



INSTITUTIONEN FÖR NATURGEOGRAFI
OCH KVARTÄRGEOLOGI

POLYCYKLISKA AROMATISKA
KOLVÄTEN I STADSLUFT
- KÄLLOR, SPRIDNING OCH BETYDELSE
FÖR FOLKHÄLSAN



PETER SUNDKVIST

EXAMENSARBETE I MILJÖSKYDD OCH HÄLSOSKYDD
STOCKHOLMS UNIVERSITET

2004

INSTITUTIONENS FÖRORD

Denna uppsats är utförd som ett examensarbete vid Institutionen för naturgeografi och kvartärgeologi, Stockholms universitet. Examensarbetet ingår som en kurs inom magisterutbildningen Miljöskydd och Hälsoskydd, 40 poäng. Examensarbetets omfattning är 20 poäng (ca 20 veckors heltidsstudier).

Handledare för examensarbetet har varit Christer Johansson, Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet och Joakim Langner, SMHI, Norrköping.

Författaren är ensam ansvarig för examensarbetets innehåll.

Stockholm i november 2004

Anders Nordström
universitetslektor, kursansvarig

1 Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is a large group of organic compounds that is composed by three or more benzenoid rings. Several hundreds PAHs are identified in ambient air and they are formed during incomplete combustion. In ambient air PAHs can be found both attached to particles or in gas phase. PAHs with increasing number of benzenoid rings (>4) are mainly attached to particles. The partitioning of PAHs between gas- and particle phase depends on several factors. Both increasing ambient temperature and relative humidity decrease the PAHs that are absorbed onto particles. The chemical properties of PAHs and the composition of the aerosol particles are also important factors.

Road traffic and domestic wood burning are major sources of PAHs in Sweden. The mean air concentration of PAHs in urban areas (e.g. Stockholm and London) is about 10-100 ng/m³. At background measurement stations (e.g. at Rörvik on the west coast of Sweden or Alert in Canada) mean air concentrations of PAHs are in the range 0,3 – 3 ng/m³. Corresponding values for benzo[*a*]pyren (BaP) is 50-300 pg/m³ in urban areas and <4-65 pg/m³ at background sites. The highest levels of PAHs in ambient air are found during winter when the need of domestic heating is largest.

Both epidemiological and animal test studies have revealed that several PAHs are mutagenic and carcinogenic. Humans in Sweden are mainly exposed to PAHs via the respiratory tract and via food consumption. Recently, a new EU directive regulating PAHs in ambient air has been proposed. Unfortunately it is not likely that this will have any real power to decrease PAHs in ambient air because the target value of 1 ng/m³ BaP is higher than the levels found in most measurements in Sweden today. It is however a small step in the right direction.

A Gaussian model, which calculates PAHs in ambient air of Stockholm based on for instance emissions factors for road traffic, has been compared with measured PAHs levels. For PAH the model show good agreement during 50 % of the evaluation period. For BaP however the model overestimated the levels during the whole evaluation period. Obviously the emissions factors for BaP in the model are too high.

2 Sammanfattning

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en stor grupp av organiska föreningar som består av tre eller flera sammansatta bensenringar. De bildas vid ofullständig förbränning och det finns flera hundra identifierade PAH:er. I omgivningsluften finns PAH både i partikulär- och i gasform. Större PAH:er med fyra eller fler sammansatta bensenringar föreligger i huvudsak i partikelform. Det finns flera faktorer som påverkar jämvikten mellan PAH i partikel- och gasform. Både ökad temperatur och relativ fuktighet minskar andelen PAH:er i partikelfas. Andra faktorer som har betydelse för jämvikten är de kemiska/fysikaliska egenskaperna hos partiklarna och lösligheten hos PAH.

Av de källor till PAH som finns i Sverige är fordonstrafik och individuell uppvärmning (med framför att vedeldning) helt dominerande. Medelhalter av PAH i stadsmiljö (t ex Stockholm och London) ligger kring 10 –100 ng/m³. I bakgrundsstationer, långt från mänskliga aktiviteter (t ex Rörvik på Svenska västkusten och Alert i Kanada) ligger halterna kring 0,3-3 ng/m³. Motsvarande siffror för Benso[a]pyren (B[a]P) är 50-300 pg/m³ för stadsmiljö och <4-65 pg/m³ för bakgrundsstationer. Högsta halterna av PAH i omgivningsluften återfinns under vinterhalvåret då uppvärmningsbehovet är som störst. Uppehållstiden för PAH i atmosfären varierar från några timmar upp till några dagar. Det betyder att spridningen av PAH från utsläppskällan kan både vara lokal men även regional.

Epidemiologiska samt djurstudier har visat att många PAH-föreningar är starkt cancerframkallande, d v s de kan både orsaka (gentoxiska) och främja cancerutvecklingen (epigenetiska). I Sverige får människokroppen i sig PAH framför allt via födan och inandningsluften. Ett nytt EU direktiv om PAH har antagits. Det väntas i mitt tycke bli ganska tandlöst då halterna för B[a]P ligger under det antagna målvärdet på 1 ng/m³. Men det är dock ett litet steg i rätt riktning.

En Gaussisk beräkningsmodell som använder sig bl.a av emissionsfaktorer och emissionsdata för att beräkna halterna av PAH och B[a]P i Storstockholm har validerats med hjälp av uppmätta halter. Beräkningsmodellen gav för PAH god överrensstämmelse under 50 % av mätperioden. För B[a]P gav modellen överskattade värden under hela perioden vilket tyder på att de emissionsfaktorer som använts för B[a]P i modellen varit för höga.

Innehållsförteckning

Innehållsförteckning

1	Abstract	1
2	Sammanfattning	2
3	Inledning	5
4	Beräkningsmetoder	7
4.1	Beskrivning av den Gaussiska spridningsmodellen.....	7
4.2	Beskrivning av MATCH modellen.....	8
5	Kemiska egenskaper	9
5.1	Sammanfattning	13
6	Atmosfärisk omvandling.....	15
6.1	Deposition av PAH	15
6.2	Fotokemisk omvandling av PAH.....	16
6.3	Sammanfattning	19
7	Hälsoeffekter	21
7.1	Hur får vi i oss PAH ?.....	21
7.2	Vad händer vid intag av PAH via luftvägarna?	22
7.3	Biotransformation - fettlöslig xenobiotika blir vattenlöslig och det underlättar utsöndringen av denna. Men avgiftningen har ett pris.....	23
7.4	Andra negativa effekter p g a PAH.....	25
7.5	Svårigheter med uppskattning av cancer risk	26
7.6	Exempel på effekter på biota i akvatisk miljö.....	29
7.7	Vilket är farligast – PAH intag via föda eller via luftvägarna?	30
7.8	Vilken PAH species är farligast?	31
7.9	Sammanfattning	31
8	Gränsvärden, riskvärden, målvärden eller rekommenderad halt – vad gäller för PAH? 33	
8.1	EU direktiv för bl a PAH	33
8.2	Diskussion.....	34
9	Utsläppskällor	35
9.1	Källor till PAH.....	35
9.2	Sammanfattning	44
10	Emissioner i Sverige och Europa.....	45
10.1	Sammanfattning	48
11	Halter av PAH i omgivningsluften	49
11.1	Halter i Sverige	49
11.2	Trender i Sverige och Europa	52
11.3	Sammanfattning	56
12	Resultat.....	59
12.1	Gaussiska spridningsmodellen.....	59
12.2	MATCH spridningsmodellen.....	62
13	Tack.....	65
14	Referenser	65

Peter Sundkvist

3 Inledning

Syftet med detta arbete är att svara på följande frågeställningar:

- Vilka hälsoeffekter har PAH:er och hur höga är halterna i Sverige (i urbana områden och bakgrundsmiljö) i jämförelser med andra platser i Europa och med risknivåer ur hälsosynpunkt?
- Hur väl kan vi beräkna halterna i Stockholm med hjälp av emissionsfaktorer och spridningsmodeller?
- Vilken betydelse har kännedom om gas/partikel fördelningen för beräkningar av halterna?
- Är den beskrivning av kemiska och fysikaliska processer som påverkar PAH som implementerats i spridningsmodellen MATCH (utarbetad av SMHI) tillräckligt tillförlitlig jämfört med uppmätta data?

Inom ramen för dessa problemställningar diskuteras bland annat: De långsiktiga trenderna i halterna, årstidsvariationer, olika källors betydelse, meteorologiska faktorer påverkan av halterna samt kommentarer om EU:s nya målvärde gällande PAH.

Peter Sundkvist

4 Beräkningsmetoder

I detta arbete har två olika beräkningsmodeller (spridningsmodeller) använts; en Gaussisk modell som är en del i Airviro-systemet i Stockholms och Uppsala län och MATCH modellen, som är en modell som SMHI använder för beräkningar både i Sverige och i Europa. I detta arbete har de båda modellerna använt samma emissionsdata för att beräkna halten av PAH i omgivningsluften. Men olika meteorologiska data har använts, så beräkningarna kan inte direkt jämföras. De beräknade halterna jämförs däremot med uppmätta halter för validering av beräkningsmodellerna.

4.1 Beskrivning av den Gaussiska spridningsmodellen

Den gaussiska beräkningsmodellen är en statistisk modell som beskriver de förväntade genomsnittliga halterna i en viss punkt under en viss tidsperiod. I detta arbete har den beräkningarna med den gaussiska modellen gjorts för varje enskild timme under beräkningsperioden. Meteorologi för varje timme har erhållits från mätningar i en 50 meter hög mast i Högdalen. Emissionsfaktorer och emissionsdata implementeras i modellen via en emissionsdatabas (EDB). Det är Luftvårdsförbundet i Stockholms och Uppsala län som har ansvaret för EDB'n. Modellen kan inte lösa upp enskilda gaturum i innerstaden utan all stadsbebyggelse är beskriven som en skrovlig yta (Johansson, samtal 2004).

I beräkningsmodellen valdes våren/försommaren 2001 som tidsperiod och Storstockholm som beräkningsområde. Uppmätta halter inhämtades från Rosenlundsgatan (Data från SLB). De beräknade halterna tar endast hänsyn till de emissioner som uppkommer inom beräkningsområdet. Dvs beräkningsmodellen tar inte hänsyn till bidrag av källor som ligger utanför Storstockholm. För att jämförelsen skall bli korrekt mellan beräknade- och uppmätta-halter måste därför de uppmätta halterna på Rosenlundsgatan (avser taknivåhalter) subtraheras med bakgrundshalter av PAH och B[a]P. Data från Aspvreten har använts som bakgrundshalter (Data från ITM).

Av tidigare undersökningar med uppmätta och beräknade NO_x halter har det visat sig att det sker en viss överskattning av beräknade halter (Johansson, samtal 2004). De emissionsfaktorer och emissionsdata som finns för NO_x emissionerna för vägtrafiken (som ger det dominerande bidraget) i EDB'n antas vara korrekta. Därför antas det att det finns ett fel i modellen som kan bero på meteorologiska faktorer. Storleken på detta fel fås med hjälp av kvoten av beräknade NO_x och uppmätta NO_x (subtraherat med dess bakgrundshalt). För att korrigera för detta fel har beräkningar av NO_x med samma tidsperiod och beräkningsområde som för PAH och B[a]P gjorts. Kvoten blev för hela mätperioden 1,7 ggr. Dvs 1,7 ggr för höga beräknade halter i medeltal. Denna kvot (fast i mer detaljerad tidsupplösning) har dividerats med de beräknade halterna av PAH och B[a]P. Se kapitel 12 för resultat.

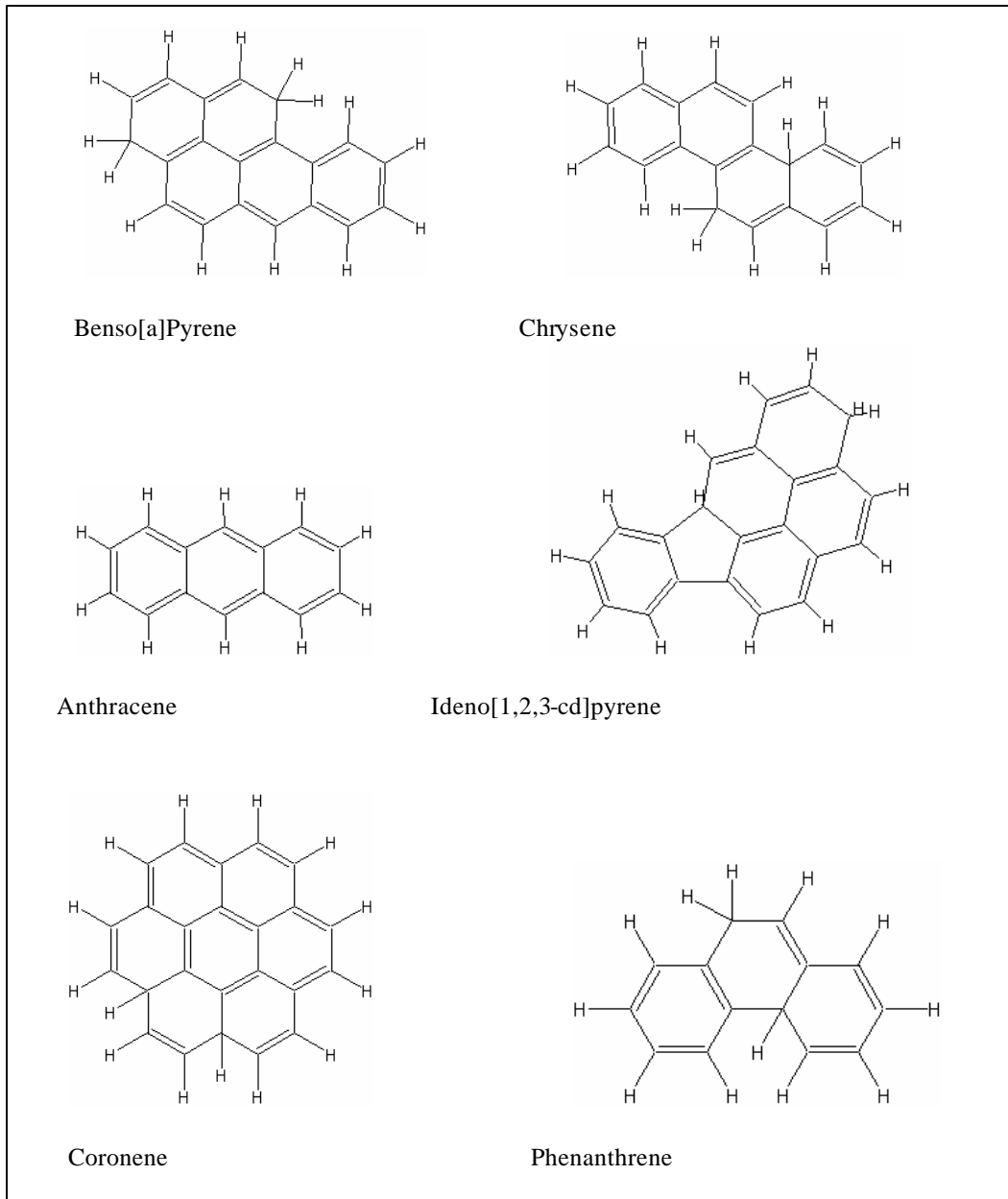
4.2 Beskrivning av MATCH modellen

MATCH (Multiscale Atmospheric Transport and Chemistry) modellen är framtagen av SMHI. MATCH modellen har en detaljerad beskrivning av gas-partikel fördelning. Modellen är flexibel då användaren själv i viss mån kan bestämma hur mycket indata som behövs. Exempelvis har nio "hjälpämnen" (CH₄, CO, C₂H₄, CO₂, H₂O₂, NO, NO₂, O₃, SO₂) använts i detta försök. Hjälpämnenas koncentration har angetts antingen som en konstant eller tidsupplöst över dygnet under perioden och används i MATCH bl. a för att räkna ut oxidationen av PAH. Förutom oxidation av PAH som är en sänka för PAH tar modellen även hänsyn till våt och torr deposition av gasformigt och partikulärt PAH som är andra sänkor. Till modellen krävs även den totala suspenderade partikel koncentrationen (TSP) uppdelat på olika partikelstorlekar. I detta arbete användes sju olika partikelstorlekar. Även fraktionen organisk materia är nödvändig för en bra beräkning. TSP är definierat som halten ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) partiklar som har en storlek som är mindre än 50-100 μm . Nu finns inte TSP mätningar men samma modell antas kunna användas för vilken partikelfraktion som helst. I detta arbete användes istället data av PM-2,5 (dvs partiklar med en storlek av 2,5 μm eller mindre) från mätningar på Rosenlundsgatans tak i Stockholm.

Samma tidsperiod och beräkningsområde som den Gaussiska modellen valdes, dvs våren/försommaren 2001 och Storstockholm. Så det som skiljer beräkningarna är dels spridningsmodellerna dels lite olika meteorologiska indata. Se kapitel 12 för resultat.

5 Kemiska egenskaper

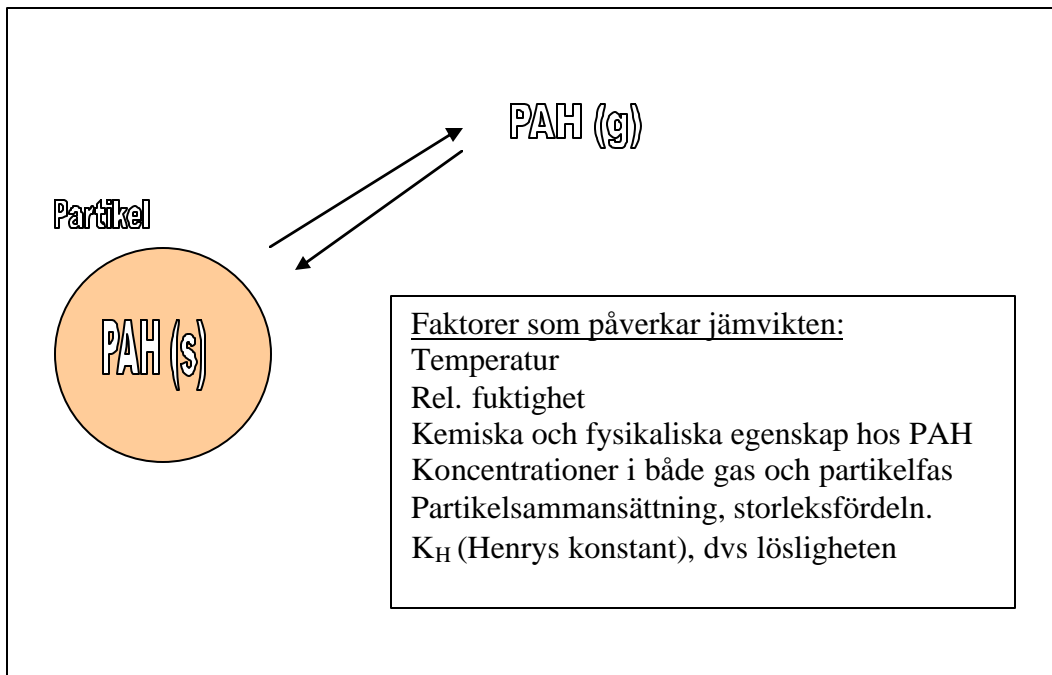
Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en stor grupp av organiska föreningar som består av tre eller flera sammansatta bensen ringar (enligt International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, www.chem.qmul.ac.uk/iupac/). Det finns vissa forskare/författare som även tar med de föreningar som endast har två sammansatta benseningar till gruppen PAH. I Figur 1 visar några vanliga PAH:er i vår omgivningsluft.



Figur 1. Utseende hos några vanliga PAH:er.

PAH är en undergrupp till polycykliska aromatiska föreningar (PAC). Många PAH kan bli substituerade med t.ex. alyl-, nitro- och amino grupper och går då under samlingsnamnet PAC. Det finns även halogenerade PAC:er. Alla dessa kombinationer gör PAC till mycket komplex grupp med mycket stora variation av kemiska/fysikaliska egenskaper. I detta arbete undersöks endast PAH:er.

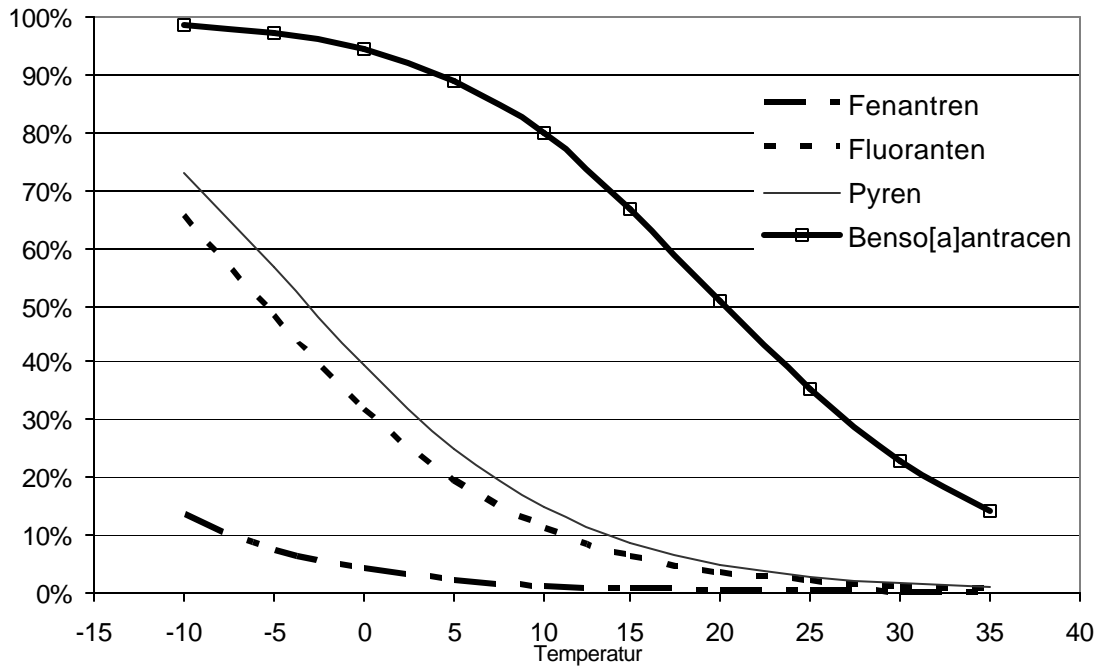
Flera hundra olika PAH:er har identifierats. PAH:er med två eller tre sammansatta bensenringar har relativt låga molekylvikter och är därför flyktiga och föreligger huvudsakligen i gasfas. De PAH:er som är uppbyggda av fyra bensenringar kan föreligga både i gas och i partikelfas där jämvikten bl a bestäms av temperatur, koncentration, relativa fuktighet, lösligheten för ämnet och de kemiska egenskaperna hos partikeln (Se Figur 2.) Större PAH:er med fem eller flera sammansatta bensenringar är huvudsakligen bundna till partiklar (Boström et al., 2002)



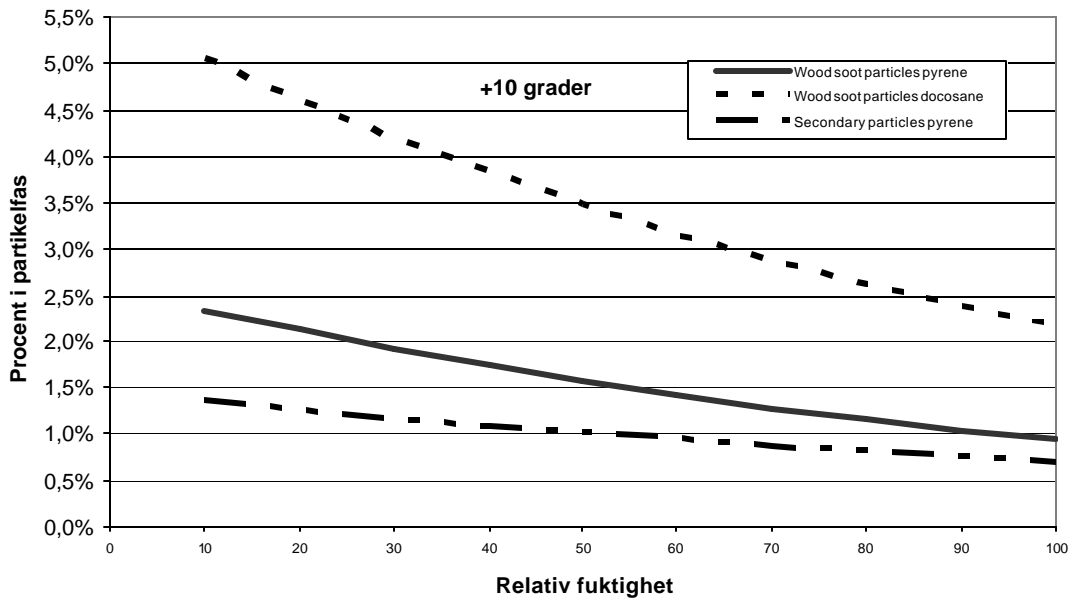
Figur 2. Faktorer som påverkar jämvikt mellan gas- och partikel PAH

Vestlund (1999) har bl.a. undersökt hur jämvikten kan påverkas av temperatur och den relativa fuktigheten i sitt examensarbete. I Figur 3 nedan visar hon hur andelen partikelbundet PAH påverkas av skillnader i temperatur. Hur PAH fördelas mellan gas och partikelfas är beroende på den relativa fuktigheten illustreras av Figur 4 vid plus 10 °C och av Figur 5 vid minus 10 °C.

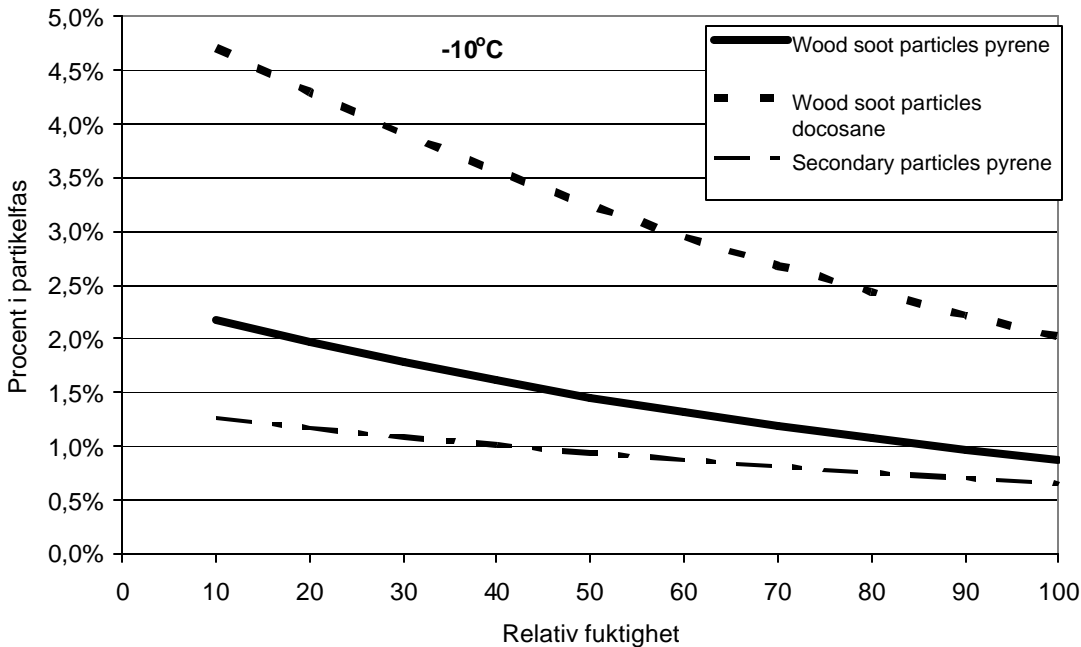
Kemiska egenskaper



Figur 3. Andel som är bundet vid partiklar vid olika temperaturer (Vestlund, 1999).



Figur 4. Partikelfördelning beroende av den relativa fuktigheten vid plus 10°C (Vestlund, 1999).



Figur 5. Fördelning mellan partikel och gasfas beroende på den rel. fuktigheten vid minus 10°C (Vestlund, 1999).

Figurerarna visar att ökad temperatur minskar andelen PAH i partikelfas och att ökad rel.fuktighet också minskar PAH i partikelfas. För Pyren som är uppbyggd av fyra bensenringar är skillnaden tydlig. Phenenthrene föreligger nästan helt i gasfas eftersom den är uppbyggd av endast tre bensenringar och därför syns skillnaden inte lika tydlig.

En av de viktigaste parametrarna för att veta hur PAH transporteras i atmosfären är kunskap om dess fördelning mellan gas- och partikelform.

Det finns flera olika modeller som beskriver hur PAH fördelar sig mellan gas- och partikelfas. I medeltal har det visat sig (enligt Lohmann et al., 2004), är oktanol – luft fördelningen (K_{oa}) en god approximation när det gäller absorption av PAH i organisk materia (OM).

En kombination av absorption in i organisk materia (OM) och adsorption på sot (Black Carbon, BC) och andra matriser sker i atmosfären. I urbana eller industrialiserade områden är fraktionen av atmosfärisk BC högst (10 % av totala partikelhalt) och sjunker sedan till mindre än 0.5 % i bakgrundsmiljö. Högre halter av mer flyktiga PAH finns i mer avlägsna platser och de beror troligen (enligt Lohmann et al., 2004) på skillnader i egenskaper och affinitet till OM och BC.

Kemiska egenskaper

Dessa skillnader på hur PAH adsorberas till eller absorberas i partiklar beror bl a på partiklarnas uppbyggnad/ursprung. Till exempel är lediga ytor på BC begränsade tillskillnad mot ytorna på OM. De lediga ytorna på BC har varierande affinitet till PAH och de platser som är mest attraktiva kommer ockuperas först och dominera den övergripande fördelningen vid låga halter. Men när PAH halterna ökar kommer fler och fler av de mest attraktiva platserna bli upptagna på BC och långsam absorption in i OM blir mer viktig.

5.1 Sammanfattning

Molekylvikt, smältpunkt, kokpunkt och flyktighet varierar avsevärt inom gruppen PAH. Alla är dock fettlösliga och fettlösligheten varierar mellan $\lg K_{ow}$ 3 till 7, dvs. de är mellan tusen och tio miljoner mer lösliga i fett (oktanol) än i vatten. Ju högre molekylvikt desto mindre vattenlöslig är den. PAH:er kan substitueras via olika processer och kan då bli mer vattenlöslig. Densiteten är hos de flesta PAH:er något större än vatten. Phenanthrene har dock sin densitet (0,980) strax under vattnets. Andra viktiga egenskaper är att aromatiska ringarna sitter i samma plan och de är oftast stabila och i en del fall bioackumulerande.

Flera faktorer påverkar jämvikten mellan PAH i partikelfas och i gasfas. Faktorer som minskar PAH i partikelfas är t ex ökad temperatur och ökad relativ fuktighet. I industrialiserade områden finner man de högsta halterna av sotpartiklar. På dessa sotpartiklar kan PAH adsorberas i olika grad.

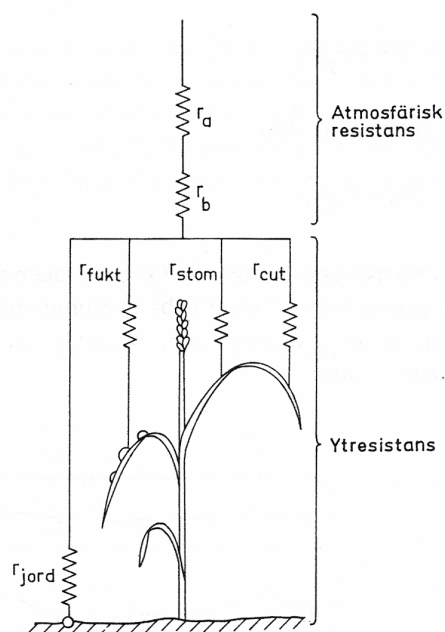
Peter Sundkvist

6 Atmosfärisk omvandling

Det finns två huvudsakliga sänkor för PAH. Den ena är torr eller våt deposition av PAH:er från både gas- och partikelfas, den andra stora sänkan är fotokemisk omvandling med hjälp av reaktiva molekyler som t.ex. hydroxyradikalen, ozon, salpetersyra och kvävedioxid som är de vanligaste sänkningarna för PAH.

6.1 Deposition av PAH

Figur 6 visar schematiskt en s.k. resistansmodell över torrdeposition. Vid torrdeposition tas partiklar och gaser direkt upp på vatten-, mark- och/eller växtytor. I figuren står stom = stomata (klyvöppning), cut = cuticula (vaxlager), r_a = aerodynamiska resistansen, r_b = resistans inom laminärskiktet. Resistansmodellen är en analogi till elektriska system och som används till att beräkna depositions-hastigheten. Depositionshastigheten (V_d):



$$V_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_s}, \text{ där } r_s \text{ fås av}$$

$$\frac{1}{r_s} = \frac{1}{r_{stom}} + \frac{1}{r_{cut}} + \frac{1}{r_{fukt}} + \frac{1}{r_{jord}} + \dots + \frac{1}{r_x}$$

Vid våtdeposition tas PAH i gas- eller partikel form upp av moln- och nederbördsdroppar och förs till ytan via nederbörd.

Över hav är våt och torr deposition jämbördiga men över land är torrdeposition större än för våt deposition. Borttagande av PAH från atmosfäriska lufthav via deposition är en större sänka än för fotokemisk omvandling (Hailwood et al., 2001).

Figur 6. Resistansmodell för torrdeposition av gas till vegetation (Rodhe, 1991)

Tabell 1 visar typiska depositions hastigheter för PAH. Samma tabell visar även typiska livstider för PAH med avseende på deposition.

Tabell 1. Typiska depositions hastigheter och livstider för PAH m a p deposition. Deciduous forest = lövskog, coniferous forest = barrskog. (Hailwood et al., 2001).

PAH (number of rings)	Deciduous forest (a)		Coniferous forest (a)	
	Deposition velocity(b)	Lifetime (c)	Deposition velocity(b)	Lifetime (c)
<i>gas-phase</i>				
Phenanthrene (3)	0.37	1.6 day	0.035	17 day
Fluoranthene (4)	1.9	7.3 hr	0.15	3.9 day
Pyrene (4)	2.4	5.8 hr	0.16	3.6 day
<i>particle-phase</i>				
Benzo[e]pyrene (5)	0.78	18 hr	0.051	11 day
Benzo[a]pyrene (5)	0.88	16 hr	0.061	9.5 day
Dibenz[ah]anthracene (5)	0.73	19 hr	0.055	11 day
Indeno[123,cd]pyrene (6)	0.60	23 hr	0.038	15 day
Benzo[ghi]perylene (6)	0.74	19 hr	0.047	12 day
Coronene (7)	0.65	21 hr	0.048	12 day
Notes				
(a) Data from Horstmann and McLachlan, 1998. (b) Units of deposition velocities are cm s^{-1} . (c) Lifetimes calculated for removal from a mean boundary layer height of 500 m.				

6.2 Fotokemisk omvandling av PAH

Gasfas PAH utsätts för en mängd olika fotokemiska processer. Hydroxyradikalen (OH) är den vanligaste sänkan för gasfas PAH. Men även nitraträdkalen (NO_3) och ozon (O_3) kan vara viktiga oxidanter för PAH under vissa förhållanden (Hailwood et al., 2001).

Som ovan nämnt är OH radikalen den viktigaste sänkan för gasfas PAH. För att veta OH halten måste man veta vilka källor och sänkor det finns för OH samt deras reaktions hastigheter. Ofta sker reaktioner i flera steg. I

Atmosfärisk omvandling

Tabell 2 återfinns uppehålls tider för PAH:er som reagerat med OH, NO₃ och O₃.

Tabell 2. Representativa uppehållstider för några PAH:er som är uppbyggda av två till fyra bensenringar. Upphållstiderna gäller vid gasfasreaktioner med OH, NO₃ och O₃ (Hailwood et al., 2001).

PAH (number of rings)	Representative lifetime with respect to reaction with			
	OH (a,b)		NO ₃ (a,c)	O ₃ (a,d)
	Summer	Winter		
Napthalene (2)	12 hours	2.7 days	6.0 years	>80 days
1-methyl napthalene (2)	5.3 hours	1.1 days	2.7 years	>125 days
2-methyl napthalene (2)	5.3 hours	1.1 days	2.0 years	>40 days
2,3-dimethyl napthalene (2)	3.7 hours	18 hours	1.4 years	>40 days
Acenaphthene (3)	3.5 hours	18 hours	4.8 hours	>30 days
Acenaphthylene (3)	2.6 hours	13 hours	24 minutes	43 minutes
Fluorene (3)	1.8 days	9 days		
Phenanthrene (3)	9.0 hours	1.9 days		
Anthracene (3)	2.1 hours	10 hours		
Fluoranthene (4)	5.6 hours	1.2 days	340 days	
Pyrene (4)	5.6 hours	1.2 days	120 days	
Notes				
(a) Lifetimes calculated using rate coefficients summarised by Atkinson and Arey (1994) and Brubaker and Hites (1998).				
(b) 24 hour-average summer and winter OH concentrations of 1×10^6 molecule cm ⁻³ (0.04 pptv) and 2×10^5 molecule cm ⁻³ (0.008 pptv) assumed for boundary layer UK (Collins et al., 1995).				
(c) 24 hour-average NO ₃ concentration of 1.2×10^8 molecule cm ⁻³ (5 pptv) assumed for boundary layer UK based on typical night-time values (Carslaw et al., 1997). Note that the NO ₃ concentration is very variable and may be significantly suppressed under polluted conditions (see discussion in text). The reaction also requires the presence of NO ₂ , which is assumed to be present at a concentration of 2.5×10^{11} molecule cm ⁻³ (10 ppbv), based on the average southern UK level (PORG, 1997).				
(d) Typical UK background O ₃ concentration of 7.5×10^{11} molecule cm ⁻³ (30 ppbv) assumed (PORG 1997).				

Under sommarhalvåret beräknas uppehållstiden för två till fyra ringars PAH vara mellan två och tolv timmar. Under vinter halvåret förlängs uppehållstiden upp till ca: 3dygn (Hailwood et al., 2001). Detta p g a att största källan för OH är fotolys av H₂O_(g) och vattenånga (och solinstrålning) finns som mest under sommarhalvåret (Zellner et al., 1999).

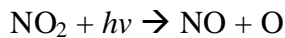
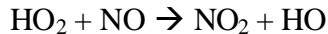
För huvuddelen av PAH:er som befinner sig i gasfas har ozon en liten betydelse för fotokemisk omvandling. Upphållstiden av de flesta PAH pga reaktion med ozon är vanligtvis längre än 30 dagar. Även NO₃ har liten betydelse för fotokemisk omvandling av PAH. NO₃ som finns i extremt låga halter pga dess fotolys under dagtid. Under natten kan

det finnas högre nivåer av NO₃ men även då är NO₃ inte signifikant som en stor sänka för PAH (Hailwood et al., 2001).

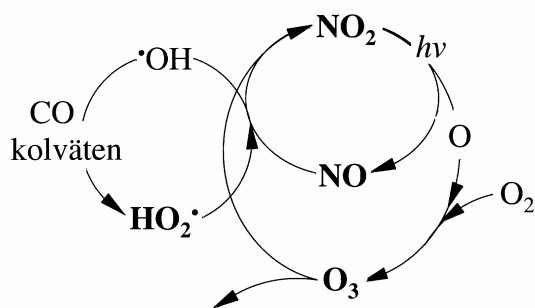
Meteorologi har stor betydelse för bildningshastigheten för sänkmolekyler och därmed stor inverkan på hur fort PAH:s halt i atmosfären sjunker. Under sommartid och i närvarande av fotokemiska föroreningar kan koncentrationen av OH radikalen bli mycket hög. Under sådana förhållanden kan flyktiga PAH:ers uppehållstid bli så korta som c:a 30 minuter och halten i luften av dessa PAH:er förväntas bli låga. Även en del borttagande av partikel PAH kan förväntas ske.

Partikelbundet PAH:er finns adsorberade på och/eller absorberade i aerosoler. Inne i aerosolen kan PAH helt eller delvis vara skyddad mot fotokemiska reaktioner. Eftersom aerosoler kan vara uppbyggda av en mängd olika molekyler så gör det svårt att karakterisera reaktionerna i partikelbundet PAH på ett bra sätt. Molekylerna O₃, NO₂ och N₂O₅ har jämförts på hur effektiva sänkor de är för PAH i partikelform. Av de undersökta specierna, på ett försök med PAH:er på sot partiklar från vedeldning, har det visat sig att O₃ är den effektivaste sänkan, därefter NO₂ och N₂O₅. Storleksordning för uppehållstider, av sju undersökta PAH:er i partikelfas med O₃ som sänka, var en till två dagar. 19 dagar för NO₂ och fem till 20 år för N₂O₅ som sänka. Naturligtvis har halten av N₂O₅, NO₂ och O₃ betydelse för uppehållstiden (Hailwood et al., 2001).

Källor för ozon (O₃) är enligt (Zellner et al., 1999) bl.a. följande reaktionsserie:



Förutom ovan nämnda peroxiradikalen (HO₂) har även RO₂ och CH₃O₂ liknande reaktioner och ger stort tillskott av O₃. Som reaktionerna visar har kvävedioxid halten en stor betydelse för bildandet av ozon. I luften omvandlas NO₂ snabbt till NO och NO tillbaka till NO₂ via t.ex. reaktion med HO₂. Eftersom dessa reaktioner sker så snabbt brukar NO₂ och NO betecknas NO_x. HO₂ är inte ensam om att oxidera NO till NO₂. Även O₃ kan oxidera NO till NO₂. Således kan ozon förbrukas om inte andra viktiga oxidanter är närvarande som t.ex. HO₂ och CH₃O₂. För att HO₂ skall bildas krävs kolväten och hydroxiradikalen (OH).



En bra sammanfattning är det Jansson et al., 2003 skriver "för att det skall ske en netto-ozonbildning måste NO omvandlas till NO₂ utan att O₃ förbrukas under processen". Se även deras Figur 7 till vänster som sammanfattar reaktionerna. Förutom ovan nämnda reaktioner sker dessutom en intransport av O₃ från Stratosfären.

Figur 7. Kvävecykeln (Jansson et al., 2003).

Atmosfärisk omvandling

De största sänkorna för O₃ är förutom torrdeposition enligt Zellner et al., 1999 reaktion med HO₂ och OH. Gatumiljöer som är starkt trafikerade kan ha NO halter som är mycket högre än NO₂.

6.3 Sammanfattning

Uppehållstiden för PAH i atmosfären varierar stort beroende på om PAH föreligger som gasfas eller partikelfas. Medeltiden det tar för hälften ($T_{1/2}$) av PAH:erna att försvinna från atmosfären är från några timmar upp till några dagar. Detta innebär att PAH:s ”transport” i atmosfären från utsläppskällan inte bara blir i lokal skala utan också kan vara regional. Dvs Sverige kan få intransport av PAH från Europa.

Peter Sundkvist

7 Hälsoeffekter

7.1 Hur får vi i oss PAH ?

Människan exponeras av PAH via:

- I) luftvägarna på grund av inandning av PAH innehållande materia från
 - cigarett rök
 - fordonsavgaser
 - industri emissioner
 - vedeldning
 - skogsbränder etc.

- II) matsmältning av föda innehållande PAH från
 - friterad eller kolgrillad kött, rökararomer
 - grödor som blivit förorenade av PAH från fordonstrafik etc.

- III) hudkontakt med substanser från petroleum produkter som
 - sot
 - tjära
 - kol etc.

Punkt II) och III) har jag valt att inte kommentera vidare eftersom det ligger utanför detta examensarbete, men som jag ändå tycker är värt att nämna för att få en helhetssyn.

Punkt I)

Det finns idag flera industrier med stora emissioner av PAH. Betydande kvantiteter PAH bildas i samband med framställning av koks och aluminium – i det sistnämnda fallet härrör ämnena från de grafitelektroder som används vid tillverkningen. Även yrkesarbetare vid träimpregneringsanläggningar som använder kreosot exponeras av höga halter PAH. Detta på grund av att kreosot framställs ur stenkoltjära som till stor del består av PAH. Naturligtvis har även i sågverk där kreosotimpregnerat virke används höga emissioner av PAH. Även marken vid dessa anläggningar kan vara mycket kraftig PAH-förorenad. EU har skärpt reglerna av användningen av kreosot och kemikalieinspektionen har kommit med föreskrifter (KIFS 2003:1), där användningen av kreosot impregnerat virke till inomhus användning, leksaker etc. förbjuds. Förbud gäller även användningsområden där hudkontakt ofta riskeras. Först vid senare år har kreosotanvändningen minskat radikalt i Sverige.

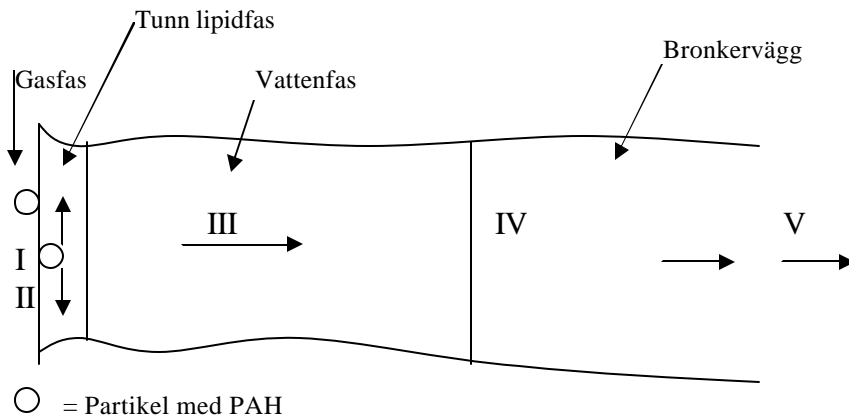
Andra vanliga arbetsplatser med höga PAH-halter i luften är anläggningar där petroleum produkter raffinerar t.ex. gasutvinning ur kol. Vidare exponeras människan av PAH från

trafikmiljö där dieseldrivna fordon har de högsta emissionerna. Inhemsk vedeldning är en annan viktig faktor för exponering. Halterna kan bli lokalt väldigt höga vid inversioner. Vedeldning och fordonstrafik står tillsammans för ca: 90 % av utsläppen i Sverige. Se vidare om *kapitel 10 Emissioner i Sverige och Europa*.

7.2 Vad händer vid intag av PAH via luftvägarna?

Våra lungor är känsliga för även låga halter luftföroreningar, bl. a beror det på att lungorna har en mycket stor kontaktyta på 70-80 m² där kemiska ämnen deponeras direkt i levande vävnad. Människan andas in omkring 7 liter luft per minut. Det motsvarar 10 m³ per dygn. Vid fysiskt hårt arbete ökas naturligtvis luftmängden som vi andas in, det kan röra sig om en tiodubbling av ovanstående siffror och därmed ökas även exponeringen.

Människokroppen har flera försvarsmekanismer i luftvägarna för att oskadliggöra främmande ämnen som t ex partiklar som kan följa med i inandningsluften. I de övre luftvägarna och bronkerna kan nysning, hostning, mukociliär "clearance" och nedsväljning vara viktiga mekanismer för borttagande av partiklar. I de små bronkerna/alveolerna är upptag i makrofager en viktig försvarsmekanism. Tyvärr klarar inte våra makrofager av alla xenobiotika så det sker även upplösning och inlagring i vävnader av dessa. Absorption av PAH igenom slemhinnan till epitelcellmembranen i bronkerna kan delas in i fyra steg (Gerde, 1987). Se Figur 8 nedan. Slemhinnan som skyddar bronkerväggen kan huvudsakligen sägas vara en vattenfas. Det finns dock en tunn fettfilm av ytaktiva ämnen överst på slemhinnan. Epitelcellmembranen är som i alla membran huvudsakligen en lipidfas.



Figur 8 visar schematiskt PAH:s väg till epitelcellmembranen i bronkerna. **Steg I:** Frigörande av PAH från partiklar. **II:** Dispersion i översta lipidfasen. **III:** Penetrering av PAH igenom vattenfasen. **IV:** Absorption av PAH av epitelcellmembran. **V:** Diffusion till cirkulationssystemet (Gerde, 1987).

Eftersom alla PAH är mycket lipofila kommer transporten igenom slemhinnans vattenfas (steg III i Figur 8) vara hastighetsbestämmande. I bronkernas epitelceller som är lipida kommer PAH:er att diffundera långsamt till cirkulationssystemet. – Ju mer lipofil en PAH är, desto lägre diffusionshastighet är det till cirkulationssystemet och följaktligen en högre

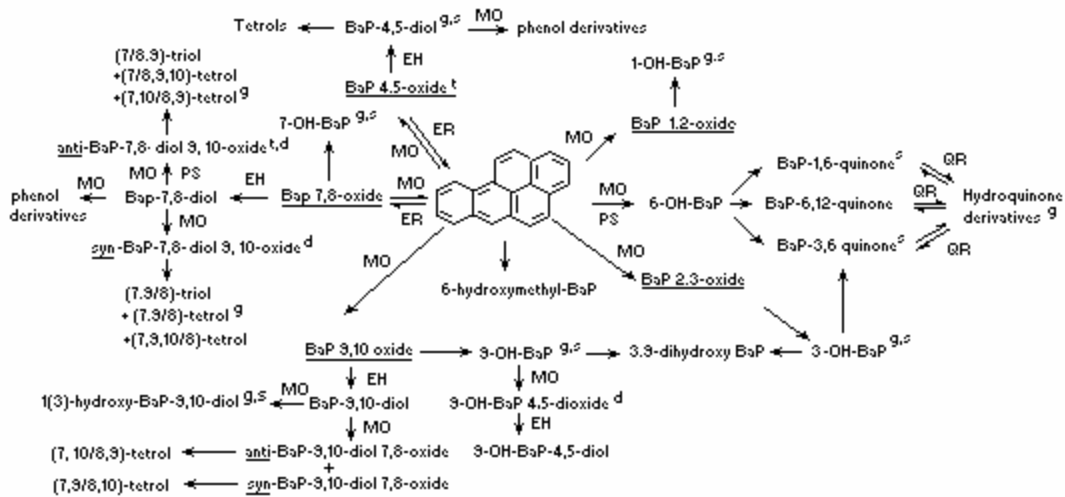
exponering och dos på dessa celler. Effekten beror på att PAH metaboliseras via process som kallas för biotransformation (se nedan).

Av inandningsluftens innehåll av PAH beräknas bronkernas epitelceller få 10-20 % av exponering och alveolernas epitelceller resterande 80-90 %. Med denna kunskap kan man lätt tro att den högsta dosen och tumörbildningsrisken är på alveolernas epitelceller men det är i själva verket precis tvärt om och det beror på epitelcellernas skillnad i tjocklek. Alveolernas epitelceller är för att underlätta gasutbytet mellan syre och koldioxid mycket tunna, endast 1-2 μm tjocka och det leder till att retentionstiden ($t_{1/2}$ ~min) för PAH är kort. Eftersom retentionstiden är kort blir även dosen för dessa celler låg. När PAH väl kommer ut i cirkulationssystemet sker en väldigt stor utspädning men alla distala vävnader blir exponerade. Bronkernas epitelceller är c:a 30 μm tjocka och retentionstiden ($t_{1/2}$ ~tim) är betydligt längre. Dosen blir då mångdubbelt större (även relativt låga koncentrationer kan lokalt ge höga koncentrationer av PAH p g a dess lipofila egenskaper) och 95 % av tumörer finns på dessa celler. Vid höga koncentrationer av PAH kan bronkernas epitelceller bli mättade av föroreningar och förhållandet dos-exponering kan förväntas bli icke linjär. Alveolernas epitelceller har trots den relativt korta retentionstiden en tumörbildningsrisk på 5 % (Boström et al., 2002).

7.3 Biotransformation - fettlöslig xenobiotika blir vattenlös och det underlättar utsöndringen av denna. Men avgiftningen har ett pris.

Biotransformation är en av kroppens avgiftningssystem. Särskilt höga koncentrationer av avgiftningssystemen finns i leverceller. Men även de flesta andra celler har dessa avgiftningssystem. I cellerna befinner sig avgiftningssystemen i membran hos t ex mitokondrien, endoplasmatiska reticulum men även i cytosolen och runt cellkärnan. Biotransformationen går ut på att göra lipofila PAH:er eller andra xenobiotika mer hydrofila och det sker med hjälp av enzymer i två faser (eller steg).

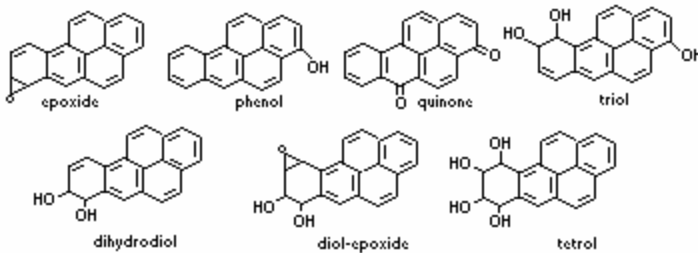
- Fas 1. Första steget i biotransformationen är oxidation vilket är katalyserat av cytokrom P-450 systemet som är den viktigaste enzymfamiljen för avgiftning. Vanligt är att PAH molekylen epoxideras eller hydroxyleras. Se Figur 9 för några av Benzo[a]pyrens fas 1 reaktioner (IPCS, 1998). Nackdelen med "fas 1 reaktionen" är att den kan ge upphov till reaktiva elektrofila intermediärer (Se Figur 10) som kan vara giftigare än modersubstansen. Detta gäller i synnerhet för PAH vars elektrofila intermediärer kan binda kovalent till nukleofila platser (O och N) på DNA och (O,N,S) i proteiner/peptider och aminosyror. De addukter som bildas på kritiska punkter på DNA och som inte "renskrivs" av alla de reparationsenzymer som finns, kan ge upphov till mutationer i den efterföljande DNA replikationen och ev. ge upphov till tumörer.



From Cooper et al. (1983), with permission; BaP, benzo[a]pyrene; EH, epoxide hydrolase; ER, epoxide reductase; MO, mono-oxygenase; PS, prostaglandin endoperoxide synthase; QR, quinone reductase

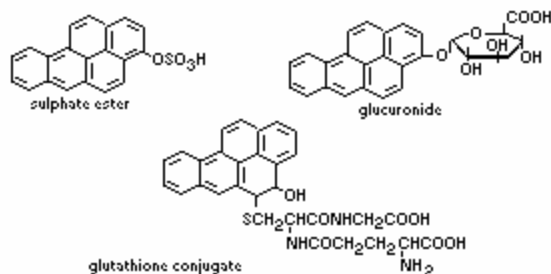
- a Can be conjugated with glutathione
- b Can be conjugated with sulfate
- c Can be conjugated with glucuronic acid
- d Can contribute to the covalent reactions of hydrocarbons with nucleic acids in cells or tissues treated with benzo[a]pyrene

Figur 9 Reaktionsvägar vid metabolismen av Benzo[a]pyren (IPCS, 1998).



Figur 10 Visar några metaboliter som Benzo[a]pyren kan ge upphov till (IPCS, 1998).

- Fas 2. Här deaktiveras intermediärerna som bildas ovan med hjälp av konjugeringsreaktioner som sköts av andra enzymer. Vid konjugering adderas en (ofta) stor vattenlöslig molekyl. Produkten blir vattenlöslig och ofta oreaktiv. Vanliga konjugeringsenzymer är glutationstransferas och sulfotransferas (Se Figur 11). Konjugerade gruppen fungerar ungefär som en adresslapp för export pump till blod och galla samt upptag i njurarna för exkretion.



Figur 11 Struktur hos några konjugerade Benzo[a]pyren. (IPCS, 1998).

Avgiftning enzymerna finns i grupper där det finns bred och överlappande substratspecificitet. Enzymerna metaboliserar/konjugerar funktionella grupper. Det finns idag (NCBI, 2 april 2004) 81 st. kända gener hos människan som kodar för cytokrom P-450 systemet. Människan har stor genetisk variation och olika folkgrupper har genuppsättningar som skiljer sig något åt. Dessutom har individer olika cytokrom P-450 system aktiva.

Balansen mellan hastighet av bildandet av reaktiva intermediärer och hastighet för eliminering av dessa är avgörande för i vilken utsträckning dessa binds till exempelvis DNA. Om elimineringen är långsam kan exempelvis tumörer uppstå eftersom uppkomsten av dessa verkar bero på att PAH gör kritiska omvandlingsmutationer i p53 genen, som har med programmerad celledöd att göra. Det finns bara en svag korrelation mellan exponering av PAH och bildandet av DNA addukter. Korrelationen är antagligen svag för att endast ett fåtal DNA addukter har blivit identifierade och att det kan finnas flera exponeringsvägar för PAH (t.ex. kost). Det verkar som variationer av genuppsättning av biotransformations enzymer också är viktigt (Boström et al., 2002).

7.4 Andra negativa effekter p g a PAH

7.4.1 PAH har affinitet till Ah-receptorn

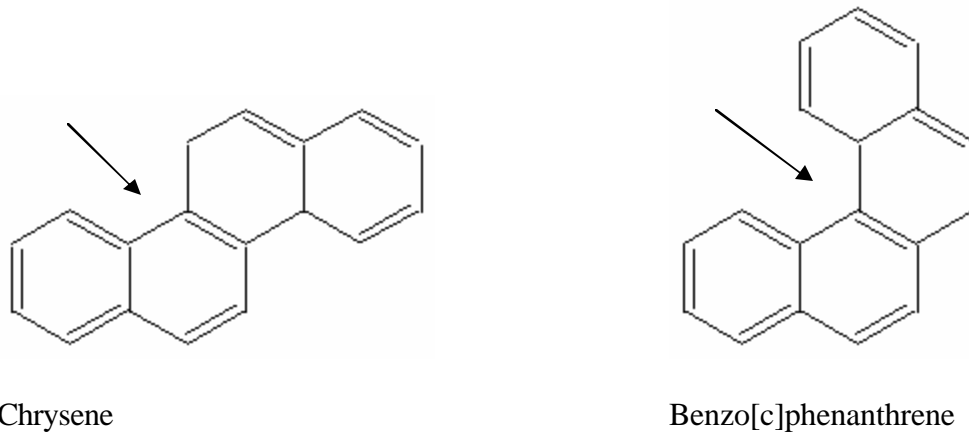
Miljögifter som dioxin kan binda till en receptor som kallas för Ah- receptorn (eller dioxinreceptor). Ah-receptorn är ett protein som finns i cellplasman. Även PAH:er har hög affinitet till aktiva sätet hos Ah-receptorn. När PAH binds till Ah-receptorn ändras dess form så att den frigör två proteiner (hsp90) och samtidigt tar sig Ah-receptorn från cellplasman in till cellkärnan där den kopplas ihop med ett annat protein (Arnt). Proteinkomplexet uppreglar transkriptionen av en mängd gener som har bl. a med biotransformation, tillväxt och differentiering att göra (Monitor 16, 1998). Det är välkänt att den uppreglar transkriptionen av genen som kodar för proteinet Cytokrom P450 1A1.

Det är ännu inte klarlagt vilket/vilka av de translaterade proteinerna som bidrar till den toxiska verkan. Djurförsök har visat att PAH agerar både som promotor och att carcinogen potentialen ökas kraftigt (Boström et al., 2002). Ah-receptorns naturliga funktion är ännu inte helt klarlagd.

Förutom att PAH kan interagera med Ah-receptorn har studier visats att PAH även kan sätta igång inflammations processer. Då stimuleras bl.a. intra-cellulär oxidativ stress via frisättning av fria radikaler, som kan vara en bidragande faktor för bildandet av cancer. Försämrad antikroppsproduktion kan vara en annan orsak.

7.4.2 Betydelse av bukt- och fjordregion struktur hos PAH

Många närgränsande celler har intercellulära kommunikationen via kanaler som kallas för "gap junction". PAH:er kan hämma denna kommunikation. D v s de hindrar joner och mindre molekyler att vandra i mellan närgränsande celler. Särskilt starka hämmare är PAH:er som har en strukturregion som påminner om en bukt eller fjord. Se Figur 12 nedan.



Chrysene

Benzo[c]phenanthrene

Figur 12. Pilarna visar var bukt respektive fjord region är hos Chrysen och B[c]phenanthrene.

PAH:er med fjordregion hämmar den intercellulära kommunikationen starkast. De har dock lägre affinitet till Ah-receptorn. PAH:er med bukt- eller fjordregion är mer mutagen och carcinogen än med de utan (Boström et al., 2002).

7.5 Svårigheter med uppskattning av cancer risk

Muller (1997) föreslår epidemiologiska studier och/eller djurförsök studier för riskuppskattning av PAH blandningar.

Riskuppskattning vid djurförsök går ut på att uppskatta individuella PAH:ers toxicitet baserad på djurförsök och sedan summera riskerna av de enskilda PAH:ernas bidrag via toxisk

Hälsoeffekter

ekvivalensfaktor (TEF-värde). TEF-värde för Benzo[a]pyrene är definitionsmässigt lika med ett (1). För nästan alla övriga PAH:er är TEF mindre än 1 (Se Tabell 3 nedan).

Tabell 3. TEF-värden på PAH species från olika författare (Hailwood et al., 2001)

Species	Chu och Chen, 1984	Clement, 1986	Nisbet och LaGoy, 1992	The Netherlands (RIVM, 1989)	California EPA (CARB 1994)	Ontario (Muller 1997)	Larsen och Larsen, 1998
Benzo[a]anthracene	0,013	0,145	0,1	0-0,04	0,1	0,014	0,005
Chrysene	0,001	0,0044	0,01	0,05-0,89	0,01	0,026	0,03
Benzo[a]Pyrene	1	1	1	1	1	1	1
Benzo[b]fluoranthene	0,08	0,14	0,1		0,1	0,11	0,1
Benzo[k]fluoranthene	0,04	0,066	0,1	0,03-0,09	0,1	0,037	0,05
Ideno[1,2,3-cd]pyren	0,017	0,232	0,1	0-0,08	0,1	0,067	0,1
Benzo[ghi]perylene		0,022	0,01	0,01-0,03		0,012	0,02

Resultaten extrapoleras sedan till människan. Det finns flera problem vid djurförsök. Vid djurexperiment används höga doser, ofta i pulverform och få exponeringstillfällen. Detta skall jämföras med mänsklig exponering där människan får låga doser vid många exponeringstillfällen, ofta från aerosoler. Hur skall vi extrapolera resultat från labbexperiment vid höga doser till exponering av människor vid låga doser? Dessutom måste hänsyn tas till inomartsvariation och mellanartsvariation och häri ligger flera osäkerhetsfaktorer. Laborarieexperiment med djur liknar generellt inte verkligheten eftersom djuren där lever i en förhållandevis trygg värld. Generellt är det "normala" i djurförsök att djuren inte utsätts av olika biotiska faktorer som predation, svält, sjukdomar, konkurrens och abiotiska faktorer som skillnader i temperatur, andra föroreningar etc. Många interaktioner som t ex synergistiska effekter i verkligheten är svåra att efterlikna på laboratorium. Vid djurförsök finns dock en möjlighet att kunna sortera gifterna i t ex stigande ordning.

Det går att riskuppskatta hela PAH fraktionernas toxicitet som en helhet baserat på epidemiologiska data och använda Benzo[a]Pyrene som en indikator. Det finns många kohorts studier gjorda på yrkesarbetare som exponeras av höga PAH. Kohorts studier är en undersökning där man studerar sambandet mellan exponering och sjukdom. Vid tidpunkten då exponering definieras/mäts för individer i studien, måste alla vara fria från sjukdomen man studerar. Detta innebär att tidsförhållanden mellan exponering och sjukdom är lättare att tyda. Exempel på olika arbetsplatser som det finns epidemiologiska data på, är anläggningar där aluminium och koks framställs, asfalts arbete och arbeten där yrkesarbetare exponeras av dieselavgaser (IPCS). Epidemiologiska studier är, trots att de undersöker verkliga förhållanden, behäftade med osäkerheter. Det finns exempelvis olika risk faktorer (rökare, etc.) som påverkar kausalitet (~samband) mellan exponering av PAH och sjukdom/tillstånd. Även systematiska fel som t ex analys- och selektionsfel (urvalsfel) kan föreligga.

Jämförelse mellan de två olika riskuppskattningarna, djurförsök och epidemiologiska studier, har visat att djurförsök underskattar riskerna med c:a 2 ggr (Boström et al., 2001).

7.5.1 Exempel på cancer hos utsatta yrkesarbetare

Många epidemiologiska studier har gjorts hos flera yrkesgrupper. Tabell 4 nedan visar några yrkesgrupper tillsammans med deras risksjukdomar.

Tabell 4. Sjukdomar som olika yrkesgrupper har fått (IPCS, 1998).

Yrkesgrupp	Sjukdomstillstånd
Asfaltsarbetare	Cancer i magsäck, urinblåsa, hud, leukemin, mm
Aluminiumsmältverk	Sjukdomar i andningsvägar, cancer i magsäck, hjärna, urinblåsa mm
Järn- och stålindustrier	Maligna tumörer i andningsvägar, magcancer, skrumplever mm
Koks industri	Andningsvägs sjukdomar, lever mm

Det är flera epidemiologiska studier som har kommit fram till yrkesgruppens sjukdomsbild. Vissa av dessa epidemiologiska studier är av lite lägre kvalitet då de ej har tagit med information om yrkesarbetarnas rökvanor etc. Andra studier har en bättre helhetsbild där t ex rökvanor, exponeringskoncentration och ”kontrollgrupp” finns med. Tabell 5 visar individuella PAH:ers cancerrisk.

Elektronmikroskopibilden nedan visar sotpartiklar i lungblåsorna. Sotpartiklar som innehåller PAH kan lösas in i slemhinnorna. Efter det att PAH upptagits av alveolernas epitelceller kan de senare fortsätta via cirkulationssystemet till andra organ (Se 7.2).

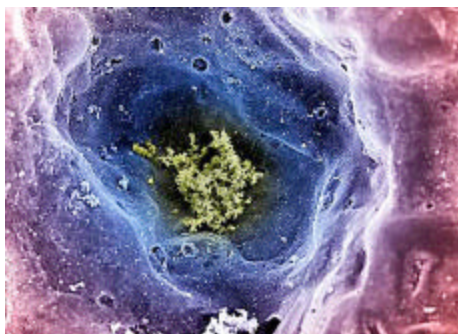


Foto: Lennart Nilsson

Tabell 5. Cancerrisk hos några PAH species (Hailwood et al., 2001)

PAH Compound	Number of Rings	IARC	
		Animals	Humans
Anthracene	3	I	3
Phenanthrene	3	I	3
Benzo[c]phenanthrene	4	I	3
Chrysene	4	L	3
Benz[a]anthracene	4	S	2A
Pyrene	4	I	3
Triphenylene	4	I	3
Benzo[b]fluoranthene	5	S	2B
Benzo[j]fluoranthene	5	S	2B
Benzo[k]fluoranthene	5	S	2B
Benzo[a]pyrene	5	S	2A
Benzo[e]pyrene	5	I	3
Dibenz[a,c]anthracene	5	L	3
Dibenz[a,h]anthracene	5	S	2A
Dibenz[a,j]anthracene	5	L	3
Perylene	5	I	3
Anthanthrene	6	L	3
Benzo[ghi]perylene	6	I	3
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	S	2B
Coronene	6	I	3
Dibenzo[a,c]pyrene	6	S	2B
Dibenzo[a,h]pyrene	6	S	2B
Dibenzo[a,i]pyrene	6	S	2B
Dibenzo[a,l]pyrene	6	S	2B

(I: inadequate evidence; L: limited evidence; S: sufficient evidence; 2A: probably carcinogenic to humans; 2B: possibly carcinogenic to humans; 3: not classifiable)

^a: From: Bostrom CE, Gerde P, Hanberg A, Jernstrom B, Johansson C, Kyrklund T, Ramug A, Tornqvist M, Westerholm R, Victorin K. Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the ambient air. [Swedish Environmental Protection Agency 1999].

7.6 Exempel på effekter på biota i akvatisk miljö

I vattenmiljö binds PAH framför allt till partiklar som sedan transporteras till sediment där de kan bli mycket långlivade (Waverly et al., 2004). Därför är vattensystem som ligger nära utsläppskällor som mest utsatta. Förutom däggdjur har bl a även bakterier, svampar och alger de enzymer som krävs för nedbrytning av PAH:er. Flertalet av dessa organismer metaboliserar PAH relativt snabbt. Musslor har dock låg metaboliseringsförmåga och bioackumulerar PAH. I förorenade miljöer kan därför musslor och andra ryggradslösa organismer som har låg metaboliseringsförmåga innehålla höga halter PAH.

Faktorer som påverkar biotillgängligheten/bioackumulation av PAH är

- fysikaliska/kemiska egenskaper hos PAH
- desorptions hastighet av PAH från sediment/partiklar
- upptagningsmekanism hos organismer
- metaboliseringsgrad hos organismer (cytokrom P-450 aktivitet)
- rörlighet hos organism
- vilket ursprung PAH har.

PAH i miljön har ofta ett antropogent ursprung. Det går att dela in PAH i tre klasser baserat på ursprung, dvs. var ifrån PAH härstammar. Dessa klasser är biogeniskt, petrogeniskt och pyrogeniskt ursprung. PAH som kommer från naturliga processer kallas för biogeniskt ursprung. Petrogeniskt PAH kommer från råolja och slutligen pyrogeniskt PAH som härstammar från ofullständig förbränning. Det har visat sig att ursprunget av PAH har lika stor betydelse för biotillgängligheten som t ex vattenlösligheten (Waverly et al., 2004). Forskargruppen har analyserat 38 olika PAH:er i musslor och i sediment. Både marin och sötvattenmiljö har undersökts i North Carolina, USA. De har bedömt biotillgängligheten av enskilda PAH i miljön genom att använda sig av biota-sediment ackumulerings faktor (BSAF) modell:

$$BSAF = (C_m/f_L)/(C_s/f_{oc})$$

där C_m är individuell PAH koncentration i musselvävnad, f_L är organismens lipid fraktion, C_s är individuell PAH koncentration i sediment, och f_{oc} är mass fraktion organisk kol i sediment. BSAF värde högre än ett tyder på biotillgänglighet. Observationerna har visat att PAH:er från petrogeniskt ursprung är i regel mer biotillgängliga än PAH:er från pyrogeniskt ursprung i både marin- och sötvattenmiljö. Det fanns (baserat på dessa 38 undersökta PAH:er) vissa undantag men generellt var BSAF värdet för PAH:er från petrogeniskt ursprung omkring 5 ggr större än de från pyrogeniskt ursprung.

PAH:er som kommer till miljön lösta i petroleum förefaller få högre biotillgänglighet än för PAH:er som är i partikelfas, t ex sot. Kolväten i form av sot partiklar verkar bara influera biotillgängligheten av pyrogeniskt PAH. För att förstå varför måste de mikroskopiska mekanismerna bakom interaktionerna lösas. En tänkbar delförklaring kan vara att pyrogeniskt PAH som bildas tillsammans med sot redan är bunden till sotpartiklar innan de kommer till den akvatiska miljön. PAH:er från petrogeniskt ursprung kommer till miljön lösta i vatten eller adsorberad till organisk kol och binder endast till sotpartiklar efter det att bindnings-säterna på sotpartiklarna är mycket mättade.

7.7 Vilket är farligast – PAH intag via föda eller via luftvägarna?

Det förefaller som vi i Sverige får i oss generellt mer PAH via födan (omkring 30 μg år^{-1}) än via luftvägarna (omkring 3 μg år^{-1}) enligt samtal med Victorin (IMM och SOU 1996:124). Men leder PAH i födan till fler cancerfall? Med den kunskapsnivå som finns

Idag så leder det inte till fler cancerfall. Antal beräknade cancerfall per år till följd av PAH via födan/luftvägarna är densamma, ca 10-100 fall. Cancerfalltalen har inte beräknats på samma sätt. Cancerfall på intag via föda baseras på djurstudier och cancerfall via luftvägar är baserat på epidemiologiska studier. Det finns som diskuterat ovan (*Svårigheter med uppskattning av cancer risk*) stora osäkerheter och det går inte entydigt säga vad vilket intag som är farligast. Cancerfallen på grund av intag via födan är baserad på en gammal underökning vars standard inte har samma goda kvalitet som krävs idag. Nya studier är dock på väg (Viktorin K., 2004).

7.8 Vilken PAH species är farligast?

PAH species med högt TEF (toxisk ekvivalensfaktor) värde har en högre riskfaktor än de med låga, men vilken halt denna har i omgivningsluften spelar också in. Som ett exempel har Fluoranthene "endast" 0,05 i TEF värde men har en hög emissionsfaktor från t.ex. vedeldning med björk i kamin (29,4 mg/kg ved, Hedberg et al., 2002). Emissionsfaktorn för Fluoranthene är ca 10 ggr högre än för Benzo[a]Pyren och det måste man ta hänsyn till vid riskbedömning. Det går att räkna om Fluoranthene till B[a]P ekvivalenter och det ger ett ganska högt bidrag till totala risknivån.

7.9 Sammanfattning

Viktigaste intaget av PAH i Sverige sker via födan och inandningsluften. PAH omvandlas i människokroppen till vattenlösliga produkter via en process som kallas biotransformation. Vid biotransformationen bildas dock reaktiva elektrofila intermediärer som kan vara giftigare än modersubstansen. Dessa kan interagera med kovalenta bindningar till DNA och om de addukter som bildas inte "renskrivs" av de reparationsenzymer som finns, kan mutationer uppstå i den efterföljande DNA replikationen och ev. ge upphov till tumörer. Andra negativa hälsoeffekter som PAH har är bl.a. att de kan hämma den intercellulära kommunikationen mellan närgränsande celler samt att de har affinitet till Ah-receptorn (dioxinreceptorn) som kan ge toxisk verkan via translaterade protein som uppreglas av just Ah-receptorn.

Yrkesgrupper som utsätts för relativt höga PAH halter är t.ex. de som arbetar på aluminiumsmältverk, järn- och stålgiuterier, koks industri samt asfaltsarbete. Epidemiologiska studier visar att de har en överrepresentation av sjukdomar i andningsvägar etc.

Gränsvärden, riskvärden, målvärden eller rekommenderad halt – vad gäller för PAH?

8 Gränsvärden, riskvärden, målvärden eller rekommenderad halt – vad gäller för PAH?

Eftersom man inte funnit något fastställt tröskelvärde under vilket PAH:er inte utgör någon risk, så talar man istället för gränsvärde om riskvärde, rekommenderad halt eller målvärde.

Tillåtna målvärden eller rekommenderad halt varierar från land till land. I Tyskland introducerades 1992 ett målvärde 1,3 ng B[a]P /m³ medan i Frankrike har nationella hälsorådet lagt fram ett förslag på 0,7 ng B[a]P /m³ som gränsvärde (Mohanray et al., 2003).

Storbritanniens ”The Expert Panel on Air Quality Standards” (EPAQS, 1999) har kommit fram till en rekommenderad halt (”guideline”) på 0,25 ng B[a]P /m³ som årligt medelvärde. De har utgått från Armstrongs epidemiologiska (Armstrong et al., 1994) studier från Kanadensiska aluminiumsmältverks arbetare. De räknar sedan på 40 års exponering (en arbetares livslånga arbetstid) och använder sig av en säkerhetsfaktor på 1000. I denna säkerhetsfaktor ingår ”extrapolering” till 40 år (delfaktor 10), skillnader på individnivå (genetiska skillnader som får delfaktor 10) och eftersom det inte finns en helt säker nivå där inga effekter kan ses så används en enligt dem en hög säkerhetsfaktor på 10. Multiplieras dessa säkerhetsfaktorer fås faktorn 1000. De tror också att långtidsexponeringen är viktigare att ta hänsyn till än korta exponeringar.

I Sverige finns ett långtidsriskvärde på 0,1 ng/m³ som är baserat på ”World Health Organization Air Quality Guidelines” (WHO) teoretiska cancerrisk, som innebär ett extra cancerfall på 100 000 exponerade individer under en livstidsexponering (70 år). Institutet för miljömedicin (IMM) i Sverige har kommit fram till samma långtidsriskvärde (Victorin K., 2004).

8.1 EU direktiv för bl a PAH

EU har kommit med ett nytt direktiv som gäller för arsenik, kadmium, kvicksilver, nickel och polycykliska aromatiska kolväten i omgivningsluften (2003/0164 (COD)). I direktivet har ett målvärde för Benzo[a]Pyren på 1 ng /m³ luft fastslagits. Halten gäller för Benzo[a]Pyrens partikel fraktion (PM 10) och målvärdet gäller för medelvärde över ett kalender år. Medlemsländerna har fram till december 2012 på sig att uppnå målvärdet. För att lyckas med målet skall bl.a. ”Best Available Techniques” (BAT) tillämpas vid nyinstallation av industrier. Ett omfattande övervakningsprogram skall upprättas samt att allmänheten skall få tillgång till mätdata (t.ex. via hemsidor).

8.2 Diskussion

Det finns svårigheter att sätta ett gränsvärde på PAH eftersom det normalt inte föreligger en tröskelnivå på förhållandet dos-effekt. Dessutom har djurförsök (Boström et al., 2003) visat att de flesta dos-respons kurvor är icke linjära. Det normala är S-kurvor vid djurförsök. Som vanligt är biologiska system i verkligheten komplexa och det kan finnas interaktioner som kan samverka, motverka effekten av xenobiotika. Det kan också finnas interaktioner som påverkar absorption, distribution och eliminering av xenobiotika. Benzo[a]pyrene får t ex en linjär dos-respons kurva om en icke mutagenisk promotor adderas vid djurförsök.

Varför har varje land sitt "målvärde" och varför är EU:s nya målvärde så högt? Viss hänsyn har naturligtvis tagits till kunskapsläget om PAH:s negativa hälsoeffekter, men även politik och därmed ekonomi har haft stor betydelse för var nivån på målvärdet hamnar. Vid framtagande av direktivet har ekonomiska och sociala kommittén fått vara med och bestämma och då är det inte konstigt att de ekonomiska aspekterna fått väga tungt. Ibland kan också analys tekniska svårigheter påverka målvärdet men ej i detta fall, då kunskap finns hur PAH skall mätas på tillförlitligt sätt.

Det är bra att EU har upptäckt/accepterat riskerna med PAH och att riktlinjer har tagits fram för att minska utsläppen. Målvärdet som gäller för Benzo[a]Pyren är satt till 1 ng/m^3 . Det är bra att allmänheten skall informeras. För att uppnå målvärdet skall "BAT" tillämpas, dock får det inte bli oproportionerlig kostnad för företaget (BAT kanske innebär för låga krav). Det som är mindre bra är att målvärdet är 10 ggr högre än vad IMM och WHO har satt som ett långtidsmedelvärde. Det betyder att EU accepterar en betydligt högre cancerfrekvens hos EU:s befolkning än vad WHO gör. Hornsgatan som är en mycket trafikerad väg i Stockholm har de senaste åren haft en B[a]P halt som understiger målvärdet. I bakgrundsstationer som exempelvis Aspvreten ligger halterna långt under målvärdet ($0,005\text{-}0,4 \text{ ng/m}^3$).

Direktivet när det gäller PAH förväntas i mitt tycke bli ganska "tandlöst" i Sverige eftersom halterna redan i dag i Sverige ligger under målvärdet. Även i London och Manchester ligger halterna långt under målvärdet. Halterna i Storbritannien är dock uppmätta på tagnivå där halterna är lite lägre jämfört med gatunivå.

9 Utsläppskällor

Kunskap om emissioner och emissionsfaktorer från olika källor är av stor betydelse för att kunna uppskatta hur mycket PAH som släpps ut i vår miljö. Med denna kunskap kan mer eller mindre kvalificerade prognoser göras för frågeställningar som exempelvis:

- Vad händer med halterna om man förbjuder tunga lastbilar i city?

9.1 Källor till PAH

Det finns både naturliga och antropogena källor till PAH. En viktig naturlig källa till PAH är skogsbränder. Skogs och jordbruksbränder har stått för mellan 10 och 40 % av emissionerna av B[a]P under 1990-talet i Storbritannien (Hailwood et al., 2001).

Uppskattningar för Sverige finns ej. Viktiga antropogena källor till PAH i Sverige är individuell uppvärmning (olja- och vedeldning) och fordonsavgaser. Nedan spaltas viktiga källor till PAH upp med deras uppskattade emissionsfaktorer. Emissionsfaktorer ger information t.ex. om hur mycket PAH som förväntas släpps ut i förhållande till bränsleåtgång eller tillryggalagd transportsträcka. För fordon anges utsläppen i enheten $\mu\text{g km}^{-1}$ som emissionsfaktor och för vedeldning $\mu\text{g MJ}^{-1}$, d v s per mängd energi i bränsle (brutto).

9.1.1 Vägtrafik/fordonstrafik

Självklart påverkas emissionsfaktorn av fordonstyp och av vilket bränsle den drivs på, men det finns även andra faktorer som kan påverka emissionsfaktorn minst lika mycket och dessa är enligt (Westerholm et al., 1996):

- Omgivningsluftens temperatur
- Motorunderhåll
- Reningssystem efter förbränning
- Kör sätt
- Kall eller varm motor



Vid kall väderlek blir förbränningen hos motor och den efterföljande avgasreningen inte optimal och emissionerna blir högre och ju kallare omgivnings temperatur är desto mer utsläpp blir det (Westerholm et al., 1994). Avgasutsläpp som sker innan motorn och katalysatorn uppnått optimal arbetstemperatur, kallas för kallstartutsläpp. Vid korta resor är kallstartutsläppen helt dominerade av den totala mängden utsläpp (Westerholm et al.,

1996). Genom att minska kallstartutsläppen kan en bättre luftmiljö fås. Men vad kan man som privatperson göra för att förbättra eller komma undan de negativa effekterna som kallstartutsläppen innebär? Enligt samtal med Westerholm är användandet av motorvärmare en av de enklaste åtgärderna.

Saab och Audi har på försök kapslat in motorn likt en termos (Kutshe r, 2004). Detta för att kunna behålla motorn varm ett par timmar efter det man har åkt en ”tur” och stannat bilen. Om man väljer att åka igen inom ett par timmar så har motorn optimal eller nästan optimal arbetstemperatur. Detta försök har dock ännu inte utmynnats till serietillverkning av denna funktion till deras fordon.

Andra möjligheter att minska kallstartutsläppen är att el-uppvärma katalysatorn (till dess optimala arbetstemperatur) eller användande av uppvärmda lamdasonder. Lamdasond är belägen framför (innan) katalysatorn där den mäter syrgashalten efter motorn. Genom att värma denna, värms även katalysatorn upp till rätt arbetstemperatur.

Ett aggressivt körsätt ökar bränsle förbrukningen och därmed emissionerna. Förutom emissioner från fordonsparken bidrar också slitage av däck och vägbanor till PAH.

9.1.1.1 Bensindrivna fordon

Övergången till katalytisk avgasrening och förbättringar i motorkonstruktioner hos fordon har avsevärt minskat utsläppen av bl.a. PAH (Westerholm et al., 1996). Miljövinster (tack vare teknikutvecklingen) ”äts upp” till liten del på grund av att fordonsparken har blivit större sedan 1970-talet. De PAH som är karakteristiska för bensindrivna fordon är Coronen (7 ringar), benso[ghi]perylen (6 ringar), besofluorantener (5 ringar), bens[a]antracen (5 ringar) och chrysen (4 ringar) (Larnesjö et al., 2000).

Som ovan diskuterat finns flera osäkerheter när emissionsfaktorer för fordon skall bestämmas. Det finns dock några hjälpmedel som standardiserar mätningen. Det går att använda sig av s.k. körcykler som ingående beskriver hur snabbt, hur långt etc fordonet skall köras vid provtagning. Detta underlättar jämförelser mellan olika fordon. Om sedan den totala emissionen från biltrafiken skall uppskattas över ett geografiskt område bör de emissionsfaktorer som analytiskt tagits fram viktas till lokala förhållanden. Några parametrar som bör finnas med är bl a skyltat hastighet, flödes hastighet, andel tung trafik samt tidsvariationer över året, veckan och dygnet.

Tabell 6 visar emissionsfaktorer både för både bensindrivna och dieseldrivna fordon. Observera den stora minskningen av emissioner för personbilar med katalysatorer.

Utsläppskällor

Tabell 6. Emissionsfaktorer ($\mu\text{g km}^{-1}$) för personbilar och lastbilar (Larnesjö et al., 2000)

	Personbilar			Lastbilar	
	Bensin ¹⁾ # Utan katalysator	Bensin ²⁾ # Med katalysator	Diesel ²⁾ # (MK I)	Diesel ³⁾ # (MK III)	Diesel ³⁾ # (MK I) utan katalysator
2-Metylfloren	ND	1	2	37	2
Dibensotiofen	ND	<0.1	1	10	3
Fenantren	91	28	38	267	40
Antracen	28	5	3	28	3
2-Metylfenantren	ND	0.3	1	166	8
2-Metylantracen	ND	2	6	154	10
1- Metylfenantren	16	1	6	99	10
Fluoranten	21	5	33	83	24
Pyren	22	3	25	212	70
2-Metylpyren	<0.1	<0.1	0.3	10	1
Benso(ghi)fluoranten	4	0.5	1	1	<0.1
Cyklopenta(cd)pyren	3	1	0.3	0.2	<0.1
Benso(a)antracen	4	0.4	0.5	4	<0.1
Chrysen/Trifenylen	4	1	1	1	0.2
Benso(b&k)fluoranten	5	1	0.4	0.5	<0.1
Benso(e)pyren	3	0.2	0.3	<0.1	<0.1
Benso(a)pyren	6.6	0.3	0.1	0.2	<0.1
Indeno(1,2,3,-cd)fluoranten	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Indeno(1,2,3,-cd)pyren	2	0.4	0.1	<0.1	<0.1
Dibenso(a,h)antracen	ND	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Benso(ghi)perylen	6	0.5	0.2	<0.1	<0.1
Coronen	2	0.5	0.1	<0.1	<0.1
Summa PAH	218	51	120	1072	171

¹⁾ Westerholm et al. (1988). ND = Ej bestämd # Både partiklar och gasfas

²⁾ Almén et al. (1997)

³⁾ Grägg (1995)

9.1.1.2 Diesel fordon

Bränslets innehåll har stor betydelse för utsläpp av PAH. I Sverige har vi haft flera olika dieselsorter att välja i mellan. I början av 90-talet kom MKI (miljöklass 1) som var ett miljövänligare alternativ mot MKII och MKIII och numera finns bara MKI att tillgå. MKI säljs även i Finland. I Europa finns dieselsorten EPEFE (European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies). EPEFE ger 88 % högre utsläppsnivåer av partikel PAH:er och 77 % högre utsläpp av halvflyktiga PAH:er jämfört med MKI. Biologiska försök med mutagenes tester och Ah-receptor (dioxinbindnings receptor) affinitet har indikerat att dieselsorten MKI är ett mer miljövänligt alternativ. EPEFE ger både fler mutationer och har högre bindningsfrekvens till Ah-receptorn än dieselsorten MKI (Westerholm et. al 2001).

Andra undersökningar (Sjögren et al., 1996) har visat att effekterna på mutagens test (Ames) och Ah-receptor affinitet är korrelerade till dieseln densitet, förbrännings- och kokpunkt. God korrelation har även upptäckts mellan bränslets innehåll av PAH och emissioner av PAH. Bland PAH:erna verkar Ideno[1,2,3-cd]pyrene påverka mutagenes test (och Ah –receptor affinitet) mest. En ca 80% minskning av PAH emissioner kan uppnås om dieseln halt av PAH minskade från 1 g l^{-1} till 4 mg l^{-1} . För minde negativ biologisk påverkan bör dieseln ha högt cetane nr (d v s exploderar lätt) och innehålla mindre PAC och svavel.

PAH:er från dieselfordon karakteriseras av fenantren (4 ringar), fluoranten (3 ringar) och pyren (4 ringar) som alla har rel. låga molekylvikter (Larnesjö et al., 2000).

Dieseln innehåller jämfört med bensin en stor mängd av partiklar, främst organisk men kan även innehålla salter som exempelvis sulfater och nitrater. Även spår av metaller kan finnas i partiklarna (Sjögren et al., 1996).

9.1.1.3 Etanol blandningar

Förutom bensin och diesel finns det alternativa bränslen. Etanolblandningar är en av dessa. Etanol diesel system, etanol/etyl hexyl nitrat med en oxiderings katalysator samt en etanol/polyetylen glykol med en oxiderings katalysator är tre blandningar som har undersökts hos tunga fordon (Westerholm et al., 1994). Bland dessa tre varianter fick etanol diesel dualsystemet den högsta emissionsfaktorn, $170 \mu\text{g PAH km}^{-1}$. Etanol/etyl hexyl nitrit med en oxiderings katalysator klarade sig bäst med en emissionsfaktor på $3 \mu\text{g PAH km}^{-1}$ och etanol/polyetylen glykol med en oxiderings katalysator fick en nästan lika låg siffra, $5 \mu\text{g PAH km}^{-1}$.

9.1.1.4 Däck

Förutom avgasemissioner från fordonsparken bidrar också slitage av däck och vägbanor till PAH emissioner. Däck innehåller högaromatiska oljor som kan innehålla höga halter av PAH. Det har beräknats (Johansson et al., 1998) att i Stockholms stad c:a $100 \text{ kg PAH år}^{-1}$ kommer från slitage från däck. Av dessa kommer 80 % från personbilar och resterande kommer från lastbildäck.

9.1.1.5 Arbetsmaskiner

Arbetsmaskiner har höga emissioner av PAH. Det finns dock inga bra emissionsfaktorer för dessa. Detta tillsammans med osäkerheten över var de befinner sig gör att de bidrar till osäkerhet i emissionsdata.

9.1.2 Individuell uppvärmning

Olje- och vedeldning är två stora poster inom individuell uppvärmning.

9.1.2.1 Vedeldning

Vedeldning har varit och är av tradition en viktig bränslekälla för uppvärmning i vårt skogsklädda land. Vedeldning står för ca 60 % av den totala emissionen av PAH i Sverige (Boström et al., 2002). Emissionsfaktorer för vedeldning visar mycket stora variationer som beror på bl a följande faktorer (Föredrag: Svenska luftvårdsförbundet, 22/4-04):

- Träslag
- Fukthalt
- Bränsleform (pellets, helved = ”vedklabbar”, flis, träbriketter eller träpulver)
- Anläggningens storlek och utförande
- Miljögodkända eller ej
- Driftsbetingelser (Manuell eller automatisk styrning, luftöverskott?) e t c.

Riksdagen har antagit 15 miljömål varav miljö kvalitetsmålet *begränsad klimatpåverkan* är ett av dem. Riksdagen har beslutat att minska utsläpp av växthusgaser med fyra procent mellan perioden 1990 till 2008-2012 (Naturvårdsverket, 2004). För att uppnå miljö kvalitetsmålet skall beroendet av el (kärnkraft) och olja för uppvärmning minska. Då skulle kraftvärme med biobränslen vara en viktig utvecklings linje (Elforsk, Hovsenius, 2004) där en expansion av användningen av skogsbränslen och energigrödor vara nödvändig. Viktigt är att inte den biologiska mångfalden hotas samt att askan återförs till skogen (undantag där cesiumhalten är hög).

Tabell 7 åskådliggör hur stora skillnaderna kan vara mellan max och min värden hos emissionsfaktorer ($\text{mg kg}^{-1} \text{ ved}^{-1}$) från vedeldning av björk i en kamin. Emissionsfaktorer från andra träslag jämförs också.

Tabell 7. Emissionsfaktorer från partikel och halvflyktiga PAH från björkved (Hedberg et al., 2002)

Compound	mg/kg dry wood				Other references		
	Average	Median	Max	Min			
PAH		Median	Max	Min			
		Samples 1-7					
fluorene	27.4	5.5	128.2	0.9	1.66 ¹		4.4 ⁴
2-methylfluorene	3.5	0.0	14.9	<0.1			
dibenzothiophene*	0.5	0.1	2.6	<0.1			
phenanthrene	99.1	19.9	505.2	5.9	7.35 ¹	0.3 (3) ²	16.4 ⁴
anthracene	19.3	3.2	102.0	0.8	1.43 ¹	0.057 ²	3.7 ⁴
3-methylphenanthrene	2.9	1.0	11.3	0.2			1.5 ⁴
2-methylphenanthrene	3.4	1.2	13.0	0.2			2.3 ⁴
2-methylanthracene	1.3	0.4	5.0	<0.1			1.4 ⁴
4H-cyclopenta(def)phenanthrene	6.3	1.4	29.8	0.3			
9-methylphenanthrene	2.6	0.7	10.3	0.1			2.0 ⁴
1-methylphenanthrene	2.6	0.9	10.1	0.2	0.26 ¹		2.8 ⁴
9-methylanthracene			<0.1	<0.1			
2-phenylnaphthalene	6.3	2.2	23.7	0.6			
3,6-dimethylphenanthrene			<0.1	<0.1			
3,9-dimethylphenanthrene	0.6	0.2	2.1	<0.1			
fluoranthene	29.4	10.0	117.3	2.6	1.75 ¹	0.4 ²	7.0 ⁴
pyrene	25.5	8.7	103.5	1.9	1.49 ¹	0.53 ²	5.7 ⁴
9,10-dimethylanthracene			<0.1	<0.1			
1-methylfluoranthene			<0.1	<0.1			
benz(a)fluorene	5.2	1.7	17.9	0.3			
retene			<0.1	<0.1	0.02 ¹	0.1 ³	9.9 ⁴
benz(b)fluorene	2.1	0.8	6.7	0.1	0.94 ⁵		
2-methylpyrene	2.0	0.4	6.7	0.1			
4-methylpyrene	2.1	0.7	7.0	0.1			
1-methylpyrene	2.1	0.7	6.7	0.1			
benzo(ghi)fluoranthene	1.7	0.6	8.0	0.1		0.11 ²	0.9 ⁴
benzo(c)phenanthrene	0.9	0.3	3.7	0.1			
benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophene*			<0.1	<0.1			
cyclopenta(cd)pyrene	4.0	0.7	20.2	0.1		0.23 ²	0.97 ⁴
benzo(a)anthracene	3.5	1.1	15.8	0.2	0.56 ¹		1.2 ⁴
chrysene	4.1	1.4	17.8	0.3	0.35 ¹		1.1 ⁴
3-methylchrysene	0.5	0.1	2.0	<0.1			

¹ McDonald et al. (9)² Rogge et al. (15)³ Simoneit et al. (13)⁴ Schauer et al. (10)⁵ sum of benz(b)fluorene, benz(j)fluorene and benz(k)fluorene.

* A polycyclic aromatic heterocyclic containing one sulfur atom.

Utsläppskällor

2-methylchrysene	0.2	0.1	0.6	<0.1			
6-methylchrysene	0.1	0.0	0.5	<0.1			
1-methylchrysene	0.3	0.1	0.9	<0.1			
benzo(b)fluoranthene	6.1	1.9	26.0	0.3		0.21 ²	0.79 ⁴
benzo(k)fluoranthene			<0.1	<0.1		0.26 ²	0.67 ⁴
benzo(e)pyrene	1.8	0.6	7.6	0.1	0.14 ¹	0.13 ²	0.46 ⁴
benzo(a)pyrene	3.6	1.0	16.0	0.2	0.2 ¹	0.23 ²	0.71 ⁴
perylene	0.5	0.1	2.2	<0.1		0.038 ²	0.11 ⁴
indeno(1,2,3-cd)fluoranthene	0.2	0.1	0.8	<0.1		0.15 ²	0.22 ⁴
indeno(1,2,3-cd)pyrene	3.6	1.0	13.0	0.2	0.08 ¹	0.047 ²	0.52 ⁴
dibenz(a,h)anthracene			<0.1	<0.1		0.012 ²	
benzo(ghi)perylene	2.6	0.7	9.9	0.2	0.24 ¹	0.13 ²	0.44 ⁴
coronene	1.6	0.5	6.1	0.1	0.09 ¹	n.d. ²	
Sum	281.2	70.2	1282	16.4			

Som ovan beskrivit finns det flera faktorer som påverkar emissionsfaktorerna. Jag ska gå in lite närmare på dessa nu.

Driftbetingelserna har mycket stor betydelse för PAH emissionerna från vedeldning. Tabell 8 åskådliggör hur luftöverskott och fukthalt påverkar emissionerna från vedeldning.

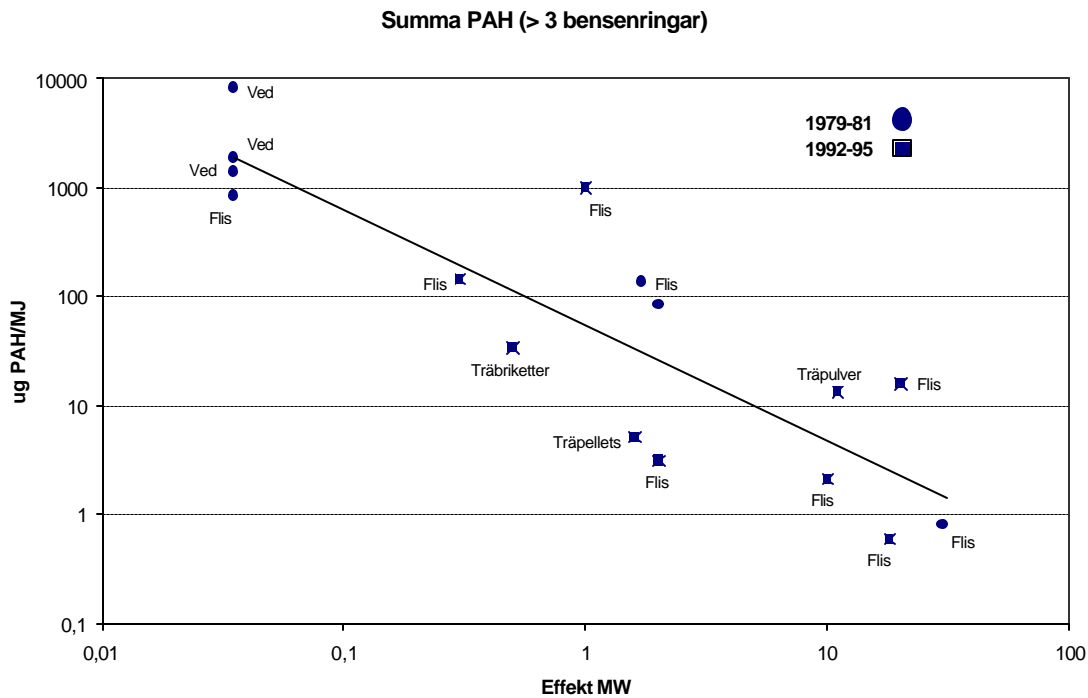
Tabell 8. Emissionsfaktorer ($\mu\text{g MJ}^{-1}$) för enskilda PAH vid vedeldning i villapanna (35 kW) som ej uppfyller miljökraven (Rudling et al., 1980)

	Torr ved, litet luftöverskott	Torr ved, litet luftöverskott	Fuktig ved, litet luftöverskott
Fenantren	3068	684	871
Antracen	572	97	208
Fluoranten	988	148	147
Pyren	1092	114	147
Benso(b)fluoren	130	32	28
Benso(ghi)fluoranten	182	22	10
Cyklopenta(cd)pyren	208	23	13
Benso(a)antracen	255	37	28
Chrysen/Trifenylen	421	störd	38
Benso(b,k&j)fluoranten	276	9	9
Benso(e)pyren	99	5	5
Benso(a)pyren	198	9	11
Indeno(1,2,3-cd)pyren	83	3	<3
Benso(ghi)perylen	94	3	<3
Coronen	<2	<1	<3
Summa PAH	7668	1187	1515

Tabell 8 ovan belyser hur viktigt det är att inte stoppa kaminen full med ved. Det krävs luftöverskott för att förbränningen skall bli fullständig. Bränsleform hos ved har också betydelse för hur god förbränningsprocesserna sker och därmed emissionerna. Vid anläggningar i storleksordning 05-10 MW får träpellets den lägsta emissionsfaktorn på ca $5 \mu\text{g MJ}^{-1}$ (summa PAH). Träpulver får emissionsfaktor på ca $13 \mu\text{g MJ}^{-1}$ och träbiketter ca

$34 \mu\text{g MJ}^{-1}$. Eldning av flis uppvisar mycket stor spridning och får en emissionsfaktor på mellan $2 - 990 \mu\text{g MJ}^{-1}$ (Larnesjö et al., 2000).

Figur 13 visar vad betydelsen av anläggningens storlek har för PAH emissionerna. I större anläggningar finns det möjlighet att styra förbränningsprocessen noggrant med automatik. Det gör att emissionsfaktorerna ($\mu\text{g PAH MJ}^{-1}$) blir mycket låga.

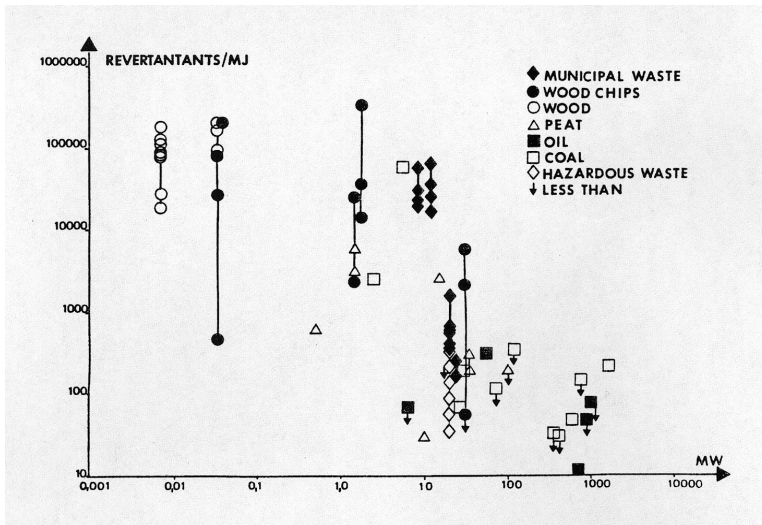


Figur 13. PAH emissioner från bibränsleeldade anläggningar (Larnesjö et al., 2000).

Grafen ovan illustrerar en tydlig korrelation mellan anläggningens storlek och dess emissioner. Små anläggningar som exempelvis vedeldade kaminer kan ge mycket höga emissioner.

Figur 14 visar att det finns även en tydlig korrelation mellan anläggningarnas storlek och dess biologiska aktivitet (Victorin, 1996). Små energi- anläggningar ger fler mutationer (revertantants) per MJ än stora anläggningar.

Utsläppskällor



Figur 14. Mutagenes aktivitet från Svenska förbränningsanläggningar

(Victorin, 1996).

En del emissioner kommer även från trivseldning, d v s braskaminer, öppna spisar och kakelugnar. Möjligheten att använda dessa lokaleldsäder ger en viss trygghet i samband med strömavbrott.

För att komma till rätta med de höga emissioner som de små anläggningarna ger, kan flera åtgärder göras. Om anläggningen inte har en ackumulatortank bör en sådan införskaffas som dessutom är tillräcklig stor. Det finns miljögodkända pannor idag som ger lägre emissioner. Pelletsbrännare med ackumulatortank som styrs med automatik ger relativt låga emissioner. Det går att kombinera dem med solfångare för ännu bättre resultat.

9.1.2.2 Oljeeldning

Jämfört med ved ger olja mycket små emissioner. Vid undersökning av en oljeeldad villapanna har en emissionsfaktor på $1,8 \mu\text{g MJ}^{-1}$ av summa PAH beräknats fram (Bardh et al., 1983). Om summa PAH från vedeldad villapanna beräknas från Tabell 8 ovan så fås emissionsfaktor för vedeldad villapanna till mellan $1200 - 7700 \mu\text{g MJ}^{-1}$ (beroende på luftöverskott eller ej), d v s mellan 700 och 4000 ggr högre emissioner från vedeldning än oljeeldning. Anläggningens storlek vid oljeeldning har precis som för vedeldning stor betydelse för emissionsfaktorn. Stora anläggningar som har bättre kontroll över förbränningsprocesserna får betydligt lägre emissionsfaktorer än små anläggningar (Larnesjö et al., 2000).

9.1.3 Övriga antropogena källor

Andra källor till PAH i Sverige som är av mindre betydelse är bl.a. motordrivna trädgårdsredskap (t.ex. gräsklippare), grillning med kol och sjöfart. PAH emissioner från kolgrillning uppskattas till några få procent jämfört med emissioner från fordonstrafik (Dyremark et al., 1995). Sjöfart i Storstockholm står för ca 2 % av den totala PAH emissionen. Gräsklippare har mycket höga emissionsfaktorer och kan lokalt ge kortvarigt höga halter PAH i omgivningsluften (Christensen et al., 2001) men knappast så viktig källa om man ser till exponering av allmänna befolkningen.

9.2 Sammanfattning

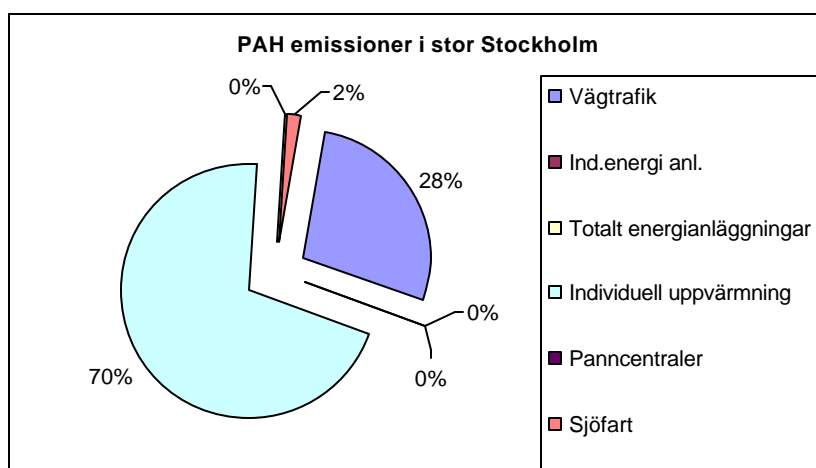
Av de källor till PAH som finns i Sverige är fordonstrafik och individuell uppvärmning (med framför allt ved) helt dominerande. För vedeldning är emissionsfaktorererna osäkra bl.a på grund av bränsleform och anläggningens storlek och utförande. Om endast hänsyn tas till PAH emissioner är bensindrivna fordon att föredra framför fordon som drivs av diesel. Ännu bättre resultat fås av etanolblandningar som t.ex. etanol/etyl hexyl nitrat eller etanol/polyetylen glykol.

10 Emissioner i Sverige och Europa

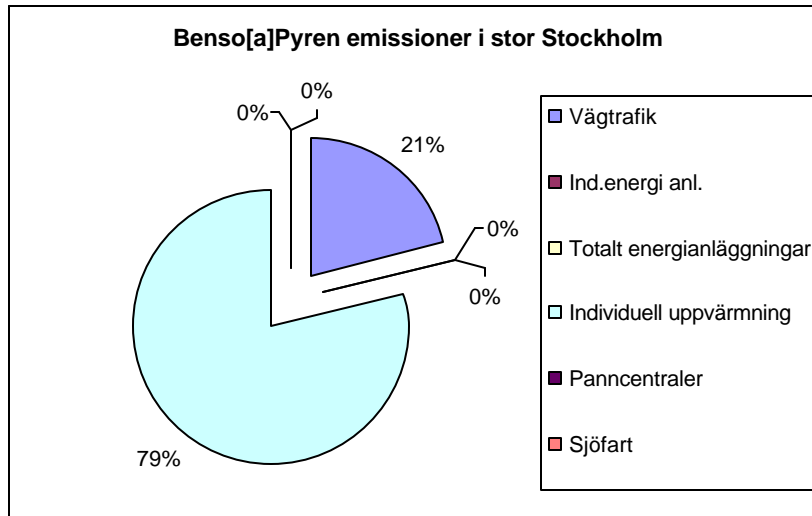
En emissionsdatabas (EDB, Luftvårdsförbundet i Stockholms och Uppsala län) användes för att ta fram emissions data i Stockholm. Emissioner i Stockholm för 2001 visas i Tabell 9 nedan. I posten individuell uppvärmning finns stora osäkerheter och mycket tyder på att utsläppen som härrör från vedeldning är överskattade (Johansson, samtal 2004)

Tabell 9 Emissioner av PAH och B(a)P från Storstockholm och Stockholms stad år 2001 (EDB).

År 2001	Storstockholm		Stockholm stad	
	PAH g/år (%)	B(a)P g/år (%)	PAH g/år (%)	B(a)P g/år (%)
Vägtrafik	550 000 28%	8 000 21%	270 000 39%	4 000 31%
Industri energi anläg.	900 0,045%	9 0,0005%	700 0,035%	8 0,0004%
Totalt energianläggningar	2 800 0,1%	73 0,4%	2 700 13,5%	72 0,4%
Individuell uppvärmning	1 400 000 70%	30 000 79%	400 000 57%	8 000 62%
Panncentraler	700 0,04%	15 0,04%	400 0,06%	10 0,08%
Sjöfart	33 000 1,7%	12 0,0%	7 900 1,1%	3 0,0%
Totalt	2 000 000	38 000	700 000	13 000



Figur 15. PAH emissioner från stor Stockholm år 2001 (EDB).



Figur 16. Benso[a]Pyren emissioner i stor Stockholm år 2001 (EDB).

Figur 15 och Figur 16 illustrerar med stor tydlighet att emissionerna från vägtrafik och från individuell uppvärmning är de poster som är helt dominerande. Avrundat till hela procent står dessa två poster för 98 % av PAH emissioner och 100 % när det gäller emissioner av Benso[a]Pyrene.

Hur stora är emissionerna ur ett Europeiskt perspektiv? Tabell 10 visar medlemsländernas antropogena emissioner för några år under 90-talet.

Emissioner i Sverige och Europa

Tabell 10 Antropogena emissioner till luft, ton/år (Hailwood et al., 2001).

	PAHs (1) [1995] (5) (EMEP)	PAHs (2) [1990] (UBA Berlin 1997)	BaP (3) [1995] (4) (Pacyna et al. 1999)
Albania		35.8	0.22
Austria	520.8	243	6.11
Belarus		191	5.25
Belgium	274.5	818	3.35
Bulgaria	521.4	54.9	6.71
Cyprus		0.18	
Czech Republic	1357.2	259	14.3
Denmark	10.36	76.7	1.44
Estonia	0.19	28.4	0.37
Finland		104	6.88
France	1889 (7)	3479	26.4
Germany		420	26.4
Greece		153	2.89
Hungary	67.6	192	10.3
Iceland		6.35	
Ireland		73.7	1.24
Italy		694	13.9
Latvia		38.4	3.00
Lithuania	71.2 (6)	52.3	2.20
Luxembourg	638 (8)	6.24	0.24
Moldova	0.17	58.0	1.01
Netherlands	128	184	2.29
Norway	172 (9)	140	2.24
Poland	242.3	372	65.2
Portugal		138	1.64
Romania		723	19.0
Russian federation	15.28 (10)	3146	262
Slovak Republic	30.1	310	6.71
Spain	232.5	521	9.61
Sweden	153	282	6.78
Switzerland		96.1	1.65
Ukraine	2.95 (6)	1137	51.8
United Kingdom	113.6	1437	12.0
Yugoslavia (former)			24.7
Boznia and Herzegovovina		47.8	
Croatia	9.3	54.0	
Macedonia		21.7	
Slovenia		50.5	
Serbia and Montenegro		172	

10.1 Sammanfattning

Vägtrafik och individuell uppvärmning står för 98 % av PAH emissionerna i Storstockholm. Det är bra att det görs försök på att uppskatta hur stora emissioner enskilda länder har. Av de länder som finns med i Tabell 10 har Ryssland, Polen, Ukraina, Frankrike och Tyskland de högsta emissionerna.

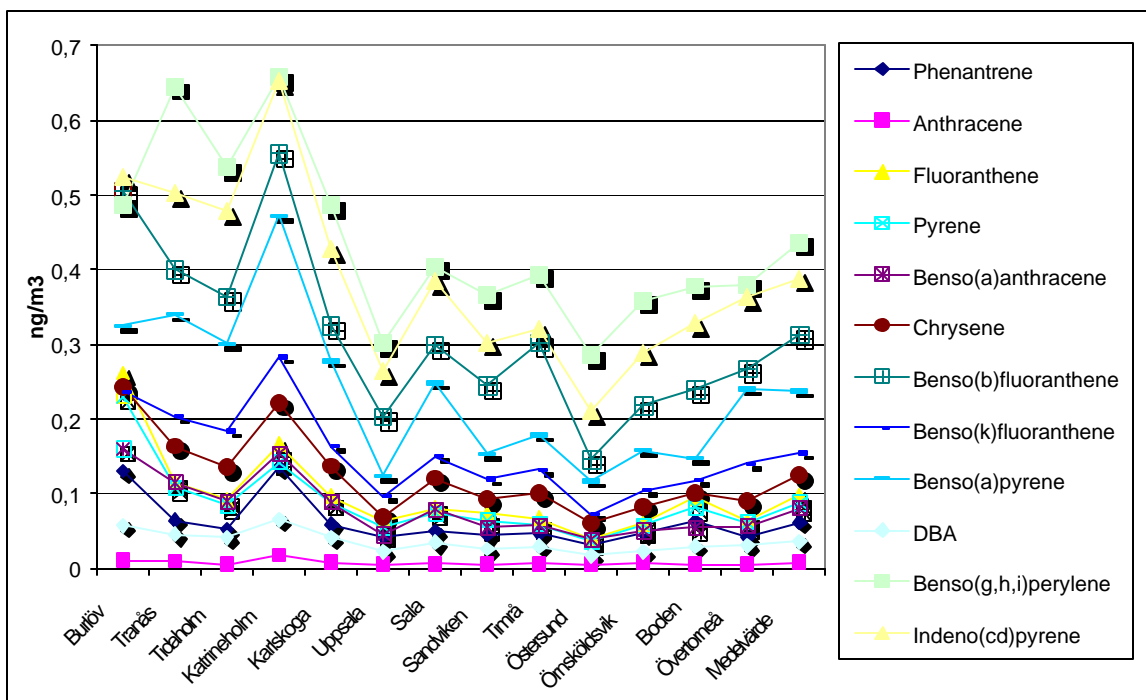
11 Halter av PAH i omgivningsluften

I detta kapitel skall följande frågeställningar besvaras:

- Hur höga är halterna i Sverige?
- Finns det årstidsvariationer och långsiktiga trender?

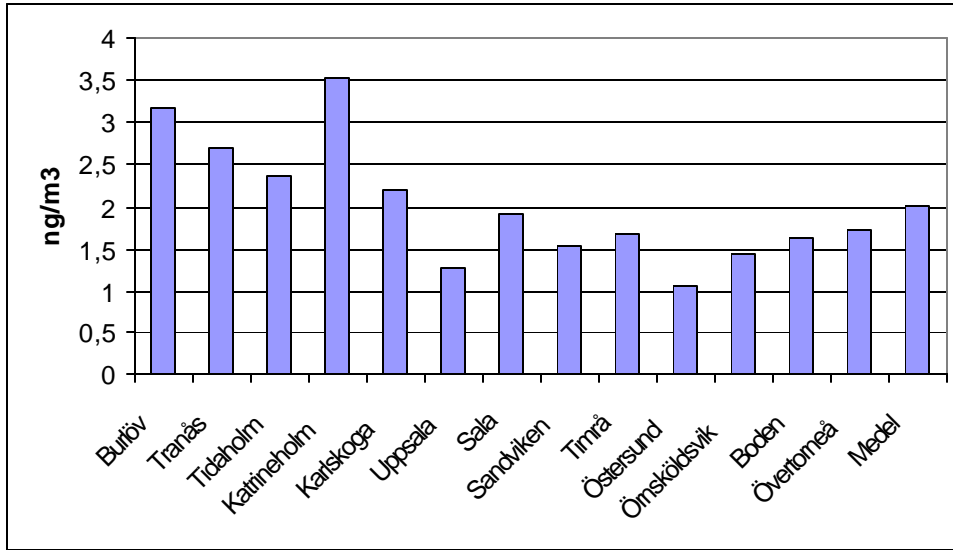
11.1 Halter i Sverige

Figur 17 åskådliggör halter hos tolv olika PAH species i svenska städer och avser taknivå. Halterna är medelvärden från två mätperioder (januari och mars år 2001). Som synes ligger halten av Benso[a]pyren i de undersökta städerna långt under EU direktivets (2003/0164(COD)) målvärde på 1 ng m^{-3} . Även på Hornsgatan i Stockholm (Figur 19) som är starkt trafikerad har B[a]P halter som ligger lägre än målvärdet de senaste åren. Det krävs fler mätningar i gatumiljöer för att säkert veta om halterna ligger under målvärdet (som är ett årsmedelvärde), framför allt på vinterhalvåret och våren eftersom det är då höga halter föreligger (Figur 21).

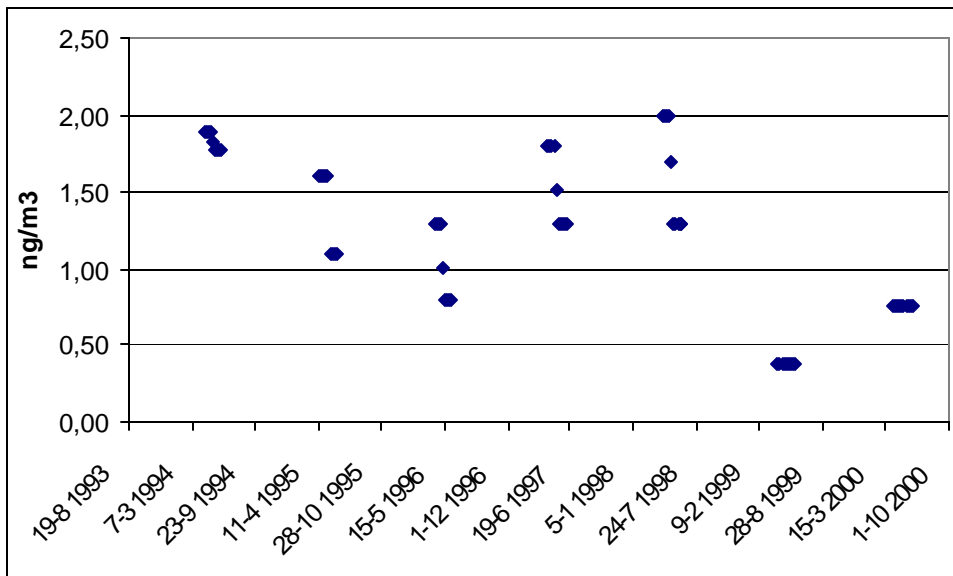


Figur 17. PAH partikel halt i Svenska städer. Halterna är medelvärden av två mätperioder i jan och mars (Data från Brorström-Lundén et al., 2004).

Figur 18 visar partikelbundet summa PAH från samma mätperiod som Figur 17. Halterna varierar från 1 ng m^{-3} i Östersund till $3,5 \text{ ng m}^{-3}$ i Katrineholm.



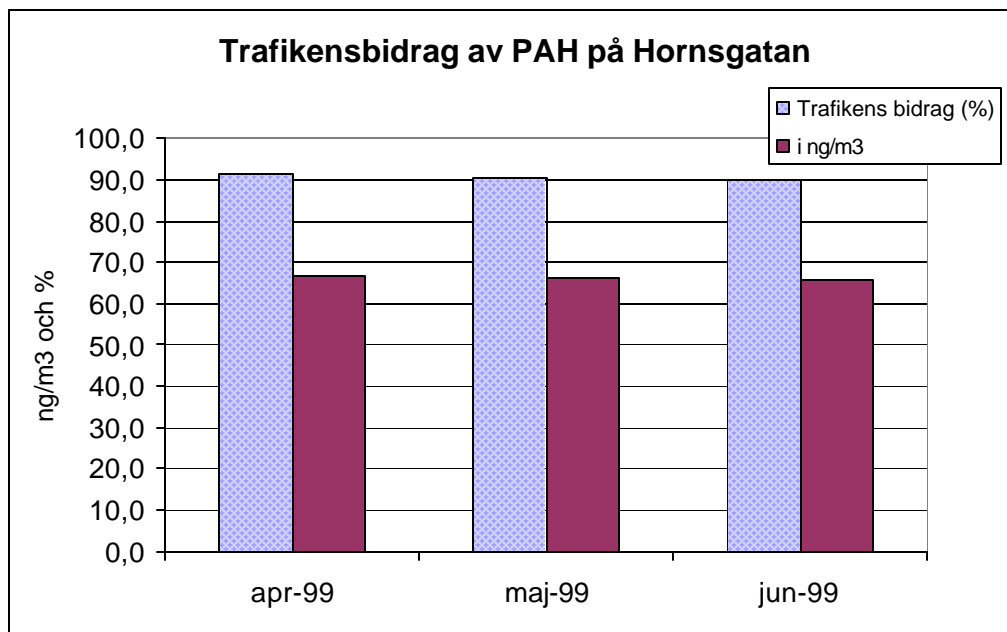
Figur 18. Partikelbunden summa PAH i Svenska städer år 2001 (Data från Brorström-Lundén et al., 2004)



Figur 19. B(a)P (gas + partikel) halter på Hornsgatan mellan år 1994 till 2000 (Johansson, 2004).

11.1.1 Hur stor är biltrafikens bidrag till PAH i på Hornsgatan?

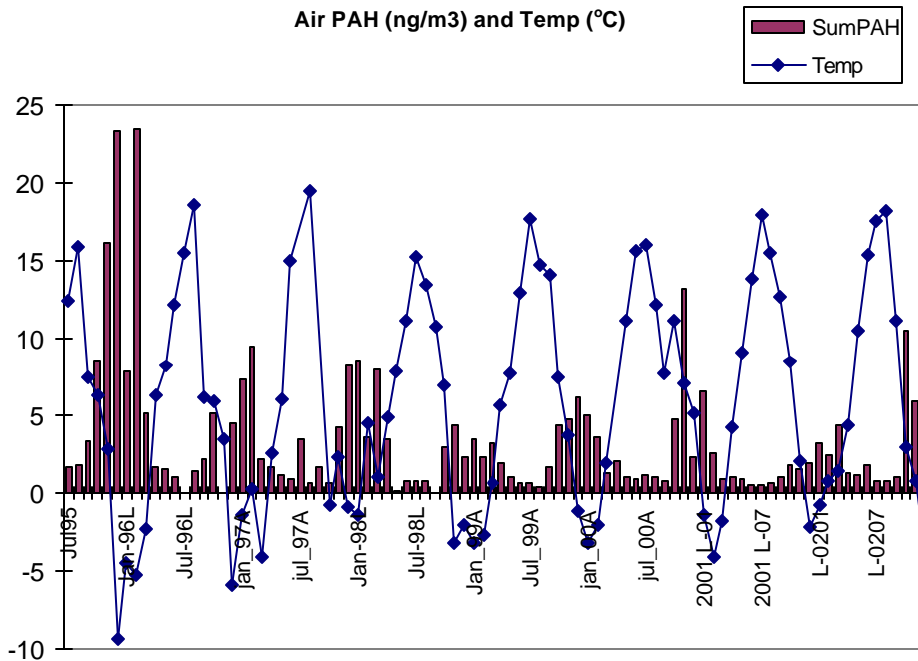
På vissa gator kan trafikens bidrag till PAH vara helt dominerande. Så är det exempelvis på Hornsgatan i Stockholm. Genom att jämföra halter i gatumiljö från Hornsgatan med halter på taknivå på Rosenlundsgatan som ligger i närheten och dessutom dra av bakgrundshalter (data från Aspvreten) ifrån Rosenlundsgatan kunde följande Figur 20 erhållas. 90 % av totala PAH halten som mäts upp i gatunivå på Hornsgatan måste bero på utsläppen från trafiken intill mätstationen.



Figur 20. Trafikens bidrag (halt och %) av PAH på Hornsgatan april-juni 1999 (data från SLB).

11.1.2 Årstidsvariationer

PAH halterna i omgivningsluften visar en tydlig årstidsvariation. Figur 21 illustrerar detta med en temperatur angivelse tillsammans med halterna. När det är som kallast är också PAH halterna som högst. Vid kallväderlek ökas användningen av bränslen (t ex ved och kol) för uppvärmning. Dessutom ökar emissionerna från fordonstrafiken. Därför är PAH halterna som högst under vinterhalvåret.



Figur 21. Årstidsvariationer av summa PAH (9 st) i Aspvreten mellan år 1995 till 2002

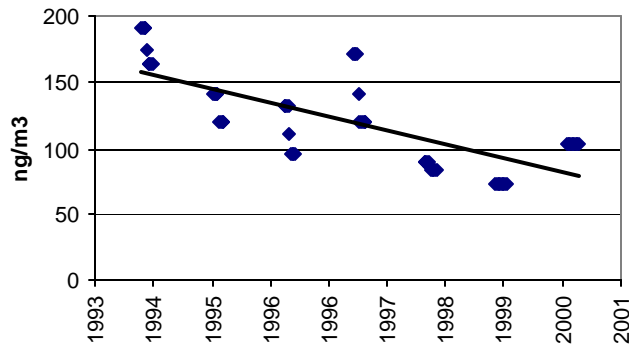
(Alsberg, 2004).

K. Prevedouros et al. (2004) har undersökt PAH trender i Storbritannien (London, Manchester och Hazelrigg), Sverige (Rörvik), Finland (Pallas) och Kanada (Alert). På de undersökta platserna är PAH halterna för de flesta specierna högre på vinterhalvåret, men det finns några undantag främst i Hazelrigg (Storbritannien).

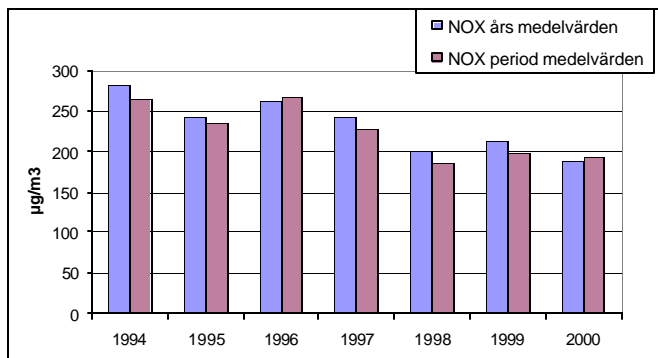
11.2 Trender i Sverige och Europa

Det finns en långsiktig trend ($-13 \text{ ng/m}^3/\text{år} \pm 3 \text{ ng/m}^3/\text{år}$ med en konfidensintervall på 95%) att PAH halterna sjunker (Figur 22) på Hornsgatan. Mätningarna på Hornsgatan är gjorda under två månader per år, med start under april månad. Skulle det finnas en minskning av halterna även om andra månader skulle väljas? För att få svar på den frågan jämfördes årsmedelvärden av NO_x med medelvärden över samma period som PAH mätningarna var gjorda (Figur 23). Detta för att se om trenden skulle bli annorlunda. Årsmedelvärde och periodmedelvärde av NO_x skiljer sig bara med några få procent (max 8 % år 1998) och trenden blir densamma. Tyvärr fanns det analytiska problem för år 2001 – 2002 och 2003 års mätningar är ej ännu analyserade som skulle kunna ge ännu säkrare besked. Minskningen av PAH på Hornsgatan beror till stor del att fordonsparken blivit modernare.

Halter av PAH i omgivningsluften



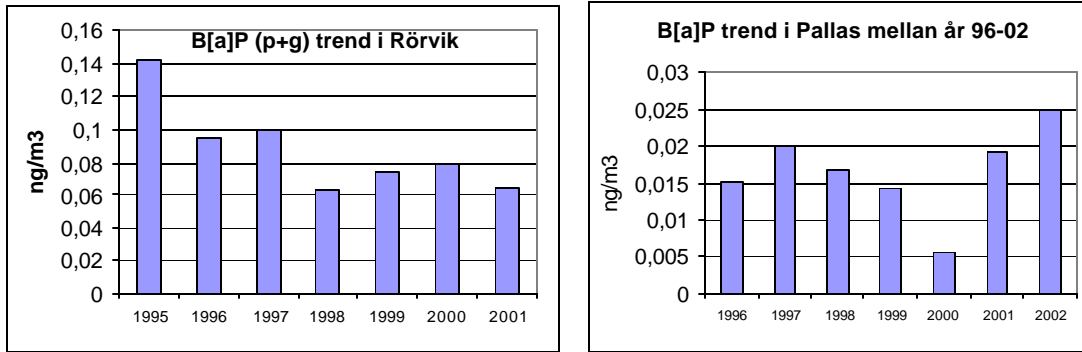
Figur 22. Summa (partikel + gas) PAH (10st) på Hornsgatan i Stockholm (Johansson, 2004)



Figur 23. Årsmedelvärden av NO_x jämfört med periodmedelvärden.

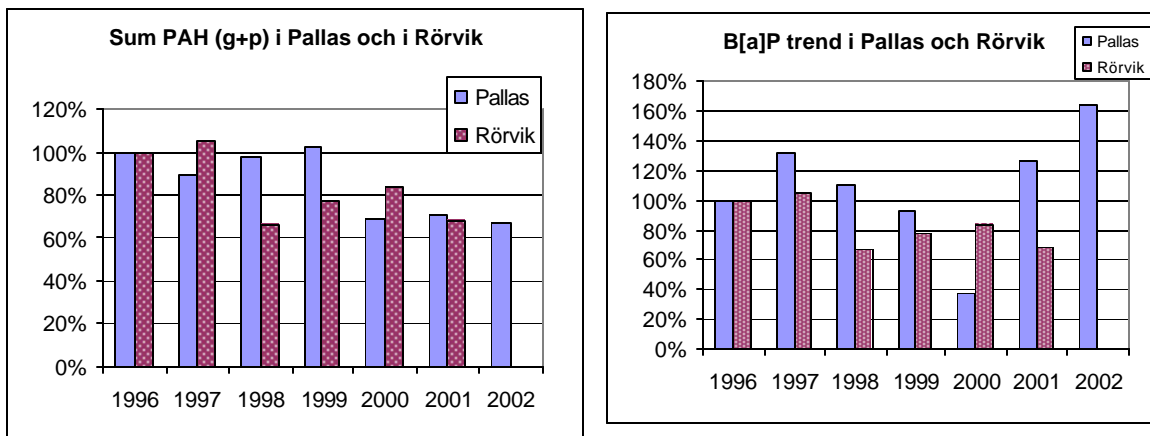
Eftersom fordonstrafikens bidrag till PAH är så dominerande på Hornsgatan är det intressant att undersöka halterna på andra platser i Sverige också. Aspvreten är en ”bakgrundstation” som ligger på Sveriges östkust. Det svårt att se någon långsiktig trend (Figur 21). Visserligen är PAH halterna som högst i början av mätperioden (år 1996) men det var under en ovanligt kall vinter då antagligen mer emissioner kom från Europa.

På Sveriges västkust finns ”bakgrundstationen” Rörvik. Stationen är strategisk placerad för att ”känna av” vad som kommer från kontinenten. Det verkar finnas en långsiktig trend (-0,01 ng/m³/år +/- 0,004 ng/m³/år med en konfidensintervall på 95%) att B[a]P halterna sjunker (Figur 24).



Figur 24. B[a]P (gas + partikel) i Rörvik och i Pallas (Mätdata från Brorström-Lundén et al., 2004)

Figur 24 visar också B[a]P halter från en mätstation i Pallas, norra Finland. Mätserien är från januari 1996 till december 2002. Skillnaderna mellan enstaka år är stora och ingen trend kan urskiljas. Halter kan skilja så mycket som 0,5-1 enheter eller mer, mellan två närliggande månader. Genom att sätta 1996 års halter till 100% syns förändringarna i årsmedelvärde tydligare (Figur 25).

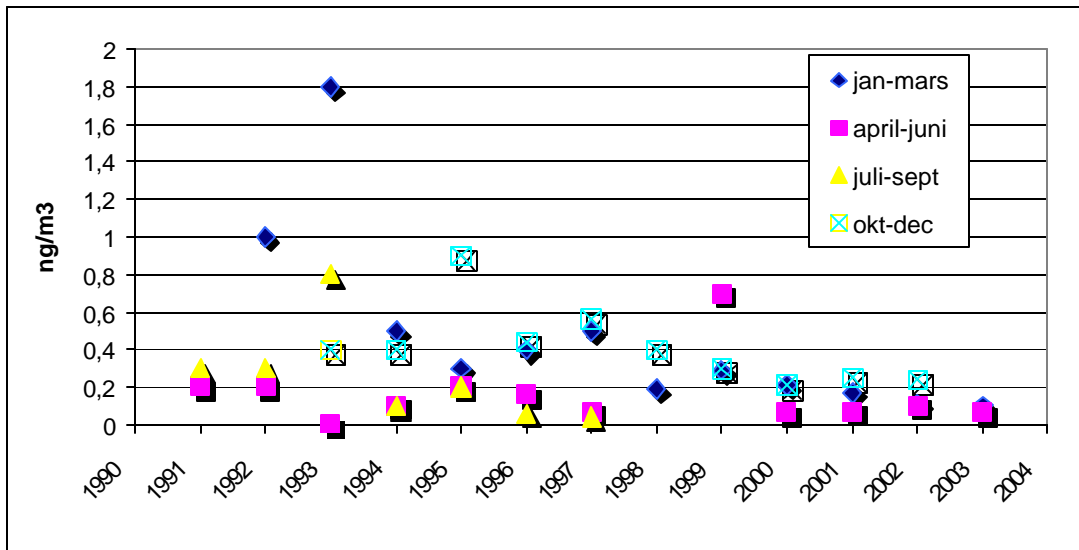


Figur 25. B[a]P och PAH trend där 96 års halter är satta till 100% (Data från Brorström-Lundén et al., 2004)

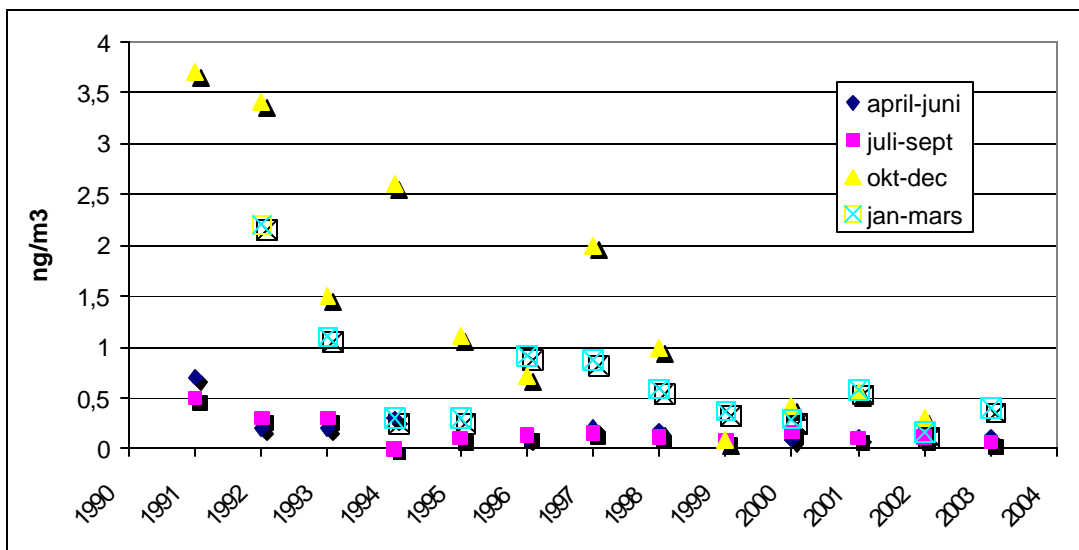
Prevedouros et al. (2004) anser att det inte går att se en tydlig trend i Rörvik eller i Pallas på denna korta tidsperiod.

Det senaste årtiondet i London (Figur 26) och Manchester (Figur 27) visar på en tydlig sjunkande halt av B[a]P. Mätningarna i London och i Manchester görs på taknivå. Den enklaste förklaringen till de sjunkande halterna är minskad kol användande för uppvärmning och att emissionerna minskat från fordonsparken (Coleman, 2004).

Halter av PAH i omgivningsluften



Figur 26. B(a)P (gas + partikel) halter i London mellan år 1990 till 2003 (Airquality, 2004).



Figur 27. B(a)P (gas + partikel) halter i Manchester mellan år 1990 till 2003 (Airquality, 2004).

I Tyskland är trenden positiv, d v s sjunkande halter. Mellan 1985 och 1995 har en tydlig minskning skett gällande B[a]P både i omgivningsluften och i marinmiljö (musslor och makro alger). Trenden gäller både det forna väst- och östtyskland (Jurgen, 1996).

I en bakgrundstation i Kanada (Prevedouros et al., 2004) syns en minskning av halterna men där var mätperioden endast fyra år (1992-1996).

11.3 Sammanfattning

Större delen av PAH som finns i omgivningsluften härrör från PAH i gasfas och inte från partikelbundet PAH. På vissa gator i städer kan trafikens bidrag till PAH vara helt dominerande.

En sammanfattning över halterna på de undersökta platserna illustreras i Tabell 11. Där visas min-, max- och medelhalter för B[a]P och PAH för år 2001. Värt att notera är att antal analyserade PAH varierar mellan nio till 31 stycken (Se fotnoter). Naftalener som har två sammansatta bensenringar är inte medräknad i Tabell 11. Tabellen visar att de urbana mätstationerna har halter som är betydligt högre än för bakgrundstationerna. Samtidigt är spridningen mycket stor mellan max och min värden. I Rörvik och Aspvreten ligger PAH halterna 4 -7 ggr lägre jämfört med Rosenlundsgatan i Stockholm. Motsvarande jämförelse med Pallas och Alert ger PAH halter som är 17-33 ggr lägre. En stark trafikerad väg som Hornsgatan ger PAH halter som är 300 ggr högre än i Alert.



Mätutrustning på Rosenlundsgatan.

Tabell 11. Min-, max- och medelhalter av B[a]P och PAH för år 2001.

År 2001 om inget annat anges		B[a]P (pg/m ³)			PAH (ng/m ³)		
		Max	Min	Medel	Max	Min	Medel
Urbana mätstationer							
Stockholm	Hornsgatan ⁴ gata	590	120	330	103	73	88
	Rosenlundg. ⁵ tak	134	6	48	24	4	10
England	London, ⁶ tak	250	58	138	46	26	38
England	Manchester ⁷ , tak	580	100	335	55	37	45
Bakgrundstationer							
	Rörvik ⁸	400	3	65	11	0,4	2,5
	Aspvreten ⁹	255	<1	40	5	0,5	1,4
Finland	Pallas ¹⁰	73	1	19	1,8	0,2	0,6
Kanada	Alert ¹¹	4	<4	<4	0,6	0,04	0,3

⁴ 10 st PAH år 2001/2002 för B[a]P för PAH medelvärde av år -98,-99 och -00. Data från SLB.

⁵ 14 st PAH år 2001/2002. Data från SLB.

⁶ 32 st PAH. Data från Coleman et al., 2004.

⁷ 11 st PAH. Data från Coleman et al., 2004

⁸ 11 st PAH. Data från Brorström-Lundén et al., 2004 (IVL)

⁹ 9 st PAH. Data från ITM.

¹⁰ 11 st PAH. Data från Brorström-Lundén et al., 2004 (IVL)

¹¹ 12 st PAH. Mätdata från 1996. Data från Prevedouros et al., 2004.

Halter av PAH i omgivningsluften

I London och Manchester syns sjunkande halter det senaste årtiondet. Även Tyskland visar på sjunkande halter. I Rörvik syns en sjunkande trend (med 95 % konfidensintervall) men andra (Prevedouros et al., 2004) som undersökt samma halter anser inte att det går att se en tydlig sjunkande trend. I Pallas och i Aspvreten syns inga tydliga långsiktiga trender. En stor osäkerhet med att bestämma långsiktiga trender är de en så länge relativt korta mätperioder som finns. Det krävs längre tidsserier för att med stor säkerhet kunna tala om långsiktiga trender. Dessutom bör flera mätningar göras per år. Dessa åtgärder kommer dock att göras i och med EU:s nya direktiv om PAH i omgivningsluften (2003/0164 (COD)) kommer att implementeras i EU:s medlemsländer.

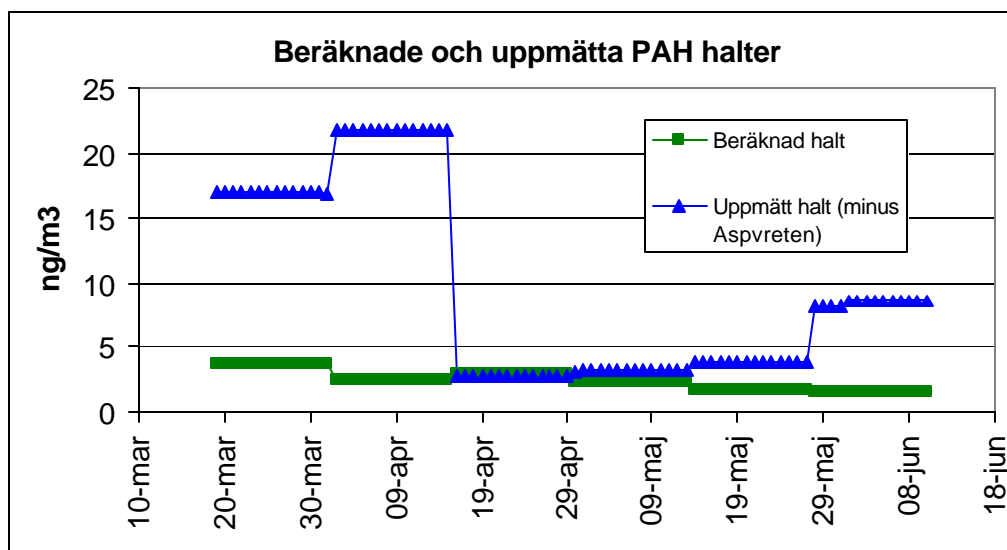
En viss osäkerhet som beror på systematiska och tillfälliga fel finns alltid vid kemiska analyser men denna osäkerhet är troligen inte den största. En större osäkerhet t ex i Aspvreten (Figur 21) kan vara att endast två veckor per månad mäts och dessa två veckor får representera en månad (Ahlsberg T., samtal 2004).

Peter Sundkvist

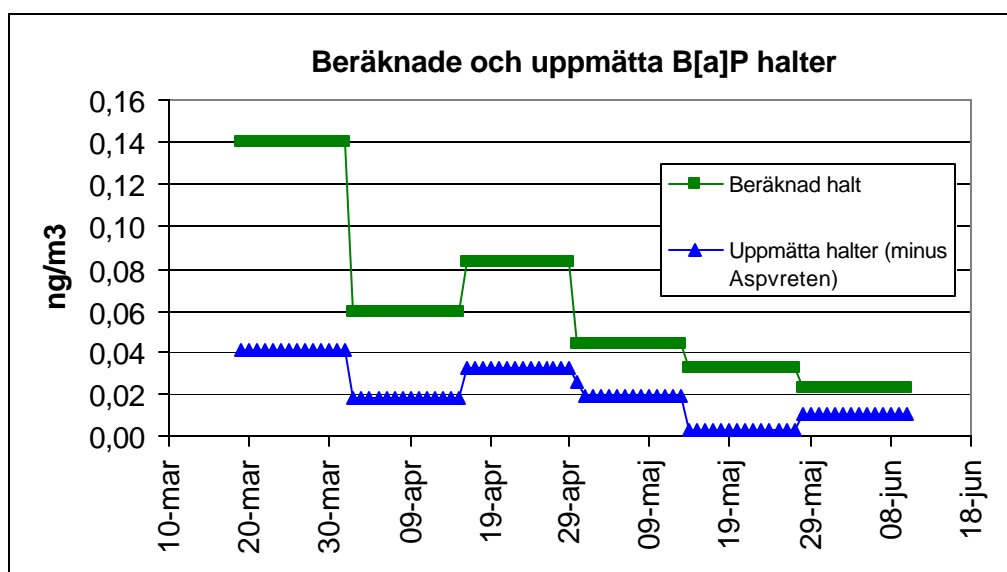
12 Resultat

12.1 Gaussiska spridningsmodellen

Figur 28 och Figur 29 visar resultatet av beräknade och uppmätta PAH respektive B[a]P.



Figur 28. Beräknade och uppmätta PAH halter under år 2001. Uppmätta halter avser taknivå mätningar på Rosenlundsgatan subtraherat med bakgrundsnivå halter från Aspvreten.



Figur 29. Beräknade och uppmätta B[a]P halter under år 2001. Uppmätta halter avser taknivå mätningar på Rosenlundsgatan subtraherat med bakgrundsnivå halter från Aspvreten.

I medeltal ger beräkningsmodellen 2,5 ggr lägre beräknade PAH halter jämfört med uppmätta över hela tidsperioden. För B[a]P ger modellen i medeltal 2,9 ggr för höga värden jämfört med uppmätta halter.

12.1.1 Diskussion och felkällor

I medeltal ger visserligen beräkningsmodellen 2,5 ggr lägre PAH halter jämfört med uppmätta, men under perioden 16 april till 27 maj är överensstämmelsen god. Det finns små skillnader även i denna period, både över- och underskattade värden, men dessa skillnader kan bero på att de uppmätta halterna i Rosenlundsgatan och Aspvreten analyseras av olika laboratorier. Av den undersökta tidsperioden ger modellen god överensstämmelse 42 av 84 dagar (dvs 50 %) när det gäller PAH. Vägdamm är en källa som inte är med i beräkningarna. Detta och eventuellt andra källor som inte är med i beräkningarna kan bidra till skillnaden mellan uppmätta och beräknade halter. Tyvärr saknas uppmätt data över årets alla månader på Rosenlundsgatan vilket omöjliggör jämförelsen under andra perioder under året.

För B[a]P ger modellen över hela mätperioden överskattade värden. I medeltal 2,9 ggr för höga värden. Under slutet av mätperioden (30 april -13 maj och 28 maj- 10 juni) är skillnaden inte så stor men fortfarande ger modellen överskattade värden. Detta tyder på att de emissionsfaktorer som finns i modellen för B[a]P inte är tillräckligt bra och behöver aktualiseras. I Tabell 12 visas emissionsfaktorer från olika källor. Emissionsdatabasen (EDB) använder data från TCT modellen (Lenner et al., 1998).

Tabell 12. Emissionsfaktorer från fordon.

Bränsle	B[a]P µg/km	Referens och fordonstyp
Bensin	3,521	TCT modellen (Personbil)
	0,3	Boström et al., (2002) (Personbil)
	0,32	Copert III (Personbil)
	0,26	Coleman et al., 2001 (Personbil, Euro II)
	3,521	TCT modellen (lätt lastbil)
	0,31	TCT modellen (Lastbil med släp)
Diesel	6	TCT modellen (Personbil)
	2,85	Copert III (Personbill)
	0,1	Boström et al., (2002) (Personbil)
	0,38	Coleman et al., 2001 (Personbil, Euro II)
	0,4	TCT modellen (Lastbil utan släp)
Bensin & Diesel	4,6	Kristensson et al., 2004 (Söderledstunneln, Stockholm) ¹²
	0,57	Wingfors et al., 2001 (Lundbytunneln, Göteborg)

¹² Ca: 4 % lastbilar (diesel), 96 % personbilar (varav 5 % är diesel). Samtal Johansson 2004.

Resultat

Spännvidden i emissionsfaktorer mellan olika fordon kan vara 1000 ggr. De flesta emissionsfaktorer som anges för olika fordonstyper i Tabell 12 härrör från endast några få undersökta fordon. Det gör det hela lite problematiskt för hur representativa är fordonen som undersökts jämfört med fordonsparken som finns i Storstockholm? Genom att mäta emissioner i Söderledstunneln fås dock en representativ bild i Stockholm. Hur väl stämmer de i jämfört med de emissionsfaktorer som används i TCT modellen? Genom att använda TCT modellens värden och multiplicera dessa med fordonsparkens sammansättning (Se fotnot för Söderledstunneln i Tabell 12) fås emissionsfaktorn $3,4 \mu\text{g}/\text{km}$ ($0,4 \cdot 0,04 + 3,52 \cdot 0,96$) som skall jämföras med emissionsfaktorn på $4,6 \mu\text{g}/\text{km}$ i Söderledstunneln.

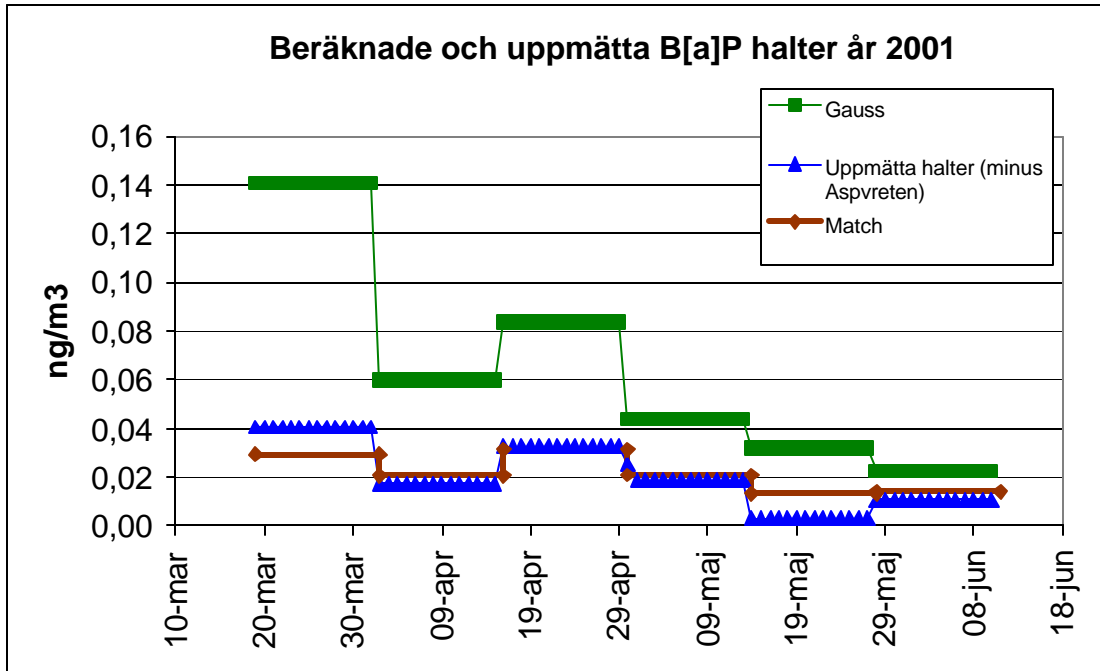
Skillnaden mellan TCT modellen emissionsfaktorer och mätningar i Söderledstunneln är således inte stora. Men vid en jämförelse med mätningar i Lundbytunneln i Göteborg (emissionsfaktor $0,57 \mu\text{g}/\text{km}$) som också skall representera fordonsparken så är skillnaden stor. De båda tunnelarna är dock inte identiska. Söderledstunneln i Stockholm är plan men Lundbytunneln i Göteborg lutar både nedåt (3,5%) för 500m sedan är den plan för 600 meter och slutligen en stigning (4%) på 900 meter. Det är också två olika laboratorier med delvis annorlunda analysmetoder som analyserar proverna i Söderledstunneln och Lundbytunneln i Göteborg. Detta kan förklara en viss skillnad av emissionsfaktorerna. En annan skillnad är att mätningarna i Göteborg påbörjades i april 2000 och mätningarna i Stockholm gjordes under december 1998 till februari 1999. Under vinterhalvåret är trafik emissionerna högre bl a på grund av slitage av vägbana med dubbdäck (som ger upphov till vägdamm) och därför är det kanske inte så konstigt att emissionsfaktorn blev högre i Stockholm.

Slutligen kan sägas att den Gaussiska modellen ger ganska god överrensstämmelse med uppmätta data. Framför allt gällande för PAH. Om modellen skall bli ännu mer tillförlitlig krävs även emissionsfaktorer för exempelvis vägdamm. Emissionsfaktorerna för B[a]P är i modellen något för höga. Men med hur mycket är svårt att säga. För att göra en korrekt validering av modellen bör även jämförelser under andra årstider göras. Enligt Westerholm (samtal, 2004) kommer mer forskning inom snar framtid som bl. a är till för att uppdatera emissionsfaktorerna vilket är välkommet för ännu noggrannare beräkningar.

12.2 MATCH spridningsmodellen

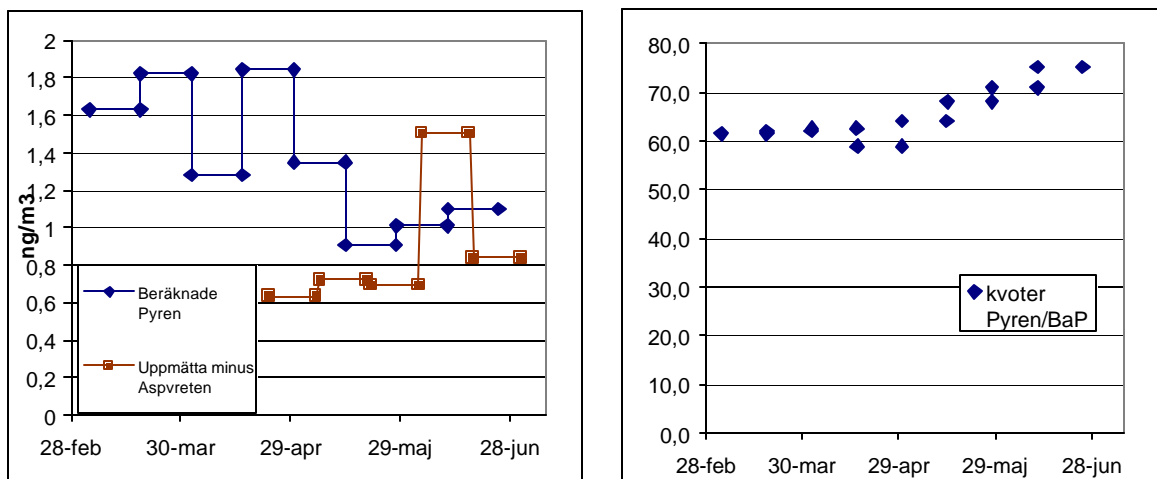
Figur 30 nedan visar resultatet för beräknade B[a]P halter med MATCH modellen. I Figur 30 visas även uppmätta halter och resultatet av den gaussiska modellen för jämförelse.

Figur 30. Beräknade B[a]P halter med Gaussisk- och Match modellen vs uppmätta halter.



Som syntes ger MATCH modellen ett bra resultat för B[a]P jämfört med uppmätta halter över hela tidsperioden. Figur 31 visar resultatet för Pyren och dess kvot med B[a]P.

Figur 31. Beräknade och uppmätta Pyren halter och dess kvot med B[a]P (år 2001).



12.2.1 Diskussion och felkällor

De beräknade B[a]P värdena med Match modellen ger mycket god överensstämmelse med uppmätta halter över hela mätperioden. För Pyren ger modellen både över- och underskattade värden. Resultat från Match modellen visar att B[a]P och Pyren följer åt ganska väl – dvs när B[a]P halterna stiger så stiger även Pyren halten. I slutet av perioden så ökar dock kvoten något.

Varför ökar kvoten (Pyren/B[a]P) i modellberäkningarna i slutet av perioden? Under mätperioden ändras flera faktorer som påverkar PAH halterna i omgivningsluften. Under våren finns en ”peak” av partikelhalterna som till största delen beror på vägdamm. Vägdamm från asfalterade ytor innehåller PAH eftersom bitumen ingår i asfalt. Det finns tyvärr inga emissionsfaktorer för vägdamm. När sommaren närmar sig stiger lufttemperaturen. Halterna av PAH minskar under sommaren delvis beroende på att emissionerna minskar. Både B[a]P och Pyren kan föreligga både i partikulärt- och i gasform. Jämvikten mellan gas- och partikelform påverkas bl.a av temperatur och den relativa fuktigheten. Sänkorna skiljer sig avsevärt beroende på om PAH föreligger som gasfas eller partikelform. Därför är det mycket viktigt att beskrivningen av andelen PAH som är bundet till partiklar är väl korrekt i modellen. Det finns en osäkerhet i att beräkna förhållandet mellan gas- och partikel PAH. De parametrar som ingår i modellen för att beräkna fördelningen mellan gas och partikelfas baseras på olika typer av partiklar, t ex vedrökspartiklar, sekundärt bildade partiklar eller dieselsotpartiklar. Dessa är inte direkt överförbara till de partiklar som återfinns i Stockholmsluften. Det är möjligt att dessa osäkerheter kan bidra till att kvotskillnaden ökar i slutet av perioden samt att de beräknade och uppmätta halterna skiljer sig åt. Emissionsfaktorerna för fordonstrafiken kan också vara en felkälla som gör att uppmätta och beräknade halter inte riktigt stämmer överrens.

Peter Sundkvist

13 Tack

Ett stort tack till:

Christer Johansson, min handledare (ITM), för att jag fick möjlighet att utföra detta examensarbete samt för stor hjälp och många goda råd under hela arbetet.

Stort tack även till:

SMHI, Joakim Langner (biträdande handledare), Robert Bergström och Lars Gidhagen för hjälp med MATCH modellen.

Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM) som gett mig ett rum att arbeta i samt trevliga kollegor. Robert Jansson för figur (kvävecykeln) och Tomas Alsberg för graf (Aspvreten, årstidsvariationer) och info om analysmetoder.

Luftförbundet i Stockholm och Uppsala län samt Stockholms miljöförvaltning (avd. SLB) för tillgång till databas (Airviro). Lars Burman och Malin Pettersson (SLB) för info om emissionsfaktorer som används i Airviro.

Institutionen för analytisk kemi, Roger Westerholm, som givit mig kunskap om emissioner och emissionsfaktorer.

Karolinska universitet/institutionen, Katarina Victorin, för graf (mutagen aktivitet) och Lennart Nilsson för användande av elektronmikroskopi bild.

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Eva Brorström –Lundén och Katarina Strömberg för tillgång av mätdata.

Netcen (Storbritannien), Peter Coleman, för tillgång av mätdata från Storbritannien.

14 Referenser

Alsberg, T. (2004) fått Figur 21 från Aspvreten. Institutet för Tillämpad Miljöforskning.

Armstrong B, Tremblay C, Baris D, Thériault G. (1994). Lung cancer mortality and polynuclear aromatic hydrocarbons: a case-cohort study of aluminium production workers in Arvida, Qubec, Canada. *Am J Epidemiol* 139(3):250-262.

Atkinson, R. (1988) Atmospheric transformations of automotive emissions. In *Air Pollution, the Automobile, and Public Health* (edited by Watson A., Bates R. and Kennedy D.), pp. 99-132. National Academy Press, Washington, D.C.

Bardh, N. och Ahling, B. (1983) Emissions from oil-fired domestic furnaces. IVL-rapport B-717. IVL, Box 21060, 100 31 Stockholm.

Brorström - Lundén, Eva. (2004) fått mätdata från IVL Svenska Miljöinstitutet AB.

Boström, C-E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannung, A., Törnqvist, M., Victorin, K. och Westerholm, R. (2002). Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the ambient Air. Special Report. Environmental Health Perspectives, 110, pp. 451-489.

Christensen, A., Westerholm, R. och Almén J. (2001) Measurement of Regulated and Unregulated Exhaust Emissions from Lawn Mower with and without an Oxidizing Catalyst: A comparison of Two Different Fuels. Environmental Science Technology, 35, pp. 2166-2170.

Coleman, P. (2004) http://www.airquality.co.uk/archive/data/pah/PAH_qdata_Q3_Q3.xls

Coleman, P. (2004) www.netcen.co.uk. E-post.

Coleman, P., et al (aug 2001). Assessment of benzo[a]pyren atmospheric concentrations in the UK to support the establishment of a national PAH objective. AEAT/ENV/R/0620 issue 5.1.1

Copert III, Computer programme to calculate emissions from road transport. Methodology and emission factors. Version 2.1 (Nov 2000). Technical report No 49. European Environment Agency. www.eea.eu.int.

Council of the European Union (2004). Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. 2003/0164 (COD).

Dyremark, A., Westerholm, R., Övervik, E. och Gustavsson, J-Å. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from charcoal grilling. Atmospheric Environment, 29, pp. 1553-1558.

Emissionsdatabas (EDB) .SLB-analys. Stockholms miljöförvaltning, Box 38024, SE-1000 64 Stockholm, Sverige.

EPAQS, The Expert Panel on Air Quality Standards. www.aet.co.uk/

Gerde, P. (1987) A Model for the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by the human lung – influence of inhaled mineral fibres. Teknologie doktorsexamen vid Kungl. Tekniska Högskolan i Stockholm.

Referenser

- Hailwood, M., Westerholm, R., et al. (2001). Position Paper Annexes. Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Prepared by the Working Group On Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
- Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P-Å., Swietlicki, E., Vesely, V., Wideqvist, U. och Westerholm, R. (2002). Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmospheric Environment*, 36, pp. 4823-4837.
- Högström, U. (1968). A statistical approach to the air pollution problem of chimney emission. *Atmospheric Environment*, 2, pp. 251-271.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS). (1998). Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Health Criteria* 202. ISBN 92-4-157202-7.
- Jansson, R. och Hansson, H-C. (2003) Luftföroreningar – från utsläpp till effekt-. Institutet för Tillämpad Miljöforskning, Luftlaboratoriet vid Stockholms Universitet.
- Johansson, C. (2004) data från SLB-analys, Stockholms miljöförvaltning.
- Jurgen, J., Gernot, G., Armin, H. (1996) Trends in environmental pollution by PAH in Germany during the period 1985-1995. *Biochemisches Institut Umweltcarcinogene, Grosshansdorf, Germany. Polycyclic Aromatic Compounds*, 9(1-4), 143-149. CODEN: PARCEO ISSN: 1040-6638.
- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., (2004) Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 38, pp 657-673.
- Larnesjö, P., Johansson, C. och Pettersson, M. (2000). Utsläpp av PAH, partiklar och flyktiga kolväten. SLB-analys 2000:7,1. Stockholms miljöförvaltning, Box 38024, SE-100 64 Stockholm, Sverige.
- Lenner Magnus (1998). Kvantitativ beräkningsmodell för PC, för trafikens utsläpp av cancerframkallande ämnen i Svenska tätorter (Nr 847:1998). Statens väg- och transportforskningsinstitut (VTI) 581 95 Linköping.
- Lohmann Rainer och Lammel Gerhard (2004). Adsorptive and Absorptive Contributions to the Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: State of Knowledge and Recommended Parametrization for Modeling. *Environmental Science & Technology* vol. 38,no 14, Critical Review.

Miljöhälsoutredningen bilaga 1 (SOU 1996:124) Miljörelaterade hälsorisker.

Mohanray R. och Azeez, P A.(2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air and their Toxic Potency. General Article. Resonance September 2003.

Muller P. (1997). Scientific Criteria Document for Multimedia Standards Development Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH); Part 1: Hazard Identification and Dose-Response Assessment. Ontario, CN: Standard Development Branch, Ontario Ministry of Environment and energy.

National Center for Biotechnology Information. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>

Naturvårdsverket (1998). Organiska miljögifter. Ett svenskt perspektiv på ett internationellt problem. Monitor 16. ISBN 91-620-1188-X.

Naturvårdsverket (2004-06-15). <http://www.naturvardsverket.se>

Prevedouros, K., Brorström-Lundén, E., Halsall, C J., Jones, K C., Lee, R G.M., Sweetman, A J. (2003) Seasonal and long-term trend in atmospheric PAH concentrations: evidence and implications. Environmental Pollution, 128, pp. 17-27.

Rudling, L., Ahling, B. och Löfroth, G. (1980). Kemisk och biologisk karakterisering av rökgaser från småskalig eldning med flis och ved. SNV – rapport1331. Naturvårdsverket, Kundtjänst, 106 48 Stockholm, ISBN 91-7590-046-7.

Sjögren, M., Li, H., Banner, C., Rafter, J., Westerholm, R. och Rannung, U. (1996). Influence of Physical Characteristics of Diesel Fuels and Exhaust Emissions on Biological Effects of Particle Extracts: A Multivariate Statistical Analysis of Ten Diesel Fuels. Chemical Research in Toxicology, 1, pp. 197-207.

Svenska Luftvårds Föreningen. (22 april 2004). Vedeldning – ett hett ämne. Symposium på Kungliga Vetenskapsakademin i Stockholm.

The European Pollutant Emission Register (EPER). (2004 06 08). <http://www.eper.cec.eu.int/epr/>

The Expert Panel on Air Quality Standards (EPAQS). (1999). <http://www.defra.gov.uk/environment/airquality/ags/poly/7.htm>. Department for Environment Food and Rural Affairs (DEFRA).

Victorin, K.(1996) Use of the Ames Test for Investigating the Mutagenicity of Air Pollutants. National Swedish Environmental Protection Board. Report 3519.

Referenser

- Vesterlund Elisabeth. (1999). Gas/particle partitioning and removal process of polycyclic aromatic hydrocarbons. Examensarbete vid Meteorologiska Institutionen vid Stockholms Universitet.
- Waverly, A., Thorsen, W. och Damian, S. (2004). Bioavailability of PAHs: Effects of Soot carbon and PAH Source , Environ. Sci. Technol. 38, pp. 2029-2037.
- Westerholm, R. och Christensen, A. (1996). Regulated and Unregulated Exhaust Emissions from two Three-way Catalyst Equipped Gasoline Fuelled Vehicles. Atmospheric Environment 30, pp. 3529-3536.
- Westerholm, R., Christensen, A., Törnqvist, M., Ehrenberg, L., Rannung, U., Sjögren, M., Rafter, J., Soontjens, C., Almén, J. och Grägg, K. (2001). Comparison of Emissions from Swedish Environmental Classified Diesel Fuel (MK1) and European Program on Emissions, fuels and Engine Technologies (EPEFE) Reference Fuel: A Chemical and Biological Characterization, with Viewpoints on Cancer Risk. Environmental Science & Technology, 35, pp. 1748-1754.
- Westerholm, R. och Egebäck, K-E. (1994). Exhaust Emissions from Light- and Heavy-duty Vehicles: Chemical Composition, Impact of Exhaust after Treatment, and Fuel Parameters. Environ Health Perspect, 102, pp. 13-23.
- Wingfors, H., Sjödin, Å., Haglund, P., Brorström-Lundén, E. (2001) Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. Atmospheric Environment, 35, pp 6361-6369.
- Zellner, R., Baumgärtel, H., Grunbein, W. och Hensel, F. (1999). Global aspects of atmospheric chemistry. Topics in physical chemistry; 6. ISBN 3-7985-1127-6.
- Samtal
- Johansson Christer , Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM)
- Westerholm Roger, Institutionen för analytisk kemi, Stockholms universitet.
- Föredrag: Svenska luftvårds föreningen (22/4-04) Vedeldning – ett hett ämne.
- Hovsenius Gunnar, Elforsk, talare vid föredraget ovan.
- Victorin Katarina, (2004,maj) Institutet för miljömedicin (IMM) vid Karolinska Universitetet.
e-post
- Coleman Peter (2004), http://www.netcen.co.uk/html/air_qual.htm.