



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Fakultet for miljøvitenskap og teknologi
Institutt for miljøvitenskap

Masteroppgave 2015
60 stp

Metall- og partikkelanalyse av uteluft i Mo i Rana studert ved mosenett som passiv prøvetaker

Metal and particle analysis of ambient air in
Mo i Rana using moss-bags as passive sampler

Stine Eriksen Hammer

Forord

Denne oppgaven er en del av mitt toårige masterstudie i kjemi, utført ved institutt for miljøvitenskap (IMV) ved Norges miljø- og biovitenskapelige universitet (NMBU) på Ås. Ansvarlige veiledere har vært Elin Gjengedal (NMBU), Stephan Weinbruch (Technische Universität Darmstadt) og Eiliv Steinnes (NTNU).

Først vil jeg takke veilederne mine for at de gav meg akkurat denne oppgaven. Det har vært utrolig spennende og lærerikt på flere måter enn jeg hadde forventet meg. En spesiell takk til hovedveileder Elin for en grundig veiledning, både skriftlig og gjennom gode diskusjoner. Takk til Stephan for et lærerikt opphold i Tyskland, for all kunnskap du har delt med meg i diskusjoner og for hjelp med statistisk analyse. Jeg har lært utrolig mye av dere to og jeg gleder meg til å fortsette å utvikle meg. Takk til Eiliv for at du hjalp til å begrense oppgaven, for kunnskapen du har delt og gode svar på mail. En stor takk rettes til Asbjørn Skogstad ved STAMI. Du har lært meg elektronmikroskopiering, brukt mye tid på å hjelpe meg med optimalisering av metoden min og kommet med konstruktive tilbakemeldinger gjennom hele prosessen. Jeg kunne ikke drømt om en bedre mentor enn deg! Takk til STAMI for lån av sveipelektronmikroskop.

Videre må jeg takke elevene i forskningsklassen ved Polarsirkelen videregående skole og Stig Ulvestad for koordinering av samarbeidet. Dere tok oppgaven på strak arm og jeg ble imponert over hvor gode dere var til å lage mosenett på første forsøk. Takk til miljøvernrådgiver i Mo i Rana kommune, Allan Berg, for møte og diskusjon av situasjonen samt tilgang på informasjon. Takk til forskningsgruppen til Stephan for hjelp og diskusjon rundt partikkelanalyse. Det var veldig inspirerende å oppleve samarbeidet i et så veletablert forskningsteam. Takk til vertsfamilien min i Darmstadt for hyggelige frokoster, for at dere viste meg rundt og utfordret tysken min. Takk til Solfrid Lohne for analysene på ICP-MS og støtte på laboratoriet. Til slutt må jeg takke mamma som var med meg på feltarbeid i Mo i Rana, pappa for gjennomlesing av oppgaven og til venner og familie som alltid har et smil på lager.

Jeg har stortrives med 5 lærerike år ved NMBU - Nå er jeg snart voksen.

Stine Eriksen Hammer

Ås, 12. mai 2015

Sammendrag

Mo i Rana har perioder gjennom året med utfordringer tilknyttet luftforurensning, spesielt på vinteren. Denne oppgaven går ut på å undersøke egnethet av mose, som er en passiv prøvetaker, til å studere metallbelastning og utføre partikkelanalyse i Mo i Rana. For å forenkle partikkelanalysen ble det utviklet en automatisk metode i varierende trykk modus i sveipelektronmikroskop (VP-SEM) (Hitachi SU6600 med Bruker X-Flash 5010 detektor). Resultatene ble brukt til å undersøke metallbelastning og partikler deponert på mose for å øke kunnskapen om luftforurensning i Mo i Rana.

Fra tidligere studier er det kjent at industrien i Mo i Rana er en hovedbidragsyter til luftforurensning i området. I denne studien er det hengt ut mosenett (laget med mosearten *Hylocomium splendens*) 2 meter over bakken, i område rundt industrien og utover i byen i Mo i Rana. Mikrobølgedekomponerte prøver av mosen ble analysert med ICP-MS (Agilent 8800qqq) for å bestemme anrikningsfaktor for utvalgte metall beregnet i forhold til tre ueksponerte moseprøver. Fire av prøvene med høyest anrikningsfaktor ble analysert med VP-SEM. Elever ved Polarsirkelen videregående skole bidro i prøvetakingen ved å preparere og henge ut mosenett i et spredt område av byen. Elevprøvene ble delt inn i tre soner.

Resultatene indikerer at mose er en egnet prøvetaker for partikler, og til metallanalyse for å studere metallbelastning tilknyttet grovfraksjonspartikler (1-10 μm) og metall tatt opp av mose. Bulkanalyseresultatene viste god nøyaktighet og presisjon for de fleste bestemte grunnstoff. Prinsippal-komponent-analyse (PCA) ble brukt som statistisk metode for å gruppere metallene. Dette gav fordeling av metall til tre grupper tolket som industrikomponent, jordsmonn og biologisk materiale. I partikkelanalysen ble det detektert metallpartikler i både finfraksjon (0.2-1 μm) og grovfraksjon med en forskjell i partikkelsammensetningen i de ulike prøvepunktene. Et viktig funn fra partikkelanalysen var at mangan hovedsakelig detekteres i finfraksjonen. Instrumentelle faktorer begrenset resultatene fra partikkelanalysen slik at det ikke kunne utføres en detaljert partikkelklassifisering. Den utviklede automatiske metoden med VP-SEM var lite egnet for analyse av partiklene i Mo i Rana fordi metoden ikke gav et klart skille mellom jord- og industrielle partikler. Elevprøvene indikerte at sone 1 (boligområde nærmest industri) var påvirket av industrikomponenter, og at sone 2 (7-8 km nord for industri) ikke var påvirket av industrikomponenter. Det anbefales at luftkvaliteten i Mo i Rana undersøkes nærmere over en lengre prøveperiode. Luftprøver bør tas av fin- og grovfraksjonspartikler med en aktiv prøvetaker, både i byen og av uteluften på industriområdet tilknyttet arbeidsmiljø.

Abstract

The town of Mo i Rana in Norway experience time periods with high levels of air pollution, especially during winter. This thesis investigates atmospheric deposition of metals and particulate matter on moss-bags. The aim was to find out if moss is a suitable sampler for particle analysis and to study metal load in Mo i Rana. An automated method with variable pressure scanning electronmicroscopy (VP-SEM) (Hitachi SU6600 Bruker X-Flash 5010 detector) were developed for simplification of the particle analysis. The particle analysis and metal load results are used to improve knowledge of air pollution in Mo i Rana.

Previous studies showed that the metal industries located in Mo i Rana are the main contributors to air pollution in the area. The present study investigates moss-bags (with *Hylocomium splendens*) placed 2 meters above ground located around the industrial area and throughout the town of Mo i Rana. Students from Polarsirkelen high school helped preparing and placing moss-bags around the town, geographically divided into three zones. All samples were, after microwave digestion, analysed with inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) (Agilent 8800qqq) which showed good precision and accuracy for most of the metals.

The results indicate that moss is a suitable sampler for investigation of metal load with respect to particle analysis and bulk measurement yielding information on coarse particles (1-10 μm) and metals taken up by moss. Principal component analysis (PCA) of the bulk measurements yielded three groups, interpreted as industrial, geogenic and biological component. Enrichment factors for selected elements were calculated relative to the mean of three unexposed moss-samples. Particle analysis, conducted on four samples with the highest enrichment factors, indicated metal particles in both coarse and fine (0.2-1 μm) particles. Metal composition in the particles differed between sample locations. An important finding in the particle analysis is that manganese particles mostly occur in the fine fraction in all samples. Instrumental factors limited the results obtained from the developed automated VP-SEM method, and made it unsuitable for a detailed particle classification. Industrial and geogenic components could not be differentiated with the automated method, which made it unsuitable for analysis of particles deposited on moss in Mo i Rana. The student-samples indicated industrial influence in zone 1 (close to the industry) and no industrial influence in zone 2 (7-8 km north in linear distance). Based on the results, that metals are found in both size fractions, it is advised to investigate the real exposure in the urban area with focus on exposure of the general population as well as inside the industrial area with focus on workplace exposure.

Ordforklaringer

Aerosol	En suspensjon av fast stoff, væske eller gass. Vanligvis refereres det direkte til komponenten i partikulært materiale. Eksempler er: sot, tåke, røyk, metallpartikkel og kjemisk damp (Seinfeld & Pandis 2012).
Bioindikator	En faktor, for eksempel en organisme, som gjenspeiler endringer i miljøet slik at endringer kan detekteres (Collin 2007).
Biotilgjengelig	At et stoff kan tas opp og metaboliseres i en organisme (Collin 2007).
Ekvivalent areal diameter	Størrelse av partikkel som er definert fra bildeanalyse. Tilsvarende den anslåtte areal diameteren på en partikkel som korresponderer til en sfærisk partikkel med lik anslått diameter (Pabst & Gregorova 2007).
Forurensende stoffer	Stoffer som tilføres naturen ved menneskelig aktivitet slik at konsentrasjonen blir høyere enn den naturlige bakgrunnskonsentrasjonen (Bjerregaard 1998).
Impaktere	Beskriver at det kreves en kraft (en luftstrøm i dette tilfellet) for å avsette partikler på substrat.
Karsinogen	Et kreftfremkallende stoff (Collin 2007).
Ladningseffekt	Elektronstrålen spres i prøvekammeret fordi den treffer et område med høy tetthet av ladde ioner.
Partikler	Fra små gassmolekyler til molekylære ansamlinger (Duffy 2011).
Partikulært materiale	Et stoff som eksisterer som væske eller fast stoff i atmosfæren. Se aerosol.

P/B-ZAF	Standardløs kvantifiseringsmetode i Bruker Quantax 400 ESPIRIT programvare for energidispersiv røntgenmikroanalyse (EDS) på sveipelektronmikroskop (Bruker 2009).
Planetgrenselaget	Delen av atmosfæren der luftstrømmene påvirkes av jorden (Collin 2007).
Pneumokoniose	«Støvlungesykdom», arrvev dannes i lungene fra opphopning av uorganisk støv. Sykdommen kan gi betennelsesreaksjoner og nedsatt lungefunksjon (Collin 2007).
Primære biologiske partikler	Partikler som kommer fra organisk materiale, for eksempel pollen, sporer og plantefragmenter.
Skjørteffekt	Elektronstrålen treffer molekyler i prøvekammeret og blir mindre fokusert. Effekten påvirker analysen kvalitativt og kvantitativt.
Svevestøv	Se partikulært materiale.
Stub	En beholder som prøver festes på før de settes i prøveholderen i sveipelektronmikroskopet (engelsk: pin stub)
Stratosfæren	Laget i atmosfæren over tropopausen, strekker seg omtrent fra 18-50 km over havoverflaten (Collin 2007).
Tab	En konduktiv teip som settes på stub for å fiksere prøven.
Tropopausen	Laget i atmosfæren mellom troposfæren og stratosfæren.
Troposfæren	Den laveste regionen av atmosfæren som strekker seg fra havnivå til omtrent 12 km over havet (Collin 2007).
Årsdøgntrafikk	Det totale antallet biler som passerer et snitt av en vei i løpet av et år, delt på 365 dager (Elvik et al. 1997).

Forkortelser

ICP - Induktivt koblet plasma

EAD – Ekvivalent areal diameter / ekvivalent anslått areal diameter

EDS – Energidispersiv røntgenmikroanalyse

EDX – Energidispersiv røntgendetektor

EFTA – Det europeiske frihandelsforbund

ESEM – Miljø sveipelektronmikroskop (engelsk: environmental SEM)

keV – Kilo elektronvolt

LOD – Deteksjonsgrense

LOQ - Kvantifiseringsgrense

MS - Massespektrometer

NILU – Norsk Institutt for luftforskning

NIM – National institute of metrology (China)

NIST – National Institute of Standards & Technology

NRL - Norsk referanselaboratorium

PCA – prinsipal-komponent-analyse

PM – Partikulært materiale (defineres ofte med en partikkelstørrelse i μm , eksempelvis PM_{10})

SEM – Sveipelektronmikroskop

VP-SEM – Variabelt trykk-SEM

ÅDT – Årsdøgntrafikk

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Sammendrag	ii
Abstract	iii
Ordforklaringer	iv
Kapittel 1 Introduksjon	1
1.1 Formål og bakgrunn for oppgaven	2
1.2 Avgrensning av oppgaven	3
1.3 Tolkning av resultater.....	3
Kapittel 2 Luftkvalitet	4
2.1 Metrologisk påvirkning på luftkvalitet.....	5
2.2 Aerosolpartikler.....	6
2.2.1 Kjemisk sammensetning av aerosolpartikler.....	8
2.2.2 Veistøv	9
2.3 Grenseverdier for luftkvalitet	10
2.4 Partikulært materiale og påvirkning på helse	11
Kapittel 3 Mo i Rana	12
3.1 Industrihistorien til Mo i Rana.....	12
3.2 Industriområdet i dag.....	14
3.2.1 Celsa Armeringsstål AS	16
3.2.2 Glencore Manganese Norway AS	16
3.2.3 Fesil Rana Metall AS	16
3.2.4 SMA Minerals AS.....	16
3.3 Målinger av luftkvalitet i Mo i Rana	17
3.4 Tidligere funn fra SEM-analyse av støvfilter i Mo i Rana	19
Kapittel 4 Biologisk miljøovervåking	21
4.1 Luftkvalitetsmåling ved bruk av mose	21

4.2	Mosearter	22
Kapittel 5	Måling av totalkonsentrasjon	23
5.1	Dekomponering	23
5.2	ICP-MS	24
5.3	Interferenser	25
Kapittel 6	Partikkelkarakterisering ved bruk av elektronmikroskop	26
6.1	Sveipelektronmikroskop	26
6.2	Variabelt trykk modus i sveipelektronmikroskop	28
Kapittel 7	Materiale og metoder	29
7.1	Preparering av mosenett	29
7.2	Prøvelokaliteter	30
7.3	Innhenting av mosenett	31
7.4	Bestemmelse av totalkonsentrasjon av utvalgte metaller i mose	32
7.4.1	Dekomponering	32
7.4.2	ICP-MS	33
7.4.3	Kvalitetssikring av metoden	33
7.5	Variabelt trykk – sveipelektronmikroskop (VP-SEM)	34
7.5.1	Prøveopparbeidelse	34
7.5.2	Metodeutvikling	34
7.5.3	Metodebeskrivelse	36
7.5.4	Kvalitetssikring av analysemetoden	37
7.6	Statistikk	38
7.6.1	Anrikningsfaktor av bulkanalyse	38
7.6.2	Prinsipal-komponent-analyse	38
Kapittel 8	Resultater	40
8.1	Værforhold og konsentrasjon av PM ₁₀ under eksponeringstiden	40
8.2	Anrikningsfaktor	40

8.3	Prinsipal-komponent-analyse	43
8.4	Partikkelanalyse.....	45
8.4.1	Overblikkbilder	46
8.4.2	Analyse av manganpartikler.....	48
8.4.3	#1 Moheia.....	49
8.4.4	#2 Parkområdet	50
8.4.5	#3 Øst for industri	51
8.4.6	#5 Industri	52
Kapittel 9	Diskusjon.....	53
9.1	Bulkanalyse	53
9.1.1	Presisjon og nøyaktighet	53
9.1.2	Variasjon mellom duplikate prøver.....	54
9.1.3	Anrikningsfaktor	55
9.1.4	Prinsipal-komponent-analyse	55
9.2	Partikkelanalyse.....	56
9.2.1	Automatisk metode på VP-SEM.....	56
9.2.2	Tertiærplott.....	57
9.3	Egnethet av mose som prøvetaker	58
9.4	Diskusjon av enkeltmetaller	59
9.4.1	Silisium.....	59
9.4.2	Aluminium	60
9.4.3	Mangan.....	60
9.4.4	Jern	61
9.4.5	Krom.....	61
9.4.6	Kalsium	62
9.4.7	Barium.....	62
9.4.8	Nikkel.....	62

9.4.9	Kobber	63
9.4.10	Sink.....	63
9.4.11	Bly	63
9.4.12	Sølv.....	64
9.4.13	Kadmium.....	64
9.4.14	Beryllium.....	64
9.4.15	Arsen	64
9.4.16	Bor.....	65
9.5	Diskusjon fra lokaliteter	65
9.5.1	#1 Moheia.....	65
9.5.2	#2 Parkområdet	66
9.5.3	#3 Øst industri	66
9.5.4	#5 Industri	67
9.5.5	Sone 1	67
9.5.6	Sone 2.....	68
9.5.7	Sone 3.....	68
Kapittel 10	Konklusjon	69
10.1	Konklusjon for undersøkelsen	69
10.2	Forslag til videre arbeid	70
Kapittel 11	Kildeliste	71
Vedlegg A	Prøvelokaliteter.....	76
Vedlegg B	Bulkanalyse.....	78
Vedlegg C	Statistikk	82
Vedlegg D	Utstysrliste	89
Vedlegg E	VP-SEM metode	92
Vedlegg F	Skjørtteffekt.....	94

Figurer

Figur 2-1: Organisering av kvalitetsinstanser for kontroll av luftkvalitet i Norge (Miljødirektoratet 2014b).....	5
Figur 2-2: Oppholdstid og i hvilken høyde partiklene befinner seg i atmosfæren, samt forventet deponeringssituasjon (etter Jaenicke,1980)	6
Figur 2-3: Fordeling av svevestøv i urbane områder (Seinfeld and Pandis, 2012).....	7
Figur 2-4: ÅDT av de største veiene i Mo i Rana (kart hentet fra Statens vegvesen).....	9
Figur 3-1: Kart over Mo i Rana (Google Maps)	12
Figur 3-2: Kart over Mo Industripark (Mashupforge 2014)	14
Figur 3-3: Årlig utslipp av partikulært materiale til luft fra industri (instov) (Miljødirektoratet, 2014g) og antall registrerte døgnoverskridelser ved Moheia målestasjon per år.....	19
Figur 7-1: Et eksemplar av mosenett (venstre), midterste figur viser etasjehusmose med to årstrinn og bilde til høyre er tatt ved prøvepunkt #7 (foto: privat)	29
Figur 7-2: Kart over prøvepunkter rundt industriområdet i grått (Norgeskart).....	30
Figur 7-3: Prøvepunktene der elevene i TFX klassen har hengt ut mosenett, delt i tre soner (fra Norgeskart)	31
Figur 7-4: Tørk av mosenett på laboratorium (foto: privat).....	32
Figur 7-5: Moseblader fiksert på karbontab festet på 25 mm aluminiumstub (foto:privat).....	34
Figur 7-6: Beskrivelse av metodeutviklingen for automatisk analyse med SEM. Grå ruter beskriver metoder som ble testet, men ikke brukt.....	35
Figur 7-7: Kassett ferdig montert (til venstre, foto: privat) og en skjematisk fremstilling av oppsettet med dysen pekene mot partikler på aluminiumsplate (høyre figur)	37
Figur 8-1: Vindstyrke (stolpene), vindretning (målt klokken 13.00 på Moheia) og døgngjennomsnitt av PM ₁₀ (linje) som ble målt på Moheia målestasjon under eksponeringstiden av de første moseprøvene (Jensen et al. 2015; Rana kommune et al. 2014) Den vannrette linjen (rød) viser døgngrenseverdi for PM ₁₀ i uteluft.	40
Figur 8-2: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i H.splendens bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2. Tydelig anrikning på mose er definert mellom rød og grønn linje og åpenbar forurensning er definert over rød linje (inndeling i tabell 8-1)	41
Figur 8-3: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i H.splendens bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2 i sone 1 (figur 7-3) Y-aksen har en splitt mellom 20-40, n=5.	42

Figur 8-4: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i H.splendens bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2 i sone 2 (figur 7-3) Y-aksen er delt mellom 9-10, n=6.....	42
Figur 8-5: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i H.splendens bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2 i sone 3 (figur 7-3), n=1.....	42
Figur 8-6: Scree plot fra PCA utført på konsentrasjonsdata (analysert med ICP-MS) av bestemte grunnstoff i mosenett fra figur 7-2.....	43
Figur 8-7: Bakgrunnsignaler fra EDS av moseblad (H.splendens). Normalisert vektprosent er funnet fra et beregnet gjennomsnittlig av signaler per grunnstoff der n=3 for ueksponte prøver og n= 12 for eksponerte moseprøver.	45
Figur 8-8: Overblikksbilder fra et moseblad per analysert lokalitet. #1 er Moheia, #2 er parkområdet, #3 er øst industri og #5 er industri.	46
Figur 8-9: Bildet fra den automatiske analysen og et eksempel spekter som beskriver en typisk silikomangan partikkel.	47
Figur 8-10: Eksempel på spekter fra titan (øverst) og barium (nederst) fra EDS på partikler avsatt på moseblad	47
Figur 8-11: Tertiærplott av analyse av MnO-partikler(n=78) impaktert på mose fra Nordskogen på venstre og sammendrag av alle partiklene som er analysert (n=5016) fra eksponerte mosenett (lokalitet #1, #2, #3 og #5 i figur 7-2) med SEM på høyre side.....	48
Figur 8-12: Tertærplot av partikler (n=921) deponert på mosenett fra Moheia #1 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og n= 336 EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.	49
Figur 8-13: Tertærplot av partikler (n=764) deponert på mosenett fra parkområdet #2 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og n= 370 EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.	50
Figur 8-14: Tertiærplot av partikler (n= 874) deponert på mosenett fra øst industri #3 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og n=395 EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.	51
Figur 8-15: Tertiærplot fra partikler (n= 986) deponert på mosenett fra industri #5 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og n= 370 EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.	52

Tabeller

Tabell 2-1: Utdrag fra nasjonale kriterier til luftkvalitet (Folkehelseinstitutt 2013).....	10
Tabell 2-2: Folkehelseinstituttets definisjon av de ulike partikkelstørrelsene og forventet eksponering i luftveier (Folkehelseinstitutt 2013)	11
Tabell 3-1: Tiltak for å minke utslipp av partikulært materiale (Rana kommune 2013b)	15
Tabell 3-2: Kilde og fordeling av svevestøv (Tønnesen,2008).....	17
Tabell 3-3. Utdrag fra aktuelle bedrifter fra tabell 2 og 3 i «Kildekarakterisering av utslippspunkter i Mo Industripark» (Hulbekkmo og Hunnes, 2008)	20
Tabell 8-1: Definerte klasser tilhørende anrikningsfaktor.	41
Tabell 8-2: Gruppering av roterte komponenter med tolkning av kilden til bidraget. De roterte komponentene er definert fra utført varimax rotasjon på PCA av konsentrasjonsdata (analysert med ICP-MS) i mosennett fra figur 7-2.	43
Tabell 8-3: Resultater av PCA etter rotasjon, varimax (rotert komponent matriks) utført på konsentrasjonsdata (analysert med ICP-MS) av bestemte grunnstoff i mosennett fra figur 7-2.	44

Kapittel 1 Introduksjon

Fra starten av 1900-tallet har Mo i Rana vært en by med stor industriell aktivitet. I begynnelsen var det hovedsakelig gruvedrift og jernutvinning, og nå har det vokst til et stort industriområde med prosessindustri, verkstedindustri og serviceindustri samlet på 2600 dekar (MIP 2015). I landsperspektiv bidrar Rana kommune med 22 registrerte bedrifter mot Oslo sine 42 av 1089 bedrifter totalt i Norge som rapporterer utslipp til luft og vann (Miljødirektoratet 2014d).

Generelt er det et ikke så stort fokus på luftkvalitet, da det er vanskelig å fornemme luftforurensning for befolkningen, samt at negative helsekonsekvenser ofte er et resultat av langvarig eksponering. Det siste året har det vært økende fokus på luftkvalitet i norske byer. I 2014 åpnet EFTAs overvåkningsorgan sak mot Norge på grunn av brudd på EUs direktiv om lokal luftkvalitet. Dette resulterte i en ny veileder fra miljødirektoratet til norske kommuner for tiltaksutredning ved høy lokal luftforurensning (Bratland et al. 2014).

Biologisk miljøovervåking har blitt en populær, enkel og billig metode for å måle metaller i miljøet. I Norge har mose blitt brukt i miljøovervåking i flere landsomfattende undersøkelser fra 1977 til 2010, der mose er analysert fra rundt 500 forskjellige lokaliteter spredt over hele landet. Bulkanalysene utføres med instrument som induktivt koblet plasma massespektrometer (ICP-MS), og på det meste rapporteres 50 grunnstoff med tilstrekkelig deteksjonsgrense (Steinnes 2008). Sveipelektronmikroskop (SEM) er en komplementær metode til konvensjonelle bulkanalyser. Metoden gir utvidet informasjon om prøvene i form av for eksempel morfologi, kjemisk sammensetning og størrelse på partikler som deponeres på mose. Informasjonen er viktig i forhold til å forutsi påvirkning på helse og miljø samt ved utforming av tiltak for bedring av luftkvalitet (Weinbruch et al. 2010).

1.1 Formål og bakgrunn for oppgaven

I Mo i Rana er det gjort flere undersøkelser av luftforurensning ved bruk av mose. Denne oppgaven er et bidrag til kunnskap om metall tilknyttet industriutslipp, samt deponering av partikler på mose som undersøkes i sveipelektronmikroskop. Analysen på sveipelektronmikroskopet ble forenklet ved å utvikle en metode for automatisk analyse av partikler deponert på mose. Det var viktig å automatisere metoden fordi manuell karakterisering av partikler krever lang erfaring og kunnskap for at personlige feil skal bli minimale.

Elever ved forskningsklassen på Polarsirkelen videregående skole bidro i oppgaven ved å henge opp mosenett i et spredt område av Mo i Rana by, samtidig fikk elevene et innblikk i hvordan forskning kan utføres i praksis. Forskningsklassen gav forfatteren et inntrykk av holdninger rundt luftkvaliteten hos de unge innbyggerne av Mo i Rana, og påpekte den samfunnsmessige kompleksiteten rundt temaet. Prøvene som elevene tok blir omtalt som «elevprøvene» i teksten.

Mål og delmål

- Utvikle en automatisk analysemetode for elektronmikroskopiering på mose.
- Undersøke egnethet av mose til å studere metallbelastning og utføre partikkelanalyse i Mo i Rana ved å:
 - o Undersøke hvor god mose er som passiv prøvetaker for partikkelforurensning i luft.
 - o Undersøke om mose er en egnet prøvetaker for å bestemme spredning av metaller fra et industriområde.
 - o Undersøke om mose er en egnet prøvetaker for partikkelanalyse ved bruk av VP-SEM.
- Undersøke metallbelastning og partikler deponert på mose for å øke kunnskapen om luftforurensning i Mo i Rana.

1.2 Avgrensning av oppgaven

Det ble valgt å begrense antallet mosenett som er hengt ut fordi prøvene skulle undersøkes med to teknikker, ICP-MS og VP-SEM. Grunnstoffene som analyseres i bulkanalysen er begrenset fordi det er valgt å legge vekt på aktuelle grunnstoff som knyttes mot industri, jordsmonn og vei, og som kan forventes i partikkelform. Elektronmikroskopiering er en tidskrevende teknikk på tross av at prøvene analyseres automatisk, og derfor ble prøvene med høyest anrikningsfaktor valgt ut til partikkelanalyse.

En mulighet for analyse av forurensning til luft er å ta impaktorprøver. Teknikken krever at værforhold er optimal under prøvetakingen. Det ble tatt noen prøver under feltarbeidet, men det krever et mye større antall prøver for å kunne konkludere på eksponeringen. Bruk av denne teknikken anbefales derfor til videre arbeid.

1.3 Tolkning av resultater

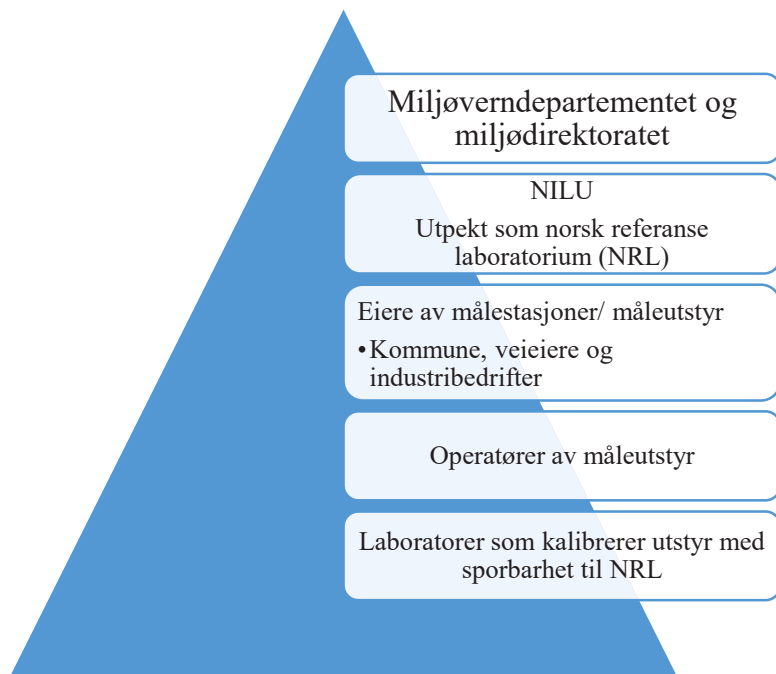
- Det er viktig å påpeke at arbeidet som utføres ikke gir informasjon som kan brukes mot enkeltbedrifter, men industriområde blir diskutert som en helhet. Bedriftene Celsa Armeringsstål AS, Fesil Rana Metall AS, Glencore Manganese Norway og SMA Minerals AS nevnes i oppgaven fordi bedriftene registrerer hoveddelen av utslipp til luft i Mo i Rana kommune (Miljødirektoratet 2014d).
- Moseprøvene kan ikke direkte korreleres til konsentrasjon av metall i luft. Prøvene vil derimot gi en indikasjon på luftkvaliteten. Analyseresultatene gir informasjon om metall tatt opp eller deponert på mose. Det kreves en annen måleteknikk for å konkludere på forventet helseeffekt fra metallbelastningen målt i Mo i Ran.
- Resultatene er analysert fra en begrenset prøveperiode og kan ikke korreleres til eksponering av metall over en lengre periode på bakgrunn av den utførte analysen.
- Forfatteren har ingen informasjon om tiltak arbeiderene tar ved ferdsel på industriområde eller eventuelle målinger av luftkvalitet inne på industriområdet.

Kapittel 2 Luftkvalitet

Luftforurensning er fremmedstoffer i luften som kan ha skadelig effekt på helse eller miljø, i form av gass eller aerosolpartikler. I luften finnes det mange forskjellige aerosolpartikler (kalles også svevestøv), som væske eller fast stoff og det skiller seg fra gass ved at aerosolpartikler sprer synlig lys. Svevestøv og gass er to forskjellige grupper av forurensing (Duffy 2011). Norske kommuner er pliktet til å sette opp målestasjoner, måle luftkvalitet, utforme tiltakskriterier og informere innbyggerne om den kommunale situasjonen. Helsemessig påvirkning av luftforurensning på innbyggerne avhenger av omfanget. Omfanget bestemmes av konsentrasjon og eksponeringstid, samt grad av fysisk aktivitet (i forhold til hvor mye luft som dras inn og hvor langt ned i lungene luften havner). Definerte grenseverdier for gass og svevestøv skal beskytte mennesker, dyr og planter mot skadevirkninger ved direkte eksponering. Grenseverdiene er satt så lavt at de ikke skal gi skadevirkning, ut ifra nåværende kunnskap. Verdiene dekker ikke eksponering på flere måter samtidig, for eksempel ved innånding og eksponering gjennom mat. Helseeffekter knyttet mot luftforurensning er hovedsakelig forbundet med lungesykdommer og hjerte- og karsykdommer (Folkehelseinstitutt 2013). Luftmålinger gjøres for å finne kvantitativ og kvalitativ informasjon om svevestøv. Informasjonen brukes for å kontrollere eksponering til miljøet. Målinger kan utføres for å holde kontroll på industriutslipp, kartlegge eksponering i epidemiologistudier eller for å undersøke spesifikke industrielle prosesser (Vincent 2007).

Organiseringen for måling og kontroll over luftkvalitet er delt inn i flere forskjellige nivåer. Figur 2-1 er en fremstilling på hvordan ansvaret er fordelt i Norge. Øverste leddet, miljøverndepartementet og miljødirektoratet er instansen med hovedansvaret for luftkvalitet. Miljøverndepartementet må forholde seg til krav fra forskrifter og EU-direktiver, og er pålagt å følge opp situasjonen i Norge ved å registrere avvik og gi pålegg ved manglene oppfølging. Under miljøverndepartementet er instansene organisert for å sikre at kontrollen av luftkvalitet er ivaretatt på best mulig måte. Hver av instansene har forskjellige oppgaver for å kvalitetssikre arbeidet som blir utført, ved å bistå med kunnskap, kvalitetssikre laboratorier, prøvetaking,

målinger og databehandling, samt holde rutinemessig drift og vedlikehold. Dette resulterer i kvalitetssikret informasjon til befolkningen (Miljødirektoratet 2014b).

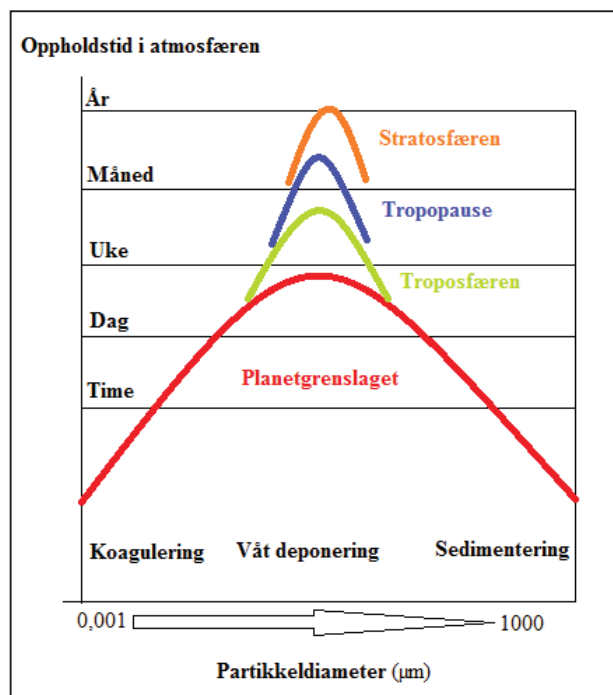


Figur 2-1: Organisering av kvalitetsinstanser for kontroll av luftkvalitet i Norge (Miljødirektoratet 2014b)

2.1 Metrologisk påvirkning på luftkvalitet

Været kan påvirke konsentrasjonen av forurensning i luft. Den største påvirkningen oppstår ved temperaturinversjon. Inversjon betyr at den absolute temperaturen stiger i høyden. Forurensning vil i disse perioder bli stengt inne nær bakkenivå fordi varm luft blir liggende som et lokk over den kalde luften (Wallace & Hobbs 2006). Bakkeinversjon er hovedsakelig et problem under vintermånedene, da luften er kald nærme bakken. Høyden på inversjonen kan variere mellom 10 m og noen få kilometer over bakkenivå. Om vinteren kan inversjon skje både på dagen og natten, men det er mest vanlig på natten. På sommeren kan det også oppstå inversjon, men da vil inversjonen ofte oppstå høyere over bakken, slik at påvirkningen på forurensningskonsentrasjonen blir mye mindre. Bakkeinversjon påvirker hovedsakelig konsentrasjon av partikulært materiale og nitrogendioksid. Påvirkningen på luftkvaliteten fra inversjon avhenger av hvor lenge inversjonen varer og hvor høyt over bakken inversjonen ligger. Inversjonen bryter opp når temperaturforskjellen mellom den nedre og øvre luften blir mindre eller at en sterk vind blåser inversjonen bort (Wolf et al. 2014).

Våt-deponering vil ta med seg partikulært materiale til bakken, og som følge av dette blir konsentrasjonen mindre i atmosfæren (Duffy 2011). Figur 2-2 viser dette.

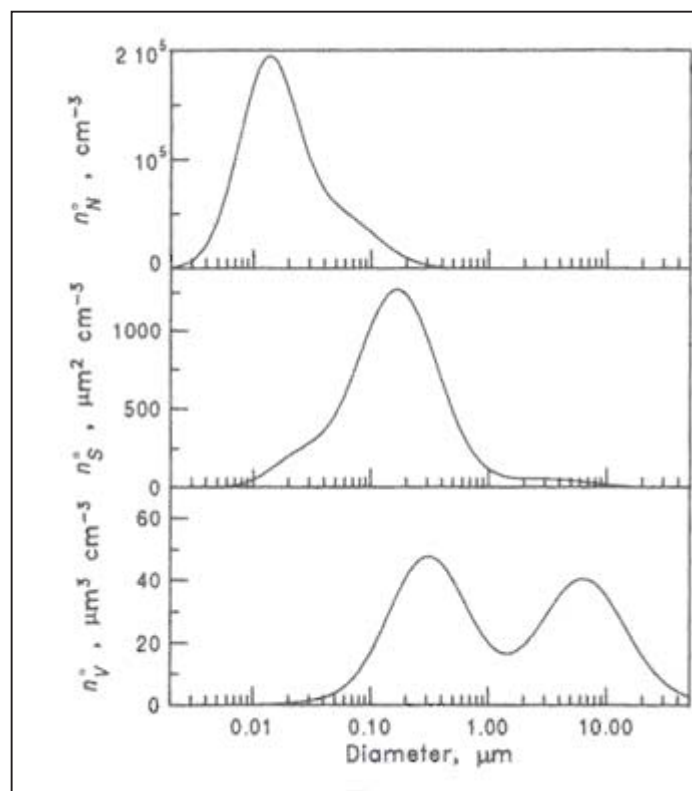


Figur 2-2: Oppholdstid og i hvilken høyde partiklene befinner seg i atmosfæren, samt forventet deponeringssitasjon (etter Jaenicke, 1980)

2.2 Aerosolpartikler

Aerosolpartikler er partikler i atmosfæren som har naturlig- (vind, sjø eller vulkaner) eller antropogent opphav (forbrenningsreaksjoner og industri). Partiklene i atmosfæren deles inn i primærpartikler, partikler som er direkte sluppet ut og sekundærpartikler, partikler som dannes i atmosfæren fra gassfase. Partikler kan deles inn i størrelsesfraksjoner henholdsvis finfraksjon (i denne oppgaven omtales det om partikler mindre enn $1\mu\text{m}$), og grovfraksjon (omtales om partikler større enn $1\mu\text{m}$). Primærpartiklene inneholder grovfraksjon fra industri og naturlige kilder, og finfraksjon fra antropogen sot. Sekundærpartiklene inneholder finfraksjon fra naturlige- og antropogene kilder. Det er et stort størrelsesspenn i partiklene som finnes i atmosfæren, men hovedsakelig har finfraksjonen den høyeste konsentrasjonen. Dette kommer av at grovfraksjonen har kortere levetid i atmosfæren fordi de deponeres raskere (se figur 2-2). Partikler fra industri, sand og havsalt forventes derfor å deponeres nærme kilden. Aerosolpartikler kan endre størrelse og kjemisk sammensetning i atmosfæren med ulike prosesser som, fordamping av vann, koagulering med andre partikler, kjemiske reaksjoner eller metning av vann slik at det dannes tåke eller regn (våt-deponering) (Seinfeld & Pandis 2012).

Flere ulike numeriske skalaer brukes for å uttrykke den kvantitative sammenhengen mellom komponentene i en løsning, basert på masse, mengde, volum eller antall (McNaught & Wilkinson 2000). Ved bulkanalyse vil ofte kvantitative resultat rapporteres som masse av målte komponenter. I den sammenhengen er det viktig å vite hvordan størrelsesfordeling av partikler er i forhold til masse. Figur 2-3 viser forventet fordeling av partikler i normalt urbant miljø.



Figur 2-3: Fordeling av svevestøv i urbane områder (Seinfeld and Pandis, 2012)

Det høyeste antallet partikler befinner seg i den minste fraksjonen, $PM_{0.1}$, men denne fraksjonen har et svært lavt bidrag til den sammenlagte massen (konsentrasjonen) i en prøve. Bulkanalyser i et urbant miljø som oppgir massekonsentrasjonen gir informasjon fra omtrent 95% av den største (1-10 μ m) og mellomste fraksjonen (0,1-1 μ m). Fordelingen av fin og grovfraksjon er forskjellig i ulike typer miljø. Det er flere grunner til dette, hovedsakelig bestemmes det av kilden til aerosolpartiklene, men miljø og klima vil også påvirke størrelsesfordelingen i atmosfæren. Et eksempel er at kondenseringsreaksjoner skjer raskere med finfraksjon, noe som krymper fordelingen av de ulike størrelsefraksjonene. Dette betyr at i miljø der kondenseringsreaksjoner skjer hyppig vil ha et større antall partikler i den største fraksjonen (Seinfeld & Pandis 2012).

Ulike typer miljø har partikler med ulike overflater. I de fleste tilfeller er det nødvendig å definere en størrelse på partiklene. Størrelsesdefinisjonen må være uavhengig av den geometriske diameter fordi den er avhengig av en perfekt sfærisk overflate. Det finnes ulike definisjoner avhengig av det som måles, volum, diameter (aerodynamisk diameter), fysiske egenskaper (ekvivalent anslått areal diameter/ ekvivalent overflate areal diameter) eller masse (masse median aerodynamiske diameter). Det er viktig å vite om størrelsesfordelingen av partikler for å kunne indikere forventet endepunkt i respirasjonssystemet (tabell 2-2). Kjemisk sammensetningen bestemt over hele partikkelen kan brukes for å lage et fingeravtrykk på partikkel, og dette brukes ofte som tilleggsinformasjon i eksponeringsanalyser (Vincent 2007).

Prøvetaking av aerosolpartikler går ut på å skille partiklene fra den omliggende luften. Ved aktiv prøvetaking brukes pumper for å trekke luft gjennom en åpning av kjent størrelse, deretter samles partiklene på et filter eller substrat. Passiv prøvetaking kan for eksempel gjøres i form av biologisk overvåking med mose. Det viktigste å bemerke ved prøvetakingen er hva slags informasjon prøvetakingsmetoden kan gi. Hvis det er viktig å vite sammensetningen av partikler i et bestemt miljø må prøvetakingen gi et representativt bilde av dette. Instrumentell, kjemiske og fysiske egenskaper til partiklene, økonomi og analysemetode bestemmer hvilken prøvetakingsmetode som er best egnet. Aktiv prøvetaking med fraksjonering separerer ulike størrelser av partikler. Metoden har en relativt kort prøvetakingstid og gir informasjon om løselige, tungtløselige og mindre stabile partikler. Passiv prøvetaking har en lengre prøvetakingsperiode, den er avhengig av at partiklene setter seg på substratet og vil gi informasjon om tungtløselige partikler i forskjellige størrelsesfraksjoner (Vincent 2007).

2.2.1 Kjemisk sammensetning av aerosolpartikler

Kjemisk sammensetning av aerosolpartikler rapporteres ofte som konsentrasjonen av sulfat, nitrat, ammonium, organisk materiale, havsalt, hydrogenioner, metallforbindelser og vann. Sulfat, ammonium, organisk og elementært karbon og innskuddsmetaller finnes generelt i finfraksjonen. I grovfraksjonen finnes hovedsakelig silisium (Si), kalsium (Ca), magnesium (Mg), aluminium (Al), jern (Fe) og biologiske partikler (Moreno et al. 2004). Sporelementer i svevestøv kan ha opphav direkte knyttet til utslippskilde, for eksempel fra forbrenningsreaksjoner (gir ofte oksider), stålovner, smelteverk, støv, bremseolje eller avfallsforbrenning. Partikler fra de ulike kildene kan finnes i både fin- og grovfraksjonspartikler (Seinfeld & Pandis 2012).

Sot (kalles også elementært karbon) kommer fra antropogene kilder. Typiske kilder er forbrenningsreaksjoner fra biomasse og fossilt brennstoff. Den kjemiske reaktiviteten til sot er avhengig av nanostrukturen. For å undersøke nanostruktur i sot kreves det et høyoppløselig transmisjons elektronmikroskop. Sot dannes ved forbrenning av drivstoff ved relativ lav temperatur (Fernandez-Alos et al. 2011). Ionisering av karbonatomer og addering av molekyler danner primære sotpartikler. Etter hvert vil sotpartiklene gå sammen å danne agglomerater (Hays & Vander Wal 2007). Den kjemiske sammensetningen av sot avhenger av forbrenningsreaksjonen den stammer fra. Det forekommer varierende innhold av metall i tillegg til karbon og oksygen (Kis et al. 2006).

Det er kjent at størrelsesfordeling på partikler avhenger av miljøet. I $PM_{2,5}$ er det vist at konsentrasjonen minker med en faktor på 2 mellom urbant og ruralt miljø, samt en faktor på 2 fra ruralt til alpint miljø. Dette viser at en stor del av $PM_{2,5}$ gruppen er sot fra dieseleksos (Pöschl 2005).

2.2.2 Veistøv

Vei bidrar i flere byer til hoveddelen av luftforurensning. Partikler fra vei kommer fra eksos, slitasje på bil som bremses, dekk og clutch, slitasje på vei samt resuspensjon av partikler fra veien (Pant & Harrison 2013). I starten var forskning rettet mot utslipp av eksos fra biler, men nyere forskning viser at veistøv og slitasje på bil er en stor bidragsyter av partikulært materiale fra trafikk (Amato et al. 2014). Et gjennomsnittstall for daglig trafikkmengde for de største veiene i Mo i Rana er gitt i figur 2-4.



Figur 2-4: ÅDT av de største veiene i Mo i Rana (kart hentet fra Statens vegvesen)

Det er flere forskjellige metoder som brukes for å detektere og klassifisere veistøv. Både bulkanalyser komplementert med modellering og analyse av partikkelmassekonsentrasjon kan brukes (Weinbruch et al. 2014). I 2014 utførte Weinbruch et.al (2014) en partikkelanalyse ved bruk av SEM for å klassifisere ulike typer veistøv. I undersøkelsen deles resultatene inn i fjorten forskjellige klasser. Tre klasser beskriver bidraget fra veistøv, henholdsvis eksos, slitasje (fra nedbremsing og dekk) og resuspensjon av partikler fra vei som de største klassene. Eksos bestod hovedsakelig av sotpartikler (karbonrike partikler) og noen blypartikler. Partikler fra slitasje karakteriseres ved at de typisk inneholder kobber (Cu), jern, sink (Zn), antimon (Sb) eller barium (Ba). Jern, kobber, antimon og barium brukes som et fingeravtrykk for slitasje fra bremses, og sink er et fingeravtrykk for dekkslitasje. Resuspensjonspartikler er sekundære partikler som inneholder en blanding av partikler. Typisk for denne gruppen er at sotpartikler er blandet med silikat og/eller jernoksid, eller at sot er blandet med sekundære aerosolpartikler.

2.3 Grenseverdier for luftkvalitet

Folkehelseinstituttet (FHI) gav ut et hefte om luftkvalitetskriterier i 2013. I dette hefte anbefales det at grensen for døgndosen av PM₁₀ settes ned fra 50 µg/m³ til 30 µg/m³. Denne endringen krever en lovendring før den kan tas i bruk og er foreløpig bare en anbefaling fra FHI. Tabell 2-1 viser et utdrag av luftkvalitetskriterier gitt av Folkehelseinstituttet og Miljødirektoratet. Verdens helseorganisasjon (WHO) har satt høyere dagsgrenseverdier for PM₁₀ (WHO 2014) enn anbefalingen fra FHI, men denne verdien vil ikke bli gjeldene for Norge hvis loven endres med hensyn til grenseverdi for PM₁₀ konsentrasjonen.

Tabell 2-1: Utdrag fra nasjonale kriterier til luftkvalitet (Folkehelseinstitutt 2013)

Komponent	Tid	Konsentrasjon (µg/m ³)	Antall tillatte overskridelser (dag)	WHO (µg/m ³)
PM ₁₀ ¹	År	40		20
PM ₁₀	Døgn	50	35	50
Anbefalt PM ₁₀	Døgn	30		
PM _{2,5}	År	8		10
PM _{2,5}	Døgn	15		25
Målsetning PM _{2,5}	År	9,3 ²		

¹ Forurensningsforskriften: grenseverdier for tiltak §7-6

² Bakgrunn i byområder

2.4 Partikulært materiale og påvirkning på helse

Konsentrasjon av partikulært materiale i norske byer er ofte målt høyest i tidsrommet mellom oktober og april. Grunnen er at vedfyring og veitrafikk er en stor bidragsyter til partikulært materiale gjennom vinteren, samt hyppigere forekomst av inversjon. Fra veidekket kommer partikulært materiale fra slitasje av veien og oppvirvlet støv som er deponert på eller rett ved siden av veien (Låg 2004).

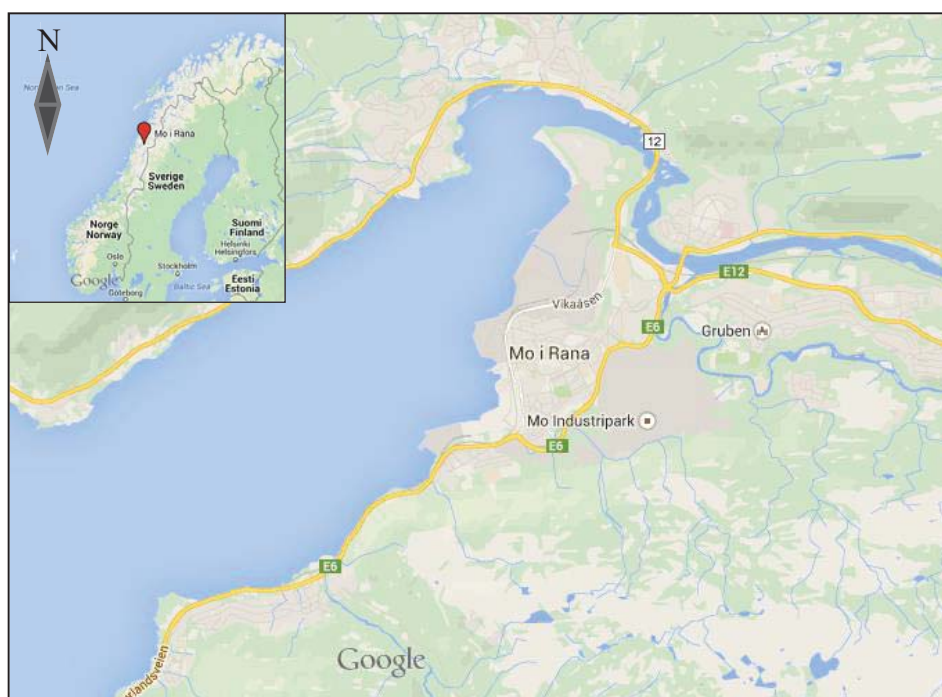
Helseeffektene knyttet til eksponering av svevestøv avhenger av faktorer som konsentrasjon, størrelse på partikler, helsen til eksponerte personer og situasjonen ved eksponering. For forbrenningspartikler er det funnet en sammenheng mellom innholdet av både polyaromatiske hydrokarboner (PAH, dannes ved ufullstendig forbrenning av organisk materiale) og tungmetaller i luft kan føre til betennelsesreaksjoner i luftveiene. For mineralpartikler har sammensetningen, overflate og metallinnhold av både løselige og ikke-løselige mineraler vist negativ helseeffekt. Det er i tillegg funnet at svevestøv kan påvirke fosterdannelse, forårsake effekter på nervesystemet og gi stoffskifteproblemer (Folkehelseinstitutt 2013). Tabell 2-2 viser definisjonen av størrelsefraksjonene, samt forventet endepunkt i luftveiene gitt ut av FHI. Øvre luftveier beskriver nesebor, svelg og strupehodet, og nedre luftveier beskriver luftrør, hovedbronkier og lunger. Avsetning av partikler til nedre luftveier ansees å være den største helserisikoen da partiklene kan krysse barrierer inn i blodbanen (Låg 2004). Finfraksjonen fra antropogene kilder inneholder ofte inflammatoriske, karsinogene og mutagene forbindelser og er derfor kjent for å gi uønsket helseeffekt (Signorell & Reid 2010).

Tabell 2-2: Folkehelseinstituttets definisjon av de ulike partikkelstørrelsene og forventet eksponering i luftveier (Folkehelseinstitutt 2013)

Fraksjon	Størrelse	Hovedkomponenter	Eksponering til
Grovfraksjon	PM ₁₀	Mekanisk bundet partikler, inneholder ofte både organisk og uorganisk materiale.	Øvre luftveier
Finfraksjon	PM _{2,5}	Forbrenningspartikler	Nedre luftveier
Ultrafinfraksjon	PM _{0,1}	Forbrenningspartikler	Nedre luftveier - alveolene

Kapittel 3 Mo i Rana

Mo i Rana ligger i Rana kommune i Nordland fylke. I januar 2015 hadde byen over 26 000 innbygger. Byen er den tredje største byen i Nord-Norge og er ifølge kommunens nettsider «landsdelens industrielle tyngdepunkt» (Jørgensen 2013b). Sentrum av Mo i Rana er orientert mot fjorden mellom havet og et industriområde. Fjell på nord og sør siden av byen gjør at dominerende vindretninger er østlig eller vestlig. Fra Ranafjorden, via Ranaelva mot Mofjellet strekker det seg et større friluftsområde (Rana kommune 2013a). Berggrunnen i Mo i Rana består hovedsakelig av glimmerskifer, fordi byen befinner seg på den kaledonske fjellkjeden (Jørgensen 2013a).



Figur 3-1: Kart over Mo i Rana (Google Maps)

3.1 Industrihistorien til Mo i Rana

På 1600- tallet ble det kjent at Mo i Rana hadde gode muligheter til å etablere industri. Siden byen ligger ved vannet var enkelt å frakte ut produkter, og fjellene i område var godt egnet til gruvedrift. Tidlig på 1900-tallet ble det første lasset med jernmalm skipet ut av byen til England, men det var ikke før under første verdenskrig at tanken om jernutvinning i Mo i Rana virkelig kom for fullt. I 1955, stod industrien klar. Ikke bare økte antallet arbeidsplasser, men prosessen med å bygge en industriby resulterte i firedobling av innbyggertallet i løpet av 1900-tallet (MIP 2013c).

Den økonomiske gevinsten av industriområdet drev utviklingen av et moderne industrisamfunn, men det brakte også med seg bekymring blant lokalbefolkningen. I 1961 byttet jernverket ut konvertoren (renser jernet) og produksjonen gikk uten renseanlegg. Dette resulterte i en rød røyk, og partikulært nedfall som var rødbrunt og magnetisk. Mange bileiere klaget fordi nedfallet ødela lakken, og enkeltpersoner klaget til lokalavisen over røde hus, skitne unger, rødfarget pels på husdyrene og skitne vinduer. I starten var det lite protester mot luftkvaliteten da røyken betød arbeid og velstand i kommunen. I 1964 ble det første renseanlegget montert, men dette anlegget hadde mange feil og mangler. Det var ingen pålagt rensing av utslipp i starten, og 1966 ble problematikken tatt opp på Stortinget for første gang. I løpet av 1970 forbedret støvproblematikken seg etter mye press fra lokalbefolkningen som hadde funnet ut at røyk ikke var synonymt med industri (Slottemo 2007).

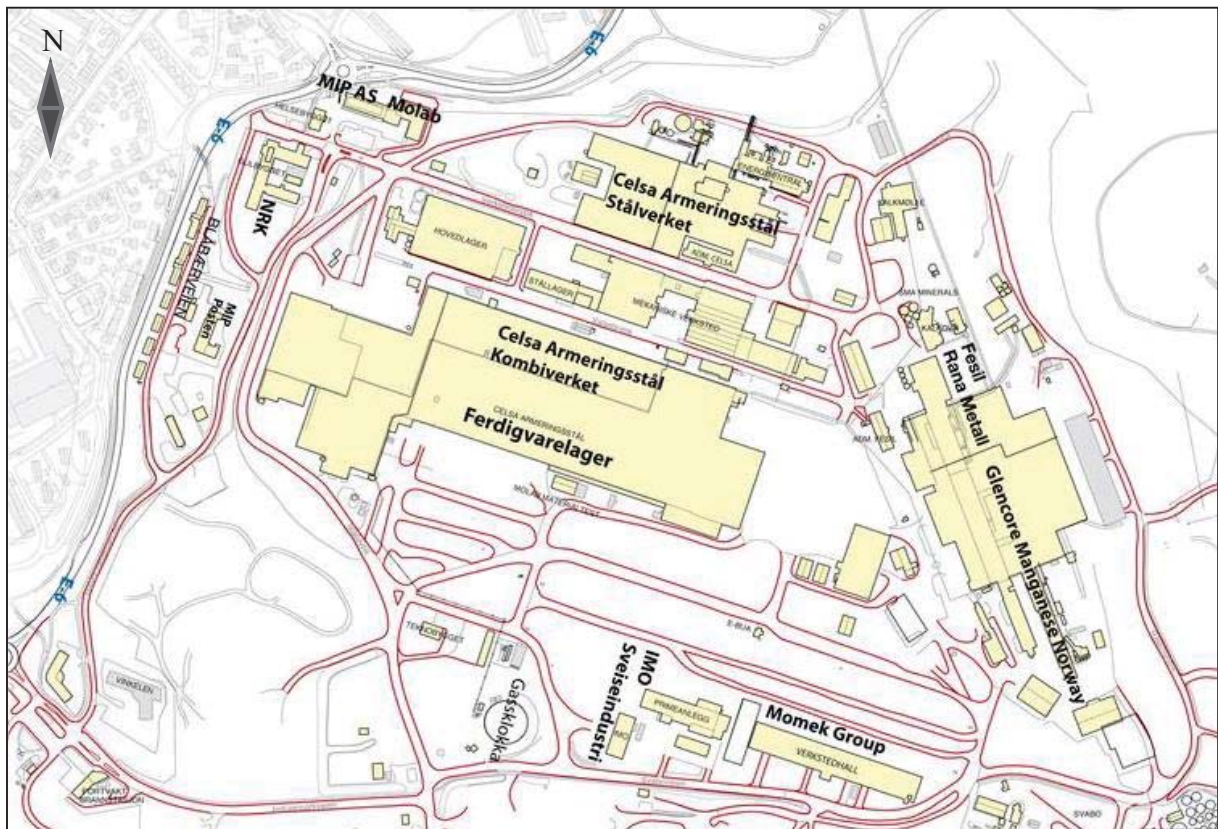
I 1988 ble koksverket i Mo og deler av jernverket lagt ned av staten. Grunnen til dette var at det var for kostbart driftsmessig og koksverket nådde ikke miljøkravene (Karstensen 1991). Det som var igjen av jernverket ble splittet til mindre bedrifter og sammen utgjorde de Mo Industripark. I 1989 ble det opprettet tre bedrifter som skulle drive metallurgisk produksjon, Norsk Ferro AS (krområjern og kromsinter), Norsk Ferrokrom AS (produksjon av ferrokrom) og Rana Metall AS (ferrosilisium). Alle bedriftene flyttet inn i de gamle lokalene fra jernverket, og dette betød at utslipp kom fra flere kilder sammenliknet med tidligere, noe som gav et subjektivt inntrykk av at forurensningen hadde økt igjen. Produksjon av ferrosilisium ved Rana metall AS gav en stank av svovel som bekymret og plaget innbyggerne, men utslippene var under forurensningslovens tiltaksgrense. Utslippene gav bekymring nok til at jordsmonn, vegetasjon, ferskvann og dyreliv ble undersøkt for innhold av tungmetaller. I 1989 fikk Rana-samfunnet en miljøpakke fra Miljødirektoratet for å redusere utslipp i luft og vann. Det ble da satt en målsetning om at nedfall av svevestøv skulle reduseres fra over 50 g/m² til under 10 mg/m² per måned i løpet av 1992 (Slottemo 2007).

I oktober 2000 ble det opprettet et forbrenningsanlegg for spesialavfall i Mo som skulle ta imot avfallet fra industriområdet (husholdningsavfall, spesialavfall og våtorganisk avfall) samt spesialavfall fra resten av Norge. Dette skapte protester fordi det var forventet at forbrenning av spesialavfall ville gi økt luftforurensning. SFT (Statens Forurensningstilsyn, nåværende Miljødirektoratet) hevet utslippskvoten for NNEG (Nord-norsk energigjenvinning) slik at de kunne bygge renseanlegget og samtidig måtte vedtaket begrunnes (Slottemo 2007). Dette skriver SFT i begrunnelsen til miljødirektoratet september 2001: *«Dagens nivå av luftforurensninger i Mo i Rana er uønsket høyt, men utløser høyst sannsynlig ikke negative*

helseeffekter blant befolkningen. Forurensningssituasjonen ventes å bli vesentlig bedre i årene framover. SFTs vurdering er at anlegget til Nord-Norsk EnergiGjenvinning ikke vil endre denne utviklingen. SFT tilrår derfor at klagen ikke tas til følge» (Syvertsen 2001).

3.2 Industriområdet i dag

I juni 2014 bestod industriparken av 106 bedrifter med til sammen 2017 ansatte. Mo industripark består av flere forskjellige bedrifter som driver prosessindustri, verkstedindustri og serviceindustri. Stålverket har drevet med smelting av jern siden 1955 og hadde i 2013 en kapasitet på 1 000 000 tonn i året. Skrapstål er grunnlaget for produksjon av armeringsstål. I dag er det tre bedrifter i Mo industripark som driver smelteverk: Celsa armeringsstål, Glencore Manganese Norway AS og Fesil Rana metall AS (MIP 2013a).



Figur 3-2: Kart over Mo Industripark (Mashupforge 2014)

Finansiering for å redusere utslipp i Mo i Rana er delt inn i tre der Rana kommune betaler 25% og Statens veivesen betaler 25% og de resterende 50% er fordelt på bedriftene: Celsa Armeringssål AS, Glencore Manganese Norway AS, Fesil Rana Metall AS, SMA Minerals AS, Rana Gruber og Mo industripark. Generelle tiltak som er gjort ved bedriftene for å minke utslipp er effektivisering/ optimalisering av industriprosessene, utskiftning av ovner, feiing av vei for å minke bidraget av veistøv og det er startet bruk av fjernvarme (Rana kommune 2013b). Tabell 3-1 viser en oversikt over spesifikke tiltak, utarbeidet av Rana kommune og aktuelle bedrifter, for å minke utslipp.

Tabell 3-1: Tiltak for å minke utslipp av partikulært materiale (Rana kommune 2013b)

Celsa Armeringsstål AS	Glencore Manganese Norway AS	Fesil Rana Metall AS	SMA Minerals AS
Ny teknologi for å fange opp kvikksølv (2008)	Nytt kvikksølvrenseanlegg (2008)	Fluor utslipp eliminert i 2011	Anskaffelse av støvrenseanlegg (2008)
Nytt filteranlegg på to av lagertankene (2010)	Bruk av kjemikalier på jord som ikke er asfaltert	Feiing av uteområder med vann gjennom sommerhalvåret	Mindre lass på lasteplan, og oppbygning av kantene
Optimalisering av slaggbehandling	Fange opp støv ved opplastning (blir gjort ved bruk av vannkanon)		Hyppigere kosting/ feiing av uteområder
Vanning og bruk av klor ved skraplagringsområdet (2013)	Forbedre oppsamling av støperøyk		Redusere høyde på steinrankene
Asfaltering av lagerområdet (2009)	Asfaltering foran smelteverket		
Innkjøp av bedre skap samt bedre rensing av skrapet	Bruk av slagg med kontrollert fuktighet		
Optimalisere avsug	Gruvedrift settes på vent ved ugunstige vær-situasjoner		
	Overvåking av støvutslipp med kamera og måleutstyr for PM		
	Egen opplæring av lastebilsjåfører		

3.2.1 Celsa Armeringsstål AS

Celsa Armeringsstål AS ble opprettet i 2006 og er en del av den spanske Celsa gruppen. Bedriften drifter et stålvalseverk og et kombinert valseverk for armeringsstål og metalltråder (Miljødirektoratet 2010). Celsa Armeringsstål AS tar imot rundt 990 000 tonn stålskrap per år og omdanner det til billets (lange emner på mellom 7 og 13 meter som kan veie opp til 2,6 tonn). Dette gjøres ved å smelte stålskrapet om til flytende stål. I denne prosessen vil det dannes avfall i form av slagg, støv og glødeskall. Totalt distribueres mellom 550 000-600 000 tonn ferdig stålprodukter, der 90 % sendes ut av Mo i Rana, hovedsakelig til nordiske land (MIP 2013a).

3.2.2 Glencore Manganese Norway AS

Mellom 1990-2003 ble det produsert ferrokrom, men etter 2003 ble bedriftene som produserte ferrokrom solgt og det ble startet produksjon av manganlegering. I november 2012 tok Rana bedriften Glencore Manganese Norway AS over smelteverket for Vale Manganese Norway. Glencore produserer manganlegeringer i form av ferromangan og silikomangan. I produksjonen brukes to smelteovner som har en kapasitet på 120 000 tonn tilsammen (MIP 2012). Glencore slipper ut NO_x og SO₂ som kommer fra transport og partikulært materiale som stammer fra smelteverkene (Miljødirektoratet 2014d).

3.2.3 Fesil Rana Metall AS

Fra høsten 1989 startet Fesil Rana metall produksjon av ferrosilisium (produserer på to ovner). Bedriften er verdensledende produsent av ferrosilisium. Ferrosilisium fjerner oksygen fra stål og er en legering i stål- og støpejern produksjon. Ved produksjon av rustfritt stål er ferrosilisium en viktig ingrediens (FESIL 2014a). Mikrosilika er et biprodukt i ferrosilisium produksjonen. Dette er støv som samles opp og brukes for å forsterke forbindelsene i betongproduksjon (FESIL 2014b).

3.2.4 SMA Minerals AS

SMA minerals startet i 1998 og en del av SMA minerals gruppen som sprer seg over flere land i Europa. Bedriften har fokus på støvutslipp og kjemisk håndtering i prosessen der det dannes kalkstein. Det vil dannes slagg og støv fra produksjonen, som kan brukes i asfaltbygging eller resirkuleres og brukes i prosessen til kalk (Dahlgren 2007).

3.3 Målinger av luftkvalitet i Mo i Rana

I 1989 startet Rana kommune overvåking av luftkvaliteten i Mo i Rana der det ble målt svevestøv ved Gruben kirkegård og støvnedfall på åtte forskjellige plasser rundt sentrum av Mo i Rana (Langsnes, Mobekken, Mo fødehjem (sentrum), Moheia (E6), Sagbakken, Selfors, Gruben og Hammern). Målestasjonene ble redusert til fire i 1995 (henholdsvis Langsnes, Mo Kirkegård, Gruben og Hammern). I 1991 startet Rana Gruber et eget luftovervåkingsprogram ved å sette ut fire støvnedfallsbøtter (henholdsvis Koksverklab, Jægerheim, Koksverkskaia og Vika) (Hunnes 2009).

I 1998 ble overvåkingsprogrammet for svevestøv utvidet av Rana kommune med opprettelse av en målestasjon ved Moheia kirkegård, som i 2002 ble flyttet til Moheia idrettsplass og oppgradert til en døgntkontinuerlig målestasjon. I 2002 slo MIP og Rana Gruber overvåkingsprogrammene sammen og ni nedfallstøvbøtter var nå i bruk (hhv. Hammeren, Gruben, Mo kirkegård, Langneset, Moheia, Mobekkleira, Jægerheim, Koksverklab og Messa). I 2002 ble nedfallstøvet analysert for bestemmelse av: jern, sink, bly og krom (Cr). Krom ble byttet til mangan (Mn) i 2003 i sammenheng med at produksjonen endret fra ferrokrom til ferromangan (Hunnes 2009). I 2010 ble målestasjonen ved Gruben kirkegård lagt ned på bakgrunn av at det ikke ble målt noen overskridelser ved denne stasjonen i 2009 (Hunnes 2010).

Hovedsakelig er det PM₁₀ konsentrasjonen og støvnedfall som er analysert i Mo i Rana. NILU har gitt ut årsrapporter fra målinger utført av Molab fra 2009 til 2013. I disse er svevestøvkonsentrasjon registrert, noen utvalgte konsentrasjoner av metaller er bestemt og forholdene er satt i sammenheng med værdata (Hunnes 2009; 2010; 2011a; 2012; 2013). Utover dette er det utført ulike forsøk for å kartlegge omfanget av luftforurensning i Mo i Rana, ved analyse av mose (2001; Steinnes et al. 2007; 2011), SEM-analyse av nedfallsstøv på Moheia (Hulbekkmo et al. 2008; Hunnes 2011b), utvidet totalanalyse av svevestøv fra utvalgte punkter (Hunnes 2007) og ved datamodellering (Tønnesen 2008). Resultatene fra datamodelleringen vises i tabell 3-2.

Tabell 3-2: Kilde og fordeling av svevestøv (Tønnesen, 2008)

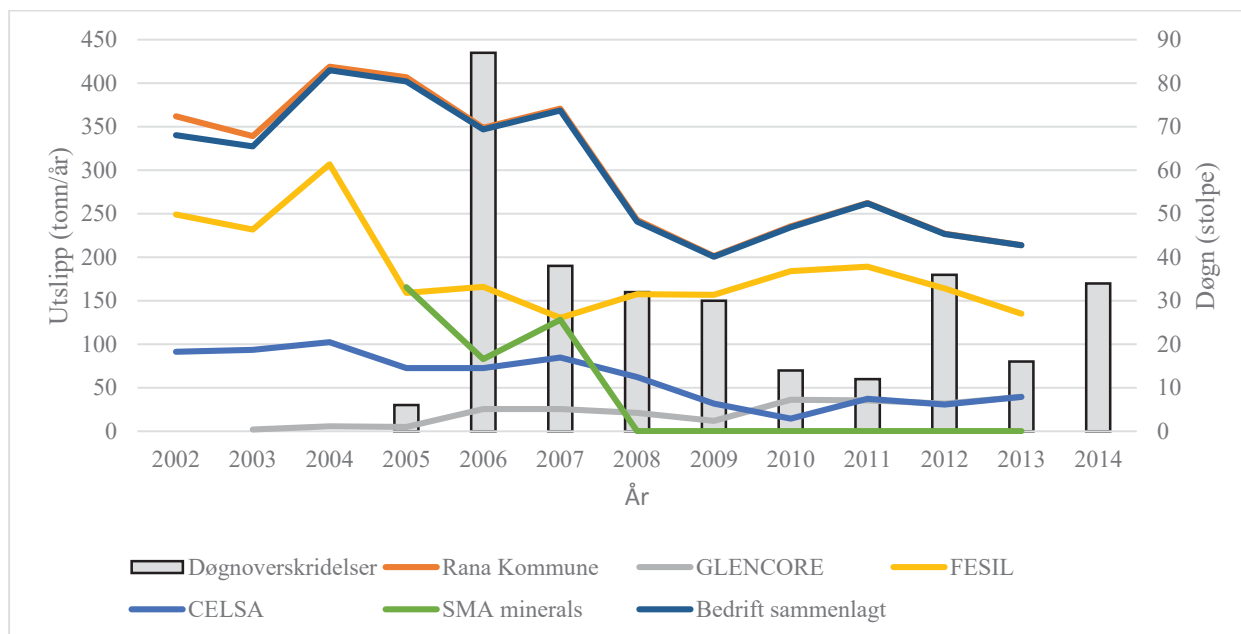
Kildegruppe	Utslipp av svevestøv(tonn/år)
Vedfyring	72
Vegtrafikk	14,7
Industriutslipp, skorsteiner	298,2
Industriutslipp, diffuse kilder	363,9

Tabellen viser at industrien står for nærmere 90 % av utslippet av svevestøvet. Resultatene er et estimat av utslipp på årsbasis.

Etter oppdrag fra klima og forurensningsdepartementet (Klif som nå er miljødirektoratet) ble det gjort undersøkelser av atmosfærisk nedfall på mose i 2000, 2005 og 2010 av Steinnes et al. I undersøkelsene fra 2010 rapporteres det «alvorlig forurensning» av Li (litium), Be (beryllium), Mn, Zn, Te (tellur), W (wolfram) og Pb (bly) i Mo i Rana. Utenom målingene av Cr er det ingen endring/ bedring av konsentrasjonene målt i Mo i Rana.

I 2014 leverte I. Pettersen en masteroppgave med tittelen «Metallbelastning i Mo i Rana studert ved transplanterte moseprøver». Oppgaven illustrerer at 39 metaller kan knyttes til utslipp i Mo industripark i varierende grad, og at konsentrasjonene avtar raskt fra utslippspunkene. Generelt viser Cd (kadmium), Cr, Mn, Pb og W det høyeste forholdet relativt til ueksponert mose, opptil 200 ganger av utgangsnivåer. De høyeste konsentrasjonene er målt for Al, Ca, Fe, Mg og Mn, men disse grunnstoffene har høye utgangsverdier i mose. Bor (B), Ba, Hf (hafnium), Mo (molybden), Nb (niob), V (vanadium), Zn og Zr (zirkonium) viser også relativt høye nivåer med >30 ganger utgangsnivåer. I oppgaven anbefales det at enkelte områder inne på industriområde undersøkes med tanke på arbeidsmiljø for ansatte i bedrifter i industriparken. Anbefalingen baseres på at målinger av Be, Cd, Cr, Mn, Pb og Zn viser seg å være 10-26 ganger høyere inne i industriparken i forhold til ved Moheia målestasjon.

Miljødirektoratet har gitt ut årlig utslipp av PM til luft fra industrien i Mo i Rana. Figur 3-3 viser utslippet av PM i Rana kommune, bidraget fra de fire respektive bedriftene hver for seg og samlet (bedrift sammenlagt). I 2008 satte SMA minerals på et filter noe som vises tydelig på utslippet av partikler. Rana kommune og total utslipp fra de fire utvalgte bedriftene overlapper fra 2005, noe som viser at de fire bedriftene hovedsakelig står for utslipp av PM₁₀ (Miljødirektoratet 2014g).



Figur 3-3: Årlig utslipp av partikulært materiale til luft fra industri (instov) (Miljødirektoratet, 2014g) og antall registrerte døgnoverskridelser ved Moheia målestasjon per år

3.4 Tidligere funn fra SEM-analyse av støvfilter i Mo i Rana

Det er utført flere undersøkelser der det brukes sveipelektronmikroskop for å se på filter i Mo i Rana. Bakgrunnen for undersøkelsene er å finne ut hvor partiklene stammer fra. I 2008 ble det lagt vekt på å lage et partikkelatlas i en rapport fra Molab AS (Hunnes & Hulbekkmo 2008). Filterprøver ble tatt fra ulike steder inne på industriområde, direkte rettet mot utvalgte utslippspunkter i de ulike bedriftene. Partiklene ble karakterisert som røyk-, kuleformet- eller bearbeidede partikler og det kjemiske innholdet av partiklene ble bestemt med røntgenmikroanalyse (EDS). Resultatene vises i tabell 3-3. Denne rapporten er senere brukt for å finne igjen de karakteristiske partiklene på filter utenfor industriparken for å se om utslippet kan knyttes opp mot hverandre. Rapportene gir ikke noen kvantitativ informasjon i forhold til om det er ulike forhold mellom bestemte metaller fra de ulike prøvepunktene eller antall partikler som er funnet fra hver bedrift.

Tabell 3-3. Utdrag fra aktuelle bedrifter fra tabell 2 og 3 i «Kildekarakterisering av utslippspunkter i Mo Industripark» (Hulbekkmo og Hunnes, 2008)

Bedrift	Aktivitet	Partikkel klasse	Si	Mg	Mn	Ca	Zn	Fe	Cr	Pb	Al	K
Celsa	Primæravslag	Kuler	x				x	x				
	Sekundæravslag	Røyk/kuler/bearbeidet	x	x	x		x	x				
	Diffuse utslipp	Røyk/kuler	x				x	x	x			
	Emneovn	Kuler						x		x		
	Skraphåndtering	Bearbeidet						x				
	Elektroslag	Bearbeidet	x	x		x						
	Slaggsikting	Bearbeidet	x	x	x	x		x			x	
	Øseovnslegg	Bearbeidet	x	x	x	x					x	
	Elektroslag. Multiserv	Røyk(karbonholdige)		x				x			x	
	Lansing skoller	Røyk/kuler						x				
Fesil	Lanternine	Røyk/ kuler (svært små)	x									
	Nødkorstein	Røyk/ kuler (svært små)	x									
	Rengasspipe	Røyk/ kuler (svært små)	x									
	Tappegass	Røyk/ kuler	x									
SMA	Dolomit	Bearbeidet		x		x						
	Kalkstein	Bearbeidet	x	x		x					x	x
Glencore	Støperøyk- SiMn	Røyk/kuler	x		x			x				
	Støperøyk -HCFeMn	Røyk/kuler			x			x				
	Lekkasjerøyk-HCFeMn	Kuler	x		x			x			x	x
	Metallhåndtering-SiMn	Bearbeidet	x		x							
	Slagghåndtering-SiMn	Bearbeidet	x		x							
	Slagghåndtering-HCFeMn	Bearbeidet		x	x						x	

Kapittel 4 Biologisk miljøovervåking

4.1 Luftkvalitetsmåling ved bruk av mose

Ideen om å bruke biologisk materiale til miljøovervåking startet med en rapport skrevet av Nylander i 1886 som tar for seg lav i Paris (Wolterbeek 2002). Bruk av mose i biologisk overvåking startet sent på 1960-tallet. Mose er en velegnet bioindikator fordi den er uten kutikula og indre transportsystem. Mose vil absorbere næringsstoffer fra luften ved passivt opptak, i motsetning til andre planter som tar opp næring gjennom røttene (Gjengedal & Steinnes 1990). Sammenliknet med annet organisk materiale, for eksempel jord, er mose mer effektivt på grunn av et mye større overflateareal (Steinnes 2008). En fordel med bruk av mose i forhold til ulike typer filter er at mose absorberer uavhengig av underlaget mosen vokser på. Mose kan også brukes i biologisk overvåking av organiske forurensning, som PAH, radionukleotider og metalloider på en svært kostnadseffektiv måte (Ares et al. 2012; Cenci 2008). En utfordring ved biologisk miljøovervåking ved bruk av mose er at opptaket av metaller til mose avhenger av miljøet den befinner seg i. Opptak avhenger av ulike faktorer som pH, temperatur, konsentrasjon av sjøsalt og artsspesifikke variasjoner (Gjengedal & Steinnes 1990). Et laboratorieforsøk på sorpsjon og retensjon av tungmetaller i *Hylocomium splendens* gav ordenen kobber og bly > nikkel > kobolt > sink og mangan (Rühling & Tyler 1970). I dette forsøket ble retensjon og sorpsjon av andre ioner også testet. Det ble funnet at kalsium, mangan og jern kontinuerlig tas opp av *H. splendens* uavhengig av årstrinn. Mose som vokser i årstrinn har et nytt skudd for hvert år.

Det er to ulike metoder ved bruk av mose i biologisk miljøovervåking. Den enkleste metoden består av to trinn; innsamling av mose og analyse etter dekomponering. Ved å bruke en moseart som vokser i årstrinn, kalt etasjehusmose (*H. splendens*) kan resultatene knyttes til ulike år. Miljøovervåking med mose som plukkes ved prøvelokaliteten har en fordel ved at det er en enkel og billig metode. Ulempen med denne metoden er at den avhenger av at mose finnes naturlig voksende på det ønskede område. I undersøkelser av mose i sammenheng med luftforskning bør mosen hentes fra åpne områder, der den ikke påvirkes fra bebyggelse, samt at det tas et representativt antall eksemplarer. Et stort prøveantall vil, statistisk sett, gjøre det mulig å se bort ifra genetisk variasjon innenfor samme art (Steinnes 1995).

Den andre metoden går ut på å plukke mose fra et sted med lite forurensing og henge den opp i nett på ny lokalitet. Metoden ble funnet opp av Goodman og Roberts i 1971 (kalt moss-in-bag/ moss-bag på engelsk). Fordelen med denne metoden er at eksponeringstiden er definert. Sammenliknet med den andre metoden vil mosenett-metoden egne seg bedre ved steder der mose ikke vokser naturlig (Culicov et al. 2005). En annen fordel er at mosen henges opp over bakken i en definert høyde. Når mosen henger over bakken vil prøvene bli mindre påvirket av regndråper som spretter tilbake fra bakken eller jord som legger seg på mosen (Berg & Steinnes 1997). Mosenett-metoden er en mer omfattende miljøovervåkingsmetode enn den andre metoden og egner seg derfor bedre til mindre studier over et mindre område. Mosenett-metoden er ikke standardisert enda og det er derfor ikke mulig å sammenlikne resultater fra ulike områder. Miljøovervåking ved bruk av mosenett er hovedsakelig brukt i uorganisk forurensingsstudier frem til nå (Ares et al. 2012).

4.2 Mosearter

Det er relativt fritt hvilken moseart som kan benyttes i mosenett, men arten bestemmer opptaket av metaller. Opptaket av metaller avhenger av ulike faktorer som (i) morfologien til planten, hvor mye av planten som har potensialet til å bli eksponert, (ii) pH og (iii) det aktuelle overflatearealet, det arealet som er i direkte kontakt med omringende miljø. Ofte vil tilgjengeligheten av arten bestemme hvilken moseart som brukes (Ares et al. 2012). I forskningssammenheng er det brukt flere forskjellige mosearter. For miljøovervåking med mosenett er det ofte *Sphangnum* familien som blir brukt (Ares et al. 2012). Artene som går igjen i forsøk gjort i Nord-Europa er *Pleurozium schreberi* og *Hylocomium splendens* (Dołęgowska et al. 2013; Harmens et al. 2010).

Kapittel 5 Måling av totalkonsentrasjon

Måling av totalkonsentrasjon kalles også bulkanalyse. Det finnes flere forskjellige teknikker der totalkonsentrasjoner kan bestemmes. En vanlig teknikk som brukes for totalkonsentrasjonsmåling av uorganiske forbindelser er ICP-MS.

5.1 Dekomponering

Dekomponering av prøver løser opp celler og partikler som kan binde opp analytt. Da vil organisk og uorganisk prøvemateriale brytes opp og bringe ioner ut i løsning. Når analytten er i løsning er den fri til å analyseres. Det finnes flere forskjellige metoder for å dekomponere prøver, et eksempel er mikrobølgeassistert dekomponering med Ultraclave (Kingston 1998). Dekomponering med Ultraclave skjer ved kjemisk reaksjon og varme. Høy temperatur gjør at reaksjonene skjer mye raskere. Et høyt trykk inne i et lukket kammer påføres av en inert gass, N_2 , som gir et lavere damptrykk enn det ytre trykket. Dette gjør at prøvene ikke koker. Et lokk på hver av prøvene hindrer kryss-kontaminering, som kan forekomme hvis det skjer en eksoterm reaksjon i en av beholderne. Prøvene settes i en posisjonskarusell og senkes ned i en load. Loaden er et kar bestående av syre, vann og hydrogenperoksid. Syre og vann lager ioner i løsning som ordner seg etter et påført magnetisk felt. Dipolegenskapene til vannet vil dreie molekylene etter vekselvirkning fra det magnetiske feltet, og når vannmolekylene snus raskt produseres det friksjonsvarme. Det samme vil skje med dipoler i prøven, men dette er en mindre bidragsyter til varme. Vann har en god ledningsevne av varme og loaden vil ta imot overskuddsvarme som produseres i prøven ved eventuelle eksoterme reaksjoner. Hydrogenperoksid i loaden er tilsatt for å redusere eventuelle nitrose gasser til nitrat og noe til nitrogen, som kan dannes underveis i dekomponeringsprogrammet.

Mikrobølgeassistert dekomponering kan utføres med forskjellige kjemiske reaksjoner for eksempel ved redoks-reaksjon med en oksiderende syre, eksempelvis salpetersyre (MILESTONE 2008). Det er viktig å velge riktig syre som passer til det bestemte formålet (Jensen 2012). Salpetersyre er en mye brukt syre i dekomponering av organiske forbindelser fordi det er en sterkt oksiderende syre som tåler høy temperatur. Saltsyre egner seg til dekomponering av uorganiske forbindelser fordi den er en kompleksbinder og kan stabilisere ionene i løsningen. En blanding av salpetersyre og saltsyre egner seg til analyse av mange grunnstoff, men denne blandingen egner seg ikke til dekomponering av for eksempel silikater. For nedbrytning av silikater brukes ofte fluss-syre (HF) (Bye 2009).

5.2 ICP-MS

ICP-MS er kjent for å være en rask og god analyseteknikk med relativt lav deteksjonsgrense. Metoden har god presisjon og nøyaktighet, samt høy selektivitet og kan brukes i multigrunnstoff analyser. ICP-MS kan brukes som en kvalitativ eller en kvantitativ metode. Det finnes flere forskjellige typer massespektrometer. Et induktivt koblet plasma massespektrometer med trippelkvadropol, som ble benyttet i dette arbeidet, inneholder et injeksjonssystem, ioniseringskammer, et system som samler ionestrømmen, en massesepareringsenhet bestående av kvadropol, et reaksjonskammer og en kvadropol til før detektoren. Elektronstrømmen blir presentert som et masse over ladnings-forhold (m/z) etter at resultatene er databehandlet (Agilent Technologies2005).

For at analytten skal kunne måles som masse over ladning (m/z) må den finnes på ioneform. Væskeprøven føres inn i ionisasjonskammeret ved bruk av peristaltiske pumper og en bæregass for at det skal være en jevn strøm av prøve. En forstøver velger ut dråper med bestemt størrelse og de store dråpene blir forhindret i å entre systemet. Ioniseringskilden er et induktiv koblet argon plasma som har svært høy temperatur grunnet friksjonsvarme. Når prøven sendes inn vil den fordampe og atomer med lavere ionisasjonspotensialet enn argon vil ioniseres. Deretter sendes ionene i en fokusert strøm mot masseseparasjonsenheten (Hoffmann & Stroobant 2007).

Masseseparasjonsenhetene (kvadropolene) består av fire parallelle staver med varierende veksel- og likestrøm. Stavene danner et kompleks elektromagnetisk felt som slipper igjennom ioner med et bestemt masse over ladning (m/z) forhold. Når ionene har beveget seg gjennom kvadropolen går de over i et reaksjonskammer. Her kan det sendes inn bestemte gasser som kan reagere med ionene og danne nye m/z forhold, for eksempel oksygen-gass (O_2). Dette kan brukes til for eksempel å reagere bort interferenser med lik m/z verdi som analytt eller binde opp analytt for å endre m/z verdi. Etter en ny kvadropol velges det ut ioner med en bestemt m/z verdi som sendes videre til en detektor (Agilent Technologies2005).

5.3 Interferenser

ICP-MS metoden er spesifikk for et gitt m/z forhold og derfor detekteres atomer og molekyler uavhengig om det er flere komponenter som har samme forhold. Metoden er spesielt utsatt for interferenser som spektral- og matriksinterferenser. Spektralinterferenser kan forutsees ved bruk av interferenstabell, periodesystem eller ved å se etter karakteristiske isotopforhold og måle standardløsninger (Jensen 2013). Matriksinterferenser skjer dersom prøven tetter systemet, at atomene er så store eller så mange at de dytter hverandre i systemet slik at de ikke når detektoren. Hvis prøven har veldig høye konsentrasjoner av analytt bør prøven fortynnes, også hvis prøven inneholder mange grunnstoff som lett ioniserer. Matriksinterferenser korrigeres for ved bruk av internstandard (Jensen 2013).

Et reaksjonskammer kan brukes for å håndtere ulike interferenser. Hvis analytt er bundet opp til en polyatomær forbindelse kan reaksjonskammeret brukes for å skille molekylene fra hverandre. Dette gjøres ved å bruke en reaksjonsgass, som beskrevet tidligere. En annen måte å bli kvitt interferenser er å bruke en kollisjonsgass, som for eksempel helium-gass (He). Dette er en inert gass som vil kolliderer med forbindelser, bryte svake bindinger eller dytte de ut av ionebanen slik at de ikke når neste kvadropol (Hoffmann & Stroobant 2007).

Kapittel 6 Partikkelkarakterisering ved bruk av elektronmikroskop

Sveipelektronmikroskop likner på vanlige optiske mikroskop. Forskjellen er at elektronmikroskop detekter bølger utenfor det synlige spekteret (Skoog et al. 2007). SEM brukes som et verktøy for å gi informasjon utover det vanlige bulkanalyser gir. Typisk informasjon som kan hentes ved bruk av et elektronmikroskop er, kilden til partikkel, om partikkelen er satt sammen av flere partikler, surheten, hygroskopisk karakter og forventet kjemisk reaksjon (Signorell & Reid 2010).

6.1 Sveipelektronmikroskop

Kildekarakterisering baseres ofte på bulkprøver der det brukes avanserte statistiske metoder for å undersøke fordeling av partikler. Bulkanalyser er en mer tidseffektiv metode, der informasjonen gir et estimat på partikkelfordelingen. SEM-analyse brukes for å karakterisere hver partikkel for seg, basert på morfologi og størrelse. Ved å koble til en røntgenstråle detektor (EDX) kan kvantitativ og kvalitativ informasjon om kjemisk sammensetning opptas. Tilsammen gir dette nok informasjon til en detaljert partikkelklassifisering slik at partiklene kan fordeles i ulike grupper (Ebert et al. 2012). Ideen om å bruke elektronmikroskop i biologisk miljøovervåkning ble forslått i 1996 av Marinov, Tsemma og Pashov. I artikkelen *Environmental monitoring in Bulgaria with superprobe instrument* blir det beskrevet hvordan SEM/EDX kan brukes som analysemetode på biologisk materiale (Haapala & Kikuchi 2000).

Et sveipelektronmikroskop består av et filament (elektronkilde), en kolonne, elektrondetektor og et vakuum system. Elektronkilden produserer elektroner fra termisk emisjon eller ved et elektrisk felt, før elektronene akselereres mot kolonnen. I kolonnen vil elektronstrålen konsentreres av tre magnetiske linser. Strålen formes til ønsket størrelse fra spalter plassert mellom linsene. For at det skal være mulig å skanne over en prøve er det lagt på skanne spoler, disse brukes også til å bestemme forstørrelsen på bildet. Det er svært viktig at elektronkanonen er under vakuum hele tiden for at elektronkilden ikke skal ødelegges av høyspenningen. Vakuomet i kolonnen hindrer også at elektronene spres, slik at de går i en rett bane ned mot prøven (Exner & Weinbruch 2004).

Sveipelektronmikroskop som brukes ved detaljert partikkelkarakterisering består ofte av detektor for sekundærelektroner (SE), backscatterelektroner (BE) og en røntgendetektor (EDX) for elementkarakterisering. Når en prøve bestråles med en primærelektronstråle dannes flere typer signaler som må detekteres med ulike detektorer. Sekundærelektroner dannes fra overflaten av prøven, nesten uavhengig av atomsammensetningen, og gir morfologisk informasjon. Detektoren for SE er plassert på den ene siden av kammeret, med en lav spenning slik at sekundærelektroner ledes til detektoren. Backscatterelektroner er elektroner som kommer fra primærstrålen og som sendes tilbake når de treffer prøven. Ved tyngre element blir flere elektroner reflektert tilbake og dette vises som et sterkere signal på bildet. Energien som er satt på primærstrålen, tykkelsen og kjemiske sammensetning i partikkel bestemmer hvor dypt elektronstrålen trenger inn i prøven. Hvis energien er for stor vil strålen trenge igjennom partikkelen og signalene spres fra kantene på partikkelen. Backscatter-elektrondetektoren er orientert i en ring over prøven. Backscatterbilder (BEI) påvirkes av skyggeeffekt fordi elektronene ikke trekkes mot detektoren slik som sekundærelektroner. Skyggeeffekten er størst for prøver med ujevn overflate. Skyggeeffekten kan begrenses hvis det brukes en SSD (engelsk: solid-state detector), en detektor som er formet som en ring og delt inn i ulike segmenter. Dette gjør at delen av detektoren som er operativ kan stilles og dermed bestemmes vinkelen det er aktuelt å detektere elektronene. Backscatterelektroner gir mindre morfologisk informasjon enn sekundærelektroner fordi de går inn i prøven (Exner & Weinbruch 2004). Røntgendetektoren leser av karakteristiske røntgenstråler som dannes når prøven bestråles. Hvis det kreves mer omfattende informasjon om prøven brukes høyoppløselig transmisjons elektronmikroskop. Der vil elektronstrålen penetrere prøven og detekteres under prøven. Dette kan gi informasjon ned på atomnivå, om sammensetning og orientering av forskjellige grunnstoffer i prøven (Signorell & Reid 2010).

6.2 Variabelt trykk modus i sveipelektronmikroskop

Ved konvensjonell SEM er det vakuum i prøvekammeret. Vakuum vil fordampe flyktige komponenter når prøven bombarderes av elektronstrålen. Stabiliteten av prøven under elektronstrålen begrenser karakteriseringen av prøven. For å se på ustabilt prøvemateriale som biologiske prøver av vev, fett eller av plastikk kreves andre forhold inne i prøvekammeret. Med miljø-SEM (ESEM) eller VP-SEM kan trykket inne i kammeret være opp mot 2600 Pa samtidig som vakuumet er beholdt i kolonnen og ved elektronkilden. Når det ikke er vakuum inne i prøvekammeret vil det skje en spredning av elektronene fra elektronstrålene før de treffer prøve og detektor. Intensiteten til elektronstrålen avhenger da av mengden spredte elektroner (Exner & Weinbruch 2004).

Fordelen med VP-SEM er at dette kan ta bort prøvepreparering fullstendig fordi ladningseffekten ofte blir unngått. Ladningseffekt kommer av at prøvemateriale adsorberer elektroner og dette akkumuleres i form av frie elektroner på overflaten av prøven. Når elektronstrålen treffer områder med lag av ladning vil elektronene spres og dette ødelegger kvaliteten på bildet. Skjørteffekt er derimot en effekt som må tas hensyn til når analysene ikke utføres i vakuum. Skjørteffekten kommer fra at elektronstrålen treffer molekyler i prøvekammeret som sprer strålen. Effekten vil påvirke EDS spekteret med deteksjon av gass i kammeret og en mindre fokusert elektronstråle (Zoukel et al. 2013). Skjørteffekten påvirker analysen kvalitativt og kvantitativt (Newbury 2002).

Skjørteffekten er beskrevet av Danilatos (1988) gitt med likning 1:

$$(1) r_s = \frac{364Z}{E} * \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2} * L^{3/2}$$

Der skjørtradiusen (r_s) er gitt i meter, Z er atomnummeret til gassen i prøvekammeret, E er energien til elektronstrålen (eV), P er trykk (Pa), T er temperatur (K) og L er lengden elektronstrålen beveger seg i gassen (kalles ofte arbeidsavstanden) gitt i meter.

Kapittel 7 Materiale og metoder

7.1 Preparering av mosenett

Etasjehusmosen som ble benyttet var plukket i Nordskogen, Ås kommune, 22.08.2013 og 26.08.2013, i en radius på 10 m fra koordinater $59^{\circ}40'20.9825''\text{N}$ $10^{\circ}45'45.9362''\text{Ø}$. På laboratoriet ble mosen rensset for kvist og de to siste skuddene ble lagt til tørk på labpapir ved romtemperatur i fire uker. Deretter ble mosen samlet i en plastkasse med et papirløkk og lagret ved romtemperatur. Arbeidet ble utført av Karoline Høyvik – Masterstudent kjemi 2013/2014 ved NMBU. Henviser til vedlegg D «utstyrliste» for utfyllende informasjon om kjemikalier og utstyr som er brukt.

Mosenettene ble laget ved at grillpinner ble limt sammen med limpistol slik at det dannet et kvadrat på 10x10 cm. Hårnett av nylon ble lagt på kvadratet og 0.95-1.05 g mose ble dandert på nettet slik at mosen overlappet minst mulig. Deretter ble hårnettet surret rundt mosen slik at det ble dannet et stramt nett og hjørnene ble forsterket med strips. Mosenettet ble lagret i plastposer. Et nylonsnøre ble bundet til hjørnet av mosenettet slik at det kunne henges opp, se figur 7-1.

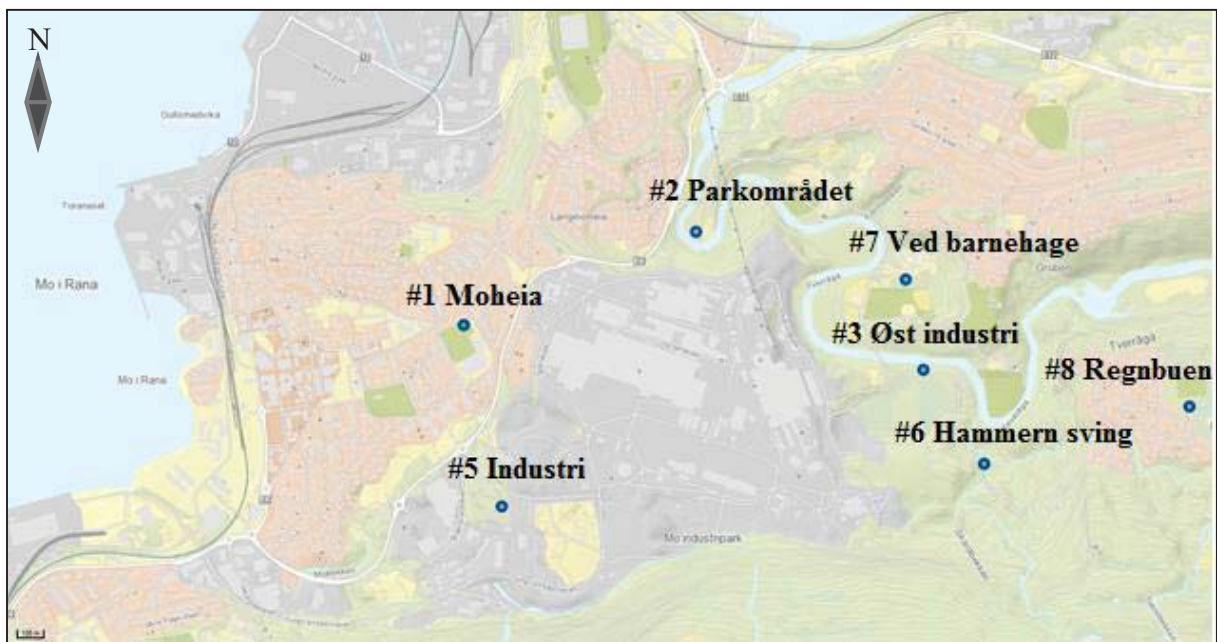


Figur 7-1: Et eksemplar av mosenett (venstre), midterste figur viser etasjehusmose med to årstrinn og bilde til høyre er tatt ved prøvepunkt #7 (foto: privat)

Elevene i forskningsklassen (TFX-klassen) ved Polarsirkelen videregående skole preparerte hvert sitt mosenett som ble hengt opp et frivillig valgt sted i Mo i Rana kommune. Mosenettene ble laget i klasserommet til forskningsklassen og elevene brukte hansker da de preparerte mosenettene. Vedlegg A «prøvelokaliteter» viser koordinatene prøven har hengt samt perioden mosenettet hang ute.

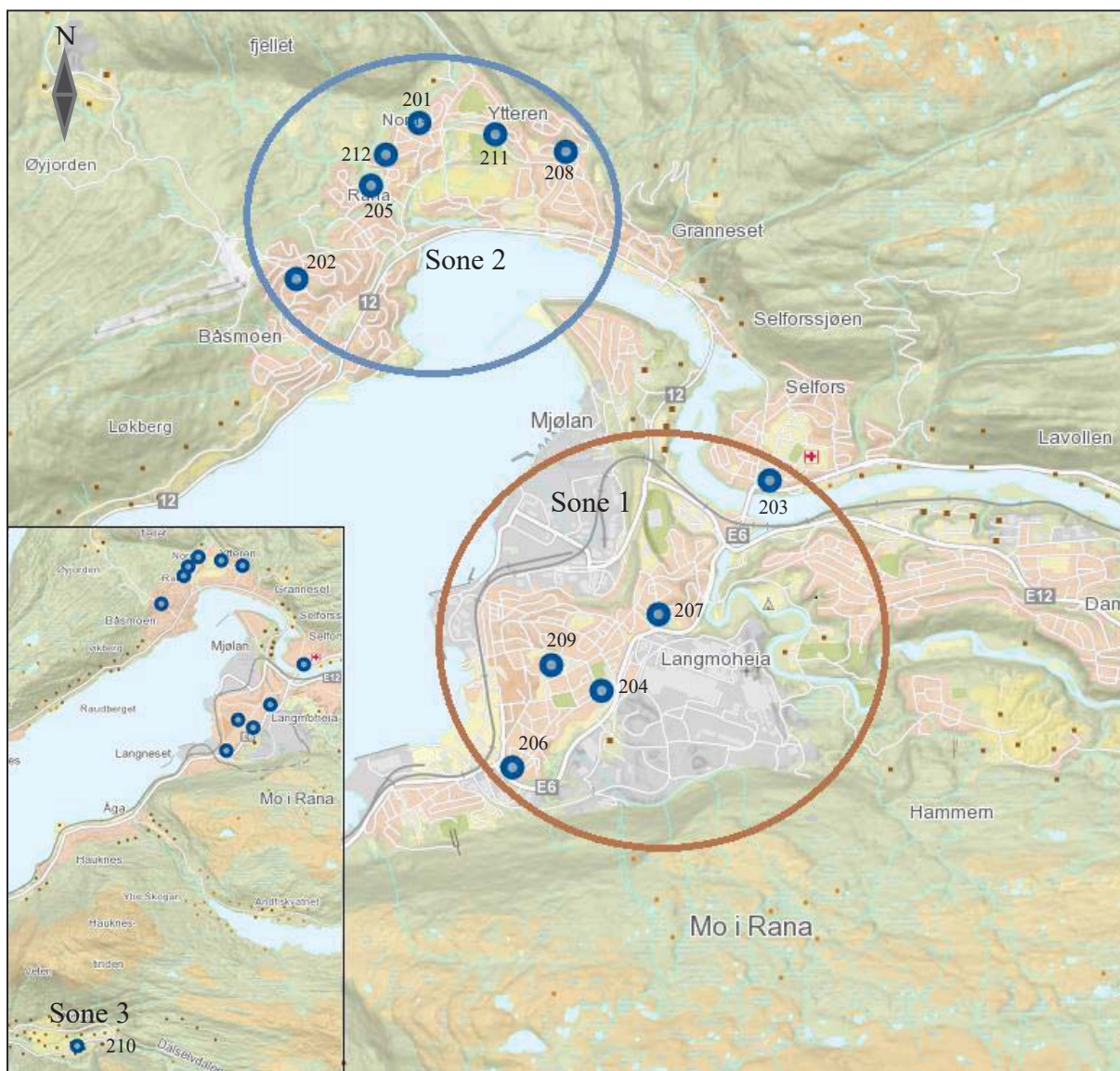
7.2 Prøvelokaliteter

De første mosenettene ble hengt opp i Mo i Rana 1.10.2014, omkring 2 meter over bakken i egnede trær. Prøvelokalitetene er bestemt på bakgrunn av tidligere arbeid utført på moseprøver fra Mo i Rana, henholdsvis (Pettersen 2014; Steinnes et al. 2007). Lokalitet #5, #6, #7 og #8 har samme navn som (Steinnes et al. 2007), #1 Moheia tilsvare punkt 1030, #2 tilsvare 1023 i Pettersen sine målinger. Lokalitet #3 ble lagt til for å ha et punkt rett øst for industriparken. Område mellom #2 og #3 er et parkområde. Det ble hengt ut duplikate mosenett på hvert av punktene med en radius på 1 m fra koordinater gitt i vedlegg A «prøvelokaliteter».



Figur 7-2: Kart over prøvepunkter rundt industriområdet i grått (Norgeskart)

Prøvepunktene fra elevene i TFX-klassen er delt inn i tre soner, en nært industriområde og en sone litt lengre unna. Sonene og de tilhørende prøvepunktene vises i figur 7-3. Sone 3 består av bare et punkt fordi det befinner seg langt unna de andre punktene. Informasjon om vindforholdene og PM₁₀ konsentrasjonen målt ved Moheia under eksponeringstiden av elevprøvene er lagt i vedlegg C «Statistikk».



Figur 7-3: Prøvepunktene der elevene i TFX klassen har hengt ut mosenett, delt i tre soner (fra Norgeskart)

7.3 Innhenting av mosenett

Mosenettene ble hentet inn 30.11.2014. Samtlige av prøvene hang fortsatt da de ble hentet, men på prøvepunkt #5 var trærne rundt de to trærne mosenettene hang i hogd ned. Det var mindre mose igjen i prøvene fra denne lokaliteten. Prøvene ble fraktet fra prøvelokalitetene til Ås i papirposer. Elevene pakket mosenettet ned i separate papirposer og sendte prøvene i posten til Ås.

Moseprøvene ble hengt til tørk ved romtemperatur i to uker som vist i figur 7-4. Et mosenett ble veid før og underveis i tørkeperioden som kontroll på at prøvene tørket helt. Når prøvene var tørket ble mosenettene klipt opp og mosen lagt i myntposer av papir.



Figur 7-4: Tørk av mosenett på laboratorium (foto: privat)

7.4 Bestemmelse av totalkonsentrasjon av utvalgte metaller i mose

Utfyllende liste av kjemikalier, reagenser og instrument som er brukt i forsøket er lagt i vedlegg D «utstyrsliste».

7.4.1 Dekomponering

For hver av prøvene ble det veid ut nøyaktig cirka 0.300 g mose med en analysevekt, og mosen ble overført til teflonrør. Det ble i tillegg veid ut tre ueksponte prøver av mose og tre standard referansematerialeprøver, nøyaktig cirka 0.250 g («1575 Pine Needles» (NIST 1993), «1570a Trace elements in Spinach» (NIST 2008) og «GBW07603 Bush, Twigs and Leaves» (NIM 2015)). Tre blankprøver, prøver som bare inneholder reagens og løsningsmiddel, ble også preparert. Alle teflonrørene ble tilsatt 5 mL ultraren 65% (w/w) HNO_3 , 0.5 ml ultraren 37% (w/w) HCl og 1 ml internstandard av Au. Karet (loaden) prøvene ble senket ned i inneholdt 370 ml ionebyttet H_2O , 2-3 ml 96 % (w/w) H_2SO_4 og 20-30 ml 30% (w/w) H_2O_2 . Prøvene ble dekomponert i en Milstone Ultraclave. Dekomponeringsprogrammet nådde 260°C som den høyeste temperaturen i løpet av temperaturprogrammet.

7.4.2 ICP-MS

Før prøvene ble målt på ICP-MS ble analyseprogrammet kalibrert for hvert av grunnstoffene med bruk av standarder i lav og høy konsentrasjon. Dette resulterte i en standardkurve per grunnstoff som var lineær over det ønskede konsentrasjonsområde. Internstandard, som ble tilsatt prøvene før dekomponering, ble brukt til å kontrollere for tap fra dekomponering til analysen på ICP-MS. Hvert av grunnstoffene ble analysert med kollisjonsgass (He), reaksjonsgass (O₂) og uten gass for å finne den optimale m/z verdien for kvantifisering av de utvalgte grunnstoffene. Den optimale m/z verdien gav nok tellinger av elektroner per sekund til detektoren og gav et kvantitativt resultat som ble målt nærmest eller innenfor det sertifiserte område per grunnstoff i de sertifiserte referansematerialene. Alle grunnstoffene ble detektert etter bruk av reaksjonsgass (O₂-gass) i reaksjonskammeret. Reaksjonsgassen ble brukt til å reagere bort interfererende stoffer eller der analytt reagerte med O₂ og ble detektert på m/z verdi som var 16 u (atommasseenhet) høyere. Grunnstoffene som ble detektert som ion av enkeltatom var Be, B, K (kalium), Ni (nikkel), Cu, Zn, Ag (sølv), Cd, Cs (cesium), Ba, Hg (kvikksølv) og Pb. Grunnstoff som ble detektert etter reaksjon med oksygen var Mg, Al, S, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe og As (arsen).

7.4.3 Kvalitetssikring av metoden

Sertifiserte referansematerialer ble brukt for å gi et mål på nøyaktigheten av den analytiske prosedyren. Samtidig som prøvene ble preparert for bulkanalyse, ble det dekomponert tre sertifiserte referansematerialer («Trace elements in Spinach» og «Bush, Twigs and Leaves» og «Pine needles») som etterlikner matriks av prøvemateriale og har grunnstoffer som er sertifisert i ønsket konsentrasjonsområde.

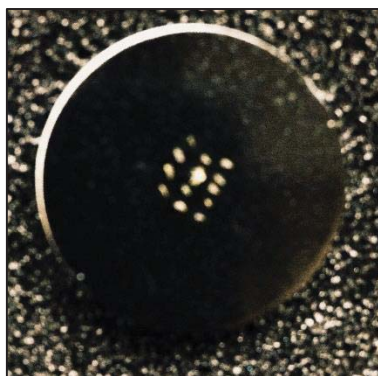
Blankprøver inneholder kjemikaler og løsemiddel i samme mengde som brukes i metoden foruten analytten (Harris 2010). Det ble preparert ueksponerte prøver og blankprøver. Prøvene av ueksponert mose er analysert for å finne bakgrunnskonsentrasjoner i mose. De tre prøvene av ueksponert mose vil i tillegg gi informasjon om konsentrasjonsforskjeller mellom moseprøvene. Tre blankprøver ble preparert samtidig som de respektive moseprøvene, og har gått gjennom identisk analytisk prosedyre som analytt. Blankprøvene vil gi informasjon om eventuell forurensning i reagenser som gir systematisk feil i analysen og avslører eventuelle tilfeldige feil som skyldes operatør eller urent utstyr.

Fra blankprøvene er det bestemt deteksjonsgrense (LOD) og kvantifiseringsgrense (LOQ) av metallene. Deteksjonsgrensen er definert som 3 x standardavviket av de dekomponerte blankprøvene. Kvantifiseringsgrensen er definert som 10 x standardavviket av blankprøvene. Resultatene av SRM, blankprøver og de ueksponerte prøvene er lagt i vedlegg B «bulkanalyse».

7.5 Variabelt trykk – sveipelektronmikroskop (VP-SEM)

7.5.1 Prøveopparbeidelse

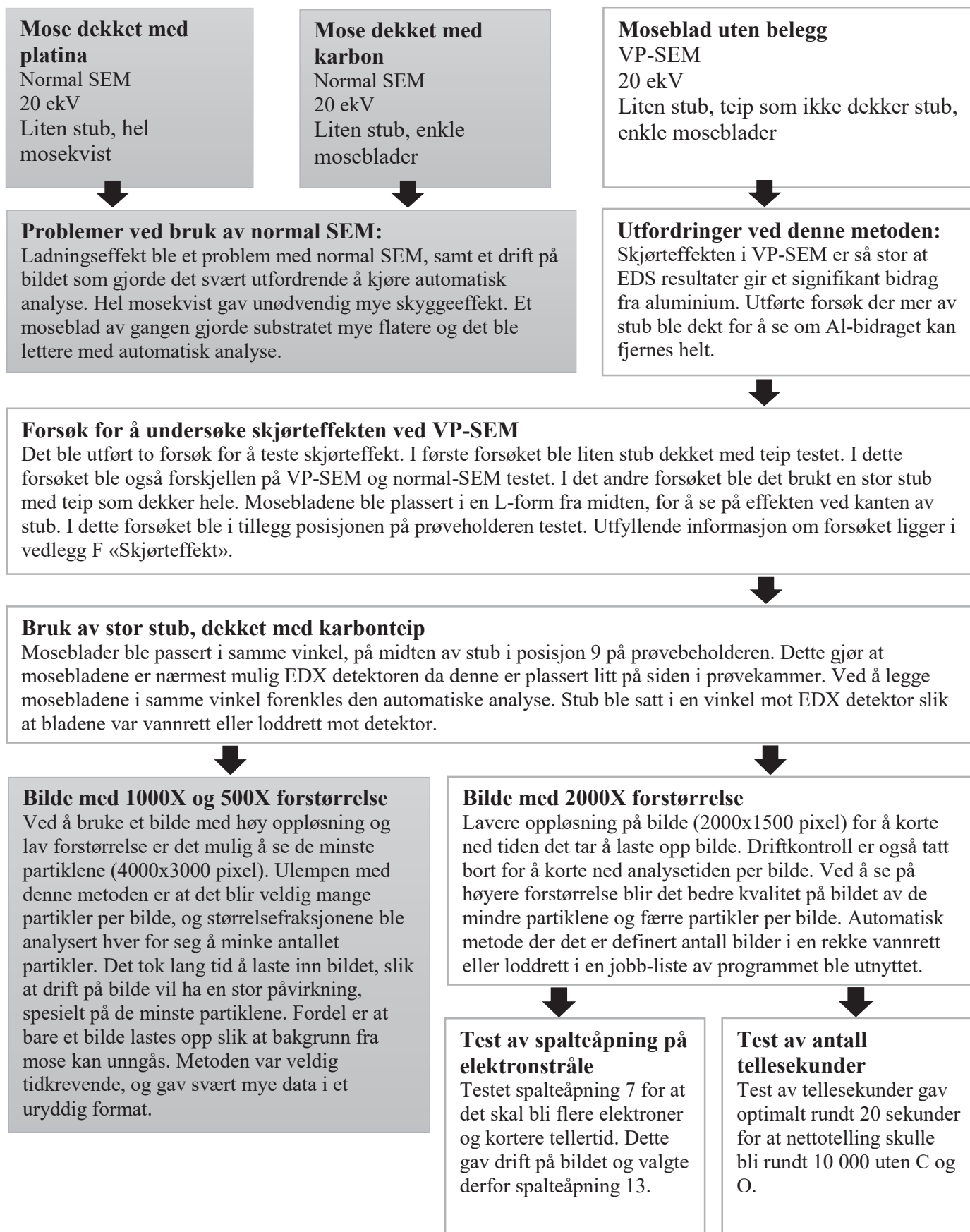
For å minke topografisk (matriks) interferens ble mosen plukket fra hverandre. Mosen ble veldig statisk under disseksjon på petriskål. For at den skulle bli mindre statisk ble siste årstrinn (figur 7-1) av mosen lagt i et fuktkammer i 45-60 min før disseksjon. Enkle og doble blader ble dissekert under lysmikroskop og festet på en karbon-tab som dekket aluminium-stuben helt. På hver stub ble det lagt 10-15 moseblader av ulik størrelse som var plukket tilfeldig av siste årstrinn på moseprøven. Bladene ble lagt på midten av karbontaben med samme vinkel for å forenkle den automatiske analysen.



Figur 7-5: Moseblader fiksert på karbontab festet på 25 mm aluminiumstub (foto:privat)

7.5.2 Metodeutvikling

Det ble gjort flere ulike forsøk for å komme frem til en egnet metode for automatisk analyse med røntgendetektor og backscatterdetektor på moseblad. Prosessen er fremstilt i et flytskjema (figur 7-6) der de hvite rutene indikerer hvilken metode som ble videreutviklet. De grå rutene beskriver metoder som er prøvd ut og hovedutfordringene som gjorde at metodene ikke ble videreutviklet.



Figur 7-6: Beskrivelse av metodeutviklingen for automatisk analyse med SEM. Grå ruter beskriver metoder som ble testet, men ikke brukt.

7.5.3 Metodebeskrivelse

Moseprøve fra lokalitet #1, #2, #3 og #5 ble valgt ut til VP-SEM analyse basert på utførte ICP-MS målinger fordi de viste høyest anrikningsfaktor. Om lag 1300 partikler per lokalitet ble analysert med automatisk analyse på et Hitachi SU6600 sveipelektronmikroskop med Bruker X-Flash detektor 5010. Akselerasjonsspenningen ble stilt inn på 20 keV for at eventuelle blypartikler skulle kunne detekteres. Prøvene ble analysert uten belegg i et trykk på 100 Pa inne i prøvekommeret. Det ble definert to størrelsesfraksjoner, henholdsvis, 0.20-0.99 μm (<1.0 μm kalt finfraksjon) og 1.0-9.99 μm (1-10 μm kalt grovfraksjon). Fraksjonene ble målt ved 2000x forstørrelse, med 20 sekunder skann av hver partikkel. Kontrasten på det første bildet ble stilt inn slik at partiklene kom frem mot bakgrunnen, deretter ble det definert en bildelengde som skulle samsvare med innstillingene på første bilde, slik at det ble minst mulig topografiske forstyrrelser fra bakgrunn. Partiklene ble analysert med en forhåndsinnstilt liste av grunnstoff og automatisk deteksjon med P/B-ZAF som kvantifiseringsmetode for å få med eventuelle signal fra grunnstoffer som ikke var med på den forhåndsinnstilte listen. P/B-ZAF er en metode uten bruk av standard. Standardløse metoder baseres på forskjellige kalibreringsmetoder, der instrumentet er nøye kalibrert og grunnleggende parametere er lagret i et dataprogram. Spektra som opptas, kalkuleres og tilpasses de lagrede spektra for å estimere konsentrasjon av analytt (Skoog et al. 2007).

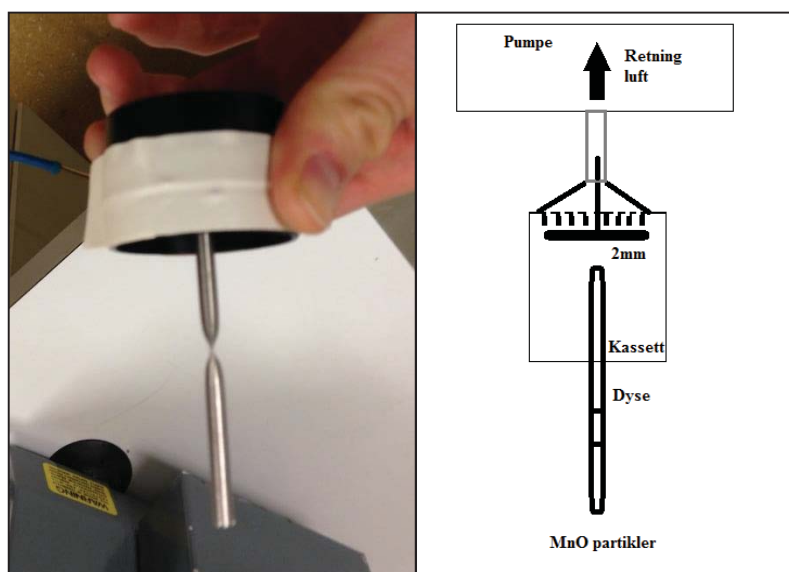
Etter den automatiske analysen ble alle partiklene reanalysert med programvaren «ESPIRIT 2 offline». Da ble det brukt en forhåndsinnstilt liste for å forenkle databehandlingen av resultatene ved at alle grunnstoffene presenteres i samme kolonner i Microsoft Excel. Partikler som viste seg å være moseblad eller at det var en tydelig feil på bildet ble fjernet manuelt. Partikler som gav tvil om de var ekte eller topografiske forstyrrelser ble beholdt. Grunnen til at disse partiklene ble beholdt var å minke personlige feil i analysen. I følge boken «Principles of Instrumental Analysis» er vanligste personlige feilen at analytikeren har en forhåndsbestemt mening om resultatet. For å minimalisere denne feilen må analytiker ha selvdisciplin og være konsekvent. Automatiske systemer for datainnsamling vil minke eller eliminere personlige feil helt (Skoog et al. 2007).

Det henvises til vedlegg E «VP-SEM metode» for utfyllende beskrivelse av innstillingene i den automatiske metoden på VP-SEM.

7.5.4 Kvalitetssikring av analysemetoden

Skjørtteffekten ble testet ved å se på signal på og utenfor mose som var plassert i en L-form på tab. Forsøket med resultater er forklart utfyllende i vedlegg F «Skjørtteffekt». Testen ble utført for å undersøke hvor mosebladene må lokaliseres på tab for å hindre bidrag fra aluminium fra prøvebeholder.

Partikler av Mn(II)O ble impaktert på en prøve av bakgrunnsrose fra Ås. Mosebladene var fiksert på karbontaben på samme måte som for de andre prøvene. MnO partiklene måtte impakteres på prøven fordi statisk elektrisitet gjorde at partiklene ikke kunne strøs på bladene. Impaksjonen ble utført ved at aluminiumstub med karbontab og prøve ble satt i en kassett. En dyse ble satt i lokket på kassetten nøyaktig 2 mm over moseprøven. Lokket ble forseglet med en teip for at det ikke skulle komme til falsk luft. Det ble festet en luftpumpe (2 L/min) under kassetten slik at partiklene, lagt på en ren aluminiumsplate, ble sugd opp gjennom dysen (se figur 7-7).



Figur 7-7: Kassett ferdig montert (til venstre, foto: privat) og en skjematisk fremstilling av oppsettet med dysen pekene mot partikler på aluminiumsplate (høyre figur)

Partiklene ble noe frastøtt av statisk elektrisitet, men nok partikler ble avsatt på mosebladene til å utføre automatisk analyse. Partiklene ble analysert med samme metode som de andre prøvene.

7.6 Statistikk

Dataene ble hovedsakelig behandlet i Microsoft Excel. Tertiærplottene ble laget i en tilleggspakke til Excel (Graham & Midgley 2000). Prinsipal-komponent-analyse (PCA) ble utført i Rcommander (R Core Team 2014). Dette er en programvare som er egnet til databehandling, kalkulering og grafisk fremstilling av data. Programmet er kjent for å være velegnet til statistisk behandling av datasett.

7.6.1 Anrikningsfaktor av bulkanalyse

Anrikningsfaktor brukes til å beskrive anrikning av grunnstoff når mose benyttes som biologiskmonitor i miljøovervåking. Ofte beskriver denne faktoren forskjellen mellom eksponert mose og jord i område for å skille mellom antropogene og naturlige kilder (Anićić et al. 2009). I denne oppgaven beskriver anrikningsfaktoren anrikningen av bestemte grunnstoffer i eksponerte mose i forhold til et gjennomsnitt av tre ueksponerte moseprøver, likning 2.

$$(2) \text{ Anrikningsfaktor} = \frac{\text{Konsentrasjon i eksponert moseprøve}}{\text{Gjennomsnitt fra tre ueksponerte moseprøver}}$$

Konsentrasjon av grunnstoffer fra samtlige moseprøver er lagt ved i vedlegg B «Bulkanalyse».

7.6.2 Prinsipal-komponent-analyse

Prinsipal-komponent-analyse brukes for å forenkle datasett med flere dimensjoner. PCA vil gruppere dataene inn i ulike komponenter og brukes derfor ofte som en statistisk metode i bulkanalyser.

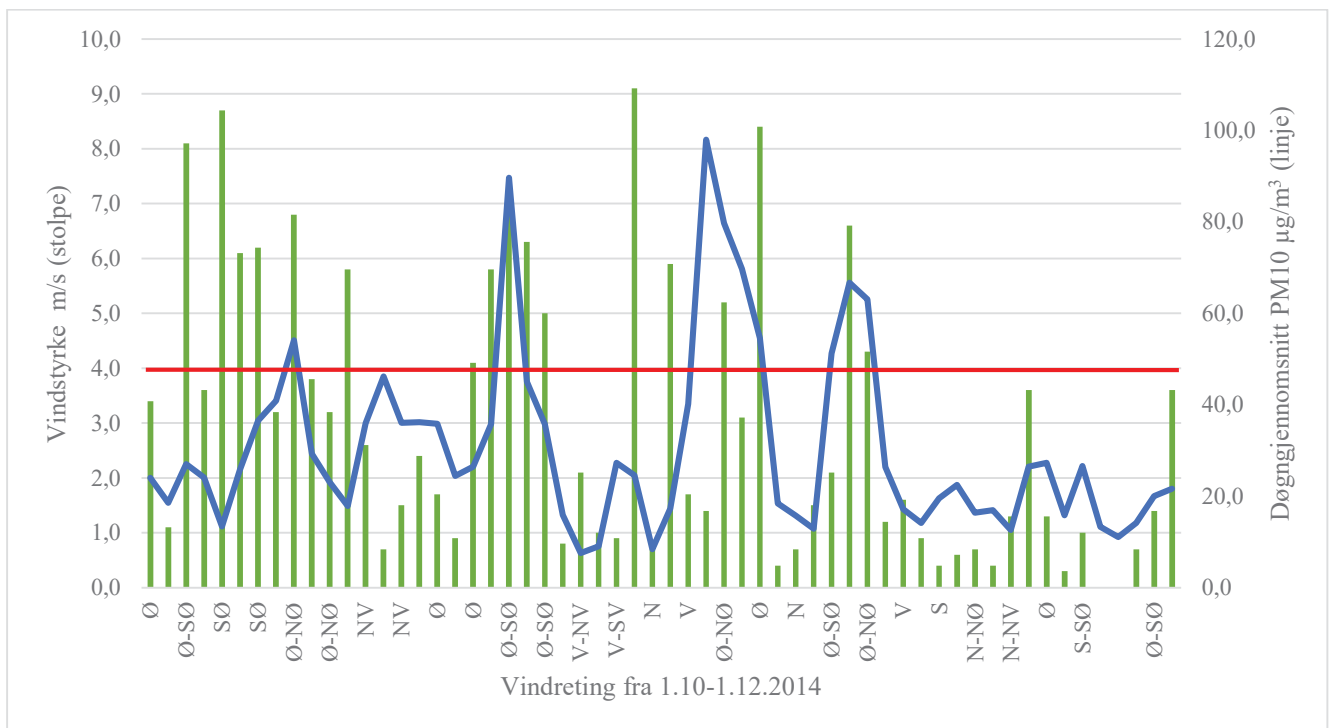
For å bestemme antallet komponenter i PCA analysen ble det plottet et scree-plot. Det finnes forskjellige metoder som kan brukes for å bestemme antallet beskrivende komponenter. En enkel metode er å bestemme hvor mye av variansen som skal forklares og deretter se hvor mange komponenter som kreves for å oppnå ønsket varians. Denne metoden er ikke så mye brukt som Cattell scree test eller Kaisers-kriterium. Cattell scree test sier at antallet komponenter skal bestemmes etter hvor den bratteste delen på kurven bøyes (se figur 8-6). Det kan være vanskelig å se hvor knekken på kurven er og det blir opp til hver enkelt å sette denne grensen. En metode som er enklere i bruk er Kaiser-kriteriet. Kaiser-kriteriet setter grensen for antall komponenter på egenverdier over 1 (Raïche et al. 2013).

Etter PCA ble det utført en varimax-rotasjon på resultatene. Varimax-rotasjon forenkler resultatene slik at hvert grunnstoff viser tydeligere tilhørighet til en komponent. Dette skjer ved at de originale komponentene fra PCA roteres for å øke variansen innenfor komponentene (Abdi 2003). PCA og varimax-rotasjon ble utført med datasettet «psych» i Rcommander (Revelle 2014).

Kapittel 8 Resultater

8.1 Værforhold og konsentrasjon av PM₁₀ under eksponeringstiden

Prøveperioden fra 1.11 til 1.12.2014 vises i figur 8-1. Den røde streken viser grenseverdien på 50 µg/m³ og den blå linjen viser døgngjennomsnitt. I løpet av perioden da mosenettene hang ute ble det målt 7 dager med overskridelser av døgngrenseverdien, alle på østlig/nordøstlig vind. Vindretning og vindstyrke er hentet fra Yr.no registrert klokken 13 ved Moheia målestasjon.



Figur 8-1: Vindstyrke (stolpene), vindretning (målt klokken 13.00 på Moheia) og døgngjennomsnitt av PM₁₀ (linje) som ble målt på Moheia målestasjon under eksponeringstiden av de første moseprøvene (Jensen et al. 2015; Rana kommune et al. 2014) Den vannrette linjen (rød) viser døgngrenseverdi for PM₁₀ i uteluft.

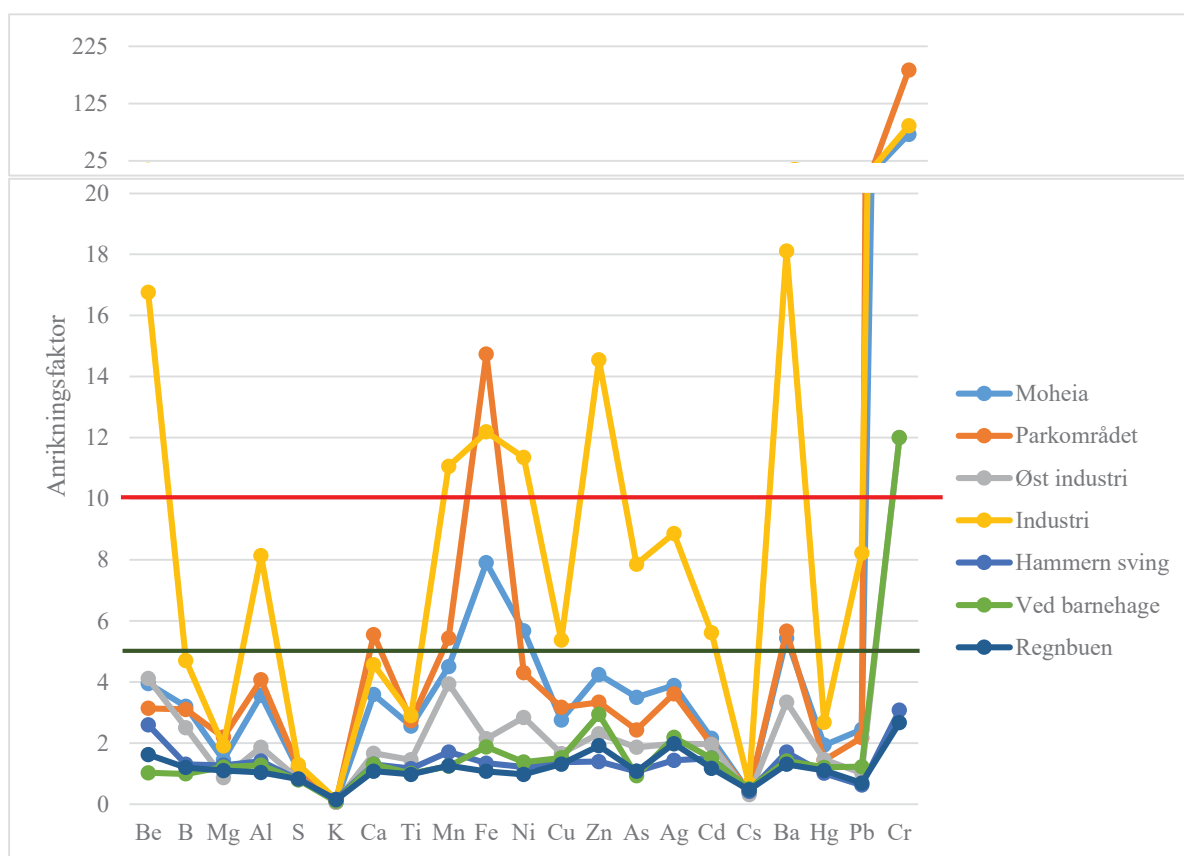
8.2 Anrikningsfaktor

Anrikningsfaktoren (likning 2) deles inn i tre forskjellige grupper for å skille mellom forurensningsgraden, se tabell 8-1. Anrikningsfaktor <5 blir ikke diskutert videre da det antas at det er for stor usikkerhet i denne gruppen. De to siste gruppene (>10) er beskrevet i undersøkelsene i 2010 «Nedfall av tungmetaller rundt norske industrier studert ved analyse av mose».

Tabell 8-1: Definerte klasser tilhørende anrikningsfaktor.

Anrikningsfaktor	Klassifisering
5-10	Tydelig anrikning på mose
>10	Åpenbar forurensning
>50	Alvorlig forurensning

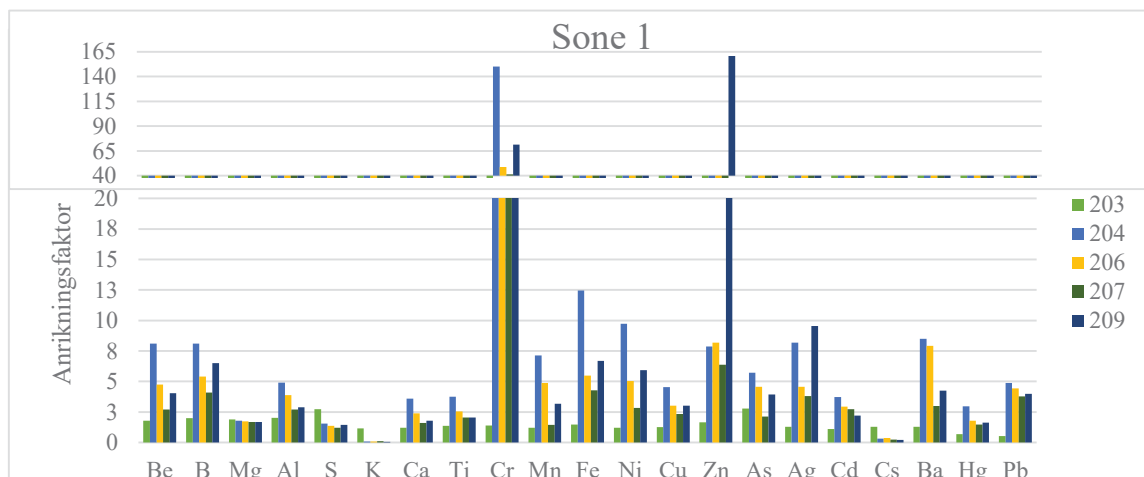
Figur 8-2 viser anrikningsfaktor for hver av de bestemte grunnstoffene. Det er valgt å presentere en prøve per lokalitet fordi bestemte verdier i duplikatene var relativt like. Figuren har en splitt mellom 20-25 for at anrikningsfaktorene for krom ved enkelte lokaliteter skulle komme med i figuren.



Figur 8-2: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i H.splendens bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2. Tydelig anrikning på mose er definert mellom rød og grønn linje og åpenbar forurensning er definert over rød linje (inndeling i tabell 8-1)

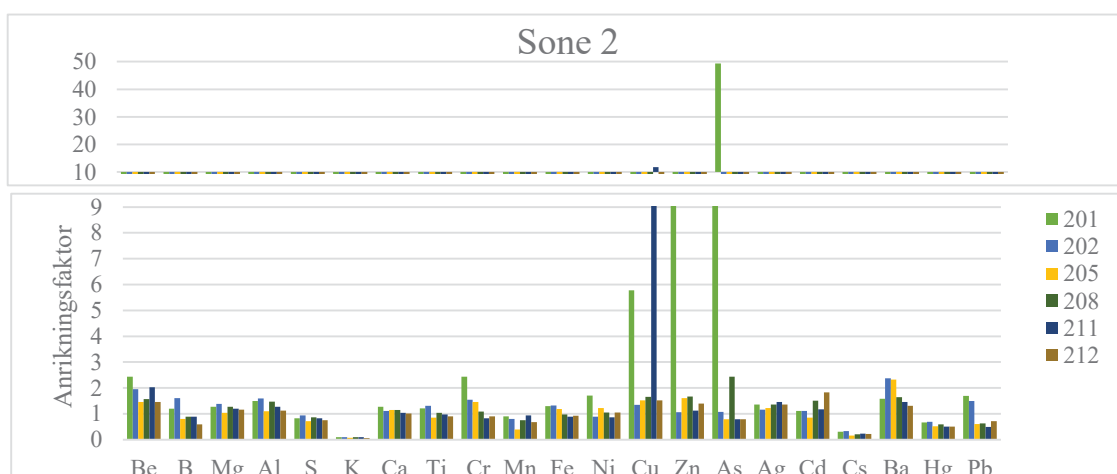
Den grønne linjen merker skillet der det er tydelig anrikning på mose. Den røde linjen er anrikningsfaktor 10 som merker punkt for åpenbar forurensning.

Figur 8-3 viser anrikningsfaktor for de utvalgte grunnstoffene som er målt i sone 1, nære industriområde (figur 7-3). Y-aksen er delt for å tilpasse figuren til alle anrikningsfaktorene.



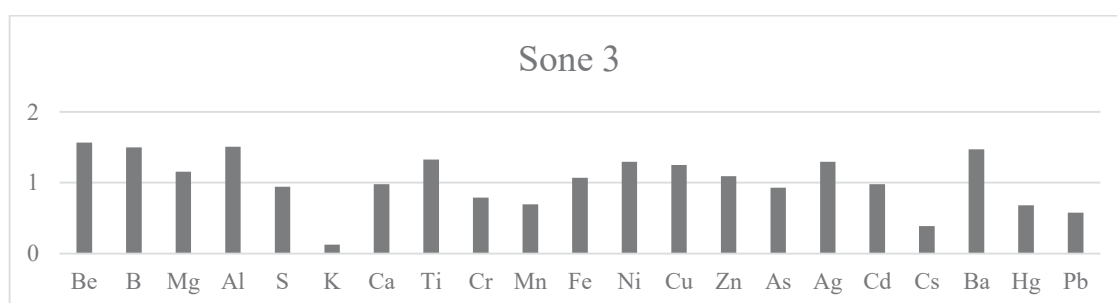
Figur 8-3: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i *H.splendens* bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2 i sone 1 (figur 7-3) Y-aksen har en splitt mellom 20-40, $n=5$.

Figur 8-4 viser anrikningsfaktor for utvalgte grunnstoff målt i sone 2. Merk at y-akseverdier ikke er lik mellom figurer fra de forskjellige sonene med beregnede anrikningsfaktorer.



Figur 8-4: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i *H.splendens* bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2 i sone 2 (figur 7-3) Y-aksen er delt mellom 9-10, $n=6$

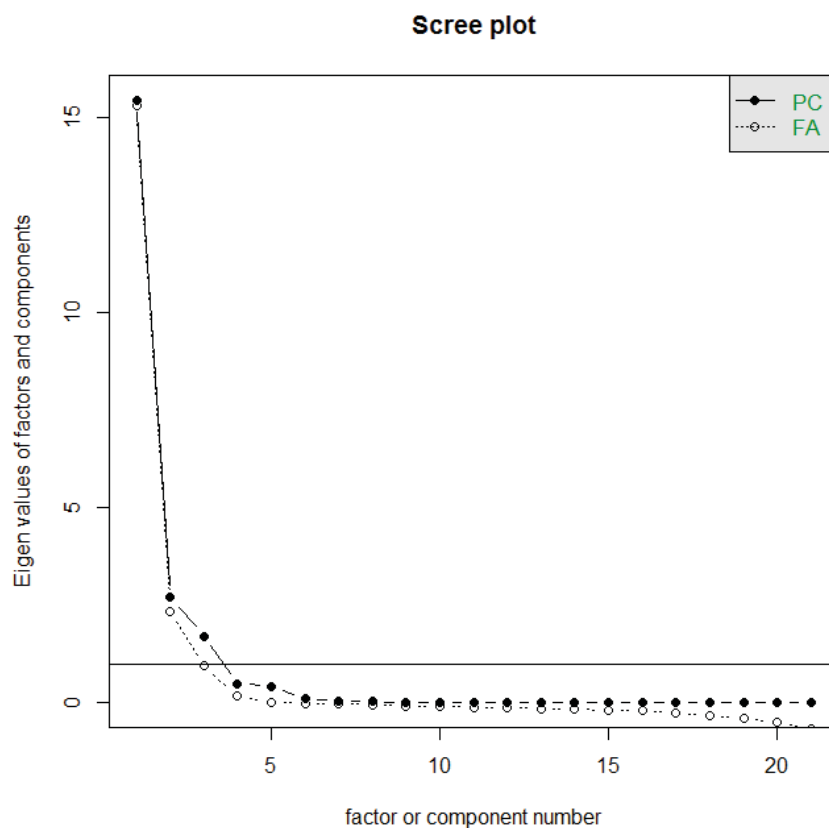
Figur 8-5 viser anrikningsfaktor for grunnstoff målt i sone 3. Merk at denne sonen bare inneholder et prøvепunkt. Samtlige av anrikningsfaktorene er målt under definert grense på 5 og denne prøven kan derfor ikke skilles fra ueksponert mose.



Figur 8-5: Anrikningsfaktor (beregnet ved likning 2) for grunnstoffer i *H.splendens* bestemt ved ICP-MS. Mosenett med de to siste årsskudd ble plassert som vist i figur 7-2 i sone 3 (figur 7-3), $n=1$.

8.3 Prinsipal-komponent-analyse

Et scree plot av bulkprøvene vises i figur 8-6. Den vannrette linjen indikerer egenverdien lik 1. Det er tre gyldige komponenter på bakgrunn av Kaisers-kriteriet.



Figur 8-6: Scree plot fra PCA utført på konsentrasjonsdata (analysert med ICP-MS) av bestemte grunnstoff i mosenett fra figur 7-2.

Tabell 8-3 viser resultatene av PCA etter varimax-rotasjon. Grunnstoffene fordeles på tre roterte komponenter. Tolkning av gruppene vises i tabell 8-2. Resultat av PCA uten varimax-rotasjon er lagt med i vedlegg C «statistikk».

Tabell 8-2: Gruppering av roterte komponenter med tolkning av kilden til bidraget. De roterte komponentene er definert fra utført varimax rotasjon på PCA av konsentrasjonsdata (analysert med ICP-MS) i mosenett fra figur 7-2.

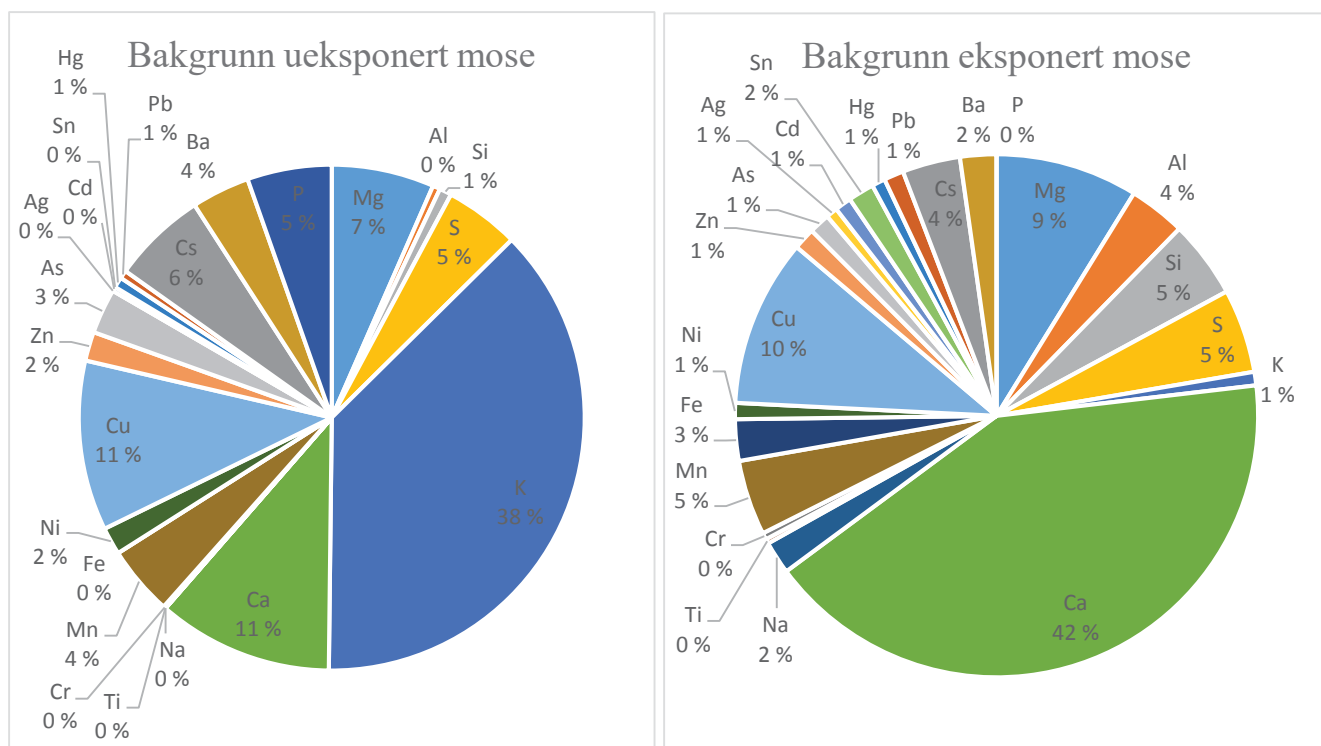
Gruppe	Grunnstoff	Kilde
1	Be, B, Al, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Ba, Hg, Pb	Industri
2	Mg, S, Ca, Ti, Cr, Fe	Jordsmonn
3	K	Biologisk materiale

Tabell 8-3: Resultater av PCA etter rotasjon, varimax (rotert komponent matriks) utført på konsentrasjonsdata (analysert med ICP-MS) av bestemte grunnstoff i mosenett fra figur 7-2.

Grunnstoff	RC1	RC2	RC3
Be	0,97	0,16	0,08
B	0,81	0,51	-0,16
Mg	0,25	0,9	0,08
Al	0,87	0,48	-0,05
S	0,35	0,85	0,32
K	-0,11	-0,01	0,96
Ca	0,41	0,90	-0,08
Ti	0,55	0,79	-0,15
Cr	0,15	0,98	-0,06
Mn	0,90	0,39	-0,09
Fe	0,41	0,90	-0,09
Ni	0,89	0,42	-0,07
Cu	0,83	0,54	-0,05
Zn	0,94	0,18	0,00
As	0,92	0,36	0,02
Ag	0,92	0,32	-0,08
Cd	0,97	0,17	0,02
Cs	0,29	0,04	0,32
Ba	0,94	0,28	-0,01
Hg	0,85	0,35	-0,12
Pb	0,93	0,30	0,07
Varians	55 %	31 %	6 %

8.4 Partikkelanalyse

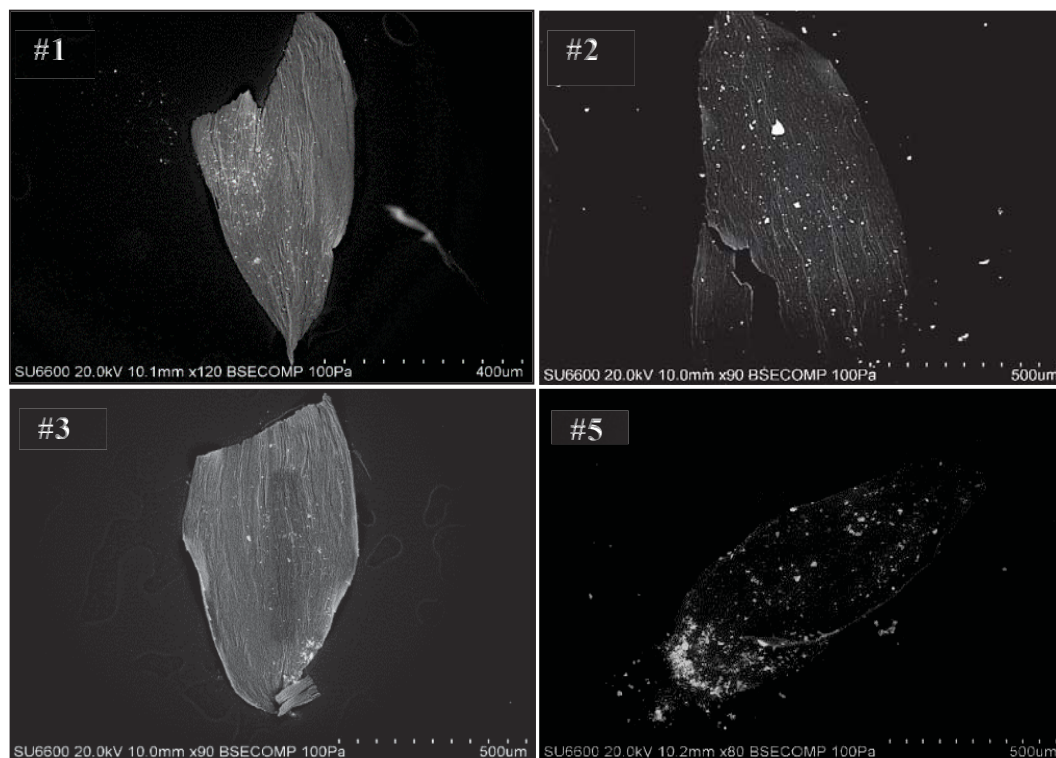
Røntgensignaler fra moseblad for eksponert mose og ueksponert mose ble sammenliknet og resultatet er fremstilt i figur 8-7. Signalene er gitt som vektprosent og de er normalisert for de bestemte grunnstoffene. For den ueksponerte mosen viser fordelingen et gjennomsnitt av tre skann og for den eksponerte mosen er det beregnet et gjennomsnitt fra tre skann per lokalitet (12 skann). Resultatene gir en indikasjon på hvilke grunnstoffer som kan påvirke partikkelanalysen.



Figur 8-7: Bakgrunnsignaler fra EDS av moseblad (*H.splendens*). Normalisert vektprosent er funnet fra et beregnet gjennomsnittlig av signaler per grunnstoff der $n=3$ for ueksponerte prøver og $n=12$ for eksponerte moseprøver.

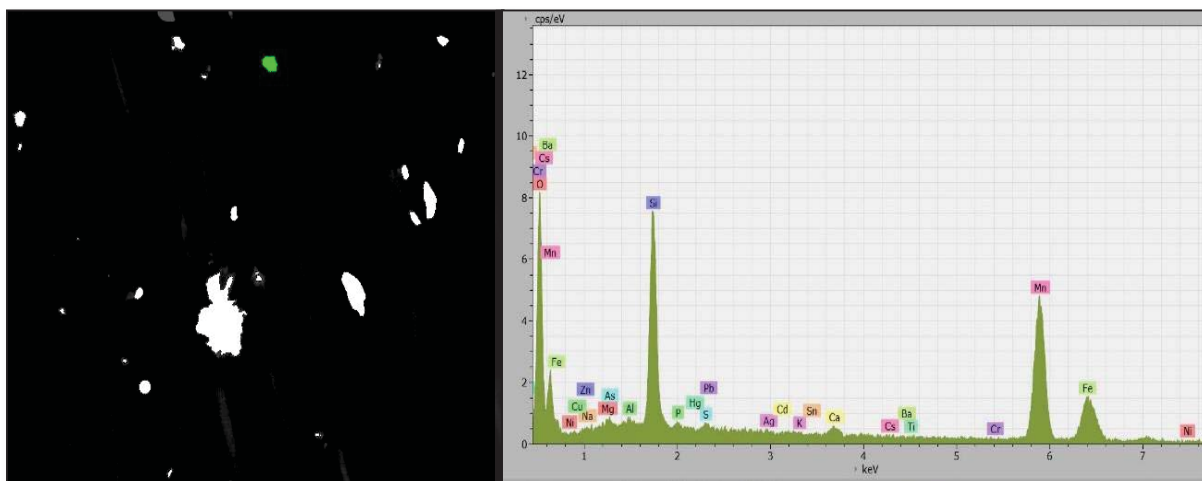
8.4.1 Overblikkbilder

Figur 8-8 viser BEI av et moseblad per lokalitet som er analysert med VP-SEM. Det er vanskelig å se finfraksjonen på mosebladene, da bildene er tatt ved lav forstørrelse. På bildet #3 (nederst til venstre i figur 8-8) vises hvordan elektronstrålen påvirker mosebladet ved en mørkere stripe der den automatiske analysen er utført.



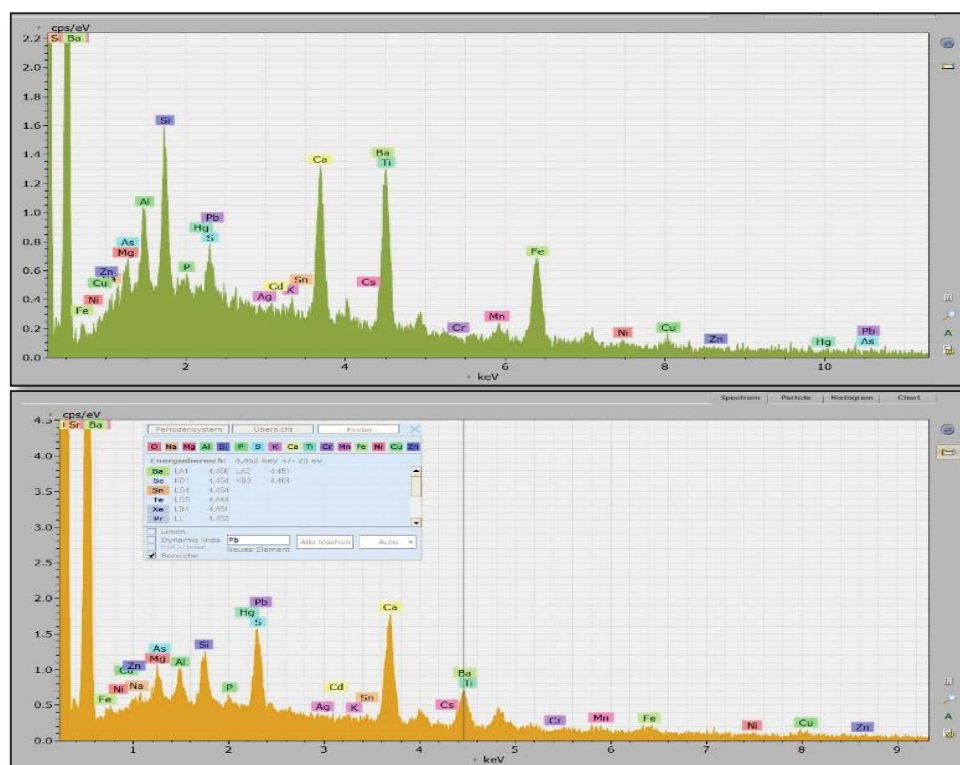
Figur 8-8: Overblikkbilder fra et moseblad per analysert lokalitet. #1 er Moheia, #2 er parkområdet, #3 er øst industri og #5 er industri.

Et typisk bilde fra den automatiske analysen er gitt i figur 8-9. Spekteret tilhørende en silikomangan partikkel viser en topp for silisium, kalsium og K_{α} og K_{β} toppen til mangan. Merkene med grunnstoff er der fordi de er valgt i den forhåndsinnstilte listen over analyserte grunnstoff. Det kan se ut som K_{β} toppen til mangan er jern, men dette er ikke tilfellet, og programmet har ikke detektert det som jern, da det ikke er noen tilhørende K_{β} topp av jern.



Figur 8-9: Bildet fra den automatiske analysen og et eksempel spekter som beskriver en typisk silikomangan partikkel.

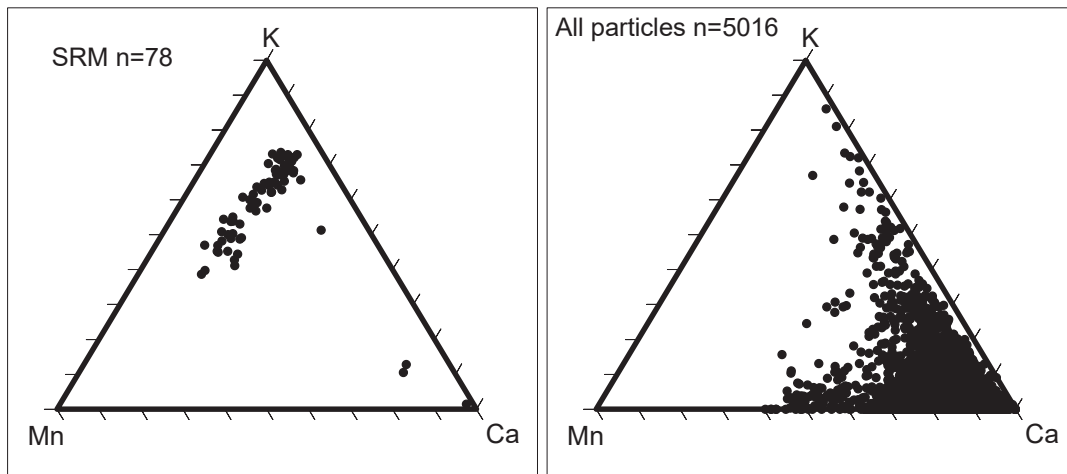
Barium og titan (Ti) har overlappende linjer (K_{α} Ti er 4.510 keV og $L_{\alpha 1}$ Ba er 4,466 keV). Espirit analyseprogrammet er stilt inn til å bruke flere linjer og forholdet mellom linjene i kvantifiseringen av grunnstoff. Figur 8-10 viser to spektra, henholdsvis titan øverst og barium under. Spekteret av titan har to topper, og forholdet mellom disse toppene (10:1, K_{α} : K_{β}) beviser at det er titan i partikkelen. Barium kvantifiseres på L-linjen fordi K-linjen ikke kan analyseres ved 20 keV (K_{α} Ba er 32.19keV). Det er tre linjer som beskriver barium, $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$ og $L_{\beta 1}$.



Figur 8-10: Eksempel på spekter fra titan (øverst) og barium (nederst) fra EDS på partikler avsatt på moseblad

8.4.2 Analyse av manganpartikler

Tertiærplot fra analyse av Mn(II)O partikler (EAD 0.2-2) og alle partiklene (engelsk: all particles) som er analysert er vist i figur 8-11. Figuren viser tydelig at moseblad påvirker analysen av metall, vist ved plot av mangan fra kjemikalie, produsert med 99 % renhet, mot kalsium og kalium fra moseblad. Sammendrag av alle partiklene viser at kalsium fra bakgrunn påvirker signalet for samtlige partikler.

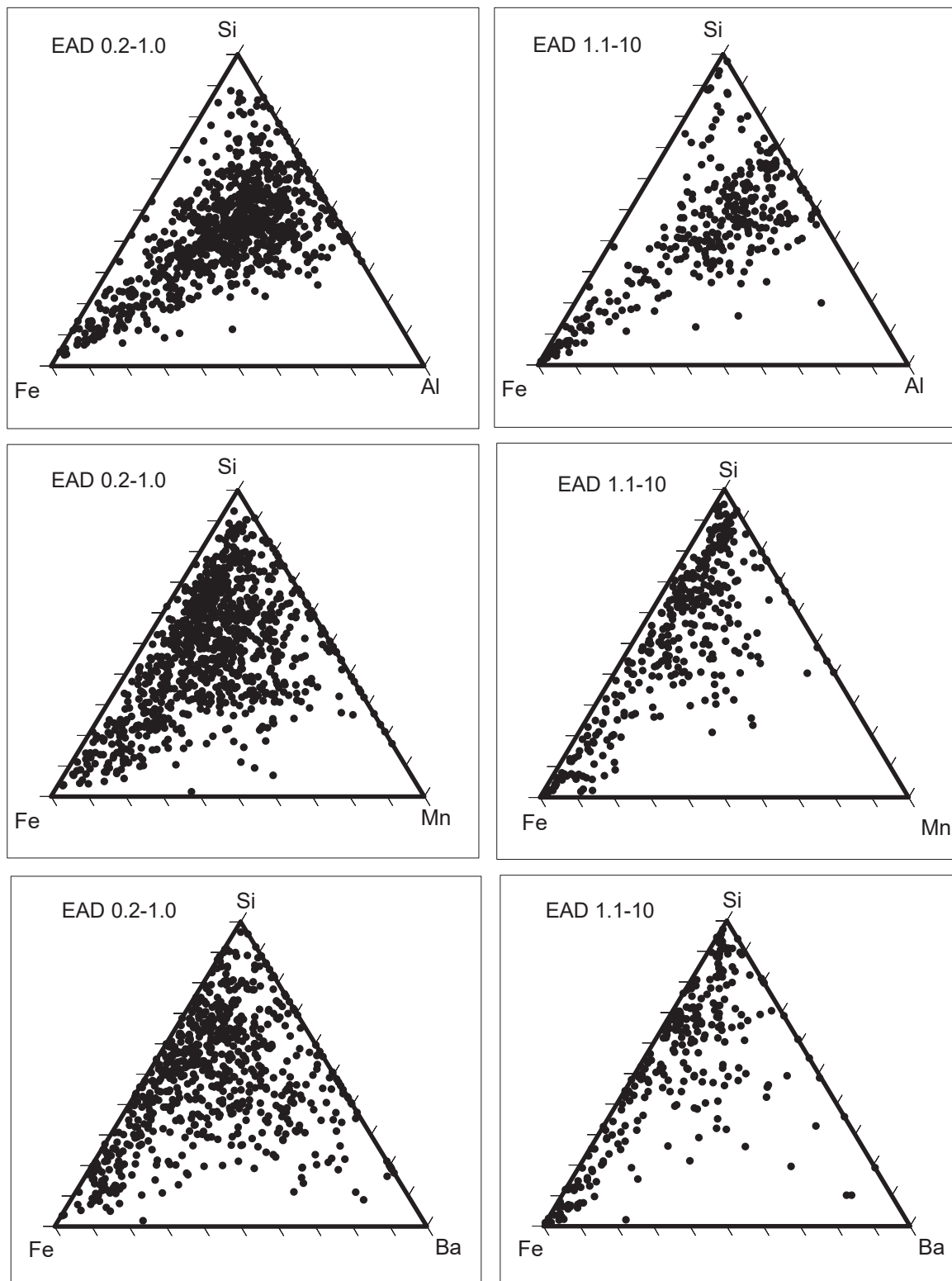


Figur 8-11: Tertiærplott av analyse av MnO-partikler(n=78) impaktet på mose fra Nordskogen på venstre og sammendrag av alle partiklene som er analysert (n=5016) fra eksponerte mosenett (lokalitet #1, #2, #3 og #5 i figur 7-2) med SEM på høyre side.

Partikkelanalysen fremstilles i utvalgte tertiærplot fordelt på lokaliteter. Tertiærplottene er bestemt på bakgrunn av forventet partikkelutslipp, beregnede anrikningsfaktorer og observert resultat under VP-SEM analysen. For hvert tertiærplot er det regnet ut en relativ fordeling av grunnstoffene på bakgrunn av normalisert vektprosent av grunnstoff i partikkel.

8.4.3 #1 Moheia

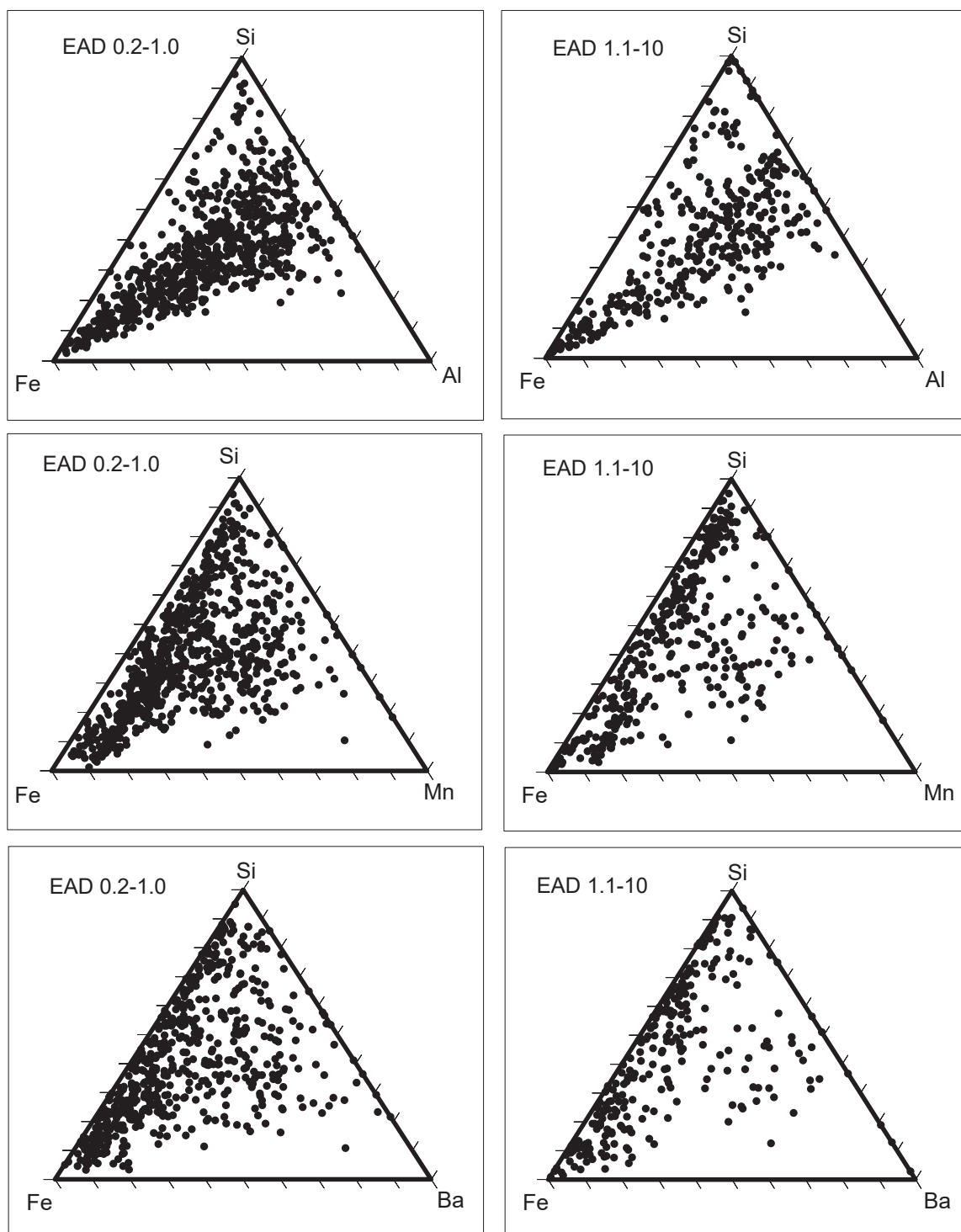
Partiklene (figur 8-12) er analysert fra samme mosenett som prøvepunktet Moheia #1 i bulkanalysen (figur 8-2). Automatisk analyse av denne prøven gav 921 partikler fra finfraksjonen og 336 partikler fra grovfraksjonen fordelt på 38 bilder.



Figur 8-12: Tertærplot av partikler (n=921) deponert på mosenett fra Moheia #1 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og n= 336 EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.

8.4.4 #2 Parkområdet

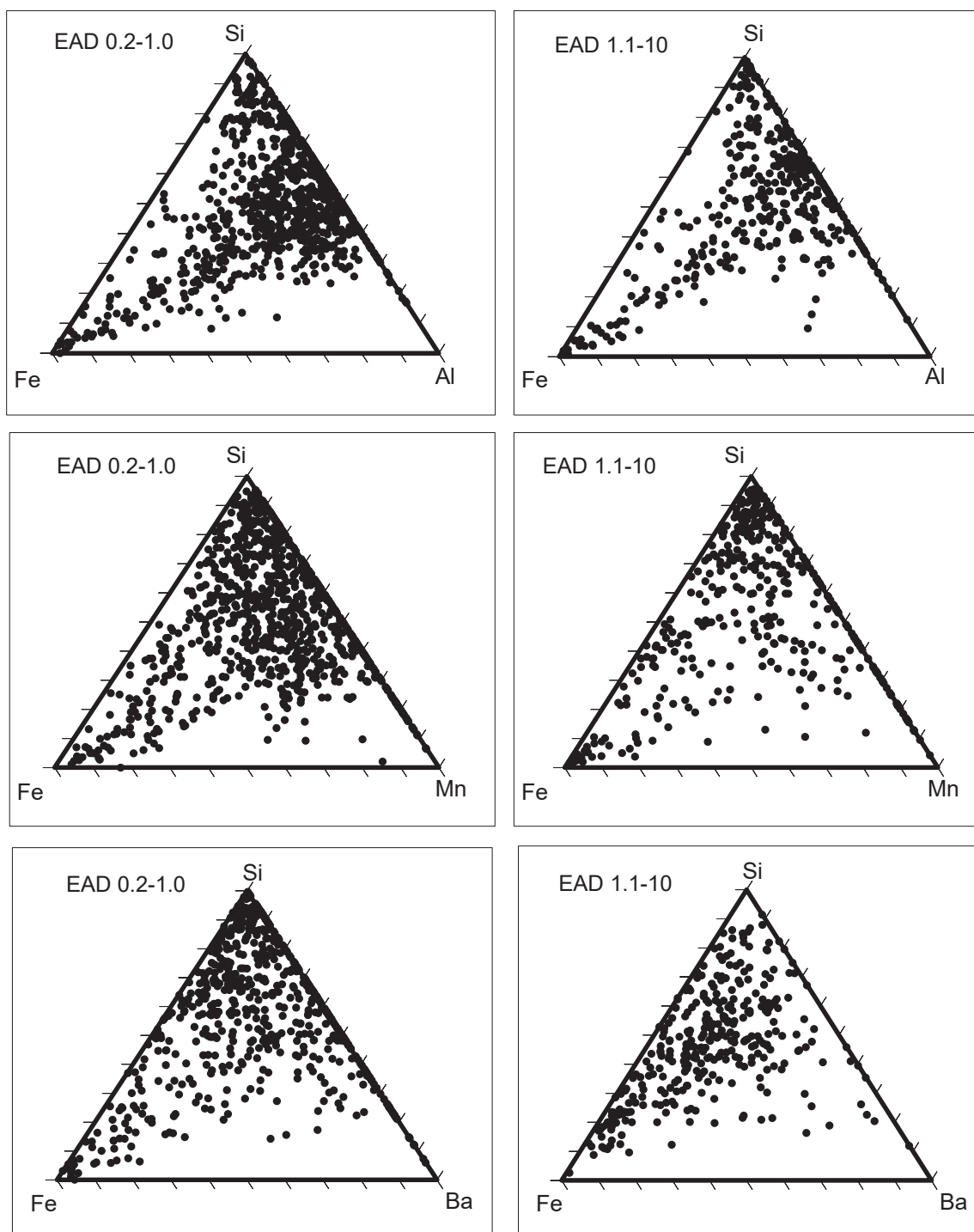
Partiklene (i figur 8-13) er analysert fra moseprøven parkområdet #2 (figur 8-2). Den automatiske analysen gav 764 partikler fra finfraksjonen og 370 partikler fra grovfraksjonen fordelt på 47 bilder.



Figur 8-13: Tertærplot av partikler (n=764) deponert på mosenett fra parkområdet #2 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og n= 370 EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.

8.4.5 #3 Øst for industri

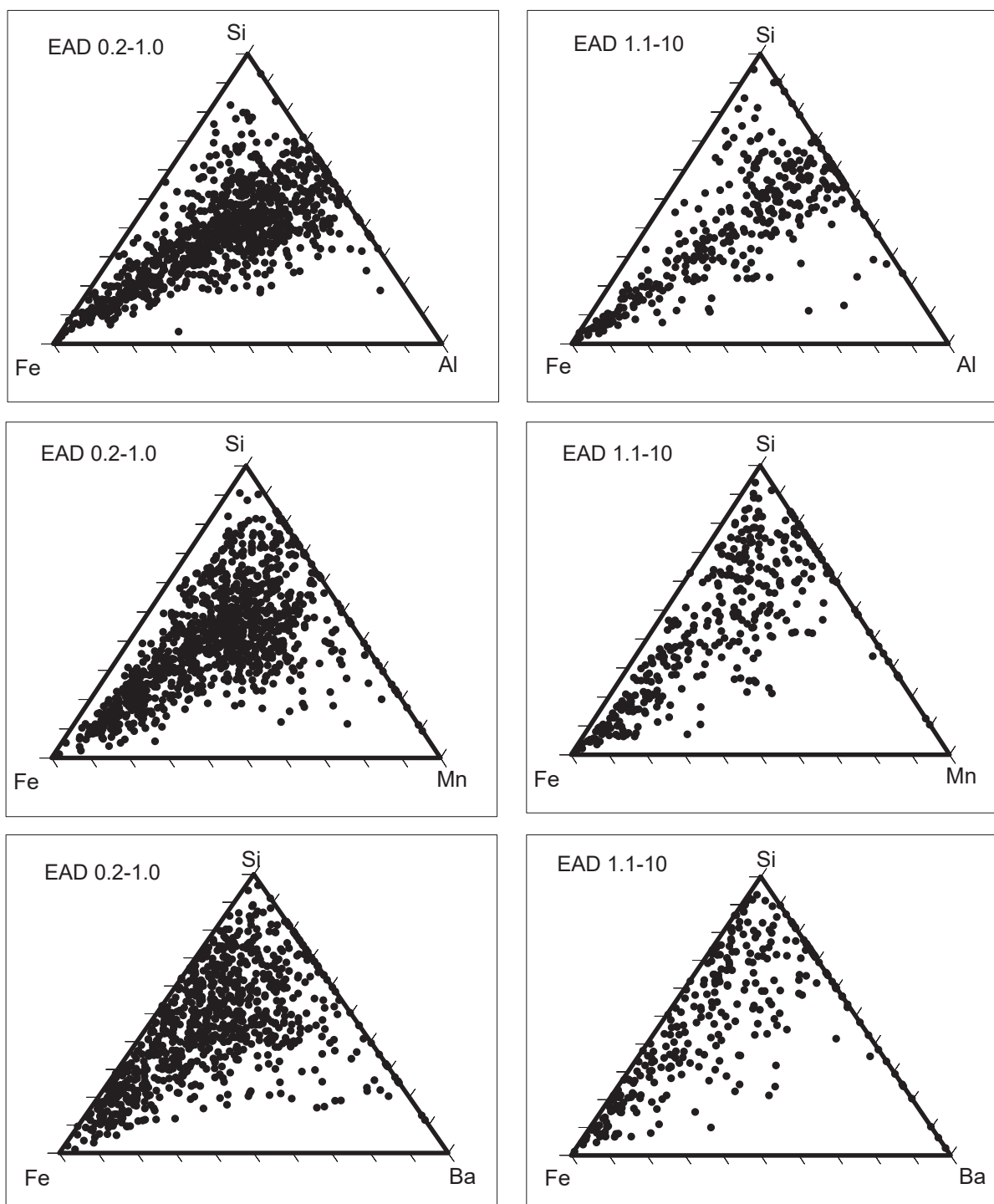
Partiklene (i figur 8-14) er analysert fra moseprøven øst industri #3 (figur 8-2). Den automatiske analysen gav 874 partikler fra finfraksjonen og 395 partikler fra grovfraksjonen fordelt på 63 bilder.



Figur 8-14: Tertiærplot av partikler (n= 874) deponert på mosenett fra øst industri #3 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og n=395 EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.

8.4.6 #5 Industri

Partiklene (i figur 8-15) er analysert fra moseprøven industri #5 (figur 8-2). Den automatiske analysen gav 986 partikler fra finfraksjonen og 370 partikler fra grovfraksjonen fordelt på 33 bilder.



Figur 8-15: Tertiærplot fra partikler ($n = 986$) deponert på mosenett fra industri #5 (figur 7-2) fordelt på størrelsene EAD 0.2-1.0 og $n = 370$ EAD 1.1-10. Resultatene er fra EDS-analyse utført i VP-SEM.

Kapittel 9 Diskusjon

Diskusjonsdelen er delt inn i fem deler, der analytiske parametere diskuteres i de to første delkapitlene (9.1 og 9.2). Egnethet av mose som prøvetaker diskuteres i delkapittel 9.3, grunnstoffer diskuteres enkeltvis i delkapittel 9.4 og i det siste delkapittelet 9.5 er utvalgte lokaliteter diskutert på bakgrunn av all innsamlet data.

9.1 Bulkanalyse

Analysemetoden for bulkdata som brukes i dette forsøket ble utført med ICP-MS utstyrt med trippelkvadropol (Agilent 8800 QQQ) som er kjent for å ha lav deteksjonsgrense for de fleste grunnstoff. I analysen ble det brukt reaksjonsgass (O_2) som er en interferenskorrigeringsmulighet på instrumentet. Den største usikkerheten i dataene antas å være fra prøvetakingen som genetisk variasjon i mose eller lokal forskjell i deponering av metall på mosenett. Kontaminering av elevprøvene kan ikke utelukkes og feilen kan ikke korrigeres for. Det er derfor valgt å diskutere trender innenfor geografiske soner. Tap eller tilskudd av analytt under frakt og tørk av prøver kan ikke utelukkes. Alle prøvene ble fraktet i samme type papirposer og det antas derfor at tap eller tilskudd vil være likt i alle prøvene. Prøvene hang til tørk på laboratoriet med konstant temperatur, og det antas at det ikke er betydelig bidrag eller tap av analytt fra tørkeperioden. Kvaliteten av resultatene fra bulkanalysen er diskutert i underliggende delkapittel.

9.1.1 Presisjon og nøyaktighet

Presisjonen av målingene av ueksponte moseprøver er relativt god. Prøvene hadde et relativt standardavvik mindre enn 10% for de fleste analyserte grunnstoff. Bor, kalsium, titan, mangan, nikkel, kadmium, barium og kvikksølv hadde et relativt standardavvik mellom 10-25% og krom og bly hadde et relativt standardavvik større enn 25%. Bly hadde et relativt standardavvik på rundt 70% på grunn av at en av de ueksponte prøvene hadde et høyt innhold i bly, høyere konsentrasjon enn flere av de eksponerte prøvene. Trolig er den ene ueksponte moseprøven kontaminert med bly, men da det bare er tre prøver er det ikke hensiktsmessig å teste statistisk for uteligger av prøve. Dette gjør at anrikningsfaktoren for bly kan være underestimert for noen av prøvene.

Presisjon av målinger utført på en triplett av en eksponert prøve ble estimert i et mosenett fra sone 2, henholdsvis prøve 211. De fleste grunnstoff ble målt med et relativt standardavvik mindre enn 10%, kobber og barium hadde et relativt standardavvik på 10-15% og beryllium og kalium hadde et relativt standardavvik på nesten 30%. Standardavviket er relativt lavt noe som tyder på god presisjon og et homogent mosenett. Vedlegg B «Bulkanalyse» viser konsentrasjonsmålinger av grunnstoffene målt i prøvene fra mosenett 211.

Nøyaktigheten ble testet ved måling av sertifiserte referansematerialer. Samtlige grunnstoff utenom titan er målt innenfor det sertifiserte område for minst et av referansematerialene. Dette indikerer at metoden er god for disse grunnstoffene. Det var bare et referansemateriale «bush and twigs» som var sertifisert for titan. At verdien er målt utenfor det sertifiserte område kan skyldes at det kan være brukt en annen dekomponeringsmetode enn i sertifiseringen, da det ikke er oppgitt informasjon om hvordan prøven er dekomponert i sertifikatet (NIM 2015).

9.1.2 Variasjon mellom duplikate prøver

Homogeniteten i et mosenett avhenger av forskjellige faktorer som plassering av mose i nettet og behandlingen underveis. Det var viktig at mosenettene skulle bli mest mulig homogene. Mosenettene ble laget av mose hentet på samme sted, de samme årstrinnene på etasjehusmosen ble valgt ut og mosen ble dandert flatt for at bladene skulle eksponeres likt. Lokalitetene utenom industriområdet og parkområdet (#5 og #2 figur 7-2) har en forskjell mellom de duplikate prøvene under faktor 2 for alle metaller utenom krom (vedlegg C «statistikk»). Dette betyr at det er relativt god presisjon mellom mosenettene.

Prøvene tatt rett ved industri (#5 i figur 7-2) viser størst variasjon mellom duplikatene. Dette kommer mest sannsynlig av at de hang i en liten skog som ble fjernet i prøveperioden. Det ene mosenettet på denne lokaliteten var tydelig påvirket av dette fordi nettet var revnet opp og det var mye mindre prøvemateriale igjen enn den andre prøven. Parkområdet (#2 i figur 7-2) har en relativt stor variasjon når det gjelder beregnet anrikningsfaktor for jern, men liten for resten av grunnstoffene. Dette kan komme av at prøvene ble ujevn eksponert da prøvene hang i et tre som kan ha skjermet den ene prøven mer enn den andre for jernpartikler.

9.1.3 Anrikningsfaktor

Anrikningsfaktoren er regnet ut i forhold til gjennomsnittet av ueksponerte prøver fra Ås (se likning 2) og beskriver all bidrag til mosen (inkludert våt- og tørravsetning fra atmosfæren og bidrag fra jord). Ulempen med denne metoden er at endringer i bakgrunnskonsentrasjonen i mose ikke kan beskrives. Etasjehusmosen er selektiv for opptak av noen grunnstoff. Da mosen ble flyttet til et sted med mye høyere naturlig bakgrunnskonsentrasjon av kalsium ble dette trolig byttet mot mosens opprinnelige høye innhold av kalium. Anrikningsfaktoren kunne vært mer områdespesifikk hvis det var brukt en bakgrunnsprøve fra Mo i Rana. Dette er en prøve som ikke er påvirket av industri, vei eller bebyggelse. Et alternativ, som brukes ved miljøovervåking med mosenett-metoden, er en anrikningsfaktor på bakgrunn av jord i område. Dekomponering av tungtløselige forbindelser som for eksempel silikater, krever en annen dekomponeringmetode enn den som er brukt i dette forsøket. På bakgrunn av denne nevnte usikkerheten er det ikke hensiktsmessig å sammenlikne utregnet anrikningsfaktor med anrikningsfaktorer fra tidligere studier. Anrikningsfaktoren kan ikke sammenliknes mellom ulike grunnstoffer fordi utgangskonsentrasjonen i ueksponert mose ikke er lik. Konsentrasjonene som er målt er lagt i vedlegg B «bulkanalyse».

9.1.4 Prinsipal-komponent-analyse

Rotert-PCA resulterte i tre grupper som beskriver kildene for metallene (tabell 8-2). Industrien i Mo i Rana produserer: ferromangan, silikomangan (Glencore), ferrosilium (Fesil), stål (Celsa) og kalk (SMA minerals). Det var derfor forventet at Mn, Fe, Ca, Cr, Ti og Si slippes ut fra industri. Tidligere undersøkelser viser at B, Ba, Al, Mn, Si, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Be, Hg og Pb kan knyttes til industriutslipp (Pettersen 2014; Steinnes et al. 2011). Gruppe 1 er derfor en relativt tydelig gruppe tolket som industrikomponenter, og beskriver 55% av variansen. Gruppe 2 er en gruppe som ikke er like tydelig da Fe, Cr, Ti og Ca er komponenter som knyttet til flere kilder. Denne gruppen tolkes som jordsmonn fordi metallene utenom krom er komponenter i jord. Det er grunn til å tro at krom er i denne gruppen fordi jorden i område kan være forurensset med krom fra høyt utslipp da det ble produsert ferrokrom i 1990-2003.

9.2 Partikkelanalyse

Automatisk partikkelanalyse er i prinsippet en forenklet metode for partikkelanalyse der et stort antall partikler analyseres på kortere tid. Vanligvis utføres automatisk analyse på flate substrater med et bestemt antall partikler i bildet. Opptil flere stub kan analyseres på en jobbliste, der samme innstillinger brukes i en definert jobb. I dette forsøket ble automatisk analyse av partikler utført på moseblad. Det var viktig å følge med underveis i analysen for at kontrasten mellom partiklene og mosebladet skulle være i fokus når bildet ble skiftet. Metoden var tidseffektiv sammenliknet med manuell partikkelanalyse og når mosebladene var fiksert så flatt som mulig på tab var det gjennomførbart med analyse av opptil 10 bilder før partiklene gikk ut av fokus. En stor fordel ved den automatiske analysen er at metoden minker personlige tilfeldig- og systematiske feil når alle partikler blir tatt med i analysen. Tap av partikler underveis i prøvepreparering gjelder alle prøvene. Det antas at tap omhandler partikler av begge størrelsesfraksjoner. Eventuelle tap er vanskelig å unngå, men partiklene ble ikke kvantifisert så i dette tilfellet vil denne feilkilden være neglisjerbar.

9.2.1 Automatisk metode på VP-SEM

Fra moseblad er det et stort bidrag av signal fra karbon og oksygen. En kvantifisering av disse grunnstoffene var derfor ikke mulig. Dette betyr at sot, biologiske partikler og organiske partikler ikke kan analyseres med denne metoden og er en systematisk feil i analysen. Detektoren som ble brukt for EDS var godt egnet til automatisk analyse, men instrumentet manglet en SEI-detektor for analyse i varierende trykk modus. Det er derfor ingen morfologisk informasjon av partiklene annet en størrelsen. Informasjon om morfologi brukes for å skille for eksempel silikater fra jord mot flyveaske, og i dette tilfellet også kalsiumkarbonat mot bakgrunn. Uten denne morfologiske informasjonen var det ikke hensiktsmessig med en detaljert partikkelklassifisering.

Figur 8-7 viser bakgrunnsignal fra eksponerte og ueksponerte moseprøver. De eksponerte prøvene hadde et relativt stort antall partikler. Det kan ikke utelukkes at signalet ble påvirket av partikler på bladet, som en følge av forventet skjørteffekt. Resultatene fra bakgrunnen viser at mosebladet gir et signal fra kobber, magnesium, svovel og mangan (mellom 5-10%) som er uavhengig om prøvene er eksponert eller ikke. Silisiumsignalet har økt til 5% etter eksponering i Mo i Rana og fosforsignalet har minket med 5%. Kalium signalet har endret seg fra 38% til 1%, noe som tydelig viser at det er tap fra kalium i mosesubstratet. Dette samsvarer med resultatene av bulkanalysen (figur 8-2). Kalsiuminnholdet har økt fra 11% til 42%. Dette styrker

påstanden om at kalsium er byttet mot kalium. De resterende signalene er <5% og vil sannsynligvis ikke ha noen nevneverdig påvirkning på partikkelanalysen.

Figur 8-10 viser at programvaren skiller titan og barium på tross av at grunnstoffene har overlappende linjer i forhold til oppløseligheten til instrumentet (20 eV, vedlegg E «VP-SEM metode»). Dette gir en indikasjon på at nøyaktigheten i målingene er relativt god. Nøyaktigheten ble forsøkt bestemt ved analyse av manganoksid partikler. Tertiærplottene i figur 8-11 viser at bakgrunnen av mose påvirker signal fra partiklene som er analysert. Manganoksid partiklene er relativt små (<2 EAD) og partiklene blir antakelig mer påvirket av signaler fra moseblad enn det større partikler som en følge av skjørteffekten. Alle partiklene ble skannet med et kutt av omkretsen på 3 pixler i ytterkant av partikkel. Omkretsen er et kompromiss mellom at begge størrelsefraksjonene blir analysert i et bilde mot at noe av mosebladet påvirker signalet. En punktanalyse av partiklene ble vurdert for å minke bidraget fra bladet. Punktanalyse egnet seg ikke fordi det følger med en antakelse om at partiklene er homogene, altså at det ikke finnes blandinger av forskjellige partikler.

For å måle presisjonen var det tenkt at bildene kunne analyseres flere ganger, for å sammenlikne dataene fra enkeltpartikler. Re-analyse var ikke gjennomførbart fordi hydrokarboner i mosen danner elementært karbon under elektronstrålen og legger seg over prøven. Karbonlaget gjør at analyserte områder kommer tydelig frem på mosebladet fordi de har en mørkere bakgrunnsfarge enn omliggende områder (vises i figur 8-8, #3). Automatisk analyse av MnO-partikler viste at mangan ble detektert over 13 bilder (figur 8-11). På bakgrunn av dette antas det at presisjonen i metoden er god, spesielt for manganpartikler.

9.2.2 Tertiærplott

Det er valgt å fremstille resultatene i tertiærplott fordi det ikke var hensiktsmessig med en detaljert klassifisering av partiklene uten morfologisk informasjon. Tertiærplottene viser relativ fordeling av tre utvalgte grunnstoff målt i partiklene. Grunnstoffene er valgt ut på bakgrunn av at de detekteres i flere av partiklene for å gi et helhetlig bilde av partikkelsammensetningen ved prøvelokalitetene. Antallet partikler fra den miste fraksjonen er høyere enn grovfraksjonen, noe som er forventet i urbant miljø (figur 2-3). Forskjellen i kjemisk sammensetning mellom fraksjonene er noe utfordrende å diskutere på grunn av den store forskjellen i antallet partikler. Tydelige forskjeller i partikkelsammenhengen i de forskjellige tertiærplottene vil diskuteres videre under de respektive prøvepunktene.

9.3 Egnethet av mose som prøvetaker

Fra tidligere studier er det kjent at mose kan ta opp metal fra våt-deponering og absorbere aerosol (Steinnes 2000). Sporstoff kan deponeres på moseblad som partikler eller tas opp i mose som løselige stoffer ved våt-deponering. Opptaket av kationer er mer effektivt enn av anioner og trolig mer effektivt enn tørr-deponering av partikler. Moseblader vil ikke diskriminere på partikkelstørrelse, men mest sannsynlig vil mose egne seg best for prøvetaking av finfraksjon og grovfraksjon $<10\text{ }\mu\text{m}$. Grunnen er at det er færre partikler over $10\text{ }\mu\text{m}$ og større partikler vil lettere falle av bladet. Det ble observert noen store partikler helt nære stilken ved disseksjonen under lysmikroskop, men partiklene falt av før bladet ble fiksert på tab. I sammenheng med luftkvalitet vil de store partiklene ha mindre betydning da de deponeres nært kilden og sett i helseperspektiv vil partiklene trolig ikke nå nedre luftveier ved inhalering. Optimalt burde mose sammenliknes mot en annen passiv prøvetaker, for eksempel deponering av partikler på filter, for mer informasjon om mosens egnethet som prøvetaker i partikkelanalyse. Resultatene fra partikkelanalysen viser at analyserte moseblad har partikler i begge størrelsefraksjonene noe som indikerer at mose er en egnet prøvetaker av partikler. Bruk av mose som prøvetaker kan gi informasjon om størrelsesfordeling og kjemisk sammensetning av partikler ved analyse på VP-SEM, men bør brukes som en komplementær metode til bulkanalyse i miljøovervåkingsstudier. Moseblad avgir mye interfererende signaler ved EDS og derfor vil typen partikler som skal analyseres bestemme om det er optimalt med automatisk- eller om manuell partikkelanalyse må benyttes. Ved analyse av partikler med samme kjemisk innhold som mose, for eksempel av kalsium, karbonrike partikler og biologiske partikler, vil mose egne seg dårlig for automatisk analyse. Hvis instrumentet derimot har en SE-detektor som kan benyttes i VP-SEM vil det være mulig å hente mye informasjon med automatisk analyse som trolig kan brukes til en detaljert partikkelklassifisering.

Ioner kan tas opp i mose ved aktivt opptak eller ved at de bindes kjemisk eller fysisk til overflaten av bladet (Steinnes 2000). Mose kan sammenliknes med en kommersiell kationutbytter i forhold til at enkelte arter har et relativt effektivt opptak av metall i løsning, vist i studie av kunstig nedbør med realistiske metallkonsentrasjoner (Gjengedal & Steinnes 1990). I samme studie ble det vist at opptak av noen metall hemmes ved høy saltkonsentrasjon i våt-deponering. Mo i Rana ligger nært havet, men analysen av metall gir ingen tydelig anrikning av magnesium, som er en marin komponent som kan konkurrere som kationutbytter i mose. Saltkonsentrasjonen i nedbør i Mo i Rana er trolig ikke så høy at det hemmer opptak av metall til mose, men hvis det skulle være noe vil dette mest sannsynlig gjelde alle

prøvepunktene. Ved lokale forskjeller kan deponering av metall være ulik mellom prøvelokalitetene, for eksempel at noen prøver var mer utsatt for vind eller våtdeponering. I forhold til luftforurensning er det funnet god relasjon mellom målte trender i mose som prøvetaker sammenliknet i nasjonal overvåkning av luftkvalitet i Norge (Steinnes 2000). Mose er en passiv prøvetaker og vil gi informasjon om konsentrasjon av grunnstoffer deponert på mose over en bestemt tidsperiode. Resultatene indikerer at mose er egnet som prøvetaker av metallbelastning fra industriutslipp spesielt i området nær industri ved bulkanalyse. Dette kommer frem av beregnede anrikningsfaktorer i sone 1 fra elevprøvene (figur 7-3) og prøvepunktene vest/nordvestlig for industriområdet.

9.4 Diskusjon av enkeltmetaller

I underkapitlene diskuteres metallene som har anrikningsfaktor større enn fem fra bulkanalysen av moseprøvene, samt silisium som er detektert med EDX. De øvrige metallene: kadmium, titan, kalium, svovel, cesium og kvikksølv vil ikke diskuteres noe nærmere. Tiltaksutredningen det henvises til under enkelte metaller er gitt ut av Mo i Rana kommune i 2013 og omhandler tiltak for å bedre luftkvaliteten i kommunen fra 2014-2017. For grunnstoffene er det kommentert negative helseeffekter knyttet til eksponering. Det understrekes at målingene som er utført ikke direkte kan knyttes til helseeffekter da dette krever andre prøvetakingsmetoder.

9.4.1 Silisium

Silisium er et grunnstoff som er tilknyttet industrien i Mo i Rana fra produksjon av silikomangan og ferrosilisium, og i tillegg er silisium en hovedkomponent i jord. Det er ikke analysert silisium i bulkanalysen fordi dette krever en annen dekomponeringsmetode ved bruk av fluss-syre for å løse opp silikatene. Mange av partiklene inneholder silisium i større eller mindre grad, men med VP-SEM metoden var det er ikke mulig å skille mellom silisium som komponent i jord mot industripartikler. Trolig har silikater fra jord det høyeste innholdet av silisium og partiklene detekteres i begge størrelsefraksjonene. Fra analyser utført av Molab i 2008 (tabell 3-3) har alle de fire nevnte bedriftene et utslipp av silisium.

Negativ helseeffekt knyttet til eksponering av silisium er silikose, en av de vanligste formene av pneumokoniose. Silikose gir nedsatt lungefunksjon, og er en konsekvens av innånding av krystallinsk silisium. Forekomst av silikose er registrert ved industriområder der det er høyere forekomst av silisiumpartikler i finfraksjonen. Eksponeringen av krystallinsk silisium fører til arrvevdannelse i lungene, som gir en nedsatt lungefunksjon (Castranova & Vallyathan 2000).

9.4.2 Aluminium

Partikler fra aluminium kan knyttes til industriutslipp, og grunnstoffet finnes i jordsmonn. Aluminium bundet til silikater vil ikke detekteres i bulkanalysen, men partiklene detekteres i partikkelanalysen. Anrikningsfaktoren av aluminium er klassifisert som tydelig anrikning på mose i punktet nærmest industriområdet (#5) og dette underbygger klassifiseringen der aluminium er tolket til en industriell komponent. Fra tabell 3-3 informeres det om et utslipp av aluminium ved stålindustrien Celsa, i tillegg er det registrert aluminium i lekkasjerøyk og slagge fra Glencore samt kalk fra SMA minerals. Bulkanalysen gir ingen spesiering av metallet, og det er derfor ikke mulig å si noe om biotilgjengeligheten og toksisiteten. Partikkelanalysen viser noen partikler med aluminium i grovfraksjonen ved industriområde (#5) og øst for industriområde (#3). Samtlige av tertiærplottene viser at forholdet mellom aluminium og silisium er relativt likt i flere av partiklene, noe som kan komme av at bakgrunnsignal fra mosebladet bidrar med både aluminium og silisium. Aluminium kan tas opp i kroppen i lungene og fordøyelsessystemet. Negative helseeffekter er registrert ved eksponering av aluminium og aluminiumforbindelser, som astma, skader på nervebanen og noen tilfeller av kreft, hjertekarsykdommer og Alzheimers (Nordberg et al. 2007).

9.4.3 Mangan

I Mo i Rana har det gjennom flere år med studier vist at utslipp av mangan fra industri er relativt høyt. Dette er forventet fra produksjon av silikomangan og ferromangan. I tiltakskriteriene utgitt av Mo i Rana kommune anbefales det å redusere utslipp av mangan. Generelt finnes mangan i uteluft, selv ved områder uten bidrag fra industri og fra studier internasjonalt er det vist at rundt 80% av mangan i aerosolpartikler er mindre enn 5 µm (Nordberg et al. 2007). Bulkanalysen resulterer i åpenbar forurensning av mangan ved industriområdet (#5 i figur 7-2), men ikke på de andre lokalitetene. Resultatene av partikkelanalysen tyder på at mangan finnes hovedsakelig i finfraksjonen. Hvis dette er tilfellet vil ikke anrikning av mangan detekteres på de andre lokaliteten på grunn av den lave totalmassen av den minste størrelsesfraksjonen.

Mangan er et essensielt grunnstoff for planter og dyr. Kjente konsekvenser ved inhalering av manganstøv er Parkinson liknende symptomer (Wang et al. 1989), eller «mangan-galskap» med symptomer som hallusinasjoner og ukontrollert uttrykk av følelser (Wennberg et al. 1991). Det er påvist flere tilfeller av «mangan-galskap» i sammenheng med ferromanganindustri internasjonalt. Mangan har i tillegg kjente bivirkninger på lungesystemet som lungebetennelse eller bronkitt ved eksponering av tungtløselig manganforbindelser (Nordberg et al. 2007).

9.4.4 Jern

Jern er knyttet til industriutslipp i Mo i Rana fra produksjon av ferrosilisium, ferromangan og stål. Fra undersøkelser utført i 2008 er det ikke funnet jern fra utslippspunkter ved Fesil, selv om det produseres ferrosilisium (tabell 3-3). Partikkelanalysen tyder på at jern finnes i både grov- og finfraksjonen. I jord er det høy forekomst av jern og i likhet med silisium er det derfor vanskelig å skille industri- og jordpartikler som detekteres i partikkelanalysen. I grovfraksjonen antas det at det er flest jordpartikler. Finfraksjonen kan inneholde partikler dannet fra høy temperatur, for eksempel forbrenningspartikler (Yang et al. 2001).

Jern er essensielt for planter og dyr. Jernmangel (anemi) er en kjent mangelsykdom i verden og dette fører til blodmangel. For mye jern kan føre til hemokromatose, men hovedsakelig vil jern tas opp gjennom mat og drikke. Som regel er konsentrasjonen av jern i luften neglisjerbar, utenfor industriell påvirkning. Inhalering av jern-røyk kan gi negative helseeffekter i form av siderose, der jern akkumuleres i lungene og fører til blødninger (Nordberg et al. 2007).

9.4.5 Krom

Krom er knyttet til industriutslipp i form av stålproduksjon. Samtlige av prøvene inneholder krom fordelt på alle tre anrikningsnivåene (tabell 8-1). Ettersom ferrokrom produksjonen er lagt ned er det trolig ikke så høyt utslipp av krom fra industri som det kan tyde på av anrikningsfaktorene. PCA indikerer at krom en del av jordsmonn gruppen. Grunnen kan være at det har vært høy forurensning av krom i lengre tid som har lagt seg i jorden i område. I tiltaksutredningen er det anbefalt å redusere krom-utslippet ytterligere. Dette baseres på svevestøvmålinger fra 2007, 4 år etter at industrien la om produksjonen. Tabell 3-3 viser bare ett bidrag av krom fra utslippspunktene testet på industriområde, henholdsvis stålproduksjon ved Celsa. Partikkelanalysen gav svært få bidrag av krom (vedlegg C «Statistikk»).

Krom kan finnes på seksverdig eller treverdig form, der seksverdig er en giftig form og treverdig er en essensiell form. Seksverdig krom er karsinogen, kan gi astma og skade nyrene. Generelt finnes mye krom i miljøet, men grunnstoffet befinner seg hovedsakelig på den treverdige formen. Krom finnes i alle organer hos mennesker, og stoffet bioakkumuleres i lungene (Nordberg et al. 2007).

9.4.6 Kalsium

Kalsium finnes det mye av i jordsmonn i Mo i Rana fordi berggrunnen for det meste består av kaledonsk gimmerskifer med kalkstein band som strekker seg gjennom store deler av kommunen. I tillegg er det utslipp av kalsium fra industri, både fra Celsa og SMA (tabell 3-3). Kalsium er det tredje vanligste metallet på jorden og det vanligste metallet i menneskekroppen (Mostad 2015). Kalsiumioner kan tas opp i mose med eksempelvis ionebytting (Rühling & Tyler 1970) og dette resulterer i et høyt bakgrunnsignal av kalsium fra mosesubstratet når partiklene analyseres. Ettersom bidraget fra kalsium i mose er på rundt 42% (figur 8-7) kan ikke kalsiuminnholdet i partiklene diskuteres noe videre.

9.4.7 Barium

Barium kan finnes i jordsmonn, og som utslipp fra industri. Utslipp av barium til atmosfæren stammer fra forbrenning av kull, fossilt brennstoff og søppel (Nordberg et al. 2007). Prinsippal-komponent-analyse resulterte i at barium er tolket som industrikomponent. Beregnet anrikningsfaktor for barium klassifiseres som tydelig anrikning på mose på stedene nærmest industriområde, noe som underbygger tolkningen som industrikomponent. Partikkelanalysen indikerer at barium finnes i begge størrelsefraksjonene. Barium er giftig i høye konsentrasjoner hvis det inntas som lettløselig salt. Partikkelanalysen gir informasjon om tungtløselige forbindelser, og vil derfor ikke representere biotilgjengelig form for barium. Tiltak mot utslipp av barium i Mo i Rana er ikke kommentert i tiltaksplanen til kommunen.

9.4.8 Nikkel

Nikkel er en forbindelse som har tilknytning til stål- og legeringsindustri. Spesifikke kilder til nikkel i luft er gjennom forbrenning av kull, olje, avfall og avfallsslam samt gruvedrift og stålindustri (Nordberg et al. 2007). Det er ikke detektert noen nikkelholdige partikler i partikkelanalysen. Bulkanalysen viser et bidrag ved industriområdet (#5) klassifisert som åpenbar forurensning og ved Moheia (#1) klassifisert som tydelig anrikning på mose. Nikkel er et essensielt grunnstoff, men det er giftig ved for høyt inntak. Nikkelallergi er en utbredt og kjent allergi som kan utvikles ved for stor eksponering av nikkel, i tillegg er det et karsinogent grunnstoff og kan gi luftveisplager ved for høyt inntak. Det er ingen nevnt tiltaksanbefaling rettet mot utslipp av nikkel i Mo i Rana.

9.4.9 Kobber

Kobber er tilknyttet industriutslipp, og det er målt en anrikning av kobber ved punktet nære industrien (#5) klassifisert som tydelig anrikning på mose. Partikkelanalysen gav ingen deteksjon av kobberpartikler. Bakgrunnsprøvene av moseblad (figur 8-7) viste et relativt høyt bidrag av kobber (rundt 10%) i eksponerte og ueksponerte prøver noe som kan komme av at grunnstoffet er essensielt for planter. I forhold til negative helseeffekter er det lite kunnskap om konsekvensen av inhalering av kobber i industriell sammenheng, men det finnes noen indikasjoner på at inhalering av kobber kan føre til irritasjon i luftveier og metallfeber (Nordberg et al. 2007).

9.4.10 Sink

Utslipp av sink kan knyttes mot både industri, jordsmonn (som en underordnet bestanddel i noen deler av den kaledonske fjellkjede) samt et sporstoff fra dekkslitasje. I luft vil sinkholdige partikler finnes hovedsakelig i finfraksjonen og noe i grovfraksjonen (opp til 5µm). Sink er kjent som en langtransportkomponent (Nordberg et al. 2007). Fra kildekarakterisering av utslippspunktene er det detektert utslipp av sink ved Celsa (tabell 3-3). Anrikningsfaktoren for sink klassifiseres som åpenbar forurensning ved industriområdet (#5 i figur 7-2). Det er ikke detektert noe sink i partikkelanalysen.

Sink er et essensielt for planter og dyr. Ved eksponering av høy konsentrasjon av sinkoksid, i form av metallrøyk, kan det oppstå metallfeber (influensalignende symptomer). Symptomene vil avta etter et par dager uten eksponering (Ahsan et al. 2009). I tiltaksutredningen fra Mo i Rana er det ikke gitt noen anbefalinger på reduksjon av sink, selv om målte nivåer av sink i luft var over landsgjennomsnittet i 2008 og at langtidseffekter ikke er kjent.

9.4.11 Bly

Utslipp av bly knyttes til industriutslipp. Tabell 3-3 viser at bly er detektert som utslipp fra Celsa og anrikningsfaktoren av bly er målt over grensen som tydelig anrikning på mose nærmest industrien (#5). For de resterende punktene detekteres ingen anrikning av bly. Deteksjon av bly er nevnt i diskusjon av de analytiske parameterne (9.1.1). Det påpekes at innholdet av bly kan være underestimert på grunn av stor variasjon i blyinnhold i de ueksponerte moseprøvene. I tiltaksutredningen er det anbefalt at blyutslippet reduseres i Mo i Rana. Bly i luften kan gi relativt alvorlige helseeffekter som toksisk effekt på nervesystemet og negativ effekt på bloddannelsen. Stoffet bioakkumuleres i planter og dyr, og det er derfor på prioritetslisten over utslipp av stoffer som må reduseres i Norge og på internasjonalt nivå (Miljødirektoratet 2014a). I industrialiserte land er problemet med overeksponering av bly delt i to, høyt blyinnhold i luft

i tillegg til inntak av bly gjennom mat og vann (Nordberg et al. 2007). Partikkelanalysen detekterte ingen blyholdige partikler.

9.4.12 Sølv

Sølvutslipp kan knyttes mot industriutslipp, og anrikningen av sølv klassifiseres som tydelig anrikning på mose ved industripunktet (#5). Sølv finnes i flere elektriske gjenstander, sølvlodding, batterier og brukes som katalysator i kjemiske reaksjoner. I tillegg er det en økende trend å bruke sølv som nanopartikler i klær for å utnytte den antibakterielle effekten (Nordberg et al. 2007). Det er ikke detektert sølv i partikkelanalysen.

9.4.13 Kadmium

Kadmium kan knyttes mot utslipp fra industri. Anrikningen av kadmium klassifiseres som tydelig anrikning på mose ved industripunktet (#5), og er under klassifiseringsgrensen på de resterende lokalitetene. Kadmium har blitt brukt som korrosjonsbeskyttende belegg på stål. Grunnstoffet er svært giftig i relativt små mengder og det er derfor satt på listen over stoffer som det må reduseres utslipp av i Norge og fra FN. Kjemisk lungebetennelse kan forekomme ved inhalering av høy konsentrasjon kadmium i luft, og langtidseffekter som kols og lungekreft er påvist (Nordberg et al. 2007). Fra tiltakskriteriene er det anbefalt å følge med på, samt redusere utslipp av kadmium i Mo i Rana. I partikkelanalysen er det ikke detektert kadmium.

9.4.14 Beryllium

Ved industriområdet (#5) er det målt høy anrikning av beryllium klassifisert som alvorlig forurensning. Beryllium finnes i legeringer og slippes ut ved forbrenning av drivstoff. Det er mer kritisk å inhalere beryllium enn å svelge det fordi beryllium akkumuleres i lungene, men blir ikke tatt opp i fordøyelsessystemet (Nordberg et al. 2007). Eksponering av beryllium kan føre til beryllose, som er en form av pneumokoniose. Fra tiltaksutredningen er det anbefalt å redusere utslipp av beryllium på bakgrunn av at det er usikkerhet rundt reell helseeffekt i Mo i Rana. I partikkelanalysen ble det ikke detektert noe beryllium.

9.4.15 Arsen

Arsen er en industriell komponent, som også finnes i jordsmonn. Industrielt er arsen et biprodukt fra smelteverk, det brukes for å rense gasser for svovel og som metall i legeringer. Partikler som inneholder arsen er ofte større enn 5,5µm. Arsen brukes i medisiner som for eksempel i behandling av astma, behandling av leukemi og i forskjellige kremer. Hovedsakelig blir arsen bruk i plantevernmidler og impregnering av tre (Nordberg et al. 2007). Uorganisk arsen er en karsinogen komponent for mennesker (Seinfeld & Pandis 2012). I partikkelanalysen

og prøvene rundt industriområde ble det ikke detektert noen anrikning av arsen. Fra elevprøvene ble det målt anrikning av arsen på prøver i sone 1 og 2. Det er ikke nevnt noen tiltak mot utslipp av arsen til luft i tiltaksutredningen.

9.4.16 Bor

Bor er en industriell komponent, funnet med relativt høy anrikning på mose i analyser utført inne på industriområde i 2013 (Pettersen 2014). Fra tidligere undersøkelser er det ikke rapportert noen funn av bor. I prøvene som er tatt rundt industrien ble det ikke funnet anrikning av bor, men i sone 1 klassifiseres tre av prøvene som tydelig anrikning på mose. Elevprøvene har hengt ute lengere og kan derfor ikke sammenliknes med de andre prøvene, men resultatene gir en indikasjon på at det er en eksponering av bor i denne sonen.

9.5 Diskusjon fra lokaliteter

I underkapitlene er det diskutert metallbelastningen og resultater av partikkelanalyse fordelt på ulike prøvepunkter. Prøvepunktene #7 «ved barnehagen», #6 «Hammern sving» og #8 «Regnbuen» er ikke diskutert noe videre da punktene viser relativt lav belastning av metall, henholdsvis under klassifiseringsgrensen satt for anrikning på mose av samtlige metall utenom krom ved punkt #7.

9.5.1 #1 Moheia

Fra bulkanalysen klassifiseres anrikningsfaktor for jern, nikkel, krom og barium som tydelig anrikning på mose (figur 8-2). Disse grunnstoffene er tilknyttet industriutslipp. Moheia (#1) prøven hadde ingen noen tydelig bidrag fra mangan i bulkanalysen. Partikkelanalysen (figur 8-12) indikerer et lite bidrag av mangan i grovfraksjonen. Det er derimot tydelig bidrag av mangan i finfraksjonen. Barium detekteres i begge størrelsefraksjonene. I grovfraksjonen fra Moheia (#1) er det noen silikater som vises som punkter helt øverst i tertiærplottet. Partikkelanalysen indikerer i tillegg at det forekommer jernpartikler i begge størrelsefraksjonene. Moheia er et interessant prøvepunkt fordi PM_{10} måles her. Partikkelanalysen og bulkanalysen gir en indikasjon på grunnstoff som kan finnes i den timesbaserte PM_{10} -målingen. Barium, mangan og jern detekteres i den minste fraksjonen. Det bør vurderes om $PM_{2,5}$ fraksjonen skal rapporteres slik at innbyggerne kan bli varslet på lik måte som for PM_{10} .

9.5.2 #2 Parkområdet

Parkområdet er den eneste lokaliteten som har tydelig anrikning av kalsium på mose. Dette kan tyde på at industriell kalsium deponeres raskt, da bedriften SMA minerals er plassert relativt nære prøvelokaliteten. Tertiærplott (figur 8-13) indikerer at grov- og finfraksjon inneholder partikler av jern og mangan, da dette er en gruppe på midten av plottene i begge størrelsefraksjonene. Fra bulkanalysen klassifiseres mangan som tydelig anrikning på mose. Jern klassifiseres som alvorlig forurensning, målt til den høyeste anrikningsfaktoren for jern av alle lokalitetene. Dette er igjen en indikasjon på at industrielt utslipp deponeres relativt nære utslippskilden, da i grovfraksjonen. Barium viser seg å være fordelt på både finfraksjonen og grovfraksjonen ved denne lokaliteten. Krom klassifiseres som alvorlig forurensning og måles som den høyeste anrikningsfaktoren av samtlige lokaliteter. I partikkelanalysen er det detektert noen krompartikler i begge størrelsefraksjonene (vedlegg C «statistikk»). Både jern, krom og kalsium er tolket som jordsmonnskomponent. Det kan hende at mosen på dette prøvepunktet er mer eksponert for jord enn de andre lokalitetene. Prøvene hang i et tre over en plen, og som vist i kartet (figur 7-2) er punktet relativt nært industriområde. På bakgrunn av at SMA minerals, bedriften som produserer kalk og dolomitt, er lokalisert såpass nære dette punktet er kalsium trolig et industrielt bidrag. Punktet illustrerer en tydelig svakhet med inndelingen av gruppene fra PCA.

9.5.3 #3 Øst industri

Resultatene av bulkanalysen gir anrikningsfaktor mindre enn 5 for alle grunnstoff bortsett fra krom ved denne lokaliteten. Tertiærplottene fra lokaliteten (figur 8-14) viser at en større andel av partiklene er silikater, spesielt i grovfraksjonen. Fordelingen mellom jern, mangan og silisium er noe annerledes enn de andre lokalitetene ved at en større andel av partiklene inneholder relativt mer mangan, som hovedsakelig detekteres i finfraksjonen. Prøvepunktet krevde flest antall bilder med VP-SEM-analysen for å nå ønsket partikkelantall, noe som indikerer mindre eksponering ved dette punktet. Metrologisk kan dette forklares med at punktet ligger på andre siden av industriparken i forhold til hoved-vindretning i eksponeringsperioden.

9.5.4 #5 Industri

Fra bulkanalysen og partikkelanalysen er det tydelig at denne lokaliteten har høyest eksponering til mose. Anrikningsfaktor for Be, Mn, Fe, Ni, Zn, Ba og Cr klassifiseres som åpenbar forurensning. Jern og krom er tolket som jordsmonnskomponenter. Det kan hende at prøvene ble mer eksponert for jord på denne lokaliteten fordi trærne i område ble hogd ned under eksponeringstiden. Dette tilfellet illustrerer en kjent usikkerhet knyttet til prøvetaking med mose, da eksponeringsforhold ikke er kjent for hele perioden. Jern og krom kan også tilknyttes industriutslipp. Aluminium, kobber, arsen, sølv, kadmium og bly klassifiseres som tydelig anrikning på mose og alle er tilknyttet industriutslipp. Tertiærplottene viser at forholdet mellom aluminium og silisium er relativt konstant, og at det er en relativt høy andel partikler som inneholder jern i begge størrelsefraksjonene. Sammenliknet med øst industripunktet (#3) har tertiærplott for #5 en høyere tetthet av jern i forhold til silisium. Dette kan tyde på at flere partikler inneholder jern og det er nærliggende å påstå at dette kommer av industri deponert nært kilde. Mangan detekteres hovedsakelige i finfraksjonen og det samme gjelder for barium. Denne mer sammensatte eksponeringen i forhold til de andre punktene tyder på at arbeiderne på industriområde utsettes for luft forurensset av metall.

9.5.5 Sone 1

Sone 1 består av 5 elevprøver, der fire av prøvepunktene er lokalisert i sentrum av Mo i Rana nordvest for industriområde og et punkt rundt 3 km nord for industriområde. Det nordlige punktet har en generelt lav eksponering sammenliknet med de andre prøvene innenfor sonen. Et av punktene er plassert mellom Moheia og industriområde og dette punktet har en generelt høyere anrikning av industrikomponentene sammenliknet med de andre prøvene innenfor sonen, i samsvar med prøven fra industriområdet (#5). Generelt i sone 1 er det en tydelig anrikning på to eller flere prøver av flere av industrikomponentene (Be, B, Mn, Ni, Zn, Ag og Ba), samt jordsmonn komponentene krom og jern. Prøvepunktene i denne sonen er lokalisert i byen og flere er nærliggende vei. Dette betyr at sink kan være en komponent fra slitasje på dekk. Kobber, som er et sporstoff for slitasje på vei, har ingen tydelig anrikning på mose. At det ikke måles noen tydelig anrikning tilknyttet slitasje på vei kan komme av flere faktorer. For det første er det trolig ikke høy nok daglig trafikkvolum til at dette kan måles med moseprøver, og i samsvar med tidligere undersøkelser kan det tenkes at forurensning fra vei ikke gir så stor metallbelastning. Da karbon og oksygen ikke kunne måles med metodene som er brukt i forsøket vil det ikke være mulig å kommentere bidrag fra vei.

9.5.6 Sone 2

Sone 2 består av 6 punkter lokalisert rundt 7-8 km (i luftlinje) nord og nordvest for industriområde. Generelt er prøvene i sone 2 målt under anrikningsfaktor 5. To av prøvene utmerker seg, der den ene er tydelig forurensset av kobber og den andre har tydelig anrikning av kobber og sink samt forurensset av arsen. Dette kan tyde på at det har vært en kontaminering av prøvene. Totalinntrykket fra sonen er, uavhengig av eventuell kontaminering, at sonen ikke er betydelig påvirket fra forurensning fra industri. Sone 2 er metrologisk sett utsatt for vind fra industriområde, og som kjent vil mindre partikler deponeres lengre unna kilden. Det vil, som nevnt tidligere, kreves svært mange partikler av finfraksjonen for at det skal måles over kvantifiseringsgrense med bulkanalyse. Industriell påvirkning av luftkvalitet i sone 2 kan derfor ikke utelukkes på bakgrunn av det utførte forsøket.

9.5.7 Sone 3

Sone 3 består av en prøve som ligger rundt 20 km i luftlinje sørvest for industrien. Alle grunnstoffene har anrikningsfaktor mindre enn 5, og er derfor utenfor klassifiseringen for anrikningen på mose.

Kapittel 10 Konklusjon

10.1 Konklusjon for undersøkelsen

I denne oppgaven ble det utviklet en automatisk metode for VP-SEM av partikler deponert på moseblad. Metoden bør optimaliseres ytterligere ved å bruke en sekundær elektrondetektor i variabelt-trykk modus for å gi en mer detaljert karakterisering av partiklene med hensyn på morfologi i tillegg til kjemisk sammensetning og størrelse. Den utførte partikkelanalysen på mose begrenses av flere faktorer, spesielt at karbon og oksygen ikke kan detekteres og at industripartikler ikke kan skilles fra jordpartikler. De nevnte faktorene gjør at metoden ikke egner seg så godt for analyse av luftforurensning deponert på mose i dette tilfellet. Den automatiske metoden kan derimot brukes til analyse av partikler deponert på mose i andre sammenhenger der deponerte partikler har en kjemisk sammensetning som er mer ulik mose.

Den utførte partikkelanalysen, med automatisk analyse i VP-SEM, viser at deponering av partikler er ulik i de forskjellige lokalitetene. Funn av ulike partikler basert på kjemisk sammensetning og størrelse, knyttet mot industriutslipp og jordsmonn, indikerer at mose var en god prøvetaker for partikler. Partikkelanalysen indikerer at manganpartikler hovedsakelig finnes i finfraksjon. Det ble detektert mangan i finfraksjon flere steder der bulkanalysen ikke resulterer i noen tydelig anrikning av mangan, for eksempel ved Moheia og Øst industri (#1 og #3 figur 7-2). Mose er derfor mindre egnet som prøvetaker for spredning av metaller fra industri ved bulkanalyse, med hensyn til at mindre partikler deponeres lengst unna utslippskilden. Anrikning av metall i moseprøvene i forhold til ueksponert mose observeres hovedsakelig på lokalitetene nært industriområdet (#2 og #5 i figur 7-2) eller relativt nært i vest/ nordvestlig retning (sone 1 i figur 7-3). Dette er forventet fra informasjon om vindretning i område, samt av resultater fra tidligere analyser. Prøvene som er tatt lengre unna industrien har liten eller ingen anrikning av metaller i forhold til ueksponert mose, noe som tyder på at forurensning fra industri deponeres på moseprøver nært kilden. Resultatet gir ingen indikasjon på finfraksjonen lengre unna industrien da det ikke ble utført partikkelanalyse på prøver i sone 2 (fra figur 7-3). Bulkanalysen gir en indikasjon på at mose er en egnet prøvetaker for å undersøke spredning av metaller fra industriområde tilknyttet grovfraksjonen av partikler og metallioner tatt opp av eller bundet til mosen.

Resultatene indikerer at luftforurensning i Mo i Rana inneholder metallpartikler av ulik sammensetning, og at metallbelastningen nært industri er relativt høy i forhold til bakgrunn.

10.2 Forslag til videre arbeid

Fra industriområde er det utslipp til luft i forskjellige punkter av produksjonsprosessen, selv ved resirkulering av materialer, enten det er direkte eller indirekte kilder. Direkte utslipp kommer av utvinning og prosessering av metal og indirekte gjennom forbruk av råvarer og verktøy. I byer er det sjeldent snakk om punktutslipp, men Mo i Rana er et eksempel der tiltak kan rettes mot et bestemt område. Det er dermed ikke snakk om høyt nok antall overskridende dager, eller at PM_{10} konsentrasjonen overskrider den norske tiltaksgrensen på årsbasis, for at det skal bli pålagt nye tiltak utover de som utføres i 2015. Det hadde vært interessant å utnytte muligheten ved et så stort industriområde til å prøve ut tiltak og dermed kunne måle direkte konsekvenser, i forhold til hva som kan forventes i andre byer der industri er mer spredt. Videre undersøkelser av reell eksponering av metallpartikler i utearealene på industriparken anbefales også på bakgrunn av at jern, mangan og barium finnes i den minste fraksjonen i partikkelanalysen samt at metallbelastningen ved industriområdet (#5) var klassifisert som tydelig forurensning for flere av de analyserte grunnstoffene. For arbeiderne inne på område kan det være nyttig med PM_{10} og $PM_{2,5}$ målinger av uteluften for å få informasjon om luftkvaliteten på timesbasis.

For videre arbeid anbefales det å karakterisere partiklene i luften i Mo i Rana. Det er interessant å undersøke eksponering av aerosolpartikler til befolkningen med hensyn på helse, gjennom byen og inne på industriområdet. Dette kan utføres med impaktorprøver (aktiv prøvetaking), en metode der bidrag for eksempel fra vei, industri og fyring av ved, enkelt kan karakteriseres med elektronmikroskopiering.

Krom er en komponent som har utmerket seg med hensyn på beregnede anrikningsfaktorer (figur 8-2). Fra tiltaksutredningen er det anbefalt å redusere utslipp av krom, og til videre forskning bør det undersøkes om krom er et bidrag fra jordsmonn fra forurensning av jord, fra da det ble produsert ferrokrom, eller om dette er en komponent i luftforurensningen i område.

Kapittel 11 Kildeliste

- Abdi, H. (2003). Factor rotations in factor analyses. *Encyclopedia for Research Methods for the Social Sciences*: 792-795.
- Agilent Technologies. (2005). ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry A Primer. *ICP-MS Handbook*, 5989-3526EN: 84.
- Ahsan, S. A., Lackovic, M., Katner, A. & Palermo, C. (2009). Metal fume fever: a review of the literature and cases reported to the Louisiana Poison Control Center. *J La state Med soc*, 161 (6): 348-51.
- Amato, F., Cassee, F. R., Denier van der Gon, H. A. C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R. M., Jozwicka, M., Kelly, F. J., Moreno, T., et al. (2014). Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *Journal of Hazardous Materials*, 275 (0): 31-36.
- Aničić, M., Tasić, M., Frontasyeva, M. V., Tomašević, M., Rajšić, S., Mijić, Z. & Popović, A. (2009). Active moss biomonitoring of trace elements with *Sphagnum girgensohnii* moss bags in relation to atmospheric bulk deposition in Belgrade, Serbia. *Environmental Pollution*, 157 (2): 673-679.
- Ares, A., Aboal, J. R., Carballeira, A., Giordano, S., Adamo, P. & Fernández, J. A. (2012). Moss bag biomonitoring: A methodological review. *Science of The Total Environment*, 432 (0): 143-158.
- Berg, T. & Steinnes, E. (1997). Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *Science of the Total Environment*, 208 (3): 197-206.
- Bjerregaard, P. (1998). *Basisbog i Økotoksikologi*. 2 utg., b. 2. København: Gads Forlag. 152 s.
- Bratland, S., Guttu, S. & Rime Bay, B. (2014). Lokal luftkvalitet - tiltaksutredning. I: Miljødirektoratet (red.). Miljødirektoratets hjemmesider. 46 s.
- Bruker (2009). *Bruker AXS Microanalysis*, 1.1. Tyskland. 16 s.
- Bye, R. (2009). *Dekomponeringsmetoder i analytisk kjemi*: Media Oslo.
- Castranova, V. & Vallyathan, V. (2000). Silicosis and coal workers' pneumoconiosis. *Environmental Health Perspectives*, 108 (Suppl 4): 675-684.
- Cenci, R. M. (2008). Guidelines for the use of native mosses, transplanted mosses and soils in assessing organic and inorganic contaminant fallout. *European Commission Joint Research Centre*. Italy. 35 s.
- Collin, S. (2007). *Dictionary of Science and Technology*: A&C Black.
- Culicov, O. A., Mocanu, R., Frontasyeva, M. V., Yurukova, L. & Steinnes, E. (2005). Active moss biomonitoring applied to an industrial site in Romania: Relative accumulation of 36 elements in moss-bags. *Environmental Monitoring and Assessment*, 108: 229-240.
- Dahlgren, B. (2007). Lime and dolomite for the steel industry. *SMA minerals* 8s.
- Dołęgowska, S., Migaszewski, Z. M. & Michalik, A. (2013). *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. as trace element bioindicators: Statistical comparison of bioaccumulative properties. *Journal of Environmental Sciences*, 25 (2): 340-347.
- Duffy, S. J. (2011). *Environmental chemistry: a global perspective*: Oxford university press.
- Ebert, M., Muller-Ebert, D., Benker, N. & Weinbruch, S. (2012). Source apportionment of aerosol particles near a steel plant by electron microscopy. *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (12): 3257-3266.
- Elvik, R., Mysen, A. B. & Vaa, T. (1997). Trafikksikkerhetshåndbok. *Transportøkonomisk Institutt, Oslo*.

- Exner, H. & Weinbruch, S. (2004). Scanning Electron Microscopy, in "ASM Handbooks Online.
- Fernandez-Alos, V., Watson, J. K., vander Wal, R. & Mathews, J. P. (2011). Soot and char molecular representations generated directly from HRTEM lattice fringe images using Fringe3D. *Combustion and Flame*, 158 (9): 1807-1813.
- FESIL (2014a). *Ferrosilicon*. <http://www.fesil.no/index.php/plant/products/ferrosilicon>: Fesil (lest 17.11).
- FESIL (2014b). *Microsilica*. <http://www.fesil.no/index.php/plant/products/microsilica>: Fesil (lest 17.11).
- Folkehelseinstituttet (2013). Luftkvalitetskriterier Virkning av luftforurensing på helse, 978-82-8082-587-2. Oslo. 172 s.
- Gjengedal, E. & Steinnes, E. (1990). Uptake of metal ions in moss from artificial precipitation. *Environmental Monitoring and Assessment*, 14: 10.
- Graham, D. & Midgley, N. (2000). *Triangular diagram plotting spreadsheet (TRI-PLOT)*. Wiley Interscience website. Tilgjengelig fra: <http://www.lboro.ac.uk/microsites/research/phys-geog/tri-plot/index.html>.
- Haapala, H. & Kikuchi, R. (2000). Biomonitoring of the distribution of dust emissions by means of a new SEM/EDX technique. *Environmental Science and Pollution Research*, 7 (4): 189-190.
- Harmens, H., Norris, D. A., Steinnes, E., Kubin, E., Piispanen, J., Alber, R., Aleksiyenak, Y., Blum, O., Coşkun, M., Dam, M., et al. (2010). Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. *Environmental Pollution*, 158 (10): 3144-3156.
- Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. 8 utg. New York: W.H. Freeman and Company.
- Hays, M. D. & Vander Wal, R. L. (2007). Heterogeneous soot nanostructure in atmospheric and combustion source aerosols. *Energy & Fuels*, 21 (2): 801-811.
- Hoffmann, E. d. & Stroobant, V. (2007). *Mass Spectrometry - Principles and Applications*. 3 utg. England: John Wiley and Sons.
- Hulbekkmo, F., Strømhaug & Hunnes, E. G. (2008). SEM-undersøkelse av støv på Moheia. I: AS, M. (red.), 27560. 14 s.
- Hunnes, E. G. (2007). Utvidet kjemisk analyse av svevestøv. I: AS, M. (red.), 27450. 8 s.
- Hunnes, E. G. & Hulbekkmo, F. (2008). Kildekarakterisering av utslippspunkter i Mo Industripark, 27560. 6 s.
- Hunnes, E. G. (2009). Luftovervåking i Rana. Årsrapport 2009., 40.4210. Luftkvalitet.info: for Statens forurensnings tilsyn. 14 s.
- Hunnes, E. G. (2010). Luftovervåking i Rana. Årsrapport 2010., 40.4210. Luftkvalitet.info: for Statens Forurensningstilsyn 15 s.
- Hunnes, E. G. (2011a). Luftovervåking i Rana. Årsrapport 2011., 40.4210. Luftkvalitet.info: for Statens forurensningstilsyn. 15 s.
- Hunnes, E. G. (2011b). SEM-undersøkelse av støv på Moheia i 2010, 37984. Molab AS. 10 s.
- Hunnes, E. G. (2012). Luftovervåking i Rana. Årsrapport 2012., 40.4210. Luftkvalitet.info. 17 s.
- Hunnes, E. G. (2013). Luftovervåking i Rana. Årsrapport 2013., 40.4210. Luftkvalitet.info. 17 s.
- Jensen, I. S., Eriksen, T. G. & Eliassen, A. (2015). Vær Moheia idrettsplass. I: *Meteorologisk institutt og NRK*. Tilgjengelig fra: http://www.yr.no/sted/Norge/Nordland/Rana/Moheia_idrettsplass/ (lest 10.12.2014).
- Jensen, K. A. (2012). Lukket dekomponering med Ultraclave. *Laboratorieøving: Dekomponering KJM240*, 1: 4.

- Jensen, K. A. (2013). Induktivt koblet plasma massespektrometri. *Laboratorieøving ICP-MS*, KJM340: 11.
- Jørgensen, K. (2013a). *Om Rana*. Rana kommune. Tilgjengelig fra: <http://www.rana.kommune.no/servicetorget/Sider/Om-Rana.aspx> (lest 13.04).
- Jørgensen, K. (2013b). *Velkommen til Rana - byen under Polarsirkelen*. <http://www.rana.kommune.no/servicetorget/Sider/side.aspx>: Rana Kommune (lest 02.03).
- Karstensen, P. (1991). *Koks, lomp og kvitvask: Mo Kjemiske Fagforening 1959-1990 og om Norsk Koksverk A/S*: Forl. Primas.
- Kingston, H. M. S. (1998). Standardization of sample preparation for trace element determination through microwave-enhanced chemistry. *Atomic Spectroscopy*, 19 (2): 27-30.
- Kis, V. K., Posfai, M. & Labar, J. L. (2006). Nanostructure of atmospheric soot particles. *Atmospheric Environment*, 40 (29): 5533-5542.
- Låg, M. (2004). Veidekker: svevestøv og helse: rapport laget på oppdrag fra Statens vegvesen, Vegdirektoratet i samarbeid med Berg-og geoteknikk, NTNU/SINTEF og Avdeling for luftforurensning og støy, Folkehelseinstituttet.
- Mashupforge (2014). *Slik finner du frem*. Mo Industripark. <http://www.mip.no/mo-industripark/slik-finner-du-frem/>: MIP (lest 09.01).
- McNaught, A. D. & Wilkinson, A. (2000). *IUPAC Compendium of chemical terminology*: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- MILESTONE (2008). *UltraCLAVE-The Next Generation Microwave Digestion system*. <http://www.milestonesci.com/ultraclave.html>: Milestone (lest 16.12).
- Miljødirektoratet. (2010). *Stålverket i Mo i Rana godtar forelegg*. http://www.miljodirektoratet.no/no/Nyheter/Nyheter/Old-klif/2010/Juni_2010/Stalverket_i_Mo_i_Rana_godtar_forelegg/: Miljødirektoratet (lest 20.11.).
- Miljødirektoratet. (2014a). *Bly*. Miljøstatus.no: Miljødirektoratet. Tilgjengelig fra: <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/Bly/> (lest 14.04).
- Miljødirektoratet. (2014b). *Håndbok for kvalitetsystem for målinger av luftkvalitet, M39-2014*. 32 s.
- Miljødirektoratet. (2014d). *Oversikt Virksomheter*. Norskeutslipp. <http://www.norskeutslipp.no/no/Listesider/Virksomheter/?SectorID=600> (lest 10.10).
- Miljødirektoratet. (2014g). *Partikulært utslipp til luft fra industri (INSTOV)* <http://www.norskeutslipp.no/no/Komponenter/Utslipp/Partikulart-utslipp-til-luft-fra-industri/?ComponentType=utslipp&ComponentPageID=217>: Miljødirektoratet (lest 25.11.).
- MIP (2012). *Glencore har tatt over Vales smelteverk i MIP*. <http://www.mip.no/2012/glencore-har-overtatt-vales-smelteverk-i-mip/>: Mo Industripark AS (lest 17.11).
- MIP (2013a). *Prosessindustri i Mo Industripark*. <http://www.mip.no/mo-industripark/>: Mo Industripark (lest 19.11).
- MIP (2013c). *Tidlig industrihistorie 1850-1946*. <http://www.mip.no/mo-industripark/tidlighistorie/>: Mo Industripark (lest 11.12).
- MIP (2015). *Mo Industripark*: Mo Industripark AS. Tilgjengelig fra: <http://www.mip.no/mo-industripark/> (lest 01.04.).
- Moreno, T., Jones, T. P. & Richards, R. J. (2004). Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Science of the Total Environment*, 334: 337-346.

- Mostad, A. (2015). *Kalsium*. UIO: Kjemisk institutt. Upublisert manuskript.
- Newbury, D. E. (2002). X-ray microanalysis in the variable pressure (environmental) scanning electron microscope. *JOURNAL OF RESEARCH-NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY*, 107 (6): 567-604.
- NIM (2015). *Certificate of Certified Reference Material Vegetable and Human Hair GBW07601- GBW07605*. Exploration, I. o. G. a. G. (red.). Langfang China. 4 s.
- NIST (1993). *Certificate of Analysis Standard Reference Material 1575 Pine Needles*. Technology, N. I. o. S. a. (red.). Gaithersburg. 4 s.
- NIST (2008). *Certificate of Analysis Standard Reference Material® 1570a Trace Elements in Spinach Leaves*. Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M. & Friberg, L. T. (2007). *Handbook on the toxicology of metals*, b. 3. London, Amsterdam, Burlington, San Diego: Elsevier.
- Pabst, W. & Gregorova, E. (2007). Characterization of particles and particle systems. *Inst. Chem. Tech., Prague*.
- Pant, P. & Harrison, R. M. (2013). Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: a review. *Atmospheric Environment*, 77: 78-97.
- Pettersen, I. E. (2014). *Metallbelastning i Mo i Rana studert ved transplanterte moseprøver*. Masteroppgave. Trondheim: NTNU, Institutt for kjemi. 206 s.
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (46): 7520-7540.
- Raîche, G., Walls, T. A., Magis, D., Riopel, M. & Blais, J.-G. (2013). Non-graphical solutions for Cattell's scree test. *Methodology: European Journal of Research Methods for the Behavioral and Social Sciences*, 9 (1): 23.
- Rana Kommune. (2013a). *Klokkenhagen elvepark*
http://www.rana.kommune.no/Kultur_idrett_fritid/friluftsliv/Sider/klokkenhagen_elvepark.aspx: Rana Kommune (lest 02.03).
- Rana Kommune. (2013b). Tiltaksutredning for bedre luftkvalitet i Mo i Rana 2014 -2017. [rana.kommune.no](http://www.rana.kommune.no). 23 s.
- Rana Kommune, Statens Veivesen & NILU. (2014). Overskridelser av grenseverdi for døgngjennomsnitt. Tilgjengelig fra:
<http://admin.luftkvalitet.info/Login/Login?ReturnUrl=%2f> (lest 10.12.2014).
- R Core Team. (2014). *R: A language and environment for statistical computing*. . R Foundation for Statistical Computing: R.
- Revelle, W. (2014). *psych: Procedures for Personality and Psychological Research*. Version = 1.4.8. utg. Northwestern University, Evanston, Illinois, USA
- Rühling, Å. & Tyler, G. (1970). Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium splendens* (Hedw.) Br. et Sch. *Oikos*: 92-97.
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*: John Wiley & Sons.
- Signorell, R. & Reid, J. P. (2010). *Fundamentals and applications in aerosol spectroscopy*: CRC Press.
- Skoog, D. F., Holler, H. & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*, b. 6th. UK: Thomson Brooks/Cole. 1011 s.
- Slottemo, H. G. (2007). *Malm, makt og mennesker: Ranas historie 1890-2005*: Rana historielag.
- Steinnes, E. (1995). A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *Science of The Total Environment*, 160–161 (0): 243-249.

- Steinnes, E. (2000). Use of mosses as biomonitors of atmospheric deposition of trace elements.
- Steinnes, E., Berg, T., Sjøbakk, T. E. & Vadset, M. (2001). Nedfall av tungmetaller rundt utvalgte norske industrier: studert ved analyse av mose. *Statlig program for forurensningsovervåking*, 831/01. Oslo: Statens forurensningstilsyn. 67 s.
- Steinnes, E., Berg, T., Uggerud, H. & Vadset, M. (2007). Nedfall av tungmetaller rundt norske industrier studert ved analyse av mose: Undersøkelse i 2005. *Statlig program for forurensningsovervåking*, 979/2007. Oslo: Statens forurensningstilsyn. 54 s.
- Steinnes, E. (2008). Use of mosses to study atmospheric deposition of trace elements: contributions from investigations in Norway. *Environment and Pollution*, 32 (4): 499-508.
- Steinnes, E., Uggerud, H. T. & Pfaffhuber, K. A. (2011). Nedfall av tungmetaller rundt norske industrier studert ved analyse av mose: Undersøkelse i 2010. *Statlig program for forurensningsovervåking*, 1110/2011: NILU. 75 s.
- Syvvertsen, T. (2001). *Oversendelse av klage*. Miljøverndepartementet. Oslo: Statens forurensningstilsyn.
- Tønnesen, D. (2008). Beregning av svevestøvkonsentrasjoner i Mo i Rana, 33/2008. NILU.
- Vincent, J. H. (2007). *Aerosol sampling: science, standards, instrumentation and applications*: John Wiley & Sons.
- Wallace, J. M. & Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric science: an introductory survey*, b. 92: Academic press.
- Wang, J.-D., Huang, C.-C., Hwang, Y., Chiang, J.-R., Lin, J.-M. & Chen, J. (1989). Manganese induced parkinsonism: an outbreak due to an unrepaired ventilation control system in a ferromanganese smelter. *British journal of industrial medicine*, 46 (12): 856-859.
- Weinbruch, S., Ebert, M., Gorzawski, H., Dirsch, T., Berg, T. & Steinnes, E. (2010). Characterisation of individual aerosol particles on moss surfaces: implications for source apportionment. *Journal of Environmental Monitoring*, 12 (5): 1064-1071.
- Weinbruch, S., Worringen, A., Ebert, M., Scheuven, D., Kandler, K., Pfeffer, U. & Bruckmann, P. (2014). A quantitative estimation of the exhaust, abrasion and resuspension components of particulate traffic emissions using electron microscopy. *Atmospheric Environment*, 99 (0): 175-182.
- Wennberg, A., Iregren, A., Struwe, G., Cizinsky, G., Hagman, M. & Johansson, L. (1991). Manganese exposure in steel smelters a health hazard to the nervous system. *Scandinavian journal of work, environment & health*: 255-262.
- WHO (2014). *Ambient (outdoor) air quality and health*. Media Center <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>: World Health Organization (1st 31.10).
- Wolf, T., Esau, I. & Reuder, J. (2014). Analysis of the vertical temperature structure in the Bergen valley, Norway, and its connection to pollution episodes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119 (18): 2014JD022085.
- Wolterbeek, B. (2002). Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120 (1): 11-21.
- Yang, G., Teague, S., Pinkerton, K. & Kennedy, I. M. (2001). Synthesis of an ultrafine iron and soot aerosol for the evaluation of particle toxicity. *Aerosol Science & Technology*, 35 (3): 759-766.
- Zoukel, A., Khouchaf, L., Arnoult, C., Di Martino, J. & Ruch, D. (2013). A new approach to reach the best resolution of X-ray microanalysis in the variable pressure SEM. *Micron*, 46 (0): 12-21.

Vedlegg A Prøvelokaliteter

- Koordinater fra alle prøvelokalitetene (Tabell A-1)
- Eksponeringstid til elevprøvene (Tabell A-2)

Tabell A-1: Prøvelokaliteter for mosenett (med beskrivelse av lokalitet og GPS koordinater WGS 84)

Lokalitet	Mosenett ID	Beskrivelse	Koordinater
#1 Moheia	14	Ved Moheia målestasjon. Hang i tre rett ved stasjonen, 14 var nærmest målestasjonen.	66.312391, 14.151074
	11		
#2 Parkområdet	17	Parken nær Celsa, i det nærmeste treet. Måtte henge prøvene relativt høy opp (ca. 3 m)	66.315228, 14.169763
	18		
#3 Øst industri	2	Rett ved industriparken på den østlige delen. Parkområde på begge sider.	66.311064, 14.188236
	8		
#5 Industriområdet	7	Ved inngang av industriparken på vestsiden. Mosenettet ble hengt i to trær rett ved siden av hverandre mot industriparken.	66.316791, 14.183679
	6		
#6 Hammern sving	1	Sving nederst i Hammern. Dette var relativt skjermet for industrien i forhold til at det var nede i en dal og skog skilte område fra industrien.	66.309205, 14.191196
	3		
#7 Ved barnehage	5	På bakketopp ved barnehage. Åpnet område med lite trær, men ble litt skilt fra industriparken med noen trær.	66.316681, 14.183124
	4		
#8 Regnbuen	9	Regnbuen/ ved Hammern. Prøvene er rett ved MIP sin fotballbane.	66.653633, 14.679755
	10		

Tabell A-2: Prøvelokalitet (gitt som GPS koordinater WGS84) og eksponeringsperiode til elevprøvene

Prøvenavn	Sone	Koordinater	Eksponeringsperiode
201	2	66.347497,14.120065	01.10.2014 - 03.03.2015
202	2	66.337211,14.100395	02.10.2014 - 15.02.2015
203	1	66.324486,14.178409	01.10.2014 - 14.02.2015
204	1	66.310474,14.151168	14.10.2014 - 19.02.2015
205	2	66.343463,14.112570	02.10.2014 - 14.02.2015
206	1	66.305470,14.137010	02.10.2014 - 18.02.2015
207	1	66.315663,14.160312	01.10.2014 - 17.02.2015
208	2	66.345892,14.144374	01.10.2014 - 18.02.2015
209	1	66.312185,14.143049	08.10.2014 - 15.02.2015
210	3	66.240502,14.058659	01.10.2014 - 17.02.2015
211	2	66.346975,14.132929	01.10.2014 - 17.02.2015
212	2	66.345467,14.114734	01.10.2014 - 17.02.2015

Vedlegg B Bulkanalyse

- Resultater fra ICP-MS
 - Målte konsentrasjoner i eksponerte mosenett (tabell B-1 og tabell B-2)
 - Blankprøver, LOD, LOQ, SRM (tabell B-3)

Tabell B-1: ICP-MS resultater målt på mosenett (av H. splendens) eksponert i Mo i Rana 1.10. -30.11.2014. Koordinater tilhørende prøvelokalitetene er gitt i tabell A-1 (vedlegg A).

Vekt (g)	Prøve navn og lokalitet	Be mg/kg	B mg/kg	Mg g/kg	Al g/kg	S g/kg	K g/kg	Ca g/kg	Ti mg/kg	Cr mg/kg	Mn g/kg	Fe g/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Ag mg/kg	Cd mg/kg	Cs mg/kg	Ba mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
0,298	#1 - 6	0,048	13	2,2	0,83	0,93	1,1	4,0	68	8,2	0,91	1,0	1,5	10	46	0,15	0,021	0,23	0,32	30	0,068	2,8
0,320	#2 - 3	0,054	25	1,9	1,2	0,99	0,54	4,9	87	33	2,1	1,7	3,3	13	62	0,25	0,035	0,27	0,21	52	0,10	5,9
0,303	#3 - 6	0,032	12	2,2	0,74	0,87	1,2	3,8	63	7,7	1,0	0,96	1,5	10	50	0,14	0,024	0,25	0,43	31	0,069	3,5
0,302	#4 - 7	0,019	9,9	2,1	0,75	0,92	0,68	4,0	59	32	0,66	1,4	1,7	11	97	0,13	0,032	0,23	0,39	25	0,081	5,5
0,306	#5 - 7	0,037	15	2,4	0,87	0,92	0,76	5,3	77	43	0,66	1,8	2,1	11	85	0,16	0,034	0,21	0,35	29	0,069	4,4
0,310	#6 - 5	0,31	47	3,3	4,8	1,5	1,1	14	170	230	5,9	9,1	14	39	480	1,1	0,13	0,86	0,51	320	0,18	37
0,281	#7 - 5	0,12	26	2,4	2,2	1,0	0,54	8,2	98	69	3,1	2,9	5,1	19	260	0,39	0,074	0,47	0,24	160	0,092	14
0,310	#8 - 3	0,076	25	1,5	1,1	0,96	0,44	5,1	85	32	2,1	1,6	3,5	12	76	0,26	0,029	0,30	0,24	59	0,098	4,6
0,298	#9 - 8	0,03	12	1,9	0,61	0,96	1,0	3,3	57	7,1	0,67	0,80	1,2	9,5	63	0,15	0,029	0,18	0,36	23	0,074	3,1
0,309	#10 - 8	0,023	12	1,8	0,65	0,96	1,5	3,1	61	8,4	0,63	0,89	1,3	9,3	46	0,14	0,022	0,20	0,38	23	0,075	3,2
0,311	#11 - 1	0,073	32	2,5	2,1	1,3	0,46	11	150	190	2,4	5,9	7,0	20	140	0,49	0,057	0,33	0,30	96	0,13	11
0,314	#14 - 1	0,064	28	2,7	2,0	1,4	0,61	9,5	150	190	2,3	5,9	6,1	21	120	0,46	0,054	0,31	0,35	77	0,13	9,1
0,316	#17 - 2	0,062	22	3,3	1,6	1,7	1,8	12	120	290	1,8	6,3	3,8	17	100	0,31	0,037	0,27	0,33	64	0,086	9,5
0,304	#18 - 2	0,058	31	3,8	2,4	1,4	0,45	17	160	490	2,9	11	5,3	23	110	0,34	0,053	0,30	0,31	100	0,097	9,8

Tabell B-2: ICP-MS resultater målt på mosenett (av H. splendens) eksponert i Mo i Rana i omtrent fire måneder. Koordinater og eksponeringsperiode tilhørende prøvene hengt ut av elever ved Polarsirkelen videregående skole er gitt i tabell A-2 (vedlegg A).

Vekt (g)	Prøve navn og sone	Be mg/kg	B mg/kg	Mg g/kg	Al g/kg	S g/kg	K g/kg	Ca g/kg	Ti mg/kg	Cr mg/kg	Mn g/kg	Fe g/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Ag mg/kg	Cd mg/kg	Cs mg/kg	Ba mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
0,314	201-2	0,045	12	2,2	0,88	0,96	0,68	3,9	71	6,5	0,48	0,97	2,1	42	300	6,9	0,02	0,17	0,24	28	0,045	7,6
0,303	202-2	0,036	16	2,4	0,94	1,1	0,65	3,4	77	4,1	0,43	0,99	1,1	9,8	35	0,15	0,017	0,17	0,26	42	0,046	6,7
0,299	203-1	0,033	20	3,3	1,2	3,2	8,4	3,7	80	3,7	0,65	1,1	1,5	9,1	55	0,39	0,019	0,17	1,0	23	0,047	2,4
0,298	204-1	0,15	81	3,1	2,9	1,8	0,53	11	220	400	3,8	9,3	12	33	260	0,80	0,12	0,57	0,24	150	0,20	22
0,316	205-2	0,027	8,0	1,8	0,65	0,83	0,49	3,5	50	3,9	0,21	0,88	1,5	11	53	0,11	0,018	0,13	0,12	41	0,035	2,7
0,300	206-1	0,088	54	3,0	2,3	1,6	0,70	7,3	150	130	2,6	4,1	6,2	22	270	0,64	0,067	0,45	0,29	140	0,12	20
0,322	207-1	0,050	41	2,9	1,6	1,4	0,72	4,9	120	110	0,77	3,2	3,5	17	210	0,30	0,056	0,42	0,19	53	0,10	17
0,334	208-2	0,029	8,9	2,2	0,87	1,0	0,70	3,5	61	2,9	0,40	0,73	1,3	12	55	0,34	0,020	0,23	0,16	29	0,04	2,8
0,319	209-1	0,075	65	2,9	1,7	1,7	0,48	5,5	120	190	1,7	5,0	7,3	22	5300	0,55	0,14	0,34	0,16	75	0,11	18
0,309	210-3	0,029	15	2,0	0,89	1,1	0,90	3,0	78	2,1	0,37	0,8	1,6	9,1	36	0,13	0,019	0,15	0,30	26	0,046	2,6
0,194	211a-2	<0,03	9,6	2,2	0,73	1,0	0,52	3,2	56	2,1	0,50	0,64	0,98	67	36	0,10	0,019	0,19	0,17	22	0,034	2,1
0,202	211b-2	0,049	9,1	2,1	0,78	0,94	0,65	3,2	59	2,1	0,51	0,69	1,1	98	37	0,11	0,024	0,18	0,20	26	0,036	2,3
0,223	211c-2	0,026	8,1	1,9	0,75	0,94	1,0	3,1	56	2,4	0,49	0,67	1,1	93	38	0,12	0,021	0,17	0,17	29	0,032	2,3
0,308	212-2	0,027	5,9	2,0	0,66	0,87	0,41	3,1	53	2,4	0,36	0,69	1,3	11	46	0,11	0,02	0,28	0,17	23	0,034	3,2

Tabell 3-B viser målinger av sertifisert referansematerialer der grønn bakgrunn betyr at målingene er innenfor det sertifiserte område, gult betyr at målingene er rett utenfor det sertifiserte område og rødt betyr at målingen er utenfor det sertifiserte område. Hvit bakgrunn betyr at referanse materialet ikke har et sertifisert område for dette grunnstoffet.

Tabell B-3: ICP-MS resultater fremstilt med konsentrasjon av bestemte grunnstoff i ueksponerte prøver, SRM og blankprøver. Fargekodene indikerer om målingene av SRM er innenfor det sertifiserte område (grønn=innenfor, gult=rett utenfor sertifisert område, rødt=ingen sertifisert område for grunnstoffet). LOD er beregnet fra 3xSD av blankprøvene og LOQ er beregnet som 10xSD av blankprøvene.

Vekt (g)	Navn	Be mg/kg	B mg/kg	Mg g/kg	Al g/kg	S g/kg	K g/kg	Ca g/kg	Ti mg/kg	Cr mg/kg	Mn g/kg	Fe g/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Ag mg/kg	Cd mg/kg	Cs mg/kg	Ba mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
0,318	Ueksponert I	0,019	8,0	1,6	0,59	1,1	7,1	2,7	59	4,0	0,45	0,74	1,2	6,8	32	0,14	0,015	0,13	0,84	17	0,053	2,3
0,294	Ueksponert II	<0,02	10	1,7	0,53	1,1	6,9	3,0	49	1,9	0,46	0,68	1,1	7,0	32	0,13	0,013	0,14	0,75	15	0,062	9,2
0,314	Ueksponert III	0,018	12	1,9	0,65	1,3	7,5	3,5	68	2,1	0,69	0,82	1,4	8,0	35	0,15	0,016	0,19	0,74	21	0,087	2,0
0,247	Pine needles	0,023	17	1,2	0,54	1,1	3,6	4,1	12	2,5	0,67	0,2	2,3	3,0	63	0,21	0,014	0,18	0,12	7,1	0,14	11
0,248	Bush and twigs	0,056	39	4,5	1,5	6,8	9,2	16	45	2	0,065	0,99	1,4	6,0	57	1,2	0,055	0,75	0,24	16	3,4	53
0,285	Spinach	<0,02	40	8,8	0,25	4,5	26	14	15	1,7	0,075	0,26	1,9	12	78	0,063	0,021	2,7	0,02	6,9	0,055	0,19
0,300	Blank I	<LD	<1	<0,0005	<0,0004	<0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,007	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,0004	<LD	<LD	<0,03	<LD
0,300	Blank II	<LD	<1	<0,0005	<LD	<0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,0004	<LD	<LD	<0,03	<LD
0,300	Blank III	<LD	<1	<0,0005	<LD	<0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<0,0004	<LD	<LD	<0,03	<0,02
	LOD	0,005	0,3	0,0001	0,0001	0,0003	0,0004	0,004	0,02	0,010	0,00005	0,002	0,002	0,004	0,04	0,001	0,001	0,0001	0,0001	0,0008	0,01	0,006
	LOQ	0,018	1,0	0,0005	0,0004	0,0010	0,0013	0,013	0,08	0,033	0,00016	0,007	0,006	0,014	0,14	0,005	0,003	0,0004	0,0004	0,026	0,03	0,021

Vedlegg C Statistikk

- Beregnede anrikningsfaktorer (Tabell C-1)
- Gjennomsnitt av verdier i ueksponert og eksponerte mosenett (tabell C-2)
- Vindstyrke, vindretning og PM10 konsentrasjon i eksponeringsperioden til elevprøvene (figur C-1)
- PCA analyse utført i Rcommander (figur C-2)
- Tertiærplott (figur C-3)

Tabell C-1: Anrikningsfaktor av grunnstoff i duplikate moseprøver og elevprøver (beregnet med likning 2) fra bestemte konsentrasjoner i tabell B-1 og tabell B-2 mot gjennomsnittet av tre ueksponerte moseprøver fra Nordskogen i Ås (tabell C-2).

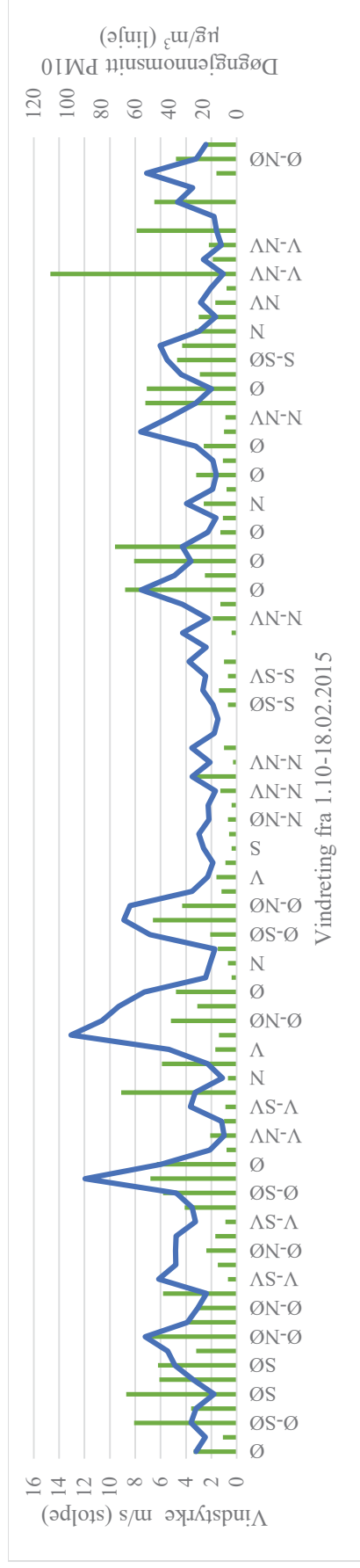
	Be	B	Mg	Al	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Cs	Ba	Hg	Pb	Cr
1#11	3,9	3,2	1,4	3,6	1,1	0,1	3,6	2,6	4,5	7,9	5,7	2,8	4,2	3,5	3,9	2,2	0,4	5,4	1,9	2,4	71
1#14	3,5	2,8	1,6	3,4	1,2	0,1	3,1	2,6	4,3	7,9	4,9	2,9	3,6	3,3	3,7	2,0	0,4	4,4	1,9	2,0	71
2#17	3,4	2,2	1,9	2,7	1,5	0,2	3,9	2,0	3,4	8,4	3,1	2,3	3,0	2,2	2,5	1,8	0,4	3,6	1,3	2,1	109
2#18	3,1	3,1	2,2	4,1	1,2	0,1	5,5	2,7	5,4	15	4,3	3,2	3,3	2,4	3,6	2,0	0,4	5,7	1,4	2,2	184
3#2	2,9	2,5	1,1	2,0	0,8	0,1	1,6	1,5	3,9	2,3	2,7	1,8	1,9	1,8	2,4	1,8	0,3	2,9	1,5	1,3	12
3#8	4,1	2,5	0,9	1,9	0,8	0,1	1,7	1,4	3,9	2,1	2,8	1,7	2,3	1,9	2,0	2,0	0,3	3,3	1,5	1,0	12
5#6	17	4,7	1,9	8,1	1,3	0,1	4,6	2,9	11	12	11	5,4	15	7,9	8,9	5,6	0,7	18	2,7	8,2	86
5#7	6,5	2,6	1,4	3,7	0,8	0,1	2,7	1,7	5,8	3,9	4,1	2,6	7,9	2,8	5,0	3,1	0,3	9,1	1,4	3,1	26
6#1	2,6	1,3	1,3	1,4	0,8	0,1	1,3	1,2	1,7	1,3	1,2	1,4	1,4	1,1	1,4	1,5	0,4	1,7	1,0	0,6	3,0
6#3	1,7	1,2	1,3	1,3	0,8	0,2	1,2	1,1	1,9	1,3	1,2	1,4	1,5	1,0	1,6	1,6	0,5	1,8	1,0	0,8	2,9
7#4	1,0	1,0	1,2	1,3	0,8	0,1	1,3	1,0	1,2	1,9	1,4	1,5	2,9	0,9	2,2	1,5	0,5	1,4	1,2	1,2	12
7#5	2,0	1,5	1,4	1,5	0,8	0,1	1,7	1,3	1,2	2,4	1,7	1,5	2,6	1,1	2,3	1,4	0,4	1,6	1,0	1,0	16
8#9	1,6	1,2	1,1	1,0	0,8	0,1	1,1	1,0	1,3	1,1	1,0	1,3	1,9	1,1	2,0	1,2	0,5	1,3	1,1	0,7	2,6
8#10	1,2	1,2	1,0	1,1	0,8	0,2	1,0	1,0	1,2	1,2	1,1	1,3	1,4	1,0	1,5	1,3	0,5	1,3	1,1	0,7	3,1
203	1,8	2,0	1,9	2,0	2,7	1,1	1,2	1,4	1,2	1,5	1,2	1,2	1,6	2,8	1,3	1,1	1,3	1,3	0,7	0,5	1,4
204	8,0	8,1	1,8	4,9	1,5	0,1	3,6	3,7	7,1	12	9,7	4,5	7,9	5,7	8,2	3,7	0,3	8,5	3,0	4,9	150
206	4,8	5,4	1,7	3,9	1,4	0,1	2,4	2,6	4,9	5,5	5,0	3,0	8,1	4,6	4,6	2,9	0,4	7,9	1,8	4,4	48

Tabell C-1 fortsetter

207	2,7	4,1	1,7	2,7	1,2	0,1	1,6	2,0	1,4	4,3	2,8	2,3	6,3	2,1	3,8	2,7	0,2	3,0	1,5	3,8	41
209	4,0	6,5	1,7	2,9	1,5	0,1	1,8	2,0	3,2	6,7	5,9	3,0	160	3,9	9,6	2,2	0,2	4,2	1,6	4,0	71
201	2,4	1,2	1,3	1,5	0,8	0,1	1,3	1,2	0,9	1,3	1,7	5,8	9,0	49	1,4	1,1	0,3	1,6	0,7	1,7	2,4
202	1,9	1,6	1,4	1,6	0,9	0,1	1,1	1,3	0,8	1,3	0,9	1,3	1,0	1,0	1,1	1,1	0,3	2,4	0,7	1,5	1,5
205	1,5	0,8	1,0	1,1	0,7	0,1	1,1	0,8	0,4	1,1	1,2	1,5	1,6	0,8	1,2	0,8	0,1	2,3	0,5	0,6	1,5
208	1,6	0,9	1,3	1,5	0,9	0,1	1,1	1,0	0,7	1,0	1,0	1,6	1,7	2,4	1,4	1,5	0,2	1,6	0,6	0,6	1,0
211	2,0	0,9	1,2	1,3	0,8	0,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	11	1,1	0,8	1,4	1,1	0,2	1,4	0,5	0,5	0,8
212	1,5	0,6	1,2	1,1	0,7	0,1	1,0	0,9	0,7	0,9	1,0	1,5	1,3	0,8	1,4	1,8	0,2	1,3	0,5	0,7	0,9
210	1,6	1,5	1,2	1,5	0,9	0,1	1,0	1,3	0,7	1,0	1,3	1,3	1,0	0,9	1,3	1,0	0,4	1,5	0,7	0,6	0,8

Tabell C-2: Gjennomsnitt og standardavvik fra målte trippletter av eksponerte og ueksponerte moseprøver.

Navn	Be mg/ kg	B mg /kg	Mg g/kg	Al g/kg	S g/kg	K g/kg	Ca g/kg	Ti mg/ kg	Cr mg/ kg	Mn g/kg	Fe g/kg	Ni mg/ kg	Cu mg/ kg	Zn mg/ kg	As mg/ kg	Ag mg/ kg	Cd mg/ kg	Cs mg/ kg	Ba mg/ kg	Hg mg/ kg	Pb mg/ kg
211a	<0,03	9,6	2,2	0,73	1,0	0,52	3,2	56	2,1	0,50	0,64	0,98	67	36	0,10	0,019	0,19	0,17	22	0,034	2,1
211b	0,049	9,1	2,1	0,78	0,94	0,65	3,2	59	2,1	0,51	0,69	1,1	98	37	0,11	0,024	0,18	0,20	26	0,036	2,3
211c	0,026	8,1	1,9	0,75	0,94	1,0	3,1	56	2,4	0,49	0,67	1,1	93	38	0,12	0,021	0,17	0,17	29	0,032	2,3
Gjennomsnitt	0,04	9	2,0	0,75	0,90	0,7	3,0	57	2,0	0,50	0,70	1,0	86	37	0,10	0,020	0,20	0,20	26	0,030	2,0
Standardavvik	0,01	1	0,1	0,02	0,03	0,2	0,1	1	0,1	0,01	0,02	0,1	14	1	0,01	0,002	0,01	0,01	3	0,002	0,1
Ueksponert I	0,019	8,0	1,6	0,59	1,1	7,1	2,7	59	4,0	0,45	0,74	1,2	6,8	32	0,14	0,015	0,13	0,84	17	0,053	2,3
Ueksponert II	<0,02	10	1,7	0,53	1,1	6,9	3,0	49	1,9	0,46	0,68	1,1	7,0	32	0,13	0,013	0,14	0,75	15	0,062	9,2
Ueksponert III	0,018	12	1,9	0,65	1,3	7,5	3,5	68	2,1	0,69	0,82	1,4	8,0	35	0,15	0,016	0,19	0,74	21	0,087	2,0
Gjennomsnitt	0,020	10	2,0	0,60	1,0	7,0	3,0	59	3	0,5	0,75	1,0	7,0	33	0,10	0,015	0,15	0,80	18	0,10	5
Standardavvik	0,001	2	0,1	0,05	0,1	0,2	0,3	8	1	0,1	0,06	0,1	0,5	1	0,01	0,001	0,03	0,04	2	0,01	3
LOD	0,006	0,04	0,00002	0,0001	0,001	0,0001	0,0003	0,003	0,01	0,00002	0,0001	0,003	0,008	0,04	0,001	0,001	0,0002	0,00005	0,001	0,001	0,0003
LOQ	0,02	0,1	0,0001	0,0003	0,004	0,0002	0,001	0,009	0,03	0,0001	0,0005	0,01	0,03	0,1	0,003	0,002	0,001	0,0002	0,004	0,003	0,001



```

> (BulkAllPCA<-principal(BulkAll,4,rotate="none"))
In factor.stats, the correlation matrix is singular, an approximation is used
In factor.scores, the correlation matrix is singular, an approximation is used
Principal Components Analysis
Call: principal(r = BulkAll, nfactors = 4, rotate = "none")
Standardized loadings (pattern matrix) based upon correlation matrix
      PC1  PC2  PC3  PC4  h2    u2
Be  0.90 -0.40  0.05  0.09 0.98 0.0232
B   0.94  0.04 -0.27  0.12 0.98 0.0220
Mg  0.71  0.57  0.27 -0.14 0.93 0.0657
Al  1.00 -0.07 -0.01 -0.01 1.00 0.0036
S   0.74  0.52  0.24  0.27 0.95 0.0528
K   -0.10 -0.03  0.91  0.39 0.99 0.0076
Ca  0.83  0.54 -0.02 -0.03 0.98 0.0155
Ti  0.89  0.39 -0.14  0.00 0.95 0.0451
Cr  0.66  0.73  0.04 -0.08 0.98 0.0195
Mn  0.96 -0.13 -0.16  0.09 0.97 0.0260
Fe  0.84  0.52  0.03 -0.10 0.99 0.0065
Ni  0.98 -0.12 -0.07  0.01 0.98 0.0180
Cu  1.00 -0.01  0.01 -0.05 1.00 0.0026
Zn  0.90 -0.38  0.05 -0.04 0.95 0.0465
As  0.97 -0.20  0.01  0.04 0.98 0.0181
Ag  0.95 -0.24 -0.03 -0.07 0.97 0.0270
Cd  0.91 -0.39  0.02  0.03 0.98 0.0178
Cs  0.32 -0.28  0.77 -0.43 0.95 0.0482
Ba  0.95 -0.28 -0.01  0.02 0.98 0.0248
Hg  0.90 -0.15 -0.15  0.03 0.87 0.1346
Pb  0.95 -0.27  0.11  0.00 0.99 0.0105

      PC1  PC2  PC3  PC4
SS loadings      15.46 2.70 1.71 0.50
Proportion Var      0.74 0.13 0.08 0.02
Cumulative Var      0.74 0.86 0.95 0.97
Proportion Explained 0.76 0.13 0.08 0.02
Cumulative Proportion 0.76 0.89 0.98 1.00

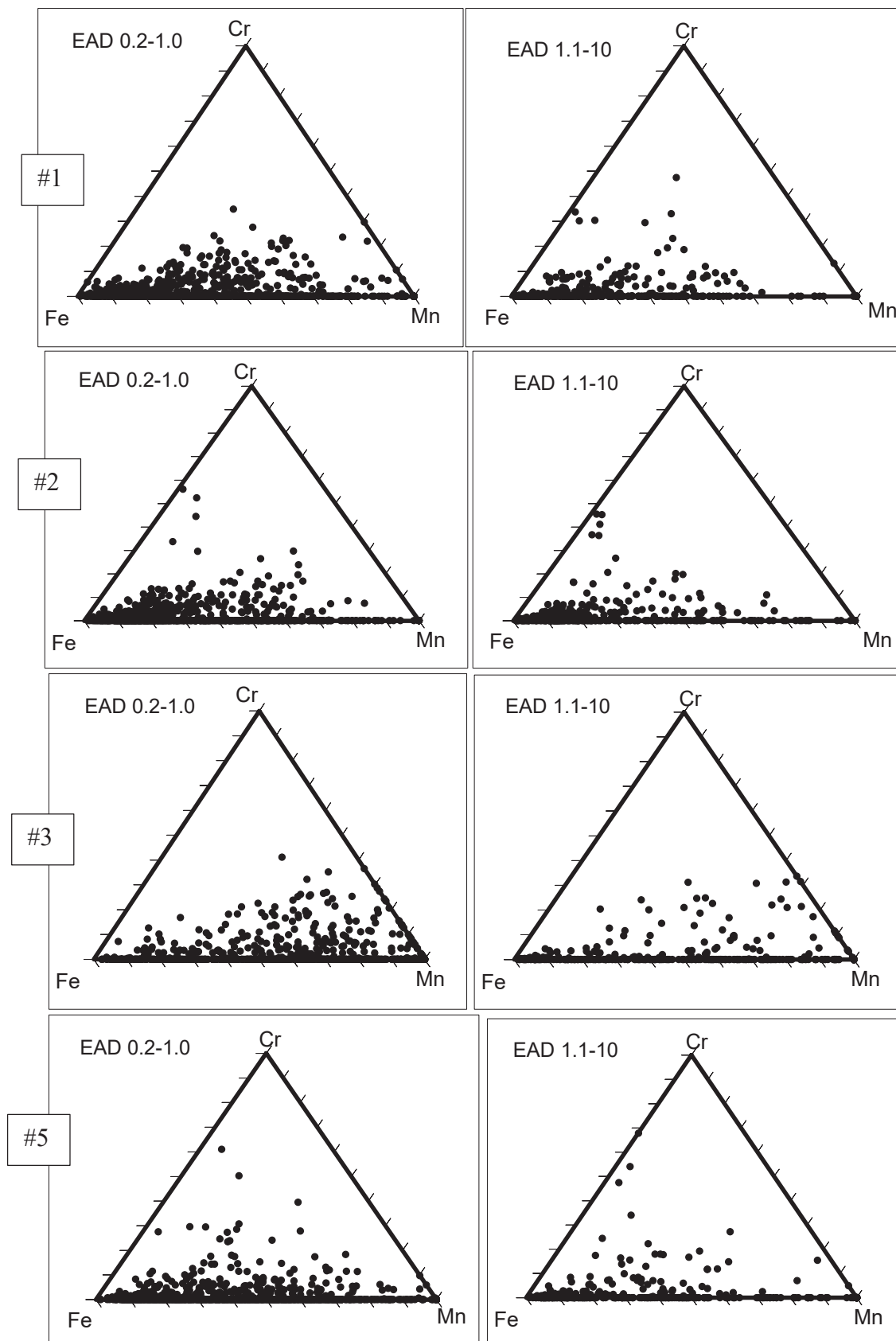
Test of the hypothesis that 4 components are sufficient.

The degrees of freedom for the null model are 210 and the objective function was 286.58
The degrees of freedom for the model are 132 and the objective function was 226.65
The total number of observations was 14 with MLE Chi Square = 566.62 with prob < 3.6e-55

Fit based upon off diagonal values = 1Warning messages:
1: In cor.smooth(r) : Matrix was not positive definite, smoothing was done
2: In fa.stats(r = r, f = f, phi = phi, n.obs = n.obs, np.obs = np.obs, :
   In factor.stats, the correlation matrix is singular, and we could not calculate the beta weights for factor score $
3: In cor.smooth(r) : Matrix was not positive definite, smoothing was done

```

Figur C-2: PCA analyse utført i R. Baseres på konsentrasjonsmålingene av eksponerte mosenett (tabell B-1).



Figur C-3: Tertiærplot fra de fire prøvelokalitetene Moheia(#1), Parkområdet (#2), Øst industri (#3) og industriområdet (#5).

Vedlegg D Utstysrliste

- Lister over utstyr som er benyttet til å preparere mosenett, laboratorieutstyr til dekomponering, ICP-MS analyse og prøvepreparering samt analyse på SEM.

Tabell D-1: Utstyr brukt til mosenett

Navn	Produsent/ leverandør
Saks	Staples
Grillspyd av tre Strips 4"	Rema 1000
Hårnett i nylon	Bunheads inc, Dance Accesories
Limpistol og lim	Clas Olson
Fiskesnøre	Nordsjø
Plastposer	Rema 1000
Papirposer	
Myntposer	Lyche konvolutter

Tabell D-2: Utstyr brukt til tørking av prøver og dekomponering

Navn	Produsent/ Leverandør
Laboratoriejekk	-
Planke med hull	-
50 ml sterile polypropylen rør	Starstedt
Elektroniske pipetter (10-300 µl, 50-1000 µl og 100-5000 µl)	Biohit
Pipettespisser	Optifit Tip
Teflonrør	Milestone
Analysevekt	Sartorius (3 desimaler, maks 3200g)
Labfrakk	Unilab
Vernebriller	-
Vinylhansker	VWR

Tabell D-3: Utstyr brukt til prøvepreparering og analyse med elektronmikroskop

Navn	Produsent/ Leverandør
Skalpell	-
Pinsett	-
Aluminiumstub	Agar scientific
Karbontab 25mm	Agar scientific
Lysmikroskop	-
Nitrilhansker (pulver fri)	Ted Pella, INC.
Prøvebeholder	JEOL Multi Holder for 12 Pin Stubs, M4
Saks til å sette på prøve	PELCO® Tweezer Style Pin Stub Mount Gripper

Tabell D-4: Sertifisert referansemateriale

Navn	Produsent/ Leverandør
1575 Pine needles	NIST
1570a Trace elements in Spinach	NIST
GBW07603 Bush, Twigs and Leaves	NIM

Tabell D-5: Kjemikalier brukt under dekomponering, bulkanalyse og VP-SEM analyse

Navn	Kjemisk formel	Konsentrasjon	Kvalitet	Produsent
Salpetersyre	HNO ₃	65% (vekt/vekt ³)	Utraren	NMBU ⁴
Saltsyre	HCl	37% (w/w)	Utraren	NMBU
Hydrogenperoksid	H ₂ O ₂	30 % (w/w)	Pro analysi	Merck
Internstandard	Au			
Milli-Q vann	H ₂ O		B-ren	Renseanlegg av vann fra Barnstead
Svovelsyre	H ₂ SO ₄	96%		
Nitrogengass	N ₂	Komprimert		Yara
Argongass	Ar	Komprimert		AGA
Mangan(II)oksid	MnO	99% (masse/masse)		Aldrich

Tabell D-6: Instrument

Navn	Produsent/ Leverandør
Ultraclave	Milestone
ICP-MS – Agilent 8800 QQQ	Agilent technologies
Sputtercoater	Balzers SCD 050, Balzers, Liechtenstein
VP-SEM	Hitachi SU6600

³ vekt/vekt (w/w)

⁴ NMBU bruker Milestone destillasjonssystem for å lage ultrapure HCl og HNO₃

Vedlegg E VP-SEM metode

- Vedlegget viser innstillinger på elektronmikroskopet og oppsett i programvaren.

Instrument:

SEM	Hitachi SU6600
BE-detektor	SSD -detektor
EDX	Bruker X-Flash detektor 5010

Elektronstråle

Akselerasjonsspenning	20keV
-----------------------	-------

«Gun brightness»

Ekstraksjonsspenning	5-2,20 kV
Suppressor spenning	300V
Probe strøm	Medium, 13

«Setup»

Analysehøyde:	10.0 mm
Forstørrelse:	2000x
Oppløsning:	2000x1500
Pixel:	32nm/ pixel
Minste partikkelstørrelse:	20 pix gir 0.003 areal tilsvarer 0.20 EDA
Tellersekunder:	20 sek
Drift kontroll:	OFF
Dødtid:	Mellom 10-15% (12%)

«Feature analysis»

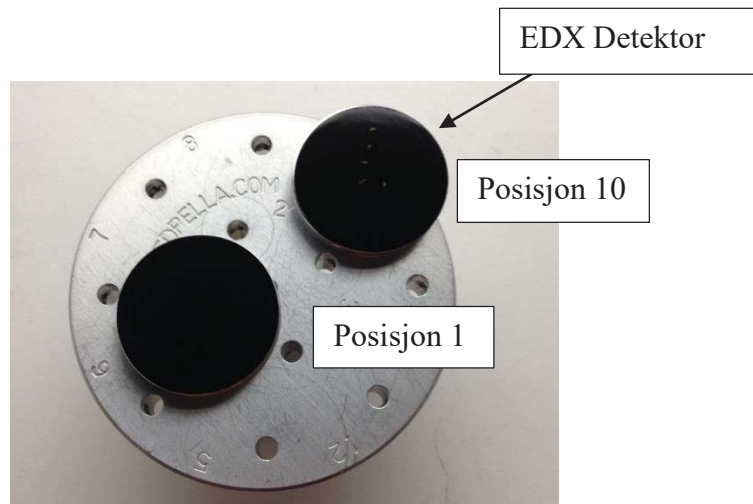
«Rank-filter»	Forbedrer bildene ved å redusere støy på bildet.
«Scan particle»	Tar bort en omkrets på 3 pixler og skanner partikkelen innenfor dette område.
«Fill holes»	Bruker algoritme til å fylle eller lukke svarte områder.
«Accept EAD»	Areal ekvivalent diameter i mikrometer der det antas at partikkel er sirkulær (min 0,2 EAD).
Konsentrasjonsbestemmelse ⁵	P/B-ZAF (standardløs)
«Preset + automatic list»	Bruker de eksisterende linjene som er valgt og legger ved automatisk funn av andre elementer.
«Preset list»	Bare element som er markert vil kvantifiseres

⁵ Valgt preset + automatisk metode basert på P/B-ZAF i analysene for ikke å overse noen grunnstoffer. Preset list er deretter valgt i reanalysen.

Vedlegg F Skjørteffekt

- Viser forsøket som ble gjort for å teste skjørteffekten.

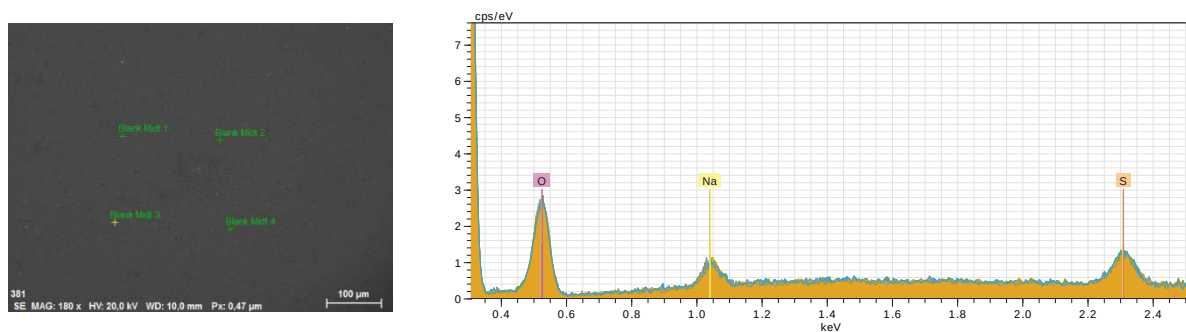
Skjørteffekten ble testet ved å bruke en stor stub i to forskjellige posisjoner av prøveholderen (posisjon 1 og posisjon 10). Prøven i posisjon 1 består av karbonteip uten blad, og prøven i posisjon 10 har blader strukturert på en linje for å se hvor nærme kanten bladene kan være før det gir aluminium signal. EDX detektoren er plassert i en 45° vinkel på stub illustrert i figur F-1.



Figur F-1: Illustrasjon av prøveholder og vinkel på EDX detektoren

Posisjon 1 – Midten av prøvebeholder

Midten av stub

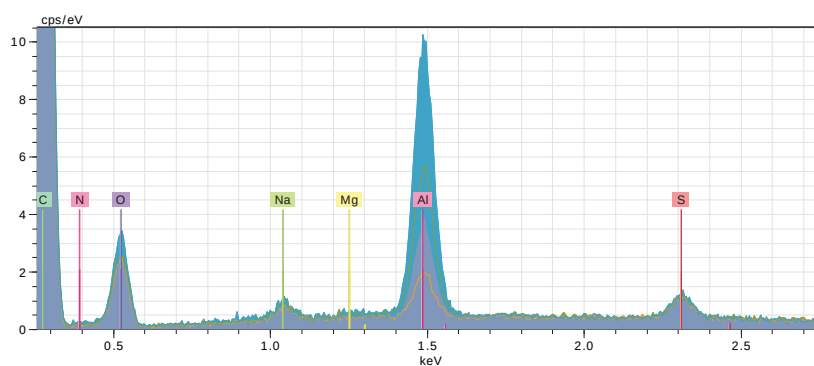


Figur F-2: EDS- spekter og bilde fra midten av stub posisjon 1 analysert på tab, karbonsignalet vises ikke i spekteret.

Tabell F-1: EDS resultat fra måling på midten av stub i posisjon 1 på karbontab, tilhørende figur F-1

Norm. mass percent (%)				
Spectrum	C	O	Na	S
Blank Midt 4	84,96	14,09	0,43	0,51
Blank Midt 1	84,59	14,40	0,57	0,44
Blank Midt 2	84,33	14,68	0,49	0,50
Blank Midt 3	84,39	14,61	0,52	0,48
Mean value:	84,57	14,45	0,50	0,48
Sigma:	0,29	0,26	0,06	0,03
Sigma mean:	0,14	0,13	0,03	0,02

Siden av stub



Figur F-3: EDS-spekter fra siden av stub posisjon 1 målt på karbontab

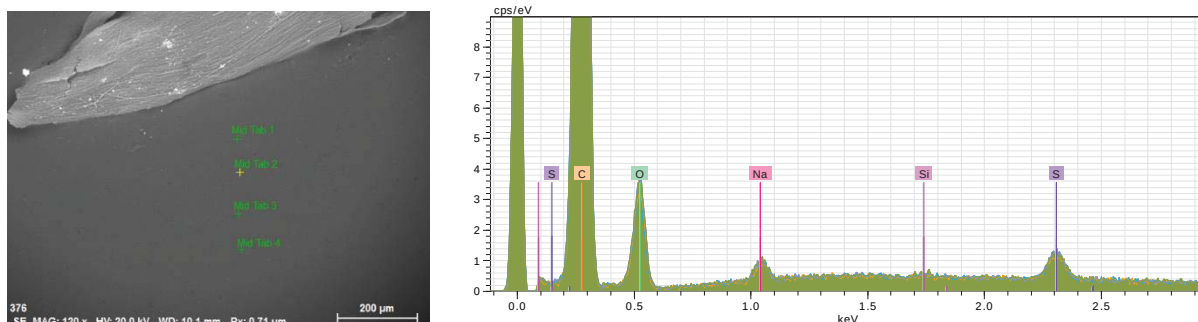
Tabell F-2: EDS resultater fra målinger på siden av stub i posisjon 1 tilhørende figur F-3

Norm. mass percent (%)							
Spectrum	C	N	O	Na	Mg	Al	S
Blank Midt 5	81,76	-	13,66	0,30	0,03	3,78	0,46
Blank Midt 6	80,01	3,34	13,40	0,46	-	2,28	0,50
Blank Midt 7	82,47	-	14,78	0,45	-	1,79	0,52
Blank Midt 8	83,14	-	15,01	0,51	-	0,85	0,49
Mean value:	81,84	3,34	14,21	0,43	0,03	2,18	0,49
Sigma:	1,35	0,00	0,80	0,09	0,00	1,22	0,03
Sigma mean:	0,67	0,00	0,40	0,05	0,00	0,61	0,01

Tabell F-2 viser at skjørteffekten minker raskt med punkter mot midten av stub (henviser til midt 8).

Posisjon 10 – Siden av prøveholder

Siden av tab uten mose

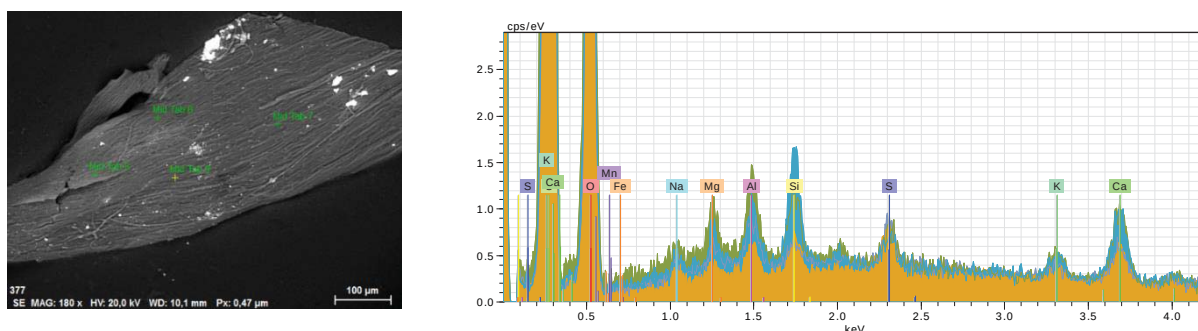


Figur F-4: EDS-spekter på siden av tab i posisjon 10 (figur F-1), analysert på karbontab

Tabell F-3: EDS resultater tilhørende spekter og bilde i figur F-4

Norm. mass percent (%)					
Spectrum	C	O	Na	Si	S
Mid Tab 1	80,93	18,06	0,49	0,04	0,49
Mid Tab 2	81,14	17,90	0,43	–	0,54
Mid Tab 3	81,71	17,40	0,43	–	0,46
Mid Tab 4	83,01	16,02	0,46	–	0,51
Mean value:	81,70	17,34	0,45	0,04	0,50
Sigma:	0,94	0,93	0,03	0,00	0,03
Sigma mean:	0,47	0,46	0,01	0,00	0,02

Siden av tab på moseblad



Figur F-5: EDS-spekter fra moseblad (*H.splendens*) lokalisert på siden av tab i posisjon 10 på prøveholder (figur F-1)

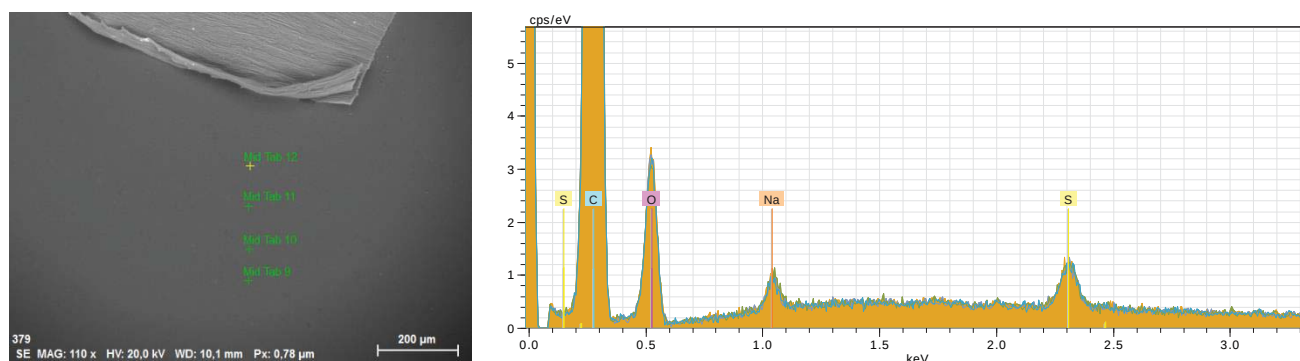
Tabell F-4: EDS resultater av målinger tilhørende spekter i figur F-5

Norm. mass percent (%)											
Spectrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe
Mid Tab 5	58,85	38,45	0,12	0,22	0,32	0,58	0,20	0,22	0,90	0,14	-
Mid Tab 6	58,77	38,90	0,26	0,30	0,37	0,23	0,14	0,21	0,69	-	0,12
Mid Tab 7	59,68	38,44	0,27	0,20	0,37	0,11	0,29	0,13	0,51	-	-
Mid Tab 8	60,56	37,31	0,29	0,16	0,28	0,21	0,45	0,15	0,58	-	-

Mean value:	59,47	38,28	0,24	0,22	0,33	0,28	0,27	0,18	0,67	0,14	0,12
Sigma:	0,84	0,68	0,08	0,06	0,04	0,21	0,13	0,05	0,17	0,00	0,00
Sigma mean:	0,42	0,34	0,04	0,03	0,02	0,10	0,07	0,02	0,09	0,00	0,00

Resultatene fra siden av tab viser at moseblad og eventuelle partikler i nærheten av analysepunktet bidrar med aluminiumsignal.

Midten av stub



Figur F-6: EDS-spekter fra midten av tab i posisjon 10, analysert på tab

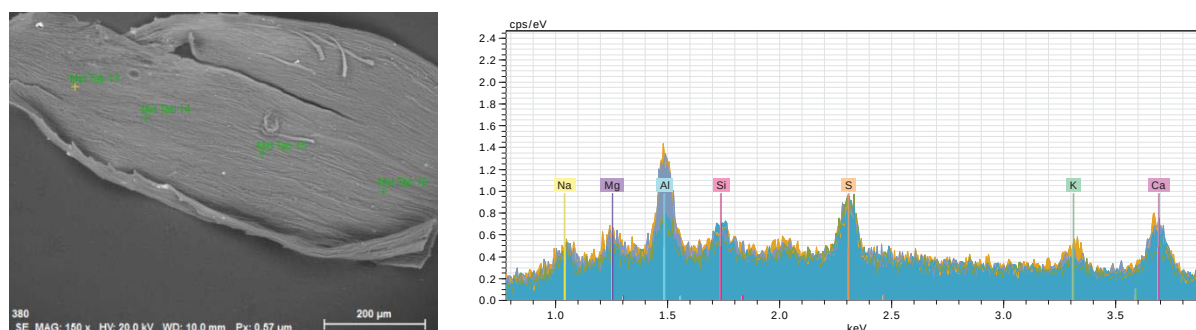
Tabell F-5: EDS resultater tilhørende spekter og prøvepunkter i figur F-6

Norm. mass percent (%)				
Spectrum	C	O	Na	S

Mid Tab 9	81,93	17,12	0,47	0,48
Mid Tab 10	82,35	16,64	0,51	0,49
Mid Tab 11	81,77	17,29	0,46	0,47
Mid Tab 12	81,11	17,89	0,49	0,50

Mean value:	81,79	17,24	0,48	0,49
Sigma:	0,51	0,52	0,02	0,01
Sigma mean:	0,26	0,26	0,01	0,01

Moseblad på midten av stub



Figur F-7: EDS-spekter fra moseblad (*H.splendens*) fiksert på midten av tab i prøveposisjon 10

Tabell F-6: EDS resultater tilhørende spekter og prøvepunkter i figur F-7

Norm. mass percent (%)									
Spectrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca
Mid Tab 13	60,61	37,02	0,34	0,20	0,36	0,22	0,46	0,12	0,67
Mid Tab 14	61,82	36,72	0,32	0,16	0,27	0,08	0,34	-	0,30
Mid Tab 15	57,63	40,23	0,24	0,19	0,59	0,09	0,31	0,15	0,56
Mid Tab 16	59,12	38,63	0,28	0,21	0,60	0,13	0,27	0,22	0,54
Mean value:	59,79	38,15	0,29	0,19	0,45	0,13	0,34	0,16	0,52
Sigma:	1,82	1,62	0,04	0,02	0,17	0,06	0,08	0,05	0,16
Sigma mean:	0,91	0,81	0,02	0,01	0,08	0,03	0,04	0,03	0,08

I prøveposisjon 10 vil aluminiumbidrag hovedsakelig komme fra moseblad eller partikler på moseblad.

Oppsummering

Resultatene viser at stub som ble målt helt ute ved kanten i prøveposisjon 1 har en signifikant topp i spekteret som kommer av skjørteffekt. At det er skjørteffekt kan begrunnes med at aluminiumsignalet minker når avstanden til siden av tab blir mindre. Måling midt på stub i prøveposisjon 1 gir ingen signifikant bidrag av aluminium. For posisjon 10 er det ingen skjørteffekt av aluminium på noen av prøvene. Begge prøvene der det måles moseblader gir signal av aluminium, og dette betyr at mosen eller nærliggende partikler inneholder aluminium. Signalet er relativt konstant og derfor er det grunnlag til å tro at mosebladet inneholder aluminium. På bakgrunn av resultatene ble det bestemt at målingene skulle analyseres fra sideposisjon på prøvebeholderen, samt at mosebladene skulle lokaliseres på midten av tab. Posisjon 10 ble byttet til posisjon 9 for at bladene skulle komme enda nærmere EDX detektoren. Resultatene fra forsøket viser også bidrag fra tab. Tab vil gi signal i form av natrium og svovel, men påvirkningen er neglisjerbar på midten av mosebladet.



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Postboks 5003
NO-1432 Ås
67 23 00 00
www.nmbu.no