Co59	Medium
<b>Krom</b>	Cr52	Medium

<b>Kvikksølv</b>	Hg202	Lav
<b>Mangan</b>	Mn55	Medium
<b>Nikkel</b>	Ni60	Medium
<b>Sink</b>	Zn63	Medium
<b>Vanadium</b>	V51	Medium

### 3.7 Blankprøver og deteksjonsgrenser

Prøvene ble analysert i tre ulike analyseserier (Batch 1, 2 og 3), der prøver behandlet med Gambles løsning ble analysert i tre batcher, mens prøver behandlet med ALF ble analysert i to batcher. Filterblank, løsningsblank og syreblank ble tilsatt alle analyseserier (utført for omtrent 10% av prøvene). Gjennomsnittlig verdi for blankprøvene, samt prosent avvikere finnes i tabell 11 (Gambles) og tabell 12 (ALF). Avvikere er definert som verdier  $\geq 5$  ganger fra gjennomsnittet av de resterende verdiene.

For prøver og kontroller behandlet med simulert lungevæske ble det bestemt separate deteksjonsgrenser for hvert metall i løst og uløst fraksjon av hver batch. Tabell 13 viser de instrumentelle deteksjonsgrensene (IDG) for kontrollprøver og prøver. I tillegg til de instrumentelle deteksjonsgrensene ble det beregnet deteksjonsgrenser basert på blankverdiene fra de respektive batchene (BDG, se tabell 13 (Gambles), 14 (ALF) og 15 (ubehandlede prøver)). Deteksjonsgrense basert på blankverdier er beregnet som:

$$(3 * \text{standardavvik av blankverdien} * \text{volum}) / \text{masse støv på filter}.$$

Volum er satt til 24 ml for uløst fraksjon og for løst fraksjon er volum satt til 10 ml (i tillegg til 5 ganger fortynning under analyse). Masse støv på filter er satt til 0,5 mg for disse beregningene.

Tabell 16 viser prosentvis andel av prøver med verdier under deteksjonsgrensene. De aller fleste metallene hadde en eller flere enkeltverdier under deteksjonsgrensene. Kadmium løst i Gambles løsning hadde flest verdier under deteksjonsgrensen (57%) mens vanadium var eneste metall med alle verdier over deteksjonsgrensene.

Tabell 11: Gjennomsnittlig verdi for Gambles blankprøver (filterblank og løsningsblank), samt prosent avvikere.

<b>GMB blank</b>	<b>Løst (µg/g) n=12</b>	<b>% avvikere løst</b>	<b>Uløst (µg/g) n=13</b>	<b>% avvikere uløst</b>
<b>Al</b>	0,619		2,9	15
<b>As</b>	0,020		0,003	
<b>Cd</b>	0,001		0,002	
<b>Cr</b>	0,141		0,286	
<b>Co</b>	0,004		0,006	
<b>Cu</b>	0,800	17	0,124	
<b>Fe</b>	1,90	17	4,26	
<b>Mn</b>	0,04	33	0,086	
<b>Ni</b>	0,202		0,116	
<b>Pb</b>	0,048	33	0,221	15
<b>V</b>	0,003		0,008	
<b>Zn</b>	1,93	8	2,05	

Tabell 12: Gjennomsnittlige blankverdier for ALF blankprøver (filterblank og løsningsblank), samt prosent avvikere.

<b>ALF blank</b>	<b>Løst (µg/g) n=12</b>	<b>% avvikere løst</b>	<b>Uløst (µg/g) n=6</b>	<b>% avvikere uløst</b>
<b>Al</b>	0,961		1,33	
<b>As</b>	0,038		0,002	
<b>Cd</b>	0,002		0,000	
<b>Cr</b>	0,913		0,203	
<b>Co</b>	0,008	8	0,004	
<b>Cu</b>	0,174	17	0,054	17
<b>Fe</b>	6,10	8	2,38	
<b>Mn</b>	0,158	8	0,026	
<b>Ni</b>	2,19		0,104	
<b>Pb</b>	0,164	17	0,081	17
<b>V</b>	0,014		0,004	
<b>Zn</b>	1,02	17	0,241	

Tabell 13: Instrumentell deteksjonsgrense for blankprøver (kontroll) og prøver.

<b>Grunnstoff</b>	<b>Løst (µg/l) Kontroll</b>	<b>Uløst (µg/l) Kontroll</b>	<b>Løst (µg/g) Prøver</b>	<b>Fast (µg/g) Uløst</b>
<b>Al</b>	1,00	0,200	20,0	9,60
<b>As</b>	0,125	0,025	2,50	1,20
<b>Cd</b>	0,010	0,002	0,200	0,096
<b>Cr</b>	0,025	0,005	0,500	0,240
<b>Co</b>	0,020	0,004	0,400	0,192
<b>Cu</b>	0,150	0,030	3,00	1,44
<b>Fe</b>	0,100	0,020	2,00	0,960
<b>Hg</b>	0,005	0,001	0,100	0,048
<b>Mn</b>	0,030	0,006	0,600	0,288
<b>Ni</b>	0,075	0,015	1,50	0,720
<b>Pb</b>	0,010	0,002	0,200	0,096
<b>V</b>	0,015	0,003	0,060	0,144
<b>Zn</b>	0,125	0,025	0,500	1,200

Tabell 14: Deteksjonsgrenser for hver batch av støv behandlet med Gambles løsning (µg/g).

<b>Grunnstoff</b>	<b>Løst1 (µg/g)</b>	<b>Løst 2 (µg/g)</b>	<b>Løst 3 (µg/g)</b>	<b>Uløst 1 (µg/g)</b>	<b>Uløst 2 (µg/g)</b>	<b>Uløst 3 (µg/g)</b>
<b>Al</b>	20,0	20,0	20,0	223	136	41,0
<b>As</b>	2,50	2,50	2,50	1,20	1,20	1,20
<b>Cd</b>	0,200	0,200	0,200	0,160	0,096	0,096
<b>Cr</b>	0,500	10,0	1,11	11,1	33,2	21,6
<b>Co</b>	0,400	0,400	0,400	0,192	1,20	0,506
<b>Cu</b>	3,00	3,00	7,70	6,3	9,24	19,8
<b>Fe</b>	5,82	47,3	8,98	250	131	146
<b>Hg</b>	3,80	0,215	0,100	0,110	1,15	0,317
<b>Mn</b>	0,600	1,10	1,38	4,45	2,27	1,31
<b>Ni</b>	1,50	6,48	4,68	5,06	15,7	7,80
<b>Pb</b>	0,197	4,49	0,200	32,9	29,4	11,0
<b>V</b>	0,060	0,060	0,060	0,348	0,419	0,527
<b>Zn</b>	0,500	47,9	51,6	425	92,0	34,0

Tabell 15: Deteksjonsgrenser for hver batch av støv behandlet med ALF ( $\mu\text{g/g}$ ).

<b>Grunnstoff</b>	<b>Løst 1 (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Løst 2 (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Uløst 1 (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	<b>Uløst 2 (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
<b>Al</b>	20,0	38,9	14,0	63,0
<b>As</b>	2,50	2,50	1,20	1,20
<b>Cd</b>	0,200	0,200	0,096	0,096
<b>Cr</b>	1,55	8,41	24,9	1,90
<b>Co</b>	0,400	0,400	0,668	0,782
<b>Cu</b>	3,00	5,52	4,48	9,64
<b>Fe</b>	17,6	85,3	118	243
<b>Hg</b>	0,100	0,100	0,847	0,155
<b>Mn</b>	1,88	5,32	2,56	1,51
<b>Ni</b>	6,26	19,4	14,5	1,44
<b>Pb</b>	6,30	9,46	17,1	1,40
<b>V</b>	0,060	0,060	0,113	0,132
<b>Zn</b>	52,9	34,1	21,0	26,0

Tabell 16: Deteksjonsgrenser for analyser av støv som ikke er behandlet med simulert lungevæske

<b>Grunnstoff</b>	<b>Ubehandlet (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
<b>Al</b>	48,0
<b>As</b>	1,20
<b>Cd</b>	0,096
<b>Cr</b>	19,6
<b>Co</b>	0,192
<b>Cu</b>	1,44
<b>Fe</b>	123
<b>Hg</b>	0,102
<b>Mn</b>	1,97
<b>Ni</b>	1,64
<b>Pb</b>	2,00
<b>V</b>	0,540
<b>Zn</b>	46,0

Tabell 17: Prosentvis andel av verdier under deteksjonsgrensene

<b>Grunnstoff</b>	<b>GMB løst</b> (n=51)	<b>GMB uløst</b> (n=51)	<b>ALF løst</b> (n=42)	<b>ALF uløst</b> (n=42)
<b>Cd</b>	57	6	19	17
<b>Hg</b>				
<b>Pb</b>	31	20	2	45
<b>Al</b>			2	
<b>V</b>				
<b>Cr</b>	45	4	7	2
<b>Mn</b>	2		2	
<b>Fe</b>	6			
<b>Co</b>	2	2	2	
<b>Ni</b>	35	6	19	5
<b>Cu</b>	12	2		
<b>Zn</b>	39	14	5	
<b>As</b>	35		14	2

### 3.8 Statistikk

T-test ble utført for å undersøke om det er statistisk forskjell mellom løselighet av GMB og ALF i NIST 1648a, og prøvene. I tillegg ble det utført t-test for å undersøke statistisk forskjell på løselighet av metall mellom de ulike størrelsesfraksjonene.

#### 3.8.1 Presisjon

Analystisk presisjon er presentert i tabell x som prosent relativt standardavvik (% RSD), beregnet ut fra tre replikater per analyserte prøve. RSD for de fleste utvalgte grunnstoff var gjennomsnittlig på under 10% for både løst og fast fraksjon. Unntaket er kadmium med opp mot 40% gjennomsnittlig RSD (Tabell 18). Kadmium er metallet med lavest konsentrasjon i støv, og 73% av prøvene i den løste fraksjonen i GMB ligger under deteksjonsgrensen (se tabell 17). De lave konsentrasjonene vanskeliggjør analysene og påvirker RSD verdiene.

Tabell 18: Oversikt over gjennomsnittlig RSD (%) av prøvene.

<b>Grunnstoff</b>	<b>RSD (%) GMB ekstraksjon</b>	<b>RSD (%) GMB fast</b>	<b>RSD (%) ALF ekstraksjon</b>	<b>RSD (%) ALF fast</b>
<b>Aluminium</b>	2,4	2,7	2,1	1,9
<b>Arsen</b>	10,9	12,5	11,9	12,3
<b>Bly</b>	3,1	1,9	2,3	2,9
<b>Jern</b>	1,7	2,1	2,6	1,6
<b>Kadmium</b>	40,3	10,8	14,6	31,6
<b>Kobber</b>	3,8	2,3	3,6	2,6
<b>Kobolt</b>	16,8	6,1	13,6	8,9
<b>Krom</b>	4,6	2,3	2,8	2,0
<b>Kvikksølv</b>	8,0	7,7	9,4	8,7
<b>Mangan</b>	4,5	2,3	2,6	2,0
<b>Nikkel</b>	8,1	8,1	5,6	5,4
<b>Sink</b>	7,1	2,6	3,7	4,3
<b>Vanadium</b>	9,1	3,6	7,6	3,8



## 4 Resultater

Kapitlet begynner med en del for metodeutvikling (Kap 4.1), og fortsetter deretter med presentasjon av resultater for svevestøvkonsentrasjoner i luft i løpet av perioden med innsamling av prøver (Kap.4.2) og metallinnhold og biotilgjengelighet (Kap.4.3).

### 4.1 Metodeutvikling

Denne delen av resultatkapitlet inkluderer resultater fra metoder for dekomponering av fast fraksjon (ultralyd/mikrobølger), løselighet av standard referansemateriale 1648a i GMB og ALF, reproduserbarhet/heretogenitet av metall/partikler på filter og konsentrasjoner av svevestøv i luft relativt til Trondheim kommunes målinger.

#### 4.1.1 Dekomponering av støv

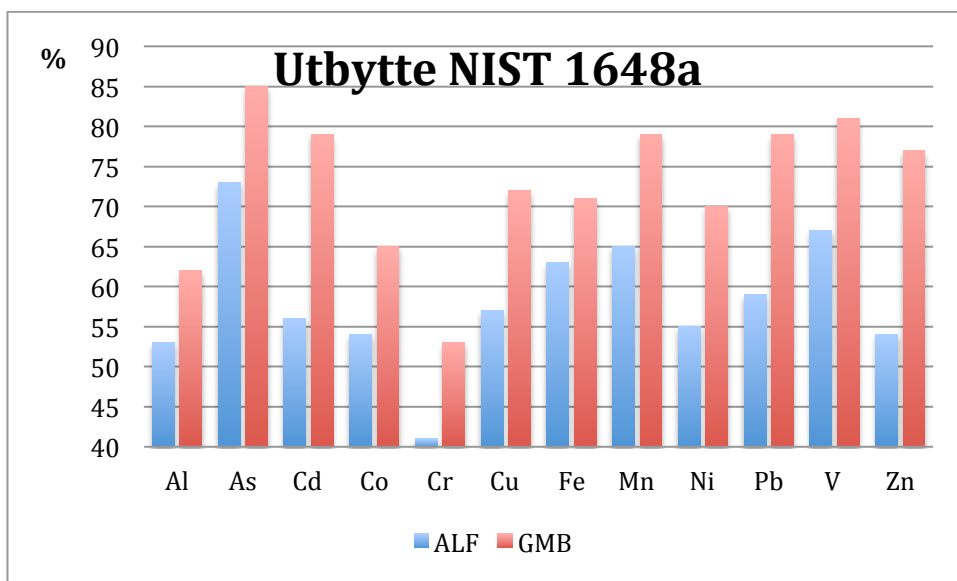
To ulike metoder for dekomponering av støv ble undersøkt, bruk av ultralyd og mikrobølger (Ultra Clave) (Tabell 19). Tre standard referansematerialer ble forsøkt dekomponert og deretter analysert med HR-ICP-MS. Tabell viser resultatene for dekomponering av referansematerialet Urban Particulate Material, som er det referansematerialet som ligger nærmest støvprøvene i innhold. Utbyttet ved bruk av UltraCLAVE er betydelig høyere enn ved ultralyd, spesielt gjelder dette for Al, Cr, Fe, Co og Ni. Ultra Clave ble derfor benyttet videre på alle prøver.

Tabell 19: Oversikt over oppnådd utbytte ved dekomponering av standard referansemateriale Urban Particulate Material NIST 1648a med ultralyd (UL) og mikrobølger (MB).

<b>Grunnstoff</b>	<b>Sertifisert/info verdi (µg/g)</b>	<b>Analysert verdi UL (µg/g)</b>	<b>% UL</b>	<b>Analysert verdi UC (µg/g)</b>	<b>% MB</b>
<b>Cd</b>	73,7	57,4	78	84,3	114
<b>Pb</b>	6550	5145	79	6393	98
<b>Al</b>	34300	7006	20	24668	72
<b>V</b>	127	76	60	145	114
<b>Cr</b>	402	57,0	14	260	65
<b>Mn</b>	790	544	69	889	113
<b>Fe</b>	39200	15045	38	37525	96
<b>Co</b>	17,9	9,1	51	17,8	99
<b>Ni</b>	81,1	43,2	53	85,2	105
<b>Cu</b>	610	442	72	617	101
<b>Zn</b>	4800	3549	74	5215	109
<b>As</b>	116	99,5	86	164	142

#### **Utbytte etter behandling med Gambles eller ALF**

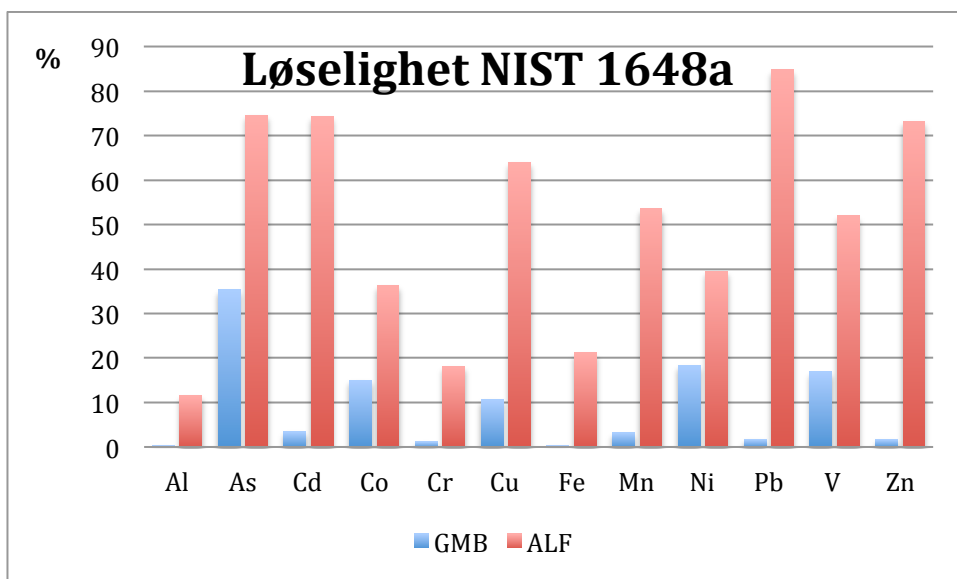
Oppnådd utbytte varierer relativt mye mellom de ulike metallene, fra 41% (Cr, ALF) til 85% (As, GMB) (Figur 10). Oppnådd utbytte er høyere for referansemateriale behandlet med GMB enn med ALF for alle metall. I forhold til analyserte prøver uten forbehandling med SLF ligger utbyttet noe lavere.



Figur 10: Utbytte av NIST 1648a behandlet med GMB eller ALF.

#### 4.1.2 Løselighet

Løseligheten av referansematerialet varierer fra 0,4% (Al og Fe i Gambles løsning) til 89% (Pb i ALF) (Figur 11). Løseligheten er høyere i ALF enn i Gambles løsning for alle metallene. T-test viser at  $p < 0,001$  for alle metall unntatt nikkel ( $p = 0,002$ ).



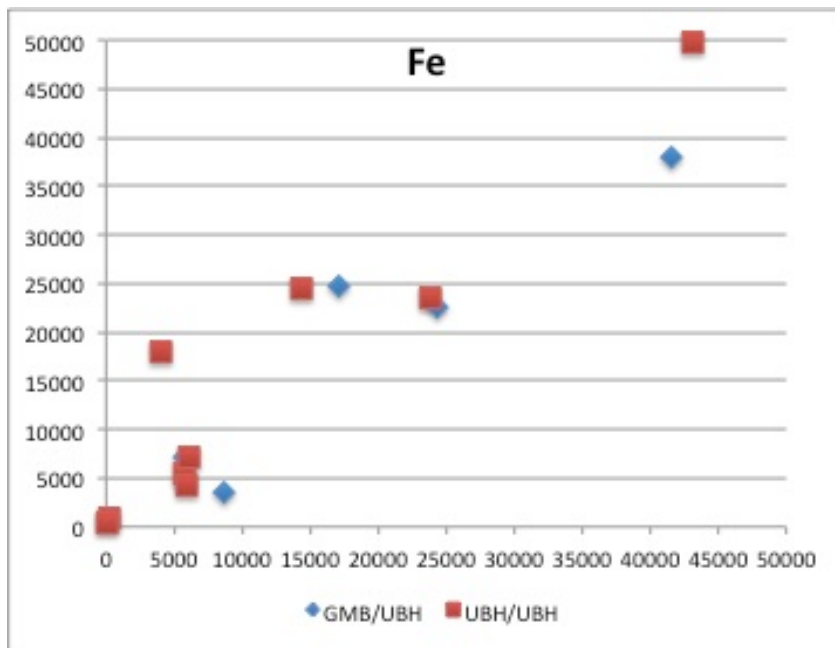
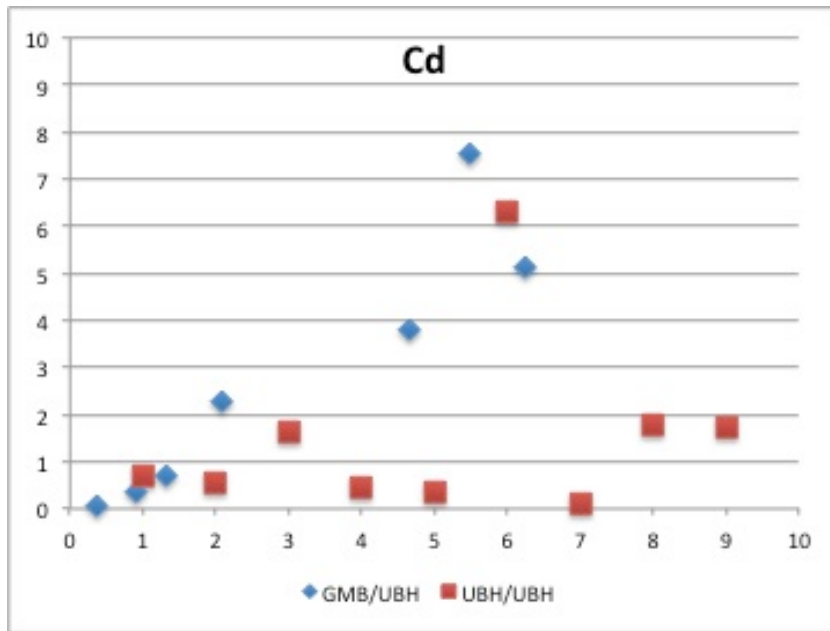
Figur 11: Løselighet (%) av referansemateriale NIST 1648a i Gambles løsning (GMB) og ALF.

### 4.1.3 Reproduserbarhet mellom de to filterhalvdelene

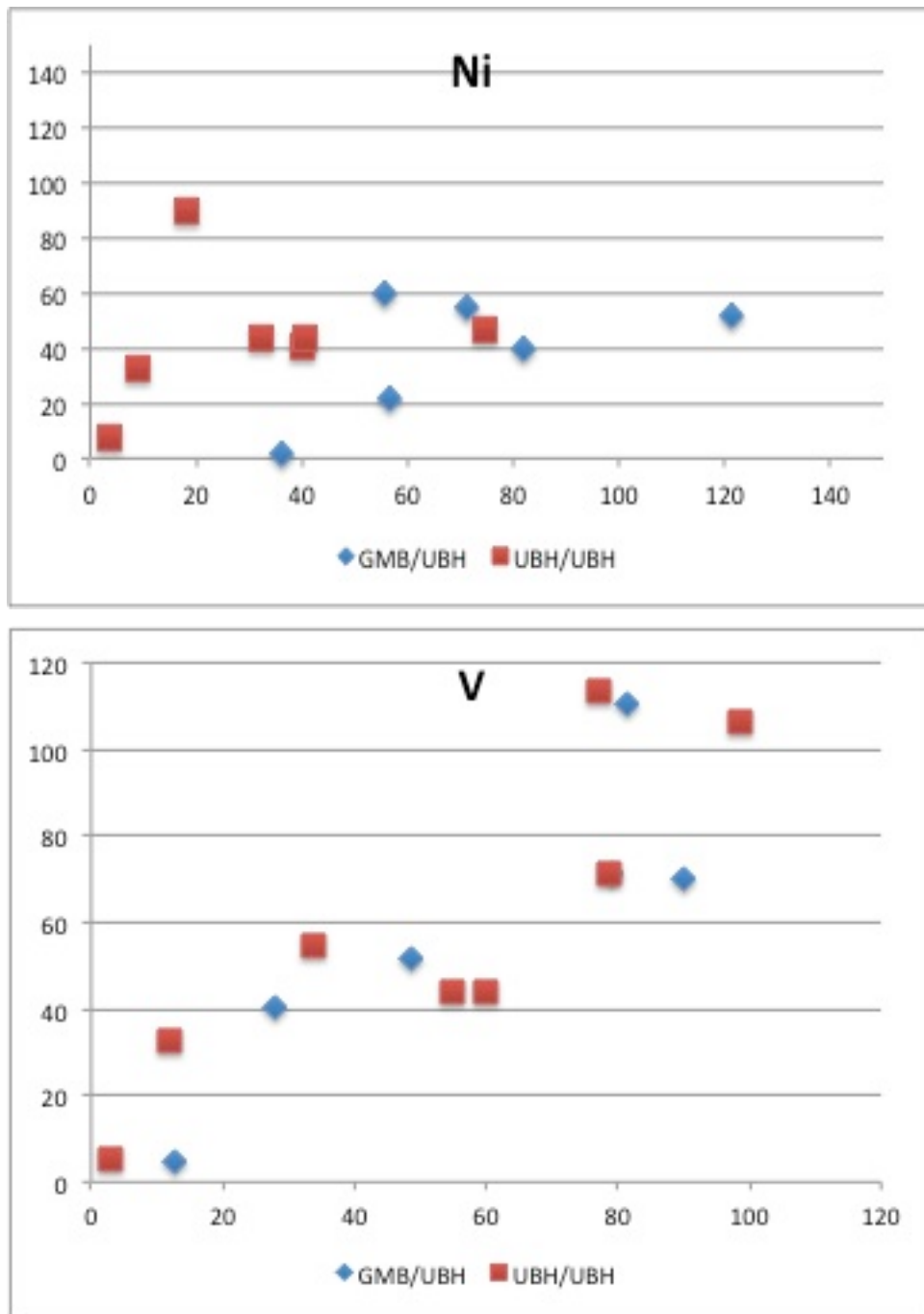
Fordelingen av støv på filter ble undersøkt ved at filter ble delt i to halve deler og metallinnholdet i de to halvdelene ble analysert som to separate prøver.

Spredningsplottene (Figur 12 og 13) viser at massefordelingen av metall på filter er heterogen og at metall som er løst i SLF gir lignende resultater som for filter der halvdelene ikke er behandlet med SLF. Det ble derfor bestemt at løseligheten av metall bestemmes som andel av løst og uløst fraksjon.

$$\text{Løselighet} = (\text{løst}/(\text{løst}+\text{uløst fraksjon})) * 100\%$$



Figur 12: Fordeling av kadmium (øverst) og jern (nederst) ( $\mu\text{g/g}$  støv) på filter delt i to. GMB: Filterhalvdel behandlet med Gambles løsning. UBH: Ubehandlet filterhalvdel, altså ikke gjennomgått behandling med syntetisk lungevæske.



Figur 13: Fordeling av nikkell (øverst) og vanadium (nederst) ( $\mu\text{g/g}$  støv) på filter delt i to. GMB: Filterhalvdel behandlet med Gambles løsning. UBH: Ubehandlet filterhalvdel, altså ikke gjennomgått behandling med syntetisk lungevæske.

#### 4.1.4 Målt konsentrasjon av svevestøv i luft relativt til kommunale målinger

Medianverdien er beregnet fra konsentrasjoner fra prøveinnsamlingsperiodene (6-10 dagers perioder). I Elgeseter gate er  $\text{PM}_{2.5}$  omtrent halvparten av den totale massen av  $\text{PM}_{10}$ , mens dette tallet er noe høyere på Torget (gjennomsnittlig 60%).  $\text{PM}_{0.1}$  bidrar

til omtrent  $\frac{1}{4}$  av  $PM_{10}$  på begge stasjoner. Trondheim kommune måler kontinuerlig konsentrasjoner av støv ( $PM_{10}$  og  $PM_{2,5}$ ) på begge de to stasjonene benyttet for prøveinnsamling til denne oppgaven. Tabell 20 viser forskjellen (i prosent) i målte konsentrasjoner i denne oppgaven (innsamlet med kaskadeimpaktor) mot målinger gjort av Trondheim kommune. Konsentrasjonen av svevestøv i luft beregnet i denne oppgaven ligger omtrent  $\frac{2}{3}$  lavere enn målinger utført kommunen. Denne oppgaven fokuserer på støv fra Elgesetergate og resultater fra Torget stasjon vil derfor ikke kommenteres videre i oppgaven.

Tabell 20: Medianverdi (min-max) for perioden 28.jan-14 - 21.jan-15 av svevestøv målt i  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

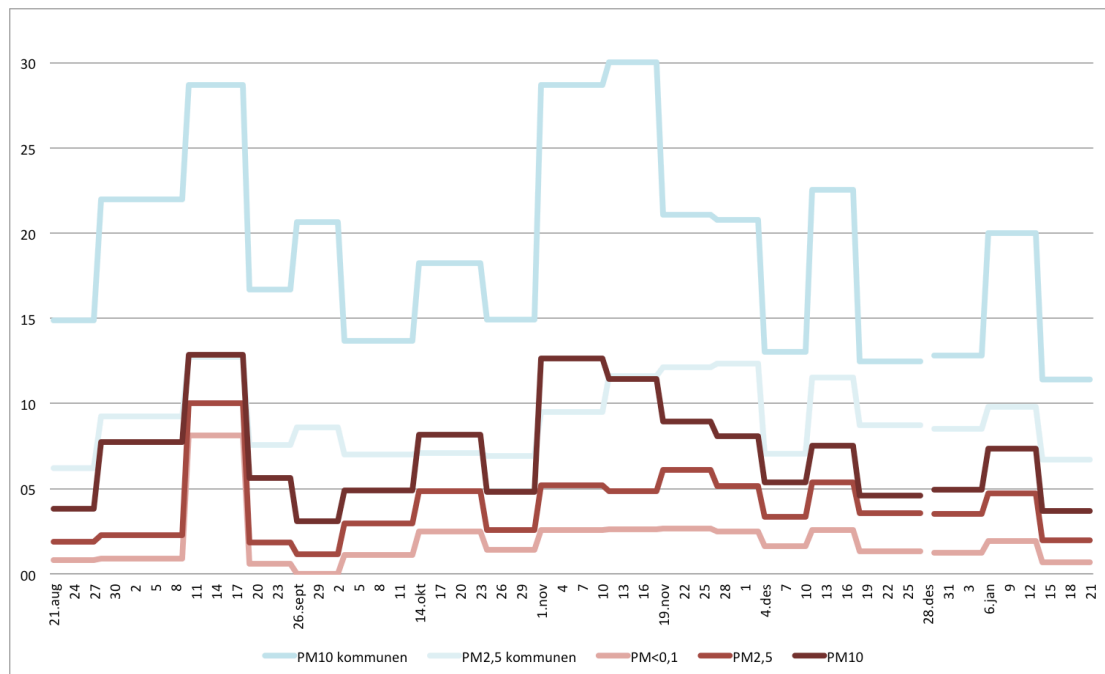
Størrelsesfraksjoner	Torget stasjon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Elgeseter stasjon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
$PM_{10}$	5,14	6,37
$PM_{2,5}$	2,71	3,26
Grov fraksjon ( $PM_{2,5-10}$ )	2,01 (0,29-3,94)	2,85 (0,24-9,68)
Fin fraksjon ( $PM_{0,1-2,5}$ )	1,63 (0,02-3,53)	1,71 (0,31-3,66)
Ultrafin fraksjon ( $PM_{<0,1}$ )	0,93 (0,07-5,31)	1,43 (0,19-8,13)

Tabell 21: Prosentvis verdi av beregnede gjennomsnittlig konsentrasjoner av  $PM_{10}$  og  $PM_{2,5}$  relativt til kommunale målinger (satt til 100%).

(% ) forskjell	Elgeseter		Torget	
	$PM_{10}$	$PM_{2,5}$	$PM_{10}$	$PM_{2,5}$
Gjennomsnitt	32,6	36,2	47,1	44,8
Minimum	4,23	5,64	7,39	10,8
Maksimum	46,2	78,5	96,3	149
Middelverdi	35,1	37,4	48,7	43,7

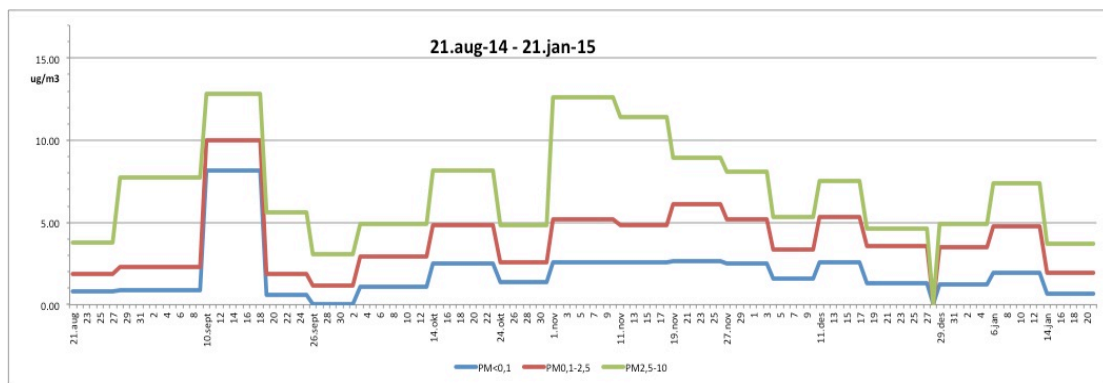
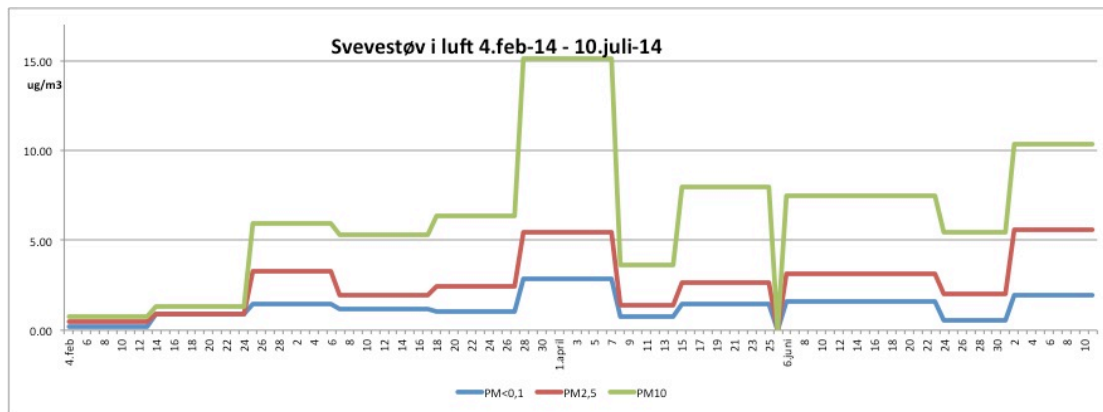
## 4.2 Konsentrasjon av svevestøv i Elgesetergate

Konsentrasjoner av ulike størrelsesfraksjoner svevestøv i luft ( $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$ ) ble beregnet ved å notere start- og sluttidspunkt for prøveinnsamlingen, start- og sluttverdier for luftgjennomstrømning og vekt av støv på filtrene. Gjennomsnittet av verdiene ble brukt for utregninger. Figur 14 viser konsentrasjoner av svevestøv i luft ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ved stasjonen på Elgesetergate i perioden august -14 til januar -15 fra egne data og kommunens data (gjennomsnitt av døgmedian i perioden, vedlegg x). De to målingene viser stort sett de samme trendene for perioder med lave eller høyere konsentrasjoner av svevestøv i luften. Figur 15 på neste side viser konsentrasjonen av svevestøv i Elgesetergate gjennom hele prøveinnsamlingsperioden (4.feb-14 til 21.jan-15). Perioder med høy konsentrasjon av støv i luften (månedsskiftet mars/april-14 og 1.- 19.november-14) er preget av høyere andel av  $PM_{2,5-10}$ , som kan skyldes blant annet økt piggdekkandel blant bilene i området. Den plutselige økningen av  $PM_{<0,1}$  i perioden 10.- 18.sept-14 skyldes sannsynligvis problemer med prøveinnsamlingsutstyret.



Figur 14: Eksempel på konsentrasjon av svevestøv ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) fra egne data (røde) og Trondheim kommunes (blå) (Ingen data for 28.desember 2014)





Figur 15: Konsentrasjon av svevestøv (ug/m<sup>3</sup>) i Elgesetergate.

Øverst: 4.feb - 14 til 10.juli-14 (ingen data for 25.april-14 – 5.juni-14).

Nederst: 21.aug-14 – 21.jan-15 (ingen data for 28.des-14).

### 4.3 Konsentrasjoner av metall i de tre størrelsesfraksjonene

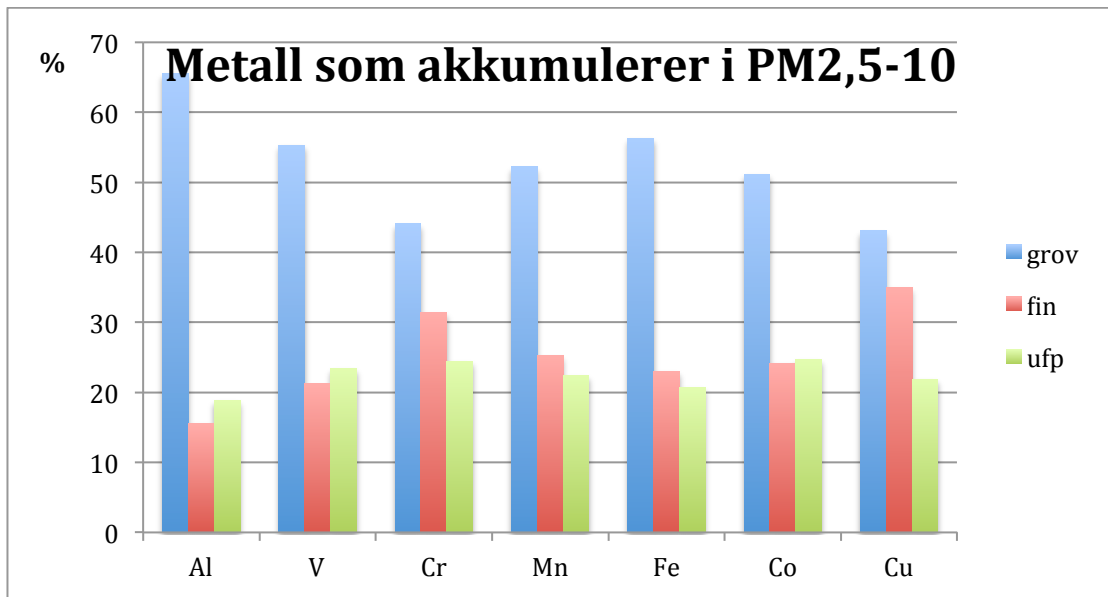
Metallinnholdet i støv ( $\mu\text{g}$  metall/g støv) er beregnet additivt fra løst og fast fraksjon av metall utlekket i ALF eller Gambles løsning (Tabell 22). Verdier under deteksjonsgrensen ble satt til halvparten av den instrumentelle deteksjonsgrensen for det aktuelle metallet. Metallene med høyest konsentrasjon i alle tre størrelsesfraksjoner er Fe (45 mg/g, 19 mg/g og 17 mg/g i grov, fin og ultrafin fraksjon) og Al (26 mg/g, 6 mg/g og 8 mg/g). Cu, Mn og Zn finnes i konsentrasjoner fra 243 – 1077  $\mu\text{g/g}$  støv i de tre størrelsesfraksjonene. Innholdet av As, Co, Ni, Pb, V og Cr er fra 6,7 – 166  $\mu\text{g/g}$  støv. Cd er metallet med lavest konsentrasjon i alle tre størrelsesfraksjoner (0,4 – 6,0  $\mu\text{g/g}$  støv).

Tabell 22: Metallinnhold i støv ( $\mu\text{g/g}$ ) i hver fraksjon ( $\text{PM}_{2,5-10}$ ,  $\text{PM}_{0,1-2,5}$ ,  $\text{PM}_{<0,1}$ . Medianverdi (min-maks). N = 31.

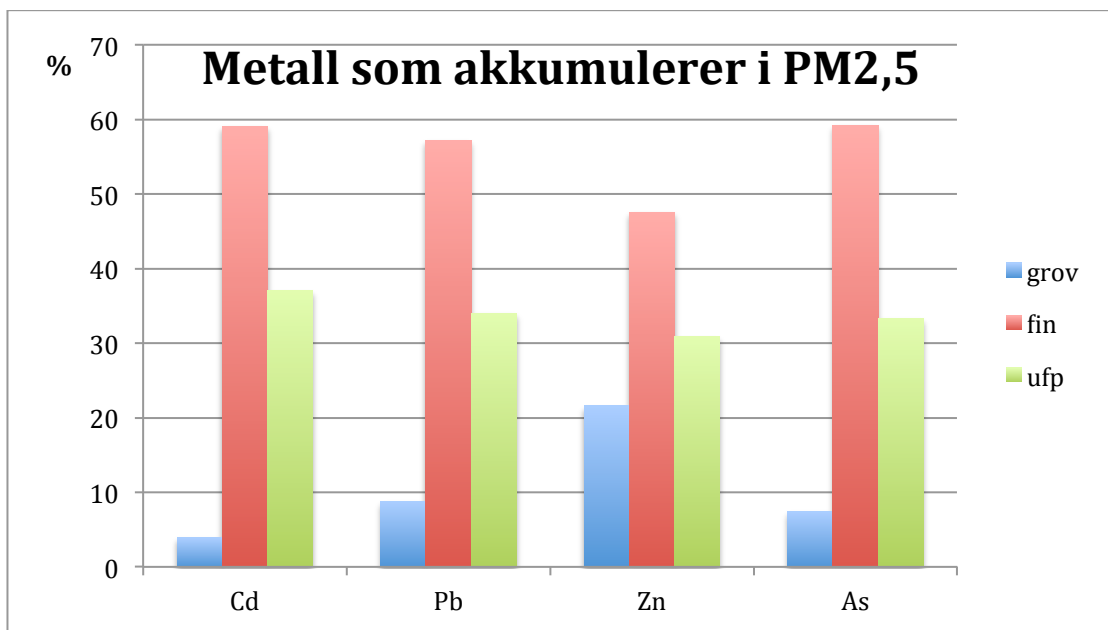
Grunnstoff	$\text{PM}_{2,5-10}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\text{PM}_{0,1-2,5}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\text{PM}_{<0,1}$ ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>Al</b>	26269 (2930-53611)	6220 (593-26688)	7575 (565-40055)
<b>As</b>	6,72 (1,85-429)	53,7 (16,0-376)	30,2 (4,82-182)
<b>Cd</b>	0,397 (0,148-22,7)	6,00 (2,42-40,0)	3,76 (0,450-15,1)
<b>Co</b>	15,1 (7,17-35,1)	7,12 (3,00-29,0)	7,26 (0,508-30,4)
<b>Cr</b>	159 (71,8-388)	113 (0,370-756)	87,9 (0,370-420)
<b>Cu</b>	915 (255-2526)	744 (368-4355)	465 (2,22-2893)
<b>Fe</b>	45396 (8484-81527)	18588 (8892-112293)	16675 (428-64936)
<b>Mn</b>	566 (264-1090)	274 (141-1255)	243 (35,4-1008)
<b>Ni</b>	58,6 (16,6-295)	71,7 (3,02-873)	48,7 (1,11-807)
<b>Pb</b>	25,5 (0,148-963)	166 (41,7-2255)	98,8 (0,148-877)
<b>V</b>	79,6 (24,3-166)	30,6 (6,49-217)	33,8 (6,26-132)
<b>Zn</b>	489 (12,3-1690)	1077 (507-3077)	698 (6,36-2371)

#### 4.3.1 Akkumulering av metall i ulike størrelsesfraksjoner

Grunnstoffene kan deles inn i tre typer etter hvilke fraksjoner hovedtyngden av massen befinner seg i (Figur 16 og 17); metall som akkumulerer i  $\text{PM}_{2,5-10}$  (Al, Fe, Co, Cr, Cu, Mn og V), metall som akkumulerer i  $\text{PM}_{2,5}$  (As, Cd, Pb og Zn) og nikkel som fordeler seg relativt jevnt mellom størrelsesfraksjonene med omtrent 33, 40 og 27% av massen i grov, fin og ultrafin fraksjon. For metallene Al, V, Mn, Fe og Co finnes over 50% av massen i den grove fraksjonen av støvet. Trenden er ikke like klar for kobber, selv om over 40% av Cu finnes i den grove fraksjonen. Under 10% av Cd, Pb og As finnes i den grove fraksjonen og omtrent 20% sink.



Figur 16: metall som akkumulerer i PM<sub>2,5-10</sub> (%)



Figur 17: metall som akkumulerer i PM<sub>2,5</sub> (%)

## 4.4 Løselighet

Løseligheten (%) av metallene er beregnet som løst fraksjon av totalt metallinnhold, se tabell 23 og figur 18 for løselighet av metall i prøver behandlet med GMB og tabell 24 og figur 19 for løselighet av metall i prøver behandlet med ALF. Verdier under deteksjonsgrensen ble satt til halvparten av den instrumentelle deteksjonsgrensen for det aktuelle metallet. Prøver der både løst og uløst fraksjon lå under deteksjonsgrensen ble utelatt fra beregningene av løselighet. Dette gjelder Cd (6% GMB, 12% ALF) Pb (8% GMB, 2% ALF), Cr (4% GMB), Ni (4% GMB), Cu (2% GMB) og As (2% ALF).

### 4.4.1 Løselighet i Gambles løsning

Løseligheten av metall i GMB (Tabell 23, figur 18) varierer mye, både mellom de ulike metallene og størrelsesfraksjonene, fra <0,5% (Cr, PM<sub>2,5-10</sub>) til 53% (As, PM<sub>0,1-2,5</sub>). Metallet med høyest løselighet er arsen. Vanadium og arsen har signifikant høyere løselighet ( $p < 0,001$ ) i fin og ultrafin fraksjon sammenlignet med grov fraksjon, mens kadmium og bly løses lettest i den grove fraksjonen ( $p < 0,001$  for kadmium). Jern, krom og aluminium ser ut til å være nærmest uløselig i alle tre størrelsesfraksjoner (0,78 – 3,3%).

Metallenes løselighet i Gambles løsning:

PM<sub>2,5-10</sub>: Cd > As > Pb > Co > Ni > Zn > Cu > Mn > V > Al > Fe > Cr

PM<sub>0,1-2,5</sub>: As > Ni > V > Co > Cu > Cd > Mn > Pb > Zn > Cr > Al > Fe

PM<sub><0,1</sub>: As > Co > V > Pb > Ni > Cd > Cu > Zn = Mn > Al > Fe > Cr

Tabell 23: Løselighet (%) av metall i prøver behandlet med GMB (24 t) . Medianverdi (min-max). N = 17

Grunnstoff	PM <sub>2,5-10</sub>	PM <sub>0,1-2,5</sub>	PM <sub>&lt;0,1</sub>
Al	1,05 (0,339-5,10)	2,63 (0,255-9,98)	1,49 (0,772-12,6)
As	18,6 (0,292-32,3)	53,4 (30,1-75,6)	48,6 (10,2-79,4)
Cd	22,8 (8,76-39,1)	5,40 (1,70-14,2)	5,76 (1,24-26,6)
Co	12,2 (4,84-19,1)	21,3 (5,96-30,1)	15,0 (5,89-81,1)
Cr	0,218 (0,077-7,70)	3,26 (0,183-17,3)	0,751 (0,186-16,8)
Cu	7,29 (1,84-15,5)	9,05 (0,389-22,6)	4,90 (0,133-18,8)
Fe	0,781 (0,139-9,99)	0,904 (0,172-2,97)	1,12 (0,005-23,3)
Mn	4,38 (1,16-20,9)	5,08 (1,04-21,6)	3,02 (0,130-52,3)
Ni	12,1 (1,11-34,9)	32,6 (3,24-98,9)	7,87 (1,54-80,1)
Pb	16,3 (0,130-99,1)	4,40 (0,034-13,1)	8,54 (0,034-98,4)
V	2,36 (1,30-6,40)	26,9 (7,47-48,9)	12,2 (2,93-51,6)
Zn	10,3 (0,023-98,5)	3,38 (0,015-27,0)	3,02 (0,013-99,4)

#### 4.4.2 Løselighet i ALF

Det er generelt høy løselighet av de fleste metall i ALF. Ni, As, Cd, Zn, Cu og Pb har alle løselighet på over 70% i alle tre størrelsesfraksjoner. De minst løselige metallene er Al, V, Cr, Fe med løselighet stort sett under 30 %. Det ble ikke funnet signifikante forskjeller i løselighet mellom de tre størrelsesfraksjonene ved bruk av t-test.

Metallenes løselighet i ALF:

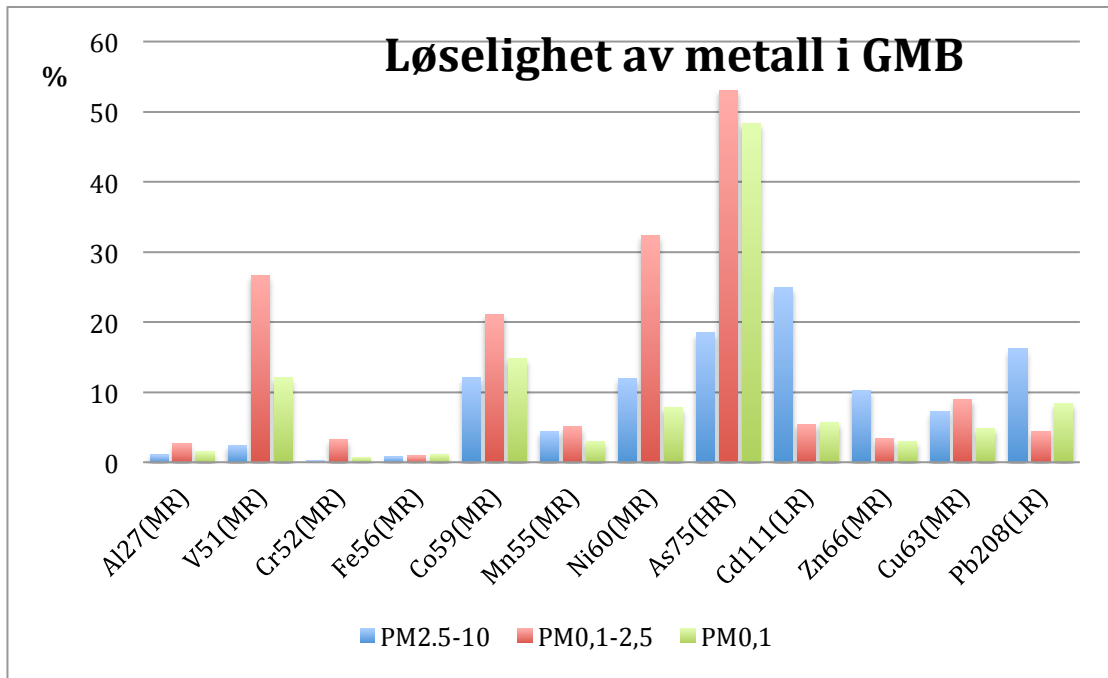
PM<sub>2,5-10</sub>: Pb>Cu>Zn>Cd>As>Ni>Mn>Co>Fe>Cr>V>Al

PM<sub>0,1-2,5</sub>: Pb> Cd>As>Zn>Cu>Ni>Mn>Co>Fe>V> Cr>Al

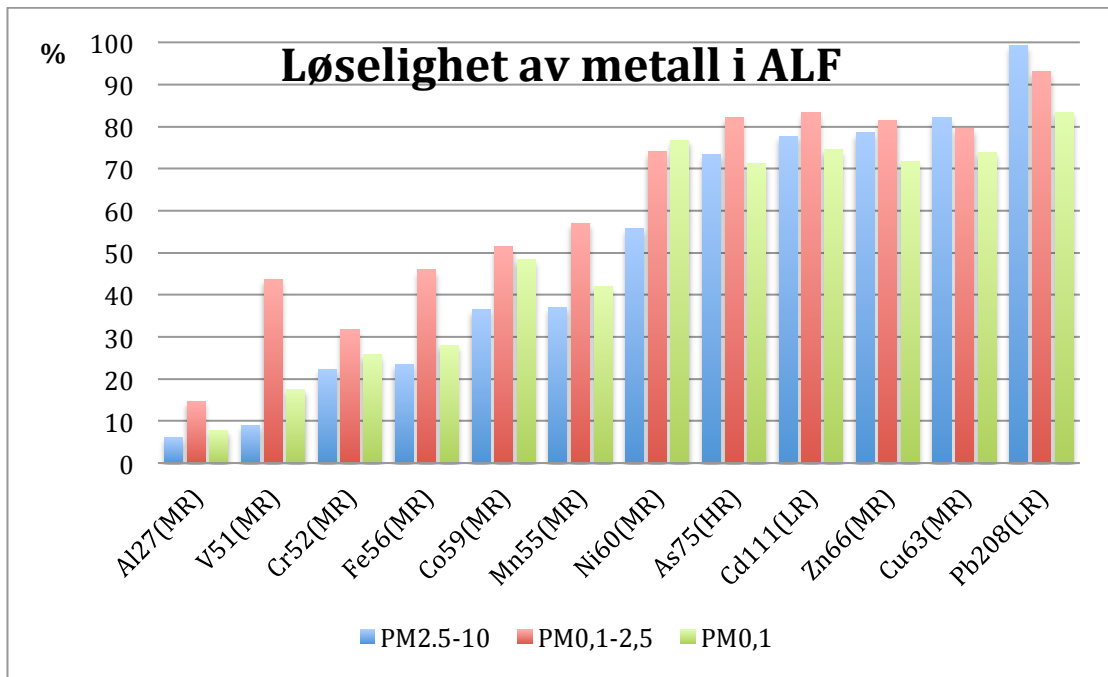
PM<sub><0,1</sub>: Pb> Ni > Cd>Cu>Zn>As> Co> Mn>Fe>Cr>V>Al

Tabell 24: Løselighet (%) av utvalgte behandlet med ALF (24 t).  
Medianverdi (min-max). N = 14

Grunnstoff	PM <sub>2,5-10</sub>	PM <sub>0,1-2,5</sub>	PM <sub>&lt;0,1</sub>
<b>Al</b>	6,16 (0,899-35,1)	15,0 (1,88-45,2)	7,83 (4,23-55,5)
<b>As</b>	73,7 (29,4-99,2)	82,4 (20,3-95,2)	71,6 (9,52-88,4)
<b>Cd</b>	78,0 (47,6-99,8)	83,5 (36,9-95,6)	74,8 (10,7-88,4)
<b>Co</b>	37,1 (13,2-84,7)	51,9 (23,9-83,4)	48,9 (15,6-87,1)
<b>Cr</b>	22,6 (5,32-45,0)	32,2 (0,213-100)	26,1(0,498-65,3)
<b>Cu</b>	82,4 (36,1-91,5)	79,8 (51,9-91,3)	74,2 (17,7-95,2)
<b>Fe</b>	23,9 (7,65-58,4)	46,5 (12,8-72,5)	28,5 (7,86-88,5)
<b>Mn</b>	37,6 (9,05-74,5)	57,6 (24,5-77,0)	42,5 (13,5-87,4)
<b>Ni</b>	56,3 (3,19-100)	74,4 (1,44-100)	77,1 (5,14-87,3)
<b>Pb</b>	99,3 (61,9-100)	93,3 (36,8-100)	83,7 (22,1-100)
<b>V</b>	9,20 (1,95-94,9)	44,2 (8,26-95,8)	17,7 (7,95-88,7)
<b>Zn</b>	78,8 (56,4-88,3)	81,9 (40,9-88,4)	72,2 (0,103-82,4)



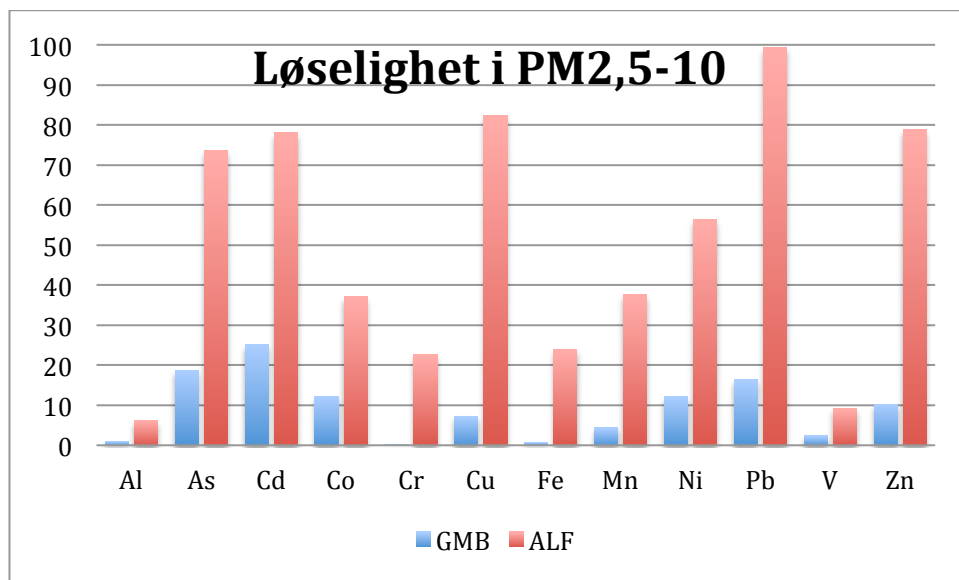
Figur 18: Løselighet av metaller i støv ekstrahert i GMB, n =17



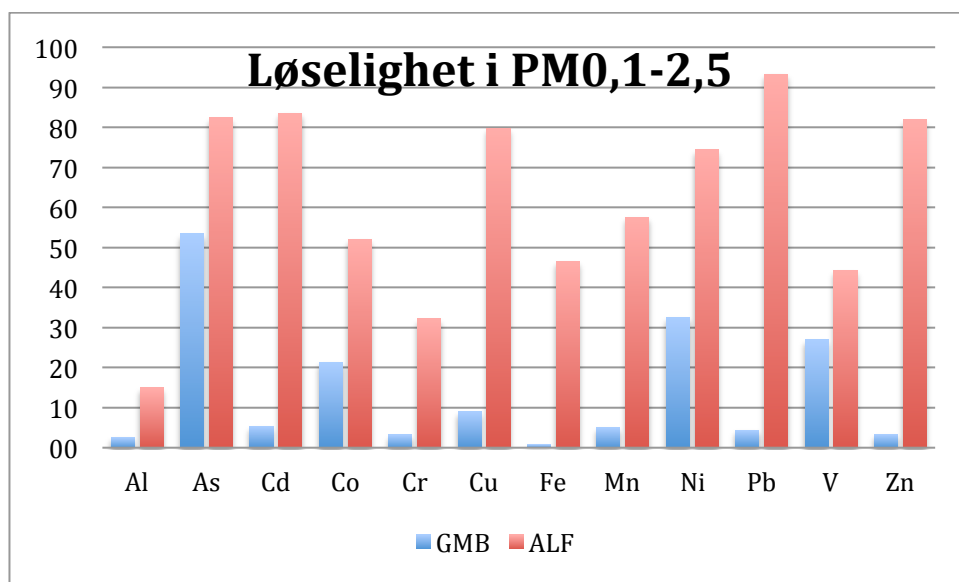
Figur 19: Løselighet i de tre størrelsesfraksjoner i støv ekstrahert i ALF, n=14

#### 4.4.3 Sammenligning av løselighet i GMB og ALF

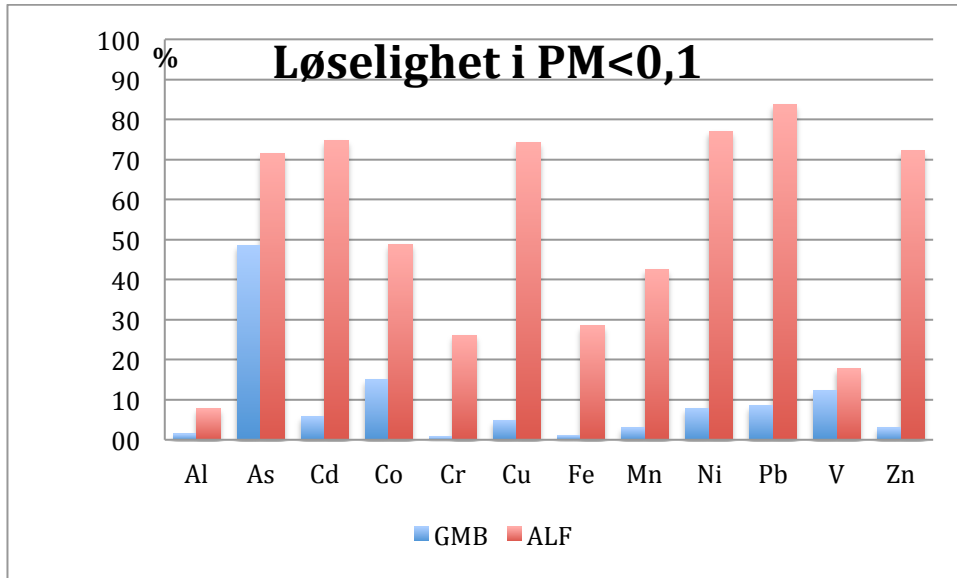
Løselighet er signifikant høyere i ALF enn i GMB for alle metall og alle størrelsesfraksjoner (Figur 20, 21 og 22).  $P < 0,001$  for alle metall bortsett fra vanadium ( $p = 0,002$ ).



Figur 21: Sammenligning av løselighet GMB og ALF for PM<sub>2,5-10</sub>



Figur 22: Sammenligning av løselighet GMB og ALF for PM<sub>0,1-2,5</sub>



Figur 23: Sammenligning av løselighet GMB og ALF for PM0,1



## 5 Diskusjon

Undersøkelser av biotilgjengelighet av inhalerbare partikler og assosierte metall er viktig for å forsøke å vurdere risiko for potensielle helsepåvirkninger. Denne oppgaven har tatt for seg to viktige parametere for biotilgjengelighet, partikkelstørrelse og løselighet av metall. Det er gjort undersøkelser av fordelingen av PM og assosierte metall (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V og Zn) i tre størrelsesfraksjoner ( $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$ ). I tillegg er forskjeller i løselighet av metallene undersøkt i to syntetiske lungevæsker (Gambles og ALF). pH er en viktig variabel for løselighet og som forventet observeres det store forskjeller i løselighet mellom de to lungevæskene. Jern, aluminium og til dels krom ble funnet i relativt høye konsentrasjoner i støvet, men viste lav løselighet. På den annen side ble det funnet lite kadmium og arsen, men disse viste relativt høy løselighet i ALF.

Først vil svevestøvkonsentrasjoner generelt diskuteres, før fokus går over på metallinnhold og biotilgjengelighet. En del av diskusjonen vil også omhandle metoder som er valgt, styrker og svakheter av disse og hva det vil bety for tolking av data som er samlet.

### 5.1 Svevestøvkonsentrasjoner i Elgesetergate

Figur 14 og 15 viser det beregnede nivået av svevestøv ( $PM_{2,5-10}$ ,  $PM_{0,1-2,5}$  og  $PM_{<0,1}$ ) i Elgesetergate i perioden 4. februar 2014 til 21. januar 2015. Ut fra grafen ser det ut til at de fleste episodene med høye nivå av svevestøv i løpet av innsamlingsperioden foregår på våren og høsten. Det er også i disse periodene at overtredelsene av grensene for døgnmiddelverdier skjer (Luftkvalitet.info, 2014).

Perioder med høyere konsentrasjoner av svevestøv er typisk preget av høyere andel av den grove fraksjonen spesielt. I og med at disse periodene oftest ligger til høst eller vår kan det tenkes at økningen skyldes bruk av piggdekk på bare veier blant annet. Det bemerkes at det kun er gjort registreringer for ett år og dersom sesongvariasjoner skal undersøkes må nivåene undersøkes over flere år for sammenligning.

De siste årene er det gjort mye for å minke konsentrasjonen av svevestøv i Trondheim og kommunen overholder grenseverdien for årsmiddelkonsentrasjon med god margin. Likevel oppstår det episoder med høye konsentrasjoner som muligens kan utgjøre en

trussel for personer med ekstra sårbarhet, som personer med luftveislidelser, barn og eldre.

### 5.1.1 Forskjeller mellom Trondheim kommunes og egne data

Gjennomsnittlig ligger egne beregninger av PM10- og PM2,5-konsentrasjonene rundt 50-70% lavere enn verdiene fra Trondheim kommune ved samme målestasjon (Tabell 21). Det kan være flere grunner til at nivået beregnet fra kaskadeimpaktoren er lavere enn nivået målt med Trondheim kommune sitt utstyr. En kaskadeimpaktor er designet for å fordele støvet i ulike fraksjoner slik at disse kan undersøkes videre. I perioder med høye konsentrasjoner av svevestøv ser det ut til at impaktoren kan ha problemer med å ta inn alt støvet. Fra produsenten er det satt begrensninger på 1 mg støv på et filer samt at innsamlingsperioden ideelt sett ikke bør overskride et par dager, en uke maks. For å samle nok støv til at det kan undersøkes ble det brukt perioder på 6 til 10 dager, noe som kan ha påvirket effektiviteten av utstyret.

Fokus i denne oppgaven er hovedsakelig på den kjemiske sammensetningen av støvet i de ulike fraksjonene. For dette formålet er det mest hensiktsmessig å benytte en impaktor som kan fraksjonere støvet, framfor å legge vekt på kvantiteten, da konsentrasjonen av den totale støvmengden allerede kvantifiseres svært nøyaktig med kommunens instrumenter på samme lokasjoner.

## 5.2 Partikkelstørrelse – generelt

Undersøkelser av partikkelmassen i de ulike størrelsesfraksjonene viser en fordeling der omtrent halvparten av den totale PM10-massen består av grove partikler, mens de fine og ultrafine partiklene bidrar til omtrent  $\frac{1}{4}$  av massen hver (Tabell x, resultat). Andelen av ultrafine partikler er spesielt interessant på grunn av indikasjoner på at det er større potensiale for toksiske virkninger på kroppen, enn for større partikler (beskrevet i kapittel x). Det er imidlertid studier som viser at grove partikler har minst like stort potensiale for å fremkalle betennelsesreaksjoner i lungene (Gustafsson et al., 2008), men virkningen av de grove partiklene ser ut til å være mer lokal (lunger) enn virkningen av fine og ultrafine partikler, som ser ut til å kunne transporteres rundt i blodomløpet og dermed kunne påvirke andre organer.

### 5.3 Metallinnhold i ulike størrelsesfraksjoner

Alle de undersøkte metallene er tilstede i alle tre størrelsesfraksjoner i varierende grad. Metallene med høyest konsentrasjon i alle tre størrelsesfraksjoner er Fe (median 45 - 17 mg/g i fraksjonene) og Al (26 - 6 mg/g). Cd er metallet med lavest konsentrasjon i alle tre størrelsesfraksjoner (0,4 – 6,0 µg/g støv) (Tabell 22).

Metallinnhold i de ulike fraksjonene:

Grov: Fe > Al > Cu > Mn > Zn > Cr > V > Ni > Pb > Co > As > Cd.

Fin: Fe > Al > Zn > Cu > Mn > Pb > Cr > Ni > As > V > Co > Cd.

Ultrafin: Fe > Al > Zn > Cu > Mn > Pb > Cr > Ni > V > As > Co > Cd.

Metallene med de høyeste konsentrasjonene (Fe, Al, Zn, Cr) er typiske bergartsmetaller som er forventet å være tilstede i relativt høye konsentrasjoner (Samara og Voutsas, 2005, Gustafsson et al., 2008). Lignende massefordeling er vist også andre steder (Samara og Voutsas, 2005).

I tillegg til at metallinnholdet varierer mellom de ulike størrelsesfraksjonene varierer det også mye innad i størrelsesfraksjonene for hvert metall (Tabell x), sannsynligvis som følge av at svevestøvpartikler er en heterogen blanding med partikler som er ulike i kjemisk sammensetning etter faktorer som blant annet partikkelkilde, meteorologiske forhold og kjøremønster. Det er også viktig å huske på at de analyserte prøvene er hentet fra forskjellige tidsperioder og representerer kun et relativt kort tidsrom, så forskjeller mellom enkeltprøver er forventet.

#### 5.3.1 Akkumulering av metall i ulike størrelsesfraksjoner

Grunnstoffene kan deles inn i tre typer etter hvilke fraksjoner hovedtyngden av massen befinner seg i; metall som akkumulerer i PM<sub>2,5-10</sub> (Al, Fe, Co, Cr, Cu, Mn og V). Omtrent 70% av massen av aluminium og over 50% av V, Mn, Fe og Cu finnes i den grove fraksjonen. As, Cd og Pb akkumulerer i PM<sub>2,5</sub>, med under 10% av massen i den grove fraksjonen (20% av Zn).

Metaller assosiert med fine og ultrafine partikler kan trenge dypere ned i bronkiene og lungeblærene, hvor det er vist at de kan transporteres over i blodbanen gjennom via

ulike mekanismer. Flere av disse metallene viser også høy løselighet, som vil diskuteres mer senere i oppgaven.

## 5.4 Løselighet

Løselighet av metall i en løsning avhenger av flere variabler, som metallens egenskaper og løsningens pH og sammensetning, høy løselighet indikerer at metallet foreligger i en form som kan være reaktiv ved eksponering for biologisk væsker. Det er viktig å påpeke at løselighet i syntetiske lungevæsker og biotilgjengelighet i human lungevæske ikke kan sammenlignes direkte, da syntetiske lungevæsker ikke kan etterligne kompleksiteten i sammensetning, og de biologiske prosessene som pågår i lungene. For å kunne bruke resultater fra *in vitro* metoder som syntetisk lungevæske i vurderinger av helserisiko er det viktig å validere metodene som brukes opp mot faktiske inhalasjonsstudier, dette er et aspekt som bør undersøkes i videre.

### 5.4.1 Løselighet av metall og partikkelstørrelse

På grunn av større overflate og med det økt mulighet for reaksjoner med omgivelsene er det nærliggende å tro at små partikler vil ha høyere løselighet enn større partikler. I denne studien ble det imidlertid ikke påvist en slik sammenheng. Generelt sett ble det ikke observert økt løselighet av metaller i mindre størrelsesfraksjoner. Unntaket var V (12% i PM<sub><0,1</sub> og 2% i PM<sub>2,5-10</sub>) og As (49% i PM<sub><0,1</sub> og 19% i PM<sub>2,5-10</sub>) i Gambles løsning. Noen metall så til og med ut til å ha positiv sammenheng med partikkelstørrelse, med redusert løselighet for PM<sub><0,1</sub> sammenlignet med PM<sub>2,5-10</sub>. For eksempel hadde Cd i PM<sub>2,5-10</sub> løselighet på 23% og kun 6% i PM<sub><0,1</sub> i Gambles løsning. Dette bør, spesielt for kadmium, ses i lys av at konsentrasjonene av metall i støv er svært lave, og resultatene kan blant annet være påvirket av at verdiene ligger nært opp til deteksjonsgrensene. Andre studier har rapportert lignende resultater for løselighet og størrelse på partikler (Wiseman og Zereini, 2014).

### 5.4.2 Løselighet av metall i Gambles løsning

Det er stor spredning i løselighet i støvpartiklene behandlet med Gambles løsning, både mellom enkeltprøver og mellom størrelsesfraksjonene for de enkelte metallene (Tabell 23). Relativt lav løselighet er observert for de fleste metaller (Figur 18), spesielt for aluminium, krom, jern og mangan (<5% i alle størrelsesfraksjoner). Arsen er det metallet med høyest løselighet, rundt 50% i de to minste størrelsesfraksjonene og 19% i grov fraksjon. Lave konsentrasjoner nær eller under

deteksjonsgrensen for arsen i støv, spesielt i den grove fraksjonen, bidrar muligens til de observerte forskjellene i løselighet, det samme gjelder for blant annet kadmium. For øvrig rapporterte Wiseman og Zereini (2014) lignende resultater for arsen i Gambles løsning, altså høyere løselighet i de fineste fraksjonene, selv om den rapporterte løseligheten i studien generelt lå høyere (57% i PM<sub>2,5-10</sub>, 64% i PM<sub>1-2,5</sub> og 80% i PM<sub><1</sub>).

Det er vanskelig å trekke slutninger ut fra sammenligninger mellom ulike studier. Forskjeller i metoder, og viktigst, heterogeniteten i prøvematerialet er kun representativ for støvet samlet inn i den aktuelle tidsperioden med medfølgende geologi, trafikkprofil og meteorologi. Sammenligninger må derfor gjøres med forsiktighet.

#### 5.4.3 Løselighet i ALF

Bly, kobber, sink, kadmium, arsen og nikkel er metaller med høy løselighet i alle fraksjoner i ALF (> 70% for alle, unntatt Ni i PM<sub>2,5-10</sub> med 56% løselighet) (Tabell 24, figur 19). Aluminium løses minst (<15%), mens 20-60% av innholdet av krom, jern, kobolt og mangan løses i de tre størrelsesfraksjonene. Det er observert stor variasjon i løselighet mellom enkeltprøvene for stort sett alle metallene, blant annet varierer verdiene for vanadium i fra 2 - 95% i PM<sub>2,5-10</sub>. På grunn av dette er det vanskelig å si noe sikkert om de observerte forskjellene i løselig fraksjon av vanadium (og andre metall) skyldes faktiske ulikheter i løselighet mellom størrelsesfraksjonene, eller tilfeldigheter (9, 44 og 18% i PM<sub>2,5-10</sub>, PM<sub>0,1-2,5</sub> og PM<sub><0,1</sub> for vanadium). En grunn til den observerte variasjonen i løselighet i tillegg til heterogeniteten av støvpartikler kan være enkeltverdier under deteksjonsgrensen som kan gjøre løseligheten kunstig høy eller lav. Wiseman og Zereini (2014) undersøkte løseligheten av metallene As, Ce, Co, Cr, Cu, Mn, Ni Pb, Sb, Ti og V og fant også høy løselighet (>80%) av Cu og As i ALF. Wiseman og Zereini (2014) fant betydelig høyere løselighet av V enn det som ble observert i denne studien.

#### 5.4.4 Sammenligning av de to syntetiske lungevæskene

Som demonstrert i de to foregående kapitlene er løselighet sterkt påvirket av pH. Gambles løsning representerer de nøytrale forholdene i den interstitielle væsken som finnes dypt i den humane lunge (pH7,4), mens pH og kjemisk sammensetning av ALF

simulerer det surere miljøet (pH 4,5) som oppstår som følge av fagocytose. Løseligheten av alle de undersøkte metallene er signifikant høyere i ALF enn i Gambles løsning, også rapportert i andre studier på løselighet av metall i svevestøv (Wiseman og Zereini, 2014).

Kombinasjonen av GMB og ALF er tidligere benyttet for å undersøke løseligheten av metall fra ulike partikler (Stopford et al., 2003, Midander et al., 2006, Colombo et al., 2008). Ut i fra teorien om at ultrafine partikler kan transporteres gjennom lungeveggen mens større partikler først tas opp i makrofager, kan det tenkes at Gambles løsning er mest aktuell for å vurdere risiko forbundet med de minste partiklene og assosierte metall, mens ALF kan benyttes på større partikler som sannsynligvis opplever fagocytose. Så lenge mekanismene bak den observerte toksiske effekten av partikler ikke er fullstendig klarlagt er det vanskelig å si noe sikkert om dette. For vurderinger av helserisiko bør alle scenario utforskes og det vurderes derfor som hensiktsmessig å benytte begge lungevæskene i videre undersøkelser av svevestøv og andre inhalerbare partikler. Et annet aspekt som kan belyses mer er at personer med luftveislidelser oftere har betennelse i lungene som fører til et miljø som muligens kan representeres bedre med ALF enn Gambles løsning.

#### **5.4.5 Løselighet i standard referansemateriale**

Flere studier baserer seg på å studere egenskaper som løselighet av metall i referansematerialer eller partikler med kjent innhold (Twining et al., 2005, Colombo et al., 2008, Caboche et al., 2011). Colombo et al. (2008) undersøkte løselighet av Pd, Pt og Rh og resultatene indikerer at referansematerialer kan gi resultater som ikke nødvendigvis er representative for løselighet av metaller i luftprøver som er forventet å være mer komplekse i sammensetning og egenskaper. Løseligheten i det standard referansemateriale (NIST 1648a) i denne studien viste lignende resultater som de innsamlede støvprøvene (Figur 11, 18 og 19). Det er viktig å gjøre tester på prøvemateriale som er samlet i den faktiske uteluften som personer blir eksponert for, for å forsøke å belyse hvilke komponenter som fremkaller de negative helsekonsekvensene som observeres. Det finnes foreløpig kun noen få slike studier (Zereini et al., 2012, Wiseman og Zereini, 2014, da Silva et al., 2015).

## 5.5 Metalltoksisitet

Dette kapitlet vil ta for seg den potensielle risikoen for helseskade som er undersøkt i denne oppgaven. Det er valgt å ikke gå gjennom alle metallene like detaljert, men fokusere på enkelte grupper av metaller, som noen som finnes i relativt høye konsentrasjoner i støvet og andre med som er vist å ha et høyt potensiale for toksisitet som gjerne også er vist å være lettløselige. For verdier på konsentrasjon i støv og løselighetsprosent av de ulike metallene henvises det til tabell 22 og figur 18 og 19, samt luftkvalitetskriterier for det enkelte metall i tabell 2.

Flere epidemiologiske studier har vist at eksponering for metall ved konsentrasjoner som finnes i flere byer kan gi negative helseeffekter (Kelly og Fussell, 2012, Mukhtar og Limbeck, 2013). Flere av metallene med sterkest indikasjoner på toksikologisk relevans akkumulerer hovedsakelig i den fine og ultrafine fraksjonen, dette betyr at de kan trenge lengre ned i lungene og utgjøre en effekt på respirasjonssystem og muligens også transporteres over i blodomløpet. I tillegg har flere høy løselighet og det toksiske potensialet av disse metallene kan derfor tenkes å forsterkes i eksponerte personer, spesielt for metall med en viss konsentrasjon i støvet. De ulike luftforurensningskomponentene virker trolig sammen, og helseeffektene som observeres vil være et resultat av den samlede eksponeringen og interaksjoner mellom de ulike metallene og andre komponenter. Dette kan være noe av grunnen til at helseeffekter observeres ved lavere nivåer i befolkningsstudier enn i eksperimentelle studier. Det er imidlertid lite kunnskap om mekanismene og interaksjonene mellom de ulike bestanddelene, og det er behov for å undersøke dette mer.

### 5.5.1 Aluminium og jern

Aluminium og jern finnes i mineraler fra stein og asfalt som hovedsakelig bidrar til grove partikler. Selv om det ble observert betydelige mengder av begge metall i alle tre størrelsesfraksjoner var hovedfraksjonen å finne i PM<sub>2,5-10</sub>. Relativt lav løselighet av aluminium og jern, spesielt i GMB (<3%) ble observert i denne studien. Det er vist sammenhenger mellom eksponering for aluminium og astma og fibrose ved høy eksponering, samt irritasjon av luftveiene og effekter på nervesystemet, mens jern er et redoksaktivt metall som kan utløse betennelsesreaksjoner (Folkehelseinstituttet, 2013b, Nordberg et al., 2015). Selv om det er lav løselighet i lungevæsken vil likevel den høye konsentrasjonen i støv bety at mennesker kan

inhalere en betydelig mengde av disse metallene fra uteluften, spesielt under episoder med høye konsentrasjoner av svevestøv i luften.

### 5.5.2 Arsen og kadmium

Det er lave konsentrasjoner av arsen og kadmium i støvet samlet inn fra Elgesetergate, spesielt i den grove fraksjonen. Begge metall viser høy løselighet i ALF. Arsen viser høyest løselighet av de undersøkte metallene i Gambles løsning, og inhalert arsen og til dels kadmium kan forventes å ha høy biotilgjengelighet i lungene og potensielt andre organer. Arsen og kadmium er klassifisert som karsinogent metall, arsen kan ha immunologiske og gentoksiske effekter, samt at det kan påvirke reproduksjon og utvikling, mens kadmium er vist å forårsake betennelser i lungene som ved kronisk eksponering kan bidra til å utvikle luftveislidelser som KOLS (Folkehelseinstituttet, 2013b, Nordberg et al., 2015). Eksponering for arsen eller kadmium i helseskadelige konsentrasjoner anses som lite sannsynlig på grunn av den lave konsentrasjonen i støv. Det er likevel viktig å overvåke konsentrasjonen av disse og andre metall videre på grunn av den høye løseligheten og de alvorlige toksiske effektene.

### 5.5.3 Kobber

Det er ikke vist spesielt høy toksisitet av kobber, men eksperimentelle studier indikerer at inhalasjon kan bidra til betennelse i luftveiene (Folkehelseinstituttet, 2013b). Kobber finnes i relativt høye konsentrasjoner i svevestøv og resultatene fra denne studien viser verdier på omtrent samme nivå som tidligere er målt i Oslo på (0,4 – 1 mg/g) (Cassee et al., 2003). Løseligheten av kobber varierer mellom 70 – 80% i ALF og <10% i Gambles løsning.

### 5.5.4 Krom

Krom finnes både som 3-verdig (Cr III) og 6-verdig (Cr VI), Cr(III) er mest vanlig, mens det kan finnes små mengder av Cr(VI) i naturen. Kilder til krom er blant annet jord og slitasje av katalysator. En reduksjon av 6-verdig krom i cellene kan gi gentoksiske og andre skader. Cr(VI) regnes som kreftfremkallende. Målte konsentrasjoner av krom i denne oppgaven ligger fra 89 ug/g PM<0,1 til 159 ug/g i PM2,5-10. Disse nivåene er sammenlignbare med konsentrasjoner av krom i støv fra Oslo (Cassee et al., 2003). Vannløselig Cr(VI) absorberes raskt etter inhalasjon, mens



Cr(III) er mindre løselig (Folkehelseinstituttet, 2013b). Undersøkelsene i denne studien viser lav løselighet av krom i begge de syntetiske lungevæskene.

#### 5.5.5 Bly

Tidligere var bly i byluft et relativt stort helseproblem på grunn av blytilsetning i bensin. I dag er blykonsentrasjonene i Norge lave, estimering av blykonsentrasjonen i Elgesetergate indikerer at konsentrasjonen i støv er .

Bly er det metallet med størst variabilitet i konsentrasjon og løselighet mellom enkeltprøver, dette må ses i sammenheng med deteksjonsgrenser/blankprøver, kjemiske egenskaper og utslippskilder. Enkeltverdier av bly i støv varierer fra <0,3 ug/g til 2,2 mg/g. Høyest konsentrasjon finnes i den fine størrelsesfraksjonen (median 166 ug/g) og lavest konsentrasjon i den grove fraksjonen (26 ug/g). 8% av prøvene har blykonsentrasjoner under deteksjonsgrensen. Løselighet av bly mellom enkeltprøver varierer fra 0,1-99% i samme størrelsesfraksjon. 31% av prøvene i den løste fraksjonen og 20% av prøvene i den uløste fraksjonen ligger under deteksjonsgrensene. Det kan se ut til at bly er et metall som foreligger med ulike bindinger i forskjellige partikler. Det kan tenkes at bly i noen partikler ligger lett tilgjengelig på overflaten av partikkelen og i andre partikler dypere inn i en (uløselig) partikkel. Det kan også se ut som at bly ikke fordeles jevnt i partiklene på filteret, men at enkelte partikler inneholder mye bly og andre partikler mindre.

#### 5.5.6 Mangan

Studier indikerer at inhalasjon av mangan kan gi betennelsesreaksjoner i lungene, hovedsakelig rapportert i arbeidsmiljø med ekstra manganbelastninger. I denne studien ble det observert omtrent dobbelt så høy konsentrasjon i støv i den grove størrelsesfraksjonen sammenlignet med fin og ultrafin fraksjon. Lignende størrelsesfraksjonering og konsentrasjonsnivå er tidligere påvist blant annet i Oslo (Casseo et al., 2003).

#### 5.5.7 Nikkel

I denne studien ble det observert medianverdier på rundt 50 ug Ni/g støv. Som for flere andre metall er det også her stor variabilitet mellom enkeltprøver, spesielt , de to fineste størrelsesfraksjonene (fra 1 – 807 ug/g i PM<0,1). Studier tyder på at nikkel kan være karsinogent ved inhalasjon av metallet, påvirke mottageligheten for

infeksjoner, bidra til utvikling av allergi og betennelse i lungene og påvirke hjerte-karsystemet (Folkehelseinstituttet, 2013b). Løseligheten av nikkel i ALF ligger mellom 50 (grov fraksjon) – 80% (finere fraksjoner). I Gambles løsning kan det se ut som at det er høyere løselighet i fin fraksjon (33%) enn i grov og ultrafin fraksjon (rundt 10%), dette kan for øvrig være påvirket av relativt høye deteksjonsgrenser som muligens kan skyldes urenheter i kjemikaliene benyttet i Gambles løsning.

#### 5.5.8 Sink

Sink er metallet med tredje høyest konsentrasjon i de to minste fraksjonene, mens i den grove fraksjonen er sink metall nummer fem. Det er omtrent dobbelt så høy konsentrasjon av sink i den fine fraksjonen som i den grove fraksjonen (hhv 1077 og 489 ug/g støv, 698 ug/g i PM<0,1). I ALF viser sink en løselighet på 70 – 80% i de tre størrelsesfraksjonene, mens løseligheten i Gambles ble bestemt til <10%.

#### 5.5.9 Vanadium

Vanadium assosiert med partikler i den grove størrelsesfraksjonen ser ut til å være 5-10 ganger mindre løselige enn vanadium assosiert med fine og ultrafine partikler i begge de syntetiske lungevæskene, og spesielt i ALF er det stor variabilitet mellom enkeltverdiene. Dette er vanskelig å forklare, men også dette metallet er til stede i relativt lave konsentrasjoner i støvet.

### 5.6 Dekomponering

Dekomponering med ultralyd ble raskt forkastet da det var tydelig at det var partikler igjen i løsningen allerede ved visuell inspeksjon av prøverørene og dekomponering med mikrobølger ble derfor benyttet på alle prøver.

Det ble bestemt å bruke mindre masse av prøvemateriale enn anbefalt av produsenten for at resultatene best mulig skulle representere samme nivå som de innsamlede støvprøvene, dette kan ha påvirket analyseresultatene i begge retninger. Oppnådd utbytte av referansemateriale behandlet med SLF ligger generelt noe lavere enn referansemateriale dekomponert direkte uten forbehandling. Dette betyr at rapporterte konsentrasjoner av metall i støv fra uteluft kan ligge noe under faktiske konsentrasjoner i luft, dette gjelder spesielt for aluminium og krom som hadde det laveste utbyttet.

Det påpekes imidlertid at selve behandlingen av referansematerialene ved innveining og overføring mellom rørene var noe problematisk. Dette problemet gjelder referansematerialene og ikke selve prøvene. Det antas derfor at konsentrasjonen av metall i prøvene representerer et riktig nivå av metall i støvet.

### 5.7 Heterogenitet av støvpartikler

Heterogeniteten av støvsammensetningen på filteret ble undersøkt for å vurdere om det er mulig å sammenligne løselighet av de to syntetiske lungevæskene mot hverandre på to halvdel av et enkelt filter. Samt undersøke i hvor stor grad det er tap av prøvemateriale ved bruk av metoden (Kap x). Det ble ikke vurdert at total konsentrasjon av metall var en lavere verdi for prøver behandlet med lungevæsken enn den ubehandlede filterhalvdelen.

Støvkorn er en heterogen blanding av forskjellige grunnstoffer og metallet fordeler seg derfor ikke jevnt i partiklene. I tillegg legger støvkornene seg ikke jevnt utover filteret. På flere filter observeres det ujevnt fordelt støv (Figur x for eksempel på støv på filter), og det kan være vanskelig å klippe filteret slik at hver halvdel inneholder lik andel støv. Filter ble kuttet i to og analysert (se figur x for eksempler). Det ser likevel ut som at noen metall kan ha en relativt lik fordeling på filter, mens andre ikke viser denne fordelingen. Bly, krom, nikkel og kobber er eksempler på dette siste, mens arsen peker seg ut som metallet med best fordeling på filteret. Dette kan muligens fortelle noe om partikkeltypene metallet er assosiert med og dermed si noe om eventuelle kilder.

Da resultatet av testen var såpass ulikt mellom de ulike metallene ble det bestemt at løselighet skulle beregnes ut i fra løst og uløst fraksjon av et halvt prøvefilter behandlet som en separat prøve heller enn som en halvdel av et filter.

## 6 Konklusjon

Undersøkelser av biotilgjengelighet er viktig for å estimere potensielle helseskadelige effekter som skyldes metall i inhalerbart svevestøv. Løseligheten av metallene i lungevæsken kommer an på metallets bindinger til partikkelen og sammensetningen av lungevæsken. De biotilgjengelige metallkonsentrasjonene undersøkt varierte fra 0,4 ug/g (Cd) til 24 mg/g (Al). Løseligheten i de to simulerte lungevæskene varierte stort. Jern, som ble funnet i relativt høye konsentrasjoner, viste lav løselighet, men dette resulterer likevel i relativt høye biotilgjengelige konsentrasjoner. På den annen side ble Cd bestemt til relativt lave konsentrasjoner og høy løselighet, spesielt i den fine og ultrafine fraksjonen.

## Referanser:

---

- Allen, A. G., Nemitz, E., Shi, J. P., Harrison, R. M. og Greenwood, J. C. 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35, 4581-4591.
- Bråbäck, L. og Forsberg, B. 2009. Does traffic exhaust contribute to the development of asthma and allergic sensitization in children: findings from recent cohort studies. *Environmental Health*, 8.
- Brown, D. M., Wilson, M. R., Macnee, W., Stone, V. og Donaldson, K. 2001. Size-Dependent Proinflammatory Effects of Ultrafine Polystyrene Particles: A Role for Surface Area and Oxidative Stress in the Enhanced Activity of Ultrafines. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 175, 191-199.
- Caboche, J., Perdrix, E., Malet, B. og Laurent, A. Y. 2011. Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles. *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 621-630.
- Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M. og Fraile, R. 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120-121, 1-28.
- Cassee, F. R., Fokkens, P., Leseman, D., Bloemen, H. og Boere, A. 2003. Respiratory Allergy and Inflammation Due to Ambient Particles (RAIAP). *RIVM report 863001001*.
- Colombo, C., Monhemius, A. J. og Plant, J. A. 2008. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71, 722-730.
- Copley 2010. Quality Solutions for Air Sampling & Particulate Analysis. In: SCIENTIFIC, C. (ed.). Copley Scientific.
- Costa, D. L. og Dreher, K. L. 1997. Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. *Environmental Health Perspectives*, 105, 1053-1060.
- Da Silva, L. I. D., Yokoyama, L., Maia, L. B., Monteiro, M. I. C., Pontes, F. V. M., Carneiro, M. C. og Neto, A. A. 2015. Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in PM10 from the metropolitan region of Rio de Janeiro city, Brazil, using a simulated lung fluid. *Microchemical Journal*, 118, 266-271.
- De Meringo, A., Morscheidt, C., Thélohan, S. og Tiesler, H. 1994. In Vitro Assessment of Biodurability: Acellular Systems. *Environmental Health Perspectives*, 102, 47-53.
- Epa 2013. Particulate Matter (PM) Science. <http://www.epa.gov/airscience/air-particulate-matter-image.htm>: United States Environmental Protection Agency.
- Flem, B. Brukerveiledning UltraClave. In: UNDESØKELSE, N. G. (ed.).

- Folkehelseinstituttet. 2013a. *B.2.05 Svevestøv* [Online]. <http://www.fhi.no>: Folkehelseinstituttet. Available: <http://www.fhi.no/artikler/?id=71851> [Accessed 22.09 2014].
- Folkehelseinstituttet 2013b. Luftkvalitetskriterier. Virkninger av luftforurensning på helse. fhi.no: Nasjonalt folkehelseinstitutt.
- Gehring, U., Beelen, R., Eeftens, M., Hoek, G., De Hoog, K., De Jongste, J., Keuken, M., Koppelman, G., Meliefste, K., Oldenwening, M., Postma, D., Van Rossem, L., Meng, W., Smit, H. og Brunekreef, B. 2015. Particulate matter composition and respiratory health. The PIAMA birth cohort study. *Epidemiology*, 26, 300-309.
- Ghio, A. J. 2004. Biological Effects of Utah Valley Ambient Air Particles in Humans: A Review. *Journal of Aerosol Medicine*, 17.
- Ghio, A. J., Kim, C. og Devlin, R. B. 2000. Concentrated Ambient Air Particles Induce Mild Pulmonary Inflammation in Healthy Human Volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 162, 981-988.
- Götschi, T., Heinrich, J., Sunyer, J. og Künzli, N. 2008. Long-term effects of ambient air pollution on lung function: A review. *Epidemiology*, 19, 690-701.
- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., Lindbom, J. og Ljungman, A. 2008. Properties and toxicological effects of particles from the interaction between tyres, road pavement and winter traction material. *Science of The Total Environment*, 393, 226-240.
- Hamra, G., Guha, N., Cohen, A., Laden, F., Raaschou-Nielsen, O., Samet, J., Vineis, P., Forastiere, F., Saldiva, P., Yorifuji, T. og Loomis, D. 2014. Outdoor Particulate Matter Exposure and Lung Cancer: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Environmental Health Perspectives*, 122.
- Harrison, R. M. og Yin, J. 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Science of The Total Environment*, 249, 85-101.
- Hei 2010. Traffic-Related Air Pollution: A Critical Review of the Literature on Emissions, Exposure, and Health Effects. *HEI Special Report 17*. Health Effects Institute, Boston, MA: Health Effects Institute.
- Kelly, F. J. og Fussell, J. C. 2012. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, 60, 504-526.
- Kim, K.-H., Jahan, S. A. og Kabir, E. 2013. A review on human health perspective of air pollution with respect to allergies and asthma. *Environment International*, 59, 41-52.
- Kim, K.-H., Kabir, E. og Kabir, S. 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, 74, 136-143.
- Li, N., Hao, M., Phalen, R. F., Hinds, W. C. og Nel, A. E. 2003. Particulate air pollutants and asthma: A paradigm for the role of oxidative stress in PM-induced adverse health effects. *Clinical Immunology*, 109, 250-265.
- Lu, S., Zhang, W., Zhang, R., Liu, P., Wang, Q., Shang, Y., Wu, M., Donaldson, K. og Wang, Q. 2015. Comparison of cellular toxicity caused by ambient ultrafine particles and engineered metal oxide nanoparticles. *Particle and Fibre Toxicology*, 12, 5.
- Luftkvalitet.Info. *Luftkvalitetsindikator* [Online]. luftkvalitet.info. Available: <http://www.luftkvalitet.info/home/overview.aspx?type=Station&id=%7B62aa70d8-0a1c-4fa8-a985-f3b8c0809ed0> [Accessed 19.sept. 2014].

- Luftkvalitet.Info. *Luftkvalitetsindikator* [Online]. Luftkvalitet.info. Available: <http://www.luftkvalitet.info/home/overview.aspx?type=Station&id=%7BB10F5424-BCDC-BAD1-AE0D-DFB529F61D4B%7D>.
- Luftkvalitet.Info. 2014. *Luftkvalitet.info, Trondheim* [Online]. luftkvalitet.info: luftkvalitet.info. Available: luftkvalitet.info [Accessed 05.01.2014 2014].
- Macnee, W. og Donaldson, K. 2003. Mechanism of lung injury caused by PM10 and ultrafine particles with special reference to COPD. *European Respiratory Journal*, 21, 47s-51s.
- Midander, K., Wallinder, I. O. og Leygraf, C. 2006. In vitro studies of copper release from powder particles in synthetic biological media. *Environmental Pollution*, 145, 51-59.
- Miljødirektoratet 2014a. Håndbok for kvalitetssystem for målinger av luftkvalitet. Miljødirektoratet: Miljødirektoratet.
- Miljødirektoratet. 2014b. *Utslipp fra veitrafikk* [Online]. <http://www.miljostatus.no>: Miljøstatus.no. Available: <http://www.miljostatus.no/Tema/Luftforurensning/Lokal-luftforurensning/Veitrafikk-utslipp/> [Accessed 25.02 2015].
- Mills, N. L., Donaldson, K., Hadoke, P. W., Boon, N. A., Macnee, W., Cassee, F. R., Sandstrom, T., Blomberg, A. og Newby, D. E. 2009. Adverse cardiovascular effects of air pollution. *Nat Clin Pract Cardiovasc Med*, 6, 36-44.
- Moss, O. R. 1979. Simulants of lung interstitial fluid. *Health Physics*, 36, 447-448.
- Mukhtar, A. og Limbeck, A. 2013. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. *Analytica Chimica Acta*, 774, 11-25.
- Nemmar, A., Hoet, P. H. M., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Hoylaerts, M. F., Vanbilloen, H., Mortelmans, L. og Nemery, B. 2002. Passage of Inhaled Particles Into the Blood Circulation in Humans. *Circulation*, 105, 411-414.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A. og Nordberg, M. 2015. *Handbook on the toxicology of metals*, Amsterdam, Elsevier.
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Lunts, A., Kreyling, W. og Cox, C. 2002. Extrapulmonary Translocation of Ultrafine Carbon Particles Following Whole-body Inhalation Exposure of Rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 65, 1531-1543.
- Ormstad, H. og Løvik, M. 2002. Luftforurensning, astma og allergi - betydningen av ulike partikler. *Tidsskrift for Den norske legeforening*, 1777-1782.
- Pant, P. og Harrison, R. M. 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment*, 77, 78-97.
- Pascal, M., Falq, G., Wagner, V., Chatignoux, E., Corso, M., Blanchard, M., Host, S., Pascal, L. og Larrieu, S. 2014. Short-term impacts of particulate matter (PM10, PM10-2.5, PM2.5) on mortality in nine French cities. *Atmospheric Environment*, 95, 175-184.
- Perez, L., Declercq, C., Iñiguez, C., Aguilera, I., Badaloni, C., Ballester, F., Bouland, C., Chanel, O., Cirarda, F. B., Forastiere, F., Forsberg, B., Haluza, D., Hedlund, B., Cambra, K., Lacasaña, M., Moshhammer, H., Otorepec, P., Rodríguez-Barranco, M., Medina, S. og Künzli, N. 2013. Chronic burden of near-roadway traffic pollution in 10 European cities (APHEKOM network). *European Respiratory Journal*, 42, 594-605.



- Pope, C. A. 1989. Respiratory Disease Associated with Community Air Pollution and a Steel Mill, Utah Valley. *American Journal of Public Health*, 79, 623-628.
- Pope, C. A. og Dockery, D. W. 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709-742.
- Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z. J., Beelen, R., Samoli, E., Stafoggia, M., Weinmayr, G., Hoffmann, B., Fischer, P., Nieuwenhuijsen, M. J., Brunekreef, B., Xun, W. W., Katsouyanni, K., Dimakopoulou, K., Sommar, J., Forsberg, B., Modig, L., Oudin, A., Oftedal, B., Schwarze, P. E., Nafstad, P., De Faire, U., Pedersen, N. L., Östenson, C.-G., Fratiglioni, L., Penell, J., Korek, M., Pershagen, G., Eriksen, K. T., Sørensen, M., Tjønneland, A., Ellermann, T., Eeftens, M., Peeters, P. H., Meliefste, K., Wang, M., Bueno-De-Mesquita, B., Key, T. J., De Hoogh, K., Concin, H., Nagel, G., Vilier, A., Grioni, S., Krogh, V., Tsai, M.-Y., Ricceri, F., Sacerdote, C., Galassi, C., Migliore, E., Ranzi, A., Cesaroni, G., Badaloni, C., Forastiere, F., Tamayo, I., Amiano, P., Dorronsoro, M., Trichopoulou, A., Bamia, C., Vineis, P. og Hoek, G. 2013. Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *The Lancet Oncology*, 14, 813-822.
- Rückerl, R., Schneider, A., Breitner, S., Cyrys, J. og Peters, A. 2011. Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence. *Inhalation Toxicology*, 23, 555-592.
- Samara, C. og Voutsas, D. 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*, 59, 1197-1206.
- Scheepers, P. T. J. og Bos, R. P. 1992. Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 64, 163-177.
- Schwarze, P. E., Låg, M. og Refsnes, M. 2004. Innånding, avsetning og fjerning av svevestøv. Avdeling for luftforurensning og støy, Nasjonalt folkehelseinstitutt.
- Stopford, W., Turner, J., Cappellini, D. og Brock, T. 2003. Bioaccessibility testing of cobalt compounds. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 675-680.
- Turner, M. C., Krewski, D., Pope, C. A., Chen, Y., Gapstur, S. M. og Thun, M. J. 2011. Long-term Ambient Fine Particulate Matter Air Pollution and Lung Cancer in a Large Cohort of Never-Smokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 184, 1374-1381.
- Twining, J., Mcglinn, P., Loi, E., Smith, K. og Gieré, R. 2005. Risk Ranking of Bioaccessible Metals from Fly Ash Dissolved in Simulated Lung and Gut Fluids. *Environmental Science & Technology*, 39, 7749-7756.
- Who. 2014. *Ambient (outdoor) air quality and health* [Online]. Available: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/> [Accessed 23.09 2014].
- Wiseman, C. L. S. Analytical methods for assessing metal bioaccessibility in airborne particulate matter: A scoping review. *Analytica Chimica Acta*.
- Wiseman, C. L. S. og Zereini, F. 2014. Characterizing metal(loid) solubility in airborne PM10, PM2.5 and PM1 in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids. *Atmospheric Environment*, 89, 282-289.



- Wolf, R. E. 2005. *What is ICP-MS? ...and more importantly, what can it do?* [Online]. The Crustal Geophysics and Geochemistry Science Center (CGGSC). Available: [http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/What\\_is\\_ICPMS.pdf](http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/What_is_ICPMS.pdf). [Accessed 15.04.2015 2015].
- Zereini, F., Wiseman, C. L. S. og Püttmann, W. 2012. In Vitro Investigations of Platinum, Palladium, and Rhodium Mobility in Urban Airborne Particulate Matter (PM10, PM2.5, and PM1) Using Simulated Lung Fluids. *Environmental Science & Technology*, 46, 10326-10333.

