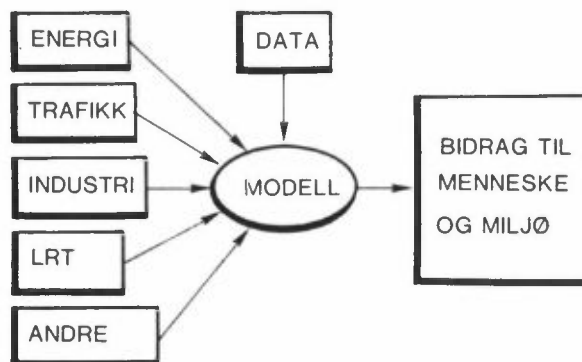


RESEPTORMODELLER ANVENDT PÅ MOSE

Jan Schaug



Miljøforskning under Nordisk Ministerråd

# MIL 4

Relative bidrag av forurensninger til menneske og miljø fra forskjellige kilder.

NILU OR : 30/84  
REFERANSE: O-8359  
DATO : SEPTEMBER 1984

*RESEPTORMODELLER ANVENDT PÅ MOSE*

Jan Schaug

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

ISBN 82-7247-498-0

SAMMENDRAG

Datamaterialet består av 490 prøver av bladmose, Hylocomium splendens som er analysert på 26 kjemiske elementer. Moseprøvene er årsskudd som ble samlet inn i hele Norge i løpet av sommeren 1977.

Resultatene fra beregninger med en hovedkomponent modell viste at de kjemiske elementene ble gruppert i en rekke faktorer som kunne identifiseres som kilder og kildegrupper av ulike slag. Tolkningen av resultatene ble vanskeliggjort av ulik retensjon (tilbakeholdelse) av de kjemiske elementene i mosen. Faktor scores var meget nyttige i tolkningen av resultatene.

Manglende kvantitativ informasjon til retensjonen av de forskjellige sporelementer, og andre usikkerhetsmomenter gjør datamaterialet lite egnet til kvantitative beregninger. Det er imidlertid utført et estimat av kildebidrag til en prøve fra Birkeland i Aust-Agder. Resultatet viste en god sammenheng mellom prediktert og målte konsentrasjoner.

INNHOILDSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG .....	3
1 INNLEDNING .....	5
2 BEREGNINGSMODELLENE .....	5
2.1 Hovedkomponent-analysen .....	5
2.2 Den kjemiske massebalansemodellen .....	6
3 RESULTATER .....	8
3.1 Hovedkomponent-analysen .....	8
3.2 Beregninger med den kjemiske massebalanse modellen .....	14
4 KONKLUSJON .....	16
5 REFERANSER .....	17

## RESEPTORMODELLER ANVENDT PÅ MOSE

### 1 INNLEDNING

Prøver av bladmose, Hylocomium Splendens, ble samlet inn fra 490 forskjellige steder i Norge i løpet av sommeren 1977. Etter innsamlingen som ble foretatt av Steinnes, ble prøvene analysert, hovedsakelig med nøytron-aktiveringsanalyse (1), slik at konsentrasjonene av 26 kjemiske elementer ble bestemt. Ved innsamlingen av moseprøvene ble bare siste årskudd innsamlet, og resultatene representerer derfor opptaket av kjemiske elementer fra nedbøren i tidsrommet sommeren 1976 til sommeren 1977.

Datamaterialet er i det følgende behandlet med to beregningsmetoder. Disse er hovedkomponent analyse (principal component analysis) som brukes til å finne kilder for de kjemiske elementene, og massebalanse beregninger som kan brukes til å bestemme kildenes størrelse. De beregningene som er utført med hovedkomponent analyse er en del av en mer omfattende undersøkelse.

### 2 BEREGNINGSMODELLENE

#### 2.1 Hovedkomponent-analysen

En hovedkomponent-analyse er nær beslektet med faktoranalyse, men det gjøres ingen antagelser om antall faktorer før beregningene starter. I analysen vil en søke etter den lineære kombinasjon av de kjemiske elementene som kan forklare mest av variansen i materialet. Denne kombinasjonen defineres som første hovedkomponent eller første faktor. Etter å ha fjernet effekten av første faktor på datamaterialet defineres annen faktor som den lineære kombinasjon av de variable som forklarer mest av den resterende variansen. En vil fortsette på samme måte og får etter hvert like mange faktorer som kjemiske elementer.

Beregningene er her løst som et egenverdiproblem hvor en har beregnet egenverdiene til de kjemiske elementenes korrelasjonsmatrise. Det kan vises at det til hver egenverdi finnes en faktor, og at egenverdien er faktorens forklarte varians.

Faktoranalyse og hovedkomponent analyse er f.eks. beskrevet av Malinowski og Howery (2).

Modellen som brukes defineres slik:

$$C_{jk} = \sum_{i=1}^N A_{ji} P_{ik}$$

Her er  $C_{jk}$  målingen av kjemisk element nr. j på prøvested nr. k.

Ved å skalere dataene kan  $A_{ji}$  bli korrelasjonen mellom faktor i og kjemisk element j.  $A_{ji}$  kalles gjerne for faktor ladning ("factor loadings").

$P_{ik}$  er sammenhengen mellom faktor i og prøvested k og kalles for faktor "score". Et høyt score for en faktor betyr at vedkommende faktor er viktig på målestedet.

Summeringen foretas over alle 26 faktorer, og antall faktorer er N.

Det må foretas en fysisk tolkning av faktorene etter beregningene hvor en prøver å identifisere faktorene som kilder for utslipp av de kjemiske komponentene.

## 2.2 Den kjemiske massebalansemodellen

En beregning etter denne modellen foretas på enkeltprøver i motsetning til foregående beregningsmåte som foretas på hele datasettet.

Resultatet av beregningen med denne modellen vil være være kildenes bidrag til forurensningene i et målepunkt og usik-

kerheten i dette resultatet. Metoden er meget brukt på partikulære forurensninger. Ofte brukes såvel grov som finfraksjonen i beregningene og en har en veldefinert måleperiode f.eks. 24 timer.

Representativiteten til moseprøver er vesentlig dårligere definert enn aerosolprøver. Hvis modellen skal brukes på mosedata, er utgangsbetingelsene svært forskjellig og mindre gunstige for estimering av kildenes relative betydning. Forurensninger som transporteres ned til mosen, må komme med nedbøren i det aerosoler og gasser i stor grad vil bli fanget opp av høyere vegetasjon. Bak resultatene ligger derfor transporten av elementer med nedbøren pluss en dårligere definert transport av elementer med luftens aerosoler. Videre kan nedbør få støvpartikler til å sprette opp fra marken slik at partikler festes til mosen. Kontaminering av moseprøver kan derfor forekomme. Under hovedkomponent analysen ble 24 kontaminerte prøver identifisert og fjernet fra det opprinnelige datamaterialet.

Bruken av moseprøver i kvantitative beregninger forutsetter videre at en kan korrigere for forskjellig retensjon av de kjemiske elementene i mosen. En vurdering av retensjonstider er gjort av Hanssen, Rambæk, Semb og Steinnes (1). Enkelte elementer som f.eks. antimon har en lav retensjon mens andre elementer som f.eks. mangan og sink ser ut til å bli anriket i mosen. Hovedkomponent-analysen viste at elementer som klor og natrium fra sjøvann ikke oppfører seg som andre sjøsaltkomponenter i mosen. Det er mulig at retensjonen av et element er avhengig av pH i nedbøren og derfor vil variere fra region til region i landet (Steinnes (3)). Det er dermed adskillig usikkerhet heftet også til retensjonen, og de resultatene en oppnår ved en kvantitativ beregning må vurderes i lys av alle disse usikkerhetsmomentene.

Konsentrasjonene av et element  $j$  på et sted  $k$  som inngår i beregningene,  $C'_{jk}$ , kan uttrykkes ved hjelp av målt konsentrasjon  $C_{jk}$  og en retensjon  $R_j$  uttrykket i prosent:

$$C'_{jk} = 100 C_{jk} / R_j$$



Modellen som brukes kan uttrykkes:

$$C'_{jk} = \sum_{j=1}^M F_{j1} \cdot S_1$$

Her er sammensetningen av kildene betegnet  $F$ .  $F_{j1}$  er prosent av element  $j$  inneholdt i kilde 1. Konsentrasjonene i mosen er her i ppm og kildebidraget  $S_1$  har samme enhet.

United States Environmental Protection Agency (EPA) utgir en serie om reseptormodeller og volum II i serien behandler den kjemiske massebalanse modellen (4).

### 3 RESULTATER

#### 3.1 Hovedkomponent-analysen

Hovedkomponent-analysen utføres som en egenverdiberegning, en beregning av faktor ladningene ("factor loadings") og en beregning av faktor "scores". En fysisk tolkning må følge den tekniske beregningen slik at en finner de kilder eller kildegrupper som hver faktor representerer. Den variasjon hver faktor forårsaker er uttrykt ved variansen, og variansen er egenverdiene til kovarians-matrisen.

Tabell 1 viser hvor mye av variansen hver enkelt faktor forklarer og hvor mange prosent dette utgjør av den totale varians samt kumulativ prosent forklart varians. De fem faktorene som forklarer mest av variansen, er tatt med i tabellen.

Tabell 1. Varians forklart av de fem viktigste kildene.

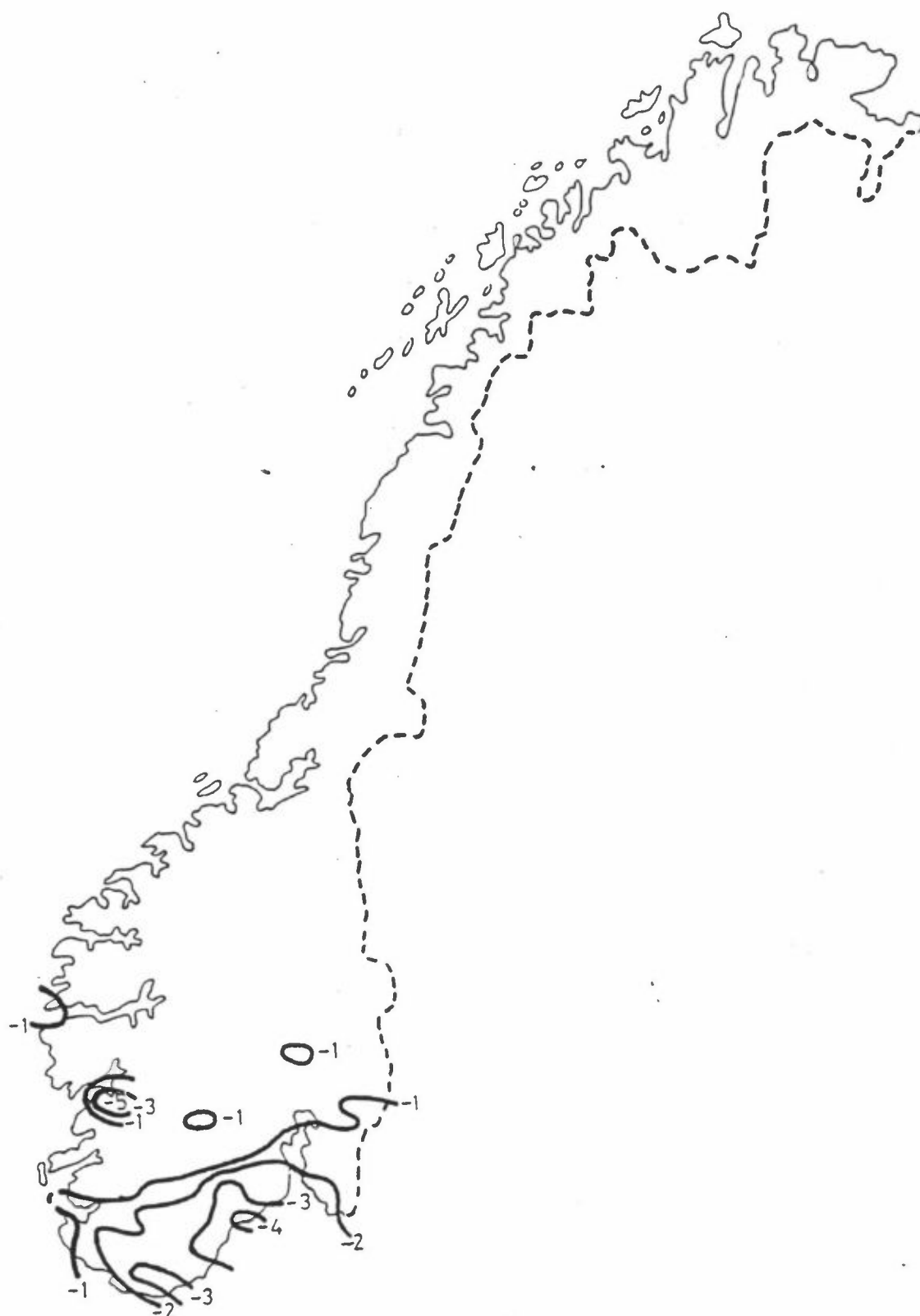
Faktor	Varians (egenverdi)	%	Kum. %
1	8.87	34.1	34.1
2	3.53	13.6	47.7
3	2.65	10.2	57.9
4	1.74	6.7	64.6
5	1.10	4.2	68.8

Når såvel faktorenes (kildenes) scores som de kjemiske elementenes konsentrasjoner er i standard tilstand, er faktorladningene korrelasjonene mellom kilde og kjemisk komponent. Tabell 2 viser faktorladningene for de samme kildene som i tabell 1.

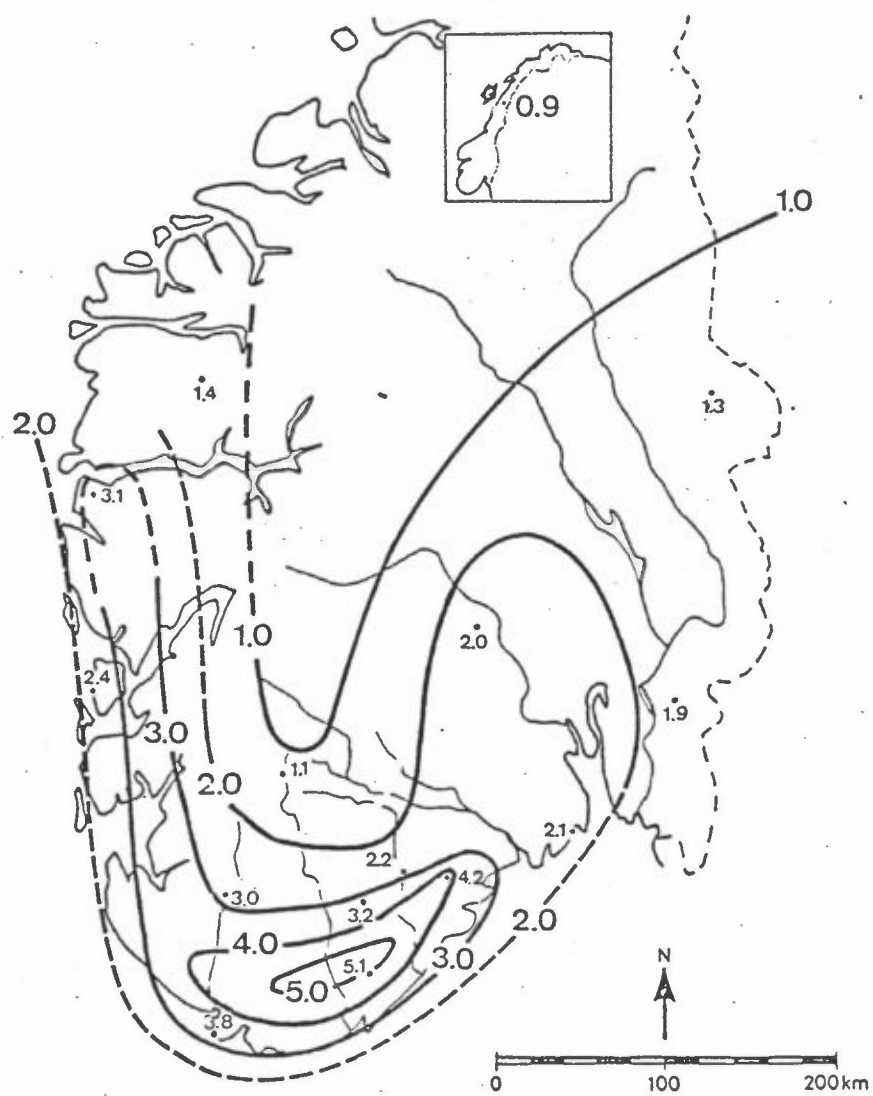
Tabell 2: Faktorladningene for de fem viktigste kildene.

Kilde	1	2	3	4	5
Element					
Na		0.83			
Cl					
V	(-0.45)				
Al		0.86			
Mn					
I			-0.89		
Pb	-0.83				
Zn	-0.91				
Cu					
Cd	-0.90				
Ni				-0.90	
Mo	(-0.48)				
Br			-0.83		
Sb	-0.83				
As	-0.82				
La					
Sm		(0.48)			
Th					
Se	-0.58		-0.51		
Cr					
Ag	(-0.49)				
Cs					0.94
Sc		0.90			
Rb					0.63
Fe		0.74			
Co				-0.85	

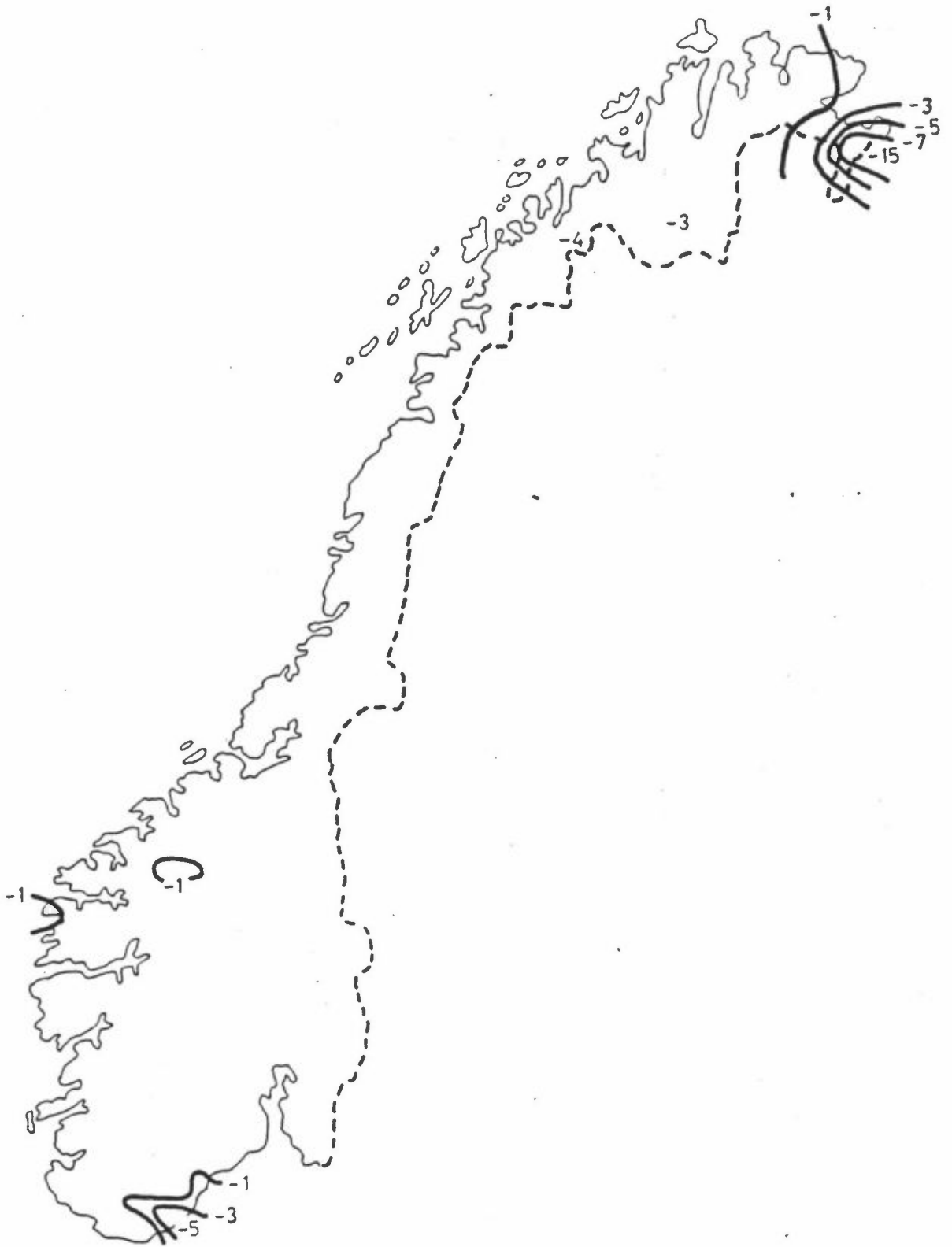
Faktor scores kan være svært nyttige for å lette tolkningen av faktorresultatene. Scores for den første faktoren er presentert i figur 1. Figur 1 kan sammenlignes med belastningen av sulfat i nedbør i Norge som er vist i figur 2 (5). Den høye belastningen av sulfat i nedbør i Sør-Norge skyldes langtransporterte luftforurensninger, og faktor 1 som har høyt score i dette området er også langtransporterte luft-



Figur 1: Scores for første faktor. Elementer: Pb, Zn, Cd, Sb, As, Se.



Figur 2: Sulfatnedfall med nedbøren i 1976. Enhet:  $\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^2$ , korrigert for sjøsalt.



Figur 3: Scores for fjerde faktor. Elementer: Ni, Co.

forurensninger. Høyest score finnes imidlertid i Sørfjorden på Vestlandet hvor en har produksjon av sink og andre tungmetaller. Kildene bak faktor 1 er følgelig såvel langtransporterte luftforurensninger som lokale utslipp av elementene i faktor 1. De kjemiske komponentene som er samlet i faktor 1, er som vist i tabell 2 bly, sink, kadmium, molybden, antimon, arsen og selen. Tre elementer vanadium, molybden og sølv er også svakt korrelert med denne faktoren.

Den andre faktoren har elementene natrium, aluminium, scandium og jern. Også samarium er svakt korrelert med denne faktoren. Høyeste scores for denne faktoren er fordelt mer jevnt på landsbasis og kilden bak disse elementene er jordstøv.

Scores for den tredje faktoren er høyest langs kysten, og elementene som er godt korrelert er jod, brom og selen. Scores og elementene viser at kilden er sjøvann. Natrium og klorid finnes i høyere konsentrasjoner i sjøvann enn noen andre elementer, men opptaket av disse elementer i mosen fra sjøvann så lavt at de ikke kommer sammen med de andre sjøvann-elementene i analysen. Natrium er bare medlem i faktor 1, jordstøv, og klor er eneste medlem i faktor 11 som ikke er tatt med her. Selen som har langtransporterte forurensninger som kilde (faktor 1) har også sjøvann som kilde.

Faktor fire er liksom faktor 1 av antropogent opphav. De høyeste scores finner en lengst nordøst i landet, og de kjemiske elementene som er med er nikkell og kobolt. Kildene til disse forurensningene er den metallurgiske industrien på sovjetisk side av grensen. I tillegg finnes enkelte høye scores andre steder i Norge.

Den femte faktoren som er den siste som er kommentert, her inneholder bare elementene rubidium og cesium som er meget like kjemisk. Også disse elementene uttrykker jordstøv.

### 3.2 Beregninger med den kjemiske massebalanse modellen

Den kjemiske massebalanse modellen har først og fremst vært brukt på aerosoler for å finne kilders eller kildegrupper bidrag til aerosolkonsentrasjonene i et reseptorpunkt. Moseprøven som samles, er vanligvis siste års skudd og metallinnholdet i som finnes, vil derfor representere siste års tilførsel.

Tabell 3 viser konsentrasjoner av seks elementer som er målt i Birkeland i Aust-Agder, retensjonene i prosent (Steinnes (4)) og konsentrasjonene korrigert for forskjellig retensjon.

Tabell 3: Konsentrasjoner i Hylocomium splendens i Birkeland, Aust-Agder. Retensjoner og korrigerede konsentrasjoner.

Element	C ppm	R %	C' ppm
As	1.6	32	5.0
Cd	1.0	65	1.54
Cr	3.8	84	4.52
Pb	89.0	100	89.0
Se	1.21	46	2.63
V	10.9	54	20.2

Beregningene er foretatt på de seks elementene som er med i tabell 3. I kildene er den prosentvise sammensetning basert på disse seks elementene og sink, nikkel og kobolt i tillegg. Sammensetningen av kildene som er tatt med i beregningene er vist i tabell 4.

Tabell 4: Relativt innhold av ni sporelementer i forskjellige kildegrupper.

	Tungolje	Kull	Biltraf.	Søppelfr.	Cu/Ni-ind.
As	0.11	4.2	0	0.16	26.4
Cd	0.04	0.28	0	1.22	3.6
Co	0.62	4.2	0	0.06	0
Cr	0.07	11.2	0	0.77	0
Ni	22.7	11.2	0	0.14	0
Pb	1.42	14.0	98.5	11.7	55.0
Se	0.14	1.68	0	0.46	0
V	73.8	25.2	0	0.28	0
Zn	1.13	28.0	1.5	85.3	15.0

Sammensetningen av de to første kildene er hentet fra prosjektet "Kolets hälso- och miljöeffekter (6), de to siste sammensetningen fra Pacyna (7). Sammensetningen av utslippet fra biltrafikk er hentet fra Kowalczyk et. al. (8). Under beregningene ble det lagt inn en usikkerhet i sammensetningene til de tre første kildene på 20 % for hver komponent. Sammensetningene og mengde av forurensninger fra søppelforbrenning og industri vil være avhengig av mange faktorer. Tallene for søppelforbrenning som er brukt her må antas å representere en midlere sammensetning ved forbrenning av fast søppel og kloakkslam. Tallene for industriutslipp må også antas å være en midlere sammensetning for forskjellig type virksomhet. I disse kildene er det regnet med en usikkerhet på 50 % for hvert kjemisk element.

Alle elementer er tillagt like stor vekt i beregningene. Usikkerhetene i moseresultatene ble anslått til 10 %.

Resultatet av beregningene er presentert i tabellene 5 og 6.

Beregningene gir en god overenstemmelse mellom observerte (korrigerede) konsentrasjoner, og predikterede konsentrasjoner som vist i tabell 5. Samtlige elementer unntatt selen er prediktert innenfor 15 % av det målte. I hovedkomponent analysen fant en et marint bidrag for selen, og dette og eventuelle andre kilder mangler i disse beregningene.



Tabell 5. Observerte og predikterte konsentrasjoner i mose.

Element	Konsentrasjon, ppm		Forhold
	Observert	Prediktert	
As	5.00	4.79	0.96
Cd	1.54	1.69	1.10
Cr	4.52	5.20	1.15
Pb	89.0	89.0	1.00
Se	2.63	1.13	0.43
V	20.2	20.3	1.01

I tabell 6 finner en kildenes bidrag til forurensningen av ni elementer i mosen. Elementene er foruten de seks som er med i beregningene, sink, nikkel og kobolt.

Resultatene viser at de to største kildene er biltrafikk og søppelforbrenning. Disse resultatene må tas med forbehold og ses i lys av alle de mulige feilkildene som det er pekt på.

Tabell 6: Kildebidragene til sporelementer i mose i Birkeland Aust-Agder.

Kildegruppe	
Tungolje	13.6 +- 5.8 ppm
Kull	39.8 +- 10.0 "
Biltrafikk	66.9 +- 18.4 "
Søppelforbrenning	95.7 +- 53.6 "
Kobber/nikkel industri	11.2 +- 6.1 "

#### 4 KONKLUSJON

Hovedkomponent-analysen grupperer datamaterialet i en rekke faktorer som kan identifiseres som kilder og kildegrupper av ulike slag, f.eks. langtransporterte antropogene luftforurensninger, lokale industriutslipp, sjøsaltkomponenter og jordkomponenter. Tolkningen av resultatene vanskeliggjøres imidlertid av ulik retensjon av de kjemiske elementene, idet faktor ladningene ikke gjenspeiler kildenes kjemiske

sammensetning. Faktor scores er meget nyttige og uunnværelige i tolkningen av disse resultatene.

Langtransporterte og lokale forurensninger av bly, sink, kadmium, antimon, arsen og selen forklarte 34.1 % av variansen i dette datamaterialet. Andre antropogene kilder med uslipp av blant annet nikkel og kobolt forklarte 6.7 % av variansen. Ulike typer jordstøv forklarte henholdsvis 13.6 % og 4.2 % av variansen, og sjøsalt 10.2 %.

Manglende kvantitativ informasjon til retensjonen av de forskjellige sporelementer, og andre usikkerhetsmomenter gjør datamaterialet lite egnet til kvantitative beregninger. Det er imidlertid utført en slik beregning på en prøve fra Birkeland i Aust-Agder. Resultatet viste en god sammenheng mellom prediktert og målte konsentrasjoner.

## 5 REFERANSER

- |  |   |
|--|---|
| (1) Hanssen J.E.<br>Rambæk, J.P.<br>Semb, A.<br>Steinnes, E. | Atmospheric deposition of trace elements in Norway.<br>I: <u>Proc. Int. Conf. on ecological impact of acid precipitation</u> . Sandefjord, Norway 1980. SNSF-project, s. 116-117. |
| (2) Malinowski, E.R.<br>Howery, D.G.                         | Factor analysis in chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1980.  |
| (3) Steinnes, E.   | Privat meddelelse   |
| (4) U.S. Environmental Protection Agency                     | Receptor model technical serie Volume II. Chemical Mass Balance. Research Triangle Park, North Carolina, 1981. (EPA-450/4-81-016b).   |
| (5) Schaug, J.,<br>Joranger, E.                              | Nedbør- og luftkvalitet ved norske bakgrunnstasjoner i 1976. Lillestrøm 1978. (NILU TN 11/78.)  |

- (6) Kolets halso- och miljö-effekter. Slutrapport april 1983. Hovuddel. Vällingby 1983.
- (7) Pacyna, J. Trace element emission from antropogenic sources in Europe. Lillestrøm 1983. (NILU TN 10/82.)
- (8) Kowalczyk, G.S., Choquette, C.E., Gordon, G.E. Chemical element balances identification of air pollution sources in Washington, D.C. Atmos. Environ, 12, 1143-1153 (1980).

**NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING (NILU)**  
**NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH**

(NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FORSKNINGSRÅD)

POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM (ELVEGT. 52), NORGE

RAPPORRTYPE OPPDRAGSRAPPORT	RAPPORTRN. OR 30/84	ISBN 82-7247-498-0	
DATO SEPTEMBER 1984	ANSV. SIGN. B. OTTAR	ANT. SIDER 18	PRIS kr 20.-
TITTEL  Reseptormodeller anvendt på mose.		PROSJEKTLEDER Jan Schaug	
		NILU PROSJEKT NR. 0-8359	
FORFATTER(E)  Jan Schaug		TILGJENGELIGHET* A	
		OPPDRAGSGIVERS REF.	
OPPDRAGSGIVER (NAVN OG ADRESSE)  Nordisk Ministerråd			
3 STIKKORD (å maks. 20 anslag) Reseptormodell                      Bladmose                      Norge			
REFERAT (maks. 300 anslag, 7 linjer) Datamaterialet besto av 490 prøver (årsskudd) av bladmose, <u>Hylocomium Splendens</u> hvor 26 kjemiske elementer var bestemt med nøytronaktiveringsanalyse hovedsakelig. Datamaterialet ble undersøkt med hovedkomponent-analyse som viste at de viktigste kilder var langtransporterte luftforurensninger, lokale kilder, jordstøv og sjøsalt. Det ble foretatt et estimat av enkelte kilders størrelse med en massebalanse beregning.			

TITLE    Receptor models applied on chemical data from mosses.
ABSTRACT (max. 300 characters, 7 lines) The data consisted of the concentrations of 26 chemical elements determined in 490 samples of <u>Hylocomium Splendens</u> collected in Norway. Two receptor models, the principal component model and the chemical mass balance model were applied on the data. Sources of errors and limitations were shortly discussed.

\*Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU                      A  
                  Må bestilles gjennom oppdragsgiver                      B  
                  Kan ikke utleveres    C