

NILU : TR 4/94

NILU : TR 4/94
REFERANSE : E-93020
DATO : MARS 1994
ISBN : 82-425-0552-7

PAH i nyttevekster

Adler Mikalsen, Leif Otto Hagen og
Ole-Anders Braathen



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
Norwegian Institute for Air Research
POSTBOKS 64 — N-2001 LILLESTRØM — NORWAY

Innhold

	Side
Sammendrag	2
1. Innledning.....	3
2. Dyrking av salat.....	3
3. Prøvesteder	4
4. Prøvetaking og analyse.....	6
5. Meteorologiske forhold.....	7
5.1. Sunndalsøra	7
5.2. Årdal	7
6. Resultater	8
6.1. PAH i nyttevekster.....	8
6.1.1. Sunndalsøra.....	8
6.1.2. Årdal	9
6.2. Referanseprøver.....	10
6.3. Luftprøver	11
7. Diskusjon.....	11
8. Konklusjon.....	14
9. Referanser	14

Sammendrag

Innholdet av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) er målt i prøver av salat, frukt og bær dyrket i nærområdene rundt to norske aluminiumverk. I hovedvindretningen fra verkene er det tydelig korrelasjon mellom PAH-konsentrasjonene i salat og avstanden fra verkene. De høyeste konsentrasjonene i salat ble målt nærmest verkene (2000-3000 ng/g). Resultatene ble sammenlignet med målinger av PAH i salat fra referansesteder med liten lokal forurensning (5-82 ng/g).

Effekten av å skylle salatbladene og av å skrelle eplene ble undersøkt. Undersøkelsen viser at salat er en god indikator på lokale PAH-forurensninger i luft.

PAH i nyttevekster

1. Innledning

Produksjon av aluminium i Søderberganlegg (elektrolyse med Søderberg-elektroder) er en vesentlig kilde til PAH-utslipp fra Aluminiumindustrien. PAH slippes også ut ved produksjon av anodemasse (masse/anodefabrikker). Noen av PAH-forbindelsene er kreftfremkallende, og det er derfor av stor betydning å registrere omfanget av både utslipp og spredning av PAH i miljøet.

Konsentrasjonen av PAH i uteluft rundt aluminiumverkene i Norge har vært kartlagt i en årrekke. Derimot er det først i de senere år at avsetning/adsorpsjon på nyttevekster er undersøkt.

Undersøkelsen av PAH i nyttevekster ble utført ved de to aluminiumverkene Hydro Aluminium a.s Årdal og Hydro Aluminium a.s Sunndal. De to verkene har til felles at de ligger innerst i fjorder med høye fjell omkring. De trange dalene gir dårlige, men ganske ensartede, spredningsforhold. Årdal verk omfatter også en anodemassefabrikk ved sjøsiden like ved utskipningshavnen i Årdalstangen. Selve verket er plassert i Øvre Årdal, ca 10 km lenger inn i dalen. Sunndal verk med anodemassefabrikken ligger i tettstedet Sunndalsøra like ved utskipningshavnen.

For å registrere nedfall (adsorpsjon) på planter var det naturlig å velge planter som har den spiselige delen over jorden. Salat har stor overflate som eksponeres til luft, og det gir mulighet for avsetning/adsorpsjon av nedfallet.

Sunndal Verk startet undersøkelsen i 1989 og har samlet inn salatprøver fra prøvetakingsstedene i 4 år (1989-1992).

Årdal Verk startet undersøkelsen i 1991 (salat) og avsluttet den i 1992. Rundt dette verket ble det i tillegg til salat, tatt prøver av frukt og bær. I 1991 ble det også samlet inn salatprøver fra referansesteder i det sentrale Østlandsområdet hvor det ikke er noen aluminiumverk, se tabell 1. Det ble tatt luftprøver ved Sunndal Verk sommeren 1989 og 1991. Ved Årdal Verk ble det tatt luftprøver sommeren 1991.

2. Dyrking av salat

Årdal og Sunndal Verk valgte amerikansk plukksalat som ble sådd og dyrket frem under samme vekstbetingelser på hvert sted. Etter utplanting på prøvestedene har vekstbetingelsene vært noe forskjellig fra sted til sted, blant annet på grunn av forskjellig framgangsmåte ved utplanting, vanning, meteorologiske forhold, m.m.

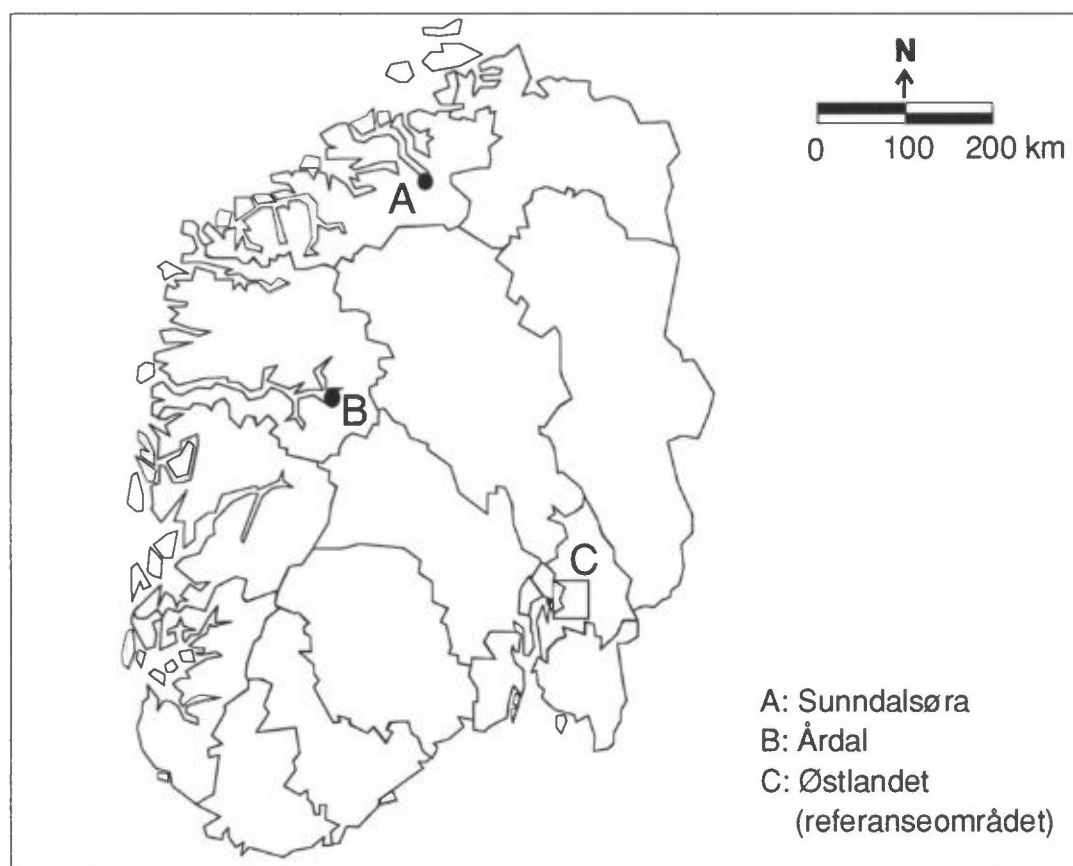
Tabell 1 viser veksttidene (eksponeringstidene) for salat. På referansestedene (Østlandet) ble det ikke stilt krav til type salat, utplanting eller andre vekstbetingelser.

Tabell 1: Dyrkningsperioder (veksttid) for prøver av salat, frukt og bær.

Verk	Dyrkningsperiode		Type
	Dato (år)	uker	
Sunndal	1989, vår	6	Salat
"	1989, høst	7	"
"	1990, vår	5 1/2	"
"	1990, høst	10	"
"	1991, vår	6	"
"	1991, høst	8	"
"	1992, sommer	7	"
Årdal	1991, sommer	5	"
"	1992, sommer	5	Salat, rips, bringebær, epler

3. Prøvesteder

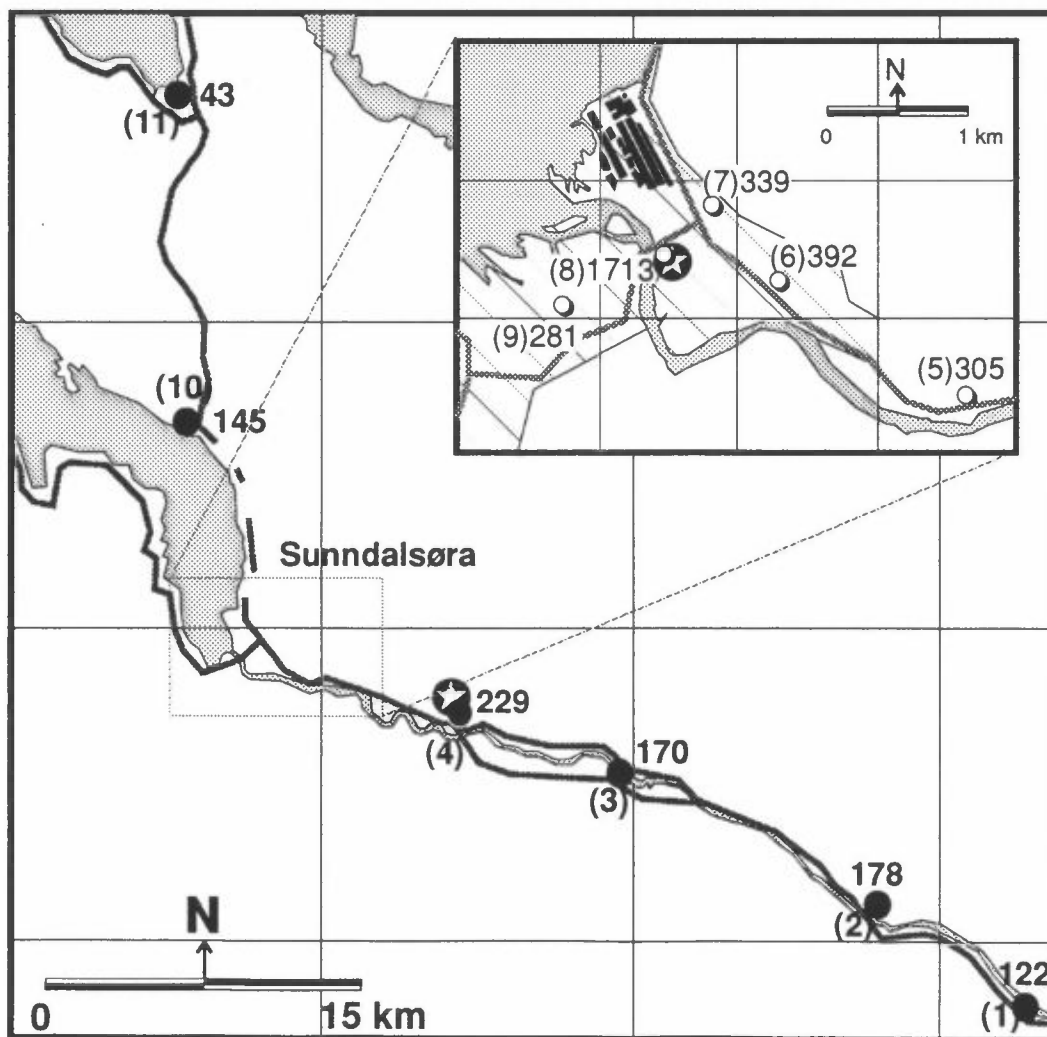
Figur 1 viser et oversiktskart over Sør-Norge. Figur 2 og 3 viser henholdsvis detaljkart over Sunndalsøra og Årdal med prøvestedsangivelse. Prøvestedene er valgt ut slik at de ikke ligger nær trafikkerte veier eller andre lokale forurensningskilder. Avstanden til verkene fremgår i figur 2 og 3.



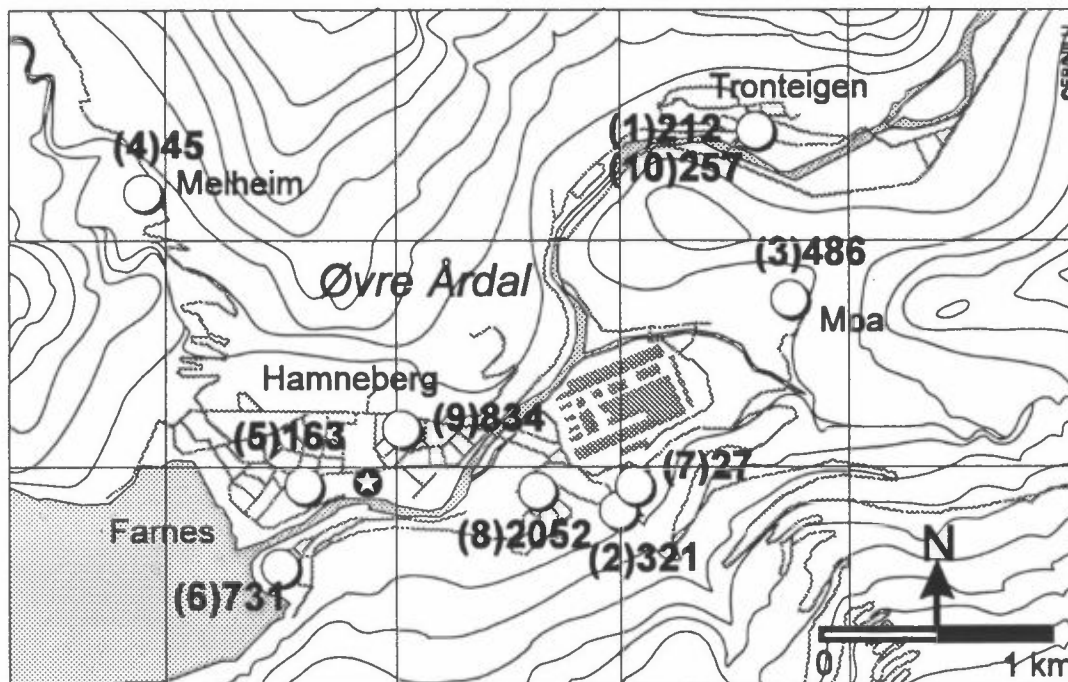
Figur 1: Kart over Sør-Norge med lokalisering av aluminiumverkene og referanseområdet.

Referansestedene på Østlandet er spredt ut over et stort område med noe forskjell i eksponering fra biltrafikk. Ingen av stedene var imidlertid plassert nær sterkt trafikkerte veier eller gater.

PAH i luft ble målt både ved Årdal Verk og Sunndal Verk og ved et av referansestedene. Målestedene ved Årdal Verk og Sunndal Verk er vist med \odot i figur 2 og 3. Ved Sunndal Verk ble målestedet flyttet i 1990 fra prøvested 4 til prøvested 8.



Figur 2: Kart over Sunndalsøra med prøvetakingssteder () og gjennomsnittskonsentrasjonen av sum PAH i salat for 1991. Konsentrasjonsenhet: ng/g.



Figur 3: Kart over Årdal med prøvetakssteder () og konsentrasjonen av sum PAH for 1991. Konsentrasjonseenhet: ng/g.

4. Prøvetaking og analyse

Salatplantene ble høstet og pakket enkeltvis i plastposer og frosset ned umiddelbart. Prøvene ble sendt i frosset tilstand til laboratoriet. Bær ble pakket i plastposer og behandlet på samme måte som salat.

Luftprøvene ble samlet ved hjelp av "high volume sampling". PAH-forbindelser bundet til partikler ble samlet på et glassfiberfilter. PAH-forbindelser i gassform ble samlet ved hjelp av propper av polyuretanskum (PUF) plassert etter filteret i prøvetakeren, Thrane et al., 1985. Prøvene ble oppbevart i fryser inntil analysen kunne utføres.

Før analyse, ble prøvene av salat, bær eller epler homogenisert i en hurtigmikser. 70-100 g salat eller 150-200 g bær eller epler ble tatt ut til analyse. Prøvematerialet ble først forsåpet med 2 M KOH i metanol/vann (9:1) og deretter ekstrahert med sykloheksan. Sykloheksanekstraktet ble opparbeidet gjennom "solvent/solvent partitioning" (DMF-cleaning) som beskrevet av Thrane et al., 1985.

Luftprøvene ble soxhlet-ekstrahert med sykloheksan og opparbeidet som beskrevet av Thrane et al., 1985.

Kvantifisering av PAH ble utført ved hjelp av gasskromatografi med flammeionisasjonsdetektor, Thrane et al., 1985. PAH-komponenter som ble identifisert i prøvene er listet i tabell 2.

Tabell 2: PAH-komponenter identifisert i luft, salat, frukt og bær.

PAH nr.	Komponent	PAH-nr.	Komponent
1	Naphthalene	17	Benzo(a)fluorene
2	2-methylnaphthalene	18	Retene
3	1-methylnaphthalene	19	Benzo(b)fluorene
4	Biphenyl	20	Benzo(g,h,i)fluoranthene
5	Acenaphthylene	21	Cyklopenta(cd)pyrene
6	Acenaphthene	22	Benzo(a)anthracene
7	Dibenzofuran	23	Chrysene/Thriphenylene
8	Fluorene	24	Benzo(b/j/k)fluoranthenes
9	Dibenzothiophene	25	Benzo(e)pyrene
10	Phenanthrene	26	Benzo(a)pyrene
11	Anthracene	27	Perylene
12	2-methylphenanthrene	28	Inden-(1,2,3-c,d)pyrene
13	2-methylantracene	29	Dibenzo(ac/ah)anthracenes
14	1-methylphenanthrene	30	Benzo(g h i)perylene
15	Fluoranthene	31	Anthanthrene
16	Pyrene	32	Coronene

5. Meteorologiske forhold

5.1. Sunndalsøra

Solgangsbrisen er hovedårsaken til høy frekvens av vind opp Sunndalen om sommeren. Soloppvarmingen medfører at lufta i dalføret varmes opp og stiger til værs og at kjøligere luft trekkes inn fra fjorden. Dette setter opp en luftstrøm oppover dalføret, som er mest utviklet midt på dagen og om ettermiddagen. Når det er klarvær om natta, kan sterk avkjøling av lufta nær bakken sette opp en svak vind ut dalføret.

5.2. Årdal

Også i Årdal er solgangsbrisen av stor betydning om sommeren. Dette gir høy frekvens av vind opp dalføret om dagen og høy frekvens ned dalføret om natta. Siden det er PAH-utslipp både fra metallverket i Øvre Årdal og fra anodemassefabrikken på Årdalstangen, kan de prøvetakingsstedene i Øvre Årdal som ligger mellom verkene, være eksponert både når det blåser inn og ut av dalføret.

6. Resultater

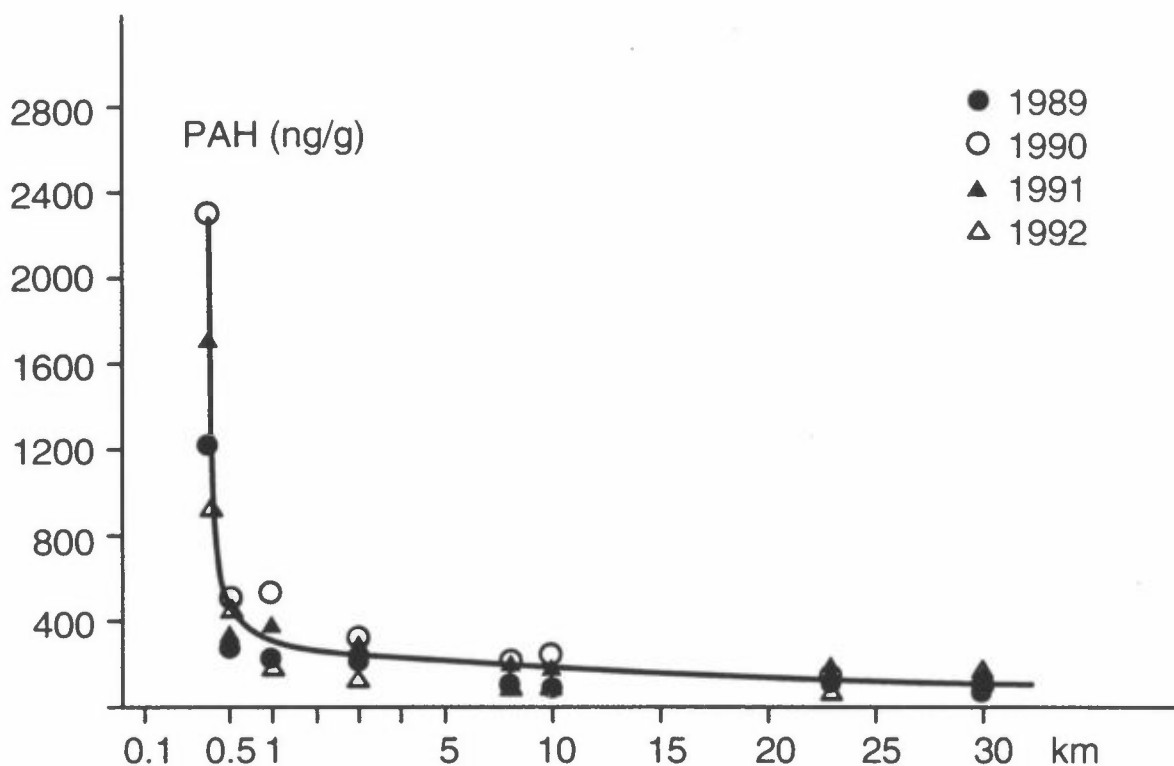
6.1. PAH i nyttevekster

6.1.1. Sunndalsøra

Som vist i tabell 1 ble det i perioden 1989-92 gjort syv innhøstninger av salatprøver. PAH-resultatene er presentert i tabell 3. Figur 4 viser korrelasjonen mellom PAH-konsentrasjonen og avstanden til verket i Sunndalsøra for prøvestedene 1 til og med 8. De 8 prøvestedene ligger stort sett i samme linje fra verket og innover Sunndalen. Tabell 3 og figur 4 viser de klart høyeste konsentrasjonene innenfor en radius av 0,5 km fra verket. Prøvested 8 (0,4 km fra verket) hadde den høyeste konsentrasjonen i alle forsøkene, varierende mellom 886 og 3169 ng/g. Konsentrasjonene avtok gradvis med økende avstand fra verket. Avsetning på bakken er den mest sannsynlige årsak til denne reduksjon i konsentrasjonene. Selve luftfortynningen av "plumen" oppover dalen antas å være begrenset.

Tabell 3: Konsentrasjon av PAH i salat fra Sunndalsøra sommeren 1989, 1990, 1991 og 1992. Konsentrasjon ng/g.

Nr	Avstand fra verket (km)	Prøver høstet						
		juni 1989	aug. 1989	juli 1990	sept 1990	juli 1991	sept. 1991	juli 1992
1	30		83	68	100	122	122	143
2	23	108	92	85	112	97	259	72
3	10	68	148	276	205	165	175	96
4	8	56	145	206	182	180	278	83
5	3	167	255	390	209	199	412	129
6	1	102	339	503	565	389	396	186
7	0,5	174	365	384	591	206	473	466
8	0,4	886	1553	3169	1403	1380	2046	921
9	1	131	200	626	413	50	512	150
10	8	68	162	108	156	63	226	46
11	20		58	38	51	8	78	27
12	0,5					855	2072	585



Figur 4: PAH i salat, Sunndalsøra 1989-1992. Gjennomsnittskonsentrasjon (ng/g) i relasjon til avstanden fra verket for prøvetakingsstedene 1-8.

Prøvested 7 (0,5 km) og 9 (1 km) hadde relativt lave verdier i forhold til de andre prøvestedene. Dette skyldes at disse målestedene ikke lå i hovedvindretningen fra utslippet. Prøvested 10 (8 km) og 11 (20 km) lå nedenfor verket i Sunndalen. PAH-konsentrasjonene ved disse prøvestedene var lavere enn ved tilsvarende avstander fra verket oppover Sunndalen. Prøvested 11 ligger i et annet dalføre og ble valgt som referansested. Prøvested 11 hadde samme konsentrasjonsnivå som noen av referansestedene i Østlandsområdet.

6.1.2. Årdal

I Årdal ble det samlet inn salatprøver i 1991 og prøver av salat, rips, bringebær og epler i 1992 (se tabell 1).

Tabell 4 viser PAH-resultatene. Som på Sunndalsøra ble de klart høyeste konsentrasjonene i salat målt nærmest verket. Variasjonene var store og ikke så entydige som på Sunndalsøra. Årsaken til dette er at prøvestedene i Årdal er plassert rundt hele verket og til dels med betydelig forskjell i høyde over havet. Noen av prøvestedene lå dessuten utenfor hovedvindretningen. Dette vises tydelig ved prøvested 2 og 7 (0,5 og 0,4 km) som begge hadde betydelig lavere konsentrasjoner enn prøvested 8 (0,6 km). I tillegg var prøvested 5 og 7 noe skjermet i forhold til utslippet på grunn av nærliggende bygninger.

Tabell 4: PAH i salat, rips, bringebær og epler, Årdal sommeren 1991 og 1992. Konsentrasjon: ng/g.

Nr.	Avstand fra verket, km	Salat samlet inn aug. 1991	Prøver samlet inn sommeren 1992					
			Rips	Bringebær	Epler m/skall	Epler u/skall	Salat	Salat (vasket)
1	1,5	212	257					
2	0,5	321						
3	0,8	486		273				
4	2,2	45		137	169			
5	1,6	165	155					
6	1,8	731						
7	0,4	27						
8	0,6	2052					730*	287
9	1,1	834						
10	1,6	257						
11				157				
12					146	16,1		

*Gjennomsnitt av analyse av "dekkblad" (890 ng/g) og "innerblad" (571 ng/g).

På grunn av ulik eksponering var ikke PAH-gradienten så entydig i Årdal som i Sunndalen, men den totale PAH-forurensningen (avsetning) i salat rundt verket i Årdal var allikevel sammenlignbar med PAH-nivået i salat på Sunndalsøra.

I Årdal ble også prøver av frukt og bær analysert for PAH (se tabell 4). Konsentrasjonene i rips, bringebær og epler i 1992 var stort sett på samme nivå som for salat i 1991. Salat fra prøvested 8 hadde betydelig lavere konsentrasjon i 1992 enn i 1991. Prøven som ble høstet i 1992 ble delt slik at "dekkblad" og "innerblad" ble analysert hver for seg. PAH-konsentrasjonen i "dekkbladene" var 35% høyere enn i "innerbladene". Fra prøvested 8 ble det også tatt en salatprøve som ble skyllet godt i vann like etter prøvetakingen. Denne skyllingen resulterte i en reduksjon av PAH-konsentrasjonen med 60%. Epler ble analysert med og uten skall (prøvested 12). Prøven uten skall inneholdt bare 11% av konsentrasjonen i prøven med skall.

6.2. Referanseprøver

På referansestedene med liten eller ingen industriell forurensning, var det biltrafikken som høyst sannsynlig ga det største bidraget til forurensningsnivået av PAH. Avstand til nærmeste riksvei og den lokale trafikkbelastningen indikerer dette. Resultatene er presentert i tabell 5.

Innholdet av PAH i salatprøvene varierte mellom 5,2 ng/g og 81,5 ng/g. Den høyeste verdien ble målt på Kjeller. Avstanden til Fetveien, som har en årsdøgntrafikk (ÅDT) på over 15 000 kjøretøy, var bare ca. 80 m. Denne prøven var tydelig påvirket av biltrafikken. Prøven fra Skjetten ble tatt bare vel 200 m fra E6 som har ÅDT over 25000 kjøretøy. Stedet lå imidlertid høyere enn veien og noe skjermet mot den. Dette forklarer den noe lavere konsentrasjonen på Skjetten enn på Kjeller. Prøvene fra Garderåsen i Fet og Løken i Høland viste meget lave PAH-konsentrasjoner. Disse stedene har ingen sterkt trafikkerte veier i

nærområdet. På referansestedet Lillestrøm er salatprøven (tabell 5) og luftprøvene (tabell 6) fra samme målested.

Tabell 5: Konsentrasjoner av sum PAH i salat fra referansestedene, ng/g.

Prøve nr.	Prøvested	Avstand til nærmeste riksvei (km)	Konsentrasjon i prøver høstet i juli/august 1991
1	Lillestrøm	0,8	17,8
2	Kjeller	0,08	81,5
3	Skjetten	0,2	45,4
4	Skedsmokorset	0,15	14,6
5	Garderåsen, Fet	1,2	5,2
6	Løken, Høland	0,1	6,3

Tabell 6: Konsentrasjoner av PAH i luftprøver fra Sunndalsøra, Årdal og referanseområdet, Lillestrøm.

	PAH, ng/m ³			
	Sunndalsøra		Årdal	Lillestrøm (ref.)
	1.8.-19.9.89	6.6.-23.8.91	6.6.-16.8.1991	6.6.-9.9.1991
min.	111	157	257	25
maks.	363	1167	1490	73
snitt	202	519	731	47

Resultatene fra referansestedene uten lokal industriforurensning kan betegnes som normale "bakgrunnsverdier" for denne type prøver.

6.3. Luftprøver

Luftprøver ble samlet inn på Sunndalsøra somrene 1989 og 1991, og i Årdal og referansestedet Lillestrøm sommeren 1991. Tabell 6 viser middelverdier av PAH med angivelse av minimums- og maksimumsverdier. I Sunndalsøra var det en signifikant forskjell i konsentrasjonene mellom 1989 og 1991. Årsaken til dette er at målestasjonen ble flyttet ca. 8 km nærmere verket i 1990. Alle forbindelsene nevnt under "Prøvetaking og analyse" ble kvantifisert (både gassfase og partikkelfase). Om sommeren (relativt høye lufttemperaturer) er det et betydelig gjennombrudd av spesielt de bisykliske forbindelser i PUF-prøvetakeren. Høyere temperatur bevirker at oppsamlingseffektiviteten (retensjonsvolumet) for PUF minsker, Chuang et al., 1987. Gjennombruddet minsker gradvis for komponentene fra nr. 5 til nr. 9 (se tabell 2), slik at gassfasen av fenantren, fluoranten og pyren er samlet opp kvantitativt.

7. Diskusjon

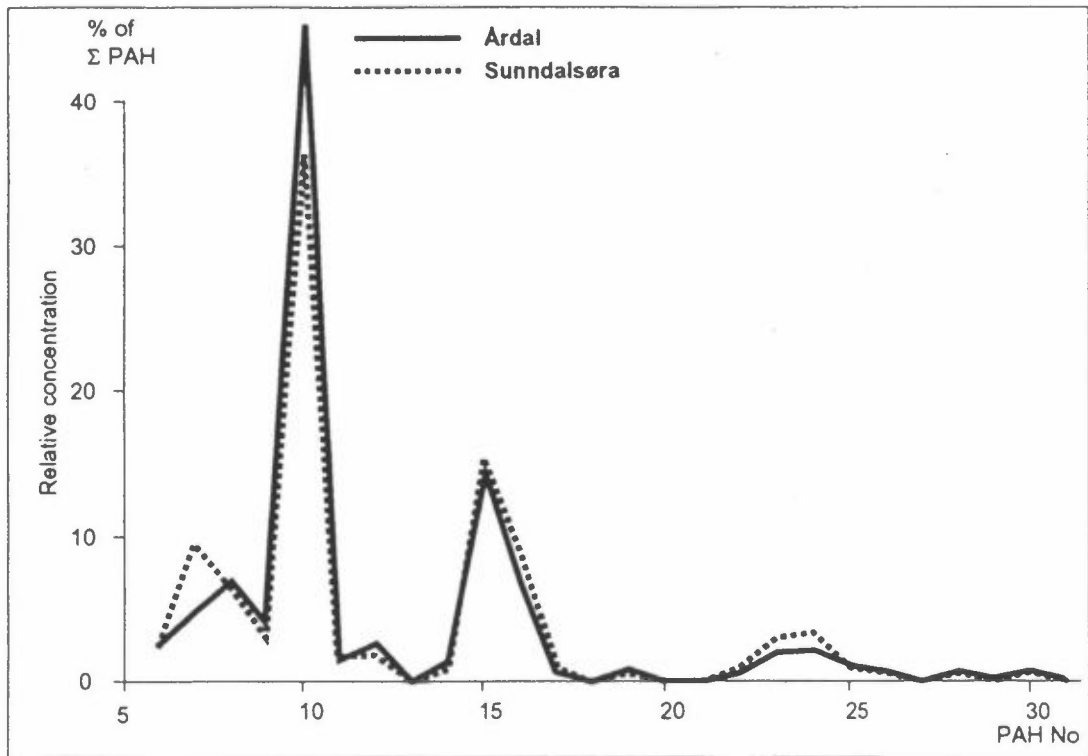
PAH-profiler er en nyttig måte å sammenligne resultater fra forskjellige målesteder. PAH-profiler gjør det mulig å skille mellom ulike forurensningskilder. Ved aluminiumproduksjon er det noen få PAH-forbindelser som utgjør størstedelen av utslippet. Disse forbindelsene er fenantren, fluoranten,

pyren, krysen/trifenylen og benzo(b/j/k)-fluorantener. I tillegg kommer forbindelser som stort sett er i gassfase, som naftalener, acenaften, dibenzofuran, fluoren og dibenzotiofen. Forbindelsene med samme kokepunkt som acenaften eller høyere, er regnet inn i PAH-profilene. Gjennomsnittskonsentrasjonen av hver PAH-komponent er brukt i plottene av PAH-profilene. Likeledes utgjør PAH-profilene gjennomsnittet fra samtlige prøvesteder i hvert område. I figur 5 og 6 er PAH-nr. (navn) angitt på X-aksen og PAH-konsentrasjonen relativt til sum PAH angitt på Y-aksen.

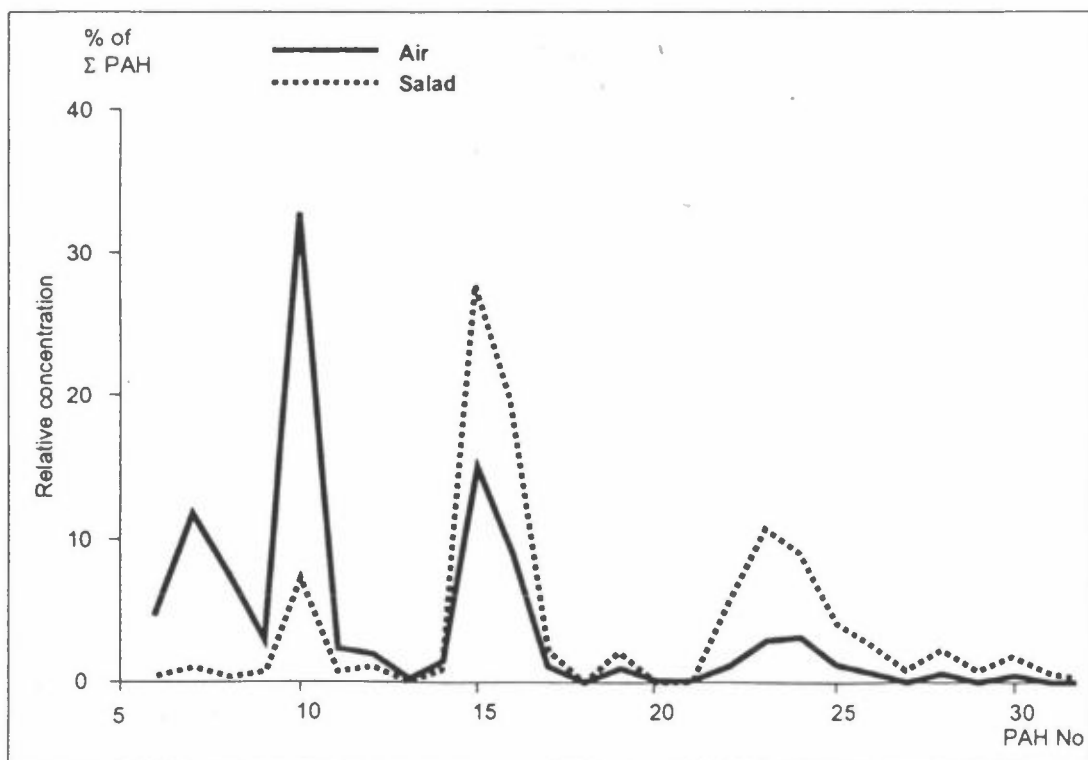
PAH-profilene i luftprøver fra Årdal og Sunndalsøra viste klart eksponering fra samme type forurensningskilde (figur 5). Likeledes viste PAH-profiler for salat- og luftprøver at forurensningskilden er den samme (figur 6). Konsentrasjonsforskyvningen fra de mer flyktige til de tyngre forbindelsene for salat er også naturlig. PAH i gassfase vil bare i meget liten grad (avhengig av lufttemperaturen) kondensere på partikler og adsorberes på bladoverflaten. Flyktige forbindelser vil dessuten lett dampe av fra bladoverflaten. Fenantren viste dette klart i PAH-profilet (figur 6), hvor den relative konsentrasjonen i luft er mye høyere enn den relative konsentrasjonen i salat. Fra og med fluoranten er det motsatt: Den relative konsentrasjonen i salat var betydelig større enn den relative konsentrasjonen i luft for de mer tungtflyktige komponentene (figur 6). Flyktigheten og forskjellen i eksponeringstid mellom luftprøvene (24 timer) og salatprøvene (5-8 uker) bevirker en anrikning av de tyngre PAH-forbindelsene på salat.

Forskjell i veksttid (eksponeringstid) fra 5,5 til 8 uker ga ikke noe entydig utslag i PAH-konsentrasjonene. Plantenes vekst under eksponeringstiden kan muligens ha kompensert for denne forskjellen.

De store forskjellene i PAH-konsentrasjonene etter skylling av salat og skrelling av epler viser at den overveiende del av forurensningene sitter på overflaten av plantene.



Figur 5: PAH-profiler i luftprøver fra Årdal og Sunndalsøra 1991 (PAH komponentnummer som i tabell 2).



Figur 6: PAH-profiler i luftprøver og salat fra Sunndalsøra 1991 (PAH komponentnummer som i tabell 2).

8. Konklusjon

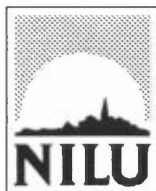
Undersøkelsen viser at grønnsaker med den spiselige delen over bakken, og frukt og bær "adsorberer" forurensninger på overflaten. I vesentlig grad er dette forurensninger kondensert på partikler. Avsetning/adsorpsjon på salat som er dyrket tett ved forurensningskilden, er av en vesentlig størrelse. I et område med en radius på ca 1 km rundt et aluminiumverk er PAH-forurensningen i gjennomsnitt ca 30 ganger høyere enn på referansesteder uten lokale forurensningskilder. Enkeltresultater kan være opp til 300 ganger høyere enn på referansestedene. Skylling av salatblader og skrelling av epler reduserte PAH-innholdet med henholdsvis 60 og 90%.

Salat (med stor overflate til luft) ser ut til å være en god indikator på lokale forurensninger. Dette gjelder spesielt nær kilden hvor nedfallet (avsetningen av partikler) er størst, og det gjelder sannsynligvis også for andre typer industriforurensninger og nær sterkt trafikkerte gater/veier.

9. Referanser

Thrane, K.E., Mikalsen, A.. and Stray, H. (1985) Monitoring Method for Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 111-134.

Chuang, J.C., Hannan, S.W. and Wilson, N.K. (1987) Field comparison of Polyurethane Foam and XAD-2 Resin for Air Sampling for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 798-804.



Norsk institutt for luftforskning (NILU)
Norwegian Institute for Air Research
Postboks 64, N-2001 Lillestrøm

RAPPORTTYPE TEKNISK RAPPORT	RAPPORT NR. TR 4/94	ISBN-82-425-0552-7	
DATO 7.4. 1994	ANSV. SIGN. Adler Mikalsen	ANT. SIDER 14	PRIS NOK 30,-
TITTEL PAH i nyttevekster		PROSJEKTLEDER Adler Mikalsen	
		NILU PROSJEKT NR. E-93020	
FORFATTER(E) Adler Mikalsen, Leif Otto Hagen og Ole-Anders Braathen		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAKSGIVERS REF.	
OPPDRAKSGIVER NILU			
STIKKORD PAH	Nyttevekster	Aluminiumverk	
REFERAT Målinger av PAH i salat, frukt og bær fra nærområdene rundt to aluminiumverk viste til dels høye konsentrasjoner, opp til 2000-3000 ng/g, nærmest verkene. I referanseprøver fra Østlandsområdet varierte PAH-konsentrasjonen mellom 5 og 85 ng/g.			
TITLE PAH in fruit and vegetables in the vicinity of aluminium smelters.			
ABSTRACT PAH has been measured in samples of salad, fruit and berries in areas around two aluminium plants. The highest concentrations (2000-3000 ng/g) were measured close to the plants. In reference samples from the Østlandet area, the PAH-concentrations were between 5 and 85 ng/g.			

* Kategorier: A Åpen - kan bestilles fra NILU
 B Begrenset distribusjon
 C Kan ikke utleveres