

PM 2006 RVIII (Dnr 303-2809/2005)

PAH i Stockholm – källor och effekter

Rapport från miljö- och hälsoskyddsnämnden

Borgarrådsberedningen föreslår kommunstyrelsen besluta följande
Rapporten läggs till handlingarna.

Föredragande borgarrådet Viviann Gunnarsson anför följande.

Bakgrund

Miljö- och hälsoskyddsnämnden gav i augusti 2002 miljöförvaltningen i uppdrag att redovisa förutsättningarna för framtagandet av en strategi för att minska utsläppen av polycykliska aromatiska ämnen. Nämnden har med anledning av uppdraget, med delfinansiering från landstingets miljöanslag, genomfört en studie av källor och effekter av polycykliska aromatiska kolväten (PAH).

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en grupp ämnen som omfattar hundratals olika föreningar, vilka alla består av tre eller flera sammanfogade aromatiska kolvätningar. De flesta bildas vid ofullständig förbränning av organiskt material, men PAH finns också i så kallade högaromatiska oljor som används som mjukgörare i däck, kreosot och stenkoltjära. PAH förekommer ofta i förorenade mark- och sedimentområden och är cancerframkallande. På den lista som finns i EG:s vattendirektiv (2000/60/EG) finns PAH med som ”prioriterat farligt ämne”, vilket innebär att utsläpp och spill ska upphöra eller stegvis elimineras före 2021.

Studiens slutsatser redovisar att PAH är ett potent miljögift som sannolikt ger effekter på såväl människor som andra organismer, inte minst i vattenmiljön. De huvudsakliga källorna är relaterade till vägtrafik, men även småskalig biomassaförbränning är av viss betydelse. Förvaltningen konstaterar att det redan finns ett pågående arbete som kommer att begränsa utsläppen av PAH från dessa källor, förutsatt att det även fortsättningsvis genomförs med samma ambitionsnivå. Det anses därför inte föreligga behov av någon särskild PAH-strategi. En mer djupgående diskussion finns i nämndens slutrapport från projektet.

Ärendets beredning

Miljö- och hälsoskyddsnämnden godkände vid sammanträdet den 14 juni 2005 förvaltningens tjänsteutlåtande och beslutade att överlämna rapporten för information till kommunstyrelsen och övriga berörda nämnder. Ärendet har därefter remitterats till stadsledningskontoret.

Stadsledningskontorets synpunkter

Stadsledningskontoret har tagit del av miljö- och hälsoskyddsnämndens redovisning och kan konstatera att den genomförda undersökningen bjuder på intressanta fakta. Stads-

ledningskontoret ställer sig också bakom nämndens slutsats att studiens resultat inte påvisar behovet av att ta fram en särskild strategi för arbetet under förutsättning att pågående arbete fortgår.

Mina synpunkter

Rapporten visar att PAH är ett potent miljögift som sannolikt ger effekter på såväl människor som andra organismer, inte minst i vattenmiljön. De huvudsakliga källorna är relaterade till vägtrafiken och biomassaförbränning. Miljö- och hälsoskyddsnämnden konstaterar att det krävs ett brett angreppssätt i flera av stadens verksamheter för att komma till rätta med de höga halterna av PAH. Rapporten visar att de åtgärder som väntas ha störst effekt för att minska halterna av PAH är åtgärder på trafikområdet såsom begränsningar i trafikarbetet och övergång till andra typer av däck, såsom HA-fria däck. På trafikområdet verkar staden genom t ex införande av försök med trängselskatt, ökad användning av katalysatorer, utökad miljözon, översyn av parkeringspolitiken och utbyggd kollektivtrafik. En annan viktig åtgärd för att minska utsläppen av PAH är att minimera utsläppen från tvåtaktsmotorer i fritidsbåtar. Inom staden behandlas detta av projektet Miljöanpassad upphandling. Även äldre vägbeläggningar kan innehålla höga halter av PAH och måste hanteras som farligt avfall.

För att minimera utsläppen från småskalig biobränsleförbränning är även stadens energirådgivning ett viktigt instrument. Många av dessa åtgärder är redan påbörjade och under förutsättning att dessa genomförs med samma ambitionsnivå, kommer utsläppen av PAH på sikt att begränsas. Det finns därför i dagsläget inget behov av någon särskild PAH-strategi. Det är dock viktigt att stadens berörda förvaltningar och bolag fortsätter att arbeta aktivt för att minska halterna av PAH samt att halterna kontinuerligt kontrolleras.

Jag föreslår kommunstyrelsen besluta följande

Rapporten läggs till handlingarna.

Stockholm den 21 december 2005

VIVIANN GUNNARSSON

Borgarrådsberedningen tillstyrker föredragande borgarrådets förslag.

Reservation anfördes av borgarråden *Kristina Axén Olin*, *Sten Nordin* och *Mikael Söderlund* (alla m) enligt följande.

Vi föreslår borgarrådsberedningen föreslå kommunstyrelsen besluta att

1. godkänna rapporten, samt
2. därutöver anföra följande

Det är av vikt att föroreningarna av PAH hålls under kontroll och att de minskar. En övergång till en uppvärmning baserad på kärnkraftsel i stället för fossila bränslen är en effektiv åtgärd. Andra åtgärder som bör genomföras är användning av drivmedel som inte förorenar med PAH, övergång till PAH fria däck liksom säker deponering av avfall med PAH.

Miljöförvaltningen lyfter även fram trängselavgifter och parkeringsrestriktioner som åtgärder mot PAH, utan att redovisa i vilken mån sådana åtgärder skulle minska PAH föroreningarna. Vi

emotsätter oss krav på ej underbyggda åtgärder som kan leda till att Stockholms fortsatta utveckling motverkas.

Förslaget att miljözonen endast får trafikeras av personbilar med katalysatorer bör avfärdas som en onödig åtgärd. Dessa äldre bilar utgör en försvinnande liten del av bilparken och är en marginell föroreningskälla.

Kommunstyrelsen

Reservation anfördes av *Kristina Axén Olin*, *Sten Nordin* och *Kristina Alvendal* (alla m) och *Ann-Katrin Åslund* och *Ulf Fridebäck* (båda fp) med hänvisning till reservationen av (m) i borgarrådsberedningen.

Särskilt uttalande gjordes av *Ewa Samuelsson* (kd) enligt följande.

Rapporten visar att PAH är ett potent miljögift som sannolikt ger effekter på såväl människor som andra organismer. Detta måste naturligtvis tas på allvar. Det är därför positivt att det redan finns ett pågående arbete för att begränsa utsläppen av PAH. Vi delar uppfattningen att det inte föreligger behov av någon särskild PAH-strategi.

Stockholm växer vilket kräver ökade investeringar för en bättre fungerande kollektivtrafik. Framförallt gäller det att förbättra tvärförbindelser genom utökad spårbunden trafik. En attraktiv kollektivtrafik med flera valmöjligheter och stor turtäthet påverkar människors val av transportmedel.

ÄRENDET

Miljö- och hälsoskyddsnämnden gav i augusti 2002 miljöförvaltningen i uppdrag att redovisa förutsättningarna för framtagandet av en strategi för att minska utsläppen av polycykliska aromatiska ämnen. Nämnden har med anledning av uppdraget, med delfinansiering från landstingets miljöanslag, genomfört en studie av källor och effekter av polycykliska aromatiska kolväten (PAH).

Miljö- och hälsoskyddsnämnden beslutade den 14 juni 2005 att

1. godkänna rapporten
2. särskilt notera slutsatsen att polycykliska aromatiska kolväten (PAH) utgör en betydande risk för såväl miljön som människors hälsa och att det krävs ett brett angrepp i flera av stadens verksamheter för att komma tillrätta med detta problem
3. skicka rapporten för kännedom till trafikkontoret, markkontoret, idrottsförvaltningen, kommunstyrelsen, Länsstyrelsen i Stockholms län, Vattenmyndigheten för Norra Östersjöns vattendistrikt vid Länsstyrelsen i Västmanlands län, Vägverket
4. därutöver anföra följande.

Eftersom det krävs ett samlat grepp i flera av stadens verksamheter för att minska utsläppen av PAH anser vi att rapporten även ska skickas till kommunstyrelsen för kännedom.

Reservation anfördes av ledamoten *Anna Starbrink* (fp) med instämmande av ledamoten *Johan Steenhoff Eriksen* (m) som yrkade att miljö- och hälsoskyddsnämnden skulle besluta

1. att godkänna rapporten
2. att därutöver anföra följande.

Det är av vikt att föroreningarna av PAH hålls under kontroll och att de minskar. En övergång till en uppvärmning baserad på kärnkraftsel i stället för fossila bränslen är en effektiv åtgärd. Andra åtgärder som bör genomföras är användning av drivmedel som inte förorenar med PAH, övergång till PAH fria däck liksom säker deponering av avfall med PAH. Miljöförvaltningen föreslår även att Stockholm som åtgärder mot PAH inför trängselavgifter och parkeringsrestriktioner utan att redovisa i vilken mån sådana åtgärder skulle minska PAH föroreningarna. Folkpartiet emotsätter sig krav på ej underbyggda åtgärder som kan leda till att Stockholms fortsatta utveckling motverkas.

Förslaget att miljözonen endast får trafikerats av personbilar med katalysatorer bör avfärdas som en onödig åtgärd. Dessa äldre bilar utgör en försvinnande liten del av bilparken och är en marginell föroreningskälla.

Miljöförvaltningens tjänsteutlåtande daterat den 19 maj 2005 var av följande lydelse.

Förslag till beslut

1. Godkänna rapporten
2. Särskilt notera slutsatsen att polycykliska aromatiska kolväten (PAH) utgör en betydande risk för såväl miljön som människors hälsa och att det krävs ett brett angrepp i flera av stadens verksamheter för att komma tillrätta med detta problem.
3. Skicka rapporten för kännedom till Trafikkontoret, Markkontoret Idrottsförvaltningen, Länsstyrelsen, Vattenmyndigheten vid Länsstyrelsen i Stockholms län, Vägverket

Sammanfattning

Förvaltningen har med delfinansiering från landstingets miljöanslag genomfört en studie av källor och effekter av polycykliska aromatiska kolväten (PAH) för att redovisa förutsättningar för en PAH-strategi. Bland slutsatserna nämns att PAH är ett potent miljögift som sannolikt ger effekter på såväl människor som andra organismer, inte minst i vattenmiljön. De huvudsakliga källorna är relaterade till vägtrafik, men även småskalig biomassaförbränning är av viss betydelse. Förvaltningen konstaterar att det redan finns ett pågående arbete som kommer att begränsa utsläppen av PAH från dessa källor, förutsatt att det även fortsättningsvis genomförs med samma ambitionsnivå. Det anses därför inte föreligga behov av någon särskild PAH-strategi. En mer djupgående diskussion finns i bifogad slutrapport från projektet.

Bakgrund

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en grupp ämnen som omfattar hundratals olika föreningar, vilka alla består av tre eller flera sammanfogade aromatiska kolväteringar. De flesta bildas vid ofullständig förbränning av organiskt material, men PAH finns också i så kallade högaromatiska oljor som används som mjukgörare i däck, och i kreosot och stenkoltjära. PAH förekommer ofta i förorenade mark- och sedimentområden. Flera PAH-er är mycket cancerframkallande. På den lista som finns i EG:s vattendirektiv (2000/60/EG bil. X) finns PAH med som ”prioriterat farligt ämne”, vilket innebär att utsläpp och spill ska upphöra eller stegvis elimineras före 2021. Vissa PAH är genotoxiska och cancerframkallande hos människan. Förekomsten av PAH i luften regleras i EG direktivet 24/107/EG som anger ett målvärde för bens(a)pyren på 1 ng/m³. Detta värde som skall klaras från och med 31 december 2012, underskreds redan idag på Hornsgatan som är en av Stockholms mest luftföroreningsbelastade gator. Men samtidigt är det viktigt att konstatera att det inte verkar finnas någon tröskelnivå under vilken ingen hälsorisk förekommer. Direktivet har ännu inte implementerats i svensk lagstiftning.

Miljö- och hälsoskyddsnämnden gav i augusti 2002 miljöförvaltningen i uppdrag att redovisa förutsättningarna för framtagandet av en strategi för att minska utsläppen av polycykliska aromatiska ämnen. Bakgrunden var två rapporter som visade på dessa ämnens betydelse för giftigheten hos sediment i centrala Stockholm, och pekade ut trafikrelaterade källor som huvudansvariga för deras förekomst. För att få ett bättre underlag för detta arbete har förvaltningen genomfört projektet PAH i Stockholm – källor och effekter med delfinansiering ur Stockholms läns landstings miljöanslag (RTN dnr 200304-154). Projektet har finansierat delstudier som har genomförts av forskargrupper vid Institutet för tillämpad miljöforskning vid Stockholms universitet (under Lennart Balk respektive Örjan Gustafsson), och Centrum för nutrition och toxikologi vid Karolinska institutet (under Lennart Möller).

Resultat

Projektet har omfattat tre delstudier: En del som har beskrivit hälsoeffekter av partiklar i stadsluften, en som har studerat PAH-innehållande partiklar från olika matriser med avseende på deras förmåga att orsaka toxiska effekter på fisk, och en studie som har använt C14-datering för att identifiera vilka källor som ligger bakom PAH-halterna i sediment i Stockholm.

De humantoxikologiska studier som har genomförts av Lennart Möller m.fl. visar att partiklar från stadsmiljö orsakar genskador av olika slag. Att döma av de försök som har gjorts i detta projekt bidrar olika ämnen till olika typer av skador. Metaller och PAH-er som är adsorberade på partiklarna bidrar, men även tvättade partiklar orsakar skada. Partiklar från Hornsgatan uppvisade DNA-skadande förmåga. Detsamma gällde för partiklar från däckslitage och från vedförbränning.

Tidigare studier har visat att polyaromatiska föreningar står för huvuddelen av den toxiska potensen hos sediment från Stockholm, mätt som aktivering av avgiftningensenzym hos fisk. Den nu genomförda delstudien av Lennart Balk m.fl. har på motsvarande sätt undersökt olika källors utsläpp med avseende på toxisk potens. Resultaten tyder på att toxiciteten inte är direkt kopplad till innehållet av de analyserade PAH-erna, utan att det är andra polyaromatiska föreningar som står för den. Det gör också att det är svårt att säga vilka källor som är mest betydelsefulla för den

i sedimenten observerade toxiciteten, så länge vi inte har kunskap om flöden av de olika källornas utsläpp.

I motsats till industriella kemikalier så släpps PAH ut i stora kvantiteter som biprodukter från främst allehanda förbränningsprocesser. Eftersom emissionsfaktorerna från de två huvudsakliga källorna, trafik och biomassaförbränning, kan variera, råder idag en stor osäkerhet varifrån det sot och PAH som uppmäts i miljön faktiskt kommer. Inom projektet har därför Örjan Gustafsson m.fl. utvecklat en metod för att med kol 14-metoden bestämma ursprunget hos PAH-föreningarna i vattenmiljön i Stockholm. Man har där utnyttjat det faktum att PAH som kommer från biomassaförbränning har samma innehåll av den instabila kolisotopen C-14 som levande biomassa, medan PAH från fossila källor, t ex vägtrafik, är fritt från C-14. Resultaten visar att en mindre men inte obetydlig del av PAH i vattenmiljön härrör från biomassa, medan resten kommer från fossila källor.

Förvaltningens synpunkter

Polycykliska aromatiska ämnen utgör en av flera skäl prioriterad grupp föroreningar i arbetet med att förbättra miljön i Stockholm. Det övergripande syftet med projektet har varit att ta fram förslag på åtgärder som skulle bidra till att minska belastningen av polycykliska aromatiska ämnen på stockholmsmiljön och utanförliggande områden. En viktig drivkraft i detta arbete är de av länsstyrelsen föreslagna åtgärderna för att klara miljö kvalitetsnormerna för kvävedioxid och partiklar (PM10). Många av dessa åtgärder kommer, om de genomförs, att bidra även till minskade utsläpp av PAH. Det är ännu inte klart exakt vilka åtgärder som blir genomförda även om regeringen nyligen (december 2004) fastställt vissa delar av åtgärdsförslaget.

Källorna till PAH i Stockholmsmiljön är sådana att det krävs ett brett spektrum av åtgärder. Baserat på den information som framkommit i detta projekt tillsammans med tidigare kunskap framstår följande åtgärder som mest angelägna för att minska påverkan av PAH:

- Fortsatt minska utsläppen från vägtrafiken. Åtgärdsprogrammet mot kvävedioxid pekar på behovet av såväl renare fordon som minskad trafikbelastning. Genom användandet av katalysatorer och miljödiesel har utsläppen minskats, men vidare åtgärder är fortsatt angelägna. *Trängselavgifterna* kan sannolikt bidra. Katalysatorer bidrar till att personbilar blir allt renare, men fortfarande finns många bilar som saknar katalysator. Då den tunga trafikens bidrag har minskat genom miljödielelsn genomslag har dessa katalysatorlösa bilars bidrag blivit mer betydande. Även införandet av *miljözonen* har minskat utsläppen från den tunga trafiken, och åtgärdsprogrammet mot kvävedioxid talar om att ställa krav på att miljözonen endast får trafikeras av personbilar som har katalysator. Man talar också om en översyn av *parkeringspolitiken*, till exempel en skarpare tillämpning av förmånsbeskattningen av fria parkeringsplatser vid arbetsplatsen, och om en utbyggd *kollektivtrafik*. Samtliga dessa åtgärder skulle ha positiv effekt även på PAH-situationen i staden.
- Öka användningen av HA-fria däck. Staden har en antagen *policy att alla däck som används ska vara HA-fria* (KF 2003-03-17 §23; dnr 332-242/2001). Vad som behövs är ett offensivt arbete för att förmå även verksamhetsutövare och allmänhet att välja HA-fritt. Detta kan delvis uppnås genom *projektet Miljöanpassad upphandling*, som arbetar med miljökrav vid upphandling av bland annat transporttjänster.
- Minimera utsläppen från enskild biobränsleförbränning. Staden bör verka för att de villaägare som ersätter sin olje- eller elbaserade uppvärmning väljer moderna ved- eller pelletspannor med bästa tillgängliga miljöegenskaper. Ur ett bredare perspektiv är sannolikt pellets många gånger att föredra, tack vare användarvänlighet, stabil förbränning, automatiserad bränslehantering etc. Detta kan göras inom ramen för stadens *energirådgivning*.
- Uppmuntra och underlätta användningen av alkylatbensin för tvåtaktsmotorer, i första hand genom att öka tillgängligheten. Denna källa har visserligen inte studerats i detta projekt, men sedan tidigare är det känt att tvåtaktsmotorer i fritidsbåtar sprider stora mängder PAH ut i vattnet, och att användning av alkylatbensin minskar dessa utsläpp med upp till 90 % (Tjærnlund m fl, 2002, Projekt Grön Kemi). Där tvåtaktsbränsle används i stadens egna verksamheter borde det vara självklart att alkylatbensin används. Inom *projektet Miljöanpassad*

upphandling kommer man att arbeta med att undersöka i vilken utsträckning tvåtaktsbränsle används av staden, och verka för en förändring där det behövs och är möjligt.

- Försiktighet vid användning av uttjänta bildäck. Kasserade bildäck är en avfallsfraktion som under senare år har tilldragit sig intresse för återvinning från olika håll. Detta gäller till exempel användning i lågbullrande vägbeläggning och i konstgräs och som underlag på lekytor. Med tanke på däckens innehåll av PAH (och andra miljö- och hälsostörande ämnen) krävs dock stor försiktighet och restriktivitet så att de inte används på ett sätt som innebär att dessa ämnen mobiliseras och blir en risk för människa och miljö. Ur detta perspektiv är det bästa sättet att hantera kasserade däck sannolikt att förbränna dem vid hög temperatur, t ex i samband med cementtillverkning, så att de aromatiska föreningarna bryts ner. Idrottsförvaltningen söker i samarbete med miljöförvaltningen anslag ur stadens miljömiljard för att studera miljö- och hälsorisker förknippade med konstgräsmaterial.
- Beakta PAH-innehåll vid hantering av asfaltmassor. Särskilt äldre vägbeläggningar kan innehålla höga halter PAH och måste därför hanteras med medvetenhet om detta. Vissa asfaltmassor har så höga halter att de ska hanteras som farligt avfall. Det är viktigt att berörda aktörer följer de gränsvärden som finns på området.

Som diskuteras ovan är detta åtgärder som staden redan arbetar med inom olika satsningar och projekt. Förvaltningen anser det därför inte påkallat att ta fram någon särskild PAH-strategi, utan noterar att vikten av att pågående satsningar fortsätter har blivit än tydligare med den kunskap om denna grupp miljögifter som har framkommit i denna satsning.

Det webb-verktyg för presentation av materialflöden som har tagits fram vid miljöövervakningen (www.stockholm.se/materialfloden) kommer att kompletteras med en presentation om PAH, i stor utsträckning baserad på information i denna rapport.

I beredningen av detta ärende har även Ulf Mohlander, Christer Johansson, Anders Lundin, Jarmo Riihinen och Magnus Lindquist medverkat.

Bilagor:

- Bilaga 1 "PAH i Stockholm – Källor och effekter. Slutrapport; sakredovisning"
- Bilaga 2 "PAH i Stockholm – Källor och effekter. Slutrapport; ekonomisk redovisning"
- Bilaga 3 Gustafsson, Ö., Mandalakis, M., Unger, M. och Gustavsson, H.: "Kol-14 datering av sot och PAH i Stockholms sediment: en pilotstudie." Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.
- Bilaga 4 Möller, L. och Eriksson, H.: "Pilotstudie av tätortspartiklar." Centrum för nutrition och toxikologi, Karolinska Ins
- Bilaga 5 Hansson T., Åkerman, G., Tjärnlund, U., Grunder, K. och Balk, L.: "Undersökning av källor med avseende på biologisk effekt." Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.

REMISSER

Ärendet har för synpunkter remitterats till stadsledningskontoret.

Stadsledningskontorets tjänsteutlåtande daterat den 8 september 2005 var i huvudsak av följande lydelse.

Bakgrund

Miljö- och hälsoskyddsnämnden gav i augusti 2002 miljöförvaltningen i uppdrag att redovisa förutsättningarna för framtagandet av en strategi för att minska utsläppen av polycykliska aromatiska ämnen.

Miljö- och hälsoskyddsnämnden har med anledning av uppdraget, med delfinansiering från landstingets miljöanslag, genomfört en studie av källor och effekter av polycykliska aromatiska kolväten (PAH).

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en grupp ämnen som omfattar hundratal olika föreningar, vilka alla består av tre eller flera sammanfogade aromatiska kolväte-ringar. De flesta bildas vid ofullständig förbränning av organiskt material, men PAH finns också i så kallade hög-aromatiska oljor som används som mjukgörare i däck, kreosot och stenkolsolja. PAH förekommer ofta i förorenade mark- och sedimentområden. Flera PAH-er är mycket cancerframkallande. På den lista som finns i EG:s vattendirektiv (2000/60/EG) finns PAH med som ”prioriterat farligt ämne”, vilket innebär att utsläpp och spill ska upphöra eller stegvis elimineras före 2021.

Studiens slutsatser redovisar att PAH är ett potent miljögift som sannolikt ger effekter på såväl människor som andra organismer, inte minst i vattenmiljön. De huvudsakliga källorna är relaterade till vägtrafik, men även småskalig biomassaförbränning är av viss betydelse. Förvaltningen konstaterar att det redan finns ett pågående arbete som kommer att begränsa utsläppen av PAH från dessa källor, förutsatt att det även fortsättningsvis genomförs med samma ambitionsnivå. Det anses därför inte föreligga behov av någon särskild PAH-strategi. En mer djupgående diskussion finns i nämndens slutrapport från projektet.

Stadsledningskontorets synpunkter

Stadsledningskontoret har tagit del av miljö- och hälsoskyddsnämndens redovisning och kan konstatera att den genomförda undersökningen bjuder på intressanta fakta. Stadsledningskontoret ställer sig också bakom nämndens slutsats att studiens resultat inte påvisar behovet av att ta fram en särskild strategi för arbetet under förutsättning att pågående arbete fortgår.

PAH I STOCKHOLM – KÄLLOR OCH EFFEKTER

Slutrapport

RTK dnr: 200304-154

Sakredovisning

Bidragsmottagare:

Stockholms stad, miljöförvaltningen

Kontaktperson

Arne Jonsson

Avd för Miljöövervakning

Miljöförvaltningen

Box 38024

10064 Stockholm

tfn 08-508 289 39

arne.jonsson@miljo.stockholm.se

Rapporter framtagna inom projektet:

Gustafsson, Ö., Mandalakis, M., Unger, M. och Gustavsson, H.: Kol-14 datering av sot och PAH i Stockholms sediment: en pilotstudie. Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.

Hansson T., Åkerman, G., Tjärnlund, U., Grunder, K. och Balk, L.: Undersökning av källor med avseende på biologisk effekt. Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.

Möller, L. och Eriksson, H.: Pilotstudie av tätortspartiklar. Centrum för nutrition och toxikologi, Karolinska Institutet. 2004.

Vetenskapliga artiklar publicerade inom projektet:

Mandalakis, M., Gustafsson, Ö., Reddy, C. and Xu, L: Radiocarbon Apportionment of Fossil versus Biofuel Combustion Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Stockholm Metropolitan Area. *Environmental Science and Technology* 38: 5344-5349, 2004.

Karlsson, H.L., Nilsson, L., Möller, L.: Subway Particles Are More Genotoxic than Street Particles and Induce Oxidative Stress in Cultured Human Lung Cells. *Chemical Research in Toxicology* 18: 19-23, 2005.

Bakgrund

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är en grupp ämnen som omfattar hundratals olika föreningar, vilka alla består av tre eller flera sammanfogade aromatiska kolväte-ringar. De flesta bildas vid ofullständig förbränning av organiskt material, men PAH finns också i så kallade högaromatiska oljor som används som mjukgörare i däck, och i kreosot och stenkolkstjära. PAH förekommer ofta i förorenade mark- och sedimentområden. Flera PAH-er är mycket cancerframkallande. På den lista som finns i EG:s vattendirektiv (2000/60/EG bil. X) finns PAH med som ”prioriterat farligt ämne”, vilket innebär att utsläpp och spill ska upphöra eller stegvis elimineras före 2021.

Miljö- och hälsoskyddsnämnden gav i augusti 2002 miljöförvaltningen i uppdrag att redovisa förutsättningarna för framtagandet av en strategi för att minska utsläppen av polycykliska aromatiska ämnen. Bakgrunden var två rapporter som visade på dessa ämnens betydelse för giftigheten hos sediment i centrala Stockholm, och pekade ut trafikrelaterade källor som huvudansvariga för deras förekomst.

Syfte

För att ta fram ytterligare kunskapsunderlag för detta arbete har miljöförvaltningen genomfört ett projekt med finansiering dels ur de egna anslagen för uppföljning av miljöprogrammet, dels med medel ur Stockholms Läns Landstings Miljöanslag. Projektet har haft följande målsättning (ur ansökan till SLL):

”Den övergripande målsättningen med projektet är att ta fram underlag för åtgärder syftande till att nå upp till vattendirektivets mål om att utsläpp och spill av PAH ska upphöra, och till att begränsa luftföroreningars påverkan på människors hälsa.

För att kunna angripa PAH-problemet på ett relevant vis krävs således fördjupade kunskaper på en rad områden, t ex:

- *Vilka är de dominerande källorna till PAH i vatten- och luftmiljön i och runt Stockholm?*
- *I vilken utsträckning kan luftburna PAH-innehållande partiklar ligga bakom skador på människors hälsa som orsakas av luftföroreningar?*
- *Hur skiljer sig olika källor åt med anseende på toxisk potens, PAH-ernas biotillgänglighet etc.?”*

Resultat

Avdelningen för miljöövervakning använder den av Europeiska Miljöbyrån presenterade DPSIR-modellen (Drivers/Drivkrafter, Pressure/Belastning, State/Miljötillstånd, Impact/Effekter, Responses/Åtgärder) för att beskriva sambanden mellan orsak och verkan för miljöproblem. I termer av DPSIR-modellen kan den första frågan sägas handla om D och P, medan de båda andra har bäring på olika aspekter av I. Tillståndet, S, har vi förhållandevis god kunskap om sedan tidigare. R är de slutsatser om nödvändiga åtgärder som kan dras ur den samlade kunskapen och som presenteras sist i föreliggande rapport.

Drivkrafter, Belastning

Tidigare studier har identifierat både vedeldning (ex Holmgren 1999) och fossila, trafikrelaterade källor (Hellebuyck, 2002) som de viktigaste källorna till PAH i stockholmsmiljön. De resultat som nu presenteras av Gustafsson m.fl. tyder på att PAH-erna i vattenmiljön kommer från förbränning, huvudsakligen av fossila bränslen. Ändå kommer en inte försumbar mängd från icke-fossila bränslen. Närmast centrala Stockholm, i provpunkten Slussen kan även däckslitage vara en betydande källa, framför allt av reten.

Vad gäller PAH i luften kan man för innerstaden förklara större delen av förekomsten med fordonsavgaser. I ytterområdena bidrar individuell uppvärmning med en större del. Bakgrundsbidraget utgör mellan 25 och 35 procent av den totala halten (Johansson m fl, 2001: Monitor luft, Rapport 2000).

Baserat på uppgifter ur emissionsdatabasen har Peter Sundkvist (2004) beräknat olika källors bidrag till de totala PAH-emissionerna i Stockholm. Han kommer fram till att småskalig uppvärmning (inklusive vedeldning) står för 57 % och vägtrafiken för 39 %. Resterande fyra procent fördelas på industri- och energianläggningar, panncentraler och sjöfart. Dock påpekas att vedeldningens bidrag som ingår i posten småskalig uppvärmning sannolikt är överskattat.

Källor till PAH i Stockholm verkar inte vara en enkel fråga. Man kan göra en uppdelning där olika källor har olika betydelse i olika miljöer:

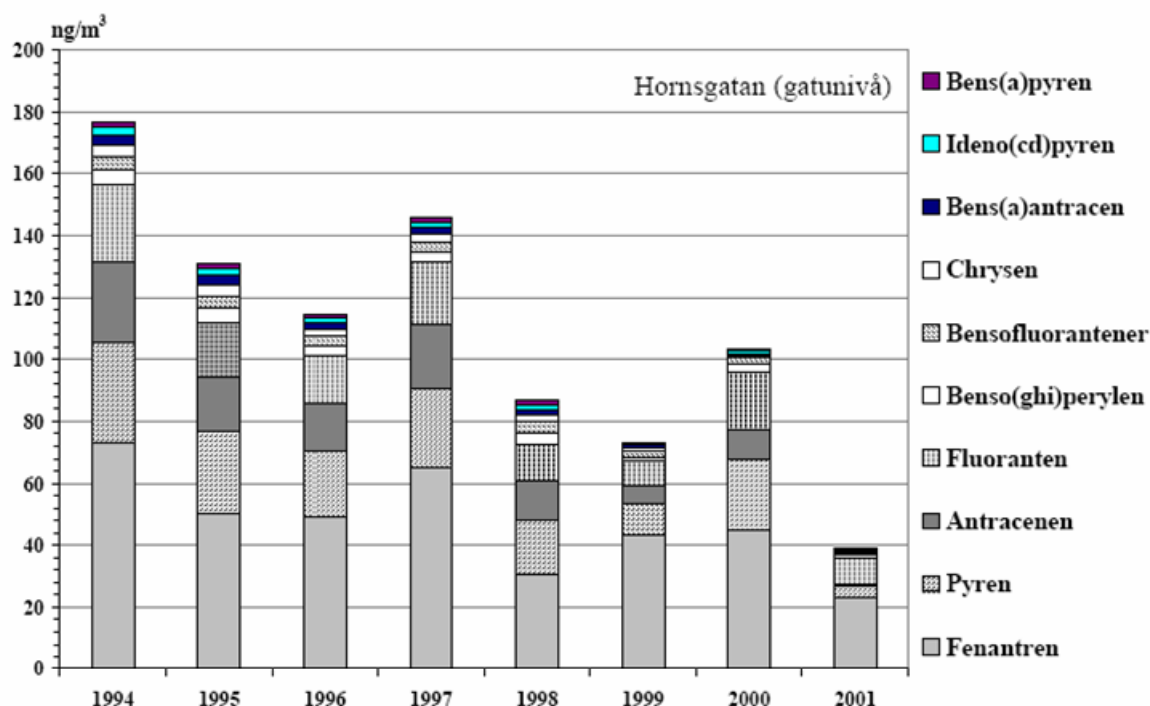
	Centralt	Perifert
Vatten	Fordonsavgaser Däckslitage	Fordonsavgaser Småskalig biomassaförbränning
Luft	Fordonsavgaser	Fordonsavgaser Småskalig biomassaförbränning

Asfaltslitage verkar inte vara en så betydande källa. Inte heller spridning från förorenade områden.

Miljötillståndet

Luft

PAH-halter i luft mäts på två platser i staden – i gatunivå på Hornsgatan sedan 1994 och i taknivå på Rosenlundsgatan sedan 1999. Halterna i gatunivå är cirka 3-4 ggr högre än i taknivå, och båda mätserierna visar på minskade halter, sannolikt beroende på ökad användning av katalysatorer och renare bränsle (figur 1). Fortfarande är dock halterna i gatunivå höga (Luften i Stockholm – Årsrapport 2003).



Figur 1: Summan av 10 st PAH-ämnen i både gas- och partikelfas i gatunivå på Hornsgatan. Från Luften i Stockholm – Årsrapport 2003.

Vatten

IVL Svenska Miljöinstitutet har på Miljöförvaltningens uppdrag genomfört sedimentundersökningar i Stockholm 1997 och 2002 (Östlund m.fl. 1998; Sternbeck 2000, Sternbeck m.fl. 2003 och Rahmberg m.fl. 2004). Man fann att cirka 80 % av sedimentproven i Saltsjön och Mäla-

ren hade *höga* eller *mycket höga* halter av PAH, medan halterna i småsjöarna med några undantag var *låga*. Vid jämförelse med djupare liggande, äldre sediment hade de nyare något lägre halter, men det syntes ingen signifikant förändring mellan de två undersökningstillfällena.

I den senare undersökningen bedömdes även risken för biologiska effekter av de undersökta ämnena. Större PAHer (4-6 ringar) placerade sig där i topp i både Saltsjön, Mälaren och småsjöarna, med halter mer än 100 gånger över dem där effekter kan börja uppträda. Lättare PAH-föreningar (2-3 ringar) följde strax efter. Man konstaterar att det finns tecken som tyder på att sot i sediment kan göra PAH mindre biotillgängligt, men menar att halterna är så höga att de utgör en risk även om så är fallet.

Den geografiska fördelningen visar allmänt på stigande halter i ordningen småsjöar < Mälaren < Saltsjön. Studier med sedimentfällor av Broman m.fl (1988) visar att halterna sedan minskar relativt snabbt genom skärgården.

Effekter

Tidigare studier har visat att polyaromatiska föreningar står för huvuddelen av den toxiska potentialen hos sediment från Stockholm, mätt som EROD-induktion hos fisk (Åkerman m.fl 2002). Den nu genomförda studien av Hansson m.fl. har på motsvarande sätt undersökt olika källmatriser med avseende på toxisk potens. Resultaten visar att luftpartiklar från Hornsgatan ligger högt både vad gäller toxisk potens (räknat per gram partiklar) och PAH-koncentration. Partiklar från vedförbränning och däckslitage ligger högt vad gäller toxicitet, men lite lägre på PAH-innehåll. Det förklaras av att bara en del av de polyaromatiska föreningarna har analyserats, och toxiciteten är inte nödvändigtvis relaterad till just dem. Däremot är det i dessa provmatriser – däck, Hornsgatan-partiklar och vedrök – som de polyaromatiska föreningarna står för störst andel av den uppmätta toxiciteten – 84-94 %.

Det verkar således som att toxiciteten inte är direkt kopplad till innehållet av de analyserade PAHerna, utan att det är andra föreningar som står för den. Det gör också att det är svårt att säga vilka källor som är mest betydelsefulla för den i sedimenten observerade toxiciteten, så länge vi inte har kunskap om flöden av de olika matriserna.

De humantoxikologiska studier som har genomförts av Lennart Möller m.fl. visar att partiklar från stadsmiljö orsakar genskador i form av strängbrott (den ena eller båda DNA-kedjorna går av), oxidationsskador (DNA-baserna oxideras) och addukter (främmande molekyländelar byggs in på DNA). Att döma av de försök som har gjorts i detta projekt bidrar olika ämnen till olika typer av skador. Metaller och PAHer som är adsorberade på partiklarna bidrar, men även tvättade partiklar orsakar skada. Partiklar från Hornsgatan uppvisade DNA-skadande förmåga. Detsamma gällde för partiklar från däckslitage och från vedförbränning.

Slutsatser - Åtgärder

Det övergripande syftet med projektet har varit att ta fram förslag på åtgärder som skulle bidra till att minska belastningen av polycykliska aromatiska ämnen på stockholmsmiljön och utanför liggande områden. En viktig drivkraft i detta arbete är de av länsstyrelsen föreslagna åtgärderna för att klara miljö kvalitetsnormerna för kvävedioxid och partiklar (PM10). Många av dessa åtgärder kommer, om de genomförs, att bidra även till minskade utsläpp av PAH. Det är ännu inte klart exakt vilka åtgärder som blir genomförda även om regeringen nyligen (januari 2005) fastställt vissa delar av åtgärdsförslaget. Idag finns inga miljö kvalitetsnormer för PAH. Däremot finns förslag till EU-direktiv, men nivåerna är höga och klaras redan idag. Baserat på den information som framkommit tillsammans med tidigare kunskap framstår följande åtgärder som mest angelägna ur PAH synvinkel:

- Fortsatt minska utsläppen från vägtrafiken. Åtgärdsprogrammet mot kvävedioxid pekar på behovet av såväl renare fordon som minskad trafikbelastning. Genom användandet av katalysatorer och miljödiesel har utsläppen minskats, men vidare åtgärder är fortsatt angelägna. *Trängselslagifterna* kan sannolikt bidra. Katalysatorer bidrar till att personbilar blir allt renare, men fortfarande finns många bilar som saknar katalysator. Då den tunga trafikens bidrag har minskat genom miljödieselnas genomslag har dessa katalysatorlösa bilars bidrag blivit mer betydande. Även införandet av *miljözonen* har minskat utsläppen från den tunga trafiken, och

åtgärdsprogrammet mot kvävedioxid talar om att ställa krav på att miljözonen endast får trafikeras av personbilar som har katalysator. Man talar också om en översyn av *parkeringspolitiken*, till exempel en skarpare tillämpning av förmånsbeskattningen av fria parkeringsplatser vid arbetsplatsen, och om en utbyggd *kollektivtrafik*. Samtliga dessa åtgärder skulle ha positiv effekt även på PAH-situationen i staden.

- Öka användningen av HA-fria däck. Staden har en antagen *policy att alla däck som används ska vara HA-fria* (KF 2003-03-17 §23; dnr 332-242/2001). Vad som behövs är ett offensivt arbete för att förmå även verksamhetsutövare och allmänhet att välja HA-fritt. Detta kan delvis uppnås genom *projektet Miljöanpassad upphandling*, som arbetar med miljökrav vid upphandling av bland annat transporttjänster.
- Minimera utsläppen från enskild biobränsleförbränning. Staden bör verka för att de villaägare som ersätter sin olje- eller elbaserade uppvärmning väljer moderna ved- eller pelletspannor med bästa tillgängliga miljöegenskaper. Ur ett bredare perspektiv är sannolikt pellets många gånger att föredra, tack vare användarvänlighet, stabil förbränning, automatiserad bränslehantering etc. Detta kan göras inom ramen för stadens *energirådgivning*.
- Uppmuntra och underlätta användningen av alkylatbensin för tvåtaktsmotorer, i första hand genom att öka tillgängligheten. Denna källa har visserligen inte studerats i detta projekt, men sedan tidigare är det känt att tvåtaktsmotorer i fritidsbåtar sprider stora mängder PAH-er rakt ut i vattnet, och att användning av alkylatbensin minskar dessa utsläpp med upp till 90 % (Tjærnlund m fl, 2002, Projekt Grön Kemi). Där tvåtaktsbränsle används i stadens egna verksamheter borde det vara självklart att alkylatbensin används. Inom *projektet Miljöanpassad upphandling* kommer man att arbeta med att undersöka i vilken utsträckning tvåtaktsbränsle används av staden, och verka för en förändring där det behövs och är möjligt.
- Försiktighet vid användning av uttjänta bildäck. Kasserade bildäck är en avfallsfraktion som under senare år har tilldragit sig intresse för återvinning från olika håll. Detta gäller till exempel användning i lågbullrande vägbeläggning och i konstgräs och som underlag på lekytor. Med tanke på däckens innehåll av PAH (och andra miljö- och hälsostörande ämnen) krävs dock stor försiktighet och restriktivitet så att de inte används på ett sätt som innebär att dessa ämnen mobiliseras och blir en risk för människa och miljö. Ur detta perspektiv är det bästa sättet att hantera kasserade däck sannolikt att förbränna dem vid hög temperatur, t ex i samband med cementtillverkning, så att de aromatiska föreningarna bryts ner. Idrottsförvaltningen söker i samarbete med miljöförvaltningen anslag ur stadens miljömiljard för att studera miljö- och hälsorisker förknippade med konstgräsmaterial.
- Beakta PAH-innehåll vid hantering av asfaltmassor. Särskilt äldre vägbeläggningar kan innehålla höga halter PAH och måste därför hanteras med medvetenhet om detta. Vissa asfaltmassor har så höga halter att de ska hanteras som farligt avfall. Det är viktigt att berörda aktörer följer de gränsvärden som finns på området.

Uppdraget från MHN som denna rapport är ett resultat av var att presentera förutsättningar för en PAH-strategi för Stockholm. Som vi konstaterar ovan ryms många av de åtgärder som skulle minska belastningen av denna ämnesgrupp inom andra strategier, satsningar och i det löpande arbetet, varför någon speciell strategi inte är motiverad.

Vidare arbete

Resultaten av detta projekt kommer att publiceras på miljöförvaltningens web-sida om materialflöden, <http://www.miljo.stockholm.se/ext/materialfloden/index.htm>

Miljöförvaltningen kommer även fortsättningsvis att prioritera PAH i miljöövervakningen, till exempel i projektet Nya gifter – nya verktyg. Det syftar till att ta fram ytterligare kunskapsunderlag avseende miljögifters ursprung, förekomst och effekter som behövs för ett effektivt och relevant åtgärdsarbete.

Vi kommer också att hålla fortsatt kontakt med de forskare som på olika sätt studerar frågor om PAH i stockholmsmiljön. Till exempel har en grupp vid ITM startat ett projekt som syftar till att modellera spridningen av PAH i olika delar av miljön, med Stockholm som studieobjekt.

De här presenterade resultaten kommer att finnas som ett viktigt kunskapsunderlag i arbetet med det nya miljöprogrammet för Stockholm som inleds under våren.

Referenser

- Gustafsson, Ö., Mandalakis, M., Unger, M. och Gustavsson, H.: Kol-14 datering av sot och PAH i Stockholms sediment: en pilotstudie. Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.
- Hansson T., Åkerman, G., Tjärnlund, U., Grunder, K. och Balk, L.: Undersökning av källor med avseende på biologisk effekt. Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.
- Hellebuyck, A.: PAH i sediment i Stockholmsområdet – halter och källor. Miljöförvaltningen, Stockholm. Februari 2002.
- Holmgren, A.: PAH-budget för Stockholm. Stockholm Vatten och Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 1999.
- Luften i Stockholm – Årsrapport 2003. SLB 1:2004 Miljöförvaltningen, Stockholm. Maj 2004
- Möller, L. och Eriksson, H.: Pilotstudie av tätortspartiklar. Centrum för nutrition och toxikologi, Karolinska Institutet. 2004.
- Projekt Grön Kemi. Göteborgsregionens Kommunalförbund, Länsstyrelsen i Västra Götalands Län, Västra Götalandsregionen och Business Region Göteborg. www.gronkemi.nu
- Sundkvist, P.: Polycykliska aromatiska kolväten i stadsluftkällor – spridning och betydelse för folkhälsan. Examensarbete i miljöskydd och hälsoskydd. Institutionen för naturgeografi och kvartärgeologi, Stockholms universitet, 2004
- Rahmberg, M., Junestedt, C. och Sternbeck, J.: Har belastningen av metaller, PAH eller PCB i Stockholms vattendrag förändrats under perioden 1997-2002? IVL rapport B 1582. Maj 2004.
- Sternbeck, J., Brorström-Lundén, E., Remberger, M., Kaj, L., Palm, A., Junedahl, E. och Cato, I.: WFD Priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region. IVL rapport B 1538. September 2003.
- Tjärnlund, U., Åkerman, G., Grunder, K., Zebühr, Y., Sundberg, H., Broman, D. och Balk, L.: Undersökningar av kondensat bildat i kölvatten från båtar med utombordsmotorer. Institutet för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms universitet. 2002.
- Åkerman, G., Tjärnlund, U., Sundberg, H., Zebühr, Y., Broman, D. och Balk, L.: Miljöövervakning i Stockholms kommun Mälaren och Saltsjön – BIOLOGI. Institutet för Tillämpad Miljöforskning, Stockholms universitet. 2002.
- Östlund, P., Sternbeck, J. och Brorström-Lundén, E.: Metaller, PAH, PCB och totalkolväten i sediment runt Stockholm – flöden och halter. IVL rapport B 1297. Maj 1998.

Bilagor:

1. Gustafsson, Ö., Mandalakis, M., Unger, M. och Gustavsson, H.: Kol-14 datering av sot och PAH i Stockholms sediment: en pilotstudie. Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.
2. Hansson T., Åkerman, G., Tjärnlund, U., Grunder, K. och Balk, L.: Undersökning av källor med avseende på biologisk effekt. Institutet för tillämpad miljöforskning, Stockholms universitet. 2004.
3. Möller, L. och Eriksson, H.: Pilotstudie av tätortspartiklar. Centrum för nutrition och toxikologi, Karolinska Institutet. 2004.
4. Mandalakis, M., Gustafsson, Ö., Reddy, C. and Xu, L.: Radiocarbon Apportionment of Fossil versus Biofuel Combustion Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Stockholm Metropolitan Area. *Environmental Science and Technology* 38: 5344-5349, 2004.
5. Karlsson, H.L., Nilsson, L., Möller, L.: Subway Particles Are More Genotoxic than Street Particles and Induce Oxidative Stress in Cultured Human Lung Cells. *Chemical Research in Toxicology* 18: 19-23, 2005.
6. Ekonomisk redovisning.

PAH I STOCKHOLM – KÄLLOR OCH EFFEKTER

Slutrapport

RTK dnr: 200304-154
Ekonomisk redovisning

Bidragsmottagare:

Stockholms stad, miljöförvaltningen

Kontaktperson

Arne Jonsson

Avd för Miljöövervakning

Miljöförvaltningen

Box 38024

10064 Stockholm

tfn 08-508 289 39

arne.jonsson@miljo.stockholm.se

Ekonomiskt utfall

Kostnader (tkr)	2003	2004	Summa
Matrisinsamling	100		100
Delpjekt 1 (Gustafsson):	157	20	177
Delpjekt 2 (Möller):	150	20	170
Delpjekt 3 (Balk):	455	51	506
Summa	862	91	953
Intäkter (tkr)			
Miljöförvaltningen	500		500
SLL Miljöanslaget	362	91	453
Summa	862	91	953

Detta är i enlighet med budgeten som presenterades i ansökan, med undantag för att fördelningen mellan åren ser något annorlunda ut. Detta beror på att en större del av medlen från SLL än beräknat betalades ut 2003.

***Slutrapport
till Miljöförvaltningen i Stockholm***

**Kol-14 datering av sot och PAH
i Stockholms sediment: en pilotstudie
(Dnr 2003-001503-204)**

Örjan Gustafsson, Dr., Docent – Organisk Miljökemist - ***projektledare***
Manolis Mandalakis, Dr., post-doc – Analytisk Miljökemist-
Maria Unger, Fil. Mag. Kemi – Doktorand -
Hanna Gustavsson, Fil. Mag. Kemi - Forskningsassistent –

**Institutet för Tillämpad Miljöforskning (ITM)
Stockholms Universitet**

Kort bakgrund

Miljö/hälso problemet: Miljöepidemiologiska studier uppskattar att "urbana luftpartiklar" (förmodligen främst sot och sotassocierade PAH från olika förbränningsprocesser) förorsakar förtida död för tiotusentals människor i Europas storstäder årligen (Kunzli et al., 2000). PAH har även utpekats som faktor i toxiska effekter på fisk i Stockholmsrecipienten.

Den strategiska utmaningen för samhället att hantera problemet: I kontrast till industriella kemikalier så släpps PAH ut i stora kvantiteter som biprodukter från främst allehanda förbränningsprocesser. Eftersom emissionsfaktorerna från de två huvudsakliga källorna, trafik och biomassaförbränning, kan variera med över en faktor 1000, råder idag en stor osäkerhet varifrån det sot och PAH som uppmäts i miljön faktiskt kommer ifrån. Emedan osäkerheten i emissionsfaktorerna underströks, så föreslår en färsk undersökning att småskalig vedeldning skulle kunna vara av lika eller större betydelse som vägtrafik för PAH utsläppen till Stockholm (Johansson et al., 2001). Resultat som stödjer vikten av vedeldning har nyligen rapporterats från USA.

Bör fokus för åtgärder vara på dieselfordon, däckslitage, eller skulle den positiva effekten bli större om öppna eldar, löveldning, och småskalig vedeldning (>30 000 ved/kombipannor bara i Stockholm) begränsades?

Målsättning

Otillräcklig kvantitativ kunskap om relativa betydelsen av olika källor av PAH och sot är ett stort hinder för effektiv hantering/reglering av de miljö- och hälsoproblem som dessa substanser medför. Det är vår övergripande målsättning att demonstrera ett nytt och skarpt verktyg för att avgöra den relativa betydelsen av trafik och biomassaförbränning som källor av PAH och sot till Stockholmsmiljön: **sot- och PAH-specifika kol-14 dateringar:**

Trafik-PAH (bildas genom förbränning av *fossila* bränslen, slitage av däck, asfalt): **¹⁴C-fri**

Biobränsle-PAH (bildas genom förbränning av "*modern*" *biomassa*, småskalig vedeldning, trädgårdsavfall/löveldning, öppna spisar etc.): **¹⁴C-rik**

Metod

Metoden och forskargruppen: Tillämpning av ämnes-specifik isotopanalys (CSIA) för att kvantitativt särskilja mellan olika källor av miljögifter kräver en nydanande kombination av state-of-the-art analytiska metoder från både organisk miljökemi och kärnfysik/isotopgeologi. Dessa $\Delta^{14}\text{C}$ -PAH analyser är mycket arbetsintensiva men tillhandahåller också mycket relevant och unik information om PAH källorna. Vi har använt en nyligen etablerat teknik för att göra den noggranna upprening och isolering (Mandalakis et al., 2004) samt slutlig "uppskördning" (prep-GC; Fig. 1) av de ca. 50 µg av individuella PAH från komplexa miljömatriser (Mandalakis och Gustafsson, 2003) som krävs för bestämning av $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ i enskilda molekyler med modern accelerator mass spektrometri (AMS; Fig. 1) (Pearson et al., 1998).

Det pågående pilotprojektet kan enkelt skalas upp om denna initiala studie påvisar värdefull information.

Studier av ytsediment för att demonstrera möjligheten att källbestämma PAH och sot i Stockholm med ämnesspecifik kol-14 datering

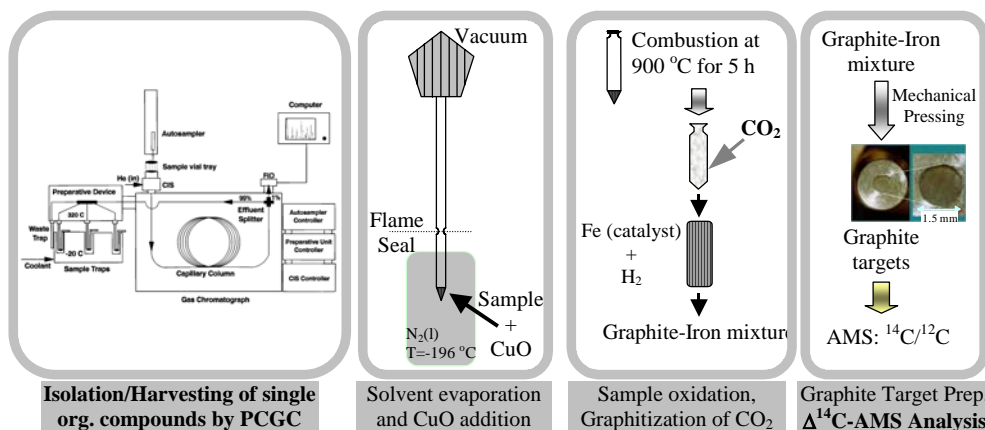
Provtagning

Ett ytsediment från en lokal i centrala Stockholm (Slussen) och ett ytsediment utanför city (Ekshagenviken, Stora Värtan) har provtagits i detta demonstrationsprojekt (exakta positioner angivna i Tabell 1). Ytsediment är effektiva integrerande arkiv eftersom de representerar en bild av miljögifter som tillförts genom avrinning från det kringliggande dräneringsområdet under de senaste

få åren. Stora volymer (flera kg) av 0-2 cm ytsediment har provtagits med en integrerande Lundgren skrapa som bogserades med ett provtagningsfartyg.

Analys

Metoden för att nå fram till kol-14 datering av PAHer är sammanfattad nedan och visas grafiskt i figuren.



Steg 1. Extraktion av sediment och upprensning av extrakt (föregår stegen i figuren)

Höguppenad PAH extraktsfraktion har erhållits genom toluenextraktion av flera kilogram sediment följt av sekventiell upprensning med flera kiselkolonner och utbyte mellan dimetylformamid – *n*-pentan (Mandalakis et al., 2004) samt multi-dimensionell HPLC.

Steg 2. Preparativ kapillärgas kromatografi (PCGC): isolering och uppskördning av PAH målsubstanser

Ett nyligen kommersiellt tillgängligt PCGC instrument (Gerstel GmbH) har gjort det möjligt att möta den analytiska utmaningen att separera och isolera den 50 ug mängd av individuell PAH som krävs även i modern AMS teknologi för att mäta $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ kvoten i enskilda miljögifter. Ett femtiotal repetitiva storvolymsinjektioner av PAH extraktsfraktion separerades på en megabore kolonn och individuella PAHer ”fångades” i en specialbyggd ”partial fraction collector” (PFC) (Fig. 1).

Steg 3. Katalytisk konversion av målsubstanser ($\text{PAH} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{C(s)}$) i förberedelse för Accelerator Mass Spektrometri (AMS)

Lösningsmedlet avdunstades och den isolerade PAH molekylen oxiderades katalytiskt (CuO). Den från PAH frigivna CO_2 reducerades till grafit i en nyligen utvecklad mikroskala-AMS preparativ teknik (Pearson et al., 1998). Den resulterande grafit-järn blandningen pressades hydrauliskt ihop till en ”kula” för analys med AMS.

Steg 4. Högupplösande isotop mass spektrometri: AMS

Slutligen bestämdes $\Delta^{14}\text{C}$ innehållet med modern AMS teknik i samarbete med våra kollegor på Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI, USA).

För att isolera sotkol från övrigt kol i sedimenten från Stockholm har vi använt en av oss utvecklad kemotermisk metod för att isolera sotkol från övrigt kol i marina sediment (Gustafsson et al., 1997, 2001). Därefter användes samma teknik som för PAH för att mäta kol-14 i sotet (steg 3-4 ovan).

Resultat och Utvärdering

Sotkol

Under försök att isolera sotkol (”black carbon”, BC) från biogent organiskt kol med termisk oxidering finns en risk för att en del av det icke-pyrogena organiska kolet ”förkolnas” (”char-

ring”) och därmed ger en felaktigt förhöjd uppskattning av sotkol. Tyvärr så visar våra sotkolsresultat från de anoxiska sedimenten i Stockholms recipienten att detta har skett (Tabell 1). Vi baserar denna slutsats på att C/N kvoten i sotkolet (BC/BN) är lägre än i det totala oförbrända kolet (TOC/TON). Eftersom sotkol i sig har en hög C/N kvot (50 eller ännu högre; se t.ex. Gustafsson et al., 2001 och refs. däri) så är detta en stark indikation på att den vanliga termoke-miska oxidationsmetoden ej fungerar för dessa sediment. Metoden har visat sig vara tillämpbar på många andra marina sediment men dessa har oftast varit oxiderade. Det är möjligt att anoxiska sediment innehåller mer proteinlikt organiskt material som man vet har en större tendens att förkolnas (Gustafsson et al., 2001). Av denna anledning rapporterar vi inte de ^{14}C data som vi erhållit för den ofullständigt isolerade sotkolsfraktionen i detta begränsade pilotprojekt.

Tabell 1. Koncentration av organiskt kol och kväve och dess kolisotopsammansättning samt resultat från pilotförsök att isolera sotkol från Stockholms sediment med termoke-misk oxidering.

Sampling Site	Slussen	Ekhagen Bay
Coordinates	59.32N 18.08E	59.38N 18.06E
TEM (mg/gdw)	37.7	7.3
TOC (mg/gdw)	87.8 ± 3.4	74.1 ± 0.3
TOC $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	-27.23 ± 0.04	-26.61 ± 0.04
TOC $\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	-157.7	-67.7
TON (mg/gdw)	8.11 ± 1.43	9.41 ± 0.05
TOC/TON	10.8	7.9
BC (mg/gdw)	3.2	2.8
BN (mg/gdw)	0.63	0.66
BC/BN	5.1	4.2

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

Alla stegen i PAH analyskedjan har varit lyckade och slutliga resultat har även erhållits från Accelerator MS för de två studerade sedimenten (Slussen och Ekhagenviken, Stora Värtan). Koncentrationerna av de individuella PAHerna är som tidigare känt höga i Stockholms sedimenten. Koncentrationerna vid Slussen var ungefär tio gånger högre än i Ekhagenviken (Tabell 2).

Tabell 2. Koncentrationer av PAHer i de två test sedimenten (ng/g torr vikt).

	Slussen	Ekhagen Bay
Phenanthrene	4231	312
Anthracene	1173	103
Σmethyl-phenanthrenes	1840	174
Σdimethyl-phenanthrenes	1981	337
Fluoranthene	5916	547
Pyrene	4694	462
Σmethyl-pyrenes	762	109
Retene	2225	21
Benzo[ghi]fluoranthene	554	100
Cyclopenta[cd]pyrene	2574	453
Benzo[a]anthracene	2746	448
Chrysene/triphenylene	2804	433
Benzo[b]fluoranthene	1617	230
Benzo[j+k]fluoranthene	1632	209
Benzo[e]pyrene	1308	188
Benzo[a]pyrene	3038	389
Perylene	1076	188
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	2460	360
Benzo[ghi]perylene	2410	376
Coronene	77	11
ΣPAHs	45119	5451
MPhe/Phe	0.4	0.6
BaP/BeP	2.3	2.1

Diagnostiska PAH kvoter kan innehålla information om PAHernas ursprung och processer som styr deras bildning, transport, och nedbrytning i miljön. Vi noterar att kvoten metylfenantren/fenantren var 0.4 i bägge sedimenten, vilket indikerar en överväldigande dominans (>95%) av pyrogena (förbrännings-) källor över petrogena (t.ex. oljeutsläpp/läckage) källor (Gustafsson and Gschwend, 1997). Vidare noterar vi att kvoten benzo[a]pyrene/benzo[e]pyrene var 2.3 resp. 2.4, vilket indikerar att PAHerna med stor sannolikhet har ett lokalt ursprung (Stockholm) och inte har transporterats långväga ifrån. Under långväga lufttransport sjunker denna kvot till under 1 som ett resultat av den snabbare fotokemiska nedbrytningen av B[a]p. Slutligen noterar vi att halten av reten är synnerligen hög i Slussens sedimentet. Reten används ofta som en markör av förbränning av barrträd eftersom den bildas från "abietic acid" (AA) i dessa trädskåda. Eftersom vår kol-14 bestämning av PAHer från Slussen sediment visar att biomassa förbränning inte är en dominerande källa av PAHer till detta prov så föreslår vi att reten inte är en unik markör för barrträdsförbränning. Det är möjligt att reten i Slussen sediment har sitt ursprung i anaerobisk mikrobiell nedbrytning av "dehydroabietic acid" (DHAA) i dessa anoxiska sediment. DHAA tillsätts i stora mängder som mjukgörare till vissa däckgummin och har uppmätts i höga halter i vägtunnlar, förmodligen som ett resultat av däckslitage. Det är alltså möjligt att reten, i kombination med 14C-PAH, istället är en användbar molekylär markör i anoxiska sediment för ämnen som frigjorts vid däckslitage.

Kolisotopsammansättningen bestämdes för specifika och abundanta PAHer (Tabell 3). Sammansättningen av stabila kolisotoper ($\delta^{13}\text{C}$) i PAHerna varierade från -26.4 till -24.8 ‰. Dessa värden är liknande de som tidigare uppmätts i standard referensmaterial för PAHer (Reddy et al., 2002). Källbestämning av PAHer med $\delta^{13}\text{C}$ är dessvärre svårt därför att intervallet av $\delta^{13}\text{C}$ -PAH värden vid förbränning av olika bränslen såsom diesel, brunkol, bensin, och ved överlappar med varandra.

Tabell 3. Isotopsammansättningen av PAHer isolerade från de två test sedimenten i Stockholm. F_{biomass} representerar fraktionen av den totala koncentrationen av en given PAH som uppskattas komma ifrån förbränning av biomassa.

Compound*	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	^{14}C Age (yr)	F_{biomass}
Slussen				
PHE/ANT	-25.0	-843	14850 ± 300	13
FLU	-24.8	-934	21800 ± 200	5
PYR	-25.4	-846	14950 ± 130	13
B[a]A/CHR/C[p]P	-25.1	-918	20000 ± 180	7
PER	-26.4	-913	19600 ± 220	7
Ekhagen Bay				
PHE/ANT	-25.3	-585	7010 ± 85	34
FLU	-25.6	-752	11150 ± 110	20
PYR	-25.7	-807	13150 ± 100	16
B[a]A/CHR/C[p]P	-25.3	-609	7500 ± 95	32
B[e]P/B[a]P	-25.9	-700	9620 ± 110	24
PER	-25.8	-916	19850 ± 240	7

* PHE, ANT, FLU, PYR, BaA, CHR, CpP, BeP, BaP and PER correspond to phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]Anthracene, chrysene, cyclopenta[cd]pyrene, benzo[e]pyrene, benzo[a]pyrene and perylene, respectively.

I kontrast, kol-14 datering erbjuder en utmärkt möjlighet att diskriminera mellan PAHer från biobränsle gentemot från fossila bränslen eftersom den erbjuder ett väldigt brett dynamiskt intervall mellan dessa två källsignaler. Eftersom alla fossila bränslen är fullständigt tömda på kol-14 (halveringstid på 5760 år) har ”fossila” PAHer en $\Delta^{14}\text{C}$ av -1000 ‰, emedan det motsvarande värdet för ”modern” biomassa och PAHer som resulterar från sådan förbränning är $+225$ ‰ (Reddy et al., 2003). För de pyrogena PAHerna i de två Stockholms sedimenten varierade $\Delta^{14}\text{C}$ mellan -918 och -585 ‰ (Tabell 3). Dessa data pekar mot att förbränning av fossila bränslen är den viktigaste källan av PAHer i Stockholm men att ett signifikant bidrag till PAH bördan också kommer från förbränning av biobränslen. Denna begränsade och preliminära data föreslår en viss källvariation mellan olika PAHer men mer data behövs för att kunna dra några fastare slutsatser.

Emedan det inte heller är möjligt att dra några slutsatser om spatiella variationer baserat på endast två stationer finns det en antydning om en smärre skillnad i PAH källor mellan Slussen och Ekhagenviken. Fraktionen av PAHer som kommer från biomassaförbränning (F_{biomass} i Tabell 3) kan beräknas från denna data med en enkel isotop mass balans modell (Reddy et al., 2003). För en detaljerad diskussion om terminologi, definitioner, och beräkningar med naturliga ^{14}C data hänvisas till Pearson et al (1998) och Reddy et al. (2002, 2003). I genomsnitt står biomassaförbränningen för cirka 10% av PAHerna i Slussen och 20% av PAHerna i Ekhagenviken.

Denna ytterst begränsade pilotstudie demonstrerar kraften i ämnes-specifik kol-14 datering som ett skarpt verktyg för att bestämma källorna av föroreningar i miljön. Specifikt, $\Delta^{14}\text{C}$ -PAH i två sediment ur Stockholmsrecipienten har här använts för att kvantitativt särskilja källbidragen av dessa prioriterade miljöföroreningar mellan förbränning av biomassa och fossila bränslen. Denna förstudie föreslår att av PAH bördan i innerstaden kommer ungefär 10% från vedeldning o.dyl. emedan motsvarande siffra för ett av Stockholm Stads befolkade ytterområden är 20%.

Referenser

Gustafsson, Ö. & Gschwend, P. M. in *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. (ed Eganhouse, R. P.) 365–381 (ACS Symposium Series 671, American Chemical Society, Washington, DC, 1997).

- Gustafsson, Ö., F. Haghseta, C. Chan, J. MacFarlane and P.M. Gschwend, Quantification of the dilute sedimentary soot phase: Implications for PAH speciation and bioavailability, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 203-209, (1997).
- Gustafsson, Ö.; Bucheli, T.; Kukulska, Z.; Andersson, M.; Largeau, C.; Rouzaud, J.-N.; Reddy, C.; Eglinton, T. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochem. Cycles* **15**, 881-890, (2001).
- Johansson, C. *et al.* ITM Report 90, *Institute of Appl. Environ. Res., Stockholm Univ.* (2001).
- Künzli, N. *et al.* Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *Lancet* **356**, 795–801 (2000).
- Mandalakis, M. & Gustafsson, Ö. Optimization of a preparative capillary gas chromatography–mass spectrometry system for the isolation and harvesting of individual polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, **996**, 163–172 (2003).
- Mandalakis, M., Zebühr, Y. & Gustafsson, Ö. Efficient isolation of polyaromatic fraction from aliphatic compounds in complex extracts using dimethylformamide–pentane partitionings. *J. Chromatogr. A* (*in the press*).
- Pearson, A., McNichol, A.P., Schneider, R.J., von Reden, K.F., and Zheng, Y. Microscale AMS ¹⁴C measurement at NOSAMS. *Radiocarbon* **40**, 61-76 (1998).
- Reddy, C. M. *et al.* Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1774–1782 (2002).
- Reddy, C. M., Xu, L. & O'Connor, R. Using radiocarbon to apportion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in household soot. *Environ. Forensics* **4**, 191–197 (2003).

Pilotstudie av tätortspartiklar -Slutrapport

Lennart Möller, Professor/Dr Med Sci och Hanna Eriksson, M.Sci/Doktorand
Centrum för Nutrition och Toxikologi, Karolinska Institutet, Stockholm

Bakgrund

Det finns i dag många studier som visar att partiklar vid dagens nivåer är förknippade med en rad hälsoeffekter. De kan orsaka dels korttidseffekter, som exempelvis dödsfall och förvärrade sjukdomssymptom och dels långtidseffekter som ökad risk för lungcancer. Vilka typer av partiklar och vilka komponenter i partiklarna som är farligast vet man däremot inte så mycket om i dag. På partikelytan kan det finnas rikligt med polyaromatiska kolväten som exempelvis kan reagera med DNA. Andra partiklar innehåller rikligt med metaller och man vet att framförallt järn kan bidra till bildandet av fria radikaler. Radikaler kan i sin tur också skada DNA. I båda fallen kan DNA-skadorna leda till mutationer som är kritiska för utveckling av cancer. Partiklarna kan också orsaka inflammation i lungan, och man tror att den extra oxidativa belastningen i luftvägarna kan vara en orsak till utlösandet av astmattacker. Partiklars förmåga att oxidera DNA kan därmed ses både som en indikation på att de kan vara cancerframkallande, men också som en markör för förmåga att orsaka oxidativ stress och inflammation.

Syfte

Studiens övergripande syfte är att analysera partikelprover från olika tätortsmiljöer för att bedöma ursprung och hälsorisker. Mer specifikt är syftet:

- Att analysera olika partiklars förmåga att orsaka DNA-skada i odlade lungceller
- Att analysera olika partiklars förmåga att oxidera nukleosiden 2'-deoxyguanosin (dG) samt DNA i odlade lungceller
- Att analysera förmågan hos de olika partiklarna att orsaka DNA-addukter.
- Att jämföra DNA-adduktmönster hos referenspartiklar från dieselfordon respektive däck/vägsitage med partiklar från gatumiljö för att få en uppfattning om gatupartiklarnas ursprung.

Partikelprover

Partiklar från olika miljöer i Stockholm har samlats in. Partiklar från däckslitage har samlats in av VTI i Linköping. Utöver dessa partikelprover kommer också referenspartiklar (SRM 1649) insamlade i Washington DC, att användas i de toxikologiska testsystemen.

Metoder*Kometmetoden*

Kometmetoden eller "single cell gel electrophoresis" är en metod för att mäta strängbrott i cellers DNA. Cellerna odlas och exponeras en viss tid för olika partiklar eller partikelextrakt. Cellerna blandas sedan med en gel som sprids ut och tillåts torka på ett objektglas. Glasen placeras i olika lösningar för att cellerna ska lyseras och för att DNA-strängarna ska separeras varefter DNA kan vandra ut ur cellen under elektrofores. Cellerna färgas med etidiumbromid och analyseras med hjälp av fluorescensmikroskop och ett PC-baserat bildprogram. De skadade cellerna kommer se ut som en komet med ett huvud och en svans. Ju mer DNA som har vandrat ut ur cellen (ju större svans), desto mer strängbrott fanns i cellens DNA. Det är en fördel att partiklar som helhet kan användas i metoden eftersom ytegenskaper, form och förmåga att tas upp av cellen troligtvis påverkar toxiciteten.

HPLC med elektrokemisk detektion för analys av 8-oxodG

En av de mest vanliga oxidativa skadorna på DNA är då kvävebasen guanin oxideras vid position 8. Denna skada (8-oxodG), som kan orsaka mutationer, kan analyseras elektrokemiskt efter separation med hjälp av HPLC (high-performance liquid chromatography). För att analysera partiklarnas förmåga att oxidera DNA blandas partiklar eller extrakt från partiklar tillsammans med nukleosiden deoxyguanosin (dG) i ett provrör. Efter inkubering i 37°C under 30 min avslutas reaktionen. Partiklarnas oxiderande förmåga undersöks också i odlade humana lungceller. Lungcellerna exponeras för olika partiklar under 4 h och därefter extraheras DNA. Analys av 8-oxodG sker med elektrokemisk detektion och dG (dvs oskadad deoxyguanosin) med hjälp av UV-detektion. Resultatet presenteras i som förhållandet mellan 8-oxo-dG och antalet miljoner dG (8-oxo-dG/10⁶dG).

³²P-HPLC för analys av DNA addukter

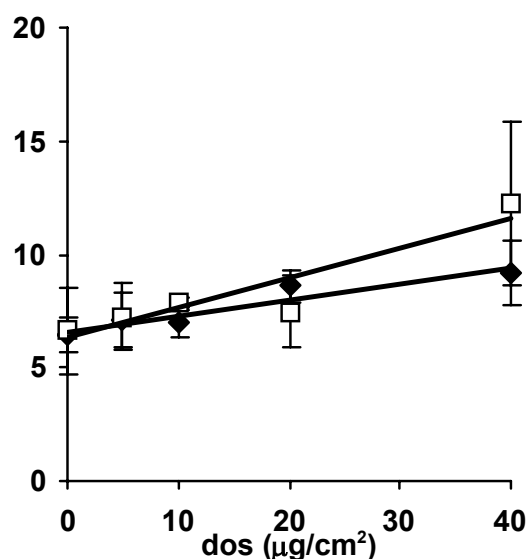
Då ämnen reagerar med DNA bildas reaktionsprodukter, så kallade DNA-addukter. Dessa kan mätas med ³²P-postlabelling. Partiklarna eller extrakt av partiklarna blandas i ett provrör tillsammans med DNA. Eventuellt tillsätts också enzymer, exempelvis från råttlever (sk S-9 extrakt) eller humana levermikrosomer, för att metabolisera och därmed aktivera ämnena. Efter inkubering i 37°C under 2h avbryts reaktionen. Därefter hydrolyseras DNA, och nukleotider med addukter anrikas med hjälp av extraktion. Nukleotid-addukterna märks sedan med radioaktivt fosfat varefter separation sker med hjälp av HPLC och mätning av radioaktivitet med hjälp av en detektor. Kromatogrammet som erhålls visar olika toppar som motsvarar olika addukter. Genom att jämföra adduktmönster från gatupartiklar med diesel respektive väg/däckslitage kan det vara möjligt att få en indikation på ursprunget hos gatupartiklarna. Samtidigt analyserar man partiklarnas kolväteprofil med avseende på vilka som är DNA-reaktiva, vilket troligtvis är mer relevant ur ett riskperspektiv än att bara exempelvis jämföra totalmängden polyaromatiska kolväten.

Statistik

Statistiska jämförelser sker med hjälp av t-test, * betyder att p-värdet är mindre än 0.05 och ** betyder att p-värdet är mindre än 0.01.

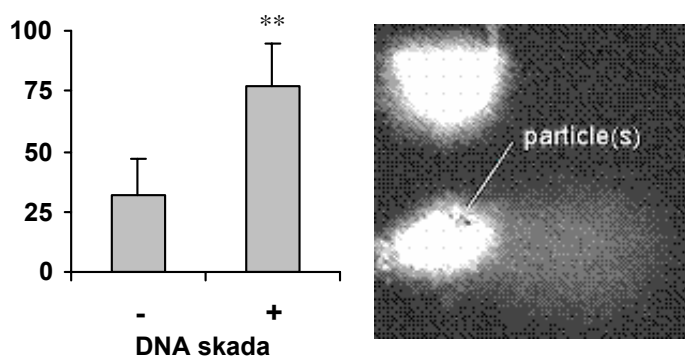
Resultat

Humana lungceller exponerades för partiklar från Hornsgatan samt för referenspartiklarna SRM 1649 och DNA-skador undersöktes med hjälp av kometmetoden. De två olika partikeltyperna resulterade i två dos-responskurvor med liknande lutning. Partiklarna var ungefär lika potenta att orsaka DNA strängbrott i celler (Figur 1).



Figur 1. DNA skada i lungceller efter exponering *in vitro* för partiklar från Hornsgatan (v) samt för referensmaterialet SRM 1649 (□).

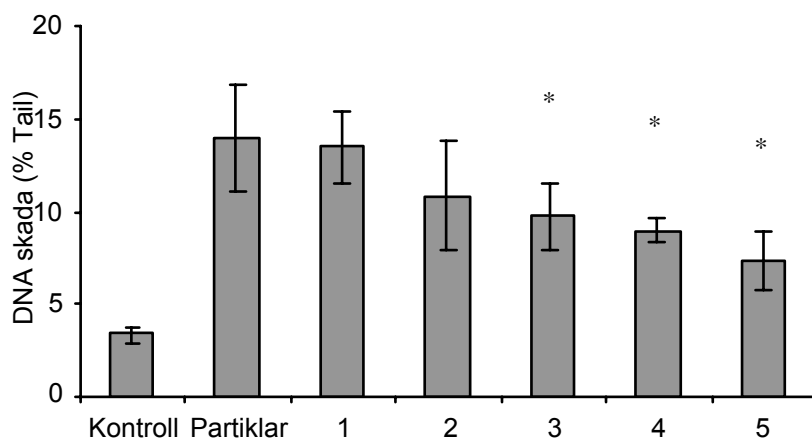
Humana fibroblaster utsattes för referenspartiklarna 1649 och partiklar som interagerade (dvs som fanns på cellernas yta eller som tagits upp av cellerna) och DNA-skada i samma cell analyserades med kometmetoden. Ungefär 3/4 av de undersökta cellerna som hade mycket DNA-skador interagerade med partiklar, men endast 1/4 av de oskadade cellerna (Fig 2). Detta tyder på att cellernas interaktion med partiklarna påverkar om DNA skadas eller ej.



Figur 2. Procent celler utan DNA-skador (-) och med DNA-skador (+) som interagerar med partiklar.

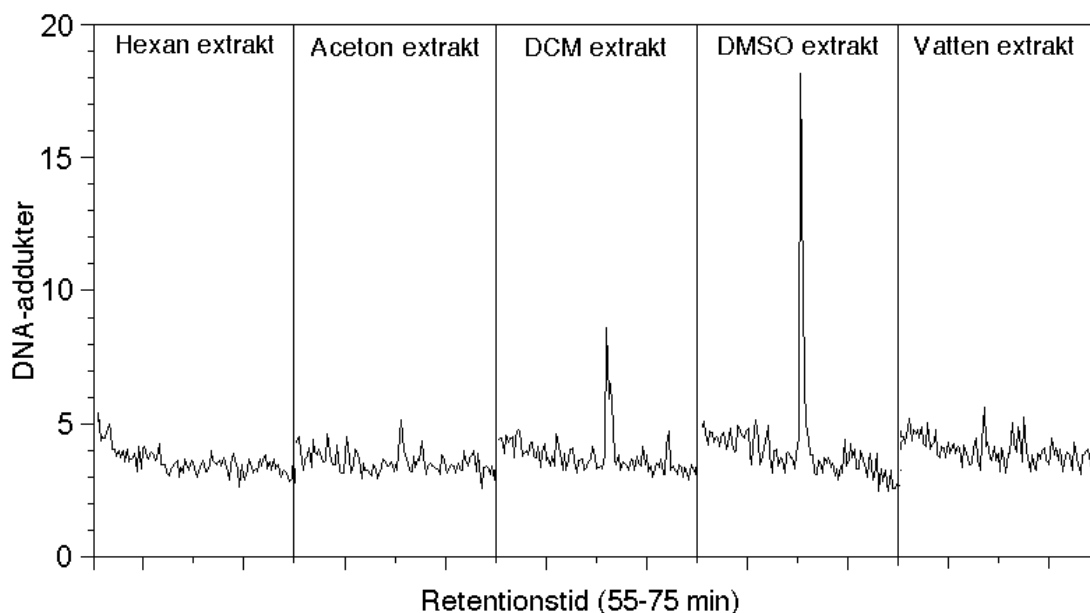
För att ta reda på mer om varför partiklarna orsakade DNA-strängbrott så tvättades partiklarna med olika lösningsmedel. Humana celler exponerades sedan för otvättade partiklar (SRM 1649) och tvättade partiklar. Det visade sig att partiklar tvättade med vatten, diklormetan och DMSO orsakade signifikant mindre DNA-skador jämfört med otvättade partiklar. Alla tvättade partiklar orsakade dock mer DNA-skador än vad som fanns i oexponerade kontrollceller. Dessa resultat tyder på:

- vatten, diklormetan och DMSO tvättar bort något från partiklarna som skadar DNA
- även tvättade partiklar skadar DNA



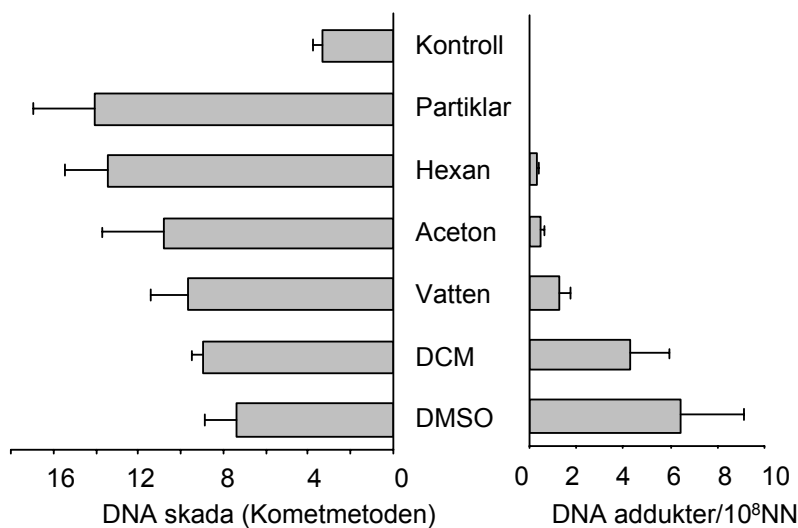
Figur 3. Humana fibroblaster exponerade för partiklar (SRM 1649) eller partiklar tvättade med 1) Hexan, 2) Aceton, 3) Vatten, 4) Diklormetan, 5) DMSO

För att studera om partikelextraktionen medförde borttvättande av ämnen som kan bilda DNA-addukter så blandades de olika partikelextrakten med DNA och DNA-addukter analyserades med ^{32}P -HPLC. Det visade sig att främst diklormetanextraktet och DMSO extraktet innehöll ämnen (sannolikt PAH och PAH-derivat) som kan reagera med DNA (Fig. 4).



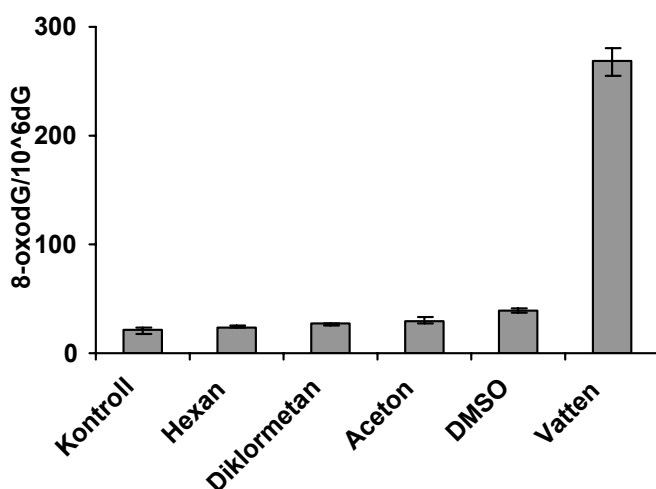
Figur 4. DNA-addukter som bildats av olika partikelextrakt.

En jämförelse med minskningen i DNA-skada då celler exponerades för tvättade partiklar, och DNA-addukter som bildades av tvättextraktet visar en perfekt korrelation (Fig 5).



Figur 5. Jämförelse mellan minskning i DNA-skada orsakat av tvättade partiklar (**A**) med ökning av adduktbildande ämnen i tvättextraktet (**B**).

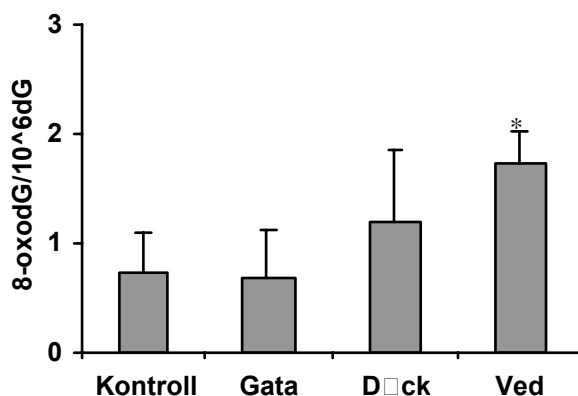
För att undersöka om partikel tvätten innebar att ämnen med oxiderande förmåga tvättades bort så blandades partikelextrakten med dG och den oxidativa skadan 8-oxodG analyserades. Det visade sig att framförallt vatten tog bort ämnen som kan oxidera DNA (Fig 6).



Figur 6. Oxiderande förmåga hos olika partikelextrakt.

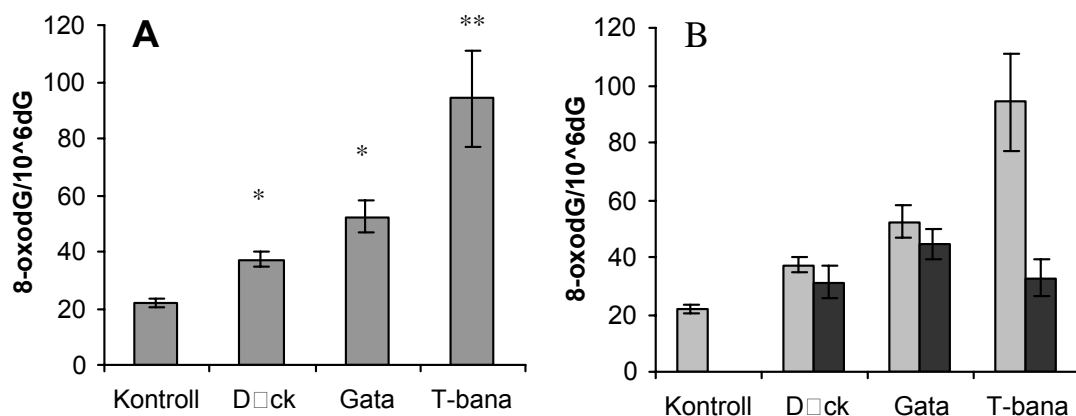
Dessa resultat tyder på att minskningen i DNA-skadande effekt man ser för partiklar som tvättats med diklormetan och DMSO främst beror på borttagandet av adduktbildande PAH:er, medan minskningen efter vattentvätt troligtvis beror på borttagandet av oxiderande ämnen, exempelvis lösligt järn. Detta betyder också att både oxiderande och adduktbildande ämnen på partiklarna bidrar till deras DNA-skadande förmåga.

Odlade humana lungceller exponerades för partiklar från gata, däckslitage och vedförbränning (icke godkänd vedpanna) och förmågan att oxidera DNA jämfördes. Det visade sig att vedpartiklarna var de enda som orsakade en statistisk ökning (ungefär en dubblering) av den oxidativa DNA-skadan 8-oxodG (Fig 7).



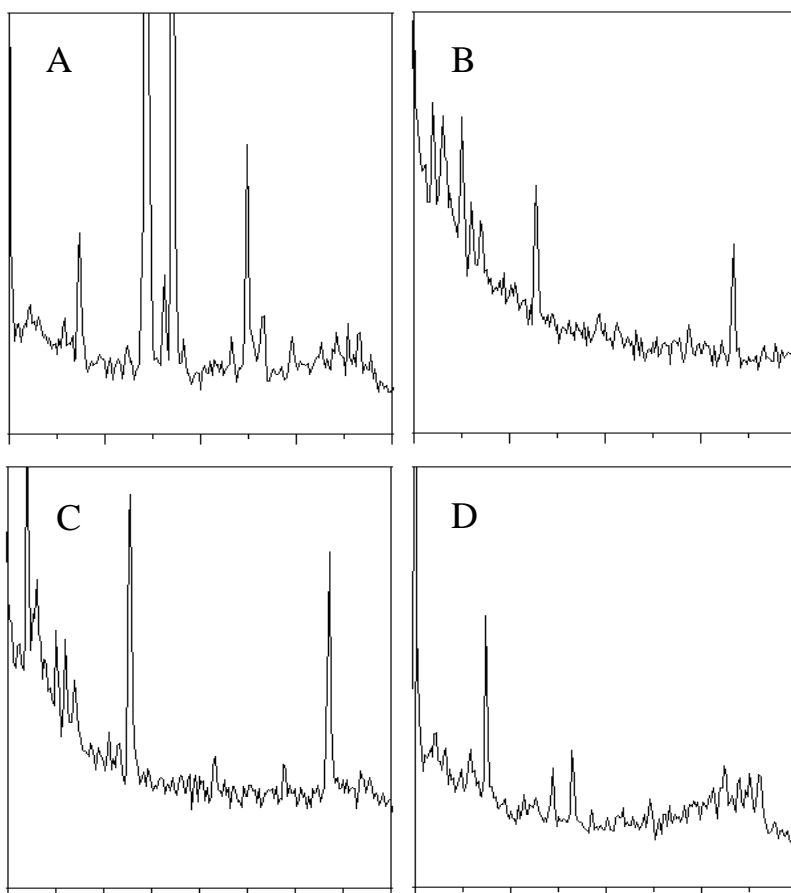
Figur 7. Oxidativ DNA-skada i odlade humana lungceller av partiklar från gata, däckslitage och vedförbränning.

Då dG inkuberades med partiklar från däckslitage, gata och tunnelbana resulterade det i en oxidativ skada som var statistiskt signifikant för alla partikeltyper. Däckpartiklarna oxiderade minst medan tunnelbanepartiklarna oxiderade mest (Fig 8A). För att studera om oxidationen berodde på lösliga ämnen eller på icke lösliga ämnen, så inkuberades dG också med vattenextrakt från partiklarna. Resultatet visade att den största delen av det oxiderande effekten från däck och gata berodde på lösliga ämnen, medan tunnelbanans effekt främst berodde på olösliga ämnen (Fig 8B).



Figur 8. A) Oxiderande effekt av olika typer av partiklar. **B)** Oxiderande effekt av olika typer av partiklar (grå staplar) jämfört med effekten av de vattenlösliga ämnena från partiklarna (svarta staplar).

För att få en uppfattning om ursprunget till partiklarna i gatumiljö så planerades ett försök där DNA-addukt mönster från gata och olika referenspartiklar skulle jämföras. På grund av begränsat material av referenspartiklar kunde denna källanalys inte utföras fullt ut. Vi jämförde DNA-addukt mönster från referenssubstansen benspyren (BaP) (A), extrakt från däckpartiklar (B) samt från gatupartiklar (C och D). Adduktbildningen från BaP visar att metoden generellt fungerar. Kromatogrammet från däck (B) och ett av kromatogrammen från gata (C) liknar varandra vilket skulle kunna tolkas som att DNA-reaktiva PAH:er i gatumiljö har sitt ursprung ifrån däckpartiklar. Eftersom adduktmönstret från gatupartiklarna varierade betydande (C och D) och däckprovet inte har upprepats kan dock inga slutsatser dras från detta försök i nuläget.



Figur 9. Kromatogram från analys av DNA-addukter efter DNA reagerats med A) BaP B) extrakt från däckpartiklar C) och D) extrakt från gatupartiklar.

Slutsatser

Resultat från denna studie tyder på att partiklar insamlade på Hornsgatan i Stockholm inte är mer genotoxiska än referenspartiklarna SRM 1649. Studier på referenspartiklarna indikerar att cellernas direkta kontakt med partiklar är mycket betydelsefull för om DNA i cellerna skadas eller ej samt att det är troligt att både adduktbildande PAH:er och oxiderande ämnen är betydande för bildandet av DNA-skador.

Vid en jämförelse mellan olika partiklars förmåga att oxidera DNA i odlade lungceller visade det sig att vedpartiklarna orsakade en statistisk signifikant ökning, medan partiklar från gatumiljö och från däckslitage inte orsakade en signifikant ökning. Det verkar därför troligt att vedpartiklarna är minst lika genotoxiska som andra partiklar, men detta bör bekräftas i andra analysystem, exempelvis med kometmetoden. När partiklar från däck, gata och tunnelbana jämfördes avseende förmåga att oxidera dG, visade det sig att däckspartiklarna oxiderade minst och tunnelbanan mest.