

Delprogrammet Cancerframkallande ämnen i tätortsluft, personlig exponering och bakgrundsmätningar. Utveckling av metoder för personburen mätning av PAH.

Rapport från uppdrag nr 215 0540, dnr 721-5166-05Mm
Umeå och Göteborg 2007-02-15.

Projektledare:

Jan-Olof Levin¹

Projektgrupp:

Kerstin Bergemalm-Rynell²

Pernilla Bohlin²

Sandra Johannesson²

Jan-Olof Levin¹

Roger Lindahl¹

Margaret Rhén¹

Bo Strandberg²

Margit Sundgren¹

Anna-Lena Sunesson¹

Gerd Sällsten²

1. Arbetslivsinstitutet, Box 7654, 90 713 Umeå
2. Arbets- och miljömedicin/VMC, Box 414, 405 30 Göteborg

Ansvarig handläggare vid Naturvårdsverket:

Britta Hedlund

Tel: 08-698 12 08

Fax: 08-698 15 85

Bakgrund

Cancerframkallande luftföroreningar i tätortsmiljö är ett väsentligt område för miljöövervakningen inom programområdet hälsorelaterad miljöövervakning. Mätningar av dessa ämnen måste göras för att kunna värdera miljömålet "Frisk luft". I miljöhälsoutredningen (SOU 1996:124) rekommenderas mätningar av en rad ämnen. Beträffande cancerframkallande ämnen gäller det eten, propen, bensen, formaldehyd, acetaldehyd och PAH (polycykliska aromatiska kolväten), speciellt benso(a)pyren (B[a]P). Fem orter har ingått i en övervakningsstudie av allmänbefolkningens exponering för vissa cancerframkallande ämnen inom Naturvårdsverkets program för hälsorelaterad miljöövervakning. Studiens huvudsyfte är exponeringsmätning av bensen, 1,3-butadien, formaldehyd, acetaldehyd och PAH (framför allt B[a]P). I alla städerna har även kvävedioxid

mätts, i Göteborg även ozon. År 2000 genomfördes studien i Göteborg [1], 2001 i Umeå [2], Stockholmsstudien genomfördes 2002- 2003 [3], hösten/vintern 2003 genomfördes studien i Malmö [4], och 2006-2006 i Lindsberg [5]. Målsättningen är att studien efter några år sedan skall återkomma till samma stad, så att såväl tidstrender som skillnader mellan städer kan belysas.

I utvärderingen [6] konstateras att det finns ett stort behov av metodutveckling för att miniaturisera PAH-provtagarna för att göra dessa mer användarvänliga. Vid möte med utförargruppen i januari 2005 enades man om att det vore önskvärt att kunna mäta partiklar personburet i form av PM_{2.5}. Det vore då optimalt att i dessa filter även kunna mäta PAH.

Projektplan

Mätförutsättningar

Nivåer av B[a]P i tätortsluft ligger runt 0.1 ng/m³ [6], varför det är önskvärt att kunna mäta storleksordningen 0.01 ng/m³. Den personburna pump som används för PM_{2.5} har flödet 4 L/min, vilket innebär att c:a 6 m³ luft samlas under 24-timmars provtagning. Publicerade data [7] indikerar att en känslighet för B[a]P vid gaskromatografi/masspektrometri (GC-MS) analys på c:a 0.04 kan erhållas i ett luftprov på 5 m³.

Provextraktion

Traditionellt extraheras PAH från filter med ultraljud eller Soxhletextraktion. Ett nytt instrument för effektiv ultraljudsextraktion har visat sig fungera bra för PAH [8]. Jämförande studier av extraktion av PAH från referensmaterial och/eller ”carbon black” kommer att genomföras med denna metod och Soxhletmetoden med olika lösningsmedel.

Upparbetning

Vi kommer att studera analys av PAH med och utan upparbetning i form av rening på fast adsorbent. Ett sådant reningssteg innebär en mera komplicerad och därmed dyrare metod och målsättningen är att ett sådant reningssteg ska kunna undvikas.

Analys

Vi kommer att studera analys med vätskekromatografi-fluorescensdetektion (Umeå) (LC/Flou) och GC/MS (Göteborg), och jämföra specificitet, känslighet och robusthet hos metoderna.

Material och metoder

Standarder, lösningsmedel och övrig materiel, GC/MS-metoden

En standardlösning innehållande 32 PAH komponenter användes som kvantifieringsstandard och som internstandard (IS) användes en lösning bestående av 16 deuterade PAH komponenter som täckte det breda spektrum fysikalisk-kemiska egenskaper av PAH föreningar. Båda lösningarna var från Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Tyskland. En lösning av oktaklor-naftalen användes som återvinnings (recovery) standard (RS) för att kunna beräkna förlusterna av IS i upparbetningen. Övrigt lösningsmedel, diklormetan och n-hexan, var av glasdestillerad kvalitet (Fluka).

Pastörpipetterna använda som mikrokolonner vid uppreningen var 15 cm långa från VWR international. Natriumsulfat (deaktiverad) och silika gel (mesh 60/80) var köpt från Merck.

Bruna glasvialer (8 mL) och filter positionshållare (Soltec S.r.l.) användes vid extraktionen. Teflonfilter, 37 eller 47 mm kom från Pall Corporation.

Standarder och lösningsmedel, LC/Fluo-metoden

Den B[a]P-standard som användes var B1.008-0 (Aldrich).

Som lösningsmedel och HPLC-eluent användes diklormetan (p.a., Fluka), acetonitril (HPLC Grade, Rathburn), vatten renat i Milli Q-anläggning (Millipore)

Provmatriser

Två referensmaterial användes vid valideringsförsöken (LGC Promochem AB, Borås, Sverige). Det ena SRM 1649a var ett atmosfäriskt partikulärt material (urban dust) och är certifierat för 12 PAH komponenter. Det andra NCS ZC 78002 (coal fly ash) är certifierat för 5 PAH komponenter. Dessa referensmaterial liknar den provmatris denna studie avser.

Extraktionsapparater

En SONICA Ultrasonic extraktor (Sonicator) (40 kHz) från Soltec S.r.l. Italien användes för extraktion av filterproverna. Den är specialdesignad och avsedd att på kort tid extrahera persistenta organiska ämnen tex PAH från partikulärt material (PM10 och PM2.5). Den kan extrahera 7 prover på samma gång.

Tester med extraktion av referensmaterial gjordes även med traditionellt ultraljudsvattenbad Sonorex RK 100 (35 kHz) (Bandelin electronic, Berlin).

Analysutrustning och kvantifiering, GC/MS

Analys och detektion utfördes med en högupplösande gaskromatograf (GC) kopplad till en lågupplösande masspektrometer (MS) i selektiv ion recording (SIR) mode. Instrumentet var en Agilent 6890 GC kopplad till en 5973 MS. GC kolonnen, en ickepolär fuserad silika kapillärkolonn, (DB-5, 60 m x 0.32 mm, 0.25 µm filmtjocklek, Bellefont) var temperatur programmerad enligt följande: 50°C håll i 3 min, 10°C/min till 180°C håll i 5 min, 3°C/min till 300°C håll i 20 min. Den mest intensiva jonen för respektive nativ och deuterad PAH studerades i SIR.

Kvantifiering gjordes med internstandardmetoden. Samma massa IS sattes till kvantifieringsstandarden med känd mängd av målsubstanserna som till proverna. Toppåren av målsubstansen och motsvarande IS beräknades i kvantifieringsstandarden och proverna. Beräkningen gjordes genom att jämföra kvotförhållandet målsubstans/IS i prov och kvantifieringsstandard. Återvinningen av IS- komponenterna beräknades genom att sätta till återvinningsstandarden (RS) till referensstandard och prov innan analys.

Analysutrustning och kvantifiering, LC/Fluo

HPLC/fluorescens-analys av benzo(a)pyren (B[a]P) utfördes med en Waters Separation Module 2690 med separationskolonn Grace Vydac C18 150x4,6 mm, 5µm. Eluent var 75% acetonitril i vatten, 1,2 mL/min. Excitationsvåglängd 280, emissionsvåglängd 410. Injektionsvolymen var 10 µL och kvantifiering gjordes mot extern standard.

Försöksuppläggning

Detektions- och linjäritetstest

För test av den instrumentella detektionsgränsen och linjära responsen för PAH komponenterna gjordes en spädningsserie från 1pg/µL till 20ng/µL som analyserades på GC-MS. För LC/Fluo gjordes motsvarande test med B[a]P från 0,15 pg/µL till 60 ng/µL.

Extraktion

Extraktion med ultraljudsvattenbad testades genom att till ca 5 mg referensmaterial tillsätta 1 mL diklormetan samt behandling under 30 minuter i ultraljudsbad Sonorex RK 100. Målsättningen med försöksupplägget för test av Sonica extraktionsutrustning (Sonicatorn) var att validera extraktionseffektiviteten och riktigheten i resultaten jämfört med referensmaterialen urban dust och coal fly ash. Extraktionstiden testades där referensmaterialen extraherades under 3, 5 eller 10 min. För detta försök vägdes ca 5 mg av referensmaterialen in på teflonfilter för respektive extraktionstid (N=3). Frågeställningen var påverkar extraktionstiden utbytet och skapar längre extraktionstid mer interferenser i GC/MS analysen? I litteraturen (tex [7]) används diklormetan ofta som extraktionsmedel vid extraktion med ultraljud. I ursprungsplanen ingick att testa olika extraktionsmedel och att jämföra med traditionella extraktionssätt (Soxhlet). Då de inledande resultaten jämfört med referensmaterialen var mycket goda för diklormetan beslöt vi att inte gå vidare med andra extraktionsmedel och metoder.

Upprening inför GC/MS-analys

Deaktiverad silikagel används ofta som upprening av extraktionslösningar från luftprover och andra organiska matriser. En enkel filtrering genom natriumsulfat har också använts vid upprening av PM_{2,5} och PM₁₀ filter prover. Båda dessa metoder testades. Målsättningen var att optimera uppreningssteget så att det blir snabbt och enkelt med användande av så lite lösningsmedel (n-hexan) som möjligt. Det är viktigt att analysen ger rena kromatogram med minimala interferenser i GC/MS analysen. Otillräckligt renade prover kan också påverka GC-kolonn och GC/MS utrustningen negativt vilket kan ge ökade kostnader i form av underhåll och utbyte av material.

Valideringsstudier

Validering av extraktion med Sonicator följt av GC/MS-analys gjordes genom invägning av olika mängd av de certifierade referensmaterialen på oanvända teflonfilter. Dessa extraherades, upprenades och analyserades sedan med GC/MS-metoden för filterprover (se nedan). Resultaten jämfördes mot de certifierade värdena för referensmaterialen. Följande provserie (N=1 per mängd) för referensmaterialen vägdes: urban dust; 0,148, 0,298, 0,533, 1,671, 3,141 och 8,744 mg och fly ash; 0,184, 0,556, 0,999, 2,314 och 8,761 mg. Således var det en faktor på ca 50 gånger mellan den lägsta och högsta massan för respektive provserie. Utvärdering av extraktion med ultraljudsbad följt av LC/Fluo-analys gjordes genom invägning av 4 till 6 mg av de certifierade referensmaterialen. Efter extraktion i 1 mL diklormetan analyserades proverna med LC-Fluo-metoden.

Utvärdering av extraktion med Sonicator följt av LC/Fluo-analys gjordes genom invägning av olika mängd av de certifierade referensmaterialen. Provmängderna för Urban Dust varierade från 0,6 till 7,5 ng medan mängderna Fly Ash var från 0,6 till 7,4 mg. Efter extraktion i 3 mL diklormetan analyserades proverna med LC-Fluo-metoden.

Återvinnings (recovery) studie för GC/MS-analys

Återvinningen (recovery) av metoden beräknades på den andel i procent av internstandard (IS) som återfanns i provet efter extraktion och upprening. Detta är ett viktigt mått på riktigheten och robustheten i metoden.

Precisions och pilotstudier

Precisionen i GC/MS-metoden testades genom att jämföra PM_{2,5} stationära utomhusprover provtagna i Göteborg vid två tillfällen. Två av proverna för respektive provomgång var pumpade med 6 m³ luft på 37 mm filter (metoden för personburen provtagning) och ett prov

på 47 mm filter med 24 m³ luft (metoden för stationär mätning utomhus). Det är känt att flyktiga PAH komponenter (som till större del redan är i gasfasen) kan avgå från partikelfasen under provtagningens gång. Det är därför troligt att vid en större volym pumpad luft kan det procentuellt avgå mer jämfört med en mindre volym luft. Detta kan ge osäkerhet i analysresultat för vissa mer lättflyktiga PAH på PM prover. En jämförelse av prover pumpade med olika volym luft (6 m³ och 24 m³) kan därför ge ett mått på luft volymens påverkan och tillförlitligheten i resultaten.

I pilotstudien analyserades även sex filterprover (PM_{2,5}) från stationära utomhusmätningar i Lindesberg med en insamlingsvolym på ca 100 m³ (4 dygn) som provtagits inom projekt Hälsorelaterad Milöövervakning 2005 (HÄMI, Naturvårdsverket). Proverna omfattar tre olika provtagningsdatum och provtagning utfördes vid två olika platser (kommunhuset och brandstation). Totalt 22 olika PAH komponenter analyserades. Jämförelser gjordes mellan platserna och mellan provtagningsomgångarna.

Metodjämförelse

Sex prover från projektet Hälsorelaterad Milöövervakning 2005 (HÄMI, Naturvårdsverket), splittades i två lika delar efter extraktion med Sonicator. Den ena delen analyserades med GC/MS och den andra med LC-Fluo. Denna jämförelse omfattar endast B[a]P].

Slutlig metod för analys av PAH på filter

Inledningsvis skärs teflonfiltret av från ringen med skalpell och träs över filterhållaren som en strumpa och placeras i en brun 8 mL glasvial. För GC/MS-analys sätts internstandard (IS, 40 µL) till filtret ner i glasvialen. Därefter hålls 3 mL diklormetan till provet. Extrahera provet i Sonicatorn under 5 min. Denna lösning kan användas direkt för LC/Fluo-analys. För GC/MS-analys pluggas mikrokolonnen (pasteurpipett) med lite glasull och fyll med ca 2,5 cm natriumsulfat. Provet filtreras sedan genom pasteurpipetten till en tom 5 mL glasvial. Tvätta 8 mL vialen (där provet extraherades) med ca 2 mL n-hexan och låt skölja igenom mikrokolonnen till provet. Proverna dunstas sedan ner i en varsam kvävgasström till ca 0.5 mL kvar. Späd med ca 2 mL n-hexan och dunsta ned igen och gör så två gånger. Detta gör man för att byta lösningsmedlet från diklormetan som användes vid extraktionen till n-hexan som är lämpligare att använda vid GC/MS analys. Andra gången dunstas provet ned till ca 100 µL prov och överförs sedan till GC glasvial med insert rör. Sätt till återvinningsstandard (RS, 40 µL) direkt till GC insertröret och dunsta ned provet till ca 20-30 µL volym med kvävgasflöde. Stäng GC vialen och provet är klart för analys med GC/MS.

Resultat

Detektions- och linjäritetstest

Responserna för PAH komponenterna med GC/MS-analys var linjära i området 3 pg/µL till 20 ng/µL. Detektionsgränsen för B[a]P med GC/MS-analys beräknades på följande sätt; den instrumentella detektionsgränsen var 4 pg, blankväden var låga, 2 µL av totalt 20 µL av provet injicerades på GC/MS utrustningen. Detta betyder att provet måste innehålla 40 pg för att få detekterbart värde, vilket motsvarar 0,01 ng/m³ med en provtagningsvolym på 6 m³. HPLC-analys av B[a]P gav en linjär standardkurva mellan 0,15 pg/µL och 60 ng/µL. Detektionsgränsen var 0,5 pg per injektion (3 x bruset) vilket ger en kvantifieringsgräns (10 x bruset) på 1,5 pg. Detta ger vid 6 m³ provtagningsvolym en detektionsgräns på 0,01 ng/m³. Typiska nivåer av benso(a)pyren (B[a]P) i allmänluften ligger runt 0,1 ng/m³ [5].

Extraktion med Sonicator

Det var ingen skillnad i extraktionseffektivitet mellan extraktionstiderna 3, 5 och 10 min och riktigheten mot de certifierade värdena var god för alla extraktionstider och precisionen i resultaten (standardavvikelsen) var mycket god mindre än 5%. En längre extraktionstid ökade inte antalet interferenser i GC/MS analysen.

Tre mL diklormetan var tillräckligt och fungerade utmärkt som extraktionsmedel och vi valde att extrahera 5 min med 3 mL diklormetan. Perrone et al [8] jämförde två olika extraktionsmetoder och fann även de att 3 minuters extraktionstid räckte.

Upprening

För LC-fluo-metoden krävs ingen upprening. För GC/MS-metoden är det nödvändigt att ha viss upprening då material lossnar från filtret under extraktionen. Natriumsulfat och deaktiverad silikagel jämfördes som uppreningsmedia i en mikrokolonn (pasteurpipett). En större volym lösningsmedel behövdes för att eluera ut samtliga PAH komponenter från silikakolonnen. Det var ingen tydlig skillnad i renhet av provet mellan de båda adsorbenttyperna och detta utvärderades både visuellt och vid jämförelse av det kromatografiska bruset (bakgrunden) i GC/MS-analysen. Det räckte att eluera ut alla PAH komponenter från natriumsulfat kolonnen med endast 2 mL n-hexan efter provpåsättningen. Vi valde att som reningssteg i metoden fylla pasteurpipetten med 2,5 cm natriumsulfat. Provet sattes på och fick rinna ner i en 5 mL glasvial. Provburken och kolonnen sköljdes med totalt 2 mL n-hexan.

Valideringsstudier

Resultaten från utvärdering av extraktion med Sonicator följt av GC/MS-analys visar vid jämförelse mot de certifierade värdena i regel god överensstämmelsen för de flesta komponenter i urban dust materialet och avvek i regel mindre än 30 %. Avvikelsen för B[a]P låg mellan 5-35% från det certifierade värdet **med en standarddeviation (SD) på 15% (N=6)** och för coal fly ash materialet stämde resultatet för B[a]P mycket bra med en avvikelse från det certifierade värdet på <10% (**SD=15%, N=6**) Variationskoefficienterna för de övriga PAH-komponenterna var typiskt 30% eller bättre. Resultaten är tillfredställande med tanke på att det var en skillnad på ca 50 gånger mellan den lägsta och högsta massan invägd referensmaterial.

Extraktion med ultraljudsbad följ av LC/Fluo-analys av B[a]P gav för Urban Dust en avvikelse på ca 32% med en SD på 13% (N=3), vilket får anses som godkänt. För Coal Fly Ash var resultatet endast 15% av det certifierade värdet (SD 6%, N=3), vilket inte är acceptabelt. Den dåliga överensstämmelsen kan bero på att extraktionen med ultraljudsbad inte är tillräckligt bra för Coal Fly Ash. Detta testades genom LC/Fluo-analys av invägda prov extraherade med Sonicator, vilket för Urban Dust gav en avvikelse på -3% (SD=18%, N=6). För Coal Fly Ash var resultatet fortsatt dåligt med en avvikelse på -72% (SD= 6%, N=5). Dessa resultat tyder dels på att extraktionen med ultraljudsbad inte är tillräckligt effektiv, men även att det kan finnas matriseffekter som påverkar analysen. Matriseffekter testades på två olika sätt, dels genom att byta lösningsmedel efter indunstning och dels genom att filtrera proverna. Ingen förbättring av det dåliga utbytet erhöles.

Precisions -och pilotstudier

Båda provtagningsomgångarna i precisionsstudien visar att det är en god överensstämmelse mellan proverna med variationskoefficienter för de olika PAH-komponenterna som var 16 % eller bättre. För B[a]P erhöles ett CV på 10 %.

Resultaten från mätningarna i Lindsberg redovisas i Tabell 1 för tre olika provtagningsomgångar vid de två provplatserna (kommunhuset och brandstation). Totalt

redovisas 9 olika PAH komponenter med 4, 5 eller 6 ringar. Halterna för de två provtagningsplatserna var mycket lika respektive omgång vilket indikerar att halten PAH var mycket jämt fördelat inom mätområdet. Halterna var högst vid den mätomgång som startade 2005-10-31 (ca 4,5 ng/m³ vid Brandstationen) vilket är ca fem ggr högre halt än vid övriga två tillfällen. Den goda överensstämmelsen för de flesta PAH komponenter mellan kommunhuset och brandstationen för respektive provtagningsomgång indikerar att metoden fungerar tillfredställande.

Vid analysen kunde ytterligare 13 PAH-föreningar detekteras men då dessa främst förekommer i gasfas redovisas inte resultaten. Bens(a)antracen och krysen som anges i tabellen förekommer till ca 50-70 % i partikelfas (vid rumstemperatur). Således kan halterna som anges i tabellen vara något i underkant för dessa ämnen. 8 av de 16 PAH komponenter som brukar anges av EPA kan således bestämmas på PM_{2,5} filter. Vid en provvolym på 6 m³ är det osäkert om bens(a)antracen, krysen, perylen eller dibens(a,h)antracen kan detekteras.

Metodjämförelse

Sex prover från projektet Hälsorelaterad Miljöövervakning 2005 (HÄMI, Naturvårdsverket), analyserades på B[a]P med både GC/MS och LC/Fluo. Halterna varierade mellan 70 och 260 ng/m³. Resultaten med LC/Fluo-metoden var 114 % jämfört med resultaten med GC/MS-metoden (CV = 22 %, N = 6), vilket visar att bägge analysmetoderna kan användas för dessa analyser.

Tabell 1. Koncentration (ng/m³) av PAH-komponenter med 4, 5 och 6 ringar på PM_{2,5} filter (tre provtagningsstillfällen) från 2005 HÄMI projekt i Lindesberg (provtagningsvolym totalt 100 m³ under 4 dygn, startdatum anges).

	Antal ringar	Brandstationen			Kommunhuset		
		051031	051108	051112	051031	051108	051112
bens(a)antracen	4	0,27	0,014	0,032	0,220	0,020	0,032
krysen	4	0,49	0,036	0,067	0,430	0,046	0,069
bens(b)fluoranten	5	0,82	0,12	0,13	0,75	0,14	0,16
bens(k)fluoranten	5	0,81	0,11	0,13	0,75	0,14	0,17
benso(a)pyren	5	0,56	0,043	0,075	0,52	0,052	0,085
perylene	5	0,070	<0,001	<0,001	0,062	0,005	0,013
dibens(a,h)antracen	5	0,01	0,013	0,013	0,11	0,015	0,032
bens(g,h,i)perylene	6	0,77	0,13	0,14	0,75	0,14	0,18
indeno(1,2,3-c,d)pyren	6	0,67	0,12	0,13	0,70	0,15	0,20
Summa partikulär PAH		4,5	0,59	0,72	4,3	0,71	0,94

Återvinning (recovery) av IS vid GC/MS-metoden

Återvinningen (recovery) av IS låg typiskt mellan 90 % och 130 % för ämnena i tabell 1. Dessa resultat är helt acceptabla och tyder på att metoden är robust.

Sammanfattning och slutsatser

I denna studie har olika metoder för analys av partikulära polycykliska aromatiska kolväten (PAH) efter provtagning på filter utvärderats. Två metoder för ultraljudsextraktion, ett traditionellt ultraljudsvattenbad samt en ultraljudsextraktor specialdesignad för PAH-extraktion (Sonicator) samt två olika analysmetoder gaskromatografi-masspektrometri (GC/MS) och vätskekromatografi med fluorescensdetektion (LC/Fluo) har studerats. För testerna användes bl.a certifierade referensmaterial av typen Urban Dust och Fly Ash. Sonicatorn gav för Urban Dust en avvikelse på mellan 5-35 % med GC/MS-analys och med LC/Fluo-analys var avvikelsen endast 3 % från det certifierade värdet. För extraktion av Fly Ash med Sonicatorn var avvikeslen <10 % med GC/MS-metoden medan LC/Fluo-metoden endast var ca 30 % av det certifierade värdet, vilket inte är acceptabelt. Extraktion med traditionellt ultraljudsvattenbad följt av LC/Fluo-analys gav för Urban Dust en avvikelse på ca 32%.

Filterprover tagna i stadsmiljö analyserade med bägge metoderna gav likvärdiga resultat för B[a]P oberoende av analysmetod.

Studien visar att båda analysmetoderna är användbara för mätningar där dammet är av typen Urban Dust, dvs. från utomhus- och tätortsmiljöer.

I denna studie har fokus legat på analys av högmolekylära, partikulära PAH-komponenter och då framför allt B[a]P. Förutom B[a]P kan flertalet andra PAH-komponenter analyseras med bägge metoderna, dock har i detta projekt endast B[a]P studerats med LC-fluo-metoden eftersom detta ämne är prioriterat i EU-direktiven. En stor fördel med LC/Fluo-metoden är att den inte kräver lika omfattande provupparbetning före analys. LC/Fluo-metoden har något bättre känslighet, men bägge metoderna är tillräckligt känsliga för dessa analyser.

Det är viktigt att påpeka att PAH i allmänluften domineras av PAH med 3-4 ringar dvs PAH som finns i gasfas. PAH-komponenterna fenantren, pyren och fluoranten är till 80-90% i gas fas vid 20°C. Vill man mäta sanna halter av PAH i både gasfas och partikelfas måste någon form av denuder eller motsvarande provtagningsmetod användas. För att få en bra uppfattning om totala mängden gas + partiklar och en ungefärlig uppfattning om fördelning gas/partiklar kan en enkel uppsättning av 13-mm-filter av glasfiber i kombination med adsorbenttrör med XAD-2 användas [9-10]. Denna provtagningsutrustning är lättanvänd för personburna mätningar där man inte specifikt behöver mäta PM_{2,5} och kan användas både för GC-MS-analys och LC-Fluo-analys [9-10].

Ett intressant alternativ för att mäta gasfas-PAH är passiva provtagningstekniker som PUF (polyurethane foam disks) och SPMDs (semipermeable membrane devices) som idag används som tidsintegrerade (2-6 veckor) semikvantitativa provtagare i olika miljöövervakningsprogram för gasfas PAH både i Europa och globalt [11-13]. Det är därför viktigt att också utveckla och validera enkla och billiga metoder och gärna diffusionsprovtagare för att kunna mäta gasfas-PAH både stationärt och personburet.

Lagring av prover testades inte i denna studie. Vid långtidslagring kan det vara viktigt att lagra filtren i kylskåp. PAH-föreningar med 5 eller 6 ringar anses dock vara stabila även vid lagring i rumstemperatur [7].

Sammanfattningsvis har utvärderingen visat att det är möjligt att analysera 8 av de 16 PAH-föreningar som EPA anger på personburna teflonfilter provtagna med PM_{2,5}cykloner. Inom HÄMI-luft programmet kan man därmed vid samma provtagningstillfälle få svar på partikelmassekonzentrationen och koncentrationen av ett flertal svårflyktiga PAH-föreningar, däribland benzo(a)pyren.

Referenser

1. Sällsten G, Björklund J, Johansson O, Melin J, Lindahl R, Loh C, Östman C och Barregård L. (2001). Cancerframkallande ämnen i tätortsluft - personlig exponering, individrelaterade stationära mätningar och bakgrundsmätningar i Göteborg 2000. Rapport till Naturvårdsverket, Göteborg 2001.
2. Modig L, Forsberg B, Hagenbjörk-Gustafsson A, Järvholm B, Levin J-O, Lindahl R, Rhén M, Segerstedt B, Sundgren M, Sunesson A-L och Brorström-Lundén E. (2002). Cancerframkallande ämnen i tätortsluft – exponering och halter i Umeå 2001. Rapport till Naturvårdsverket, Umeå 2002.
3. Kruså M, Bellander T och Nilsson M. (2003). Cancerframkallande ämnen i tätortsluft Stockholm 2002/2003, Rapport till Naturvårdsverket, Stockholm 2003.
4. Friman K, Axmon A och Tinnerberg H. (2004). Cancerframkallande ämnen i Malmö 2003, Rapport till Naturvårdsverket, Malmö 2004.
5. Andersson L, Westberg H, Bryngelsson IL, Lundholm C (2006). Cancerframkallande ämnen i tätortsluft. Lindesberg 2005/2006. Rapport till Naturvårdsverket, Örebro 2006.
6. Levin JO. Hälsorelaterad miljöövervakning. Exponering för carcinogena ämnen i luft – en utvärdering av mätningar i Göteborg, Umeå, Stockholm och Malmö 2000-2004, Arbetslivsinstitutet, Umeå 2004.
7. Pleil JD, Vette AF, Rappaport SM. (2004). Assaying particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from archived PM_{2.5} filters. *J. Chromatogr. A*, 1033, 9-17.
8. Perrone et al. (2003). Optimisation of ultrasonic techniques for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter. *La Chimica e l'Industria* 85, 69-72.
9. Levin, JO, Andersson, K, Nilsson, CA. Sampling and analysis of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar sources in the working environment. *Chemosphere* 12 (1983) 197-207.
10. Levin, JO, Rhén, M, Sikström, E. Occupational PAH exposure: Urinary 1-hydroxypyrene levels of coke oven workers, aluminium smelter workers, road pavers, and occupationally non-exposed persons in Sweden.

Sci Tot Environ 163 (1995) 169-177.

11. Jaward FM, Farrar NJ, Harner T, Sweetman AJ, Jones KC (2004) Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1355-1364.
12. Söderström H, Hajslova J, Kocourek V, Siegmund B, Kocan A, Obiedzinski W, Tysklind M, Bergqvist PA (2005) PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. *Atmospheric Environment* 39, 1627-1640.
13. Harner T, Pozo K, Gouin T, Macdonal A –M, Hung H, Cainey J, Peters A (2006) Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution* 144, 445-452.