



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet

Masteroppgave 2020 60 stp Miljøvitenskap og Naturforvaltning (MINA)

Luftforurensing på Nationaltheatret stasjon – karakterisering av svevestøv og eksponering

Air pollution in Nationaltheatret underground railway station – characterization of particulate matter and exposure



Halvor Stensrød Kjemi og bioteknologi

Sammendrag

Svevestøv bidrar til miljø- og helsemessige utfordringer og kobles mot blant annet respirasjons-, hjerteog karsykdommer. Antropologisk svevestøv genereres ofte gjennom forbrenning eller mekanisk slitasje, både utendørs og innendørs. I togstasjoner under bakken antas togtrafikk å være kilde til metallisk svevestøv, og utgjør mulig helserisiko for passasjerer og ansatte. Svevestøv (PM_{10} og $PM_{2.5}$) fra Nationaltheatret stasjon er tidligere vurdert til å ligge over de anbefalte grenseverdier for inneluft, anbefalt av Folkehelseinstituttet. I dette arbeidet skal karakterisering av elementsammensetning, morfologi og størrelsesfordeling for partiklene i svevestøvet gjøres for å kartlegge helserisiko for eksponerte passasjerer og ansatte på stasjonen. Elementsammensetningen for PM_{10} ble bestemt for 57 elementer med høyoppløselig induktiv koblet plasma massespektroskopi (HR-ICP-MS). Mikrorøntgenfluorescens (μXRF) viste at elementfordelinger i PM₁₀ filtre var homogen for de fleste elementer, med hotspots av kalsium, silisium og titan. Semikvantitativ massesammensetning ble kvantifisert med sumspektra. Eksponerte filtre ble ekstrahert i vann med ultrasonisk risting. For å vurdere størrelsesfordeling og morfologi ble partiklene studert med transmisjons-elektronmikroskop (TEM) og elementsammensetning ble målt med energy-dispersive spektroskopi (EDS). Partikkelstørrelser ble bestemt med dynamisk lysspredning (DLS). Humane alveolceller A549 ble eksponert for partikkelsuspensjon i en kolonidannelseseffektivitet forsøk (CFE) for å undersøke om partiklene viste toksikologisk effekt etter langtidseksponering.

HR-ICP-MS viste at elementsammensetningen i partiklene var dominert av jern. Det ble detektert kobber, sink, kadmium krom, nikkel, arsen, vanadium, mangan, molybden, zirkonium, barium og antimon. Korrelasjonsanalyse og prinsipal komponent analyse (PCA) indikerte at partiklene stammet fra jernbaneaktiviteten. TEM viste partikler med diameter mellom 10 nm og 2 µm, og agglomerater og aggregeringer. Nanopartikler ble observert med krystallinske strukturer. Signifikant toksisk effekt ble ikke observert i CFE. Konsentrasjoner av arsen, vanadium, mangan og nikkel i luft var over luftkvalitetskriterier satt av FHI. Samtlige metaller ble målt under grenseverdier for arbeidsplassen satt av Arbeidstilsynet. Ved kort eksponeringstid antas det lav helserisiko av toksiske metaller i svevestøv for passasjerer. Grunnet lave konsentrasjoner av toksiske metaller i svevestøvet antas det lav helserisiko for ansatte utenfor sårbare grupper. Det anbefales nærmere studie av toksiske effekter av svevestøvet for å bedre beskrive risiko for eksponering av svevestøvet på Nationaltheatret stasjon.

Abstract

Particulate matter (PM) contributes to both environmental and health related challenges and is related to respiratory and cardiovascular diseases, among other disorders. Anthropological PM is often generated by combustion or mechanical wear and tear, both outdoor and indoor. In underground railway stations, train traffic is considered a source for metallic PM and might contribute to health risk for passengers and employees. $PM_{2.5}$ and PM_{10} from Nationaltheatret underground railway station in Oslo was previously measured to be higher than the recommended limits for indoor air stated by National Institute of Public Health (NIPH). In this work characterization of element composition, morphology and size distributions were made to assess health risk for exposed passengers and employees at the station. The element composition of PM₁₀ was measured by quantifying 57 elements with high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). Micro X-ray fluorescence (µXRF) showed the element distribution of PM₁₀ filters to be homogeneous for most elements, with hotspot for calcium, silicon and titanium. Semi-quantitative mass composition was quantified with sum spectra. Particles on the exposed filters were extracted with milli-Q water with ultrasonic shaking. To assess the size distribution and morphology, the particles were imaged with transmission electron microscope (TEM) and element composition was determined with energydispersive spectroscopy (EDS). Particle sizes were measured with dynamic light scattering. Humane alveoli A549 cells were exposed to particle suspension in a Colony Forming Efficiency array (CFE) to assess toxicological effects from long term exposure.

HR-ICP-MS determined the elemental composition of the particles to be dominated by iron. Amounts of copper, zinc, cadmium, nickel, arsenic, vanadium, manganese, molybdenum, zirconium, barium and antimony were detected in the particles. Correlation analysis and principal component analysis (PCA) indicated that the particles main source as the railroad activity. TEM identified particles ranging in diameters 10 nm to 2 µm, as well as aggregates and agglomerates. Nanoparticle was observed in crystalline structures. Significant toxicological effects where not observed in the CFE. Measurements of air concentrations of arsenic, vanadium and nickel exceeded air quality criteria of NIPH. All metals were measured below workplace limits by The Norwegian Labour Inspection Authority. With low exposure time the health risk of exposure to toxic metals in PM were determined to be low for passengers. Due to relatively low concentrations of toxic metals in PM, health risk to non-vulnerable employees was considered to be low. It is recommended to further study toxic effects to better assess risk from exposure to PM in Nationaltheatret underground railway station.

Forord

Denne masteroppgaven er utført ved Fakultetet for miljøvitenskap og naturforvaltning og er et avsluttende arbeid som en del av et femårig studieprogram i kjemi og bioteknologi, med fordypning miljøkjemi/uorganisk analyse. Oppgaven er skrevet i samarbeid med Norsk Institutt for Luftforskning (NILU)

Jeg vil rette en stor takk til min hovedveileder Ole Christian Lind, professor ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU), for at du ville veilede meg gjennom oppgaven. Konstruktive tilbakemeldinger, god hjelp til forsøksplanlegging og hjelp til resultattolkning har vært uvurderlig. Jeg vil også gi en stor takk til mine biveiledere på NILU: Seniorforsker Espen Mariussen og seniorforsker Hilde Thelle Uggerud. Takk for at dere ville gi meg denne oppgaven, og all hjelp jeg har fått til eksperimentelt arbeid og tilbakemelding på skriving. Takk til Katrine Aspmo Pfaffhuber, forsker, for analyser på ICP-MS og skrivehjelp. Takk også til Marit Vadset, overingeniør, og Berit Frogn, ingeniør, med hjelp til opplæring av renlabben og prøvedekomponering. Takk til Eleonora Marta Longhin, forsker, for hjelp med dyrking av cellekulturer.

Takk til Lisa Magdalena Rossbach, post.doc ved NMBU for både TEM billedtaking og DLS analyser. Takk til Marit Nandrup Pettersen, senioringeniør ved NMBU, for hjelp på Isotoplaboratoriet. Takk til Yetneberk Ayalew Kassaye, senioringeniør ved NMBU, for hjelp med μ XRF. En stor takk til Ross Wetherbee, stipendiat ved NMBU for hjelp med statistikk og opplæring i programvare RStudio.

Tusen takk til mine svært tålmodige foreldre som har støttet meg hele veien. Sigrid, min mor, som har hjulpet med nødvendig korrekturlesing av oppgaven og fulgt opp progresjonen underveis, og min far Runar, som har gitt riktige perspektiver på oppgaven og plantet føttene mine på bakken. Til slutt går min takknemlighet til min forlovede Anna Maria. Ditt bidrag med faglig hjelp, emosjonell støtte og livsnødvendig distraksjon er den viktigste grunnen til at jeg har kommet helskinnet gjennom denne oppgaven.

Lillestrøm, april 2020

Halvor Stensrød

Innholdsfortegnelse

Sammendragi				
Abstractii				
Forordiii				
Innholdsfortegnelsev				
Ordforkla	aringer og forkortelser	vii		
Tabell- o	g figurliste	viii		
1. Innl	nnledning1			
2. Ege	Egenskaper og helseeffekter av svevestøv3			
2.1.	Luftforurensing	3		
2.2.	Svevestøv	3		
2.3.	Kilder	4		
2.4.	Toksisk effekt svevestøv og metaller	4		
3. Inst	rumentelt	6		
3.1.	Induktivt koblet plasma massespektrometri	6		
3.2.	Lukket dekomponering med mikrobølgeteknikk	7		
3.3.	Røntgenfluorescens	8		
3.4.	Transmisjonselektronmikroskop	9		
3.5.	Dynamisk lysspredning	9		
3.6.	Cytotoksisk effekt ved kolonidannelseseffektivitet forsøk			
4. Mat	terialer og metode			
4.1.	Prøvetagning av partikler fra Nationaltheatret stasjon			
4.2.	Valg av prøver			
4.3.	Oversikt over metode			
4.4.	Prøvedekomponering med mikrobølgeteknologi			
4.5.	Analyse av elementer på HR-ICP-MS			
4.6.	Vurdering av kvantifisering med HR-ICP-MS			
4.7.	Statistisk analyse av massekonsentrasjoner i partikler på filter			
4.8.	Analyse av filtre på μXRF	20		
4.9.	Vannekstraksjon av partikler på filtre	20		
4.10.	Toksisk effekt CFE	21		
4.11.	Preparering av grid og analytisk TEM	22		
4.12.	Dynamisk lysspredning (DLS)	23		

5.	Resultater og diskusjon24				
	5.1.	L. Bestemmelse av metallsammensetning i partiklene2			
	5.2.	Korrela	sjon mellom metaller	34	
	5.3.	PCA and	alyse av ICP-MS målinger	38	
	5.4.	Metallsammensetning av partikler målt med μ XRF3			
	5.5.	.5. Transmisjon elektronmikroskop (TEM)42			
	5.6.	5.6. EDS analyse av partikler på grid45			
	5.7. Dynamisk Lys Spredning (DLS)4			46	
	5.8.	Toksiko	logisk effekt av partikler på A549 ved CFE	48	
	5.9.	Kilder t	il svevestøv på Nationaltheatret stasjon	49	
	5.10.	Vurd	ering av toksiske egenskaper svevestøv på Nationaltheatret stasjon	51	
6.	Konl	klusjon		54	
7.	Refe	eranser		56	
	Vedleg	g I Fi	ltre fra prøvetakning på Nationaltheatret stasjon i 2016	i	
Vedlegg II Reagenser, referansemateriale til ICP-MS og			ii		
	Vedleg	g III	Bestemmelse av sertifiserte referansematerialer med ICP-MS	v	
	Vedleg	g IV	Målinger, LOQ og LOD HR-ICP-MS	vi	
	Vedleg	g V	Screeplot fra PCA	xvii	
	Vedleg	g VI	μXRF spektrum	xviii	
	Vedleg	g VII	EDS	xix	
	Vedleg	g VIII	DLS	xxii	
Vedle		g IX	CFE	xxv	
	Vedlegg X Løsninger og instrumentelle parametere for HR-ICP-MSxx				
	dlegg XI – Temperatur og trykk i program brukt i dekomponering				

Ordforklaringer og forkortelser

Aerodynamisk diameter	Størrelsesberegning for partikler. Tilsvarer diameteren til en sfærisk partikkel med tetthet 1 g/cm ³ og har lik fallhastighet som partikkelen.
Bias	Prosentavvik mellom målt og teoretisk verdi
Blank	Analyseblank: Måling uten prøve, ikke forbehandlet før analyse Feltblank: Måling uten prøve, behandlet likt med prøve fra prøvetaking Metodeblank: Måling uten prøve, behandlet likt med prøve, fra prøvepreparering.
Brownske bevegelser	Tilfeldig bevegelse for partikler som følge av kollisjon med molekyler i mediumet
CFE	Kolonidannelse Fra engelsk: Colony Forming Efficiency
Cytotoksisk	Toksisk for celler
Diffraksjon	Avbøying av elektromagnetisk som passerer gjennom spalter
DLS	Dynamisk Lysspredning Fra engelsk: Dynamic Light Scattering
EDS	Fra engelsk: Energy-Dispersive Spectroscopy
FHI	Folkehelseinstituttet
HR-ICP-MS	Høyoppløselig induktiv koblet plasma massespektrometri
LMM	Minste fraksjon av partikler i suspensjon Fra engelsk: Low mass molecules
LOD	Deteksjonsgrense Fra engelske: Limit of detection
LOQ	Kvantifiseringsgrense Fra engelske: Limit of quanification
Morfologi	Beskrivelse av form og overflate på partikler
NILU	Norsk institutt for luftforskning
NMBU	Norges miljø- og biovitenskaplige universitetet
PCA	Prinsipal komponent analyse Fra Engelsk: Principal Component Analysis
PM	Svevestøv Fra engelsk: Particulate matter
RCFE	Relativ kolonidannelse Fra engelsk: Relative Colony Forming Efficiency
SD	Standardavvik
SRM	Sertifisert referansemateriale
TEM	Transmisjonselektronmikroskop
In vitro	Forsøk på laboratoriet i reagensrør, petriskål o.l. Fra latin: I glass.
In vivo	Forsøk i levende organismer. Fra latin, I liv,
μXRF	Mikrorøntgenfluorisens

Tabell- og figurliste

Tabelliste		
Tabell 5.1	Elementkonsentrasjon for forskjellige lokasjoner målt	
Tabell 5.2	Korrelasjonsmatrise for 7-Eleven butikken	
Tabell 5.3	Korrelasjonsmatrise for blomsterbutikken	
Tabell 5.4	Korrelasjonsmatrise for perrongen	
Tabell 5.5	Semikvantitative punktmålinger av filter med µXRF	
Tabell 5.6	Løselighet av elementer i LMM i 3 kD fraksjon	
Tabell 5.7	Organisk og total karbon i LMM	
Tabell 5.8	Punktmålinger med EDS på partikler	
Tabell 5.9	Størrelsesfordeling med DLS av partikkelsuspensjoner	
Tabell 5.10	Massekonsentrasjoner sammenlignet med bakgrunn fra urban jord og jordskorpe	
Tabell 5.11	Luftkonsentrasjoner av elementer	

Figurliste	
Figur 3.1	Sektorfelt av HR-ICP-MS
Figur 3.2	Variasjon i utslag ACF avhengig av partikkelstørrelse i DSL
Figur 4.1	Flytskjema for filtrenes livsløp i metoden
Figur 4.2	Bias i SRM ved HR-ICP-MS
Figur 5.1	Massekonsentrasjon av jern med HR-ICP-MS markert med lokasjon og tidspunkt for måling
Figur 5.2	Massekonsentrasjon av kobber med HR-ICP-MS markert med lokasjon og tidspunkt for måling
Figur 5.3	Massekonsentrasjon av vanadium med HR-ICP-MS markert med lokasjon og tidspunkt for måling
Figur 5.4	Massekonsentrasjon av krom med HR-ICP-MS markert med lokasjon og tidspunkt for måling
Figur 5.5	Massekonsentrasjon av mangan med HR-ICP-MS markert med lokasjon og tidspunkt for måling
Figur 5.6	Massekonsentrasjon av arsen med HR-ICP-MS markert med lokasjon og tidspunkt for måling
Figur 5.7	Massekonsentrasjon av nikkel med HR-ICP-MS markert med lokasjon og tidspunkt for måling
Figur 5.8	Biplott av PCA for 57 elementer
Figur 5.9	Skann av filtre med µXRF
Figur 5.10	Skann av filtre med µXRF med hotspots
Figur 5.11	Bilder av partiklene tatt med TEM
Figur 5.12	Bilder av nanopartikler med krystallinsk struktur med TEM
Figur 5.13	Boksplott av CFE resultater

1. Innledning

Svevestøv eller PM (fra engelsk: particulate matter) er partikler som oppholder seg i luft over lengre tid. Partikler i svevestøv har varierende kjemisk sammensetning, form og størrelse som gir svevestøv forskjellige egenskaper. Svevestøv dannes både naturlig og antropologisk, ofte gjennom forbrenning og mekanisk slitasje. Antropologiske kilder til svevestøv kan være veitrafikk, vedfyring og industriarbeid. Et mindre studert felt er svevestøv på stasjonsområder under bakken tilknyttet jernbanedrift slik som tog og T-bane, hvor det er vist å være store mengder svevestøv som følge av jernbanevirksomhet. Under bakken antas det dårligere luftutveksling sammenlignet med uteluft hvor svevestøv fanges av vind og spres ut og økte konsentrasjoner av svevestøv kan oppstå sammenlignet med utendørs stasjonsområder. Mange studier om egenskaper og toksiske effekter for svevestøv i urbane miljøer omhandler veitrafikk og fyring. Færre studier er gjort på svevestøv på stasjonsområder og burde studeres nærmere for å bedre anslå mulig helserisiko for eksponering.

For å bedre vurdere helserisiko av eksponering for svevestøv burde partiklenes egenskaper karakteriseres: Elementsammensetning, størrelsesfordeling og morfologi vil kunne bidra til negative helseeffekter for eksponerte individer. Kvalitative og kvantitative metoder kan benyttes for å analysere elementsammensetning i partikler ved bruk av massespektrometri, røntgenspektroskopi eller optiske diffraksjonsteknikker. Lysspredningsteknikker og elektronmikroskopering med kvantitative analyseverktøy kan benyttes for å kartlegge størrelser, sammensetning og morfologi for partikler som er samlet fra svevestøv (Fauzie & Venkataramana, 2017; Moreno et al., 2015). For å vurdere toksiske effekter kan man benytte cellekultureksperimenter. De er ofte enkle, kostnadseffektive og kan gi gode svar på hvorvidt partikler er toksiske. Derimot er ikke nødvendigvis effekt på celler direkte overførbart til prediksjon av negative helseeffekter hos mennesker.

I 2016 gjorde NILU på oppdrag fra det som da het Jernbaneverket, nå BaneNOR, en luftkvalitetsundersøkelse ved togstasjonen på Nationaltheatret i Oslo. Formålet var å kartlegge svevestøv, karbondioksid og karbonmonoksid ved forskjellige steder på stasjonsområdet, i tillegg ble det samlet svevestøv på filter. Resultatene fra undersøkelsen ble gitt i NILU Rapport 20/2016 (Hak, 2016) som konkluderte med at svevestøvmengdene ved flere målelokasjoner overskred de anbefalte grenseverdiene for svevestøv $PM_{2,5}$ og PM_{10} (svevestøv hvor over halvparten av

partiklene har aerodynamisk diameter på henholdsvis 2,5 μ m eller mindre og 10 μ m eller mindre) i inneklima brukt av Folkehelseinstituttet (FHI, 2015). De samme måleverdiene lå derimot under grensene satt av Arbeidstilsynet for luftkvalitet på arbeidsplasser (Arbeidstilsynet, 2016). Mengdene målt nede på perrongen utgjorde 10 og 15 ganger høyere svevestøvmengder for henholdsvis PM₁₀ og PM_{2,5} enn hva som ble målt ved gatenivå i Oslo (Hak, 2016). Det ble ikke gjort noen videre analyser av partiklene samlet av NILU i 2016, men prøvene ble arkivert til mulig senere med tanke på mulige fremtidige studier. I 2018 ble det gjort oppfølgingsundersøkelser av NILU etter at utbedringer ble utført for å bedre luftkvaliteten på stasjonsområdet (Hak, 2018). Til tross for en markant reduksjon fra 2016 viste målingene fortsatt høye konsentrasjoner av svevestøv. Det er antatt at reduksjonen skyldes utbedringer gjort av BaneNor på perrongen og på ventilasjonsanlegget på hele stasjonen (Hak, 2018). I 1996 ble metaller bestemt i svevestøv fra Nationaltheatret, hvor jernoksider dominerte innholdet i partiklene. Det ble identifisert glassfiber og sotpartikler. Flertallet av partiklene ble målt i området 0,5 µm til 3 µm diameter (Innset, 1997).

Ettersom det er sannsynlig at partiklene inneholder store mengder metaller er det av interesse å kartlegge metallene i slike partikler og prøve å vurdere potensielle negative helseeffekter av slike partikler da flere innskuddsmetaller kan ha toksiske egenskaper(EEA, 2019). En vurdering av helserisiko forbundet med svevestøvnivåene ved Nationaltheatret konkluderte med at svevestøvet i liten grad utgjorde noen høy risiko for passasjerer eller ansatte (Låg et al., 2017). Dette ble basert på antagelsen om at metallstøv utgjør en mindre helserisiko sammenlignet med annet svevestøv fra andre kilder, slik som biltrafikk og veistøv. Allikevel ble det anbefalt å innføre tiltak for å redusere svevestøv mengden på Nationaltheatret stasjon.

Formålet med denne oppgaven var å karakterisere svevestøvet på arkiverte filterprøver fra de tidligere undersøkelsene ved Nationaltheatret stasjon (Hak, 2016). Partiklenes elementsammensetning, morfologi og størrelsesfordeling skulles undersøkes og toksikologisk effekt skulle påvises i cellekulturundersøkelse, for å fremskaffe et bedre grunnlag for å vurdere potensiell helserisiko forbundet med eksponering av disse partiklene. Ved å sammenligne på elementsammensetning ved forskjellige lokasjoner på stasjonsområdet, skulle helserisiko vurderes for både ansatte og passasjerer mot anbefalte grenseverdier satt av Arbeidstilsynet og FHI (Arbeidstilsynet, 2017; FHI, 2013).

2. Egenskaper og helseeffekter av svevestøv

2.1. Luftforurensing

Det er gjort en rekke studier på svevestøv, nitrøse gasser (NOx), bakkenært ozon, og andre luftforurensinger, oftest fra industri og forbrenning. Det er vist sterk sammenheng mellom eksponering og en rekke negative helseeffekter. I til sammen 41 land i Europa ble det i 2016 estimert at omtrent 412 000 premature dødsfall som skyldes langvarig eksponering til svevestøv ved PM_{2,5}-fraksjonen av svevestøv (EEA, 2019). I 2012 ble det estimert at hvert niende dødsfall i verden kunne knyttes til luftforurensing (WHO, 2016). Luftforurensinger regnes som verdens største miljørelaterte risikoen for menneskelig helse og som den neste største globale miljøutfordringen, etter klimaforandringer (EEA, 2019). Luftforurensinger rammer mange og bredt over hele kloden, men det er særlig utsatte grupper som er sårbare for de mest alvorlige helseplagene. Barn, eldre og personer med allerede underliggende luftveis sykdommer, som astma eller KOLS, og hjerte- og karsykdommer er særlig utsatte for helseplager tilknyttet luftforurensing. I tillegg virker mennesker med lav sosioøkonomisk status og/eller fedmelidelser til å være sårbare for helseeffekter tilknyttet luftforurensing. Ved kortvarig eksponering for luftforurensinger forverres ofte allerede eksisterende lidelser. For langvarig eksponering vil luftforurensing kunne være bidragsytende til utvikling av sykdom, først og fremst for luftveissykdom og hjerte- og karsykdommer, samt påvirke nervesystemet og øke sjansen for kreft og diabetes(WHO, 2016).

2.2. Svevestøv

Svevestøv er partikler som svever i luft over lengre tid, og varierer i form, størrelser og egenskaper. Partikler i luft er såpass små at brownske bevegelser dominerer oppholdet i luften. Brownske bevegelser er tilfeldig bevegelse for partikler som følge av kollisjon med molekyler i mediumet (luft) partiklene befinner seg i. Avhengig av partikkelstørrelsen, form og tetthet vil brownske bevegelser variere. Små partikler blir lettere påvirket av molekylene i luft sammenlignet med større partikler. Aerodynamisk diameter er mål på størrelsen på partikler. Det tilsvarer diameteren til en sfærisk partikkel med tetthet 1 g/cm³ og har lik fallhastighet som den aktuelle partikkelen (Biegert & Railio, 2001). Svevestøv omtales ofte i grov (PM_{10-2,5}), fin (PM_{2,5-0,1}) og ultrafin fraksjon (PM_{0,1}) basert på aerodynamisk diameter. PM_{0,1} faller inn under definisjonen av nanopartikler, det vil si materialer med størrelse mindre enn 100 nm i mer enn en dimensjon (Baumung et al., 2016).

2.3. Kilder

Svevestøv har både naturlige og antropologiske kilder. Antropologisk svevestøv kan stamme fra friksjon på dekk, asfalt, skinner, bremseskiver o.l. som ofte gir opphav til grove partikler. Mindre partikler i svevestøv dannes ofte fra forbrenningsreaksjoner i motorer og fyringsovner. Industrielle prosesser er ofte kilder til svevestøv og kan bidra til svært høye forekomster av svevestøv på arbeidsplassene, men også i områder utenfor industrianlegget. Det antas at partikler samlet fra Nationaltheatret stasjon først og fremst stammer fra mekanisk friksjon mellom skinner og hjul, bremseskiver og hjul når togene passerer og stopper ved stasjonen. I tillegg vil også friksjon mellom kontaktledning og strømavtaker (pantograf) danne noe svevestøv. Kobber, krom, nikkel, mangan, nikkel, sink og vanadium er ofte tilknyttet stållegeringer og forventes å være bestanddeler i partiklene. I lignende studier av partikler fra undergrunnsstasjoner er det blitt detektert høye konsentrasjoner av antimon, barium, molybden, sink og zirkonium (Bukowiecki et al., 2007; Colombi et al., 2013; Moreno et al., 2015). Det passerer et lite antall dieseldrevne tog gjennom Nationaltheatret stasjon og disse kan være kilde til karbonholdig svevestøv. Berggrunnen og jord kan bidra til svevestøv med partikler som inneholder elementer som silisium, aluminium, kalsium, magnesium og kalium finnes ofte i berggrunn- og jordstøv (Alekseenko & Alekseenko, 2014).

2.4. Toksisk effekt svevestøv og metaller

Toksiske effekter vil avhenge av egenskaper til partiklene i svevestøvet. Mengde, størrelse og elementsammensetning i partiklene vil påvirke helserisikoen ved eksponering for svevestøvet. Svevestøv utgjør en fysisk belastning på lungene ved inhalering (Yassi et al., 2001). Toksisk effekt er vist i forskjellige fraksjoner for PM₁₀, PM_{2,5} og PM_{0,1} (Huang et al., 2017; Jiang et al., 2009; Mirowsky et al., 2013). Finere partikler har større overflate relativt til størrelsen sammenlignet med grovere partikler. Større relativ overflate gjør at større andeler av potensielt toksiske forbindelser i partiklene er tilgjengelige til å reagere og skape toksiske effekter. Mindre partikler penetrerer også lettere inn i celler (Mirowsky et al., 2013). Partikkelstørrelse påvirker hvor vidt de avsettes i lungene og hvor partiklene. PM₁₀ avsettes ofte i svelg og nese, men også i ytre lungeområder som bronkioler. Finfraksjon PM_{2,5} når dypere i lungene avsettes i alveolene. PM_{0,1} er såpass små at de avsettes i mindre grad før de pustes ut (Yassi et al., 2001), men nyere studier indikerer at nanopartikler allikevel kan utgjøre helserisiko ved eksponering (Huang et al., 2017). Nanopartikler er vist til å kunne passere inn i blodbanen og kan nå andre organer i kroppen (Miller et al., 2017).

Svevestøvets elementsammensetning er viktig for å beskrive toksiske effekter fra svevestøv. I svevestøvet på Nationaltheatret stasjon var jernoksider dominerende (Innset, 1997). Det forventes tilstedeværelse av flere elementer som regnes som toksiske som følge av at flere inngår i stållegeringer. Arsen, bly, kadmium, seksverdig krom (krom(VI)), mangan, nikkel og vanadium regnes som toksiske i selv relativt lave konsentrasjoner. Flere av de toksiske elementene kan danne reaktive oksygenspesier (ROS) i celler. ROS kan så gi skader på makromolekyler i cellene som kan gi alvorlige helseeffekter. Slikt oksidativt stress være kan gi opphav til kreft, diabetes, nevrodegenerative lidelser og hjerte- og karlidelser (Ray et al., 2012). Krom(VI), nikkel, vanadium, kadmium og arsen har alle vist å kunne bidra til å utvikle lungekreft i individer som har blitt eksponert for svevestøv med høye konsentrasjoner av disse elementene (FHI, 2013). I tillegg vil flere av de toksiske elementene kunne passere gjennom alveolene og inn i blodet og gi øvrige helseskader. Bly kan for eksempel forstyrre signaleffekter på enzymer i kroppen (FHI, 2013). Kobber- og jernoksider har også blitt vist å kunne danne ROS har vist å gi økte betennelsesreaksjoner i lungevev (Lay et al., 1999; Suciu et al., 1981). Jernoksidpartikler fra en undergrunnsstasjon i Stockholm ble funnet å ha gentoksiske egenskaper (Karlsson et al., 2008).

3. Instrumentelt

3.1. Induktivt koblet plasma massespektrometri

En relativt rask teknikk for kvantifisering av metaller er induktiv koblet plasma masse spektrometri (ICP-MS) Teknikken er svært sensitiv og kan detektere elementer i svært lave konsentrasjoner (ppt) og har et stort lineært område. Dette er en teknikk som utnytter høy temperatur i et plasma til å ionisere elementer i løsninger og sorterer ionene på masse-ladnings-forholdet (m/z) med et eller flere massefiltre. Ionene registreres i en detektor hvor, signalet målt av detektoren vil være relativt til konsentrasjonen av analytt i prøven. Det benyttes standarder til å bestemme en lineær sammenheng mellom signalet og konsentrasjonen. Da kan analytt i ukjente prøver bestemmes innenfor en rekkevidde gitt av høyeste og laveste konsentrasjon av analytt i standardene.

I denne oppgaven benyttes høyoppløselig induktivt koblet plasma massespektrometri (HR-ICP-MS) ved en Thermo Finnigan Element2 til å bestemme elementsammensetningen i svevestøvet fra Nationaltheatret stasjon. Ble benyttet en prøveveksler av typen Elemental Scientific prepFAST 4DX. Denne transporterer prøve- og standardløsninger fra prøverør til instrumentet samt tilsetter internstandard. Prøveinnføringen besto av en konsentriskforstøver i et forstøverkammer. Forstøveren lager aerosoler av prøveløsningen som føres inn i ionekilden via forstøverkammeret. Ionekilden er et induktivt koblet argonplasma som dannes med temperaturer mellom 5000-8000 K (Jakubowski et al., 2011). Analytt ioniseres og føres videre til massefilter. I massefilteret er det et krav til vakuum for å unngå kollisjon mellom analytt og gassmolekyler i luft. Som massefilter benyttes en kvadrupol som akselerer ionene gjennom et elektrisk felt med svært høy spenning (8000V) til uniform hastighet. Ionene sendes videre gjennom en innføringsspalte, som fokuserer ionstrålen, og inn i et sektorfelt. Der foregår massesparasjon av ionene. Basert på uniform spenning (U₀) over kvadrupol og uniformt magnetfelt (B) i sektorområdet vil ioner avbøyes forskjellig som vist i figur 3.1 avhengig av m/z, gitt i formel 3.1 (Jakubowski et al., 2011).

$$m/z = \frac{B^2 r_m^2}{2U_0} \tag{3.1}$$



Figur 3.1: Sektorfelt i HR-ICP-MS og hvordan ioner avbøyes i feltet avhengig av masse til ladning forholdet (m/z) til ionene som kommer inn i feltet. I figuren vil avbøyingen være størst (lavest r_m) for ioner med lav m/z, vist av de røde linjene, mens svart representer ioner med større m/z og da mindre avbøyning. Hentet fra Jakubowski et al. (2011) og modifisert.

De avbøyde ionene samles så gjennom en utgangsspalte hvor en elektronmultiplikator benyttes som detektor for ionene. Ved å benytte smalere utgangsspalter med er det mulig å få veldig smale topper og høy oppløsning for analysen. Element 2 benytter tre faste oppløsninger, såkalt lav (LR), mellom (MR) og høy oppløsning (HR). Høyere oppløsning, gir redusert sensitivitet, da smalere spalter gir lavere signal fra analytt. Fordelen med å bruke HR-ICP-MS er at mange spektrale interferenser kan elimineres fra analysen. Tilstedeværelse av ioner eller molekylioner med sammenfallende m/z som analytt kan gi utslag på analysen. HR-ICP-MS kan skille topper (masser) i spekteret, helt ned til tusendels forskjeller i atommasser.

3.2. Lukket dekomponering med mikrobølgeteknikk

For å kunne analysere metallsammensetning i partikler med HR-ICP-MS vil det være nødvendig å nedbryte partiklene i løsning. Ved å bruke mikrobølgeteknologi kan prøven varmes ved friksjon mellom dipolare molekyler, som vann, satt i et vekslende magnetfelt (Haugstad, 2015). Ved å samtidig øke trykket vil temperaturen kunne økes over kokepunktet til løsningen i vanlig atmosfæretrykk (Tipler & Mosca, 2007). I denne oppgaven brukes Milestone UltraClave brukt til å dekomponere partiklene i syre. Eksternt trykk blir påsatt et lukket kammer med teflonrør og baljen ved å tilsette nitrogengass. Deretter starter oppvarmingen av væsken og dekomponeringen starter.

Det kan brukes mange syrekombinasjoner for fullstendig løse prøvematerialet i dekomponeringen, og analysen kan ha varierende krav til hvilke syrer som brukes. I denne analysen er salpetersyre

brukt da det antas at store deler av partiklene vil brytes ned og mange elementer er stabile under disse forholdene, da ingen ioner feller ut med nitrat i løsning. I tillegg er salpetersyre den syren som gir minst mulig opphav til interferenser. Mange elementer i fasteforbindelser må kompleksstabiliseres i løsningen for å oppnå fullstendig nedbrytning. Antimon må stabiliseres med andre syrer for kunne måles på HR-ICP-MS I Mariussen (2012) ble antimon fra jordprøver på skytefelt dekomponert i salpetersyre, flussyre og kongevann (1:3 blanding av henholdsvis salpetersyre og saltsyre). Da ble det funnet at oppslutning i flussyre og kongevann ga høyere gjenfinning av antimon i jordprøvene enn ved kun salpetersyre. Det forventes da underestimering av antimon i analysen av partiklene på Nationaltheatret stasjon. Klorid og fluorid kan begge være kompleksstabiliserende, og kan benyttes for å stabilisere antimon i løsninger (Jensen, 2019). Flussyre er reaktivt og toksiskt og det ble derfor ikke brukt for å redusere slitasje på instrumentering og utsette laboratoriepersonell for uhensiktsmessig helserisiko. Saltsyre ble heller ikke brukt da klorid kan felle ut som tungtløselige salter og gi tap av analytter og i tillegg til at det er svært korrosivt.

3.3. Røntgenfluorescens

Røntgenfluorescens (XRF) er en effektiv, ikke-destruktiv metode for å analysere elementsammensetning i en lang rekke prøvetyper. Metoden bruker røntgenstråling fra en røntgenkilde til å eksitere elektroner i en prøve. Den følgende deeksitasjonen vil frigjøre energi i form av et foton med spesifikk energi for elementet som ble eksitert. I denne oppgaven benyttes Bruker M4 Tornado mikrorøntgenfluorescens (μ XRF) spektrometer. Mange XRF-instrumenter benytter kollimerte røntgenstråler med diameter på flere hundre mikrometer. I laboratoriebaserte μ XRF instrumenter brukes røntgenoptikk basert på polykapillærrør til å fokusere røntgenstrålen ned til 10-50 μ m (Lind, 2020). Det er da mulig å kartlegge 2D elementfordelingen over prøver med høy oppløsning. Eventuelle mønstre på filtre kan identifiseres og vise tilstedeværelse av spesifikke elementer i analysen. Bruker M4 Tornado benytter et 30 W rhodium røntgenrør som røntgenkilde og to silicon drift detektorer og oppløsning på 145 eV (de Winter et al., 2017). Det kan benyttes vakuum i analysekammeret for å senke deteksjonsgrenser og elementer med lave atomnummer (Z<11, Na) kan analyseres.

3.4. Transmisjonselektronmikroskop

For å få tilstrekkelig oppløsning til å kunne visuelt undersøke partikler av svevestøv i PM₁₀ fraksjonen kan transmisjon elektronmikroskop (TEM) benyttes. TEM benytter i motsetning til tradisjonelle lysmikroskop (LM), elektronstråler i stedet for fotonstråler (lys) til å avbilde prøver. Elektroner beveger seg som bølger slik som fotoner, men har masse og derfor betraktelig lavere bølgelengde som gir mindre diffraksjon. Derfor er oppløsningen i TEM mye høyere enn for OM. Dette tillater betraktelig større forstørrelser. I TEM blir prøven satt inn i et vakuumkammer hvor en elektronkanon, bestående av spenning over et filament og et akselerasjonsfelt for å ekstrahere og akselererer elektroner, som danner en elektronstråle. Denne strålen fokuseres gjennom elektromagnetiske linser og transmitteres gjennom prøven. Først passerer elektronstrålen en kondensasjonslinse som fokusere den mot prøven (som er festet på et grid). Elektronstrålen bestråler prøven, hvor strålen transmitteres i varierende grad gjennom prøven avhengig hva som er på gridet. Prøvemateriale som partikler, celler etc. vil kunne reflektere og absorbere elektroner, men resten av elektronstrålen vil kunne passere gjennom. De transmitterte elektronene blir så fokusert på nytt i en objektivlinse og videre gjennom en prosjektorlinse som sprer bildet til en skjerm hvor avbildningen av prøven visualiseres. De elektromagnetiske linsene kan også benytte blenderåpninger for å bedre fjerne perifere elektroner, de kan justeres for å øke kontrasten til bildet. Moderne elektronmikroskop benytter kameraer som kan registrere bildet og det kan avbildes på dataskjerm. I denne oppgave er en JEOL-JEM2100F felt-emisjonselektronmikroskop brukt for å undersøke form og størrelse på partiklene. Den gir mulighet til å gjøre forstørrelser på over 1,5 millioner og kan observere partikler i nanometerstørrelser.

3.5. Dynamisk lysspredning

Ved å utnytte spredning av elektromagnetisk stråling som blir strålt gjennom partikler i medium kan størrelsesfordelingen bestemmes for partikler. Da brukes dynamisk lysspredning (DLS) til å registrere variasjon av lysintensitet som følge av brownske bevegelser på partiklene. Sammenheng mellom partiklers hydrodynamiske diameter (d_H) og diffusjonskoeffisienten (D) tilknyttet partiklenes brownske bevegelser er gitt av Stokes-Einstein ligning 3.2 (Kaszuba et al., 2008).

$$d_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \tag{3.2}$$

Hvor k_B er Boltzmanns konstant, T er temperatur i medium og η mediumets viskositet. Ved da å vurdere diffusjonskoeffisienten basert på lysspredning i partiklene kan hydrodynamisk diameter bestemmes for partiklene.

I denne oppgave benyttes Malvern Zetasizer ZS til å bestemme størrelsesfordeling av partiklene i svevestøvet fra Nationaltheatret stasjon i vandig suspensjon. Den er satt opp med en laserkilde som stråler fotoner gjennom en celle med partikler i medium. Fotoner vil transmitteres og reflekteres av partikler i løsningen og kan registreres med en detektor. Detektoren er plassert en spesifikk vinkel fra laserstrålens bane, avhengig av partiklenes konsentrasjon og størrelse. Fotondetektoren måler svingninger i lysintensitet som følge av brownske bevegelsene på partiklene som gir variasjon i lysspredning. Av målingen beregnes korrelasjonen mellom de registrerte svingningen og de samme registrerte svingene, men forskjøvet med et lite tidsintervall (τ). Over flere tidsforskyvninger vil korrelasjonen falle mellom den originale registreringen og den samme registrering gradvis mer tidsforskjøvet. Forskyvning og fall i korrelasjon er illustrert i figur 3.2. For små partikler vil korrelasjonen falle ved få tidsintervall på grunn av hyppige svingninger.



Figur 3.2: Forskjell på svingninger i intensivitet ved DLS måling avhengig om det er store eller små partikler. De blå kurvene er identisk til de rød, men forskjøvet med et tidsintervall τ. Korrelasjonskoeffisient er bestemt mellom rød og blå intensitetskurver. Figuren er hentet fra Kaszuba (2017) og modifisert.

For store partikler trengs det flere tidsintervaller før korrelasjonen faller (Kaszuba, 2017). Fallet i korrelasjon kan beskrives med en auto-korrelasjonsfunksjon (ACF), som synker eksponentielt. (Kaszuba, 2017). ACF inneholder informasjon om diffusjonskoeffisienten D og ved Stokes-Einstein ligning kan hydrodynamisk størrelse bestemmes for partiklene ved kumulert analyse av intensiteten. Videre beregnes en polydispersiv indeks (PdI), en dimensjons løs måling av bredden på størrelsesdistribusjonen i prøven. pdI er basert på hvor fort korrelasjonen faller i ACF (Kaszuba, 2017).

Kumulert analyse fungerer for å bestemme størrelsen for monodispersive prøver, men illustrerer ikke størrelsesfordelingen godt. Ved bruk av avanserte algoritmer tas det høyde for polydispersive partikler i intensitets analyse. Da benyttes intensiteten av lysspredningen med korreksjon for variasjon i størrelser og til å bedre beregne størrelsesfordelingen. Ved DLS analyse vil store partikler gir større lysspredning enn små, og derfor blir ofte store partikler dominerende i størrelsesfordelingen. Det er mulig å beregne distribusjon basert på volum eller antall partikler, ved bruk av Mies teori (Huang et al., 2017). Dette krever også informasjon om partiklenes brytningsindeks og absorbsjon, som ikke er tilgjengelig for kompliserte miljøprøver, som filterprøver av svevestøvet fra Nationaltheatret.

3.6. Cytotoksisk effekt ved kolonidannelseseffektivitet forsøk

For å påvise toksisk effekt av partikler kan toksikologiske forsøk på celler in vitro benyttes. Ved å eksponere celler for en kjent mengde partikler over en bestemt tid kan hemming av vekst, kolonidannelse eller celledød benyttes til å indikere på toksiske egenskaper. I denne oppgaven skulle humane epitelceller fra alveoler av kreftcellelinje A549 i cellekulturmedium eksponeres for forskjellige konsentrasjoner partiklene fra Nationaltheatret av stasjon i en kolonidannelseseffektivitet forsøk (CFE, fra engelsk: Colony Forming Efficiency). Cytotoksisk effekt blir påvist ved å sammenligne overlevende celler med kontroll, ved å telle kolonier dannet i brønner etter 9-11 dagers eksponering. CFE er en sensitiv og robust metode som å undersøke cytotoksisitet for celler eksponert over relativ lang tid, og vist å fungere godt til å bestemme cytotoksisitet av nanopartikler (Ponti et al., 2014).

4. Materialer og metode

4.1. Prøvetagning av partikler fra Nationaltheatret stasjon

Filterprøvene som ble tatt på Nationaltheatret stasjon var hentet fra seks forskjellige lokasjoner. Perrongområdet til spor 3 og 4 ble brukt som referansested i måleprosjektet (Hak, 2016). Videre var det satt opp målestasjoner på 7-Eleven butikken oppe i førsteetasje, i rømningskulverten ved perrongen, på vekterkontoret som ser utover stasjonsområdet, i blomsterbutikken rett ved rulletrappene fra perrongen til spor 3 og 4 og på Jernbaneverkets egne kontorer over 7-Eleven. På alle lokasjonene ble det satt opp flere og forskjellige måleapparater for å måle partikler i lufta. To filterprøvetakere av typen Kleinfiltergerät (KFG, Leckel GmbH) er brukt for å samle støv fra både PM10 og PM2,5. Prøver ble samlet på 47 mm filtre av polytetrafluoreten (PTFE), teflonfiltere, (Zefluor 2,0 µm, 47mm PTFE, PALL Life Sciences). Hver KFG samlet opp støv på to filtre hvert døgn, et filter på dagen (fra kl. 05 til 17) og ett på natten (fra kl. 17 til 05), i seks dager for hver lokasjon. En dag ble brukt til å bytte lokasjon slik at hver. Hvert prøvepunkt gav opphav til 12 filtre per lokasjon og per størrelsesfraksjon. Ved hver lokasjon ble det samlet feltblindprøver hvor et filter bare sto i apparatet over tid ved lokasjonene. Alle filtrene ble analysert gravimetrisk på NILU laboratorium.

4.2. Valg av prøver

Filterprøvene, samlet av NILU i 2016 ved Nationaltheatret stasjon, var tatt på seks forskjellige lokasjoner. Filterprøver fra tre av lokasjonene ble analysert. Filterprøvene fra perrongen, hvor det var målt høyest konsentrasjon av svevestøv, er der flest passasjerer oppholder seg og var av interesse da det er her eksponering for befolkningen generelt vil være høyest. I blomsterbutikken og 7-Eleven jobber folk daglig som kan oppleve langtidseksponering, og utgjør muligens en helserisiko for ansatte. 7-Eleven butikken har sitt eget lokale, mens blomsterbutikken har en åpen løsning på stasjonsområdet og det antas at eksponering er større for blomsterbutikken enn i 7-Eleven-butikken. Prøvemarkering for de tre lokasjonene følger markeringen brukt i Hak (2016) hvor prøver fra 7-Eleven er markert som NT1 til NT12, prøver fra blomsterbutikken er markert som NT37 til NT48 og prøvene fra perrongen er markert som NT61 til NT72. Feltblindprøvene ved hver lokasjonen ble markert som FBL1, FBL4 og FBL6 for henholdsvis 7-Eleven, blomsterbutikken og perrongen. Til sammen utgjorde dette 39 prøver inkludert feltblindprøver.

Vedlegg I oppgir hver av prøvene, hvor de er tatt, når på døgnet de er tatt og masse av partiklene på filteret. I 2016 ble både PM₁₀ og PM_{2,5} samlet, men kun PM₁₀ ble analysert da det var denne fraksjonen som inneholdt mest støv.

4.3. Oversikt over metode

Hvert filter ble delt i tre deler, en halvpart og to firedeler. Det ble benyttet saks og teflonpinsett til delingen. Flytskjema (figur 4.1) over livsløpet til filtrene viser hvordan hver del av filtrene ble brukt i ulike analyser i oppgaven. En av de firedelene ble dekomponert med mikrobølgeteknologi og analysert kvantitativt med hensyn på 70 elementer ved hjelp av HR-ICP-MS. En neste firedelen ble analysert kvalitativt og semi-kvantitativt med henysn på 18 elementer med bruk av ikkedestruktiv mikro-røntgenfluorescens (µXRF) for punktmålinger og 2D elementfordelinger, for så bli arkivert i tilfellet det ble behov for flere analyser. Den siste gjenværende filterhalvdelen ble brukt til ekstraksjon av partikler i vannsuspensjon. Suspensjonen mikroskoperes med transmisjon elektronmikroskop (TEM) for å se på partiklenes morfologi, størrelsesfordeling og se hvordan partiklene agglomereres og aggregeres i suspensjon. Energy dispersive røntgenspektroskopi (EDS) ble brukt med TEM for å se på elementsammensetning i enkeltpartikler. Dynamisk lysspredning (DLS) ble også brukt til å vurdere størrelsesfordeling til partiklene i suspensjonen. Toksisk effekt ble målt som kolonidannelseseffektivitet (CFE) etter eksponering av humane alveol type II epitelceller A549 i partikkelsuspensjoner med 4 forskjellige konsentrasjoner (1 mg/L, 3 mg/L, 10 mg/L og 20 µg/L) over 9-11 dager. Reagenser, liste over instrumenter og utstyr, samt kontroller, standarder og referansemateriale brukt i HR-ICP-MS er gitt i vedlegg II.

4.4. Prøvedekomponering med mikrobølgeteknologi

Det ble gjort to runder prøveopparbeiding med de kvarte filtrene. Først ble filtrene NT1-12, NT37-42, FBL1 og FBL4 opparbeidet, og senere ble filtrene NT43-48, NT61-72 og FBL6 opparbeidet. Under den første opparbeidingen ble hver av teflonrørene med filtre tilsatt 2 mL Milli-Q H₂O og 1mL 12,1 M HNO₃ (ultrapure). Det ble også laget to metodeblanke og det ble brukt to sertifiserte referansematerialer (SRM): forbrenningsaske fra by BCR-176 lotnr. 0082 og sveveaske fra by BCR-176R lotnr. 0610. For SRM ble 0,100g tørrstoff tilsatt 3 mL Milli-Q H₂O og 5 mL 12,1 M HNO₃ (ultrapure). Videre ble disse filterprøvene dekomponert i et mikrobølgesystem (Milestone MLS GmbH UltraCLAVE). Trykk og temperaturprogram for dekomponering er gitt i vedlegg XI.



Figur 4.1: Flytskjema over livsløpet til de eksponerte filtrene.

Etter dekomponering var ikke alt partikkelmaterialet på filtrene fullstendig oppløst. Alle filterprøvene, unntatt feltblindene ble da tilsatt nye 2 mL Milli-Q H₂O og 1 mL 12,1 M HNO₃ (ultrapure) og dekomponert på nytt, slik at alt partikkelmaterialet ble helt løst. Videre ble også NT43-48, NT61-72 og FBL6 dekomponert. Ettersom det var en større støvmengde på disse filtrene ble det tilsatt 6 ml Milli-Q H₂O og 3 ml 12,1 M HNO₃ (ultrapure) for å sikre fullstendig dekomponering. Her ble det laget to metodeblanke, og SRM ble laget på samme måte som over. Etter dekomponering ble alle løsningene overført til reagensglass eller plastrør avhengig av hvor stort volum som prøven ble fortynnet til. Prøvene ble fortynnet til 10 % HNO₃, ved tilsetting av Milli-Q H₂O, totalt volum ble bestemt ved gravimetri (Mettler Toledo PG503 Deltarange). Prøver fra første dekomponering ble fortynnet til 20 mL og FBL1 og FBL4 ble fortynnet til 10 mL, mens prøvene fra andre dekomponering ble fortynnet til 30 mL. Referansematerialene ble fortynnet til 100 mL (5% HNO₃) og volum ble bestemt gravimetrisk (Mettler Toledo MS3002S NewClassic MF). Vekt og pipetter er kalibrerte og kvalitetssikret før bruk for å redusere usikkerhet i analyser. Derfor antas det at masse- og volumberegninger gjort i prøveprepareringen vil ha lite å si på usikkerheten.

4.5. Analyse av elementer på HR-ICP-MS

Metoden for analyse av elementer på filter følger akkreditert metode NILU-U-112 ICP-MS. De ble analysert 70 elementer med HR-ICP-MS (Thermo Finnigan Element 2). Alle prøver ble tilsatt en rheniuminternstandard for å sikre nøyaktig kvantifisering i tilfellet instrumentell drift. Det ble laget standardkurver for alle elementene (5 ppt – 100 ppb for elementer stabile i HNO₃, og 10 – 500 ppt for elementer stabile i HCl) som definerte det lineære rekkevidden for elementene. Standardene ble fortynnet med en automatisk prøveveksler (Elemental Scientific prepFAST 4DX). Til analysene ble det også brukt tre instrumentblankprøver av 2% HNO₃ for å spore feilkilder fra bakgrunns- forurensing i analysen. Kvaliteten på analysene ble vurdert ut fra forskjellige kriterier. Sporbare kontroller ble også analysert for elementer ved konsentrasjoner på 100 ppt, 1ppb og 10 ppb. Presisjon ble vurdert ved å se på variasjon i analysene og sammenligne relativt standardavvik (RSD) mellom elementene. Gjennomsnitt for metodeblankprøver ble trukket fra analyseresultatene for hver av elementene. Parametere for HR-ICP- instrument og løsninger brukt i analysen er gitt i vedlegg X.

4.6. Vurdering av kvantifisering med HR-ICP-MS

Deteksjonsgrenser ble bestemt som LOD (limit of detection; 3SD_{blank}) og kvantifiseringsgrenser ble bestemt som LOQ (limit of quantification; 10SD_{blank}). For mange elementer er det minst 1 måling som er under LOQ eller LOD. Filterprøver NT38 viste svært lavekonsentrasjoner i forhold til andre prøver Dette skyldes antagelig tap av analytt under prøveopparbeidelse. Derfor antas NT38 som en uteligger og ble ikke inkludert i videre analyse. Det ble bestemt at elementer med tilfredsstillende målinger måtte ha over 90% av målingene over LOQ (<32 målinger over LOQ) for å kunne brukes videre analyse. Elementene som ble ekskludert var beryllium, bor, silisium, fosfor, svovel, klor, selen, rutenium, tellur, osmium, iridium, platina og gull.

Nøyaktigheten i metoden ble bestemt ved å analysere sertifiserte referansematerialer (SRM) med kjent innhold for et utvalg av elementene. Det ble analysert på fire forskjellige referansematerialer, BCR-176, BCR-176R, 1640a og KII. BCR-176 og BCR-176R er sveveaske og forbrenningsaske. Disse ble opparbeidet på samme måte som filterprøvene og skal simulere partikkelmaterialet som ble samlet opp på filtrene. 1640a er vandige løsninger av metaller forbindelser og ble analysert for å vurdere analysekvalitet til instrumentet og for å forsøke å kvantifisere elementer som ikke er sertifisert i BCR-176 og BCR-176R. KII er ikke et SRM, men brukes til å validere analyse av ioner av kalium, natrium, magnesium og kalsium. Vedlegg III, tabell III-1 viser hvorvidt målingene av BCR-176 og BCR-176R var innenfor usikkerhetsverdiene de oppgitte sertifiserte verdiene og vedlegg III, tabell III-2 viser tilsvarende for KII og 1640a.

Det ble antatt god nøyaktighet for elementene om de sanne verdiene av SRM var innenfor målingene usikkerhetsnivåer bestemt av de akkrediterte metodene NILU-U-112 (for BCR-176 og BCR-176R) og NILU-U-110 (for 1640a). Kadmium, mangan, nikkel, kobber, sink, jern og arsen var innenfor usikkerhetsområdene for både BCR-176 og BCR-176R og ble antatt å ha god nøyaktighet. Målinger for nikkel, vanadium, kobolt og barium er antatt å være mindre nøyaktige, da elementene kun var innenfor usikkerhetsområder for BCR-176R. Antimon, natrium og krom er er utenfor usikkerhetsområder for metodene. Det antas liten nøyaktighet for disse elementene. For antimon er det forventet lave målinger, ettersom antimon må kompleksstabilieres for å være tilgjengelig for analyse. Figur 4.2 viser bias beregnet for elementene i BCR-176 og BCR-176R. Bias er beregnet som gitt i formel 4.1.

$$Bias(\%) = \frac{Estimert \ verdi - SRM \ verdi}{SRM \ verdi} * 100$$
(4.1)

17

Bias er et mål på nøyaktigheten for metoden for hvert enkelt element, der verdier nære 0 indikerer høy nøyaktighet. Bias indikerer at rundt 10% av antimon i SRM ble målt, rundt 60% av krom i SRM ble målt og 70 % av natrium ble målt i prøvene.



Figur 4.2: Bias for elementer I BCR-176 og BCR-176R. Barium (Ba) og natrium (Na) kun gitt med målte verdier fra BCR-176R da BCR-176 ikke hadde oppgitte verdier for disse elementene.

Usikkerhet tilknyttet metoden kan kobles til reagenser, prøvepreparering, prøvehenting og instrumentell analyse i varierende bidrag. Bidraget fra kontaminerte reagenser er gjort opp for ved bruk av metodeblankprøver, som fulgte hele prøvepreparingen og la grunnlag for å lage LOQ og LOD. I varierende grad var det måleutslag i metodeblankprøvene for elementer slik som natrium, jern, aluminium og magnesium. Dette er vanlige elementer som er vanskelig å eliminere, og antas å være en del av bakgrunnen som måles i instrumentet. Høye utslag i metodeblankprøvene er kun observert i elementer som ellers ble observert i svært høy konsentrasjon, og gir svært lite utslag på prøvene. Derfor antas ikke kontaminasjon fra reagenser eller prøvepreparering å utgjøre et relevant bidrag til usikkerheten.

Prøvetaking utgjør trolig en av de største kildene til usikkerhet i metoden. Svevestøvet samlet på teflonfiltre med KFG ble plassert ved de forskjellige lokasjonene i posisjoner for å unngå påvirkning av folk rundt. Det er derfor ikke sikkert at prøvetakning ble optimalisert for representativ samling for svevestøv ved lokasjonen.

Gitt kontroller gjentatt gjennom analysen for hver tiende prøve ble det ikke oppdaget drift og det antas å ikke utgjøre et stort bidrag til usikkerhet. Rhenium ble brukt som internstandard for hele analysen, og har korrigert for tap av signal for hver av analyttene. Det kunne vært brukt flere internstandarder for å bedre representere variasjonen av elementer analysert. Bare én ble brukt ettersom å innføre flere internstandarder ville kunne være kilde til spektralinterferenser i en analyse hvor mange elementer ble analysert.

4.7. Statistisk analyse av massekonsentrasjoner i partikler på filter

Alle statistiske analyser av data ble gjort med Microsoft Excel for Office 365 (Build 12527.202060) 64-bit og RStudio under versjon 1.2.1335. Statistisk signifikansnivå for alle tester er satt til 0,05.

Det ble gjort variasjonsanalyse for massekonsentrasjonene for de tre lokasjonene med Kruskal-Wallis-H test. Den alternative hypotesen for testen var at det var signifikant forskjell i metallkonsentrasjon ved minst en av lokasjonene. Det ble også gjort en tosidig kontrastanalyse for å identifisere ved hvilke lokasjoner det ble påvist forskjeller. Til slutt ble det også kontrollert statistisk forskjell i metallsammensettingen mellom prøver tatt natt og dag med ensidig parvis Wilcoxon merket-rang test. Da ble nattprøver sammenlignet direkte med prøver fra dagen etter. Dette ble gjort for å eliminere mulig variasjon mellom lokasjon og forskjellige ukedager. Alternativ hypotese for Wilcoxon testen var at målinger på natten var lavere enn målinger tatt på dagen. Både Wilcoxon og Kruskal-Wallis-H tester er ikke-parametriske tester hvor normalfordeling av data og konstant varians ikke er antatt. Ikke-parametriske tester har lavere teststyrke sammenlignet med tilsvarende parametriske ANOVA og student-t tester. Lavere teststyrke kommer av at testene ikke benytter standardavvik til å beregne testobservator, men rangsummer til å avgjøre forskjeller i medianer. Rangsummer tar mindre hensyn til prøvenes variasjon, enn beregninger med standardavvik.

Spearman Rank Sum korrelasjonsanalyse ble gjennomført mellom massekonsentrasjoner av elementer for målingene av partikler fra lokasjonene. Testene er gjort under den alternative hypotesen at det er signifikant korrelasjon mellom elementene. P-verdiene er justert med Holms metode for å unngå type I (feilaktig avvisning av nullhypotese) feil ved multippel hypotesetesting (Shaffer, 1995). Bruk av Holms metode vil føre til reduksjon i avvisning av nullhypotesen, som fører til mulig type II feil (feilaktig beholde nullhypotese). I denne oppgaven ble den mer konservative Holms metode benyttet. Spearman Rank Sum korrelasjon er brukt da tradisjonell Pearson korrelasjon antar normalfordeling som ikke blir antatt for målingene av elementer fra HR-ICP-MS målingene.

Det ble også gjort prinsipalkomponent analyse (PCA) for massekonsentrasjonene i filtrene for å se om sammenhenger mellom spesifikke elementer kunne kobles til lokasjoner. Massekonsentrasjoner for 57 elementer (< 90% målinger over LOQ) ble brukt til å predikere lokasjonene. To prinsipalkomponenter (PC) ble brukt til å beskrive variasjonen i elementsammensetning mellom lokasjonene.

4.8. Analyse av filtre på µXRF

Filtrene NT02, 39, og 62 ble analysert med μ XRF (Bruker M4 Tornado, med tilhørende programvare M4). Filtre ble plassert mellom to Ultralene folie filmer, trukket over en x-cell (31 mm Double Open-Ended X-CELL[®]) som videre ble festet med Tack-it klebemiddel (Fabercestell) på prøvebordet i instrumentet. Kammeret ble deretter satt i vakuum (20 mbar) og en rhodiumkilde (50 kV, 600 μ A) og polykapillær optikk gav en røntgenstråle med 25 μ m spot-size. To XFlash[®] silikondrift detektorer (40 keV, 130 kcps) registrerte fluorescert røntgenstråling fra den bestrålte prøven. Detektorene var plassert med 45° for røntgenstrålen med et aktivt areal på 30 mm². Det ble gjennomført punktmålinger og arealmålinger av partikkelmaterialet på filtrene. Arealmålinger er gjort med step-size på 20 μ m og 30 ms lesetid over 5 leserunder, og sumspektra ble semikvantifisert. Kvantifiseringsmetoden er beregnet for punktmålinger. Bruker M4 Tornado ikke kan detektere elementer med lave atomnummer (z<11) inkludert oksygen og karbon, ble analyseresultatene rapportert i normaliserte konsentrasjoner (m/m%). Bilde, spektrum og semikvantitative data ble analysert i programvare ESPIRIT (Bruker).

4.9. Vannekstraksjon av partikler på filtre

De halve filterbitene ble ekstrahert på små glass med kork. Glassene med eksponerte filtre ble tilsatt 10 mL Milli-Q vann. Glassene ristet ble håndristet i 30 sek og så ristet på ultralyd (VWR Ultrasonic Cleaner USC-300T) i 30 min. Ekstraktet ble overført til et nytt, tørket og veid (Sartorius CP224S) glass. Filtrene ble videre vasket to ganger ved tilsetting av 10 ml Milli-Q vann, håndristet i 30 sek og ristet på ultralyd i 30 min. Etter hver vask ble ekstraktene overført til tarerte glass. Det ble også laget blindprøver med Milli-Q vann. Alle ekstrakter ble deretter plassert i tørkeskap (Termaks) i 50 °C i minimum 72 timer og glass med ekstrahert partikler ble veid på nytt. Massen til ekstraherte partikle var ikke mulig å bestemme gravimetrisk. Teoretisk masse ble bestemt lik partikkelmassen på filtrene. Denne antagelsen er trolig ikke sann, da partikler ble observert på filtre etter ekstraksjon. Teoretisk masse ble brukt som matematisk grunnlag for å beregne

konsentrasjon av suspensjoner som ble studert med TEM og til toksikologisk testing. Ekstraherte partikler ble så suspendert i en grunnsuspensjon på teoretisk 2,56 µg partikler/mL i milli-Q vann basert på massen målt på filtrene (Hak, 2016).

4.10. Toksisk effekt CFE

For å undersøke den toksiske effekten av partiklene ble humane epitelceller fra alveoler av kreftcellelinje A549 eksponert for partiklene som ble ekstrahert fra filtrene. Ved å registrere kolonidannelse for celler in vitro etter eksponering (9-11 dager) kunne effekten av forskjellige konsentrasjoner av filtrene undersøkes, slik at det var mulig å bestemme såkalt Colony Forming Efficiency (CFE) og finne en dose-effekt-sammenheng. Eksperimentet ble gjennomført ved å dyrke opp A549 i cellekulturer med medium (Dulbecco's Modified Eagle Medium, Sigma-Aldrich) tilsatt penicillin, streptomycin og fetal bovine serum (FBS). En levende kultur ble så vasket med 10 mL PBS (Dulbecco's Phosphate Buffered Saline, Sigma-Aldrich) og videre ble cellene løsnet fra overflaten ved å tilsette 1 mL 0,25% trypsin suspensjon (w/v) slik at hele overflaten i flasken var dekket. Trypsinet fikk virke i ca. 3 min. Når cellene løsnet fra overflaten på flasken ble de suspendert i ca. 10 mL medium. 10 µL av cellesuspensjonen ble blandet med 10 µL 0,25 % trypanblå (w/v). 10 µL av denne blandingen ble telt med celleteller (Invitrogen, Countess, Thermo Flisher Scientific). Cellesuspensjonen ble overført til sentrifugerør (VWR) og fortynnet med medium i tre omganger, ned til en suspensjon på 50 celler per mL. I selve eksponeringsforsøket ble det benyttet 12-brønn plater (Nunclon Delta Surface, Thermo Scientific). I hver brønn ble det tilsatt 0,5 mL av cellesuspensjonen slik at det i teorien ble inokulert 25 celler i hver brønn.

Det ble laget fortynninger av partikkelsuspensjonen på med teoretisk konenstrasjon henholdsvis 40, 20, 6 og 2 µg partikler/mL, fortynnet med medium. Det ble laget 3,5 mL suspensjon av hver konsentrasjon. Fra hver fortynningsserie ble 0,5 mL av partikkelsuspensjonene overført til seks brønner som på forhornd var tilsatt celler. Da ble konsentrasjonene i brønnene på 20, 10, 3 og 1 µg partikler/mL. Kontrollgrupper ble satt opp, der kun 0,5 mL medium ble tilsatt cellesuspensjon i 12 brønner. Videre ble det laget 12 kontroller for løsemiddelet ved å tilsette milli-Q vann til medium i samme mengde som det var i partikkelsuspensjonen med høyest vannkonsentrasjon som tilsvarte 1,6 v/v% milli-Q vann. Positiv kontrollprøve ble satt opp på seks brønner ved å tilsette 0,5 mL cellesuspensjon og 0,5 mL medium med 35 µL av 10 mM klorpromazin, slik at det ble 50

μM klopromazin i den positive kontrollen. Videre sto samtlige prøver 10 dager i varmeskap på 37 °C og 5,0% CO₂. Partikkelsuspensjoner fra NT37-48 (blomsterbutikken) og NT61-72 (perrongen) ble testet med denne metoden. Hele prosedyren ble gjentatt tre ganger per filterkestrakt. I tredje replikat av NT41, NT43-NT47 var det imidlertid ikke tilstrekkelig partikkelmateriale i grunnsuspensjonen til å gjennomføre eksperimentet med prosedyre over og kun to replikater ble gjort for de partikkelsuspensjonene.

Etter inkubasjon skulle kolonidannelsen registreres ved å farge koloniene som hadde oppstått. 20 μ L 1% metylenblått (w/v) ble tilsatt hver av brønnene og cellene ble farget i 1 t. Deretter ble brønnene tømt for væske og hver cellekoloni i hver brønn ble telt manuelt. CFE ble bestemt med gjennomsnittet av antallet kolonier i seks brønner per konsentrasjon, relativt til antall inokulerte celler som gitt i formel 4.2:

$$CFE (\%) = \frac{g jennomsnitt \ telte \ kolonier}{celler \ inokulert} * 100$$
(4.2)

Disse verdiene ble normalisert med CFE av kolonier i kontrollene for å finne den relative effekten (RCFE) ved formel 4.3:

$$\text{RCFE}(\%) = \frac{CFE_{prøve}}{CFE_{kontroll}} * 100 = \frac{g jennomsnitt \, kolonier \, i \, prøve}{g jennomsnitt \, kolonier \, i \, kontroll} * 100$$
(4.3)

Basert på standard operasjonsprosedyre HEL17T010 (Dusinska, 2018) for CFE fra NILU ble det antatt toksisk effekt når mer enn 20% av eksponerte celler døde sammenlignet med kontrollene (RCFE<80%). I tillegg ble statistiske analyser av dataen gjennomført for alle målingene. Alle RCFE målinger ble analysert med multippel lineær regresjon, der forskjellig behandling, lokasjon og tid på døgnet prøven tatt ble vurdert som mulige effekter i den lineære modellen. Alle statistiske analyser ble gjort i RStudio under versjon 1.2.1335.

4.11. Preparering av grid og analytisk TEM

Suspensjoner av partikler ble tillaget for NT02, NT38 NT66 NT71 og NT72 av grunnsuspensjonen på 2,56 mg/mL. Suspensjonene hadde teoretiske partikkelkonsentrasjoner på 3 μ g/mL og 20 μ g/mL. På fem kobbergridder (FCF-400-CU) ble med suspensjoner fra NT66, NT38 og NT71 for begge konsentrasjoner. Suspensjoner ble dampet inn ved at 5 μ L ble tilsatt gridene og tørket under en halogenlampe i omtrent 10-15 min, helt til nettet var tørt. Dette ble gjort fire ganger for hvert nett, bortsett fra nettet som ble behandlet med etanol. Dette nettet ble bare tilsatt 5 μ L suspensjon

to ganger. Mellom hver tørking ble suspensjonene ristet på vortex-mikser (IKA MS Basic 3) i et 1 minutt. Et grid ble forbehandlet med etanol for å unngå agglomerering og NT66 med konsentrasjon 20 μ g/mL ble dampet inn Deretter ble gridene analysert med et analytisk TEM instrument (JOEL2100F, med kamera Orius SC00D2). Bildene ble behandlet med programvare Aztec 3.3. Partikler observert på grid ble analysert med EDS (JEOL SDD), for å måle massekonsentrasjoner av elementer i punktmålinger på partiklene.

4.12. Dynamisk lysspredning (DLS)

Partikkelsuspensjonene tillaget til mikroskopering ble målt med DLS for å bestemme størrelsesfordelingen av partikler. Partikkelsuspensjonene ble ristet på vorteksmiker (IKA MS Basic 3) og 1 mL av partikkelsuspensjon fra prøven ble overført til engangskyvette med lokk (Malvern, polysterene cell, 12mm). Kyvetten ble så plassert i DLS apparatet (Malvern Zetasizer ZS) og målt med laserkilde med bølgelengde 633 nm. DLS ble stilt inn med 120 sek stabiliseringstid for at partiklene skulle stabilisere seg i suspensjonen og begynne å synke nedover. Det ble gjort 10 målinger i hvert replikat, og det ble gjort 5 replikater for hver prøve. Hvert replikat beregnet størrelsesfordeling til partiklene i suspensjonene. Prøvene som ble målt var NT02, 38, 66, 71 og 72 med teoretisk partikkelkonsentrasjon på 20 μ g/mL. Korreksjon for varierende størrelsesfordeling ble gjort og intensitetsdistribusjon ble brukt til å vurdere størrelsesfordelingen i suspensjonene. Diffraksjonsindeks var ikke tilgjengelig for miljøprøver lik dette, så det ble ikke tatt hensyn til diffraksjon som følge elementsammensetning.

5. Resultater og diskusjon

5.1. Bestemmelse av metallsammensetning i partiklene

Massekonsentrasjon av de 70 elementene som ble analysert på HR-ICP-MS er gitt i vedlegg IV, tabell IV-1. Målinger under LOQ og LOD er oppgitt som mindre enn prøvenes respektive LOQ og LOD for hvert element. I tabell 5.1 er median, med verdier for interkvartil rekkevidde (IQR) for de relevante metallene målt med ICP-MS, for hver av de tre lokasjonene. Minimum- og maksimumsverdi målt ved hver lokasjon er også oppgitt. Alle verdiene er oppgitt i massekonsentrasjon av partiklene på filtrene. Generelt er metallkonsentrasjonene for partiklene fra blomsterbutikken høyest, mens konsentrasjonene ved perrongen er lavere og konsentrasjonene ved 7-Eleven er lavest. Det ble påvist statistisk forskjell mellom lokasjonene for nesten alle metallene. Kun for kalium og aluminium var det ikke mulig å påvise forskjell mellom lokasjonene. For kalsium og antimon ble det observert forskjell i Kruskal-Wallis-H testen, men forskjellen ble ikke påvist i kontrastanalysen. Kruskal-Wallis-H tester med p-verdi over 0,025 vil ikke påvise individuelle forskjeller mellom lokasjoner med kontrastanalyse.

Metallene presentert i tabell 5.1 viser svært høye konsentrasjoner av jern, fra 700 til over 1000 g/kg avhengig av lokasjon som tilsier at partiklene utgjør hovedsakelig jern. Massekonsentrasjon av jern for hver prøve er gitt i figur 5.1. Flere målinger ved blomsterbutikken og perrongen viste jernkonsentrasjoner på over 1000 g/kg som indikerer at jern utgjør mer enn partiklenes masse. Det tyder da på at metoden overestimerer jern. Laveste måling på blomsterbutikken var også relativt høy. Forholdet mellom jern og mangan er av særlig interesse ettersom det kan være beskrivende for kilden til partiklene. I stål som brukes som skinner på togspor er forholdet mellom mangan over jern på 0,1% (Moreno et al., 2015). Forholdet mellom mangan og jern i prøvene ble bestemt til å ligge på 0,1% med HR-ICP-MS, og det tyder på at metallene partiklene stammer fra stålet på jernbanen.
Tabell 5.1: Medianverdier, interkvartil rekkevidde (IQR), minimums- og maksimumsverdier for målinger fra elementer målt på ICP-MS fra tre forskjellige lokasjoner på Nationaltheatret stasjon. P-verdier for statistiske analyser er også gitt. Kruskal-Wallis-H tester ble gjennomført for de tre lokasjonene for å påvise forskjell mellom medianene for de tre lokasjonene. Tosidig kontrastanalyse påviser forskjell mellom hver av de forskjellige lokasjonene. Parvis Wilcoxon merket-rang test påviste om nattmedianen var mindre enn dagmedianen for de samme målingene. Rødfargede verdier indikerer at signifikante tester, der p-verdien er lavere enn signifikansnivået (0,05).

		7-Eleven (7)		В	lomsterbutikk	(B)		Perrong (P)		Kruskal-Wallis- ⊔	K	ontras	t-	Wilcoxon
	B. B. a. H. a. a.	100		B. C. altau	11-11		B.C. altern	100			Dåvi	analyse	- kiell	
Element	iviedian			iviedian			iviedian			p-verdi	Pav		кјеп	p-verdi
	(g/кg)	(g/кg)	(g/кg)	(g/кg)	(g/кg)	(g/кg)	(g/кg)	(g/кg)	(g/кg)		/-B	/-P	B-P	
AI	14	11-17	5-19	16	15-21	10-27	17	14-19	9-21	0,12	-	-	-	0,0013
As	0,067	0,054-	0,03-	0,114	0,10-0,12	0,08-	0,090	0,080-	0,05-0,12	4,3E-05	Ja	Ja	Nei	0,43
_		0,075	0,09			0,32		0,104						
Ва	10	8,0-13	6-14	16	14-17	12-20	13	11-14	6-15	0,00038	Ja	Nei	Ja	0,12
Са	23	20-26	14-34	29	26-33	21-40	23	21-27	13-31	0,031*	Nei	Nei	Nei	0,00084
Cd	0,050	0,037- 0,060	0,03- 0,08	0,077	0,066- 0,082	0,06- 0,10	0,066	0,060- 0,073	0,03-0,08	0,0029	Ja	Nei	Nei	0,095
Cr	3,1	2,5-3,5	1,7-4,6	5,4	4,8-5,6	2,9-6,0	4,3	4,1-4,6	2,3-5,7	0,00021	Ja	Nei	Nei	0,073
Cu	19	18-25	12-31	36	30-38	22-43	30	28-33	15-43	0,00020	Ja	Nei	Nei	0,0085
Fe	700	570-760	420- 1000	960	860-1000	800- 1120	890	770-930	450- 1200	0,0031	Ja	Ja	Nei	0,12
K	6,8	5,4-8,3	4-9	7,3	5,7-10	4-16	6,8	5,6-7,4	4-21	0,62	-	-	-	0,0085
Mg	8,1	6,8-9,0	5-13	10	9,3-12	7-13	9,4	8,3-9,9	5-11	0,047	Ja	Nei	Nei	0,0040
Mn	7,2	5,7-7,8	4-10	10	9,4-11	8-33	9,7	9,0-11,0	5-36	0,00043	Ja	Ja	Nei	0,52
Мо	3,4	3,1-4,5	2,1-5,3	6,0	5,1-6,4	4,5-7,5	4,8	4,4-5,7	2,3-6,7	0,00096	Ja	Nei	Nei	0,35
Na	7,7	6,7-8,6	4-11	6,7	5,8-7,1	3-11	4,8	4,3-6,3	3-9	0,01569	Nei	Ja	Nei	0,0047
Ni	0,77	0,61-0,90	0,5-1,4	1,2	1,1-1,3	0,9-9,9	0,93	0,9-1,2	0,5-1,8	0,0022	Ja	Nei	Nei	0,43
Pb	0,047	0,039- 0,052	0,03- 0,06	0,072	0,061- 0,085	0,05- 0,09	0,054	0,052- 0,063	0,03-0,11	0,0015	Ja	Nei	Nei	0,0075
Sb	2,2	2,0-3,0	1,3-4,6	3,2	2,7-3,8	1,2-4,5	3,5	3,1-3,7	1,8-4,7	0,040*	Nei	Nei	Nei	0,24
v	0,16	0,15-0,20	0,09- 0,27	0,25	0,23-0,27	0,18- 0,34	0,23	0,20-0,23	0,11-0,27	0,0015	Ja	Nei	Nei	0,39
Zn	8,0	6,9-10	5-13	13	12-14	9-15	11	10-12	6-15	0,0016	Ja	Nei	Nei	0,030
Zr	8,8	7,1-11	5-12	15	12-16	11-19	11	9,7-13	5-16	0,00057	Ja	Nei	Nei	0,6777

*Tosidig kontrastanalyse har høyere krav til testobservator enn Kruskal-Wallis-H test.

I vedlegg IV, tabell IV-3 er gjennomsnitt, standardavvik og relativt standardavvik (RSD) gitt for de samme dataene. Det antas tilfredsstillende høy presisjon med relativt RSD under 20% for analytiske prøver. Ingen av gjennomsnittsverdiene bestemt ved 7-Eleven eller perrongen hadde RSD under 20%. For blomsterbutikken var RSD under 20% for barium, kalsium, kadmium, kobber, krom, jern, magnesium, vanadium og sink. Ettersom prøvene er tatt på forskjellig tid på døgnet og tatt over en uke, vil tidsmessig variasjon påvirke presisjonen i målingene. Den parvise Wilcoxon testen er signifikant for flere metaller, og viser statistisk lavere målte prøver for natt enn for dag. Dette tyder på at tidsrelaterte målinger har en effekt på flere av metallene og kan utgjøre et bidrag til variasjonen for de andre metallene hvor forskjell på tid ikke ble påvist.

I figur 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 og 5.6 viser massekonsentrasjoner for henholdsvis kobber, vanadium, krom, mangan, arsen og nikkel for alle prøver ved Nationaltheatret stasjon. Usikkerheten for hver måling er bestemt av NILU sin usikkerhet for den akkrediterte metoden for å analysere svevestøv på filter med ICP-MS (NILU-U-112). Tendensen for de andre elementene er relativt likt jern. Generelt viser målinger gjort på dagen å ha høyere massekonsentrasjoner, men med stor variasjon mellom individuelle dager. Generelt viser også målinger gjort på 7-Eleven å ha lavere massekonsentrasjon enn for de andre lokasjonene. Nikkel, arsen og mangan har alle to målinger som viser seg å være særdeles høye: NT45 og 46 har konsentrasjoner som er langt over de andre målingene. Massekonsentrasjonen av mangan i NT69 er betydelig høyere enn i de andre prøvene (figur 5.4). Det samme gjelder for nikkel og arsen i mindre grad. NT45 og NT69 er prøvetatt på samme tid i uka, mellom 17:00-05:00, lørdag kveld til søndag morgen, men på ulike lokasjoner. Det kan indikere at togtrafikk eller annen aktivitet på stasjonen lørdag kveld/natt til søndag var kilde til forekomst av nikkel, arsen og mangan. Ingen andre elementer ble bestemt i like høye konsentrasjoner. Det ble heller ikke målt spesielt høye konsentrasjoner ved 7-Eleven butikken. Partikkelmassen på filtrene var verken lavt eller høyt for disse målingene. Målingene gir kun indikasjoner over de to ukene disse målingene er tatt er datagrunnlaget for tynt til å trekke konklusjoner. Da mangan, arsen og nikkel alle utgjør helserisiko vil det vært av interesse å undersøke om høyt utslag i samme tidsperiode var gjeldende over flere uker ved begge lokasjoner.



Figur 5.1: Massekonsentrasjon i partikler på filter fra Nationaltheatret jern, målt med HR-ICP-MS for hver prøve. Fargelagt etter lokasjon og tidsperiode svevestøv ble samlet på filter. Standardavvik er basert usikkerhet for enkeltmålinger brukt i metode NILU-U-112..

27



Figur 5.2: Massekonsentrasjon i partikler på filter fra Nationaltheatret for kobber, målt med HR-ICP-MS for hver prøve. Fargelagt etter lokasjon og tidsperiode svevestøv ble samlet på filter. Standardavvik er basert usikkerhet for enkeltmålinger brukt i metode NILU-U-112.



Figur 5.2: Massekonsentrasjon i partikler på filter fra Nationaltheatret for vanadium, målt med HR-ICP-MS for hver prøve. Fargelagt etter lokasjon og tidsperiode svevestøv ble samlet på filter. Standardavvik er basert usikkerhet for enkeltmålinger brukt i metode NILU-U-112.



Figur 5.3: Massekonsentrasjon i partikler på filter fra Nationaltheatret for krom, målt med HR-ICP-MS for hver prøve. Fargelagt etter lokasjon og tidsperiode svevestøv ble samlet på filter. Standardavvik er basert usikkerhet for enkeltmålinger brukt i metode NILU-U-112.



Figur 5.4: Massekonsentrasjon i partikler på filter fra Nationaltheatret for arsen, målt med HR-ICP-MS for hver prøve. Fargelagt etter lokasjon og tidsperiode svevestøv ble samlet på filter. Standardavvik er basert usikkerhet for enkeltmålinger brukt i metode NILU-U-112.



Figur 5.5: Massekonsentrasjon i partikler på filter fra Nationaltheatret for arsen, målt med HR-ICP-MS for hver prøve. Fargelagt etter lokasjon og tidsperiode svevestøv ble samlet på filter. Standardavvik er basert usikkerhet for enkeltmålinger brukt i metode NILU-U-112.



Massekonsentrasjon Nikkel

Figur 5.6: Massekonsentrasjon i partikler på filter fra Nationaltheatret for nikkel, målt med HR-ICP-MS for hver prøve. Fargelagt etter lokasjon og tidsperiode svevestøv ble samlet på filter. Standardavvik er basert usikkerhet for enkeltmålinger brukt i metode NILU-U-112.

5.2. Korrelasjon mellom metaller

Spearman Rank Sum korrelasjoner ($\rho(rho)$) ble beregnet for et utvalg av metaller ved hver av det tre lokasjonene. Tabell 5.2, tabell 5.3 og tabell 5.4 er korrelasjonsmatriser for metaller målt ved henholdsvis 7-Eleven, blomsterbutikken og på perrongen. I matrisene er korrelasjonen ρ i nedre triangel, p-verdiene for test er i øvre kvadrant.

Ved 7-Eleven (tabell 5.2) var det korrelasjon mellom de fleste metallene. Kun aluminium, bly og vanadium var ikke korrelert med noen av metallene. Sterk korrelasjon mellom metallene arsen, barium, kalsium, krom kobber, jern, magnesium, mangan, antimon og zink kan indikere at metallene kommer fra samme kilde. Korrelasjon mellom metallene i blomsterbutikken (tabell 5.3) ble i mindre grad påvist. I blomsterbutikken var korrelasjonen mellom metallene svakere Det ble påvist signifikant korrelasjon mellom nikkel og arsen ved blomsterbutikken, som reflekter de høye. Prøvene fra perrongen (tabell 5.4) viste større korrelasjon mellom metallene sammenlignet med 7-Eleven. Særlig viser vanadium statistisk signifikant positiv korrelasjon mellom aluminium, kalsium, krom, jern og magnesium, i tillegg til god korrelasjon mellom antimon og sink. I motsetning viste vanadium ingen korrelasjon med andre metaller i 7-Eleven (tabell 5.2). Det kan tyde på andre kilder til vanadium i 7-Eleven, eller at partiklene med vanadium måles 7-Elevenbutikken i mer varierende grad. Sink korrelerer positivt med kalsium, kobber og magnesium, og sink viser korrelasjon med både jern og barium. Partiklene ved perrongen viser trolig, i likhet med partiklene fra blomsterbutikken, større variasjon i metallsammensetning enn for 7-Eleven. Denne variasjonen kan forklares med et annet luftbilde i 7-Eleven enn for de andre lokasjonene. 7-Eleven er et lukket rom med egen ventilasjon. Mesteparten av partiklene i rommet kan antas å komme fra kilder innad i rommet eller fra ventilasjonen. De høye konsentrasjonene av metaller indikerer at partiklene kommer fra togtrafikken, men kan komme hovedsakelig gjennom ventilasjonen som henter luft fra Oslotunnelen.

Tabell 5.2: Korrelasjonsmatrise av Spearman Rank Sum Korrelasjon med tilpassede p-verdier. Nedre triangel er Spearman korrelasjonskoeffisienter mellom metaller målt i 7 -Eleven butikken ved spor 3 og 4 på Nationaltheatret stasjon. Øvre triangel er p-verdier for testing for korrelasjon mellom metallene. Korrelasjonskoeffisient har fargegradient fra lave(røde) verdier til høye (blå). P-verdiene er justert med Holms metode for å bevare statistisk styrke, blåfargede ruter er under signifikansnivå på 0,05.

	7-Eleven																
	Al	As	Ва	Са	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Мо	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Zr
Al	<u>p→</u> o↓	0,19	1,0	0,21	1,0	1,0	1,0	1,0	0,48	0,69	1,0	1,0	0,32	1,0	1,0	1,0	1,0
As	0,76	<u>ρ→</u> ρ↓	0,087	0,0042	0,74	0,066	0,13	0,012	0,0055	0,0073	0,40	0,1	1,0	0,047	0,13	0,07	0,11
Ва	0,54	0,80	<u>ρ→</u> ρ↓	0,0020	0,0073	0,0020	0,0005	0,0013	0,0042	0,0055	0,012	0,0003	1,0	0,0013	1,0	<0,0001	<0,0001
Ca	0,76	0,91	0,92	<u>p→</u> ρ↓	0,056	0,0073	0,018	0,0013	<0,0001	0,0001	0,21	0,012	1,0	0,027	0,99	0,0042	0,0042
Cd	0,50	0,66	0,90	0,83	<u>ρ→</u> ρ↓	0,022	0,027	0,0089	0,066	0,018	0,0073	0,014	1,0	0,087	1,0	0,018	0,012
Cr	0,50	0,82	0,92	0,90	0,86	<u>p→</u> ρ↓	<0,0001	0,0020	0,0008	0,0042	0,0055	<0,0001	1,0	0,0073	1,0	0,0005	0,0008
Cu	0,50	0,78	0,94	0,87	0,85	0,97	<u>p→</u> ρ√	0,0089	0,0073	0,032	0,0020	<0,0001	1,0	0,0042	0,99	<0,0001	0,0020
Fe	0,62	0,88	0,93	0,93	0,89	0,92	0,89	<u>p→</u> ρ↓	0,0042	<0,0001	0,0073	0,0020	1,0	0,0029	1,0	0,0020	0,0008
Mg	0,70	0,90	0,91	0,98	0,82	0,94	0,90	0,91	<u>p→</u> ρ√	0,0008	0,17	0,0042	1,0	0,0323	0,74	0,0042	0,0073
Mn	0,67	0,90	0,90	0,96	0,87	0,91	0,85	0,97	0,94	<u>p→</u> ρ↓	0,075	0,0055	1,0	0,0073	1,0	0,0089	0,0013
Мо	0,38	0,71	0,88	0,76	0,90	0,90	0,92	0,90	0,77	0,81	<u>p→</u> ρ↓	0,0020	1,0	0,018	1,0	0,0042	0,012
Ni	0,46	0,80	0,95	0,88	0,87	0,99	0,98	0,92	0,91	0,90	0,92	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	0,00050	1,0	<0,0001	<0,0001
Pb	0,73	0,56	0,21	0,41	0,22	0,12	0,17	0,34	0,34	0,36	0,17	0,12	<u>p→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0
Sb	0,50	0,83	0,93	0,85	0,80	0,90	0,91	0,92	0,85	0,90	0,87	0,94	0,25	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	0,0005	0,0005
V	0,59	0,78	0,53	0,64	0,31	0,58	0,64	0,55	0,66	0,55	0,48	0,58	0,62	0,63	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0
Zn	0,51	0,82	0,99	0,91	0,87	0,94	0,97	0,92	0,91	0,89	0,91	0,97	0,22	0,94	0,62	<u>p→</u> ρ↓	<0,0001
Zr	0,48	0,79	0,97	0,91	0,88	0,94	0,92	0,94	0,90	0,93	0,88	0,97	0,15	0,94	0,50	0,97	

Tabell 5.3: Korrelasjonsmatrise av Spearman Rank Sum Korrelasjon med tilpassede p-verdier. Nedre triangel er Spearman korrelasjonskoeffisienter mellom metaller målt i blomsterbutikken ved spor 3 og 4 på Nationaltheatret stasjon. Øvre triangel er p-verdier for testing for korrelasjon mellom metallene. Korrelasjonskoeffisient har fargegradient fra lave(røde) verdier til høye (blå). P-verdiene er justert med Holms metode for å bevare statistisk styrke, blåfargede ruter er under signifikansnivå på 0,05.

Blomste	Blomsterbutikken																
	Al	As	Ва	Са	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Zr
Al	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
As	0,20	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,21	1,0	0,0015	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ва	-0,073	0,055	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	<0,001	1,0	1,0	0,021	1,0	1,0	0,021	1,0	1,0	1,0	1,0	0,64	1,0
Ca	0,64	0,29	0,33	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	0,86	1,0	0,031	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cd	-0,091	-0,064	0,97	0,21	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	0,078	1,0	1,0	0,059	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cr	-0,0091	0,28	0,66	0,39	0,62	<u>ρ→</u> ρ↓	0,38	0,64	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,54	0,26	1,0
Cu	0,49	0,23	0,56	0,75	0,50	0,80	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,10	1,0
Fe	-0,23	0,14	0,90	0,28	0,86	0,77	0,50	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	0,078	1,0	1,0	1,0	0,13	1,0	1,0
Mg	0,43	0,40	0,36	0,89	0,25	0,60	0,74	0,49	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mn	0,009	0,83	0,13	-0,073	0,10	0,27	0,03	0,27	0,12	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	0,059	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Мо	0,018	0,13	0,90	0,47	0,87	0,57	0,52	0,86	0,49	0,17	<u>ρ→</u> ρ√	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0089
Ni	0,15	0,95	0,10	0,23	0,036	0,36	0,28	0,19	0,35	0,87	0,18	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Pb	0,68	0,50	-0,26	0,37	-0,28	-0,15	0,21	-0,45	0,11	0,27	-0,15	0,48	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0
Sb	0,15	0,064	0,26	0,13	0,31	0,51	0,45	0,33	0,36	0,018	0,19	0,15	-0,22	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0
V	-0,25	0,25	0,60	0,26	0,58	0,78	0,44	0,85	0,61	0,31	0,65	0,32	-0,43	0,58	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0
Zn	0,11	0,055	0,77	0,52	0,72	0,82	0,85	0,66	0,54	-0,082	0,57	0,10	-0,08	0,40	0,50	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0
Zr	-0,11	0,11	0,75	0,48	0,68	0,35	0,31	0,72	0,45	0,045	0,92	0,10	-0,15	-0,036	0,53	0,39	<u>ρ→</u> ρ↓

Tabell 5.4: Korrelasjonsmatrise av Spearman Rank Sum Korrelasjon med tilpassede p-verdier. Nedre triangel er Spearman korrelasjonskoeffisienter mellom metaller målt ved perrongen på spor 3 og 4 på Nationaltheatret stasjon. Øvre triangel er p-verdier for testing for korrelasjon mellom metallene. Korrelasjonskoeffisient har fargegradient fra lave(røde) verdier til høye (blå). P-verdiene er justert med Holms metode for å bevare statistisk styrke, blåfargede ruter er under signifikansnivå på 0,05.

Perre	ong																
	Al	As	Ва	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Мо	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Zr
Al	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	0,014	0,14	0,64	1,0	0,52	0,22	1,0	0,64	1,0	0,19	0,64	0,049	0,45	1,0
As	0,49	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,019	1,0	0,0003	0,25	1,0	1,0	1,0	1,0
Ва	0,53	0,36	<u>ρ→</u> ρ↓	0,75	1,0	0,67	1,0	0,089	0,10	1,0	0,16	1,0	1,0	1,0	0,22	0,28	0,14
Ca	0,89	0,47	0,70	<u>ρ→</u> ρ↓	0,25	0,28	0,75	0,64	0,074	1,0	0,89	1,0	0,12	0,35	0,024	0,049	1,0
Cd	0,81	0,34	0,60	0,78	<u>ρ→</u> ρ↓	0,45	0,031	0,22	0,14	1,0	0,25	1,0	1,0	0,49	0,14	0,019	0,73
Cr	0,72	0,55	0,71	0,78	0,75	<u>ρ→</u> ρ↓	0,09	0,22	0,45	1,0	0,67	1,0	1,0	0,49	0,031	0,52	0,40
Cu	0,66	0,38	0,62	0,70	0,87	0,83	<u>ρ→</u> ρ↓	0,73	0,89	1,0	1,0	1,0	1,0	0,95	0,73	0,014	1,0
Fe	0,73	0,48	0,83	0,72	0,79	0,79	0,71	<u>ρ→</u> ρ↓	0,0003	1,0	0,0005	1,0	1,0	1,0	0,0053	0,28	<0,0001
Mg	0,79	0,49	0,83	0,84	0,81	0,75	0,69	0,95	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	0,0009	1,0	1,0	0,73	0,0003	0,074	0,0036
Mn	0,62	0,88	0,19	0,57	0,43	0,48	0,43	0,37	0,42	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	0,0005	0,089	1,0	1	1,0	1,0
Мо	0,72	0,40	0,80	0,69	0,78	0,71	0,66	0,94	0,94	0,24	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	1,0	0,73	0,0076	0,49	0,0001
Ni	0,55	0,95	0,31	0,52	0,35	0,56	0,38	0,45	0,45	0,94	0,30	<u>ρ→</u> ρ↓	0,1235	1,0	1	1,0	1,0
Pb	0,80	0,78	0,50	0,82	0,50	0,57	0,41	0,52	0,64	0,83	0,48	0,82	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0	0,64	1,0	1,0
Sb	0,72	0,48	0,67	0,76	0,74	0,74	0,68	0,62	0,71	0,37	0,71	0,38	0,64	<u>ρ→</u> ρ↓	0,10	0,49	1,0
V	0,85	0,57	0,79	0,87	0,81	0,87	0,71	0,91	0,95	0,48	0,90	0,55	0,72	0,83	<u>ρ→</u> ρ↓	0,19	0,014
Zn	0,75	0,41	0,78	0,85	0,88	0,73	0,89	0,78	0,84	0,48	0,74	0,41	0,61	0,74	0,80	<u>ρ→</u> ρ↓	1,0
Zr	0,66	0,37	0,81	0,64	0,71	0,76	0,62	0,97	0,92	0,20	0,96	0,32	0,41	0,59	0,89	0,67	

5.3. PCA analyse av ICP-MS målinger

Det ble gjort prinsipal komponent analyse (PCA) av målingene fra ICP-MS. Et biplott av analysen er gitt i figur 5.7, med skåringer for prøvene, farget etter de tre lokasjonene; 7-Eleven, blomsterbutikken og perrongen. I analysen utgjorde PC1 og PC2 74% av variansen. Et screeplot som viser variansen for de seks første PC er i vedlegg V, som utgjorde over 90% av variansen for hele analysen. Loadingene er vist som eigenvektorer for PC1 og PC2 for hvert element med tilstrekkelige verdier over LOQ i figur 5.7. For PC1 peker loadingene i negativ retning for samtlige elementer og tyder på at PC1 ikke skiller godt på elementene. Dette skyldes at elementene trolig er sterkt korrelerte og variasjonen i prøvene utgjør større variasjon enn forskjell mellom elementene. PC1 forklarer mindre variasjon for kalium, mangan, galium, tantal, tinn og natrium enn andre metaller. PC2 viser noe større spredning og forklarer noe variasjon mellom noen av metallene. Merkbart har blant annet sink, jern, kadmium, molybden, barium, kobber, sølv og kadmium positive loadings for PC2 viser korrelasjon slik som ble observert i tabell 5.2. Nikkel, germanium, mangan, kalium, natrium, litium og rubidium har negative loadings og viser lignende korrelasjon. PC2 beskriver om prøvene har ansamling av jordalkalimetallene, nikkel og mangan, eller flere av innskuddsmetallene, som jern, kobber og sink.

Skåringene vist som i biplottet (figur 5.7) kan forklares i en viss grad av loadingene. De skraverte områdene viser stort overlapp og at analysen forklarer lite av forskjellen mellom områdene. Punkter fra blomsterbutikken viser stor spredning, særlig over PC2, og mot negative skåringer for PC1. 7-Eleven er lite forklart av PC2, og har positiv påvirkning fra PC1. Det tyder på at PC1 beskriver forskjellene mellom blomsterbutikken og 7-Eleven butikken. Da alle metallene beskrives relativt likt av PC1 er det vanskelig å bestemme trender for metallene ved de forskjellige lokasjonene. Generelt forklarer variasjonen i metallene variasjonen som observeres for målingene fra blomsterbutikken i større grad enn for 7-Eleven. Det kan indikere at variasjonen i partikkelsammensettingen fra 7-Eleven avhenger av andre variabler enn metallene målt. Perrongen beskrives i liten grad av PC1 og 2, og overlapper med arealene for de andre lokasjonene. 10 av 12 av prøvene fra perrongen har positive verdier for PC2 og kan indikere på at målingene har en noe sterkere trend for jern, kobber og zink.

PCA modellen gir indikasjoner som underbygger antagelser om lokasjonene, men ettersom det er stort overlapp for punktene er det vanskelig å konkludere på trender for lokasjonene. PC1 og PC2 beskriver henholdsvis 61% og 13% av variasjonen som utgjør 74% av den totale variasjon. For ideell PCA analyse burde de første PC forklare 90% variasjon i modellen.. Modellen gir svake indikasjoner på tendenser i metallsammensetting for partiklene som underbygger korrelasjonene observert tidligere, men mye tyder på at partiklene er ganske like og tyder på felles kilde.



Figur 5.7: Biplot av PCA-analysen for PC1 og PC2. Skåringen av prøvene fra ICP-MS analysen av punktene farget etter lokasjonen. Areal mellom punkter er skravert med samme farge. Loadings er illustrert med eigenvektorene til elementene. PC1 og PC2 utgjør omtrent 74% av variansen i analysen.

5.4. Metallsammensetning av partikler målt med µXRF

Et utvalg av filtrene som ble analysert med μ XRF er gitt i figur 5.8, hvor det på bildet er markert arealet som ble analysert. Andre rad av bilder viser jern fordelt på arealet kartlagt med μ XRF med stegstørrelse på 20 μ m. For NT62 er også jern semikvantifisert for arealet kartlagt. Alle bildene viser en jevn fordeling av jern over filteret. Bildet av jern for NT39 illustrerer godt at jernet sprer seg vilkårlig i formløse samlinger. Ettersom jern utgjør en stor del av partiklene antas det at mønstre i spredning på filteret vil følge jernpartiklene og for metaller som er nært korrelert med jern. Dette gir indikasjon på homogen fordeling for partiklene av jern, natrium sink, kobber og barium. Silisium er også homogent fordelt med unntak av et hotspot som diskuteres under. Antimon ble detektert i lave konsentrasjoner på NT02. Antimon har flere hotspots og indikerer en mer heterogen fordeling. Figur 5.9 viser hotspots for elementer av silisium, titan og kalsium. To bilder av punktmålinger på NT62 er også gitt i figur 5.9, semikvantifisering for punktmålingene er gitt i tabell 5.5.



Figur 5.8: Bilder tatt med μXRF. Hver kolonne har bilder fra samme prøve markert på øverste bilde. Øverste rad med er bilder tatt med optisk kamera av filter, merket med rødt er området målt med μXRF. Den midterste raden viser bilder av jern registrert. Ved NT62 ble massespektrumet kvantifisert for jern. Nederste rad er bilde av antimon, silisium og natrium semikvantifisert for hele området for henholdsvis prøvene NT02, NT39 og NT62.

Silisium varierer med hotspots så det kan indikere enkelte større partikler av silisium. Det kan spekuleres i hva hotspotene skyldes, det kan være glassfragmenter eller biter av betong fra stasjonsbygget. Kalsium og titan hotspots oppstår også, med høyere målte verdier på hotspotene. Det kan synes som at jern og elementene nært tilknyttet jern er homogent fordelt over filtrene. Elementer som ikke er nært tilknyttet til jern, som kalsium, titan og silisium ser ut til å kunne ha hotspots og mer heterogen fordeling på filtrene som ble skannet. I tabell 5.5 er de semikvantifiserte verdiene for punktmålinger fra NT62 på μ XRF gitt som normalisert massekonsentrasjon. Jern dominerer punktmålingene med varierende massekonsentrasjon og kobber, krom, mangan, nikkel, sink og barium blir i tillegg detektert ikke ulikt analysen gjort med ICP-MS. En stor andel av partiklene synes å stamme fra jernbanevirksomheten. Silisium utgjør en substansiell del av partiklene, og stammer trolig fra berggrunnen eller betong.



Figur 5.9: Punktmålinger fra NT62 på det eksponerte filteret, normaliserte masseverdier er gitt i tabell 5.5. Hotspots fra NT03, NT39 og NT62. Kalsium, titan og silisium ble observert i områdene for hotspots. Massekonsentrasjoner i disse punktene er gitt i tabell 5.5.

Tabell 5.5: Normaliserte massekonsentrasjoner målt i punkt på eksponert filter. Viser målinger av hotspots funnet med spektrumskann. Punktmålinger av NT62 er inkludert. Skann av hotspots og bilde av punktmålinger fra NT62 er gitt i figur 5.6.

		Punktmålinger					
	N	T02	NT39		NT62		
	(7-E	leven)	Blomsterbutikk		(Perron	g)	
	Ti partikkel	Ca partikkel 1	Ca partikkel 2	Si partikkel	Ca partikkel (object)	Punkt 1	Punkt 2
Al	2,3	0,2	1,0	1,5	2,2	2,2	2,5
Ва	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,9
Са	1,38	13,7	10,7	1,4	9	1,8	1,9
Cr	0	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
Cu	2,2	2,6	2,1	2,4	3,2	3,9	3,4
Fe	62	71,1	65 <i>,</i> 9	60,7	69,6	76,5	74,9
К	0,0	0,1	0,4	0,0	0,2	0,4	0,3
Mg	10	0,0	0,0	1,8	1,0	1,1	1,2
Mn	0,0	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7
Na	0,0	0,0	5,8	1,5	0,0	0,0	0,0
Ρ	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6
Ru	0,0	0,3	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
S	3,2	2,6	3,3	3,8	3,8	2,71	2,9
Si	15,7	7,2	6,5	25,5	7,8	8,1	9,3
Ti	2,2	1,1	0,7	0,3	0,0	0,0	0,0
Zn	0,4	0,4	0,7	0,4	0,9	1,2	1,1
Zr	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1

5.5. Transmisjon elektronmikroskop (TEM)

Med TEM ble bilder tatt av kobbergrider med inndampede partikkelsuspensjoner fra NT66, NT71, og NT38. Figur 5.10 viser bilder fra gridene i varierende forstørrelse for hver av prøvene. Gitt bildene var det særdeles krevende å bruke TEM til å bestemme størrelsesfordelingen av partiklene i suspensjonene. Bildene i figur 5.10 viser partikler i svært varierende størrelser. Det var ikke mulig å skille på hvorvidt partiklene var store enkeltpartikler, agglomerater eller aggregater. Flere av formene tyder på å være agglomerater siden kantene på flere av partiklene er frynsete og er sammensatt av flere små partikler, men det er fortsatt ikke mulig å vite hvor store noen av partiklene er. Bilde A viser en stor ansamling, med ujevn overflate og svarte flekker. Dette kan indikere på at ansamlingen er et agglomerat av forskjellige partikler av forskjellige størrelser, da flekkene kan være nanopartikler på 10-20 nm. På bildene enkeltpartikler observeres som spesifikke trekantformer eller mørke striper (figur 5.10: G), eller som runde frie partikler (figur 5.10: C og I). Dette bekrefter tilstedeværelse av nanopartikler i suspensjonen. Dette er av toksikologisk interesse da det er knyttet negative helseeffekter til nanopartikler som følge av høy relativ reaktivoverflate og større opptak i celler (Huang et al., 2017). For å redusere agglomerering og aggregering kunne det vært mulig å tilsette antiagglomererende forbindelser, som øker den elektrostatiske spenningen mellom partikler (Jiang et al., 2009). I Johnsen (2012) ble polysorbat 20 (Tween 20), et emulgeringsmiddel, brukt for å hindre nanopartikler av uranoksid fra å agglomerere. TEM analyse indikerte på liten agglomerering av partiklene tilsatt polysorbat 20. Det ble observert liten toksisitet tilknyttet fiskeegg ved konsentrasjoner på 2% (v/v). Derimot ble Tween 20 vist å gi hemmende vekst i cellekulturer av A549 av Eskandani et al. (2013) ved konsentrasjoner på 0,2% (v/v) for Tween 20. Tween 20 ville da ikke vært anbefalt bruke for å minke aggregering av partiklene da A549 skulle eksponeres for partiklene og det kunne bidratt til utilsiktet hemming av vekst.

Figur 5.11 viser bilder fra TEM, med søkelys på de minste partiklene observert og deres overflate. Partikler med spesifikk form indikerer at ordnete krystallstrukturer slik som trekantformede former, i motsetning til amorfe strukturer. Det kan observeres stripemønster over partiklene over partiklene. Dette indikerte at partiklene hadde krystallstruktur for partiklene (Rossbach, 2020) i motsetning til amorf form. Flere lignende striper på overflaten partikler kan observeres i avbildninger i figur 5.11. Bildene er merket med sirkler hvor det ble

. .

NT38 20 µg/mL



NT66 3 µg/mL



NT71 20 µg/mL



Figur 5.10: Bilder av partikler fra Nationaltheatret tatt med TEM. A, B og C er partikler fra luften i blomsterbutikken. D, E, F, G, H, I er partikler fra perrongen. Partiklene på bildene D, E og F er fra en partikkelsuspensjon i lavere konsentrasjon (3 μ g/mL), enn de andre bildene.

observert slike striper. Det reflekterer trolig individuelle partikler med krystallinsk struktur som en del av agglomeratene. Partikler fra undergrunnsstasjoner i metroen i Barcelona ble undersøkt med TEM av Moreno et al. (2015). Der ble det observert lignende krystallstrukturer for partiklene i svært varierende størrelsesorden, men enn stor andel nanopartikler. Det ble vist med skanning elektronmikroskop (SEM) at partiklene i stor grad syntes å bestå av jernflak, med oksiderte jernstrukturer på overflaten, en del enten som agglomerater eller aggregeringer.



Disse oksidert jernstrukturene ble identifisert til å ha lignende striper i TEM.

Figur 5.11: Bilder tatt med TEM. Bildene viser enkelt partikler i nanostørrelser. Tydelige striper indikerer at krystallstrukturer på partiklene, og flere er markert med røde ringer på bildene. Grid til bilde G ble førvasket med etanol for å redusere agglomerering ved inndamping.

5.6. EDS analyse av partikler på grid

EDS analyse av partiklene ble gjort for å undersøke elementsammensetning for et utvalg av partiklene på gridder. EDS-analyseresultatene er gitt i tabell 5.8 for målinger av partikler fra NT71 og NT66. I tabell 5.8 er masseprosent og atomprosent oppgitt for de detekterte elementene. Spektrum og hele analyse er gitt i vedlegg VII. Målingene for punkt 1 og 2 på NT71 og punkt 2 NT66 viste lignende massekonsentrasjoner målingene fra HR-ICP-MS og μ XRF. Det tyder på disse målepunktene er i stor grad fra jernpartikler som dominerer på de eksponerte filtrene. Da mesteparten av disse partiklene er jern og oksygen passer det med hypotesen om at partiklene består av jernoksider. Ved å sammenligne atomprosentene til jern og oksygen for disse punktene kan dominerende jernoksider bestemmes fra EDS målingene. Forholdet i NT66 punkt 2 kan tyde på maghemitt (γ -Fe₂O₃) eller hematitt (α -Fe₂O₃) med atomforhold på 2:3 mellom jern og oksygen. NT71 punkt 1 ligner mer på magnetitt (Fe₃O₄) da forholdet mellom oksygen er nærmere 3:4. Punkt 2 har høy andel atomprosent jern og kan indikere på større andel elementært jern. Sannsynligvis er sammensettingen av partiklene målt

	NT71	Punkt 1	NT71 Pı	unkt 2 NT71 Pur		inkt 3 NT66 Punkt 1			NT66 Punkt 2	
	Mass	Atom	Masse	Atom	Masse	Atom	Masse	Atom	Masse	Atom
	e%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0	20	50	13	38	5,7	29	45	64	24	53
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,9
Al	0,20	0,30	0,17	0,29	-	-	4,5	3,8	0,94	1,2
Si	2,05	2,9	1,6	2,6	1,9	5,4	28	23	2,6	3,2
Р	-	-	0,09	0,13	-	-	-	-	0,88	1,0
S	-	-	0,09	0,13	-	-	-	-	-	-
Са	0,43	0,43	0,10	0,11	-	-	0,20	0,12	-	-
Ті	-	-	-	-	-	-	16	7,6	0,17	0,12
V	-	-	-	-	0,50	0,79	-	-	-	-
Cr	-	-	0,13	0,11	-	-	-	-	0,60	0,41
Mn	0,42	0,30	0,24	0,20	-	-	-	-	0,49	0,31
Fe	59	42	67	55	15	22	2,6	1,0	53	33
Со	-	-	-	-	13	18	-	-	-	-
Cu	0,31	0,20	0,23	0,16	-	-	0,05	0,02	1,1	0,62
Zn	0,22	0,14	-	-	-	-	-	-	0,31	0,16
Zr	0,76	0,33	-	-	-	-	0,09	0,02	5,1	2,0
Мо	0,97	0,40	-	-	-	-	-	-	1,0	0,37
Ag	0,01	-	0,06	0,03	-	-	-	-	-	-
Au	16	3,2	16	3,8	63	26	3,8	0,44	7,6	1,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabell 5.8: Atom- og masseprosent for EDS-målinger målt på NT71 og NT66

for de forskjellige punktene såpass kompleks at flere oksider inngår i partiklene. Dette er forenlig med observasjoner gjort av Moreno et al. (2015) hvor det ble observert magnetitt, maghemitt, hematitt og elementært jern i svevestøvet.

NT66 punkt 1 målte høye andeler oksygen, silikon og titan. Partiklene analysert her vil trolig ha en sammensetning av titanoksider og silikater, som ikke er uvanlig å observere i jordmineraler. Observasjonen av silisium er ikke overaskende med tanke på at det ble også ble målt i store konsentrasjon ved hjelp av μ XRF. NT71 punkt 3 måler store mengder gull og relativt høye mengder kobolt. Gull ble ikke detektert på μ XRF og kun i svært små mengder med HR-ICP-MS (under LOQ for mange målinger). Siden gull ikke ble målt i så store mengder i tidligere analyser indikerer det på at gull blir introdusert til gridene under preparering av prøvene fra ukjente kilder.

5.7. Dynamisk Lys Spredning (DLS)

Ved bruk av DLS var det være mulig å bestemme størrelsesfordelingen i suspensjonene, med forbehold om usikkerhet tilknyttet stor mulighet for polydispersive partikler. I tabell 5.9 er gjennomsnittlig diameter på partiklene, med standardavvik, oppgitt for hver prøve målt. Hver av prøvene hadde teoretisk masse på 20 µg partikler/mL. Gjennomsnittet er basert på intensitetsdistribusjonen for målingene. Oppgitt er gjennomsnittlig polydispersiv indeks (pdI) som indikerer om det er stor variasjon i størrelsesfordelingen. Det er antatt at pdI under 0,7 gir at størrelsesfordelingen er liten og at det målingene er gyldige. Tabell 5.9 viser også antall replikater brukt i beregning av gjennomsnittet og standardavvikene. I vedlegg VIII er størrelsesfordelingene gitt i grafer for hver av de enkelte replikatene for hver enkelt prøve.

Prøver	Lokasjon	Intensitets gjennomsnittsdiameter (nm)	Polydispersiv indeks	Replikater
NT02	7-Eleven	275 <u>±</u> 116	0,71 <u>±</u> 0,23	5
NT38	Blomsterbutikk	315 <u>+</u> 193	1,00 <u>±</u> 0,01	5
NT66		766 <u>+</u> 231	0,79 <u>±</u> 0,15	5
NT71	Perrong	357 <u>+</u> 274	0,87 <u>+</u> 0,16	3
NT72		582 <u>+</u> 178	0,71 <u>±</u> 0,20	5

Tabell 5.9: Gjennomsnitts diameter (nm) ved måling av partikkelsuspensjoner med 20 μ g/mL partikler, målt med DLS. Oppgitt er også polydispersiv indeks som illustrerer om prøvene om partiklene har stor variasjon i størrelser.

Generelt for alle prøver er pdI over 0,7 for alle prøvene, derfor antas det at disse målingene ikke er gode for å bestemme størrelsesfordeling for prøvene. Da partiklene i suspensjon regnes som miljøprøver forventes det stor variasjon i partiklenes størrelser. Dette indikerer at partiklene i prøven ikke stabiliserer seg over tiden målingene ble tatt. Dette skyldes trolig at partiklene sedimenterer i forskjellig grad og hastighet som følge av variert form, størrelse og tetthet (Rossbach, 2020). Grafene av størrelsesfordelingen til partiklene i vedlegg VIII illustrer at suspensjonene er svært ustabile med mange forskjellige størrelsesfordelinger i måleperioden.

For målingene varierer størrelsen mellom prøvene. NT02 og NT38 hadde lavere målinger enn NT66, 71 og 72. Det kan indikere på at størrelsen på partiklene er noe mindre ved blomsterbutikken og 7-Eleven butikken, sammenlignet med partiklene fra perrongen. Dette kan skyldes at de minste og letteste partiklene, som nanopartikler, lettere blir transportert fra perrong og Oslotunnelen og opp i stasjonsområdet.

Størrelsesforskjellen mellom lokasjonen kan også forklares med forskjeller tilknyttet partikkelsammensetning og ekstraksjonen. Konsentrasjonen av partikler i prøvene er basert på den teoretiske massen av partikler som ble ekstrahert fra filtrene. Det antas at sammensetningen av partikler varierer mellom lokasjonene. Da vil det ikke være usannsynlig at det vil være variasjon mellom hvor mange partikler som ekstraheres i vann. De faktiske partikkelkonsentrasjonene vil trolig avvike fra teoretisk partikkelkonsentrasjon. Ved forskjellige konsentrasjoner vil partiklene agglomerere forskjellig, da høy konsentrasjon vil kunne gi større agglomereringer(Rossbach, 2020). Stor agglomerering måles i DLS som større diameter. Det er ikke utenkelig at partiklene fra perrongen inneholder i høyere grad vannløselige metallpartikler, sammenlignet med prøvene fra blomsterbutikken og 7-Eleven. Kilder som biltrafikk, fyring, matlaging (særlig for 7-Eleven hvor det stekes bl.a. pølser) og andre kilder ikke tilknyttet jernbanevirksomheten vil kunne gi opphav til varierende partikkelsammensetning på filtrene.

Da DLS ikke var god til å bestemme størrelsesfordelingen til partiklene ville det vært bedre å benytte andre teknikker. Særlig kan det være av interesse å kartlegge nanopartikkelstørrelsene. Nanopartikkel sporingsanalyse (NTA) har vist å gi tilfredsstillende målinger av størrelse for nanopartikler uten at større partikler dominerer (Hole et al., 2013). Det ville da også vært fordelaktig å analysere PM_1 eller $PM_{0,1}$ for å prøve å eliminere de aller største partiklene.

5.8. Toksikologisk effekt av partikler på A549 ved CFE

Toksisiteten til partikkelekstrakter fra filtrene hentet fra perrongen og blomsterbutikken ble vurdert med CFE-testen. Det ble valgt å eksponere cellene for en teoretisk partikkelkonsentrasjon på mellom 1 og 20 ug/ml. Med unntak av noen partikkelekstrakter det var begrenset mengde av (se vedlegg IX), ble hvert ekstrakt testet tre ganger. Figur (5.12) viser relativ kolonidannelse (RCFE) av lungecellene etter eksponering. Figuren sammenligner boksplott av RCFE målingene mellom blomsterbutikken og perrongen. Plottene indikerer øktende toksisk effekt på a549 celler ved økende partikkelkonsentrasjon. Stor vaiasjon i RCFE gjør det derimot vanskelig å bestemme faktisk effekt. Partikkelprøver fra blomsterbutikken viste medianeffekt over 80 % for alle partikkelkonsentrasjoner og det kan ikke påvises effekt av partiklene på A549. Plottene indikerer at det kan være krevende å skille lokasjonene fra hverandre ved de forskjellige konsentrasjonene. Partikkelprøver for perrong viste medianverdier for partikkelkonsentrasjoner på under 80 % og det kan antas toksisk effekt for disse partiklene, men stor variasjon i RCFE målinger gir stor usikkerhet i om det faktisk observeres effekt. Figuren viser også forskjell i RCFE for tidspunktene filterprøvene ble samlet, ved samme partikkelkonsentrasjon (20 µg/mL). Det vises ikke toksisk effekt ved dag eller natt. Antas ingen forskjell i toksisk effekt avhengig om når på døgnet prøven er tatt.



Figur 5.12: Illustrerer relativ kolonidannelse (RCFE) av partikler fra blomsterbutikken og perrong ved Nationaltheatret stasjon over økende partikkelkonsentrasjon for A549 celler. Forskjell i RCFE for mellom dag og natt målinger ved partikkelkonsentrasjon er også 20 μg/mL gitt. Den blå linjen på 80% markerer nivået som målingene må ligge under for å anta effekt.

For å undersøke hvorvidt det kunne observeres signifikant reduksjon i overlevelse ved forskjellige konsentrasjoner av partikkelmaterialet ble det laget en lineær regresjonsmodell basert på RCFE målingene. I modellen ble RCFE lagt inn som respons og partikkelkonsentrasjon, tidspunkt på svevestøvet ble samlet (natt eller dag) og prøvested (perrong eller blomsterbutikk) ble antatt som forklarende faktorer. Det ble antatt ingen interaksjoner mellom faktorene. Modellen hadde da som formål å undersøke hvilke faktorer som påvirket overlevelsesraten til cellene i effektforsøket. Signifikansnivå for testen ble satt til 5%. Testen viste signifikant forskjell mellom konsentrasjonene 1 μ g/mL og alle de andre konsentrasjonene, men viste ikke signifikant forskjell mellom lokasjonene eller tidene. Modellen antas å ikke være tilstrekkelig til å beskrive den toksikologiske effekten da antagelsen om normalfordeling ikke stemte. Shapiro-Wilks test for normalfordeling gjenkjente ikke dataen som normalfordelt (p<0,05).

Første replikat av NT61-64 ble gjennomført med partikkelkonsentrasjoner på 50 μ g/mL. Det ble målt RCFE for hver av brønnene på henholdsvis 3%, 0%, 2% og 8% (vedlegg IX), som indikerte på effekt ved denne konsentrasjonen. Det var derimot ikke nok partikler i suspensjonene til å teste samtlige prøver med partikkelkonsentrasjon på 50 μ g/mL. Fire datapunkter er for lite til å sikkert kunne konkludere at det er toksisk effekt av partiklene. For å påvise større effekt av svevestøvet på Nationaltheatret stasjon på A549 anbefales det å benytte et bredere spenn i konsentrasjoner som inkluderer konsentrasjoner opp til 50 μ g/mL.

5.9. Kilder til svevestøv på Nationaltheatret stasjon

Svevestøvet fra stasjonsområdet på Nationaltheatret har vist å ha et sammensatt partikkelbilde. Togtrafikken er antagelig kilden mesteparten av svevestøvet, men utelukker ikke en rekke andre kilder som bidragsytende til det totale støvbildet. Jern utgjør det utvilsomt mest dominerende elementet i partiklene med hensyn på massekonsentrasjon i målinger med HR-ICP-MS (tabell 5.1). Gjennom korrelasjonsanalyse ble det funnet sammenheng mellom jern, sink, barium, krom, vanadium og magnesium, og til en viss grad kobber og antimon på 7-Eleven butikken. Tabell 5.10 viser elementkonsentrasjon i partiklene målt ved 7-Elevenbutikken målt med ICP-MS og elementkonsentrasjoner i urban jord estimert på bakgrunn av målinger i over 300 europeiske byer (Alekseenko & Alekseenko, 2014). Elementkonsentrasjon i jordskorpa er også gitt i tabell 5.10.

Elementer	Mass	sekonsentrasjon (g/kg)	
	7-Eleven på Nationaltheatret Median (IQR)	Bakgrunn i urban jord	Bakgrunn i jordskorpen
AI	14 (11-17)	38,2	80,5
As	0,067 (0,054-0,075)	0,0159	0,017
Ba	9,7 (8,0-13)	0,853	0,65
Ca	23 (20-26)	53,8	29,6
Cd	0,050 (0,037-0,060)	9,0*E-04	1,3*E-04
Cr	3,1 (2,5-3,5)	0,080	0,083
Cu	19 (18-25)	0,039	0,047
Fe	700 (570-760)	22,3	46,5
К	6,8 (5,4-8,3)	13,4	25
Mg	8,1 (6,8-9,0)	7,9	18,7
Mn	7,2 (5,7-7,8)	0,729	1,0
Мо	3,4 (3,1-4,5)	0,0024	0,0011
Na	7,7 (6,7-8,6)	5,8	25
Ni	0,77 (0,61-0,90)	0,033	0,058
Pb	0,047 (0,039-0,052)	0,0545	0,016
Sb	2,2 (2,0-3,0)	0,001	5*E-04
V	0,16 (0,15-0,20)	0,105	0,090
Zn	8,0 (6,9-10)	0,158	0,083
Zr	8,8 (7,1-11)	0,256	0,170
Si	158*	289	295

Tabell 5.10: Sammenligning av massekonsentrasjon målt på 7-Eleven butikk på Nationaltheatret stasjon og bakgrunnsverdier i urban jord og jordskorpen vurdert av Alekseenko og Alekseenko (2014).

*målt med fra NT02 målt med µXRF og kun semikvanitativ.

Konsentrasjonene av barium, arsen, kadmium, krom, kobber, jern, mangan, nikkel, bly, antimon, vanadium og sink er alle høyere ved 7-Eleven butikken enn konsentrasjoner estimert i urban jord, og i jordskorpa. Flere av elementene viste god korrelasjon mellom hverandre som tyder på at de har samme opphav. Ettersom målingene fra 7-Eleven viste stor forskjell tyder det sterkt på en ekstern kilde ikke tilknyttet svevestøv utenfra, eller fra berggrunn. Dette forsterkes videre av mangan/jern masseforhold på 0,1% som indikerer sterk på kilder av stål, og god korrelasjon mellom sink og jern indikerer at jernstøvet ikke stammer fra berggrunn. Med μ XRF ble også silisium detektert i varierende grad avhengig av prøve, og viste lavere massekonsentrasjon enn bakgrunnsverdier for urban jord og jordskorpe. Silisium stammer trolig fra en rekke andre kilder som inkluderer erosjon og slitasje av berggrunn (WHO, 2006) og betong (Akbar-Khanzadeh et al., 2007) brukt i stasjonsbygningen. I miljøprøver generelt forventes det bidrag mange ulike kilder, og også i dette studiet er det trolig flere bidragsytere til partikkelsammensetningen i svevestøvet som ikke er identifisert. Med hensyn på mulig toksisitet antas metallstøvet fra jernbaneaktiviteten å utgjøre størst helserisiko.

5.10. Vurdering av toksiske egenskaper svevestøv på Nationaltheatret stasjon

Toksisitet tilknyttet metallsvevestøv avhenger av toksisiteten av metallene, biotilgjengelighet av metall og svevestøvets fysiske egenskaper til å gi negative helseeffekter. Av elementene detektert regnes arsen, bly, kadmium, krom(VI), mangan, nikkel og vanadium som toksiske ved relativt lave konsentrasjoner. De fleste av disse elementene blir man eksponert for mest gjennom mat og drikke, men eksponering kan forekomme gjennom luft. Luftkvalitetskriterier for metallene er bestemt av FHI (2013) som gjengitt i tabell 5.11. Der er også grenseverdier satt av Arbeidstilsynet for metallene, samt jern, kobber, sink og antimon (Arbeidstilsynet, 2017). Helseeffekt av eksponering for kobber, antimon, jern og sink gjennom luft er ikke nøye kartlagt og FHI har ikke oppgitt luftkvalitetskriterium for disse elementene. I tabell 5.11 er metallkonsentrasjonene i luft fra Nationaltheatret. Ved å sammenligne luftkvalitetskriteriene til FHI betraktelig for arsen, krom, mangan, nikkel og vanadium på alle lokasjoner. Sammenlignet med grenseverdiene på arbeidsplassen satt av Arbeidstilsynet er konsentrasjonen målt med HR-ICP-MS mye lavere enn grenseverdiene for samtlige elementer.

Tabell 5.11: FHI luftkvalitetskriterium for metaller i luft som årsmiddel for hvert av elementene (FHI, 2013), Arbeidstilsynets grenseverdier for metaller i luft på arbeidsplassen (Arbeidstilsynet, 2017) og middelverdi for metallinnholdet i svevestøv i luft på Nationaltheatret stasjon.

Element	FHI Luftkvalitet s-kriterier	Arbeidstilsynets grenseverdier	7-Eleven	Blomsterbutikk	Perrong
Arsen (ng/m³)	2	10000	3 <u>±</u> 1,1	7 <u>+</u> 2,9	15 <u>+</u> 2,0
Kadmium (ng/m³)	2,5	50000	2,3 <u>±</u> 0,74	4,2 <u>±</u> 0,8	11 <u>+</u> 2,6
Krom (ng/m³)	0,1*	500000	142 <u>+</u> 39	284 <u>+</u> 56	702 <u>+</u> 134
Mangan (µg/m³)	0,15	200	0,3±0,10	0,7 <u>±</u> 0,31	2 <u>±</u> 1,0
Nikkel (ng/m³)	10	50000	36 <u>+</u> 8,9	120±125	169 <u>+</u> 36
Bly (µg/m³)	0,1	500	0,0024 <u>+</u> 0,0010	0,004 <u>+</u> 0,0011	0,010 <u>+</u> 0,0021
Vanadium (µg/m³)	0,2**	200	8 <u>+</u> 3,3	14 <u>+</u> 2,6	35 <u>+</u> 7,4
Antimon (µg/m³)	-	500	0,11 <u>+</u> 0,032	0,17±0,049	0,6±0,12
Jern (µg/m³)	-	3000	33 <u>+</u> 9,8	54 <u>+</u> 8,8	142 <u>+</u> 30
Kobber (µg/m³)	-	1000	0,9 <u>+</u> 0,26	1,9 <u>+</u> 0,40	5±1,1
Sink (µg/m³)	-	5000	0,4 <u>±</u> 0,11	0,7 <u>+</u> 0,15	1,8 <u>±</u> 0,43

*kun for krom(VI) **døgnmiddel

Luftkvalitetskriteriene til FHI tar utgangspunkt i langvarig eksponering for disse elementene. For passasjerer er sjeldent ventetiden på stasjonsområdet særlig lang, og da forventes det liten helserisiko på tross av relativt høye konsentrasjoner av toksiske elementer for en vanlig passasjer. Personer i risikogrupper med luftveis-, hjerte- og karsykdommer er i større grad predisponerte for forgiftning av slike stoffer. Mennesker som allerede eksponeres for luftforurensing som anleggs-, industri- og veiarbeidere eller individer som røyker, kan få økt bidrag til eksponering for toksiske metaller, som øker sjansen for å utvikle negative helseeffekter. Røykere kan også være mer utsatt da sigaretter inneholder elementer som krom, arsen, bly, nikkel og kadmium (Caruso et al., 2013) og hyppige opphold ved Nationaltheatret kan bidrag til økt eksponering. Langtidseksponering på stasjonen er mest gjeldende for ansatte ved Nationaltheatret stasjon. Eksponering til elementene som overskrider ikke grenseverdiene for arbeidsplassen av Arbeidstilsynet. Derfor utgjør trolig svevestøvet lav helserisikoen for ansatte ved Nationaltheatret stasjon med tanke på toksisiteten av metaller i lufta.

Selv om konsentrasjonene i luft overskrider luftkvalitetskriteriene, vil potensielle effekter også avhenge av metallenes biotilgjengelighet i partiklene. Opptak av toksiske elementer i organismer skjer når elementene foreligger på løst form som lav masse molekyler (LMM). Derfor er toksisiteten til elementer i partiklene ofte koblet til løseligheten. Jiang et al. (2014) viste at elementer svevestøv fra urbant miljø i Hong Kong hadde svært varierende vannløselighet. Løselighet varierte for de forskjellige elementene og for størrelsen på svevestøvet. Finfraksjon $PM_{2.5}$ løselighet enn viste mye større grovfraksjon (10µm<d_p<2,5µm). Det skyldes at partikler med lav diameter har mye større relativ overflate til å løse vannløselige forbindelser. Jiang et al. (2014) fant at vanadium og kadmium viste løselighet for over 50% i grovfraksjon og over 70% for PM_{2.5}. Nikkel og krom viste ingen løselighet for grovfraksjonen, men viste løselighet på henholdsvis omtrent 50% og 20%. Schleicher et al. (2011) undersøkte vannløselighet av elementer fra svevestøv fra urbant miljø fra Beijing. Da ble det funnet at arsen viste vannløselighet på 50% og 30% for henholdsvis PM_{2,5} og total partikkelfraksjon. Basert på analysene tilsier det at flere av toksiske elementer i partikler viser løselighet i vann, og antas å være biotilgjengelige. Schleicher et al. (2011) og Jiang et al. (2014) beregner løselighet av partikler fra urbane miljøer og antas å ha forskjellige partikkelsammensetting sammenlignet med partikler fra Nationaltheatret stasjon. Det antas da variasjon i løselighet mellom disse urbane partiklene og partiklene fra Nationaltheatret stasjon. Det anbefales da å kartlegge løseligheten til partiklene i svevestøvet fra Nationaltheatret

Gitt partiklenes variasjon i størrelse og det ikke ble bestemt størrelsesfordeling på partiklene er det vanskelig å vurdere helserisiko basert på størrelsen til partiklene. Størrelse og form gir indikasjoner på hvor partikler avsettes i respirasjonssystemet. PM₁₀-fraksjonen fra Nationaltheatret viste svært varierende størrelsesfordeling og kan gi avsetting av partikler i hele respirasjonssystemet.. Det var ikke mulig å karakterisere størrelsene for å vurdere hvorvidt partiklenes fysiske egenskaper utgjør større helserisiko enn de toksiske elementene detektert i svevestøvet.

Analysene av partiklene fra svevestøvet har vist seg å inneholde flere elementer med forskjellige toksiske egenskaper. Mangan, vanadium, krom, arsen, kadmium og nikkel over luftkvalitetskriteriene satt av FHI i partiklene ved Nationaltheatret stasjon og jern, kobber og sink er også registrert i potensielt toksiske konsentrasjoner i partiklene. I tillegg utgjør partiklenes fysiske egenskaper ekstra stressfaktorer. Eksponering for svevestøv kan da gi opphav til flere stressfaktorer som kan gi additive, antagonistisk eller synergiske negative helseeffekter sammenlignet med eksponering for enkelte stressfaktorer og må tas hensyn til i vurdering av mulig helserisiko ved opphold på stasjonen.

6. Konklusjon

Svevestøvet som ble målt og samlet av NILU i 2016 viste gjennom analyse på flere instrumenter i å være dominert av jern og jernoksider. Flere elementer i svevestøvet ble bestemt for metaller som kobber, sink, nikkel, arsen, krom, vanadium og mangan. Ved korrelasjonsanalyse og PCA ble det oppdaget sammenheng mellom flere av elementene som tydet på felles kildeopphav for jern, barium, sink, krom, antimon, molybden, zirkonium og kobber. Flere av metallene er komponenter i forskjellige stållegeringer. Masseforholdet mellom mangan og jern ble vist til å ligge på 0,1% som er en indikator på at støvet kommer fra stål. På tross av at antimon ikke kunne kvantifiseres nøyaktig og verdiene trolig er underestimerte er verdiene høye nok til å tyde på høy konsentrasjon av antimon i svevestøvet. Andre studier av svevestøv fra undergrunnsstasjoner har detektert lignende metaller i relativt høye konsentrasjoner. Det kunne tydelig vises at partiklene i svevestøvet hovedsakelig stammet fra jernbaneaktiviteten og ikke utenfra stasjonen eller berggrunn.

Analyse av svevestøvet viste at nikkel, arsen, mangan, vanadium, og kadmium var i høyere konsentrasjoner i luften enn hva luftkvalitetskriterier satt av FHI anbefaler. Derimot var ingen målinger av metallene over grenseverdiene luft på arbeidsplassen satt av Arbeidstilsynet. Disse metallene antas å kunne være noe bidragsytende til negative helseeffekter hos ansatte på stasjonsområdet, men det antas lav helserisiko. På perrongen var konsentrasjonene betraktelig høyere for samtlige av metallene. Ansatte ved stasjonen og passasjerer oppholder seg i korte tidsperioder på perrongen og det antas kortvarig eksponering. Sårbare individer med respirasjon-, hjerte- og karlidelser kan derimot være sårbare for lave konsentrasjoner for toksiske metaller. Barn tåler lavere konsentrasjoner enn voksne og kan ha økt helserisiko ved eksponering.

Størrelsesfordeling ble forsøkt gjort på partiklene i svevestøvet. Ved bruk av TEM ble partiklene observert i svært varierende størrelser: fra 2 µm til 10 nm. De største partiklene virket å være aggregeringer eller agglomerater av mindre partikler. Det ble observert flere nanopartikler, med krystallinsk struktur. Tilstedeværelse av nanopartikler med høy aktiv overflate kan gi økt biotilgjengelighet for metaller. Partiklene ble også vist å bestå i stor grad av jernoksider, men det ble også detektert partikler av silikater og titan.

Eksponering av A549 celler for partiklene viste liten hemning av vekst ved kolonidannelse. Noe som tyder på at ekstraktene hadde liten toksisitet i de konsentrasjonene som ble testet. Ved høyere konsentrasjon av partikler i suspensjonene ville toksisk effekt trolig lettere påvises. Det er begrenset kunnskap om negative helseeffekter og risikovurdering av metaller i svevestøv, og hvorvidt svevestøv med høyt metallinnhold utgjør større risiko enn annet svevestøv. Det er et økt søkelys på nanopartikler av metaller, men fortsatt vet man lite om effekter av langvarig eksponering og emnet har vist seg å være komplekst. Svevestøvet på Nationaltheatret stasjon viste seg å inneholde flere toksiske metaller i konsentrasjoner som lå over grenseverdier satt av FHI, men under grenseverdier satt av Arbeidstilsynet. Uten å ha karakterisert biotilgjengelighet for toksiske metaller og størrelsesfordeling av partiklene i tilfredsstillende grad, mangler det informasjon til å fullstendig vurdere helserisiko for passasjerer og ansatte ved Nationaltheatret stasjon. Det er heller ikke gjort vurdering av avsetting for partiklene i lungene, opptak i kroppen og mekanismer for toksiske effekter i celler til å gi et fullstendig bilde av helserisikoen. Det bør også ta hensyn til samfallende effekter fra flere toksiske metaller og bidrag fra fysisk skade fra partiklene ved inhalering.

På bakgrunn av vurderingene gjort i denne oppgaven følges anbefalingene gjort av FHI i 2017 angående negative helseeffekter fra svevestøv på Nationaltheatret: Passasjerer antas i liten grad å være utsatt for stor helserisiko ved å oppholde seg på Nationaltheatret stasjon i kortere perioder, og det er liten grunn til å anta høy helserisiko for ansatte ved stasjonen. Sårbare individer er trolig mest utsatte for negative helseeffekter ved eksponering for svevestøv på Nationaltheatret stasjon om det utgjør et bidrag til et større eksponeringsbilde for luftforurensing. Mer informasjon trengs for å kartlegge toksisiteten av metallisk svevestøv og for å gjennomføre bedre risikovurdering av svevestøvet på Nationaltheatret. Derfor anbefales det at BaneNOR fortsetter tiltak for å redusere svevestøvmengder på Nationaltheatret stasjon, særlig i det øvre stasjonsområdet.

7. Referanser

- Akbar-Khanzadeh F., Milz S., Ames A., Susi P. P., Bisesi M., Khuder S. A. & Akbar-Khanzadeh M. (2007). Crystalline Silica Dust and Respirable Particulate Matter During Indoor Concrete Grinding—Wet Grinding and Ventilated Grinding Compared with Uncontrolled Conventional Grinding. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4 (10): 770-779. doi: 10.1080/15459620701569708.
- Alekseenko V. & Alekseenko A. (2014). The abundances of chemical elements in urban soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 147: 245-249. doi: https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.08.003.
- Arbeidstilsynet. (2016). *Veiledning om Klima og luftkvalitet på arbeidsplassen*. Trondheim: Arbeidstilsynet.
- Arbeidstilsynet. (2017). Forskrift omtiltaksverdier og grenseverdier for fysiskeog kjemiske faktorer i arbeidsmiljøet samtsmitterisikogrupper for biologiske faktorer (forskrift om tiltaksoggrenseverdier). Arbeidstilsynet. Trondheim: Arbeidstilsynet.
- Baumung C., Pflaum T., Schoeberl K., Kratz E. & Lachenmeier D. (2016). An update of definitions and regulations regarding nanomaterials in foods and other consumer products. I, s. 1-19.
- Biegert B. & Railio J. (2001). 2 TERMINOLOGY. I: Goodfellow, H. & Tähti, E. (red.) *Industrial Ventilation Design Guidebook*, s. 9-14. San Diego: Academic Press.
- Bukowiecki N., Gehrig R., Hill M., Lienemann P., Zwicky C. N., Buchmann B., Weingartner E. & Baltensperger U. (2007). Iron, manganese and copper emitted by cargo and passenger trains in Zürich (Switzerland): Size-segregated mass concentrations in ambient air. *Atmospheric Environment*, 41 (4): 878-889. doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.045</u>.
- Caruso R. V., O'Connor R. J., Stephens W. E., Cummings K. M. & Fong G. T. (2013). Toxic metal concentrations in cigarettes obtained from U.S. smokers in 2009: results from the International Tobacco Control (ITC) United States survey cohort. *International journal of environmental research and public health*, 11 (1): 202-217. doi: 10.3390/ijerph110100202.
- Colombi C., Angius S., Gianelle V. & Lazzarini M. (2013). Particulate matter concentrations, physical characteristics and elemental composition in the Milan underground transport system. *Atmospheric Environment*, 70: 166-178. doi: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.035.
- de Winter N. J., Sinnesael M., Makarona C., Vansteenberge S. & Claeys P. (2017). Trace element analyses of carbonates using portable and micro-X-ray fluorescence: performance and optimization of measurement parameters and strategies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32 (6): 1211-1223. doi: 10.1039/C6JA00361C.
- Dusinska M. (2018). Standard Operationg Procedure Colony forming efficiency assay (CFE). 3 utg., HEL17T010. Kjeller: Norsk Institutt for Luftforskning.
- EEA. (2019). Air Quality in Europe 2019 report. EEA Report | No 10/2019. Luxembourg: Det europeiske miljøbyrået.
- Eskandani M., Hamishehkar H. & Ezzati Nazhad Dolatabadi J. (2013). Cyto/Genotoxicity study of polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate (tween 20). *DNA and cell biology*, 32 (9): 498-503. doi: 10.1089/dna.2013.2059.

- Fauzie A. & Venkataramana G. (2017). Characterization of Particulate Matter Collected at Mysore City Roadways in Association with Urban Traffic Condition. Archives of Current Research International, 10: 1-17. doi: 10.9734/ACRI/2017/36803.
- FHI. (2013). Luftkvalitetetskriterier Virkninger av luftforurensing på helse. Rapport 2013:9. Oslo: Folkehelseinstituttet og Miljødirektoratet.
- FHI. (2015). Anbefalte faglige normerfor inneklima. Rapport 2015:1. Olso: Folkehelseinstituttet og Miljødirektoratet.
- Hak C. (2016). *Kartlegging av svevestøv (PM2.5 og PM10) ved Nationaltheatret stasjon, Oslo.* Kjeller: NILU.
- Hak C. (2018). Måling av svevestøv på Nationaltheatret stasjon April 2018. Kjeller: NILU.
- Haugstad C. R. (2015). *Bestemmelse av grunnstoffer og anioner i drikkevann og urin blant Saharawiske flyktinger - En vurdering av drikkevannskvalitet og ekspoeringsnivå i urin.* Ås: Norges miljø- og biovitenskapelige universitet.
- Hole P., Sillence K., Hannell C., Maguire C. M., Roesslein M., Suarez G., Capracotta S., Magdolenova Z., Horev-Azaria L., Dybowska A., et al. (2013). Interlaboratory comparison of size measurements on nanoparticles using nanoparticle tracking analysis (NTA). *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (12): 2101. doi: 10.1007/s11051-013-2101-8.
- Huang Y.-W., Cambre M. & Lee H.-J. (2017). The Toxicity of Nanoparticles Depends on Multiple Molecular and Physicochemical Mechanisms. *International journal of molecular sciences*, 18 (12): 2702. doi: 10.3390/ijms18122702.
- Innset B. (1997). *Målinger av nitrogenoksider og svevestøv på Nationaltheatret stasjon i Oslo*. Kjeller: NILU.
- Jakubowski N., Prohaska T., Rottmann L. & Vanhaecke F. (2011). Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry: Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26: 693. doi: 10.1039/c0ja00161a.
- Jensen K. A. (2019). Stabilisering av komplekser. Ås: NMBU.
- Jiang J., Oberdörster G. & Biswas P. (2009). Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (1): 77-89. doi: 10.1007/s11051-008-9446-4.
- Jiang S. Y. N., Yang F., Chan K. L. & Ning Z. (2014). Water solubility of metals in coarse PM and PM2.5 in typical urban environment in Hong Kong. *Atmospheric Pollution Research*, 5 (2): 236-244. doi: <u>https://doi.org/10.5094/APR.2014.029</u>.
- Johnsen I. V. (2012). Synthesis, characterization and uptake study of uranium nanoparticles (UO2 and U308) in eggs of Atlantic salmon (Salmo Salar). Masteroppgave. Ås: NMBU.
- Karlsson H. L., Holgersson Å. & Möller L. (2008). Mechanisms Related to the Genotoxicity of Particles in the Subway and from Other Sources. *Chemical Research in Toxicology*, 21 (3): 726-731. doi: 10.1021/tx7003568.

- Kaszuba M., McKnight D., Connah M., McNeil-Watson F. & Nobbmann U. (2008). Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering. *Journal of Nanoparticle Research*, 10: 823-829. doi: 10.1007/s11051-007-9317-4.
- Kaszuba M. (2017). *A basic introduction to Dynamic Light Scattering*: Malvern Pananalytical. Tilgjengelig fra: <u>https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/events-and-</u> <u>training/webinars/W180201BasicDynamicLightScattering.html</u> (lest 14.03.20).
- Lay J. C., Bennett Wd Fau Ghio A. J., Ghio Aj Fau Bromberg P. A., Bromberg Pa Fau Costa D. L., Costa Dl Fau - Kim C. S., Kim Cs Fau - Koren H. S., Koren Hs Fau - Devlin R. B. & Devlin R. B. (1999). Cellular and biochemical response of the human lung after intrapulmonary instillation of ferric oxide particles. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, 20 (4): 1044-1549 (Print).
- Lind O. C. (2020). *µXRF range*.
- Låg M., Refsnes M. & Øvrevik J. (2017). Vurdering av mulig helserisiko forbundet med høye svevestøvnivåer ved Nationaltheateret stasjon Oslo. Oslo, Norge: Folkehelseinstituttet
- Mariussen E. (2012). Analysis of antimony (Sb) in environmental samples, 2012/00347. Kjeller: Forsvaret Forsknings Intitutt (FFI).
- Miller M. R., Raftis J. B., Langrish J. P., McLean S. G., Samutrtai P., Connell S. P., Wilson S., Vesey A. T., Fokkens P. H. B., Boere A. J. F., et al. (2017). Inhaled Nanoparticles Accumulate at Sites of Vascular Disease. *ACS Nano*, 11 (5): 4542-4552. doi: 10.1021/acsnano.6b08551.
- Mirowsky J., Hickey C., Horton L., Blaustein M., Galdanes K., Peltier R. E., Chillrud S., Chen L. C., Ross J., Nadas A., et al. (2013). The effect of particle size, location and season on the toxicity of urban and rural particulate matter. *Inhalation toxicology*, 25 (13): 747-757. doi: 10.3109/08958378.2013.846443.
- Moreno T., Martins V., Querol X., Jones T., BéruBé K., Minguillón M. C., Amato F., Capdevila M., de Miguel E., Centelles S., et al. (2015). A new look at inhalable metalliferous airborne particles on rail subway platforms. *Science of The Total Environment*, 505: 367-375. doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.013</u>.
- Ponti J., Kinsner-Ovaskainen A., Norlen H., Altmeyer S., Andreoli C., Bogni A., Chevillard S., de A., Chung S.-T., Eom I., et al. (2014). *Interlaboratory comparison study of the Colony Forming Efficiency assay for assessing cytotoxicity of nanomaterials*.
- Ray P. D., Huang B.-W. & Tsuji Y. (2012). Reactive oxygen species (ROS) homeostasis and redox regulation in cellular signaling. *Cellular signalling*, 24 (5): 981-990. doi: 10.1016/j.cellsig.2012.01.008.
- Rossbach L. M. (2020). *DLS measurements and TEM imaging*. Ås: NMBU (Personlig meddeling 09.03.20).
- Schleicher N. J., Norra S., Chai F., Chen Y., Wang S., Cen K., Yu Y. & Stüben D. (2011). Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing – A contribution to health impact assessments of aerosols. *Atmospheric Environment*, 45 (39): 7248-7265. doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.067</u>.
- Shaffer J. P. (1995). Multiple Hypothesis Testing. *Annual Review of Psychology*, 46 (1): 561-584. doi: 10.1146/annurev.ps.46.020195.003021.

- Suciu I., Prodan L., Lazar V. & et al. (1981). Research on copper poisoning. *Medicina del Lavoro*, 72 (3): 190-197.
- Tipler P. A. & Mosca G. P. (2007). *Physics for Scientists and Engineers*. 6th utg. New York: W.H. Freeman.
- WHO. (2006). Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, W. H. O. Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution.
- WHO. (2016). *Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease*. Geneve, Sveits: World Health Organization.
- Yassi A., Kjellström T., de Kok T. & Guidotti T. L. (2001). *Basic Environmental Health*, b. 1. New York, USA: Oxford University Press.
Vedlegg IFiltre fra prøvetakning på Nationaltheatret stasjon i 2016

Tabell I-1: Filter tatt fra Nationaltheatret stasjon av NILU i 2016. Lokasjon, døgnperiode, klokkeslett start, dato start, ukedag og masse partikler samlet på filtrene.

Prøve	Lokasjon	Tid	Klokkeslett start	Dato start	Dag	Masse støv (mg)
NT1		Natt	17:00	15.03.2016	Tirsdag	1,590
NT2		Dagtid	05:00	16.03.2016	Onsdag	2,098
NT3		Natt	17:00	16.03.2016	Onsdag	1,437
NT4		Dagtid	05:00	17.03.2016	Torsdag	1,955
NT5	Sev	Natt	17:00	17.03.2016	Torsdag	1,463
NT6	'en	Dagtid	05:00	18.03.2016	Fredag	1,794
NT7	Eley	Natt	17:00	18.03.2016	Fredag	1,219
NT8	ven	Dagtid	05:00	19.03.2016	Lørdag	1,033
NT9		Natt	17:00	19.03.2016	Lørdag	0,818
NT10		Dagtid	05:00	20.03.2016	Søndag	0,881
NT11		Natt	17:00	20.03.2016	Søndag	0,667
NT12		Dagtid	05:00	21.03.2016	Mandag	1,195
NT37		Dagtid	05:00	05.04.2016	Tirsdag	1,778
NT38		Dagtid	05:00	06.04.2015	Onsdag	4,351
NT39		Natt	17:00	06.04.2016	Onsdag	1,433
NT40	m	Dagtid	05:00	07.04.2016	Torsdag	1,648
NT41	llon	Natt	17:00	07.04.2016	Torsdag	1,420
NT42	nste	Dagtid	05:00	08.04.2016	Fredag	1,750
NT43	erbu	Natt	17:00	08.04.2016	Fredag	1,563
NT44	ltik	Dagtid	05:00	09.04.2016	Lørdag	1,204
NT45	~	Natt	17:00	09.04.2016	Lørdag	1,286
NT46		Dagtid	05:00	10.04.2016	Søndag	1,281
NT47		Natt	17:00	10.04.2016	Søndag	1,534
NT48		Dagtid	05:00	11.04.2016	Mandag	2,146
NT61		Natt	17:00	19.04.2016	Tirsdag	4,031
NT62		Dagtid	05:00	20.04.2016	Onsdag	3,745
NT63		Natt	17:00	20.04.2016	Onsdag	4,696
NT64		Dagtid	05:00	21.04.2016	Torsdag	4,387
NT65		Natt	17:00	21.04.2016	Torsdag	4,039
NT66	Perr	Dagtid	05:00	22.04.2016	Fredag	5,815
NT67	guo	Natt	17:00	22.04.2016	Fredag	4,939
NT68		Dagtid	05:00	23.04.2016	Lørdag	3,614
NT69		Natt	17:00	23.04.2016	Lørdag	3,803
NT70		Dagtid	05:00	24.04.2016	Søndag	3,448
NT71		Natt	17:00	24.04.2016	Søndag	4,159
NT72		Dagtid	05:00	25.04.2016	Mandag	5,536

Vedlegg II Reagenser, referansemateriale til ICP-MS og

Tabell II-1:	Reagenser	brukt i	metoden

Kiomikalior	Konsontrasion	Producent	Eksporimont
Kjernikaller	Konsentrasjon	Produsent	Eksperiment
Salpetersyre, HNO ₃	12,1 M	Romil-SpA destillert	Prøveopparbeiding med
		hos NILU	mikrobølgeteknologi,
Hydrogenperoksid,	30 % (v/v)	Merck Suprapure	Prøveopparbeiding med
H ₂ O ₂			mikrobølgeteknologi
Svovelsyre, H ₂ SO ₄	95-97 % (v/v)	Merck EMSURE	Prøveopparbeiding med
			mikrobølgeteknologi
Milli-Q vann		Filtrert på Merck	Prøveopparbeiding med
		Millipak Express 40	mikrobølgeteknologi
		0,22µm membranfilter	Toksikologitest
			Ekstraksjon av partikler
Dulbecco's Phosphate		Sigma-Aldrich	Toksikologitest
Buffered Saline (BPS)		U	
Dulbecco's Modified		Sigma-Aldrich	Toksikologitest
Eagle Medium		J. J	
Fetal Bovine Serum		Sigma-Aldrich	Toksikologitest
(FBS)		U	
Penicillin-		Sigma-Aldrich	Toksikologitest
Streptomycin		-	_
blanding			
Trypsin	0,25 % (w/v)	Sigma-Aldrich	Toksikologitest
Trypan blå	0,4 % (w/v)	Nano EnTek	Toksikologitest
Metylenblå	1 % (w/v)	Sigma-Aldrich	Toksikologitest
Klorhexidin	10 mM (v/v)	Sigma-Aldrich	Toksikologitest
Rhenium	1 ppb	National Institute of	HR-ICP-MS analyse
internstandard		Standards &	
		Technology	
Kontrolløsninger med	100 ppt, 1 ppb,	Sigma-Aldrich	HR-ICP-MS analyse
alle målte elementer	10ppb	Ultra Scientific	
(Både HNO₃ og HCl	(Stock 10 µg/mL)		
løsninger)	, r-0, -1		

Element	BCR-176	BCR-176R	1640a	KII
Leverandør	Institute for Referen Measurement	ce Materials and	National Institute of Standards & Technology	
Benevning	mg/kg		mg/kg	µg/kg
Na		34800 ^a	3112 <u>+</u> 31ª	0,303±0,042
Cd	470 <u>+</u> 9	226±19	3,961±0,072	
Sb	412±18	850 <u>±</u> 50	5,064±0,045	
Ва		4650 ^a	150,6±0,74	
Pb	10870±170	5000±500	1,606±0,015	
U			25,15±0,26	
Mg			1050,2±3,4 ^a	0,184±0,03
AI			52,6±0,045	
Са			5570±16 ^a	0,153±0,039
V	43 ^a	35 <u>±</u> 6	14,93±0,21	
Cr	863 <u>+</u> 30	810±70	40,22±0,28	
Mn	1500 ^a	730 <u>±</u> 50	40,07±0,35	
Fe	21300±1100	13100±500	36,5±1,7	
Со	30,9±1,3	26,7±1,6	20,08±0,24	
Ni	123,5±4,2	117 <u>+</u> 6	25,12±0,12	
Cu63	1302 <u>+</u> 26	1050±70	85,07±0,48	
Zn66	25770±380	16800±400	55,2±0,32	
К39			575,3 <u>±</u> 0,2ª	0,204±0,042
As75	93,3ª	54±5	8,01±0,067	

Tabell II-2: Referanse materialer analysert med ICP-MS med tilhørende verdier for et utvalg av elementer.

Tabell II-3: Instrumenter og utstyr brukt i oppgaven.

Navn	Spesifikasjoner	Merke	Produsent
μXRF		M4 Tornado	Bruker
12-brønn plate	3,5cm ² overflate,	Nunclon Delta Surface	Thermo Scientific
Analysevekt	2 desimaler	MS3002S NewClassic MF	Mettler Toledo
Analysevekt	3 desimaler	PG503 Deltarange	Mettler toledo
Analysevekt	4 desimaler	CP224S	Sartorius
Celleteller		Countess	Invitrogen
EDS		SDD	JEOL
HR-ICP-MS		Element 2	Thermo Finnigan
HR-ICP-MS Autosampler		prepFAST 4DX	Elemental Scientific
Kamera til TEM		SC00D2	Orius
Klebemiddel		Tack-it	Fabercastell
Kvartsfilter	47 mm	QM-A	Whatmann
Lysmikroskop		DMIL	Leica
Mekanisk pipette	500-5000 μL	mLine	Sartorius
Mekanisk pipette	10-100 μL, 20-200 μL, 100-1000 μL, 500- 5000 μL	Finnpippette Focus	Thermo
Mikrobølgemaskin		UltraCLAVE	Milestone MLS GmbH
Nanopartikkelglass			
Plastfilm	4 μm tykk, 64 mm diameter	3526 Ultralene	SPEX SamplePrep
Reagensrør med lokk	15 mL		
Sentrifuge			
Sentrifugerør	15 mL, 50 mL, steril		VWR
Sentrifugerør	15 mL, steril, polypropylen		Sarstedt
Sentrifugerør	50 mL		
Sentrifugerør med filter	Fiilter Regenerert cellulose, 3000 MWCO	Amicon Ultra, med Ultracell 3K Filter	Millipore
Sprøyte	5 mL Luer slip		BD Plastipak
Sprøytefilter	25 mm diameter 0,2 μm PES membrane		VWR
Teflonrør med lokk			Milestone
TEM		2100F	JOEL
Termisk-optisk analyse		OC-EC Aerosol Analyzer	Sunset Laboratories
Ultralydbad		USC-300T	VWR
Vakuumpumpe			Vacuumbrand
Varmeskap	50 °C		Termaks
Varmeskap	37 °C		Binder
Vorteksmikser		VV3 Vortex	VVR
Vorteksmikser		MS 3 basic	IKA
X-cell	31 mm	Double Open-Ended	X-CELL [®]

Vedlegg III Bestemmelse av sertifiserte referansematerialer med ICP-MS

Tabell III-1: Beregnet innhold av elementer i SRM BCR-176 og BCR-176R gjort under analyse av partikler på filter fra Nationaltheatret med ICP-MS. Grønne celler var innenfor SRM sitt usikkerhetsområde, blå celler var innenfor usikkerhetsområde for NILU-U-112. Røde celler ble ikke registrert innenfor noen usikkerhetsnivåer.

Element	Benevning	BCR-176	BCR-176R
Cd	g/kg	0,47	0,22
Sb	mg/kg	41	66
Ва	g/kg		4,9*
Pb	g/kg	11	5,6
V	mg/kg	53*	33**
Cr	g/kg	0,49	0,49
Mn	g/kg	1,4*	0,73**
Fe	g/kg	20	12
Со	mg/kg	39	30
Ni	g/kg	0,17	0,12
Cu	g/kg	1,3	1,0
Zn	g/kg	25	16
К	g/kg		24
As	mg/kg	108*	56

*Ikke sertifisert for referansematerialet.

**Oppgitt med usikkerhetsområde i SRM, men ikke sertifisert for de verdiene.

Tabell III-2: Beregnet innhold av elementer i SRM 1640a og KII gjort under analyse av partikler på filter fra Nationaltheatret med ICP-MS. Grønne celler var innenfor referansematerialenes usikkerhetsområde, var innenfor usikkerhetsområde for NILU-U-110 for 1640a. Røde celler var utenfor begge områder.

Element	Benevning	1640a	KII
Na	mg/kg	2,1*	0,29
Мо	μg/kg	43	
Cd	µg/kg	4,1	
Sb	μg/kg	5,0	
Ва	mg/kg	0,16	
Pb	μg/kg	10	
Mg	mg/kg	1,0*	0,20
Al	μg/kg	47	
Са	mg/kg	5,8*	0,17
V	μg/kg	16	
Cr	μg/kg	37	
Mn	μg/kg	36	
Fe	µg/kg	34	
Со	µg/kg	22	
Ni	μg/kg	24	
Cu	µg/kg	70	
Zn	µg/kg	51	
К	mg/kg	0,61*	0,26
As	µg/kg	8,2	

*Ikke sertifisert verdi i 1640a, men ble sjekket mot NILU sitt usikkerhetsområde for metoden NILU-U-110.

Vedlegg IV Målinger, LOQ og LOD HR-ICP-MS

Vedlegg IV-1: Resultater far hver enkelt prøve i ICP-MS målinger gjort av partikler fra filtre hentet fra Nationaltheatret stasjon, gitt i g/kg partikler. Verdier målt under kvantifiseringsgrensa er oppgitt som røde tall og er gitt som mindre enn kvantifiseringsgrensa for elementet og den individuelle prøven. NT38 ble markert i gult og ble ikke brukt videre i beregningene. Oppgitt er også antall prøver målt over LOQ for hvert element. Elementene er gitt ved atomsymbol, atomvekt og oppløsningsprogram brukt for målingene.

	Li7(LR)	Be9(LR)	B11(LR)	Na23(LR)	Rb85(LR)	Sr88(LR)	Y89(LR)	Zr90(LR)
NT1	5,2E-03	<2,2E-03*	<0,79**	4,5	0,014	0,18	5,3E-03	5,6
NT2	8,3E-03	<1,6E-03*	<0,58**	7,6	0,034	0,26	9,6E-03	7,2
NT3	6,0E-03	<1,6E-03*	<0,58**	4,2	0,018	0,19	7,1E-03	5,9
NT4	0,010	<1,1E-03*	<0,41**	7,8	0,036	0,31	0,012	6,9
NT5	9,5E-03	<1,5E-03*	<0,55**	8,0	0,033	0,30	0,011	8,4
NT6	0,011	<1,2E-03*	<0,14*	8,4	0,041	0,34	0,013	9,2
NT7	8,1E-03	<1,8E-03*	<0,20*	7,1	0,029	0,34	0,011	10
NT8	0,010	<2,1E-03*	<0,23*	9,3	0,040	0,43	0,014	12
NT9	6,6E-03	<2,7E-03*	<0,29*	6,9	0,026	0,26	9,4E-03	7,7
NT10	0,012	<2,5E-03*	<0,27*	11	0,043	0,42	0,014	12
NT11	7,1E-03	<3,3E-03*	<0,36*	6,4	0,029	0,40	0,010	12
NT12	0,011	<1,8E-03*	<0,20*	10	0,044	0,43	0,014	11
NT37	6,5E-03	<1,2E-03*	<0,14*	3,3	0,021	0,32	9,3E-03	12
NT38	<1,0E-04*	<5,1E-04*	<0,056*	<0,022*	<9,7E-05**	<8,6E-05*	<9,2E-05**	<8,0E-03**
NT39	9,1E-03	<1,5E-03*	<0,56**	6,8	0,031	0,49	0,015	19
NT40	0,014	<1,3E-03*	<0,49**	11	0,045	0,54	0,017	15
NT41	8,5E-03	<1,5E-03*	<0,17*	6,6	0,031	0,51	0,014	18
NT42	0,013	<1,3E-03*	<0,14*	7,4	0,047	0,55	0,018	16
NT43	8,0E-03	<2,1E-03*	<0,23*	4,8	0,028	0,47	0,013	13
NT44	9,5E-03	<2,7E-03*	<0,30*	6,2	0,038	0,53	0,019	16
NT45	9,9E-03	<2,6E-03*	<0,28*	6,8	0,037	0,35	0,013	12
NT46	0,017	<2,6E-03*	<0,29*	8,4	0,079	0,46	0,019	11
NT47	8,5E-03	<2,2E-03*	<0,24*	5,5	0,035	0,44	0,015	15
NT48	0,014	<1,5E-03*	<0,17*	6,7	0,049	0,45	0,016	13
NT61	9,0E-03	<1,4E-03*	<0,15*	4,3	0,035	0,38	0,013	14
NT62	0,011	<8,8E-04*	<0,097*	6,2	0,042	0,53	0,017	16
NT63	0,010	<7,0E-04*	<0,26**	6,6	0,043	0,45	0,015	13
NT64	9,9E-03	<1,3E-03*	<0,14*	4,8	0,040	0,49	0,016	15
NT65	9,2E-03	<8,2E-04*	<0,30**	5,4	0,040	0,46	0,014	13
NT66	8,6E-03	<5,7E-04*	<0,21**	4,2	0,037	0,38	0,012	11
NT67	9,8E-03	<6,7E-04*	<0,24**	4,3	0,033	0,36	0,011	11
NT68	6,8E-03	<9,1E-04*	<0,10*	3,6	0,022	0,22	8,0E-03	6,7
NT69	0,014	<8,7E-04*	<0,095*	7,0	0,046	0,22	8,2E-03	5,3
NT70	0,010	<9,6E-04*	<0,35**	9,2	0,053	0,40	0,014	9,8
NT71	9,2E-03	<7,9E-04*	<0,29**	4,8	0,034	0,39	0,012	9,9
NT72	7,3E-03	<9,9E-04*	<0,11*	3,2	0,028	0,33	0,011	9,5
#	35	0	0	35	35	35	35	35
over								
LOQ								

	Nb93(LR)	Mo95(LR)	Ru101(LR)	Rh103(LR)	Pd105(LR)	Ag107(LR)	Cd111(LR)
NT1	0,048	2,1	<2,5E-04*	9,5E-04	6,8E-03	0,067	0,026
NT2	0,088	2,9	<6,2E-04**	1,2E-03	9,9E-03	0,081	0,034
NT3	0,060	2,2	<6,2E-04**	9,9E-04	6,4E-03	0,058	0,026
NT4	0,094	3,3	7,0E-04	1,6E-03	0,011	0,088	0,039
NT5	0,10	3,4	<5,9E-04**	1,5E-03	9,9E-03	0,081	0,038
NT6	0,11	3,2	8,7E-04	1,8E-03	0,014	0,10	0,054
NT7	0,083	3,9	<7,1E-04**	1,9E-03	0,013	0,12	0,057
NT8	0,11	4,9	<8,3E-04**	2,5E-03	0,018	0,18	0,082
NT9	0,079	3,3	<1,1E-03**	1,8E-03	0,012	0,090	0,046
NT10	0,12	4,3	<9,7E-04**	2,5E-03	0,012	0,080	0,055
NT11	0,100	5,3	<1,3E-03**	2,1E-03	0,015	0,13	0,066
NT12	0,12	5,0	<7,2E-04**	2,0E-03	0,016	0,13	0,066
NT37	0,096	4,5	7,4E-04	2,0E-03	0,014	0,11	0,056
NT38	<1,2E-04*	6,4E-03	<2,0E-04**	<1,5E-05*	<1,0E-04**	<5,2E-04**	<2,5E-04*
NT39	0,14	6,5	1,0E-03	2,4E-03	0,015	0,16	0,077
NT40	0,11	6,0	1,4E-03	2,9E-03	0,018	0,14	0,070
NT41	0,12	6,8	1,5E-03	3,1E-03	0,020	0,18	0,084
NT42	0,074	6,3	1,4E-03	3,4E-03	0,022	0,18	0,080
NT43	0,14	5,8	1,4E-03	2,9E-03	0,019	0,18	0,083
NT44	0,16	7,5	<1,1E-03**	3,9E-03	0,024	0,21	0,10
NT45	0,14	4,8	<1,0E-03**	1,9E-03	0,014	0,14	0,064
NT46	0,13	4,9	1,3E-03	3,2E-03	0,018	0,11	0,065
NT47	0,13	6,1	1,1E-03	2,3E-03	0,019	0,15	0,081
NT48	0,14	5,2	1,2E-03	3,0E-03	0,020	0,16	0,068
NT61	0,11	5,1	<5,4E-04**	2,3E-03	0,018	0,15	0,062
NT62	0,16	6,7	1,0E-03	3,7E-03	0,021	0,17	0,081
NT63	0,13	5,8	8,2E-04	2,4E-03	0,017	0,14	0,067
NT64	0,12	6,3	1,5E-03	2,8E-03	0,018	0,14	0,072
NT65	0,12	5,7	<9,6E-05*	2,9E-03	0,019	0,15	0,084
NT66	0,10	5,1	3,7E-04	2,3E-03	0,017	0,13	0,074
NT67	0,11	4,5	5,5E-04	2,3E-03	0,014	0,11	0,064
NT68	0,060	2,6	5,6E-04	1,4E-03	9,7E-03	0,079	0,041
NT69	0,084	2,3	5,8E-04	1,8E-03	0,012	0,067	0,034
NT70	0,12	4,5	7,6E-04	2,7E-03	0,018	0,11	0,071
NT71	0,11	4,5	8,1E-04	2,5E-03	0,016	0,10	0,061
NT72	0,084	4,1	8,0E-04	2,6E-03	0,014	0,11	0,058
# over LOQ	35	36	21	35	35	35	35

	Sn118(LR)	Sb121(LR)	Te125(LR)	l127(LR)	Cs133(LR)	Ba137(LR)	La139(LR)
NT1	0,76	1,3	<2,2E-03*	<2,6E-03*	6,3E-04	6,2	6,4E-03
NT2	0,39	1,7	<5,4E-03**	6,4E-03	1,3E-03	7,2	0,014
NT3	0,30	1,4	<5,4E-03**	0,023	7,5E-04	6,1	7,6E-03
NT4	0,32	2,1	5,9E-03	0,019	1,5E-03	8,7	0,018
NT5	0,38	2,5	7,9E-03	0,033	1,4E-03	9,6	0,015
NT6	0,34	2,2	7,5E-03	0,044	1,8E-03	9,9	0,018
NT7	0,40	2,2	8,2E-03	0,052	1,1E-03	11	0,012
NT8	0,42	3,3	<7,3E-03**	0,059	1,6E-03	14	0,016
NT9	0,56	2,2	<2,8E-03*	0,081	1,1E-03	8,3	0,014
NT10	0,62	4,6	<8,6E-03**	0,067	1,5E-03	14	0,023
NT11	0,58	3,3	<0,011**	0,100	1,2E-03	14	0,013
NT12	0,51	2,9	7,4E-03	0,051	1,8E-03	13	0,021
NT37	0,31	2,8	7,1E-03	0,040	1,0E-03	12	0,010
NT38	0,033	<1,8E-03*	<5,2E-04*	0,017	<1,4E-05*	<3,6E-04*	<7,4E-06*
NT39	0,47	3,7	0,011	0,046	1,4E-03	16	0,015
NT40	0,37	2,8	9,8E-03	0,039	1,8E-03	16	0,022
NT41	0,37	2,6	0,012	0,049	1,5E-03	19	0,016
NT42	0,25	1,2	0,010	0,037	2,3E-03	17	0,022
NT43	0,59	4,0	0,017	0,048	1,2E-03	17	0,014
NT44	0,96	4,5	0,016	0,089	1,8E-03	20	0,019
NT45	0,73	2,5	0,012	0,085	1,6E-03	12	0,014
NT46	1,3	4,2	<9,0E-03**	0,066	2,8E-03	14	0,031
NT47	0,99	3,3	0,012	0,063	1,6E-03	16	0,019
NT48	0,96	3,2	9,2E-03	0,049	2,3E-03	15	0,022
NT61	0,38	2,8	9,9E-03	0,043	1,8E-03	14	0,014
NT62	0,70	4,7	0,012	0,025	2,1E-03	15	0,016
NT63	0,58	3,7	8,7E-03	0,019	2,0E-03	13	0,018
NT64	0,30	3,7	8,5E-03	0,039	1,9E-03	14	0,018
NT65	0,60	4,3	0,012	0,022	1,6E-03	14	0,016
NT66	0,26	3,2	0,014	0,017	1,6E-03	11	0,015
NT67	0,35	3,2	9,9E-03	0,020	1,5E-03	10	0,013
NT68	0,35	1,8	7,1E-03	0,029	1,0E-03	7,5	8,6E-03
NT69	0,32	2,3	4,2E-03	0,029	1,4E-03	6,4	0,011
NT70	0,56	3,7	0,012	0,026	2,1E-03	13	0,020
NT71	0,36	3,5	0,012	0,022	1,5E-03	12	0,015
NT72	0,24	3,4	0,010	0,032	1,2E-03	13	0,011
# over LOQ	36	35	27	35	35	35	35

	Ce140(LR)	Pr141(LR)	Nd146(LR)	Sm147(LR)	Eu153(LR)	Gd157(LR)	Tb159(LR)
NT1	0,011	1,2E-03	6,2E-03	8,0E-04	5,7E-03	1,4E-03	1,6E-04
NT2	0,028	3,5E-03	0,015	2,2E-03	7,3E-03	3,2E-03	4,4E-04
NT3	0,014	1,6E-03	6,8E-03	1,3E-03	4,9E-03	1,5E-03	2,0E-04
NT4	0,036	3,9E-03	0,016	2,9E-03	8,8E-03	4,4E-03	5,1E-04
NT5	0,031	3,4E-03	0,014	2,3E-03	8,1E-03	2,9E-03	4,2E-04
NT6	0,036	4,1E-03	0,019	2,8E-03	0,011	5,2E-03	5,9E-04
NT7	0,020	2,5E-03	0,011	1,6E-03	0,012	3,0E-03	3,8E-04
NT8	0,030	3,5E-03	0,015	2,7E-03	0,014	4,1E-03	6,2E-04
NT9	0,026	2,5E-03	0,011	1,9E-03	9,3E-03	2,7E-03	3,2E-04
NT10	0,040	4,2E-03	0,016	2,7E-03	9,6E-03	2,4E-03	4,5E-04
NT11	0,026	3,0E-03	0,011	2,4E-03	0,014	2,8E-03	3,8E-04
NT12	0,043	4,0E-03	0,019	3,0E-03	0,014	4,7E-03	5,6E-04
NT37	0,017	2,0E-03	9,8E-03	1,8E-03	0,011	2,3E-03	3,2E-04
NT38	<1,1E-05*	<4,2E-06*	<2,3E-05*	<4,1E-05*	<7,4E-06*	<1,4E-05*	3,2E-06
NT39	0,030	3,1E-03	0,013	2,3E-03	0,013	2,6E-03	4,3E-04
NT40	0,039	4,6E-03	0,019	3,6E-03	0,017	4,4E-03	6,4E-04
NT41	0,030	3,0E-03	0,014	2,8E-03	0,020	3,5E-03	4,7E-04
NT42	0,045	5,3E-03	0,023	4,4E-03	0,021	6,0E-03	7,6E-04
NT43	0,025	3,2E-03	0,013	2,9E-03	0,020	3,8E-03	5,3E-04
NT44	0,033	4,2E-03	0,018	3,2E-03	0,023	5,1E-03	7,0E-04
NT45	0,026	3,1E-03	0,013	2,3E-03	0,014	3,5E-03	4,5E-04
NT46	0,061	6,6E-03	0,026	4,7E-03	0,013	5,7E-03	7,0E-04
NT47	0,033	3,5E-03	0,016	3,6E-03	0,017	3,9E-03	5,5E-04
NT48	0,038	4,5E-03	0,022	4,3E-03	0,017	5,7E-03	6,2E-04
NT61	0,026	3,1E-03	0,013	2,7E-03	0,015	4,0E-03	4,2E-04
NT62	0,034	4,2E-03	0,018	3,3E-03	0,019	5,2E-03	5,8E-04
NT63	0,031	4,0E-03	0,019	3,4E-03	0,016	4,5E-03	5,5E-04
NT64	0,032	3,9E-03	0,016	3,3E-03	0,016	4,0E-03	5,5E-04
NT65	0,030	3,4E-03	0,015	2,5E-03	0,015	4,0E-03	5,3E-04
NT66	0,028	3,5E-03	0,014	2,5E-03	0,014	3,9E-03	4,8E-04
NT67	0,026	3,1E-03	0,013	2,5E-03	0,013	3,3E-03	4,3E-04
NT68	0,017	2,1E-03	8,3E-03	1,6E-03	8,1E-03	2,2E-03	2,9E-04
NT69	0,020	2,5E-03	0,011	2,0E-03	7,9E-03	2,9E-03	3,2E-04
NT70	0,033	4,2E-03	0,018	3,0E-03	0,014	4,5E-03	5,4E-04
NT71	0,025	3,1E-03	0,014	2,7E-03	0,013	3,6E-03	4,5E-04
NT72	0,021	2,5E-03	0,012	2,2E-03	0,013	2,5E-03	3,7E-04
# over LOQ	35	35	35	35	35	35	36

	Dy163(LR)	Ho165(LR)	Er166(LR)	Tm169(LR)	Yb172(LR)	Lu175(LR)	Hf178(LR)
NT1	7,0E-04	2,2E-04	1,0E-03	1,1E-04	1,3E-03	2,1E-04	0,031
NT2	1,8E-03	3,8E-04	1,7E-03	1,9E-04	1,6E-03	2,6E-04	0,040
NT3	1,0E-03	2,4E-04	1,0E-03	1,2E-04	1,1E-03	1,7E-04	0,033
NT4	2,2E-03	4,2E-04	1,8E-03	2,0E-04	1,8E-03	3,1E-04	0,042
NT5	2,0E-03	4,3E-04	1,6E-03	2,3E-04	1,8E-03	2,7E-04	0,047
NT6	2,4E-03	4,9E-04	2,0E-03	2,6E-04	2,2E-03	3,4E-04	0,046
NT7	1,6E-03	4,0E-04	1,6E-03	2,2E-04	2,0E-03	3,2E-04	0,053
NT8	2,3E-03	5,2E-04	2,2E-03	2,9E-04	2,3E-03	3,5E-04	0,063
NT9	1,3E-03	3,6E-04	1,4E-03	1,3E-04	1,5E-03	2,4E-04	0,042
NT10	1,9E-03	4,9E-04	2,0E-03	2,0E-04	2,1E-03	2,6E-04	0,054
NT11	2,0E-03	4,6E-04	1,8E-03	2,4E-04	2,4E-03	3,3E-04	0,064
NT12	2,3E-03	5,1E-04	2,4E-03	2,9E-04	2,4E-03	3,7E-04	0,064
NT37	1,5E-03	4,1E-04	1,7E-03	2,2E-04	1,8E-03	2,9E-04	0,055
NT38	<6,9E-06*	<1,6E-06*	<5,2E-06*	<9,6E-07*	<1,1E-05*	<9,6E-07*	<4,5E-05**
NT39	2,1E-03	5,3E-04	2,2E-03	3,0E-04	2,8E-03	4,3E-04	0,087
NT40	2,5E-03	4,8E-04	2,1E-03	2,8E-04	2,5E-03	4,3E-04	0,071
NT41	2,0E-03	5,5E-04	2,2E-03	3,7E-04	2,9E-03	4,1E-04	0,086
NT42	2,8E-03	7,1E-04	3,1E-03	4,0E-04	3,4E-03	5,4E-04	0,083
NT43	2,4E-03	4,9E-04	2,4E-03	3,3E-04	2,4E-03	4,9E-04	0,083
NT44	2,9E-03	6,2E-04	2,8E-03	4,2E-04	3,1E-03	5,6E-04	0,097
NT45	2,0E-03	4,4E-04	2,1E-03	3,2E-04	2,4E-03	4,4E-04	0,066
NT46	3,0E-03	6,0E-04	2,8E-03	3,4E-04	2,6E-03	3,6E-04	0,065
NT47	2,2E-03	5,3E-04	2,6E-03	3,1E-04	2,8E-03	4,7E-04	0,076
NT48	2,7E-03	6,2E-04	2,4E-03	3,2E-04	3,0E-03	4,2E-04	0,070
NT61	2,3E-03	5,2E-04	2,3E-03	2,9E-04	2,6E-03	4,9E-04	0,079
NT62	2,5E-03	6,0E-04	2,7E-03	3,5E-04	3,0E-03	4,8E-04	0,083
NT63	2,2E-03	5,8E-04	2,2E-03	3,4E-04	2,8E-03	4,6E-04	0,077
NT64	2,3E-03	5,8E-04	2,2E-03	3,2E-04	2,7E-03	4,0E-04	0,075
NT65	2,1E-03	4,6E-04	2,3E-03	3,0E-04	2,6E-03	3,6E-04	0,066
NT66	2,0E-03	4,3E-04	2,0E-03	2,5E-04	2,3E-03	3,6E-04	0,056
NT67	1,9E-03	4,3E-04	1,8E-03	2,5E-04	2,1E-03	3,1E-04	0,053
NT68	1,2E-03	2,5E-04	1,2E-03	1,7E-04	1,4E-03	2,5E-04	0,037
NT69	1,3E-03	3,2E-04	1,2E-03	1,4E-04	1,3E-03	2,0E-04	0,030
NT70	2,3E-03	5,1E-04	1,9E-03	2,7E-04	2,2E-03	3,6E-04	0,052
NT71	1,8E-03	4,1E-04	1,9E-03	2,3E-04	1,9E-03	3,1E-04	0,048
NT72	1,5E-03	3,5E-04	1,5E-03	2,2E-04	1,9E-03	3,1E-04	0,053
#	35	35	35	35	35	35	35
over LOQ							

	Ta181(LR)	W182(LR)	Os189(LR)	Ir193(LR)	Pt195(LR)	Au197(LR)	TI205(LR)
NT1	3,0E-03	0,23	<0,014**	<3,4E-03*	<0,032**	<1,2E-03**	2,6E-04
NT2	2,7E-03	0,34	<3,0E-03*	<2,5E-03*	<0,023**	1,5E-03	3,3E-04
NT3	1,8E-03	0,28	<9,9E-03**	<2,5E-03*	<0,023**	1,8E-03	2,3E-04
NT4	2,6E-03	0,42	<2,1E-03*	<1,8E-03*	<0,016**	<6,0E-04**	3,8E-04
NT5	2,5E-03	0,42	<2,8E-03*	<2,4E-03*	<0,022**	<8,1E-04**	2,7E-04
NT6	3,4E-03	0,41	<2,4E-03*	<6,5E-03**	0,025	1,5E-03	2,7E-04
NT7	1,7E-03	0,44	<3,4E-03*	<2,9E-03*	<0,027**	1,4E-03	3,5E-04
NT8	2,9E-03	0,68	<0,013**	<3,3E-03*	<0,031**	1,6E-03	4,2E-04
NT9	2,3E-03	0,44	<5,1E-03*	<4,2E-03*	<0,040**	<4,3E-04*	3,7E-04
NT10	2,4E-03	0,44	<4,7E-03*	<3,9E-03*	<0,037**	<1,3E-03**	3,1E-04
NT11	2,4E-03	0,68	<6,2E-03*	<5,2E-03*	<0,048**	<5,3E-04*	5,5E-04
NT12	3,1E-03	0,63	<3,5E-03*	<2,9E-03*	<0,027**	<9,9E-04**	4,1E-04
NT37	2,1E-03	0,53	0,063	<6,5E-03**	<0,018**	<6,7E-04**	3,7E-04
NT38	<2,1E-05*	<2,8E-04*	<3,2E-03**	<8,0E-04*	<7,4E-03**	<8,2E-05*	<3,7E-05**
NT39	2,4E-03	0,78	<2,9E-03*	<2,4E-03*	<0,023**	<8,2E-04**	3,7E-04
NT40	8,4E-04	0,40	<2,5E-03*	<7,0E-03**	<0,020**	<7,2E-04**	3,6E-04
NT41	1,1E-03	0,57	<2,9E-03*	<8,1E-03**	0,023	<8,3E-04**	4,0E-04
NT42	3,4E-04	0,24	<2,4E-03*	<6,6E-03**	0,023	<6,7E-04**	5,0E-04
NT43	3,9E-03	0,83	<4,0E-03*	<0,011**	0,035	<1,1E-03**	4,1E-04
NT44	4,5E-03	0,98	<5,2E-03*	<0,014**	<0,040**	<1,5E-03**	5,2E-04
NT45	3,1E-03	0,67	<4,8E-03*	<0,013**	<0,038**	<1,4E-03**	7,9E-04
NT46	3,4E-03	0,69	<4,9E-03*	<0,014**	<0,038**	<4,2E-04*	6,5E-04
NT47	3,7E-03	0,84	<4,1E-03*	<0,011**	0,032	<1,2E-03**	5,2E-04
NT48	4,1E-03	0,73	<2,9E-03*	<8,1E-03**	0,025	<8,3E-04**	5,3E-04
NT61	2,8E-03	0,68	<2,6E-03*	<7,2E-03**	<0,020**	7,4E-04	3,8E-04
NT62	3,5E-03	0,78	<1,7E-03*	<4,6E-03**	0,017	7,4E-04	4,1E-04
NT63	3,3E-03	0,74	<1,3E-03*	<3,7E-03**	0,014	6,1E-04	4,3E-04
NT64	1,4E-03	0,63	<2,4E-03*	<6,6E-03**	0,020	<6,8E-04**	4,2E-04
NT65	2,9E-03	0,61	<1,5E-03*	<4,3E-03**	0,017	1,2E-03	3,2E-04
NT66	1,9E-03	0,53	<1,1E-03*	<3,0E-03**	0,010	9,6E-04	3,1E-04
NT67	2,4E-03	0,49	<1,3E-03*	4,2E-03	0,015	8,5E-04	2,7E-04
NT68	1,5E-03	0,31	<1,7E-03*	<1,4E-03*	<0,013**	<4,9E-04**	2,1E-04
NT69	2,0E-03	0,27	<1,6E-03*	4,7E-03	0,017	<4,7E-04**	5,0E-04
NT70	2,8E-03	0,52	<1,8E-03*	<5,0E-03**	0,019	9,7E-04	4,4E-04
NT71	2,4E-03	0,53	<1,5E-03*	<4,2E-03**	0,014	8,2E-04	3,3E-04
NT72	1,1E-03	0,41	<1,9E-03*	<1,6E-03*	<0,015**	5,7E-04	3,0E-04
# over LOQ	35	35	1	2	15	14	35

	Pb208(LR)	Bi209(LR)	Th232(LR)	U238(LR)	Mg24(MR)	AI27(MR)	Si28(MR)
NT1	0,012	1,4E-03	1,5E-03	4,7	5,4	<0,022*	0,012
NT2	0,025	3,1E-03	2,3E-03	6,8	14	<0,016*	0,025
NT3	0,036	2,2E-03	1,8E-03	5,0	7,4	<0,054**	0,036
NT4	0,046	3,9E-03	2,6E-03	7,7	17	<0,011*	0,046
NT5	0,022	3,7E-03	2,7E-03	8,2	14	<0,051**	0,022
NT6	0,034	4,3E-03	2,9E-03	8,5	18	<0,013*	0,034
NT7	0,021	2,3E-03	2,6E-03	8,8	12	<0,019*	0,021
NT8	0,035	3,5E-03	3,2E-03	9,6	15	<0,022*	0,035
NT9	0,034	2,7E-03	2,4E-03	6,8	11	<0,027*	0,034
NT10	0,029	5,5E-03	3,3E-03	13	17	0,17	0,029
NT11	0,023	3,3E-03	2,7E-03	8,1	12	<0,034*	0,023
NT12	0,060	4,2E-03	3,4E-03	11	19	<0,019*	0,060
NT37	0,025	3,0E-03	2,6E-03	7,7	10	<0,013*	0,025
NT38	<1,4E-05*	9,5E-09	<2,4E-06*	<0,022**	<0,11**	<5,2E-03*	<1,4E-05*
NT39	0,032	4,6E-03	4,3E-03	13	15	0,070	0,032
NT40	0,050	5,5E-03	3,8E-03	12	20	<0,045**	0,050
NT41	0,041	3,0E-03	3,8E-03	10	13	<0,016*	0,041
NT42	0,095	5,7E-03	4,5E-03	12	23	<0,043**	0,095
NT43	0,056	3,2E-03	3,7E-03	9,8	14	<0,022*	0,056
NT44	0,070	4,9E-03	5,1E-03	11	18	<0,028*	0,070
NT45	0,048	4,4E-03	3,3E-03	7,3	15	<0,026*	0,048
NT46	0,032	7,5E-03	5,3E-03	13	27	0,12	0,032
NT47	0,032	4,2E-03	4,0E-03	9,0	16	<0,074**	0,032
NT48	0,084	5,1E-03	4,2E-03	9,7	21	<0,052**	0,084
NT61	0,033	3,4E-03	3,7E-03	9,8	16	<0,047**	0,033
NT62	0,048	4,5E-03	4,4E-03	11	21	0,048	0,048
NT63	0,073	4,2E-03	3,8E-03	10	20	0,041	0,073
NT64	0,044	4,6E-03	4,7E-03	11	18	0,054	0,044
NT65	0,16	3,7E-03	3,4E-03	9,8	18	<0,028**	0,16
NT66	0,041	3,2E-03	3,2E-03	9,5	19	0,026	0,041
NT67	0,035	3,0E-03	2,9E-03	8,6	15	0,025	0,035
NT68	0,055	2,2E-03	2,0E-03	5,4	9,3	<9,3E-03*	0,055
NT69	0,037	2,4E-03	2,1E-03	6,2	13	<8,9E-03*	0,037
NT70	0,042	4,0E-03	3,4E-03	9,4	20	<0,033**	0,042
NT71	0,035	3,2E-03	2,8E-03	8,0	14	<0,027**	0,035
NT72	0,021	2,7E-03	2,7E-03	8,4	12	<0,010*	0,021
# over LOQ	35	36	35	35	35	7	35

	P31(MR)	S32(MR)	CI35(MR)	Ca44(MR)	Sc45(MR)	Ti47(MR)	V51(MR)
NT1	<1,9E-03*	<63*	<1,9E-04*	14	1,9E-03	0,44	0,093
NT2	<1,4E-03*	<46*	<1,4E-04*	21	3,5E-03	1,1	0,15
NT3	<1,4E-03*	<46*	<1,4E-04*	14	2,1E-03	0,62	0,17
NT4	<9,9E-04*	<33*	<9,9E-05*	22	3,9E-03	1,3	0,17
NT5	<1,3E-03*	<44*	<1,3E-04*	23	3,6E-03	1,2	0,27
NT6	<1,1E-03*	<36*	<3,7E-04**	25	4,5E-03	1,5	0,16
NT7	<1,6E-03*	<53*	<1,6E-04*	24	3,2E-03	0,98	0,15
NT8	<1,9E-03*	<62*	<1,9E-04*	28	4,0E-03	1,3	0,19
NT9	<2,4E-03*	<78*	<2,4E-04*	19	2,8E-03	0,90	0,13
NT10	<2,2E-03*	<73*	<7,3E-04**	34	5,7E-03	1,5	0,22
NT11	<2,9E-03*	<96*	<2,9E-04*	23	3,3E-03	0,92	0,16
NT12	<1,6E-03*	<54*	<1,6E-04*	28	4,8E-03	1,5	0,22
NT37	<1,1E-03*	<121**	<1,1E-04*	21	2,9E-03	0,89	0,23
NT38	<4,5E-04*	<15*	<4,5E-05*	<0,062*	<1,9E-05*	<6,4E-03*	<9,8E-05*
NT39	<1,4E-03*	<149**	<1,4E-04*	34	4,2E-03	1,3	0,34
NT40	<1,2E-03*	<130**	<1,2E-04*	40	4,7E-03	1,5	0,25
NT41	<1,4E-03*	<45*	<1,4E-04*	28	3,2E-03	1,1	0,31
NT42	<1,1E-03*	<122**	<1,1E-04*	36	4,8E-03	1,6	0,23
NT43	<1,9E-03*	<62*	<1,9E-04*	26	3,5E-03	1,2	0,25
NT44	<2,4E-03*	<80*	<2,4E-04*	30	4,7E-03	1,6	0,29
NT45	<2,3E-03*	<75*	<2,3E-04*	22	3,2E-03	1,1	0,18
NT46	<2,3E-03*	<76*	<7,7E-04**	32	6,1E-03	2,2	0,26
NT47	<1,9E-03*	<63*	<1,9E-04*	26	4,6E-03	1,4	0,25
NT48	<1,4E-03*	<45*	<1,4E-04*	29	5,0E-03	1,6	0,22
NT61	<1,2E-03*	<40*	<4,0E-04**	23	4,0E-03	1,2	0,23
NT62	<7,8E-04*	<86**	<2,6E-04**	29	4,7E-03	1,5	0,27
NT63	<6,2E-04*	<69**	<2,1E-04**	26	4,6E-03	1,4	0,24
NT64	<1,1E-03*	<37*	<3,7E-04**	29	4,5E-03	1,5	0,27
NT65	<7,3E-04*	<80**	<7,2E-05*	24	3,9E-03	1,2	0,23
NT66	<5,0E-04*	59	<5,0E-05*	24	4,1E-03	1,2	0,22
NT67	<5,9E-04*	<65**	<5,9E-05*	21	3,6E-03	1,1	0,23
NT68	<8,1E-04*	<27*	<8,1E-05*	13	2,4E-03	0,72	0,11
NT69	<7,7E-04*	<25*	<7,7E-05*	17	2,6E-03	0,96	0,15
NT70	<8,5E-04*	<93**	<8,5E-05*	31	4,6E-03	1,5	0,23
NT71	<7,1E-04*	<77**	<7,0E-05*	20	3,5E-03	1,1	0,21
NT72	<8,8E-04*	<29*	<8,8E-05*	21	3,3E-03	0,89	0,17
#	0	1	0	35	35	35	35
over							
LUQ							

	Cr52(MR)	Mn55(MR)	Fe56(MR)	Co59(MR)	Ni60(MR)	Cu63(MR)	Zn66(MR)
NT1	1,7	4,4	420	0,038	0,47	12	5,1
NT2	2,3	5,7	560	0,051	0,58	15	6,1
NT3	2,0	4,6	460	0,044	0,53	13	5,4
NT4	2,6	5,6	570	0,054	0,62	19	7,8
NT5	3,2	6,9	670	0,070	0,79	20	8,0
NT6	2,8	7,8	740	0,066	0,65	19	7,9
NT7	3,4	7,5	730	0,068	0,86	20	8,7
NT8	3,7	7,8	750	0,074	0,95	25	11
NT9	3,0	6,5	660	0,058	0,76	19	7,1
NT10	4,6	9,3	940	0,098	1,4	31	13
NT11	3,4	7,7	770	0,072	0,89	25	11
NT12	3,9	9,8	990	0,087	0,94	25	9,9
NT37	4,9	8,8	850	0,077	0,93	29	9,8
NT38	<2,0E-03*	0,020	0,052	<1,2E-04*	6,4E-03	0,043	<0,015*
NT39	5,4	11	1100	0,11	1,3	35	13
NT40	5,4	8,7	870	0,092	1,2	39	14
NT41	5,9	11	1100	0,10	1,2	36	14
NT42	5,3	10	1000	0,094	1,1	37	13
NT43	5,6	10,0	1000	0,090	1,1	37	15
NT44	6,0	11	1100	0,11	1,4	43	15
NT45	2,9	33	800	0,17	8,8	22	9,2
NT46	5,6	20	890	0,15	7,1	39	13
NT47	4,8	10	960	0,090	1,1	30	12
NT48	4,2	8,5	840	0,080	0,88	31	12
NT61	4,4	9,3	950	0,086	0,93	28	11
NT62	5,7	12	1200	0,096	1,3	43	15
NT63	4,2	9,7	920	0,088	0,93	28	11
NT64	5,1	11	1100	0,10	1,2	38	14
NT65	4,6	9,8	920	0,087	0,98	35	13
NT66	4,2	9,7	900	0,078	0,91	33	12
NT67	4,5	9,2	870	0,081	0,91	30	10
NT68	2,3	4,8	450	0,042	0,51	15	5,7
NT69	3,1	36	640	0,079	1,8	22	7,4
NT70	4,6	12	870	0,085	1,2	31	12
NT71	4,3	8,2	780	0,074	0,88	30	10,0
NT72	3,9	7,6	740	0,068	0,86	29	11
# over LOQ	35	36	36	35	36	36	35

	Ga69(MR)	K39(HR)	Ge72(HR)	As75(HR)	Se77(HR)	Se78(HR)	Br79(HR)
NT1	8,7E-03	3,7	3,5E-03	0,032	<7,1E-03*	<8,6**	<0,030*
NT2	0,014	6,9	5,0E-03	0,055	<5,1E-03*	<1,9*	<0,022*
NT3	0,010	3,9	5,0E-03	0,043	<5,1E-03*	<1,9*	<0,022*
NT4	0,014	7,7	6,2E-03	0,060	<3,6E-03*	<1,3*	<0,016*
NT5	0,016	6,7	8,4E-03	0,078	<4,9E-03*	<1,8*	<0,021*
NT6	0,018	8,9	7,3E-03	0,073	<4,1E-03*	<1,5*	<0,017*
NT7	0,015	5,9	8,0E-03	0,063	<5,9E-03*	<2,2*	<0,025*
NT8	0,017	8,2	7,0E-03	0,072	<6,9E-03*	<2,5*	<0,030*
NT9	0,013	5,2	9,2E-03	0,052	<8,8E-03*	<3,2*	<0,037*
NT10	0,021	8,6	0,011	0,080	<8,1E-03*	<2,9*	<0,035*
NT11	0,016	5,4	7,8E-03	0,071	<0,011*	<3,9*	<0,046*
NT12	0,022	8,8	0,010	0,089	<6,0E-03*	<2,2*	<0,026*
NT37	0,017	4,3	9,6E-03	0,083	<4,0E-03*	<1,5*	<0,017*
NT38	<5,0E-05*	<0,011*	<5,1E-05*	<3,0E-04*	<1,7E-03*	<0,60*	<7,1E-03*
NT39	0,023	7,3	0,013	0,12	<5,0E-03*	<1,8*	<0,021*
NT40	0,021	10,0	7,6E-03	0,11	<4,4E-03*	<5,3**	<0,019*
NT41	0,022	5,0	0,011	0,12	<5,0E-03*	<1,8*	<0,022*
NT42	0,024	9,7	0,011	0,11	<4,1E-03*	<1,5*	<0,017*
NT43	0,021	4,8	0,010	0,098	<6,9E-03*	<2,5*	<0,029*
NT44	0,024	6,9	0,012	0,12	<9,0E-03*	<3,3*	<0,038*
NT45	0,047	11	0,043	0,32	<8,4E-03*	<3,0*	<0,036*
NT46	0,045	16	0,028	0,21	<8,5E-03*	<3,1*	<0,036*
NT47	0,022	6,4	8,1E-03	0,082	<7,0E-03*	<2,6*	<0,030*
NT48	0,020	9,2	7,6E-03	0,097	<5,0E-03*	<1,8*	<0,021*
NT61	0,021	5,4	8,2E-03	0,087	<4,5E-03*	<1,6*	<0,019*
NT62	0,025	7,3	9,9E-03	0,11	<2,9E-03*	<1,0*	<0,012*
NT63	0,021	7,6	9,1E-03	0,094	<2,3E-03*	<0,83*	<9,8E-03*
NT64	0,023	7,3	9,7E-03	0,11	<4,1E-03*	<1,5*	<0,018*
NT65	0,020	6,9	0,010	0,10	<2,7E-03*	<0,97*	<0,011*
NT66	0,019	6,7	7,9E-03	0,080	<1,9E-03*	<0,67*	<7,9E-03*
NT67	0,019	5,7	8,7E-03	0,080	<2,2E-03*	<0,79*	<9,3E-03*
NT68	9,7E-03	3,9	4,7E-03	0,046	<3,0E-03*	<1,1*	<0,013*
NT69	0,023	21	0,012	0,12	<2,8E-03*	<1,0*	<0,012*
NT70	0,022	12	8,3E-03	0,096	<3,1E-03*	<1,1*	<0,013*
NT71	0,018	5,9	8,6E-03	0,084	<2,6E-03*	<0,94*	<0,011*
NT72	0,016	4,8	7,0E-03	0,076	<3,2E-03*	<1,2*	<0,014*
# over LOQ	35	35	35	35	0	0	0

Tabell IV-2: Gjennomsnitt av massen for et utvalg av elementer i partikler fra filter samlet på Nationaltheatret stasjon. Gjennomsnitt, standardavvik (SD) og relativt standardavvik (RSD) er oppgitt for tre forskjellige lokasjoner på stasjonen hvor partiklene ble samlet.

Element	7-Eleven (7)		Blomsterbutikk (B)		Perrong (P)	
	n=12		n=11		n=12	
	Gjennomsnitt+SD g/kg	RSD	Gjennomsnitt+SD g/kg	RSD	Gjennomsnitt+SD g/kg	RSD
AI	14±4,2	31	18±4,8	27	16±3,7	23
As	0,06±0,017	26	0,13 <u>±</u> 0,070	52	0,09±0,019	22
Ba	10±3,0	29	16±2,6	16	12 <u>+</u> 2,7	23
Ca	23 <u>+</u> 5,8	25	30±5,9	20	23 <u>+</u> 5,1	22
Cd	0,05±0,018	36	0,08±0,012	16	0,06±0,015	23
Cr	3,0 <u>±</u> 0,84	27	5,1 <u>±</u> 0,89	17	4,2 <u>±</u> 0,89	21
Cu	20±5,6	28	34 <u>±</u> 6,0	17	30±7,1	24
Fe	700 <u>+</u> 170	25	1000 ± 110	12	900±190	22
ĸ	7±1,8	28	8±3,3	41	8±4,7	59
Mg	8±2,4	29	10±1,9	18	9±1,7	20
Mn	7±1,7	24	13±7,5	58	12±7,8	68
Na	8±2,0	26	7 <u>+</u> 1,9	29	5±1,7	32
Ni	0,8±0,25	31	2 <u>±</u> 2,8	118	1,0±0,32	31
Pb	0,05±0,010	21	0,07 <u>+</u> 0,015	21	0,06±0,020	34
Sb	2,5±0,93	37	3,2 <u>+</u> 0,92	29	3,3 <u>+</u> 0,78	23
V	0,17±0,047	27	0,26±0,045	18	0,21 <u>±</u> 0,047	22
Zn	8±2,5	30	13±1,9	15	11±2,6	24



Figur V: Variansen for PC gitt i analyse av ICP-MS analyse. PC 1 og PC 2 utgjør 74% av den totale variansen. I analysen ble

Vedlegg VI µXRF spektrum

Figur VI-1: Eksempel på spektrum med μXRF. Spektrumet er fra er arealmåling fra NT38. Typisk for spektra er kraftig dominert av jern



Vedlegg VII EDS

NT71 punkt 3

Figur VII-1: Spektrum av punkt 1 målt med EDS på NT71 under TEM.



NT71 punkt 2

Figur VII-2: Spektrum av punkt 2 målt med EDS på NT71 under TEM.



NT71 punkt 1



NT66 punkt 1

Figur VII-2: Spektrum av punkt 1 målt med EDS på NT66 under TEM.



NT66 punkt 2



Figur VII-5: Spektrum av punkt 2 målt med EDS på NT66 under TEM.

Vedlegg VIII DLS

Tabell VIII-1: Beregnet diameter og pdl for hver avlesning av suspe Sample Name	nsjon på 20 µg/mL av NT38 ved DLS Intensity Mean	PDI
	d.nm	
Air filters NT_09032020_NT38 20 1	58,77	1
Air filters NT_09032020_NT38 20 2	155,8	1
Air filters NT_09032020_NT38 20 3	444,4	0,98
Air filters NT_09032020_NT38 20 4	479,8	1
Air filters NT_09032020_NT38 20 5	435,5	1



Figur VIII-1: Grafisk fremstilling av størrelsesfordelingen av partikler i suspensjon fra NT38 ved fem avlesninger

Tabell VIII-1: Beregnet diameter og pdI for hver avlesning av suspensjon på 20 μg/mL av NT66 ved DLS
--

Sample Name	Intensity Mean	PDI
	d.nm	
Air filters NT_09032020_NT66 20 b 1	396,1	1
Air filters NT_09032020_NT66 20 b 2	994,3	0,719
Air filters NT_09032020_NT66 20 b 3	831,5	0,702
Air filters NT_09032020_NT66 20 b 4	709,7	0,873
Air filters NT_09032020_NT66 20 b 5	898,5	0,632



Figur VIII-4: Grafisk fremstilling av størrelsesfordelingen av partikler i suspensjon fra NT66 ved fem avlesninger

Tabell VIII-3: Beregnet diameter og pdl for hver avlesning av suspensjon på 20 μg/mL av NT71 ved DLS. To avlesninger ble inkludert i gjennomsnittet da de ble regnet som uteliggere.

Sample Name	Intensity Mean	
	d.nm	
Air filters NT_09032020_NT71 20 1	0	1
Air filters NT_09032020_NT71 20 2	50,75	1
Air filters NT_09032020_NT71 20 3	2064	0,595
Air filters NT_09032020_NT71 20 4	577,9	0,909
Air filters NT_09032020_NT71 20 5	442,1	0,696



Figur VIII-3: Grafisk fremstilling av størrelsesfordelingen av partikler i suspensjon fra NT71 ved tre avlesninger



Figur VIII-4: Grafisk fremstilling av størrelsesfordelingen av partikler i suspensjon fra NT71 ved fem avlesninger

Tabell VIII-4: Beregnet diameter og pdI for hver avlesning av su Sample Name	ıspensjon på 20 μg/mL av NT72 ved DL Intensity Mean	PDI
	d.nm	
Air filters NT_09032020_NT72 20 1	278,5	1
Air filters NT_09032020_NT72 20 2	602,5	0,778
Air filters NT_09032020_NT72 20 3	690,3	0,735
Air filters NT_09032020_NT72 20 4	731,6	0,509
Air filters NT_09032020_NT72 20 5	606,7	0,546



Figur VIII-5: Grafisk fremstilling av størrelsesfordelingen av partikler i suspensjon fra NT72 ved fem avlesninger

Vedlegg IX CFE

Tabell IX-1: RCFE verdier er gitt for hver av prøvene fra NT37-NT48 med hvert av partikkelkonsentrasjonene. Det er også gitt gjennomsnitt og standardavvik.

Prøv	Konsentrasjon	Replikat 1	Replikat 2	Replikat 3	Gjennomsnitt	SD
е	(µg/mL)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
NT	37 1	108	67	94	90	21
	3	106	77	94	92	15
	10	105	81	97	94	12
	20	90	83	73	82	8,5
NT	38 1	98	77	102	92	14
	3	71	84	84	80	7,5
	10	95	60	84	80	18
	20	86	68	44	66	21
NT	39 1	101	77	79	86	13
	3	95	84	78	86	8,9
	10	79	60	76	72	10
	20	46	75	44	55	17
NT	40 1	103	67	95	88	19
	3	89	77	76	81	7,2
	10	89	81	63	78	13
	20	95	74	63	78	16
NT	1	92	100		96	-
	3	77	88		83	-
	10	96	62		79	-
	20	64	73		68	-
NT	42 1	92	108	75	92	16
	3	81	83	54	73	17
	10	68	/8	/9	75	5,9
•	20	/9	94	125	99	24
IN I -	43 1	90	86		88	-
	3	109	8/		98	-
	10	75	73		/4	-
NT	20	102	79		07	-
/ / / /	2	103	72		87	-
	10	101	87		90	
	20	92	82		87	_
NT	Z5 1	99	105		102	_
	3	92	78		85	-
	10	97	94		95	-
	20	83	68		76	-
NT	46 1	98	101		100	-
	3	97	78		88	-
	10	88	95		91	-
	20	76	79		78	-
NT	47 1	101	113		106	-
	3	97	82		90	-
	10	94	87		90	-
	20	102	63		82	-
NT	48 1	89	95	129	104	21
	3	68	64	100	77	20
	10	81	82	64	76	10
	20	92	69	114	92	23

Tabell IX-2: RCFE verdier er gitt for hver av prøvene fra NT61-NT72 med hvert av partikkelkonsentrasjonene. Det er også gitt gjennomsnitt og standardavvik.

Prøve	Konsentrasjon	Replikat	Replikat	Replikat	Gjennomsnitt	SD (%)
	(µg/mL)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	(%)	
NT61	1		96	84	90	-
	3		75	74	74	-
	10	14	78	58	50	33
	50	3,0			-	-
NT62	1		63	89	77	-
	3		75	77	76	-
	10	9,1	63	57	43	29
	50	0,0			-	-
NT63	1		66	104	85	-
	3		96	81	89	-
	10	26	73	78	59	28
	50	1,5			-	-
NT64	1		86	96	91	-
	3		78	92	85	-
	10	12	61	57	43	27
	50	7,6			-	-
NT65	1	108	97	93	99	8,1
	3	98	103	89	97	7,4
	10	107	72	73	84	20
	20	75	79	80	78	2,4
NT66	1	116	106	102	108	7,3
	3	114	104	88	102	13
	10	78	98	71	82	14
	20	78	83	76	79	3,5
NT67	1	132	121	96	117	19
	3	96	94	92	94,	2,2
	10	72	82	81	79	5,5
	20	81	79	76	79	2,4
NT68	1	110	98	100	103	6,4
	3	107	82	92	94	12
	10	90	96	95	94	3,0
	20	78	100	98	92	12
NT69	1	67	67	84	72	9,7
	3	77	77	91	82	8,0
	10	72	25	51	49	24
	20	75	25	48	49	25
NT70	1	93	78	90	87	8,2
	3	82	71	98	84	14
	10	74	54	63	64	10
	20	69	60	57	62	6,1
NT71	1	89	78	98	88	10
	3	95	91	79	88	8,2
	10	84	83	79	82	2,2
	20	66	84	68	73	9,8
NT72	1	90	132	94	105	23
	3	86	108	67	87	21
	10	89	100	56	81	22
	20	61	85	52	66	17

Vedlegg X Løsninger og instrumentelle parametere for HR-ICP-MS

	Filteranalyse	Filteranalyse		
Effekt på RF-spole	1250	W		
Plasmagass	16			L/min
Hjelpegass	0,97			L/min
Forstøvergass	0,994			L/min
Volumetrisk hastighet	12			rpm
peristaltisk pumpe				
	HR	MR	LR	
Rotasjonkvadrupol 1	-6,75	0,16	-0,60	V
Rotasjonkvadrupol 2	0,70	3,56	0,80	V
Fokuskvadrupol 1	-2,05	0,16	-2,03	V
Fokuskvadrupol 2	4,00	4,00	4,00	V
Forstøver	Konsentrisk			
Forstøverkammer	Scott Double pa			
Sampling kone	Pt			
Skimmer kone	Ni			
Vasketid	20	S		
Opptakstid	30	S		
Stabiliseringstid	0,001-0,3	S		
Punkt per masse	1			
Sveip per replikat	30			
Antall replikater	3			
Signalmåling	cps			
P/A detektor	På			

Tabell X-1: Instrumentelle parametere for ICP-MS for analyse av partikler på filter fra Nationaltheatret stasjon.

Tabell X-2: Løsninger brukt i ICP-MS for analyse av partikler på filter fra Nationaltheatret stasjon.

Løsninger i ICP-MS	Konsentrasjon		
Bæreløsning	2% HNO ₃		
Vaskeløsning	2% HNO ₃		
Renseløsning	2% HNO ₃		
Tuneløsning	1 ppb Li, K, Co, In, Fe og U		
Internstandard	1 ppb Rh		



Vedlegg XI – Temperatur og trykk i program brukt i dekomponering

Figur XI-1: Temperatur og trykk brukt program brukt i dekomponering i Milestone UltraClave.



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet Noregs miljø- og biovitskapelege universitet Norwegian University of Life Sciences Postboks 5003 NO-1432 Ås Norway