

NILU
Teknisk notat nr 3/71
Referanse:
Dato: Mars 1971

BLY
EN LITTERATUROVERSIKT

S Strømsøe

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>INNLEDNING</u>	1
2 <u>BLYETS SKADEVIRKNINGER</u>	2
3 <u>BLY I BENSIN. FORBRUK OG UTSLIPP</u>	16
4 <u>KOSTNADER VED OMLEGGING</u>	20
5 <u>MÅLINGER AV BLYINNHold OG ANGITTE GRENSEVERDIER</u> ..	23
6 <u>ERSTATNINGER FOR BLY</u>	31
7 <u>KONKLUSJON</u>	33
8 <u>LITTERATURHENVISNINGER</u>	34
9 <u>BILAG, INNLEGG FRA PETROLEUMINDUSTRIEN</u>	38

1 INNLEDNING

Bly finnes i jord og sjø, i mat, luft, vann, drikkevarer og tobakksrøk. På grunn av den store utbredelsen kan en ikke betrakte skadevirkningene fra luften separat. Den største mengden bly tilføres fremdeles kroppen gjennom mat og drikke. I gjennomsnitt vil en voksen person i USA innta ca 0,3 mg bly pr dag (0,1-2) gjennom munnen. Til sammenligning er det daglige blyinntaket gjennom luften anslått til 0,05 mg, basert på verdier fra 1965 (1). En grunn til at man allikevel skal være på vakt overfor blyet i luften, er at mens 90 - 95 % av blyet inntatt gjennom munnen vil gå ut med avføringen, vil 20-50 % av det innåndete bly holdes tilbake i lungene, avhengig av partikkelstørrelsen og blyforbindelsens løselighet. Hvor mye av blyet som absorberes av kroppen gjennom lungene, er ikke helt klarlagt. Et overslag basert på senere verdier angir at blymengden opptatt av kroppen gjennom munnen og ved innånding er omtrent like store. (52). Især blyforbindelser fra eksos blir lett absorbert, luftbåret bly fra andre industrielle kilder har generelt en større partikkelstørrelse, og en mindre del blir derved absorbert.

Teknisk bruk av bly har forandret seg gjennom tidene. For øyeblikket går hovedforbruket til batterier og bensin. Store mengder brukes også til pigmenter, pesticider og blyteking. Leirvareglasering og loding er viktige som kilder for absorpsjon hos mennesker. Nesten alle slags matvarer inneholder målbare mengder bly. Kildene er: Opptak og konsentrasjon i organismene fra jord eller for, forurensning gjennom nedfall fra luften, bruk av blyforbindelser i jordbruk og direkte forurensning i løpet av fremstilling, lagring og tilberedelse.

Bly får en i drikkevannet fra blyrør, cisterner, lodding, malinger, atmosfærens nedfall og industriell kloakk.

I sigaretter kommer blyet fra bly i jordsmonnet, på grunn av tidligere bruk av insekticider. (52).

Den økte interessen for atmosfærisk bly skyldes det økte forbruk av tetraetylbly (TEL) og tetrametylbly (TML) som tilsats til bensin.

2 BLYETS SKADEVIRKNINGER

I luften er følgende blyforbindelser av interesse:

Metallisk bly, blyoksyder (PbO , Pb_2O_3 , Pb_3O_4) og blandete salter som $PbClBr$ og $PbNH_2Cl$, som utvikles ved forbrenning av TML og TEL i bensin tilsatt halogenforbindelser som "Scavengers". En må også anta at TML og TEL kan gå uforandret ut med eksosen. Disse vil da dekomponere i atmosfæren enten ved fordampning eller solbestråling. Det antas at 10 % av blyet i eksosen foreligger i organisk form, de organiske blyforbindelsene er blitt betydelig mer giftige enn de uorganiske.

Idet mesteparten av blyet tatt inn gjennom munnen går ut med avføringen, har dette liten innvirkning på kroppens metabolisme. Metabolisk absorpsjon resulterer i økt blyinnhold i kroppen, uansett måten blyet kommer inn i kroppen på. Noe av dette skilles ut med urinen. Økt lagring finner sted når inntaket øker, mens nedgang i inntaket gir utarming. Mange mener at så lenge det eksisterer en balanse mellom inntak og utskilling av bly, er det ingen grunn til engstelse. En måler ofte blyinnhold i blod og urin, og tar dette som mål for en eventuell blyforgiftning. Ved denne metoden synes det ikke å være noen

generell fare, idet blodblyverdiene synes konstante over hele verden, innbefattet flere primitive folkeslag og byboere i USA, og bare gir utslag ved akutte tilfeller. Verdiene synes videre raskt å innstille seg på normalverdier etter at den ytre blyinnvirkning opphører. En har dog i den senere tid funnet økte blodblyverdier i USA (52).

Andre undersøkelser omfatter ikke bare blyinnholdet i blod og urin, men tar for seg flere deler av kroppen.

Isar ben og aorta viser store blyinnhold, og ting tyder på at at en i ben har en lengere halveringstid ved utarming enn opplagring. Etterat et høyt blyinntak avsluttes, vil en få normale blyverdier i urin og blod lenge før innholdet av aminolevulinsyre (ALA) i blod og urin normaliserer, noe som kan ta år. Forandringer i ALA går også forut for forandringer i blod og urin, og dette burde indikere at blod/urin-verdiene kanskje ikke er de beste holdepunkter. Den biologiske halveringstid for bly i ben er anslått til 10 år, i leveren 5-6 år, i nyrene $1\frac{1}{2}$ år og i hele kroppen 4 år. Den lange halveringstiden i ben bør være av interesse m h p bybarn i voksenalderen.

Kehoe (52) diskuterer inngående de undersøkelser som er gjort over blyets skadevirkninger. På det nåværende tidspunkt er det vanskelig å si at de blykonsentrasjoner en utsettes for er farlige for befolkningen. En bør likevel så snart som mulig sette grenser for bly i mat, drikkevarer og luft, og nøye følge den videre utvikling.

Hardy (52) foreslår at grunnen til at ikke alle reagerer likt på det samme "blymiljø", kan være arvelig betinget.

En disposisjon på dårlig helse, kan muligens avdekkes eller forsterkes ved et giftig stoff i omgivelsene, som bly.

Det faktum at flere komponenter danner i virksomhet samtidig, gjør det derfor vanskelig å begrense den ene.

Bly henger seg på og ødelegger de røde blodlegemene, 95 % av blodets blyinnhold finnes i de røde blodlegemer.

En oversikt over symptomene på blyforgiftning, viser spredningen i kroppens reaksjoner:

I Konstante symptomer på blyforgiftning

Blå linjer i tannkjøttet

Anemi og prikking av de røde blodlegemene

II Frekventerende symptomer på blyforgiftning

Degenerering av de primære hornceller

Perifer nevritt (nervebetennelse)

Kronisk muskelsvinn og fibrøs myositt

Degenerative forandringer i mannlige gonader

Hyperplasia i benmargen

Produktiv meningitt (hjernebetennelse)

Blåfarging av slimhinnen

Optisk atrofi (svinn)

III Frekventerende symptomer hos mennesker med bevist blyabsorpsjon

Åreforkalkning

Svulst i mave og tolvfingertarm

Sammentrekning av tynntarmen

Hemoragi (blødning) og utsondring i netthinnen og nerveretinitis
(nervenetthinnebetennelse)

IV Symptomer

Appetittmangel

Muskelsmerter eller krampe

Forstoppelser

Underlivssmerter

Leddsmerter

Metallsmak

Hodepine

Søvnløshet

Diare

Kvalme

Forstoppelse og senket hemoglobininnhold kan ha mange årsaker, blant annet gjentatte blydoser for små til å gi et sykdomsbilde. Det stilles spørsmålstegn ved måling av blyinnhold i blod og urin til å finne mengdene bly en er utsatt for, og som blir holdt tilbake i kroppen. Å måle blyinnholdet i vev og ben vil være en bedre hjelp til å bedømme giftigheten, siden det er disse blyinnholdene som er viktige. Mange forfattere har funnet at det største blyinnholdet finnes i ben, og at dette øker med ~~and~~ alderen. Av de bløte vev inneholder nyrer og lever mest bly.

Goldsmith (52) tar også for seg forbindelsen mellom atmosfærens og blodets blyinnhold. Studier av blyinnehold i de ulike deler av menneskekroppen i USA indikerer en økning med alderen i lever, milt, nyrer, lunger og bukspyttkjertel. Slike undersøkelser er ikke funnet ved undersøkelser i andre land. Effekten av øket blyinnhold på porfyrin-metabolismen må undersøkes videre. Høyere blyinnhold kan innvirke på hemoglobinsyntesen.

Uorganisk bly i tilstrekkelige mengder er tillagt skylden for avtagende hemoglobinsyntese, ødeleggelse av lever og nyrer, mental tilbakeståenhet hos barn, og abnormiteter i fruktbarhet og svangerskap. De kreftfrembringende egenskaper er ikke bevist. Det er klart at moderate lave blymengder kan gi unormalheter i porfyrinsyntesen. Den mest spesifikke ødeleggelsen her er inhibitering av delta-amino-levulinsyre (d-ALA) dehydrase. Dette fører til øket innhold av d-ALA i blod og urin, noe som kan påvises lenge før forandringer i blyinnhold i blod og urin.

Det påstås at barn er mest mottakelige for blyforgiftninger. Hjernesykdommer og mentale forringelser hos blyforgiftede barn er veldokumentert. En undersøkelse avslørte at mentalt tilbakestående barn hadde et høyere blyinnhold (0,04 - 0,08 mg/100 g blod) i blodet enn friske barn (0,014 - 0,030/100 g blod). De syke barna hadde også et høyt innhold av aminolevuinsyre i blodet. Det er en mulighet for at de syke barna kan ha tatt inn blyet fordi de var syke, ved å spise på uegnede gjenstander. En annen undersøkelse over det samme fant ikke denne forskjellen i blyinnhold (52).

En russisk undersøkelse i nærheten av et blysmelteverk, viser at blyet i luften trenger inn i boligene, akkumuleres her med vanlig støv, og gir en innendørs forurensningskilde. Dette gir på mennesker økning i funksjonelle, nevrologiske forstyrrelser, mage-innvollsforstyrrelser og forstyrrelser i hjertekarfunksjonene. Mengden bly utskilt med urinen øker, og blyet viser tendens til opphopning i kroppen (5).

Biologiske virkninger av uorganisk bly:

Minsket hemoglobinoppbygging, skader på lever og nyrer, hjernebetennelse med skade på de åndelige ytelser og i forstyrrelse av fruktbarhet og svangerskapsforløpet. Blyets inngrep i fosforin-syntesen kommer allerede ved lave doser, og den forhøyede verdien av delta-aminolevulinsyre i blodet og urinen er dessuten (hittil bare påvist på industrielt utsatte personer) en god føler for utillatelig blyutsettelse. Forandringer i delta-aminolevulinsyrebildet kommer først (17).

WHO har i 1964 gruppert effektene av korresponderende tid og konsentrasjon av giftige stoffer i atmosfæren:

- I Ingen effekt, verken direkte eller indirekte. (Som effekt regnes tydelig økning i lagring).
- II Skade på planter. Pirring av sanseorganene. Hindring i fri sikt. (Her bør inngå tydelige forandringer i essensielle metaboliske prosesser, som porfyrinmetabolismen)
- III Innflytelse på livsviktige funksjoner. Forandringer som kan føre til kroniske sykdommer og senket levealder. (Tydelig forandring i hematopoiesis).
- IV Akutte sykdommer og død

Med hensyn til bly kan her kun grense for klasse I settes, nemlig $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i gjennomsnitt over lang tid (17).

Skadeligheten av bly i uteluft. Det meste bly kommer inn i organismen via maten. Så lenge det består en likevekt mellom opptaket med næringen og utskilling gjennom urin og avføring, kan intet bly akkumuleres i kroppen. Et mål for sunnheten består først og fremst av en terskelverdi for bly i blodet på $0,08 \pm 0,01 \text{ mg}/100 \text{ g}$ blod. Da gjennomsnittsverdien i befolkningen ligger på

0,02 til 0,03 mg bly/100 g blod, og likevekten mellom inntak og utskilling holdes, kan en ikke snakke om noen fare. En amerikansk undersøkelse hvor en fant økende blyinnhold (i forskjellige organer) med alderen, holdes for ikke representativ. Spørsmålet om nevneverdige mengder bly når inn i organismen ved innånding, holdes her for ikke nok undersøkt (i motsetning til andre). Det er dog sikkert at etter partikkelstørrelse og innåndingstid og volum vil 30-50% av blyet i luften deponeres i lungene. Det er derimot uklart hvor mye som forlater lungene ved eliminasjon, og hvor mye som blir resorbert. Egnert til bedømmelse av faren ved bly er bestemmelse av utskillelse av delta-amino-levulinsyre med urinen, dog er bestemmelsen av blyinnholdet i blod å foretrekke. Uvanlig følsomhet mot små mengder bly hos barn, svangre og nyresyke kan en muligens finne, men dette er ikke tilstrekkelig bevist. Forfatteren mener at det for tiden ikke er ~~noen~~ noen fare. (19).

Blyinnhold i blodet og urinen hos trafikkonstabler og garasje-
arbeidere målt i 1967 (tetrametylbley) og i 1965 (tetratylbley).
Sammenligning viser et økende blyinnhold hos garasjearbeidere i
1967, og en senkning hos trafikkonstabler i samme år (23).

Midlere blykonsentrasjon i Erythrozyten

Denne verdien blir regnet ut fra forholdet mellom blybildet i blodet og Hematokritverdien. Italiensk normalbefolkning: 1,30, høyeste normalverdi 1,66. Verdier over 1,30 blir ansett som et sterkt bevis på forhøyet blyopptak, og blir 1,66 overskredet, er dette sikkert (30).

Tetraetylblyforgiftning: Forholdene hos Serotonins i hjernen hos kaniner. Etter innånding av blydamper kunne påvises en minskning i serotonin i lunger og hjerne. Dette ble delvis tilbakeført til en hemming av 5-Hydroxytryptophan-Decarboxylase. For dette taler også at en slo fast at tetraetylbly, også hos kaniner som var forbehandlet med MAO (Monoaminooksydase)-hemmer, ikke førte til en stigning av 5-HTP-innholdet (30).

Russisk undersøkelse (6) om effekten av lave blykonsentrasjoner på porfyrin -metabolismen. Kaniner ble kronisk utsatt for 10 g/m^3 blyoksyd 6 timer pr dag i 6,5 måned. Dette ga økning i coproporfyrin utskilt med urinen. $3,9 \text{ g/m}^3$ gav ingen økning.

Russisk undersøkelse (7) av effekten av kronisk blyforgiftning på de immunologiske reaksjoner i organismen. Hos kaniner ble de immunologiske reaksjoner forstyrret ved tilførsel av blyacetat, 10-30 mg/kg over flere måneder. Disse forstyrrelsene inntraff mye tidligere enn de klassiske symptomene ved blyforgiftning, som vanligvis er begrenset til forandringer i blodbildet.

Russisk undersøkelse (8) av de kliniske aspekter ved forgiftning av etylert bensin hos bilførere. I de fleste tilfellene hadde ikke forgiftningen noen alvorlig karakter. Det ble klaget over hodepine, tretthet, svimmelhet. Noen led av følelsesmessige forstyrrelser, og nesten alle sov dårlig og hadde mareritt. Nevrologiske undersøkelser viste at halvparten av pasientene hadde livlige sene-reflekser og noen skalv på fingrene. Komplekset av symptomer i det autonome nervesystemet, som er karakteristisk ved forgiftning av tetraetylbly, inkluderer bradycardia, hypothermy og hypotonia. I hoveddelen av pasientene ble det bare funnet isolerte symptomer på dette. Observasjonene indikerte at personlige eiendommeligheter

og individuelle følsomheter for den giftige effekten av etylert bensin spiller en viktig rolle i utvikling av kronisk forgiftning. Blant de ugunstige faktorene var fysiske og mentale skader, alkoholisme og infeksjoner. Psykogenetiske trekk forverret ved alkoholisme bidro ikke bare til utviklingen av forgiftningen, men berørte merkbart det kliniske bildet og gangen i forgiftningen. Mentale forstyrrelser som av og til finnes hos slike pasienter hjalp til å forlenge gangen i forgiftningen. De milde formene for kronisk forgiftning, observert hos sjåførere, var vanligvis reversible, og ble fullstendig helbredet. Den mest effektive hjelp var mye søvn kombinert med intravenøs injeksjon av 40% glukoseløsning, vitaminer, furunålsbad og andre typer fysioterapi.

Russisk undersøkelse (9) av de maksimalt tillatte grenser for bensindamp i atmosfæren. Kronisk innånding av bensindamp, 100 mg/m^3 , ga hos hvite rotter klare forandringer i den høyere nerveaktivitet, forandringene økte med økende tid utsatt for dampen. Disse forandringene forsvant bare to uker etter at damptilsatsen ble avbrutt. For mennesker ga innånding av bensindamp, 217 mg/m^3 i kort tid, refleksforandringer i den optiske analyse så langt følsomheten for lys var foruroligende. Grensen for lukt lå betydelig under de konsentrasjoner som fremkalte de før nevnte forandringer i den funksjonelle tilstand av hjernebarken. Grensen for lukt lå mellom $6,5 - 10,0 \text{ mg/m}^3$. Det synes trygt å konkludere at grensen for lukt av bensin er den mest følsomme anvisning for bestemmelse av tillatt grense for bensin i atmosfæren. Det er foreslått i Russland at en konsentrasjon på 5 mg/m^3 beregnet som C skal tas som den tillatte grense for en enkelt maksimal konsentrasjon for de tre typer russisk bensin undersøkt.

Russisk undersøkelse (10) av maksimalt tillatte grenser for blyulfid i støvform fra blymalmutvinning i atmosfæren..

På rotter: Gradvis utvikling av funksjonelle forandringer idden betingede refleksaktivitet, noen sykelige vevsforandringer i hjerner og lungene, begrenset opphopning av bly i knokkelvevene. Maksimalt tillatt grense for blyulfid i atmosfæren, $1,7 \text{ g/m}^3$.

Russisk undersøkelse (11) av luftforurensninger i bygater på grunn av etylert bensin. Blykonsentrasjoner målt, og viser store verdier. Undersøkelse av trafikkonstabler viste skadelige effekter på grunn av bly. Det anbefales at bruk av etylbly-bensin opphører.

Russisk undersøkelse (12) over effektene av eksosgasser på atmosfæriske forurensninger i boliger og hovedgater. Høyest innhold av CO i fjerde etasje, mest bly og støv i annen etasje. (1. story).

De akutte og kroniske blyforgiftninger hos dyr er undersøkt (36). Blyforgiftning hos dyr kan inntre ved at blydamper (oksyder, sulfater, sulfider) avsetter seg på beiter og drikkevann, eller pust inn direkte. Tilstedeværelsen av CO_2 i luftstrøet synes å favorisere oppløsning av blyet og dannelse av løselige blykompleks. Det er beregnet at 12% innåndet bly absorberes av organismen, mens bare 1-2% av det som spises. I en landsby ved et blyraffineri har en funnet snøprøver med blyinnhold på $0,4 - 7,07 \text{ mg/m}^3/\text{måned}$. Den partikulære forurensning er anslått til $1.200.000 \text{ pr m}^2$ på marken og opp til 200.000 pr m^2 40 meter over marken. Kuer i dette området antas å spise 26 mg bly/100 g planter, mens nær anlegget anslås inntaket til 0.017 - 0.16 vekt % bly. Kroniske blyforgiftninger vises ved minsket melkeproduksjon, dårlig kondisjon, svake slimhinne og enteritis med alternerende diare og forstoppelse. Mer alvorlige

tilfeller viser kolikk, muskelrykninger og nervøse plager.

Sykdommen kommer i det siste tilfellet etter 2-4 dager, mens i det første tilfellet ~~xixix~~ etter uker eller måneder. Blodprøver fra alvorlige tilfeller viste at antallet røde blodlegemer var redusert med 50%, likeså hemoglobin- og thrombocyte-innholdet.

En undersøkelse av lungene hos døde kvinner har vist at lungene hos unge kvinner holder tilbake en betydelig større del organisk bly enn hos eldre (34).

Tyler (41) har analysert de regionale og historiske variasjoner i blynedfallet. Det er funnet store blyanrikninger i vekster og mark nær store veier i Sverige. De høyeste blykonsentrasjoner finnes ca 20 m fra veikantene. Bladmoser tok opp særlig store mengder, 300-500 ppm (mg/kg tørrsubstans) bly. I større avstand enn 20 m fra veiene avtok blyinnholdet meget raskt, for allerede i 50-100 m avstand å nå en stabil basisverdi. I visse vekster var denne basisverdi ca 1/4 av hva en fant nær veien. Det ligger nær å anta at hage og jordprodukt i nærhet av veier også kan vise forhøyede blykonsentrasjoner. Det blyinnhold en fant i vegetasjonen opp til 50 m fra veiene, tilsvarer bare den mengde som spres fra veiene i maksimalt 8-15 måneder. Hoveddelen av blyet må således ha blitt spredd over større avstander, da en ikke kan anta at det finner sted en omfattende transport av allerede avleiret bly. En har også ganske riktig generelt funnet en sammenheng mellom nedbør og blyinnhold i områder uten lokale kilder. Resultatene indikerer at en del av det bly som kommer ned med nedbøren stammer fra områder utenfor Sverige. I løpet av en hundreårsperiode har blyinnholdet i bladmoser vist tydelige økninger ved slutten av 1800-tallet (mer omfattende bruk av stenkull med bly) og omkring 1950 da blybensin ble innført.

Det spørres om det lenger er tilrådelig å anvende områdene nær trafikkerte veier til jordbruksformål. En sikkerhetssone på 50 m omkring slike veier anbefales (43), men betyr store økonomiske tap for samfunnet. Under alle omstendigheter bør ikke dyr beite mindre enn 50 m fra slike trafikkstrøk. I Vest-Tyskland har alvorlige tilfelle av akutt og kronisk blyforgiftning blitt påvist blant kuer som beitet langs motorveier. Særsomt vil permanente voller kunne gi en flerårig opplagring av bly i biomassen. Skogøkosystem synes akkumulere mere bly enn åpne jordbruksområder.

De tidligste symptomene på kronisk blyforgiftning er slapphet, hodepine, svimmelhet, irritabilitet, appetittmangel og treg avføring. Lammelse av underarmens strekkmuskel kan slutte seg til, og ved undersøkelse av blodet finnes anemi og karakteristiske forandringer av de røde blodlegemer (48).

Den minste blymengde mennesket med sikkerhet blir forgiftet av, er 50-100 µg/døgn. På grunnlag av dette er grensen for høyeste akseptable inntak satt til 5-10 µg/døgn. Basert på beregninger over forholdene i Stockholm, får Oslo-borgeren i seg daglig 300 µg ved mat og drikke. Av dette tas ca 10% opp i kroppen. Beregning av blyinnholdet i lufta viser at vi herfra tar opp 20-30 µg/døgn. Summen av dette gir kronisk blyforgiftning (50).

Årsaken til Romerrikets undergang kan skyldes en sakte, men kronisk blyforgiftning. Romerne forsto ikke blyet og dets forbindelsers kjemi og deres skadelige biologiske effekter. De toksiske effekter fra bly trenger lang tid for å utvikle seg, men hvis tilførselen er kontinuerlig, fører den selv i minimale mengder til den visse død på lang sikt. At romerne må ha blitt blyforgiftet gjennom sine kokekar, kanner, kopper og vannledninger, som var laget av bly, ble antydnet

første gang så tidlig som i 1824. Påstanden ble videre utvidet og underbygget i 1883. I 1906 ble skjeletter fra Rom analysert, og det ble funnet rikelige mengder bly i skjeletter fra den klassiske periode, men verken før eller etter. Etter 1906 mistet teorien interesse fordi en ikke oppdaget den interessante sosiale faktor som knyttet seg til blyforgiftningen, nemlig den at det var bare de rike romere og deres tjenere som ble utsatt for denne snikende sykdom, som gjorde de førende slekter nesten barnløse. Således ble Rom sakte, men sikkert tappet for sin intelligensia - og dets undergang var ubønhørlig beseglet.

Romerne hadde kjennskap til akutt blyforgiftning hos blyarbeidere, men den snikende, kroniske forgiftning forble dem ukjent. Sykdommen forårsakes av inntak av bly og dens salter gjennom munnen, og ved innånding av blystøv, sannsynligvis også ved en sakte absorpsjon gjennom fuktig hud. Mye tyder på at vi alle i dag kan være mer eller mindre svekket av denne gift, særlig i byene, på grunn av innholdet av tetraethylbly i eksos fra biler. Inntak av mer enn 1 mg pr dag må regnes for meget farlig. Kroppen skiller ikke blyet ut igjen, fordi det innkorporeres i skjelettet. I begynnelsen fører ikke dette til observerbare skader, men etter hvert som blyinnholdet øker i organismen, kommer symptomene sakte snikende. Disse kan likevel ofte være forskjellige, og romerne var ikke i stand til å forbinde dem med bly og dets salter. Hovedkilden til blysaltene i Rom var vin og sirup laget av druer. Men dette var stoffer som bare ble nyttet daglig av de rike. De fattige hadde ikke råd til slik luksus, og skulle således ifølge teorien bli forskånet fra blyforgiftning. Katastrofeteorien er interessant, men blyforgiftning var neppe alene årsak til Romerrikets forfall (49).

1880'erne og 1890'erne. I 1880'erne blev der lavet undersøgelser af
 den menneskelige hjerne, og det blev opdaget, at der var en forbindelse
 mellem hjernen og de forskellige organer i kroppen. Dette blev kaldt
 den vegetative nervestamme. I 1890'erne blev der lavet undersøgelser af
 den menneskelige hjerne, og det blev opdaget, at der var en forbindelse
 mellem hjernen og de forskellige organer i kroppen. Dette blev kaldt
 den vegetative nervestamme.

I 1900'erne blev der lavet undersøgelser af den menneskelige hjerne, og
 det blev opdaget, at der var en forbindelse mellem hjernen og de
 forskellige organer i kroppen. Dette blev kaldt den vegetative
 nervestamme. I 1910'erne blev der lavet undersøgelser af den
 menneskelige hjerne, og det blev opdaget, at der var en forbindelse
 mellem hjernen og de forskellige organer i kroppen. Dette blev kaldt
 den vegetative nervestamme.

Effekten av TEK på det neuroendokrine system. (55)

Av 103 pasienter viste 48 avvik i elektroencefalogram.
 "Focal Affectation of the Brain" ble ikke funnet.
 31 pasienter viste avtak i eller totalt tap av reaksjon på
 lyd, 32 det samme u. h. p. reaksjon på lyd.

Den eneste effekten av bly i moderate mengder i atmosfæren er en svak økning i mengden bly utskilt med urinen. Blyinnholdet i luften avtar raskt de første 100 ft fra en motorvei, og konsentrasjonene er høyest i september og januar. Nærmere undersøkelser følger (24).

Mengden bly hos befolkningen har ikke steget i løpet av de siste 30 år, på tross av at forbruket av blyholdig bensin har steget 2,5 gang siden 1944 (15).

3

BLY I BENSIN. FORBRUK OG UTSLIPP

Det tillatte blyinnhold i bensin er nå 0,8 ml tetra-alkylbly pr liter, som tilsvarer 0,84 g bly/l som TEL og 1,23 g bly/l som TML. Disse grensene er først og fremst satt av yrkeshygieniske grunner, for å beskytte personalet som håndterer bensinen.

I Sverige var fra 1 januar 1970 den maksimale grensen 0,7 g bly/liter (2). Analyser har vist at TML har en større tendens til å gå uforandret gjennom motoren enn TEL, og eksosen inneholder mest organisk bly når motoren er kald. I høyoktanbensin utgjøres blytilsatsen av 30% TEL og 70% TML, mens lavoktanbensin er tilsatt 70% TEL og 30% TML. I 1968 (3) inneholdt høyoktanbensin gjennomsnittlig 0,68 g bly/l og lavoktan 0,64 g bly/l. Høyoktanbensin utgjør i Sverige 60-65% av det totale salg. I Sverige er det gjennomsnittlige bensinforbruket noe mindre enn 1700 liter/bil og år, noe som betyr at hver bil slipper ut ca 1 kg bly pr år. Det meste av blyet som tilføres med bensinen avgis gjennom eksosrøret i form av uorganiske blyforurensinger med meget liten partikkelstørrelse. Opp til 20% av blyet kan avsette seg i eksosrøret og eksospotten, eller anrikes i motoroljen.

En mindre del av blyet avgis i form av organiske blyforurensninger. Ved start og unormal motordrift øker andelen organisk bly i avgassen. (Organisk bly giftigere enn uorganisk).

Blyforbindelser tilsettes bensinen for å øke oktantallet. For øyeblikket er tilsats av bly den mest økonomiske måten å gjøre dette på. Tar en bort blyet fra dagens bensinkvalitet, vil oktantallet synke 3-10 enheter. Det angis (3) at det hittil på tross av omfattende forskning hos oljeselskapene hittil ikke har lyktes å finne et konkurransekraftig tilsatsmiddel.

Blytilsatsen gir, foruten et høyere oktantall, også andre effekter i motoren. Under forbrenningen avsettes blyforurensningene sammen med sot på sylinderveggene, noe som gir en øket tendens til glødetenningsfenomen av ulike slag. For å redusere disse blyavsetningene, tilføres bensinen forbindelser av klor og brom, som overfører blyet til en flyktigere form, samt stoff som motvirker glødetenning, disse kan inneholde bor eller fosfor.

Blyoksyder vil ved høye temperaturer virke smørende på ventilene, og således her redusere slitasje.

Et avtak i blytilsatsen i de nåværende bensinkvaliteter vil medføre redusert oktantall. De ulike bensinkvalitetene oppnår ikke den samme effekt ved blytilsats, slik at et avtak i blyinnholdet vil gi ulike utslag i oktantallet.

Det totale blyutslippet fra den svenske bilparken var i 1968 ca 2,4 mill kg, og en prognose (3) viser at dette i 1972 vil nå 3,0 mill kg, og i 1980 være over 4,0 mill kg dersom det ikke settes igang noen restriksjoner.

Effekten av avleiringer i forbrenningskammeret og kjøreforhold på eksosutslipp: Avleiringer i forbrenningskammeret, hovedsaklig blysalter fra forbrenning av blyalkyl, gir økende innhold av hydrokarboner i eksosgassen. Netto blyeffekt 7% av hydrokarbonutslippet (16).

Blant de uorganiske forbindelsene som kommer ut med eksosen, når en bruker bensin med tilsats av bly og dibromometan og dikloroetan, er blandingsforbindelsen blybromoklorid. Når denne forbindelsen blir bestrålt i nærvær av luft, dannes klor og bromatomer, og sannsynligvis PbO. Både brom- og kloratomer er høyreaktive mellomprodukt i en rekke kjedereaksjoner som innbefatter oksydasjon av hydrokarboner. Hvis disse er til stede i tilstrekkelige mengder kan de være viktige overføringsmedia i fotokjemisk luftforurensning. Det er provoserende å spørre om det ikke er betydelig produksjon av potensielle tårefremkallende haloarylketoner i solrike områder som er kraftig forurenset av eksos. Det er ventet at sluttproduktet ved fotolyse av blybromoklorid i atmosfæren er PbO eller andre blyoksyder. Disse oksydene kan kanskje selv katalysere eller fotoinitiere oksydasjonen av gassforurensninger (52).

Forbruk og utslipp

Sverige 1968 (3)	:	
Blyforurensninger	:	2500 tonn/år
		0,7 kg/1000 l bensin
		0,08 g/km bykjøring

Størstedelen av blypartiklene er mindre enn 1μ , hvilket innebærer at de holder seg svevende i luften i lang tid. Målinger med kuldekammer (33) viser at forbrenning av 1 g bly i bensin produserer minst $2 \cdot 10^7$ aktive iskjerner ved $\pm 10^\circ \text{C}$

10^{10}	"	"	"	$\pm 15^\circ \text{C}$
10^{12}	"	"	"	$\pm 20^\circ \text{C}$

Industrielt forbruk av bly i California var ca 109 000 tons i 1964, og ca 20% av dette gikk til bensintilsatser. Nesten alt bly i luften i California skyldes eksos, i 1965 ga eksosen 600 tons bly i Los Angeles County, og ca 16 000 tons i hele staten. Ved fortsatt fri utvikling ventes disse tallene å være fordoblet i 1977. 90% av blyet i atmosfæren finnes i partikler hvis størrelse tilsier at de kan holdes tilbake i lungene (35). Blykonsentrasjonen i blodet hos befolkningen var $1/2 - 1/4$ av hva som regnes for farlig hos blyindustriarbeidere. Midlere konsentrasjon av uorganisk bly i luften var $1/80 - 1/8$ av maksimalgrensene i industrien, midlere verdi i Los Angeles i 1961-1962 $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, og høyeste verdi $11,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Blykonsentrasjoner over motorvei i Los Angeles var om dagen $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, og i bytrafikk $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ved undersøkelse av katalysatorer for eksoskontroll, har en funnet at disse blir kraftig inaktivert av TEL i bensinen. Blyet i bensinen er hovedhindringen for bruk av slike katalysatorer, og bilindustrien har nå foreslått at blyinnholdet i bensin senkes drastisk innen 1975 og elimineres innen 1980. Ved å fjerne blyet, vil katalysator være en praktisk løsning av problemet med eksosforurensninger (40).

KOSTNADER VED OMLEGGING

En omlegging av tilvirkningen i raffinieriene vil føre til store nyinvesteringer i prosessapparatatur. I USA er meromkostningene for blyfri bensin beregnet til 2-6 øre/l, kapitalkostnader medregnet, noe som tilsvarer opptil 30% av tilvirkningskostnadene. I Europa kan en finne de tilsvarende kostnader ved å anslå at ved ett stegs økning av oktantallet øker bensinkostnaden med ca 1 øre/liter for høyoktanbensin. Bensin med et oktantal på 97-98, men med 50% redusert blyinnhold, er i dag mulig å fremstille til samme kostnad som 100-oktanbensin (3).

Alternativt skulle nye bilmotorer kunne tilpasses et lavere oktantal, hovedsaklig gjennom et senket kompresjonsforhold. Senkes dette fra 9:1 til 8:1, vil dette tilsvare et avtak i oktanbehovet på 4 enheter, og en effektminskning eller økning i bensinforbruket på 7%. Effektminskningen kan på lengre sikt kompenseres ved en økning i motorens sylindervolum. Dette sammen med dårligere brendselsøkonomi (fordi mengden biprodukt i form av mindre verdifulle gassformige forurensninger øker) gir en viss kostnadsøkning for bileieren. I virkeligheten vil en foreskrevet minskning i bensinens blyinnhold lede til forandringer både på motor- og brendselsiden, og disse skulle automatisk optimeres ved økonomiske faktorer. Eliminering av bensinens blytilsats er således, i det minste på lang sikt, i hovedsaken et økonomisk problem (3).

En overgang til helt blyfri bensin kan ikke gjennomføres i en nær fremtid. Prosessforandringer ved oljeraffinieriene tar tid å gjennomføre, og et flerårig utviklingsarbeide trengs for å kunne tilpasse motorene blyfri bensin. En annen hemmende faktor er den delen av bensinen som importeres.

En gradvis senkning av blytilsatsen er imidlertid mulig å gjennomføre, og i Sverige har en foreslått følgende alternativ:

Alternativ_A

En stegvis reduksjon av den tillatte blytilsatsen kan skje i etapper, forslagsvis 0,1 g bly pr liter bensin annenhvert år. Denne senkningstakten er noe større enn hva som etter de nærmeste årene kreves for at det totale blyutslippet fra bensindrevne biler skal holdes på det nåværende nivå. Ved en reduksjon av blytilsatsen etter dette alternativ foreslås det at det høyeste tillatte blyinnhold i bensin settes til 0,7 g/l f o m 1 januar 1970. Senkning med 0,1 g/l bør skje første gang den 1 januar 1971 og deretter annethvert år.

Alternativ_B

En av vanskelighetene når det gjelder å bedømme hvilken senkning av blytilsatsen som er mulig å gjennomføre, er det at situasjonen er ulik for de forskjellige oljeselskapene beroende på utgangsprodukt. Således er forskjellen i blyinnhold mellom 97- og 100-oktan bensin minst 0,05 og høyest 0,4 g/l. Kostnadsbildet for å redusere blyinnholdet til et visst nivå blir derfra langt fra likt for alle oljeselskap. Sammenlignet med alternativ A kan man få en raskere utnyttelse av de tekniske mulighetene til reduksjon av blyutslippet ved en særskilt "blyskatt" i kombinasjon med tiltak etter alternativ A. Dette vil gi en mer individuell markedstilpasning for de ulike oljeselskapene. Forslagsvis skulle en skattedifferensiering kunne innføres slik at bensin med lavt blyinnhold blir vesentlig billigere enn bensin med høyt blyinnhold. Om differensieringen gjøres tilstrekkelig kraftig, skulle markedsmessige faktorer raskt tvinge

fram en utvikling, dels mot bensin med lavere blyinnhold og uforandret oktantall, dels mot bilmotorer tilpasset slike bensintyper. Under en overgangsperiode skulle ~~det~~ trolig bensinen i gjennomsnitt ha et lavere oktantall enn i dag. For at antallet bensinkvaliteter på markedet ikke skal bli unødig stort bør blytilsatsens størrelse inndeles i et begrenset antall klasser og skattedifferensieringen bindes til disse klassene f eks etter følgende skjema:

Klasse	Blyinnhold, g/liter
B 0	t o m 0,01
B 1	mer enn 0,01 " 0,10
B 2	" " 0,10 " 0,30
B 3	" " 0,30

Ulempene med det angitte system er blant annet større behov for lagerplass og øket vanskelighet med håndtering ved salg på grunn av at det er flere bensinkvaliteter i omløp. I stedet for den ovenfor skisserte skattedifferensieringen kan en til og med tenke seg en proporsjonal beskatning av blytilsatsen. For den bensin som tilvirkes i landet kan derved skatt tas ut på de tilsatsmidler i stedet for på bensinen. For importert bensin ~~der~~ blytilsatsen skjer ved de utenlandske raffineriene må dog bensinens blyinnhold bestemmes. En er kjent med at begge forslagene til blyskatt skulle innebære store problemer blant annet fra kontrollsynspunkt. En skatt er imidlertid et alternativ å overveie for å få en vesentlig minskning av blyinnholdet i bensinen. Virkningene av blyutslippet fra de bensindrevne bilene er ikke helt klarlagte, men man anser i overensstemmelse med den prinsipielle holdning til luftforurensninger at tiltak må gjøres for ~~å~~ å minske blyinnholdet i bensin.

5 MÅLINGER AV BLYINNHold OG ANGITTE GRENSEVERDIER

I Sovjet er det maksimalt tillatte blyinnhold i gruveluft 0,01 mg/m³ (4).

I Sovjet er den maksimale tillatte daglige konsentrasjon av bly i atmosfæren 0,0007 mg/m³ (5). (Døgnmiddelverdi). (0,7 µg/m³). Tilsvarende i Pennsylvania, USA: 5 µg/m³ luft (3).

Grenseverdi (17) for blyinnhold i blod: 0,08 mg bly/100 g blod. Det normale er 0,015 - 0,04 mg bly/100 g blod. Grenseverdien i urinen settes til 0,15 mg bly/l 24-timers urin for voksne.

Bakgrunnsforurensning av atmosfærisk bly målt i Stillehavet (20): 0,0003 - 0,0015 µg bly/m³ luft målt i april-mai 1967.

Blyinnhold fra luften fra Thule, Grønland: 0,01 µg/m³ (52).

Maksimal grense for bly i luft fra American Conference of Governmental Industrial Hygienists: 0,2 mg/m³ 1966 (27). (Verdier funnet: 0,10 - 3,18 µg/m³ luft).

(22) beskriver bestemmelse av bly ved jodmonoklorid-dithizonmetoden. Maksimale grenser angitt.

Den typiske årsgjennomsnittlige blykonsentrasjon i luften over tettbygde områder er 1 µg/m³ (52). DE ekstreme verdier for byene viser at blyinnhold er en funksjon av transportvaner. Ca 50% av variasjonene i luftens blyinnhold tilskrives bensinsalgvariasjoner. Resten er sannsynligvis avhengig av trafikkvariasjoner. Alle disse verdiene er for uorganisk bly i partikkelform. Ingen referanser er for organisk bly. Organiske (alkyl) blydamper er meget giftige, og vil raskt absorberes av kroppen. Ting tyder på at mindre enn 10% av blyet i atmosfæren kan være organisk. En vet lite om dette,

og det er et åpenbart behov for metoder til innsamling og analysering av organisk bly i atmosfæren og fra forurensningskilder (52).

California 1967: $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (døgnmiddelverdi) 8-timers daglig konsentrasjon i industrien: $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Bly er registrert både i Arktis og Antarktis. Som det radioaktive nedfallet, er innholdet størst på Nordpol-området, som en refleksjon på den økte industrialisering. Blyinnholdet i polarisen øker med tiden, en skarp økning har funnet sted etter 1940, noe en tilskriver bly i bensin. Før 1940 tilskrives blyet blysmelting (52).

Sverige, Sveits, Russland og Japan planlegger restriksjoner på blyinnholdet i bensin. Maling behøver ikke lenger inneholde bly, idet titan, som er biologisk inert, er en tilfredsstillende erstatning (52).

The U.S. Atomic Energy Commission i New York har beregnet at gjennomsnittsmennesket mottar ca 15 mg/år bly fra luften, ca 5 mg/år fra drikkevannet og 100 mg/år fra maten. Mange av de vanligste kornslag og grønnsaker (hvete, mais, salat, tomater) inneholder merkbare mengder bly. Men heldigvis for blyindustrien, har blyet tendens til å samle seg i de uspiselige delene, som skallet. Det er velkjent at jorden alltid har inneholdt noe bly, kanskje 10 ppm, men undersøkelser har vist at jorden nær motorveier har et større innhold, og at planter som vokser her også har et høyere blyinnhold. Det er derfor nærliggende å anta at bly i luften kan komme tilbake gjennom maten. Det er stor uenighet om det er klokt å sette en maksimal toleransegrense på f.eks. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,

som Montana og Pennsylvania har gjort. Bly har aldri vist seg å være årsaken til ulykke for omgivelsene (37).

Målinger av stabilt bly er målt ved hjelp av kolorimetri og atomadsorbsjonsspektrofotometri. Måling av blyinnholdet i 19 matvarer i en typisk diett ga et beregnet daglig blyinntak på 275 µg.

New York luft: 0,6 - 3,5 µg/m³ (stabilt bly). Basert på dette, er den beregnede daglige innånding av stabilt bly 12 - 74 µg. (21)

Blodets innhold av bly er i Finnland 26 µg/100 ml blod, i Peru 7 og i U.K. 23. Mengdene bly i atmosfæren funnet de ulike stedene lå vel under de som skulle gi helsebekymringer (29).

Ved å måle halider og bly i aerosoler i luft ved nøytronaktivasjonsanalyse, har en funnet at forbrenning av etylbly var hovedkilden til blyforurensning i Cambridge og Fairbanks, Alaska (32)

Blykonsentrasjoner i menneskevev i USA og fremmede land ble undersøkt. En fant forskjeller fra sted til sted, middelverdiene var generelt høyere i USA enn i Afrika, Midt-Østen og til dels i den fjerne østen (1952-1957). I USA var i løpet av denne tiden blypåvirkningen stor nok til å gi akkumulasjon med alderen, hvilket ikke var tilfelle i de fleste andre land. Det er sannsynlig at atmosfærisk bly fra bileksos i storparten svarer for dette, og at innåndet bly utgjør en betydelig del av den totale mengde absorbert av kroppen (28).

Målinger av luftens blyinnhold er utført i Stockholm og Göteborg (3). Under rush-tiden har en her kommet opp i 3-4 µg/m³.

I USA har en i de siste år funnet blyinnhold i luften opptil $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dette tallet har de siste tre årene hatt en relativ stigning på 5% (44).

Blytilsats i bensin ble innført i USA i 1923, mens i Sveits ikke før i 1947. Undersøkelser av blyinnhold i menneskelige organer viser også minimumsdata for Sveits (52).

En japansk undersøkelse av partikkelstørrelsefordelingen hos blyforbindelser i eksos er gjengitt (31). Det fastslås at ingen konklusjon er oppnådd med hensyn til eksosblyets virkning på helsen. Vanskelighetene ved å finne et blyfritt antibankemiddel og kostnadsøkningen ved produksjon av blyfri bensin er diskutert.

De kolloidale bestanddelene i eksos er i hovedsaken blyforbindelser (38). De fleste partikler er under $1 \mu\text{m}$ i størrelse.

90% < $5 \mu\text{m}$

68% < $0,3 \mu\text{m}$

50% < $0,25 \mu\text{m}$

25% < $0,16 \mu\text{m}$

De målte konsentrasjoner (Osaka) lå i området $6 - 37 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Biologiske undersøkelser viste at med et blyinnhold i luften på $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kunne en tilbakevise blyinnhold i blodet. Blyforbindelsene forårsaker en fetttsyke i lungene. Det konkluderes at kriteriene for tillatte mengder i luften, målemetoder for konsentrasjon og størrelsesfordeling må videre undersøkes.

Det er funnet at blyinnholdet er større i Skåne enn i nord-østre del av Götaland (42). Dette forklares ut fra den geografiske plassering med hensyn til de store industriområder i Europa.

Verdens petroleumsindustri forbruker årlig mer enn 300 000 tonn bly (43), hvilket innebærer at en vesentlig del av verdensproduksjonen av dette giftige metall spres i finfordelt form som luftforurensning. En mindre del av bensinblyet går ut ved forbrenningslekkasje, eller forbrennes ikke, og kommer ut som alkylbly som er meget giftig. Hoveddelen forbrennes imidlertid til enkle blyioner eller til blyhalogenider av varierende kjemisk sammensetning. Hva som siden skjer med blyet i naturen, er lite kjent. Resultater fra Avdlingen för ekologisk botanikk i Lund viser at hoveddelen av jordens sekundære (ikke-mineralbundne) bly foreligger i kationform, som således synes å være det stabile sluttprodukt for bensinblyet i naturen. De adsorberes meget sterkt til jordens negativt ladete kolloider, noe som i høy grad favoriserer anrikningen. Ennu viktigere er det at blyionene kompleks-bindnes til organisk materiale, både levende og dødt. I første rekke anses det store innhold av frie karboksylgrupper som aktive her. Om dessuten sekundær biologisk metylering av uorganiske blyforurensninger forekommer i naturen er usikkert, men teoretisk fullt mulig. Det er alment kjent at kvikksølv kan metyleres av levende organismer med forhøyet giftvirkning som følge.

Blykartleggingen er nå utvidet over hele Skandinavia (43). De høye verdiene på gjennomsnittlig 90-100 ppm i bladmose funnet i sydvestre Götaland, finnes som ventet ikke igjen i andre trakter, uten naturligvis i nær tilslutning til trafikkstrøk eller bebyggelse, områder som kartleggingen med hensikt ikke dekker. (1970: Tyler

har foretatt målinger i Norge: Lave verdier på Finnmarksvidda, mens maksimalt blyinnhold i bladmoser på 150-200 ppm ved nedbørsmaksima (for nedbør utenfra) i Sør-Norge. Her avtar blyinnholdet med nedbøren).

I nordvestre Götaland og sydvestligste Svealand ligger blyinnholdet i mosen vanligvis mellom 60 og 80 ppm, mens det på et par steder forekommer høyere verdier som delvis må tilskrives industriell blyforurensning.

I de østre delene av Götaland, langs Norrlandskysten og i sydvestre Finland ligger blyinnholdet i alminnelighet på 50 ppm. Disse områdene har stort sett like nedbørsforhold og befolkningsfordeling. Langs Norrlandskysten finnes dessuten blyindustri.

Et regelmessig konsentrasjonsfall nordover kan følges i Finland. Fra 50-60 ppm lengst i sydvest minsker blyinnholdet til ca 30 ppm i de sentrale delene av landet. I områdene mellom Rovaniemi og Kuusamo like sør for polarsirkelen har blyinnholdet falt til ca 20 ppm. I Finlands subarktiske barskoger omkring Enare inneholder mosedekket bare ca 10 ppm bly, og omtrent den samme verdien finnes i de nordøstre delene av svensk Lappland. Ennå lavere er blyinnholdet i det nordligste Norges fjelldaler og fjordbunner, ca 7 ppm. Den laveste verdien som overhodet er funnet er fra Nattvatnstua på østre delen av Finnmarksvidda, 2 ppm. I området er således det regionale blynedfallet meget ubetydelig, og noe globalt nedfall av større omfang forekommer altså ennå ikke.

Undersøkelser i USA har vist at isen på toppene av Rocky Mountains inneholder vesentlig mye mere bly på overflaten enn på større dyp. Dette blyet må betraktes som en kulturforurensning spredd ut i den senere tid. Moderne oceanografiske undersøkelser har også vist at blyinnholdet i sjøvannet fra de store industrilandenes kystområder kan være opptil tusen ganger høyere enn i havenes sentrale del.

Blyforurensninger er således ikke bare lokale storbyproblem. Alt større deler av jordkloden påvirkes av blynedfallet, og ettersom blyet ikke brytes ned, må en anrikning litt etter litt finne sted, i det minste i visse økosystem. De biologiske konsekvensene av denne blyanrikning er enda ukjente, men om blyutslippene tillates fortsette i stadig økende omfang er det ikke usannsynlig at særskilt følsomme, men kanskje betydningsfulle komponenter i våre økosystem kan påvirkes så sterkt at likevektene kan forskyves alvorlig.

Moseprøver fra 1860 viser et innhold på ca 20 ppm bly, noe som viser at en ganske omfattende blyspredning fant sted lenge før blybensin ble tatt i bruk. Dette bør tas hensyn til, selv om det i dag er bensinen som utgjør den største forurensningskilden. Moseprøver er godt egnet for registrering av bly og andre tungmetaller.

I Oskarshavns nordre havneområde har en nær en kraftig forurensningskilde funnet et blyinnhold i bladmoser på 3040 ppm. (46). Blykonsentrasjoner i de sentrale deler av Lund og Norrköping varierer mellom 100 og 200 ppm.

Blybensin, uansett opprinnelsesområde, utgjør opptil halvparten av det samlede regionale blynedfallet over Syd-Sverige (47). Totalt tilføres årlig minst 0,4-0,5 kg bly/hektar med nedbøren eller i form av direkte nedfall, i det minste i de nedbørsrike delene av dette området. I Skåne spres gjennomsnittlig ca 0,25 kg bly/hektar/år fra biltrafikken der. Idet noe av blyet forblir i veikantenes umiddelbare nærhet, og ikke bidrar til det regionale nedfallet, må en del av blynedfallet i Skåne stamme fra kilder lenger unna.

Det er et betydelig konsentrasjonsfall i bly og andre tungmetaller mot nord og nordøst, hele Skandinavia tatt i betraktning. Blykonsentrasjonen i sydvestre Götaland er mer enn 10 ganger større enn i Nord-Norge. Klimatisk betingete regionale forskjeller i forvittringshastigheten kan medføre at en pr tidsenhet større mengde metallioner mobiliseres ut av mineraljorden i sør-Skandinavia, og derved blir tilgjengelig for den høyere vegetasjonen. Om dette var tilfellet, burde en ha funnet den samme sammenheng for de alment forekommende elementene Ca, K og Mg. Dette har en ikke funnet, og andre forsøk tyder også på at det forhøyete blyinnholdet i moser skyldes luftens og regnets innhold av bly.

70-80% av blytilsatsen i bensin går ut med eksosen. Ved bykjøring med lav hastighet vil 20-40% gå ut, og ved stor fart på motorveier nesten alt. Mye av det blyet som samles opp inne i motoren ved bykjøring vil frigjøres ved høyere hastigheter. Overslag i USA gir at hver bil sender ut i overkant av 2 mg bly/sekund. Enkelte luftprøver har vist et blyinnhold på $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nær motorveier med mye trafikk. Bly vil i noen områder svare for 1-4% av det totale svevende støv. Målinger tatt nær en motorvei i Palo Alto, California, viser at blyinnholdet i luften nøye følger trafikkintensiteten (1966), noe avhengig av vinden. Blykonsentrasjonene ble noe redusert ved regn. Blyforurensningene avtok raskt med avstanden fra motorveien, mens prosent løselig bly i prøvene økte med avstanden. Mengdene bly i støv og regn indikerer at en rask vekstprosess finner sted, som gjør de opprinnelige submikroskopiske blypartiklene store nok til å bli influert av tyngdekraften og utvasket av regndråper. Det postuleres at kjernedannelse finner sted i blypartiklene i eksosgassstrømmen, og de dannede kjerner legger seg på større partikler som er til stede nær motorveien. (53)

Analyser av atmosfærisk bly viser ingen sammenheng med økt bensinforbruk. I Cincinnati, hvor en har foretatt nøyaktige målinger, har en funnet 50% avtak i luftens blyinnhold fra 1948 til 1957. Dette skyldes at bly fra andre kilder enn bensin avtar, som brenning av kull, nedsliting av blymalte flater, blyholdige insekticider og andre kilder. En undersøkelse av bly i blod og urin hos utsatte personer, ga bare høye verdier hos 0,5%, og selv disse lå godt under faregrensen. Disse forhold er noe endret i de siste år, hvor en har registrert en økning i luftens blyinnhold.

6 ERSTATNINGER FOR BLY

I Sovjet har en forsøkt mangan cyklopentadienyltrikarbonyl som antibankemiddel i stedet for TEL. (13). Dette angis å være lettere å behandle og mindre skadelig enn TEL. Forbindelsens giftige egenskaper ble undersøkt på dyr gjennom føden:

Dødelig dose : 100 - 200 mg/kg føde

Maksimal toleransedose: 20 - 30 mg/kg føde

Forgiftninger ga symptomer knyttet til ødeleggelse av nervekar-systemet og spiserøret, dystrope forandringer i andre organer og tendens til opphopning. Stoffet viste hemolytiske egenskaper. (Frigjøring av hemoglobin fra de røde blodlegemene). Dampen er giftig i små konsentrasjoner, 0,1 mg/l er livsfarlig selv i kort tid (14). 0,01 mg/l gir etter gjentatte ganger alvorlige og dødelige forgiftninger. Konsentrasjoner i størrelsesorden 0,001 mg/l gir funksjonelle forandringer i nervesystemet og begynnende morfologiske lesjoner i pusterøret (deformasjoner). Stoffet løst i olje og bensin trenger ikke gjennom huden.

Tetraetylblei kan fjernes fra luften ved ozonisering på en fast katalysator: Aktivert trekull bedre enn aluminiumoksyd eller silikagel (25).

En bestemmelse om minsket blytilsatt til bensinen kan eventuelt lede til at andre tilsetningsstoffer blir aktuelle. Det er derfor å anbefale å registrere tilsetningsstoffene til bensin. Registreringen kan eventuelt skje analogt med hva som nå skjer med bekjempningsmidler etter giftforordningen, og med vurdering av de omgivningshygieniske risikoer. Samme utprøving bør alle typer motorbrensler underkastes (3).

En oversikt over tilsetningsmidler til bensin og smøreljer er referert nedenfor:

7 KONKLUSJON

En har ikke kunnet henføre noen generelle skader på mennesker spesielt til bly fra bensin. Det er foretatt mange undersøkelser på området, men det synes ikke som om man kan bli helt enige om resultatenes betydning. I tillegg har det vært vanskeligheter med prøvetaking og analysemetoder, især med hensyn på organiske blyforbindelser som er de giftigste. Det synes også som om personlige synspunkter spiller en stor rolle ved tolkning av resultater.

På den annen side bør en betrakte hele jorden som et lukket system. Det kan neppe være forsvarlig i lengden å bringe en stor del av jordens tilgjengelige bly opp til overflaten eller i finfordelt form i atmosfæren, slik som det blir gjennom bensinen. Idet jorden har liten kapasitet til å absorbere dette blyet igjen, må dette føre til en forstyrrelse av likevekten på lang sikt. Selv om dette på det nåværende tidspunkt ikke har større innflytelse enn andre forurensninger i atmosfæren, bør utslippet likevel begrenses til et rimelig nivå.

8. LITTERATURHENVISNINGER.

- (1) Stern, A.C.: Air Pollution. 2.ed. Academic Press. New York 1968.
- (2) Mörstedt, S.E., Walde, N.: How Sweden Attacks the Auto Exhaust Problems. 69-150. AB Atomenergi, Fack, S-611.01. Nyköping 1. Sverige. (NILU Pam 55).
- (3) Avgaser från bensindrivna bilar. Utredning med förslag til åtgärder. Stencil K 1968:2. Sverige. (NILU Pam 80).
- (4) Air Pollution Translations: a bibliography with abstracts. U.S. Department of Health, Education, and Welfare. NAPCA, Arlington, Virginia. 1(May) (1969). Petrova, N.V. et al: F-4251. s.F 83.
- (5) Ibid. Zykova, A.S.: F-7132. s.F 97.
- (6) Ibid. Gusev, M.I.: F-7139. s.F 99.
- (7) Ibid. Kiryachko, B.S.: F-7144. s.F 99.
- (8) Ibid. Sadchikova, M.W.: F-7315. s. F 103.
- (9) Ibid. Izmerov, N.F.: F-8153. s. F 107.
- (10) Ibid. Shalamberidze, Y.P.: F-8191. s.F 110.
- (11) Ibid. J-6673. s. J 131.
- (12) Ibid. Berdyev, K.B.: J-8438. s. J 137.
- (13) Ibid. Arkhipova, O.G. et al: F-4080. s. F 78.
- (14) Ibid. Arkhipova, O.G. et al: F-6866. s. F 93.
- (15) NAPCA Abstract Bulletin 1(2) 121 No 14 292. (Umschau (Berlin) 69(12) 378 (1969))
- (16) Ibid. s.4. No 14 033.
- (17) Staub 30(6) 275 (1970). No 12 184.
- (18) Ibid. No 12 185.
- (19) Staub 30(3) 145 (1970). No 12 035.
- (20) Air Pollution Abstracts (Dec 1969). No A 14 041. Chow, T.J. et al: Lead Aerosols in Marine Atmosphere.
- (21) Ibid. No A 14 060.
- (22) Ibid. (Nov. 1969). No A 13 822. (Am. Ind. Hyg. Ass. J., Mar-Apr. 1969, 30 193-194.
- (23) Ibid. Jan. 1970.
- (24) NAPCA Abstract Bulletin 1(2) 111 No 14 156.

- (25) Ibid. s. 105. No 13 982.
- (26) Air Pollution Abstracts (Nov.1969). No A 13 856.
Neutron Activation Analysis of Lead Halide Pollution Aerosols.
- (27) Ibid. (Oct. 1969). No A 13 685.
Determination of lead in airborne particulates in Chicago and Cook County, Illinois by atomic absorption spectroscopy 1966.
- (28) Ibid. No A 13 606.
(Arch.Envir.Hlth., Dec. 1968 17 965-978.)
- (29) Ibid. No A 13 305.
Lead Industries Assoc.Inc.:Facts about lead and the atmosphere. Smokeless Air, West 1968. s. 59.
- (30) Staub 30(1) 45 (1970).
- (31) Air Pollution Abstracts. No A 10 821.
Uchinuma, K.:Problems of tetraethyllead in gasoline concerning air pollution. (Japanak).
- (32) Ibid. No A 12 032.
Neutron Activation Analysis of Lead Halide Pollution Aerosols.
- (33) Ibid. No A 10 310.
Some recent results on the cold chamber technique for detecting sub-micron lead particles in air.
(J.AirPollut.Control Assoc. Sept 1967 17 574.
- (34) Ibid. No A 12 071.
Lead deposition in normal human lungs.
(Staub 28(Aug) 320-322 (1968).
- (35) Ibid. No A 13 161.
Lead in the environment and its effect on humans.
- (36) Ibid. No A 13 151.
Acute and chronic lead poisoning in cattle.
- (37) Ibid. No A 13 716.
Lead in the air. (Envir.Sci.Technol. June 1969 3 529.)
- (38) Staub 30(4) 179 (1970). No 12 071.
- (39) Air Pollution from Road Vehicles. National Society for Clean Air. London 1967.

- (40) Yarrington, R.W., Zambrick, W.E.: Deactivation of Automobile Exhaust Control Catalyst.
J. Air Pollut. Control Assoc. 20(6) 398-401 (Juni 1970).
- (41) Rühling, A., Tyler, G.: Ekologiska synpunkter på blyproblemet.
Särtryck ur Sveriges Natur 5/68.
- (42) Rühling, A., Tyler, G.: Ecology of Heavy Metals- a Regional and Historical Study.
Botaniska Notiser 122 248-259 (1969).
- (43) Tyler, G.: Miljöföroreningar genom tungmetaller, särskilt bly från bensin. Föredrag ved seminaret "Biologisk miljövern", Universitetet i Oslo, 22 okt. 1969.
- (44) Ingeniörnytt 21 aug. 1970.
- (45) Goodacre, C.L.: Lead removal from gasoline not yet certain- other pollution factors to be considered (2).
Petroleum Times 14 aug. 1970 s.18.
- (46) Tungmetallföroreningar inom Oskarshamnsonrådet.
Forskningsrapport Nov. 1969. Ekologisk botanik. Lunds Universitet. Sverige.
- (47) Regionala skillnader i nedfallet av tungmetaller över Skandinavien. Rapport nr.10, febr. 1970.
Ekologisk botanik. Lunds Universitet. Sverige.
- (48) Aschehougs Konversationsleksikon. Norge 1968.
- (49) Aksnes, G.: Giftene vi gir naturen. s.22.
Universitetsforlaget, Norge 1968.
- (50) Danielson, L.: Blybensin. Solna desember 1967.
Utdrag i flyveblad, udatert og uten angitt opprinnelse.
- (51) Air Pollution Abstracts. (Aug.1969). No A 13 485.
- (52) J. Air Pollut. Control Assoc. 19(9) (Sept. 1969).
- (53) Atkins, P.R.: Lead in a Suburban Environment.
J. Air Pollut. Control Assoc. 19(8) 591 (1969).
- (54) Bilavgaser-en sammanfattande rapport. Del 1.
Reviderat Manusförslag. 14.8.1970. Kommunikationsdepartementets ledningsgrupp rörande utvecklingsarbete på bilavgasområdet. Sverige.
- (55) NAPCA Abst. Bull. 1(3) 199 no 15 431.

Ikke undersøkt litteratur om bly.

Engineering, London 209(5420) 279-280 (20 mars 1970).

American Petroleum Institute: Monograph on ambient air quality.

J. Air Pollut. Control Assoc. 19(Aug) 617 (1969)

69-7 A Review of the Toxicology of Lead.

69-11 Air Quality Standards for Lead.

69-1 Ambient Air Quality Standards for Particulates-
Review and Evaluation.

69-2 Particulates: Air Quality Criteria Based on
Health Effects.

Air Pollution Abstracts No A 12 008.

Determination of microamounts of lead in vegetable material.

Ibid. No A 12 027.

Determination of low concentrations of tetraethyl-lead in air.

Ibid. No A 13 652. Gasoline Additive.

Ibid. No A 10 311.

A continuous monitor for tetraethyl-lead and methyl-lead vapor
in air. (Autoanalyzer).

Ibid. (Oct. 1969) No A 13 693.

The Determination of Lead and Dust in the Atmosphere.

Ibid. No A 13 452.

Automobile Exhaust Hazards.

Pollut. Atmos. July-Sept. 1968 10 148-155.

9. BILAG.

Innlegg fra petroleumsindustrien.

TILLSATSMEDEL TILL BENSIN OCH SMÖRJOLJOR

Tabell 1. De viktigaste tillsatsmedlen i motorbensin.¹⁾

Tillsatsmedel	Verkan	Kemisk be- nämning	Koncentration
Antiknacknings- medel	Förhindrar deto- nationer under förbränningen	Tetrametylbly Tetraetylbly	Max 0,85 g/dm ³
"Scavengers"	Förhindrar av- lagring av anti- knackningsmedlen i förbränningsrum	Etylendiklorid Etylendibromid	Ekvivalent ²⁾ Ekvivalent
Anti-oxidanter	Förhindrar oxida- tion av bränslet under lagring	2,4-Dimetyl-6- tert.butylfenol NN-Di-sek-butyl- pp-fenylendiamin	5-30 ppm
Förbrännings- modifierande tillsatser	Förhindrar glöd- tändning (sur- face ignition)	Organiska fosfa- ter Borsyrestrar	0,1-1, av ekviva- lenta ²⁾
Anti-ismedel	Förhindrar is- bildning i för- gasaren	<u>Vattenlösliga</u> Etyl/metyl-alko- hol Isopropylalkohol Högre alkoholer Glykoler <u>Ytaktiva</u> Aminer, fettsy- ror, estrar av fosforsyra	1-3 % 0,5-2 % Max 0,1 % 0,1-0,2 % 25-150 ppm

1) Uppgifterna erhållna från Svenska Petroleuminstitutet februari 1967.

2) Avser relationen till antiknackningsmedlet.

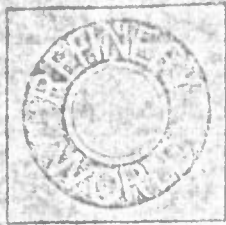
Tabell 1. Tillsatsmedel i motorbensin (8).

Tillsatsmedel	Verkan	Kemisk sammansättning eller typ	Vanlig koncentration
Antiknockningsmedel	Förhindrar onormal förbränning	Tetrametylbly Tetraetylbly	Från 1/1 1970 max 0,7 g/l
Blyspolare (Scavengers)	Förhindrar avlagring av rester från antiknockningsmedlet i förbränningsrummet	Dikloretan Dibrometan	0,1 - 1 teori
Antioxidant	Förhindrar eller fördröjer oxidation av bränslet under lagring	Parafenyldiamin 2,6-di-t-butylfenol 2,6-di-t-butyl-p-cresol 2,4,6-tri-t-butylfenol N,N'-di-sec-butyl-p-fenyldiamin	5 - 25 ppm 5 - 25 ppm 10-120 ppm 5 - 25 ppm 5 - 30 ppm
Antiismedel	Förhindrar isbildning i förgasaren	Vattenlösliga: Etanol Isopropylalkohol Glykoler och polyglykoler Dietylen-glykol-monometyl-eter Dimetylformamid Ytaktiva: Amin-alkyl-fosfat	1 - 3 % 1 - 3 % 0,1 - 0,2 % 0,05 - 0,2 % 0,02 - 0,1 % 25 - 100 ppm
Metalldeaktivator	Förhindrar metalljoner ss koppar, järn, mangan, etc att katalytiskt påverka en oxidation av bränslet	Subst. salicylsyrederivat N,N'-disalicyliden-1,2-diaminopropan	1 - 10 ppm 1 - 10 ppm
Detergenter	Förhindrar att avsättningar bildas i förgasaren	Handelsprod. såsom Enjay Paradyne 44 Amoco 572 Monsanto Santolene L Lubrizol 500 Uppgift om kem. sammansättning saknas	10 - 75 ppm
Korrosionsinhibitor	Skyddar metallytorna från korrosion från fritt och i bränslet löst vatten	Alkylamin-alkyl-fosfat	3 - 60 ppm
"Multifunctional additives"	Tillsatsmedel med sammankopplade effekter ss detergent, antiis och antikorrosion	Subst. fettsyreamider Amin-alkyl-fosfat	20- 40 ppm 15- 60 ppm
Förbränningsmodifierande tillsatser	Förhindrar glödtändning (Surface ignition)	Organiska fosfater Tri-kresylfosfat Kresyläifenyfosfat Dorsyrestrar	0,1 - 1 teori ^{x)}

x) Avser relationen till antiknockningsmedlet

Egan side

Bilag 1 unleg 5 & a Petroleum industry



Lead removed from gasoline not yet enough to clean up air to be controlled

by C. L. Goodacre, C. Eng., F. Inst. P.

Long experienced with the problems of automotive fuels and pollution, Charles Goodacre starts here an 'in-depth' narrative of the possible causes and preventions of atmospheric pollution by 'leaded' gasoline. The conclusion of this paper will be published in the July 17th, 1970 issue of Petroleum Times.

IT WAS SUGGESTED, circa 1960, to the newly formed Motor Vehicle Pollution Control Board, (MVP) in Los Angeles that it was necessary to take the 'Lead' out of Motor Gasoline. This suggestion came from inventors of exhaust system 'devices' which were intended to reduce the emissions of undesirable compounds into the atmosphere, from motor car exhausts. The constituents of motor car exhaust, which were alleged to cause the now famous Los Angeles smog, being unburnt fuel as hydro-carbons, and carbon monoxide, had not then been seriously considered.

The contention was that the unburnt hydro-carbons, in particular the olefins, were reactive in the still hot LA atmosphere, and caused the 'phenomenon' of photo-chemical smog, under strong sunlight and temperature inversion conditions, brought about by the topography of the area. This had never been factually proved, by full scale demonstration, though some 'trick' laboratory experiments have shown the possibility that this may be so. Similar topographical conditions at Lima in Peru allied to Pacific Ocean weather produce somewhat similar smog-fog conditions with very few automobiles around compared to LA. When the west was opened up the Indians warned the settlers not to live in 'Smokey Valley' now the LA Basin area, but they knew better.

In the case of carbon monoxide the contention was that this poison gas was reaching significant volume in the LA atmosphere, to be a menace to human life and vegetation in the LA basin. This is very far from being proven, which must be obvious to anyone who has visited the area. Confounding this problem is the recent re-discovery that significant pollution by carbon monoxide is apparently coming off the ocean. The naturalists tell us they have known this for many years, as certain sea life exudes CO₂ and forms a smog like haze on the surface of the sea to some 30-40 metres above the surface.

The principal motor car exhaust system 'device' affected by lead alloy anti-

knocks in motor gasoline, being the catalytic afterburner which is a 'hang on' unit to replace the car's silencer or supplement it, in the car's exhaust system. The principle being that this 'after burner' carries a 'hot bed' of catalyst, through which the exhaust gases pass, reducing the CO to CO₂ and gaining heat by burning up the unburnt fuel to CO₂ which is claimed to be non-toxic and thus harmless.

There are some doubts arising about the insignificance of CO₂. Some meteorologists contend that excessive CO₂ in the Earth's atmosphere will change the weather to the detriment of human and plant life. This appears a major upcoming issue, in Conservation Year.

Catalytic routes

The protagonists of the 'catalytic route' for cleaning up vehicle emissions, and thus the atmosphere, claimed that their catalysts were being 'poisoned' by lead compounds in the car's exhaust; this is probably correct from refinery experience. Others claimed it was possible to find a practical catalyst that would remain effective with lead in the gasoline; this is apparently not proved. In fact it has not been proved yet that the catalytic 'after burner or converter' is a practical thing, to reduce unwanted emissions other than on a 'flash' basis on a lead free gasoline, but it may be done. One might be forgiven for questioning how the catalyst is to be regenerated, made erosion proof, and generally kept working in this unflow unit with apparently no possibility of recovery?

The argument was settled in 1966 by the motor manufacturers in Detroit stating through their official body, the Automobile Manufacturers Association (AMA), that AMA members were not impressed with, and would not use 'hang on' devices in the car's exhaust system, to clear up exhaust emissions, as they had not been able to establish these things as practical or effective to release to the public. Further they considered the 'after burners' they had

seen, both catalytic and otherwise, as potential fire hazards.

Detroit would solve their own authorities requirements by clean up emissions, in the engine, by a catalytic system, induction system, by a combustion chamber design, and by a catalytic first manifold, called Man-Air-Ox, invented by General Motors. This Man-Air-Ox system consists of pumping air from a blower, of the type, engine driven, past the engine's exhaust ports, into the exhaust pipes via a manifold. This extra air, some 20 per cent of the engine's normal air consumption, is a 7 mode cycle test standard, and the unit is a component of the engine.

This was all a result of the proposals by the manufacturers and marketers of things, who had been big business things. Some felt that had been by the AMA, and that they had they have had law suits against them. The contention being that AMA has held back, and will clean up to the detriment of the public, the suits being some 50 urban communities, and similar suits against AMA, where the motor manufacturers are able to consult with the petroleum industry, other than on a personal basis. This seems a bit hard to understand, for the time being, in the emissions are the main problem that the President said in his speech to Congress of February 1970 on the pollution control bill, depending on what he had said in his message to Congress in his message of January 2nd.

Vehicle emission limits

Now it seems necessary to set limits, at present the limits of the Department of Health and Welfare (DHW) in the US Federal Air Pollution

Lead in gasoline

continued from page 62

haust and now static emission control for all post-1968 automobiles sold anywhere in the Union, HEW having 'picked the ball up' from the MVPCB efforts in California in the mid 1960's. This was a great political victory for the MVPCB, and a vicious blow against, not only Detroit, but the automobile industry worldwide, as importers have to meet the same requirements as local producers. Federal Register Vol: 33 No. 108 of 4th June 1968, part II by HEW "Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines" sets out in great detail, "Standards for Exhaust Emissions, Fuel Evaporative Emissions, and Smoke Emissions, Applicable to 1970 and Later Vehicles and Engines". These are now the Queensberry Rules by which the game of emissions has to be played. This exhaust emissions related to smog problem appears on the face of it very 'introspective'.

The limits set for 1968 cars being— (preceded by 1 year in California):

Unburned Hydrocarbon 275 ppm
Carbon monoxide 1.5%

With some easement for engines under 120 cubic in. (2 litres). All to be tested on a special 7 mode cycle, using a 'rolling road' Clayton Dynamometer, and a somewhat elegant, non-dispersive Infra-Red method of analysis, developed for the MVPCB. These limits were not too difficult to meet on most vehicles and in fact some US production cars met such limits without special tuning or Man-AirOx. However the average emissions from 'UnDetoxed' cars were found to run—

1968=Unburned Hydro-carbons
600-800 ppm
Carbon monoxide 2-3%

Thus the situation was handleable without seriously upsetting the main parameters of car operation, performance, economy and reliability.

Unfortunately there were some cars which were 'naturally' high 'emitters' which cars were in high volume production having unburned hydro-carbon emissions of well over 1000 ppm, and CO over 5 per cent on the 7 mode test cycle.

These cars were in trouble even with Man-AirOx, UnDetox, the H.C. emissions could be reduced by 100-150 ppm, at the 1,000 ppm level by running the test on 'lead free' gasoline, and with Man-AirOx, on such gasoline they could scrape through the 7 mode cycle test. The makers of such cars therefore started to call for 'lead free' gasolines', regardless of the consequences on the oil industry, or on the performance of cars in general. This might be regarded

as a somewhat thoughtless, self-bracket, but it had some half truth and considerable power behind it!

In order to help the 'high emitters' a chemical company came out with a very clever and expensive thermal reactor which replaced the engine's exhaust manifold; this system had a lot of Man-AirOx thinking in it, plus some pretty elegant engineering and materials required. The 'high emitters' tested with this system showed—

Unburned Hydro-carbons= 50 ppm
reduced from 1000 ppm

Carbon Monoxide= 0.50%
reduced from 5%

This was all very impressive and the system looked promising. Unfortunately there were snags—

This thermal reactor system worked naturally at very high temperatures—some 980deg C in its internals, which temperature could go up to 1,200deg C, should one or more cylinders misfire, which is not unknown on V8 engines. Therefore the materials of construction had to be mainly high nickel alloys. To meet a US 1975 production of automobiles forecast of 13 000 000 and fit this system, would require some 380 000 tons of nickel, which approximates to the world's yearly nickel output today, excluding the USSR. Attempts are being made to overcome this problem, but it looks pretty fundamental, as the gas turbine people know only too well.

The reactor produces a foul smelling exhaust, with benzaldehydes, polynuclear aromatics, and other carcinogenic dross.

A performance and economy loss of some 12 per cent.

Backfire potential and high under bonnet temperature, causing fuel vapour lock, and rapid deterioration of electrics, etc.

A potential fire hazard.

The cost of the reactor system is at best \$330 per car, assuming all the above can be dealt with, some of which are fairly fundamental problems, i.e. it is double the production cost of a 220 bhp V8 engine, which type Detroit builds for approximately 70 US cents per horsepower developed.

Unfortunately the early tests on this unproved reactor system were widely publicised, not only by the originator, but also by some oil industry laboratories who had only half tested the system. Soon it came to be realised that there were problems, which is not surprising, when one thinks of the maintenance troubles we have today with fairly simple car exhaust systems which frequently have to be changed every other year or at 40-50,000 mile intervals or less. Also one well remembers the appalling exhaust system problems experienced during the last War, with exhaust gas manifold reaction systems, for

flame, it would be a very expensive and a bombier affair, and it would be such that maintenance would be demanded, and the problem solved in the engine itself. The problems were high temperatures, which were not naturally in the principle, and the mechanical failures produced a hazard further—the system as a whole just did not work!

However, Washington got hold of the early reactor results which fitted their requirements and said they were so encouraging that such limits could be achievable by Detroit, in 2-3 years, so 'go to it' if a chemical firm could do this, the motor industry should be able to catch up by 1975 with a production proposition.

Unfortunately this clever thermal reactor system seems to be one of the research projects where one goes 90 per cent of the way fairly quickly, the last 5 per cent is tough and expensive, the last 5 per cent to a practical proposition looks almost impossible, engineering wise, cost-wise or any other-wise.

But HEW decided to harden the limits in 1968 for 1970 onwards, 1970 to be—

Hydro-carbons=180ppm from
275ppm (1968)=2.2gms/mile car
Carbon Monoxide=1.1% from
1.5% (1968)=23 gms/mile car

To meet these 1970 limits on existing cars is very difficult without noticeably degrading the performance and economy of the car. In fact some Americans are resisting buying 1970 cars, which they say drive more like locomotives than the automobiles they are accustomed to. They say the 'drivability' of such cars is horrible and they are 'Gasbags' which might suit the oil cos. in the short run. This is all causing Detroit great concern.

In his State of the Union Message Mr. Nixon as President of the United States stated on 22nd January this year that "The automobile is our worst polluter, air adequate control requires further advances in engine design and fuel composition. We shall intensify our research, set increasingly strict standards and strengthen procedure—and we shall do it now."

On February 9th President Nixon addressed Congress on the subject of Control Program and promised to do at some length that to meet the 1975 automotive emission limits were being frustrated in their efforts to the lead in the gasoline, to reduce pollution free automobiles. In fact the oil companies were asked to help to make lead free gasoline for 1975. Despite the AMA's opposition on Catalytic Converters and on On-board

This paper will be continued in issue 231 of the magazine.

Lead removal from gasoline not yet certain—other pollution factors to be considered (2)

by C. L. Goodacre, C. Eng., F. Inst. P.

This is the conclusion of Charles Goodacre's article, the first part of which appeared in our July 3, 1970 issue. Lead in gasoline is not a major cause of pollution or a dangerous health hazard, he claims, and adduces evidence in support.

DETROIT HAS apparently decided to meet the 1975-80 pollution limits and try to use 'hang-on' devices. This was confirmed by Mr. Cole, President of General Motors, in his speech to the SAE Banquet in Detroit, January 14th, in which he asked for 'lead free' gasoline even if it meant lower octane numbers by as much as 10, and degraded and less economical cars. Here Mr. Cole may be creating an alibi for AMA members vis-a-vis 1975-80 emission limits, or stirring up the oil companies. It is all very confounding and somewhat unrealistic.

The proposed 1975 limits are—

Hydro-carbons=33ppm (180ppm

'70)=0.25gms/mile run

[2.2gms/mile '70]

Carbon Monoxide=.225% (1.1%

'70)=4.70gms/mile run

[23gms/mile '70]

Nitrogen oxides=21ppm (No

requirement 1970),

0.40gms/mile run

Particulates=0.03gms/mile run

(1970 No requirement)

In view of the performance and economy degradation of 1970 cars such limits look IMPOSSIBLE to meet, and can only mean disaster for the motor and oil industry and their customers! Is a POLLUTION FREE car possible with an internal combustion engine? It does not seem so; something has got to give. For

Detroit to go to 'catalytic devices' seems a policy of despair. We know that some in Detroit feel the petroleum industry has been dragging its feet on car emissions and only paying lip service to it! These people have not hesitated to state their views that the petroleum industry has got to put its weight behind the motor industry in the Washington lobbies NOW! To try to get a more realistic attitude on emission limits in HEW, some like the Department of Commerce think that the limits, and setting of, should not rest with HEW, but the job should be given to Bureau of Mines, who have over 100 years' experience in the air pollution business, and thus have the 'know how' to deal with the situation realistically.

Whatever way we look at this affair,

it seems that both the petroleum and motor industries are in a real spot, especially the former faced with lead alkyls being removed from the refinery orbit: this might not be as bad for the large well equipped refineries, as for the small refineries, who could be forced out of the gasoline business and into insolvency.

It has often been said that motor gasoline is the most prestigious of the petroleum industry's products, because the customer has a semi-scientific device, the motor car, whereby he can rate the product 'pass or fail' within minutes of buying it, by engine 'knock'.

This is a sad and sorry state of affairs, which may destroy an industry which has always done a good job, and saved humanity countless millions in money and crude oil, neither of which are in limitless supply, especially the latter which it behoves us to be as miserly as possible with, as it takes creation some 50 million years to make crude oil! We must not use this capital resource 'like drunken sailors'.

Automobile emission

Let us get this fact quite clear in our minds, as far as emissions from motor cars are concerned today on leaded gasoline, 99.9 per cent of the world's marketed supply.

There is not one piece of factual evidence that emissions from motor cars are harming anyone, anywhere in the world today or in the foreseeable future! Or even that such emissions cause smog, in Los Angeles or anywhere else. There is much build up of complex hypothesis on inferential data and hearsay to the contrary, all of which seem on a totally unsound foundation of political emotion, but repeat no facts.

From published data the petroleum industry of the western world uses approximately 285 000 tons of lead metal p.a., as tetramethyl and tetraethyl lead (TML/TEL) anti-knock compounds, which amounts to some 11 per cent, not recoverable, of the western world's lead consumption; this business is worth some

£40 million p.a. to the metal producer. Some 207,600 tons being used in the United States. The total bill to the industry being some £215 million, which gives an octane number gain of 5-8 research octane numbers, at today's levels, 90-101 research. The octane number gain being in the order of 4 US cents research octane number, barrel, if the refinery is run properly.

To remove lead from the refinery and try to maintain present motor gasoline quality in terms of road octane number looks quite impossible technically and economically, now, on a western world or even US basis. It may cost up to 25 cents per research octane number barrel to go lead free and try to maintain quality. To market inferior lead free motor gasoline at increased price seems economic madness and eventually a commercial suicide, of this there is no doubt.

The western world's gasoline production for IC engines in 1969, in million figures, was 600 million tons, increasing by 6.4 per cent p.a.

To remove lead from gasoline manufacture and maintain laboratory CFR research octane number in the States alone will cost the petroleum industry today in the US some \$6-700 000 000 for new processing equipment alone, with refinery construction cost going up by 6-8 per cent p.a. according to Bonnet & Moore in 1967. Also crude usage will be increased by 6-8 per cent at best.

So this means further acceleration of living on capital, by using some extra 36-48 000 000 tons crude p.a. Which round figures means \$1.5 million per day unnecessary wastage. With all the transport and storage problems entailed, apart from getting the material above ground, \$550 000 000 p.a.

It could be argued here that the cost of lead alkyls to the petroleum industry is some £215M—\$512M p.a., not far different from the extra crude cost to deal with the situation.

To provide the refinery equipment and process and service such equipment yearly for the western world would probably cost £4 200 000 000 (\$10 000 000 000).

capital outlay, which is 42 per cent of the investment in western world refining equipment, plus site. The servicing of such a debt will probably cost £420 million (\$1000 million) a year. This is where the rub seems to come for the petroleum industry, who seem to wish to pass the cost on to the customer, as follows:—

At 600m. tons motor gasoline usage p.a., 1 US cent/USG surcharge=\$3/tonne (approx. dependent on gravity). So it could be argued that this unnoticeable to the motorist 'supplement' will produce \$1800M p.a. thus paying off the debt plus, on the equipment required to make the 'lead free' gasoline over X years dependent on how the books are 'done' and what the tax situation may be.

But what about gasoline quality and its suitability for the car? What else can the petroleum industry do with \$1000 million?

Prospecting? or give the equipment and process people a real 'Bonanza' for what?

The protagonists of lead removal have little to no understanding of the problem they rush in to discuss. They do not

seem to realise that lead alkyls are put into gasoline not only to raise octane number but also to prevent 'combustion distress' ahead of timed ignition in the engine's cylinder, that catches this phenomenon first with catastrophic results. This is known as pre-ignition or auto-ignition which due to very high temperatures and pressures results in holes burnt in pistons, known in the trade as piston 'ventilation', seized pistons, in extreme cases broken connecting rods, or broken crankshafts: "knock" is the noisy power limiting nuisance, not too harmful transitorily to the engine; 'pre-ignition' can be the silent assassin at high engine (thus car) speed, under part throttle lean mixture conditions, such as driving down a motorway at 80 per cent maximum speed at say half throttle. This is a usual condition and will increase with the increase of the motorway mileage build up!

The phenomenon of the mode of action of lead alkyls in combustion control in the engine's cylinder we will never understand; of this there is no doubt, because we do not understand the simplest of combustion process fundamentally, the hydrogen-oxygen reaction. In the engine's cylinder we have present

even if it were similarly possible, of the Periodic Table of the elements, so what chance have we of understanding such things as combustion, pre-ignition, auto-ignition, and how they work, for a 2 A-level student? To be known a few of the grand rules of how to apply these strange things of nature in a rather crude way!

Combustion control additives

The writer has always thought that the discovery of lead alkyls as combustion control additives in Otto cycle engines, by Kettering, Midgley and Boyd of General Motors on December 9th 1913 was one of the wonders of fortune of this century. Lead in this environment seems as fundamentally right for the engine, fuel, lubricating oil relationship, as drinking water for human beings and animals. Being a 'phenomenon' lead can be classed a 'timeless thing', in the extremely complex 'Otto' process. The amount of lead that does this job is so micro per batch that it is difficult to work out, in the combustion pattern. Now some unthinking people want to throw it away, just to satisfy a catalytic device of doubtful value, in a problem that does not in fact seem to exist; this is why the writer has said the situation is unrealistic.

It has been suggested by Bonner & Moore that it might be possible to make up the octane gap by taking the lead out of the gasoline with aromatics produced by catalytic reforming at high severity, maybe using cat-crackate as feed stock to get 100 research octane No lead free, this is a laboratory CFR octane No and not a road octane No! if we can find enough catalyst. Bonner & Moore were apparently not asked to look into road octane numbers or the general performance of lead free gasoline, it seems their given 'terms of reference' were incomplete, which seems unfair to them. No one has got down to a 'pre-ignition scale' for motor gasoline, like the aeroengine people had to do 25-30 years ago, probably due to unulating quality of gasoline manufacture day to day in the refinery on this particular quality aspect. Octane numbers are conveniently 'trimmed' by the use of lead, pre-ignition characteristics are much more subtle, being much more dependent on hydrocarbon make up, as Sir Harry Ricardo found out some 50 or more years ago on the Hispano Suiza Aero engine, with the considerable assistance of Sir Robert Waley Cohen.

The problem seems to go beyond a like the following, in an attempt to make it in a probably oversimplified form:

Take 100-octane (lead) by CFR method CFR by definition 100 octane number, in any CFR test, the amount of lead in the fuel is such that

	CLEAR		+4 gm Pb as TEL/USG	
Iso-octane C ₈ H ₁₈	Rich 100 o/n (PN=100) Lean 100 o/n (PN=100) S.I.T. 521°C Boiling 99°C Gravity 0.693		Rich 110 o/n (PN=153) Lean 110 o/n (PN=153) 582°C for Pb+61°C	
Benzene C ₆ H ₆	Rich 114 o/n (PN=170) Lean 87 o/n (PN=68) S.I.T. 420°C Boiling 80°C Gravity 0.881		Rich 114 o/n (PN=170) Lean 87 o/n (PN=68) 475°C for Pb+55°C	
Toluene C ₇ H ₈	Rich 112 o/n (PN=160) Lean 98 o/n (PN=93) S.I.T. 444°C Boiling 110°C Gravity 0.869		Rich 112 o/n (PN=160) Lean 98.5 o/n (PN=95) 500°C for Pb+56°C	
Ortho-xylene C ₈ H ₁₀	Rich 95 o/n (PN=85) Lean 95 o/n (PN=85) S.I.T. 500°C Boiling 144°C Gravity 0.822		Rich 100 o/n (PN=100) Lean 100 o/n (PN=100) 551°C for Pb+51°C	
Meta-xylene C ₈ H ₁₀	Rich 110 o/n (PN=160) Lean 100 o/n (PN=100) S.I.T. 560°C Boiling 138°C Gravity 0.866		Rich 110 o/n (PN=160) Lean 100 o/n (PN=100) 600°C for Pb+40°C	
Ethyl-benzene C ₈ H ₁₀	Rich 110 o/n (PN=160) Lean 98 o/n (PN=93) S.I.T. 460°C Boiling 136°C Gravity 0.859		Rich 110 o/n (PN=160) Lean 100 o/n (PN=100) 500°C for Pb+40°C	
Cumene C ₉ H ₁₂	Rich 110 o/n (PN=160) Lean 94 o/n (PN=78) S.I.T. 446°C Boiling 152°C Gravity 0.864		Rich 110 o/n (PN=160) Lean 98 o/n (PN=93) 472°C for Pb+25°C	

mixture. PN—knock value or performance number, iso-octane=100 PN, iso-octane plus 4gms Pb as TEL/USG=153 PN ie 53 per cent power potential increase. S.I.T.=spontaneous ignition temperature.

It seems that in this suggestion of taking the lead out of the gasoline, too much attention is being focussed on octane No drop without lead, this is not as important to the engine as the drop in S.I.T. thus pre- or auto-ignition rating of the gasoline, as the writer sees it! If the 'octane gap' between lead and no lead in a motor gasoline, is attempted to be 'bridged' by the use of heavy aromatics, ie increasing cat-reforming capacity, the results will not only be excessively expensive to the oil company, but the end product as motor gasoline will be quite unsuitable for at least 50 per cent of today's cars, some 6 million in the UK alone, some 90 million world wide! Unless such cars are derated by lowering their compression ratio, which is not as easy as lowering a Venetian blind.

In 1959-60 a major European oil company, against better advice, tried to market 100 research octane number 'lead free' motor gasoline with up to 62 per cent aromatics. The results were an absolute disaster. Within a few weeks, they were responsible for burnt out pistons and seized up engines all over their own and neighbouring countries, and this was with 1959-60 cars, which cars were at least 1 ratio lower compression than today!

Save profits

The oil company had only one remedy 'put lead in quick' and reduce the aromatics to less than 45 per cent as soon as possible to save the profits from extinction. Alas they were good chemists but they did not understand the engine/fuel/lub:oil relationship, relying entirely on laboratory 'knock' ratings for their data, and not believing in thorough road work before bursting on the market. In fact these people are amongst the most thorough 'road testers' on the market today! And they very soon realised the advantages of TML and its better inter cylinder distribution on a 'Manifolded' carburettor engine, and firmly believe that the extra cost of TML over TEL some 25-30 per cent is worth it for their 'shop window' product.

Before going 'lead free' it would seem wise to set up a panel to produce a pre- or auto-ignition standard procedure for rating motor gasolines in motor cars on the road! This will not be easy. The S.I.T.'s may give a fair guide, as laboratory octane numbers research, motor, D.O.N. and delta/X per cent distilled, do for probable road 'knock' performance. It might be worth looking at Hoffman's work at Daimler-Benz in 1960.

Hoffman proposed to rate gasoline for pre-ignition by the cetane scale, this seems logical, even if supercharging has to be resorted to.

The oil companies are going to have to look very critically at their present methods of assessing motor gasoline suitability for the future, engine/gasoline/lub:oil relationship. Shades of Heron, Harvey Mansell, Bass, etc. who did this job for aviation 30 years ago.

The figures for metallic lead consumption today, nearly 300 000 tonnes, may give rise to the question "Where is all this lead going from motor car exhausts?" It is a good question.

In practice it appears that about 95 per cent of the lead throughput through the engine goes into the atmosphere, about 5 per cent being retained in the engine and its exhaust system lead balances are very difficult to get on a repeatable basis. It appears also, that about 75 per cent of the inorganic emitted lead is over 5 micron and thus falls to the ground, being washed away as lead dust by the rain etc. into the sewer system and eventually into the sea or into the ground, as sewerage disposal. The balance which may be up to 25 per cent of the exhaust effluent is mostly sub-micron and thus 'aerosol', most of which is inorganic, having passed through the engine's combustion system to do its job of combustion control. It is these atmospheric 'aerosols' that the 'do-gooders' latch on to, saying this material gets into our bodies, and into plant life with dire potential! Here the facts are confounding.

For example the U.S. public health service carried out a most thorough investigation in the mid 1960's on lead in the atmosphere and human beings, using the services of the best people available, as medical men, scientists, physicists, and engineers. This "Survey of Lead in the Atmosphere of Three Urban Communities" (Los Angeles, Philadelphia, Cincinnati) ref: PHS Publication No. 999-AP-12/1965, reached the conclusion that the lead in the atmosphere and in man, in the three chosen localities is lower today than it was 30 years ago, despite improved and more sensitive methods of analysis, and the fact that automobile usage had increased three times, and gasoline usage four times, with 50 per cent higher lead contents in the gasoline. Average lead content in the atmosphere was less than 2 microgrammes per cubic metre of air measured over a day period in downtown and industrial areas, and under 1 microgramme/cu metre in urban and country areas and the country as a whole! The highest concentration of lead in air found was in an old fashioned road tunnel, not designed for today's high traffic density; this was maximum 'rush hour' 44 microgramme,

per cubic metre of air. This was a lead level which shocked some people in 1960, who who preferred to turn a blind eye because they did not identify with the politics, and thus the unavailability of development of their personal vehicles.

Then Dr. Leonard Goldwater of the University of Columbia, New York, published the results of his many years work for the World Health Organisation on behalf of UNO, 'An International Study of Normal Levels of Lead in Blood and Urine'. He reached the conclusion that:—

"A 'Normal' range of lead in the blood is suggested from 15ug to 40ug of lead per 100ml of blood. In 95 per cent of the tested population, values below 50ug/100ml of blood were found in industrial workers. The mean value of the present study was 17ug of lead per 100ml of blood, with a standard deviation of 11."

"New Guinea aborigines show average lead levels in blood comparable with those in industrialised countries."

"Recent investigations of lead content of human blood (including study reported here) do not differ greatly from those shown by older investigations during the past three decades."

Medical research results

Professor Patrick Lawther, of the British Medical Council, Air Pollution Research Unit, St. Bartholomew's Hospital, London, discussing his work, carried out in a public lavatory, in Fleet Street, as a sample point, i.e. high canyon effect, combined with high slow moving, traffic density. Reported lead in air max: over day at 15ug/m³ and CO not significant! He puts the situation for lead into focus this way, "according to the Factory Acts we allow people to work 8 or more hours per day in plants processing lead, i.e. battery manufacture, smelters etc., with a lead in air limit of 200ug/m³. These people come to no harm after 30 years or more! So what are we talking about, in regard to the use of lead in gasoline, and 'preventing lead' from motor car exhausts, running on today's leaded fuels?"

It appears from the evidence that the lead in air can increase 1 000 per cent in the vicinity of a forest fire, lead being endemic and part of life on this earth, we would probably be in pretty poor shape without it, but we know so little about the fundamentals of nature, or so it seems.

The only valid excuse to take the lead out of the gasoline, would seem to be if we find that we are rapidly exhausting the Earth's resources of this element, the non-recoverable use of lead as a catalyst of anti-knock and compression control compounds would then justify the move.