



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

Masteroppgave 2015
60 stp

Bestemmelse av grunnstoffer og anioner i drikkevann og urin blant Saharawiske flyktninger - En vurdering av drikkevannskvalitet og eksponeringsnivå i urin.

Determination of elements and anions in
drinking-water and urine among Saharawi refugees
- An assessment of drinking-water quality and level
of exposure in urine.

Camilla Risa Haugstad

Sammendrag

Nær Tindouf i Algerie bor om lag 165 000 Saharawiske flyktninger som lever under ekstremt tørre forhold med dårlig tilgang til rent drikkevann. Tidligere undersøkelser har vist høye nivåer av jod i drikkevannet og urinen i flyktningleirene. Denne oppgaven er en eksplorativ studie med hovedmål å kartlegge forekomst og nivå av et utvalg av grunnstoffer og anioner i drikkevann og urin blant Saharawiske flyktninger.

Totalkonsentrasjoner av henholdsvis 29 og 23 grunnstoffer i drikkevann og urin, i tillegg til konsentrasjoner av 5 anioner i drikkevann, blant Saharawiske flyktninger er bestemt henholdsvis ved bruk av induktivt koplet plasma massespektrometri og ione-kromatografi. Et utvalg av 60 kvinner (22-47 år) samt 80 barn (19-40 måneder, 61 % jenter) er inkludert i denne studien. 24 drikkevannsprøver, fordelt jevnt på to områder, et område med høyt jodinnhold (HI) og et område med veldig høyt jodinnhold (VHI) i drikkevannet, ble analysert. Det ble funnet en signifikant forskjell i nivå mellom områdene HI og VHI for 70 % av grunnstoffer og anioner i drikkevann og 50 % av grunnstoffer i urin. Med unntak av jern og thallium i drikkevann, var det for VHI-området høyere nivåer av grunnstoffer og anioner i drikkevann og urin enn for HI-området. En mulig sammenheng mellom konsentrasjonene av litium, vanadium, silisium og jod i drikkevann og urin er indikert. Signifikant korrelasjon mellom jod og brom i drikkevann og urin er observert, og indikerer en sammenheng mellom brom-konsentrasjonen i drikkevann og urin, likt som jod i tidligere undersøkelser også har vist. Drikkevannskvaliteten ble vurdert mot grenseverdier fastsatt av WHO og Norge, og natrium, magnesium, klorid, sulfat, nitrat og nitritt overskred grenseverdiene, mens vanadium viste høyere nivåer enn hva som er funnet i Algerie og Ghana. For høyt innhold av natrium og klorid vil føre til dårlig smak på drikkevannet, mens magnesium og sulfat i drikkevannet kan føre til økt forekomst av diaré blant barn. Nitrat- og nitritinnholdet i drikkevannet vil gi en mulig økt risiko for methemoglobinemi, mens mulige helseeffekter av høyt innhold av vanadium i drikkevann ikke er dokumentert. Vanadium, bly, arsen og uran viste forhøyede nivåer i urin sammenliknet med studier fra Belgia og Ghana, og var spesielt tydelig for uran. Det er usikkert hvilke effekter de forhøyede nivåene vil ha på helsen til flyktningene. Drikkevannet og urinen viser forhøyede nivåer for flere grunnstoffer og anioner og kan føre til negative helseeffekter i leirene, hvor VHI-området er mer utsatt enn HI-området. Drikkevannet er indikert å ha en mulig påvirkning på eksponeringsnivået i urinen for enkelte grunnstoffer i leirene.

Abstract

Near Tindouf in Algeria, approximately 165.000 Saharawi refugees are living in an extremely dry environment, with little access to pure drinking-water. Earlier studies have showed high levels of iodine in the drinking-water and urine among the refugees. This is an explorative study with the aim of mapping the occurrence and levels of elements and anions in drinking-water and urine among Saharawi refugees. Total concentrations of respectively 29 and 23 elements in drinking-water and urine, in addition to concentrations of 5 anions in drinking-water, among Saharawi refugees were determined using respectively inductively coupled plasma mass spectrometry and ion-exchange chromatography. A selection of 60 women (22-47 years) and 80 children (19-40 months, 61 % girls) were included in this study. 24 samples from drinking-water, equally distributed among two areas, one area with high iodine (HI) and one area with very high iodine (VHI) in the drinking-water, were analyzed. There was a significant difference in levels between VHI- and HI-area for 70 % of the elements and anions in drinking-water, and 50 % of the elements in urine. With the exception of iron and thallium in drinking-water, VHI-area had higher levels of elements and anions in drinking-water and urine compared to the HI-area. A possible connection between concentrations of lithium, vanadium, silicon and iodine in drinking-water and urine was indicated. Significant correlation between iodine and bromine was observed in drinking-water and urine, and indicates a possible connection between the bromide-concentration in drinking-water and urine, as has been found for iodine in earlier studies. The drinking-water quality was evaluated using guideline values established by WHO and Norway, and found that sodium, magnesium, chloride, sulphate, nitrate and nitrite exceeded the guideline values, and vanadium showed higher levels than found in Algeria and Ghana. High contents of sodium and chloride will give bad taste, while magnesium and sulphate may lead to a higher occurrence of diarrhea among children. The nitrate- and nitrite-contents will give an increased risk of methaemoglobinaemia, while possible effects of vanadium from drinking-water is not yet documented. Vanadium, lead, arsenic and uranium showed elevated levels in urine compared to studies from Belgium and Ghana, and was especially apparent for uranium. It's unclear what effects these elevated levels could have for the health of the refugees. The drinking-water and urine showed elevated levels of several elements and anions and may lead to negative health effects in the camps, where the VHI-area is more exposed than the HI-area. The drinking-water is indicated to have a possible effect on the level of exposure in urine for some elements in the camps.

Forord

Denne oppgaven ble utført ved institutt for miljøvitenskap (IMV) ved Norges miljø- og biovitenskaplige universitet (NMBU), som en del av mitt 5-årige studieprogram i Lektorutdanning i realfag. Oppgaven ble initiert av doktorgradsstipendiat Inger Aakre og hennes prosjekt "*Hormonal and developmental consequences of excessive iodine*" ved Høyskolen i Oslo og Akershus (HiOA) og Universitetet i Bergen (UiB). Bakgrunnen for initiativet var et ønske om å vurdere drikkevannskvaliteten og eksponeringsnivået i urin blant kvinner og barn i flyktningleirene i Algerie. Mine veiledere i dette arbeidet har vært Elin Gjengedal (NMBU-IMV), Inger Aakre (HiOA/UiB), Marianne Molin (Bjørknes Høyskole), Yngvar Thomassen (NMBU-IMV/Statens arbeidsmiljøinstitutt), Karl Andreas Jensen (NMBU-IMV) og Jan Alexander (Folkehelseinstituttet/NMBU-Matinf).

Først og fremst vil jeg takke min hovedveileder, Elin Gjengedal. Takk for hjelp i alle faser av oppgaven, og gode samtaler på kontoret. Deretter må jeg takke Inger Aakre for at jeg har fått muligheten til å jobbe med dette prosjektet. Det har vært et veldig spennende prosjekt å jobbe med, og jeg har lært utrolig mye. Takk til Marianne Molin og Yngvar Thomassen for gode og konstruktive tilbakemeldinger på oppgaven underveis, det setter jeg stor pris på. Takk til Øyvind Enger, Karl Andreas Jensen og Solfrid Lohne som har hjulpet meg med analysene av drikkevann og urin på ICP-MS. Jeg må også takke Nils Petter Skaugset og Statens Arbeidsmiljøinstitutt (STAMI) for god veiledning og lån av instrument for bestemmelse av anioner i drikkevannet. Takk til Solve Sæbø og Hanne Brit Hetland for hjelp til statistiske analyser i statistikkprogrammet R. Takk til STAMI for lån av biolab til overføring av urinprøver og til Torbjørn Søndena for hjelp til overføringen av prøvene. Også en takk til Torbjørn Friborg og Ingrid Johannessen som har lest korrektur på oppgaven min. Til slutt vil jeg takke medstudent Marie Vollset for mange gode og konstruktive samtaler på lesesalen. Nå ser jeg frem til å begynne i jobben som lektor, og å motivere videregåendelever til å utforske kjemiens verden.

Camilla Risa Haugstad

14. desember 2015

Ordforklaringer

Biomarkør	En indikator som kan gi et mål på eksponering, effekt eller tilgjengelighet i et biologisk system (Duffus 1993).
Bias	Prosentvis avvik mellom målt og teoretisk verdi.
Blankprøve	En prøve som inneholder milli-Q vann, løsemiddel og internstandard.
Drikkevannskvalitet	Drikkevannet skal være av en slik kvalitet at vannet ikke har dårlig smak eller lukt og at det ikke inneholder kjemiske stoffer som kan forårsake helseskader (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015).
Døgnurin	Urin som er samlet inn over en 24-timers periode.
Eksponering	Mengde av kjemiske komponenter som en populasjon blir utsatt for (Duffus 1993).
Eksponeringskilde	En kilde til eksponering. Se eksponering.
Eksponeringsnivå	Analyse av grunnstoffkonsentrasjoner i kroppsvæsker, for eksempel urin og blod, som gir et mål på mengden grunnstoff et individ er eksponert for gjennom kosthold og antropogene kilder (Guidotti et al. 2008).
Helseeffekt	Den effekten noe kan ha på helsen.
Min-Maks	Laveste og høyeste målte verdi
Referansegruppe	En referansegruppe består av alle mulige referanseindivider, som oppfyller gitte kriterier (Gräsbeck et al. 1979).
Screening	Analyse uten kontroll på usikkerhet i metoden.

Skjoldbruskkjertel	Sommerfuglformet kjertel plassert under adamseplet som har som funksjon å kontrollere omgjøringen av mat til energi i kroppen (Sargis 2014).
Struma	Opphovning av skjoldbruskkjertelen (Sargis 2015).
Spot-urin	En urinprøve som er samlet inn på et tilfeldig tidspunkt en tilfeldig dag.
Toksiske grunnstoffer	Grunnstoffer som har vist å påføre skade på levende organismer gjennom kjemiske interaksjoner (Duffus 1993).

Forkortelser

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BMI	Body mass index (kroppsmasseindeks)
cps	Telling per sekund
HI	High Iodine (Høyt jodinnhold)
LOAEL	Lowest observed adverse effect level
LOQ	Kvantifiseringsgrense
MLE	Maximum Likelihood Estimation
NHANES	National Health and Nutrition Examination Survey
NOAEL	No observed adverse effect level
NRC	The Nuclear Regulatory Commission
IC	Ionekromatografi
ICP-MS	Induktivt koplet plasma massespektrometer
IS	Internstandard
IQR	Interkvartilområdet
r _{kritisk}	Kritisk verdi for signifikans mellom to grupper
SD	Standardavvik
S-K	Sandel Kolthoff
SRM	Sertifisert referansemateriale
STAMI	Statens Arbeidsmiljøinstitutt
TMAH	Tetramethylammoniumhydroksid
tr.	Spormengder av et stoff
UNESCO	United Nations Education, Scientific and Cultural Organization
UNHCR	United Nations High Commissioner for Refugees
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VHI	Very high Iodine (veldig høyt jodinnhold)
V/V	volum/volum
WFP	World Food Program
WHO	World Health Organization
WWAP	United Nations World Water Assessment Programme
w/V	Vekt/volum
w/w	Vekt/vekt
QQQ	Trippelkvadrupol
ØR	Øvre referanseverdi

Innholdsfortegnelse

SAMMENDRAG

ABSTRACT

FORORD

ORDFORKLARINGER

FORKORTELSER

1 INNLEDNING	1
1.1 DRIKKEVANN OG EKSPONERING.....	1
1.2 BAKGRUNN FOR OPPGAVEN	1
1.3 FORMÅL MED OPPGAVEN	3
2 DRIKKEVANNSKVALITET	5
2.1 GRENSEVERDIER I DRIKKEVANN.....	5
2.2 TIDLIGERE UNDERSØKELSER AV VANNKVALITET I VEST-AFRIKA.....	6
3 EKSPONERINGSNIVÅ I EN POPULASJON	11
3.1 VALG AV BIOMARKØR.....	11
3.2 GRUNNSTOFFKONSENTRASJONER I URIN	11
3.3 FAKTORER SOM PÅVIRKER EKSPONERING OG UTSKILLELSE AV GRUNNSTOFFER I URIN	14
4 ANALYSEMETODER.....	15
4.1 LUKKET DEKOMPONERING MED MIKROBØLGTEKNIKK	15
4.2 IC.....	16
4.3 ICP-MS.....	16
4.3.1 Måleprinsipp	16
4.3.2 Interferenser.....	17
4.3.3 Spesielt for Agilent 8800 QQQ.....	18
4.4 SANDELL-KOLTHOFF	19
5 MATERIALER OG METODER.....	21
5.1 UTSTYR, KJEMIKALIER, GASSER OG LØSNINGER.....	21
5.2 VANN	21
5.3 URIN	23
5.4 METODEVALIDERING	24
5.5 BEHANDLING AV DATA OG STATISTISKE ANALYSER	25
6 RESULTATER OG DISKUSJON.....	27
6.1 ANALYSEKVALITET.....	27
6.2 GRUNNSTOFFKONSENTRASJONER I DRIKKEVANN OG URIN	31
6.2.1 Drikkevannsanalyser.....	31
6.2.2 Analyse av urin.....	34
6.3 SAMMENHENG MELLOM GRUNNSTOFFKONSENTRASJONER I DRIKKEVANNET OG URINEN.....	37
6.4 VURDERING AV DRIKKEVANNSKVALITETEN	40
6.4.1 Natrium, magnesium, klorid og sulfat	42
6.4.2 Nitrat og nitritt.....	43
6.4.3 Vanadium.....	45
6.5 VURDERING AV EKSPONERINGSNIVÅ I URIN.....	46
6.5.1 Faktorer som kan påvirke eksponeringsnivået i urin.....	46
6.5.2 Sammenlikning av eksponeringsnivå i urin blant Saharawiske kvinner og barn med referansegrupper fra Belgia og Ghana	47

6.5.3 Eksponeringsnivå av vanadium	49
6.5.4 Eksponeringsnivå av bly.....	50
6.5.5 Eksponeringsnivå av uran	51
6.5.6 Eksponeringsnivå av arsen.....	53
7 VIDERE ARBEID.....	55
8 KONKLUSJON.....	57
9 REFERANSER	59
VEDLEGG A. UTSTYR, KJEMIKALIER, GASSER OG LØSNINGER BRUKT I OPPGAVEN	I
VEDLEGG B. INFORMASJON OM PRØVEUTVALGET	IV
VEDLEGG C. ICP-MS	V
VEDLEGG D. IC	XV

Liste over figurer

Figur 1.1: Kart over flyktningleirene nær Tindouf i Algerie (UNHCR 2011). Laayoune = Aaiun, Awserd = Auserd, Dakhla=Dajla.....	2
Figur 6.1: Nivået av grunnstoffene og anionene i drikkevannet (n=24) i Saharawiske flyktningleirer er sammenliknet med grenseverdiene fra WHO (2011) og Norge (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015), for grunnstoffene og anionene med fastsatte grenseverdier, fordelt på to trinn. Konsentrasjoner er oppgitt i µg/L, med unntak av natrium, magnesium, fluorid, sulfat, klorid, nitrat og nitritt som er oppgitt i mg/L.....	41
Figur 6.2: Sammenlikning av eksponeringsnivå i urin blant Saharawiske kvinner og barn med referanseverdier fra studier fra Belgia (Hoet et al. 2013) og Tarkwa i Ghana (Asante et al. 2007), fordelt på to trinn. Nivåene er presentert som median og Min-Maks for kvinner, barn og studien fra Ghana, og som median og øvre referanseverdi for studien fra Belgia. Konsentrasjoner er oppgitt i µg/L, med unntak av litium, rubidium og strontium som er oppgitt i mg/L.....	48

Liste over tabeller

Tabell 2.1: Grunnstoffene og anionene bestemt i drikkevann i denne oppgaven med tilhørende grenseverdier for drikkevann for de grunnstoffene og anionene der disse er fastsatt. Grenseverdiene er hentet fra WHO (2011), Norge (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015), EU (European Communities 1998) og USA (USEPA 2007).....	7
Tabell 2.2: Grunnstoffene og anionene bestemt i drikkevann i denne oppgaven, med konsentrasjoner fra et grunnvannsreservoar i Algerie (Edmunds et al. 2003) og i brønnvann fra Ghana (Asante et al. 2007). Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks for Algerie og median og Min-Maks for Ghana...	8
Tabell 3.1: Grunnstoffkonsentrasjoner i spot-urin, oppgitt som µg/L med median med øvre referanseverdi (ØR), Min-Maks eller sentral 95 % for tre referansegrupper i tre ulike geografiske områder: Belgia (Hoet et al. 2013), Ghana, deriblant en referansegruppe fra Accra og en gruppe som ikke jobbet i gruvene i Tarkwa (Asante et al. 2007) og USA(Komaromy-Hiller et al. 2000).....	13
Tabell 6.1: Kvantifiseringsgrense (LOQ) og prosentandel under LOQ (%<LOQ) for alle grunnstoffene og anionene bestemt i drikkevann- og urinprøvene.....	28
Tabell 6.2: Totalkonsentrasjoner av grunnstoffene og konsentrasjoner av anionene bestemt i drikkevannet i områdene HI ^a og VHI ^a , samt totalen for begge områdene. Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks, og eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er testet med Mann-Whitney U test om Maximum Likelihood Estimation (MLE). Konsentrasjoner er oppgitt i µg/L med mindre annet er spesifisert.....	32
Tabell 6.3: Totalkonsentrasjoner av grunnstoffene bestemt i urin hos kvinner i områdene HI ^a og VHI ^a , samt totalen for alle kvinnene. Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks, og eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er testet med Mann-Whitney U test og Maximum Likelihood Estimation (MLE). Konsentrasjonene er oppgitt i µg/L.....	35
Tabell 6.4: Totalkonsentrasjoner av grunnstoffene bestemt i urin hos barn i områdene HI ^a og VHI ^a , samt totalen for alle barna. Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks, og eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er testet med Mann-Whitney U test og Maximum Likelihood Estimation (MLE). Konsentrasjonene er oppgitt i µg/L.....	36

Tabell 6.5: Karakteristikk av kvinner og barn, oppgitt som gjennomsnitt og standardavvik eller prosent.....	37
Tabell 6.6: Resultater fra Spearman's Rank Correlation og Maximum Likelihood Estimation (MLE) for undersøkelse av sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevannet og urinen for til sammen 18 kvinner og barn fra 13 husholdninger i flyktningleirene.....	38

1 Innledning

1.1 Drikkevann og eksponering

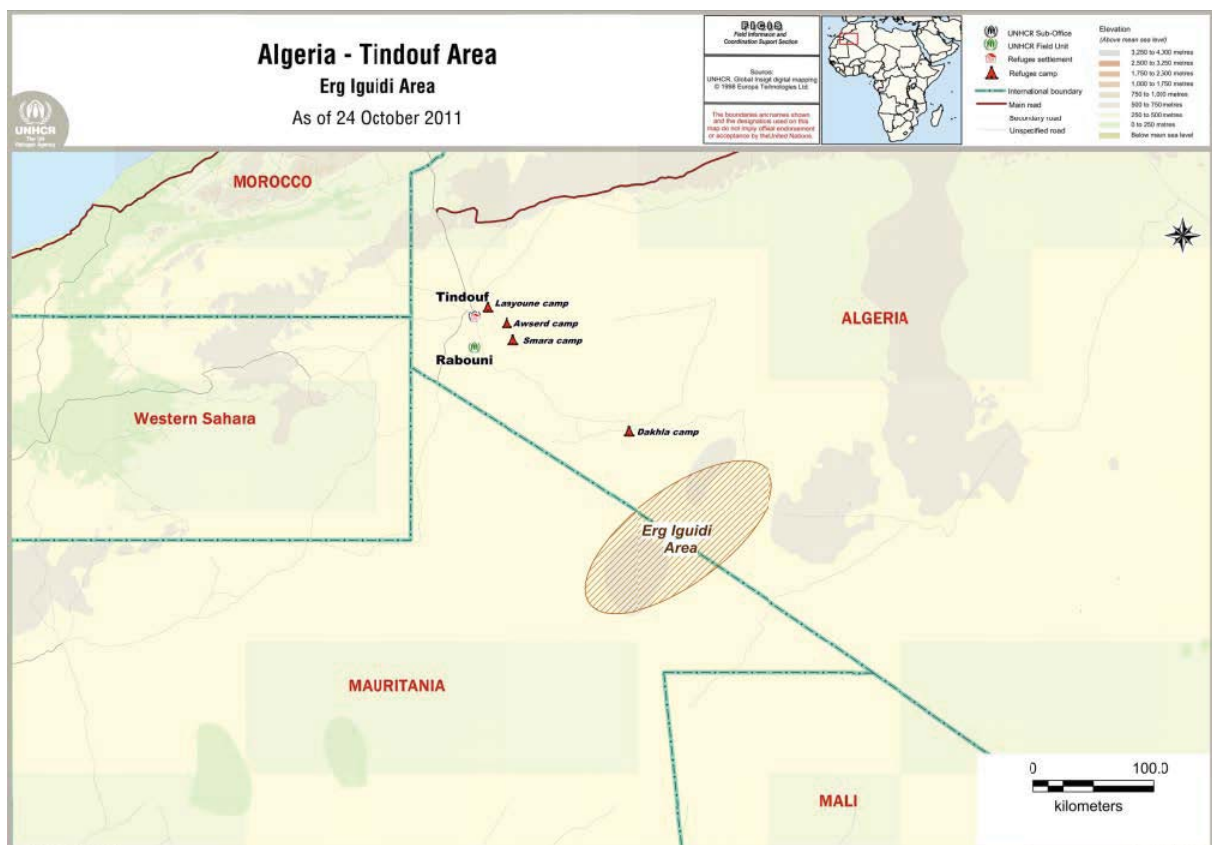
Tilgang til rent drikkevann er en menneskerett (United Nations General Assembly 2010), og nok, trygt og tilgjengelig vann er derfor viktig (WHO 2011). På verdensbasis er tilgang til nok vann en utfordring både fordi vannressursene er ujevnt fordelt, og fordi 2,5 milliarder mennesker er fullstendig avhengig av grunnvann som vannkilde (WWAP 2015). I tillegg til nok vann er det også viktig med trygt vann, hvor trygt vann defineres som vann som kan konsumeres gjennom et helt liv uten at det utgjør en helserisiko for en populasjon (WHO 2011). I drikkevannsforskriften står det: *”Drikkevann skal [...] være hygienisk betryggende, klart og uten framtrædende lukt, smak eller farge. Det skal ikke inneholde fysiske, kjemiske eller biologiske komponenter som kan medføre fare for helseskade i vanlig bruk.”* (Drikkevannsforskriften 2002, §12). Det er fastsatt grenseverdier for en lang rekke kjemiske komponenter i WHO sin *”Guideline for Drinking-water Quality”*, men det er viktig at disse grenseverdiene tilpasses lokale forhold (WHO 2011).

Gjennom drikkevann eksponeres mennesker for mange forskjellige kjemiske stoffer. For å finne et nivå for denne eksponeringen kan en biomarkør brukes. Urin er en godt egnet biomarkør for analyse av eksponering av spormetaller i en populasjon, og gir et direkte mål på den totale eksponeringen i et geografisk område (Herber et al. 2001). Fullblod, blodplasma og blodserum kan også være godt egnede biomarkører for analyse av eksponering for spormetaller i en populasjon. Drikkevannskilden kan være en betydelig bidragsyter til den totale eksponeringen dersom konsentrasjonene av de uorganiske forbindelsene er høye nok.

1.2 Bakgrunn for oppgaven

Sørvest i Algerie, nær Tindouf (se figur 1.1), ligger de Saharawiske flyktningleirene, hvor flyktninger fra Vest-Sahara har bodd siden 1975. (Grijalva-Eternod et al. 2012). Leirene er lokalisert midt i ørkenen, og flyktningene lever under ekstremt tørre og vanskelige forhold og lider av en rekke helseproblemer. Det bor om lag 165 000 flyktninger fordelt på fire leirer (Dajla, Aaiun, Auserd og Smara).

Undersøkelser i de Saharawiske flyktningleirene har blant annet vist høyere konsentrasjoner av jod i urin blant ungdommer (11-19 år) enn grenseverdien for det som ansees som trygt (UNHCR et al. 2002). Muligheten for at drikkevannskildene kunne være en årsak til de høye jodkonsentrasjonene ble undersøkt. En av leirene viste signifikant lavere jod-nivå i urin enn alle de andre leirene ($p < 0,00$), noe som indikerte at miljømessige faktorer, deriblant drikkevannet, kunne påvirke jodinntaket i leirene. På grunnlag av dette ble jodinnholdet i drikkevannet i leirene undersøkt i 2005 (UNHCR et al. 2005). Resultatene viste at jodkonsentrasjonen i drikkevannet varierte fra 8,3 - 325 $\mu\text{g/L}$, men WHO (2011) har ikke satt en grenseverdi for jod i drikkevann da det er usikkert hvilke helseeffekter dette gir. Leirene kan deles inn i et område med høyt jodinnhold (HI) og et område med veldig høyt jodinnhold (VHI) i drikkevannet (Aakre et al. 2014), hvor HI-området består av leirene Smara og Dajla, mens VHI-området består av leirene Aaiun og Auserd. Det bor cirka like mange flyktninger i hvert av disse to områdene (Aakre 2015).



Figur 1.1: Kart over flyktningleirene nær Tindouf i Algerie (UNHCR 2011).

Laayoune = Aaiun, Auserd = Auserd og Dakhla = Dajla.

Struma er observert som mulig konsekvens av det høye innholdet av jod i drikkevannet i flyktningleirene (Henjum et al. 2010). Henjum et al. (2012) undersøkte i en annen studie sammenhengen mellom jodkonsentrasjonen i drikkevannet og urinen, og fant at jodkonsentrasjonen i drikkevannet var en signifikant determinant for jodkonsentrasjonen i urinen ($p < 0,01$). Aakre et al. (2014) har undersøkt mulige sammenhenger mellom skjoldbruskkjertelfunksjon og jodkonsentrasjon i urin blant ammende kvinner i leirene uten å finne en signifikant sammenheng.

1.3 Formål med oppgaven

Foruten analysene som er utført på jod, finnes det per i dag ingen informasjon om drikkevannskvaliteten i flyktningleirene. Det er derfor ønskelig å kartlegge drikkevannskvaliteten i leirene med hensyn på konsentrasjoner av et utvalg av grunnstoffer og anioner. Det ønskes også å kartlegge eksponeringsnivået av et utvalg av grunnstoffer i urin i leirene, og med sporbarhet for drikkevannskildene er det også mulig å undersøke hvorvidt grunnstoffkonsentrasjonene i drikkevannet gjenspeiler eksponeringsnivået i urinen. Aakre et al. (2014) fant at jodkonsentrasjonen i drikkevannet varierte mellom de to områdene ($p = 0,003$), og derfor er bestemte grunnstoff- og anionkonsentrasjoner i denne oppgaven også undersøkt for eventuelle variasjoner mellom områdene (HI og VHI).

Det er tidligere gjort flere studier på skjoldbruskkjertelfunksjon i leirene, og på bakgrunn av det ville det vært interessant å undersøke mulige sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjoner i urin og skjoldbruskkjertelfunksjon. Oppgavens omfang gjorde at det ikke var mulig å inkludere dette i denne studien, men valg av grunnstoffer for kvantitativ bestemmelse er delvis gjort på grunnlag av teori om grunnstoffer som har vist mulig påvirkning på skjoldbruskkjertelen. Foruten jod, kan også selen og sink (Arthur & Beckett 1999), arsen (Gong et al. 2015), jern (Gökdeniz et al. 2010), molybden (Çelik et al. 2014), litium (Broberg et al. 2011), og kadmium, thallium, barium og cesium (Yorita Christensen 2013) påvirke skjoldbruskkjertelen, og er av den grunn inkludert i denne studien.

Denne oppgaven er en eksplorativ studie som har hatt som hovedmål å kartlegge forekomst og nivå av et utvalg av grunnstoffer og anioner i drikkevann og urin blant Saharawiske flyktninger. Det ble ut fra hovedmålet formulert 4 delmål for oppgaven, og disse er:

- (1) Bestemme konsentrasjoner og totalkonsentrasjoner av et utvalg av henholdsvis anioner og grunnstoffer i drikkevann, bestemme totalkonsentrasjoner av et utvalg av grunnstoffer i urin blant kvinner og barn, samt undersøke eventuelle forskjeller i grunnstoff- og anionkonsentrasjonene mellom områdene HI og VHI.
- (2) Undersøke mulige sammenhenger mellom totalkonsentrasjoner av grunnstoffer i drikkevannet og urinen i leirene.
- (3) Gjøre en vurdering av drikkevannskvaliteten, vurdert opp mot grenseverdiene til WHO og Drikkevannsforskriften i Norge, for grunnstoffer og anioner i drikkevannet i leirene, samt beskrive mulige effekter grunnstoffene og anionene som overskrider grenseverdiene kan ha på kvinner og barns helse.
- (4) Gjøre en vurdering av eksponeringsnivået av grunnstoffer i urin blant kvinner og barn i leirene, vurdert opp mot referanseverdier fra andre studier, samt beskrive mulige effekter forhøyede nivåer av enkelte grunnstoffer kan ha på kvinner og barns helse.

2 Drikkevannskvalitet

2.1 Grenseverdier i drikkevann

Det er fastsatt grenseverdier for helseskadelige stoffer, for å kunne gjøre en vurdering av drikkevannskvaliteten i et område, som kan defineres slik: *"En grenseverdi er [...] fastsatt som tillatt maksimumskonsentrasjonen av et gitt stoff i drikkevann, og er beregnet ut fra stoffenes virkningsmekanisme med hensyn til sykdomsutvikling."*

(Folkehelseinstituttet 2015). Grenseverdier for kjemiske stoffer i drikkevann beregnes fra NOAEL/LOAEL-verdier fra forskning (WHO 2011). En NOAEL-verdi er en gitt konsentrasjonen av et stoff som det ut fra troverdig forskning ikke er observert en negativ helseeffekt av, mens en LOAEL-verdi er den laveste konsentrasjonen av stoffet hvor man har observert en negativ helseeffekt. Når en NOAEL/LOAEL-verdi er bestemt, kan tolererbar daglig dose (TDI) beregnes. TDI er den dosen av et gitt stoff en person kan utsettes for hver dag i løpet av 70 år, per kilo kroppsvekt, uten at det utgjør en risiko for helsen, se likning 1. Usikkerhetsfaktoren (UF) er et tall mellom 1 og 1000, og er blant annet avhengig av forsøkets lengde, robusthet og om det er utført på mennesker eller dyr.

$$(1) \quad TDI = \frac{NOAEL \text{ eller } LOAEL}{UF}$$

Når TDI er bestemt for et kjemisk stoff, kan grenseverdien bestemmes. Se likning 2, for formel for beregning av grenseverdi (GV).

$$(2) \quad GV = \frac{TDI * bw * P}{C}$$

bw = kroppsvekt (kg), P = prosent av TDI i drikkevann (%), C = daglig inntak av vann (L).

USA benytter en kroppsvekt på 70 kg (USEPA 2007), mens EU, Norge og WHO benytter en kroppsvekt på 60 kg (European Communities 1998; Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015; WHO 2011). For valg av daglig inntak av vann, er det viktig at vanninntaket følger anbefalt daglig inntak av vann. Helsedirektoratet (2012) anslår at vi drikker 1 – 1,5 liter vann til dagen. For verdien til P, gjøres det beregninger på hvor mye av hvert enkelt stoff som finnes i vann og mat (WHO 2011). Fra dette beregnes en total eksponering, og

andelen som kommer fra vann angir P. Lokale forhold kan variere en del, og gjør at P-verdien blir unøyaktig.

Tabell 2.1 viser grunnstoffene og anionene bestemt i drikkevann i oppgaven, og grenseverdier for drikkevann er oppgitt for de grunnstoffene og anionene der disse er fastsatt. Grenseverdiene fra WHO (2011), Norge (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015), EU (European Communities 1998) og USA (USEPA 2007) er tatt med, for å se på eventuelle variasjoner i grenseverdiene for de ulike organisasjonene og landene.

Grenseverdier må tilpasses lokale forhold, da blant annet daglig inntak av vann kan variere avhengig av hvor i verden man bor (WHO 2011). På grunn av det varme klimaet i Sahara ville man antatt at flyktningene drakk mer enn 2 L vann til dagen, men kostholdsundersøkelser i leirene har vist store variasjoner og usikkerhetsfaktorer (Aakre 2015). Det er derfor ikke laget egne lokale grenseverdier for leirene, og verdiene fastsatt i tabell 2.1 er benyttet i denne studien.

2.2 Tidligere undersøkelser av vannkvalitet i Vest-Afrika

Det finnes lite data tilgjengelig om vannkvaliteten i Vest-Afrika fra publiserte studier, kun tre studier fra to forskjellige områder er funnet ved hjelp av litteratursøk. Det ene området ligger nord-øst i Algerie der vannkvaliteten i to grunnvannsreservoarer er undersøkt (Edmunds et al. 2003; Guendouz et al. 2003), mens det andre området ligger sør-vest i Ghana der vannkvaliteten i vannbrønn i en gruvelandsby er undersøkt (Asante et al. 2007). Edmunds et al. (2003) undersøkte endringer i grunnstoffsammensetningen for et stort utvalg av grunnstoffer i "*Continental Intercalaire*"-reservoaret i Algerie. Denne studien gir god informasjon om grunnstoffsammensetningen i et grunnvannsreservoar nord-øst i Algerie, og burde geologisk sett ikke være veldig forskjellig fra området nær Tindouf, vest i Algerie. Resultatene er ikke nødvendigvis sammenlignbare med drikkevannsprøvene i denne studien, men danner et bedre sammenlikningsgrunnlag enn grunnvannsundersøkelser fra områder i en annen klimasone. For å kunne sammenlikne resultatene fra Edmunds et al. (2003) med drikkevannsprøvene i denne oppgaven, er median, IQR og Min-Maks beregnet og presentert i tabell 2.2.

Tabell 2.1: Grunnstoffene og anionene bestemt i drikkevann i denne oppgaven med tilhørende grenseverdier for drikkevann for de grunnstoffene og anionene der disse er fastsatt. Grenseverdiene er hentet fra WHO (2011), Norge (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015), EU (European Communities 1998) og USA (USEPA 2007).

Grunnstoff/ anion	Enhet	WHO, 2 L per dag, 60 kg, levealder på 70 år	Norge, 2 L per dag, 60 kg, levealder på 70 år	EU, 2 L per dag, 60 kg, levealder på 70 år	USA, 2 L per dag, 70 kg, levealder på 70 år
Litium (Li)	-	-	-	-	-
Bor (B)	mg/L	2,4	1	1	1
Natrium (Na)	mg/L	200 ^c	200	200 ^b	-
Magnesium (Mg)	mg/L	-	10 ^d	-	-
Aluminium (Al)	mg/L	0,9 ^b	0,2 ^d	0,2 ^b	0,2 ^b
Silisium (Si)	-	-	-	-	-
Kalium (K)	-	-	-	-	-
Kalsium (Ca)	-	-	-	-	-
Vanadium (V)	-	-	-	-	-
Krom (Cr)	µg/L	50 ^a	50	50	100
Mangan (Mn)	µg/L	400 ^b	50 ^d	50 ^b	50 ^b
Jern (Fe)	mg/L	2 ^b	0,2	0,2 ^b	0,3 ^b
Nikkel (Ni)	µg/L	70	20	20	100
Kobber (Cu)	mg/L	2	1	2	1,3
Sink (Zn)	mg/L	3 ^c	5 ^c	-	5 ^b
Arsen (As)	µg/L	10 ^a	10	10	10
Selen (Se)	µg/L	40 ^a	10	10	50
Rubidium (Rb)	-	-	-	-	-
Strontium (Sr)	mg/L	-	-	-	17
Molybden (Mo)	µg/L	70 ^b	-	-	40
Kadmium (Cd)	µg/L	3	5	5	5
Cesium (Cs)	-	-	-	-	-
Barium (Ba)	mg/L	0,7	-	-	2
Cerium (Ce)	-	-	-	-	-
Thallium (Tl)	µg/L	-	-	-	2
Bly (Pb)	µg/L	10 ^a	10	10	15
Uran (U)	µg/L	30 ^a	-	-	30
Fluorid (F ⁻)	mg/L	1,5	1,5	1,5	4
Klorid (Cl ⁻)	mg/L	250 ^c	200	250 ^b	250 ^b
Nitritt (NO ₂ ⁻)	mg/L	3	0,2	0,5	3,3
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	mg/L	500 ^b	100 ^c	250 ^b	250 ^b
Bromid (Br ⁻)	mg/L	6 ^b	-	-	-
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/L	50	45	50	45
Jodid (I ⁻)	-	-	-	-	-

^a Provisorisk grenseverdi. ^b Helsebasert verdi. ^c Ikke av bekymring for helseeffekt, men vil gi dårlig smak på vannet. ^d Bruksmessige hensyn på ledningsnett. - Ingen data.

Tabell 2.2: Grunnstoffene og anionene bestemt i drikkevann i oppgaven, med konsentrasjoner fra et grunnvannsreservoar i Algerie (Edmunds et al. 2003) og i brønnvann fra Ghana (Asante et al. 2007). Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks for Algerie og median og Min-Maks for Ghana.

Grunnstoff/ anion	Enhet	Algerie (n=49)		Ghana (n=6)	
		Median (IQR)	Min-Maks	Median	Min-Maks
Li	µg/L	148 (75-170)	34-797	-	-
B	µg/L	330 (240-460)	120-3 640	-	-
Na	mg/L	306 (232-365)	72,9-3 500	-	-
Mg	mg/L	70,6 (61,3-78,9)	29,9-279	-	-
Al	µg/L	<2,4 (<2,4-5,5)	<2,4-54,6	-	-
Si	mg/L	10,4 (7,2-14,1)	0,3-20,3	-	-
K	mg/L	40,4 (29,7-47,3)	8,2-110	-	-
Ca	mg/L	229 (185-284)	97,2-889	-	-
V	µg/L	<15,2	<15,2-27,4	0,09	0,06-0,66
Cr	µg/L	6,7 (<0,98-17,8)	<0,98-74	0,27	0,13-0,66
Mn	µg/L	30 (18-78)	<3-743	170	43,8-275
Fe	µg/L	470 (160-1 330)	<20-17 000	-	-
Ni	µg/L	11,8 (6,5-15,9)	4-41,6	-	-
Cu	µg/L	<5,5 (<5,5-6)	<5,5-134	2,86	0,87-5,19
Zn	µg/L	17,6 (7,1-46,4)	<3,4-2 975,2	25,1	10,6-42,3
As	µg/L	-	-	<0,1	<0,1-1
Se	µg/L	-	-	<0,1	<0,1
Rb	µg/L	16,1 (12,8-17,6)	1,8-87	2,45	0,34-14,0
Sr	µg/L	4 090 (2 650-5 100)	1 160-18 800	30,2	5,49-64,7
Mo	µg/L	<10	<10-10,6	0,05	0,04-0,09
Cd	µg/L	<0,9	<0,9-1	0,06	0,04-0,08
Cs	µg/L	-	-	<0,1	<0,1
Ba	µg/L	41,3 (35,1-51,1)	9,8-70,8	46	9,3-110
Ce	-	-	-	-	-
Tl	µg/L	-	-	0,02	<0,01-0,04
Pb	µg/L	<0,92 (<0,92-1)	<0,92-8,4	0,86	0,30-42,9
U	µg/L	<0,7	<0,7-4,7	-	-
F	µg/L	580 (500-700)	300-6 000	-	-
Cl	mg/L	464 (390-616)	159-5 960	-	-
NO ₂ ⁻	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	mg/L	700 (570-808)	294-1 840	-	-
Br	µg/L	790 (540-1 020)	296-29 900	-	-
NO ₃ ⁻	mg/L	<13	<13-34	-	-
I	µg/L	60 (52-82)	21-645	-	-

- Ingen data.

Studien fra Ghana har hatt arsen-forurensing i drikkevannet som utgangspunkt, men har også undersøkt en rekke andre grunnstoffer i drikkevannet (Asante et al. 2007). Studien i Ghana er spesielt interessant i denne sammenhengen fordi de også har undersøkt eksponeringsnivået i urin i populasjonen for de samme grunnstoffene. Resultatene for drikkevannsprøvene er presentert i tabell 2.2 som median og Min-Maks.

3 Eksponeringsnivå i en populasjon

3.1 Valg av biomarkør

For å vurdere eksponering av grunnstoffer i en populasjon, kan både urin, blod (fullbold, blodserum og blodplasma) og hår være gode biomarkører (Herber et al. 2001). Til analyse av eksponering for blant annet arsen, kobber, sink og nikkel kan både blod og urin være gode biomarkører, mens analyse av nivået i blod vil gi et bra mål for eksponering av blant annet bly og litium (Cornelis et al. 1995).

3.2 Grunnstoffkonsentrasjoner i urin

Urin inneholder nedbrytningsprodukter fra blant annet mat og drikke, og er hovedruten for utskillelse av vannløselige biprodukter i menneskekroppen (Bouatra et al. 2013). Noen grunnstoffer er essensielle for mennesker, blant annet jod, sink, selen og kobber, og finnes i noen grad i urin (WHO 1996). Andre grunnstoffer er toksiske, deriblant bly, kadmium og arsen, og bør ikke forekomme i store mengder i urin.

Bestemmelse av grunnstoffkonsentrasjoner i urin kan enten gjøres ved analyse av døgnurin eller spot-urin (WHO et al. 2007). Det har vært vanlig å måle kreatinin-nivået i spot-urin for å si noe om grunnstoffkonsentrasjonene over en 24-timers-periode. Kreatinin er et nedbrytningsprodukt av kreatin, og finnes i relativt konstante mengder i urin over en 24-timers-periode (Soldin 2002). I følge WHO et al. (2007) er denne praksisen både dyr og unødvendig, da forholdet mellom grunnstoffkonsentrasjoner i urin og kreatinin-nivået kan variere. I en stor nok populasjon vil grunnstoffkonsentrasjoner i urin uten korreksjon for kreatinin være godt nok (Rohner et al. 2014). Alle urinkonsentrasjoner oppgitt videre i denne oppgaven er for spot-urinprøver.

For å kunne vurdere eksponeringsnivået i urin hos kvinner og barn i flyktningleirene, er det nødvendig å ha noe å vurdere det opp mot. Kunnskap om referanseverdier er i denne sammenhengen en forutsetning for riktig tolkning av dataene (Hoet et al. 2013). Referanseverdiene settes ut fra resultater fra analyser av en referansegruppe som oppfyller gitte kriterier (Gräsbeck et al. 1979). Hoet et al. (2013) undersøkte urinkonsentrasjoner hos kvinner (n=541) og menn (n=460) i Belgia med den hensikt å

bestemme referanseverdier for 24 grunnstoffer. Hoet presiserer at referanseverdiene blant annet avhenger av miljø og livsstil, og bør vurderes på et nasjonalt nivå. For å vurdere eksponeringsnivået blant Saharawiske flyktninger, bør resultatene derfor vurderes opp mot andre undersøkelser av en ikke-eksponert befolkning nær flyktningleirene. Det finnes også her lite informasjon tilgjengelig om eksponeringsnivå i urin i Vest-Afrika. Studien gjennomført av Asante et al. (2007) i Ghana undersøkte forurensningsstatus for 22 spormetaller i drikkevann og urin for befolkningen i en gruvelandsby i Tarkwa (Asante et al. 2007). Resultatene fra gruvelandsbyen er sammenliknet med urin fra 4 ansatte ved *Council of Scientific and Industrial Research-Water Research Institute* (CSIR-WRI) i Accra. Befolkningen i Tarkwa ble delt inn i to grupper, hvor den ene gruppen jobbet i gruen. Da referansegruppen bare består av 4 individer, er gruppen fra Tarkwa som ikke jobbet i gruen også presentert i tabell 3.1. Denne gruppen fra Tarkwa er også eksponert for drikkevannet, men er sammenliknet med referansegruppen fra Accra for å vurdere muligheten for å bruke gruppen fra Tarkwa som en referansegruppe i denne oppgaven. Resultatene fra Ghana-studien i tabell 3.1 viser liknende resultater for referansegruppen (n=4) og gruppen fra Tarkwa som ikke jobbet i gruvene (n=17) (Asante et al. 2007), og resultatene i denne oppgaven er derfor sammenliknet med gruppen fra Tarkwa som er representert med flere individer.

Tabell 3.1 viser grunnstoffkonsentrasjoner i urin for 3 ulike geografiske områder. Resultatene fra studien i Belgia er oppgitt som median og øvre referanseverdi (ØR), der ØR var definert slik: Den øvre grensen til 90 % konfidensintervallet for P97,5, hvor P97,5 angir 97,5 % prosentilen for de enkelte grunnstoffene (Hoet et al. 2013). Resultatene fra undersøkelsen i Ghana, presentert for en populasjon i Tarkwa som ikke jobbet i gruvene og for 4 ansatte ved CSIR-WRI i Accra, er oppgitt som median og Min-Maks (Asante et al. 2007). En studie i USA har bestemt urinkonsentrasjoner av 25 grunnstoffer blant pasienter i USA, med ulikt antall urinprøver tilgjengelig for hver av grunnstoffene (Komaromy-Hiller et al. 2000). Studien fra USA er tatt med for å kunne undersøke eventuelle variasjoner mellom populasjoner i Amerika, Europa og Afrika. Resultatene er oppgitt som median og sentral 95 % etter ekskludering av topp 10 %.

Tabell 3.1: Grunnstoffkonsentrasjoner i spot-urin, oppgitt som µg/L med median med øvre referanseverdi (ØR), Min-Maks eller sentral 95 % for tre referansegrupper i tre ulike geografiske områder: Belgia (Hoet et al. 2013), Ghana, deriblant en referansegruppe fra Accra og en gruppe som ikke jobbet i gruvene i Tarkwa (Asante et al. 2007) og USA (Komaromy-Hiller et al. 2000).

Grunnstoff	Belgia (n=1 001)		Ghana, Tarkwa (n=17)			Ghana, Accra (n=4)			USA		
	Median	ØR	Median	Min-Maks		Median	Min-Maks		n	Median	Sentral 95 %
Li	22,9	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	0,248	1,5	3,5	1,5-19	-	4,9	4,4-5,3	-	-	-	-
Cr	0,134	0,55	22	9,4-32	-	24	22-31	1	1 045	1	<0,3-3,5
Mn	<0,043	0,75	7,33	3,74-262	-	4,16	3,12-4,87	-	-	-	-
Ni	2,05	6	-	-	-	-	-	2,4	2 035	2,4	<0,1-12
Zn	256	1 620	695	159-2 020	-	598	333-697	231	2 374	231	8-766,8
Cu	8,18	27	377	72,7-580	-	614	536-708	14	4 656	14	1-55
As	14,1	300	240	43-700	-	200	120-280	18,2	13 532	18,2	<0,1-52,2
Se	25,1	80	62	4,7-120	-	73	47-77	94	78	94	25-182
Rb	-	-	3 580	210-9 660	-	2 290	1 710-2 890	295	1 439	295	64,3-566,6
Sr	-	-	163	15,6-558	-	263	76,6-448	129	1 439	129	19-256,1
Mo	31,3	150	57,8	14,2-153	-	89,1	59,0-328	30,4	1 439	30,4	5,8-66,9
Cd	0,276	1,5	0,61	0,10-1,88	-	0,36	0,31-0,42	0,3	6 008	0,3	<0,1-1
Cs	-	-	7,2 ^a	1,0-2,2 ^a	-	5,7	4,1-7,0	2,3	1 437	2,3	0,4-4,2
Ba	1,91	9	2,8	0,62-86	-	1,7	0,83-2,8	3	1 437	3	1-7
Tl	0,211	0,6	0,31	0,10-0,83	-	0,21	0,10-0,31	<0,5	1 585	<0,5	<0,5
Pb	0,872	4	3,08	<0,01-10,2	-	1,55	1,02-3,12	1	12 101	1	<1-4
U	<0,007	0,05	-	-	-	-	-	<1	1 437	<1	<1

^a Feil i resultatene, da median > Maks. - Ingen data.

3.3 Faktorer som påvirker eksponering og utskillelse av grunnstoffer i urin

Flere sosio-demografiske faktorer kan påvirke nivået av grunnstoffkonsentrasjoner i urin, deriblant kjønn, alder, etnisitet og røykevaner (Cornelis et al. 1995). Berglund et al. (2011) har i en studie undersøkt sammenhengen mellom kjønn- og aldersforskjeller og eksponeringsnivå i urin blant en befolkning i Matlab, Bangladesh (n=1055) for tre aldersgrupper. Studien viste at kvinner hadde høyere konsentrasjoner av toksiske metaller som uran ($p=0,011$) og kadmium ($p<0,001$), mens menn hadde høyere konsentrasjoner av essensielle metaller som kalsium ($p<0,001$), magnesium ($p<0,001$), sink ($p<0,001$) og selen ($p=0,008$). Alder viste seg å være positivt korrelert med blant annet kadmium ($p<0,001$), uran ($p<0,001$) og jern ($p=0,001$) i urin. BMI viste seg også å være positivt korrelert med blant annet kadmium ($p<0,001$) og uran ($p=0,03$). Birgisdottir et al. (2013) undersøkte jod, selen, arsen, kvikksølv og kadmium i urin blant voksne i Norge (n=179), og fant også at urinkonsentrasjonen varierte avhengig av blant annet kjønn, alder og BMI. Studien til Birgisdottir et al. (2013) fant også at arsenkonsentrasjonen i urin varierte avhengig av kjønn ($p=0,025$), alder ($p=0,002$) og BMI ($p=0,049$). Berglund et al. (2011) ikke fant noen sammenheng for arsen, da alle gruppene viste forhøyede nivåer av arsen i urinen.

Noen grunnstoffer kan vise høyere konsentrasjoner i urin blant barn enn kvinner, avhengig av grunnstoffkonsentrasjonen i brystmelk (Wang et al. 2009). Wang et al. (2009) undersøkte sammenhengen mellom jodstatus blant ammende kvinner (urin og brystmelk) og deres spedbarn (urin), og det ble funnet en sammenheng mellom jodkonsentrasjonen i urin hos spedbarn og konsentrasjonen i brystmelk hos deres mødre ($p<0,001$).

Det er på dette grunnlaget viktig å vite hva man bruker som referansegruppe ved sammenlikning av eksponeringsnivå i urin. Å sammenlikne eksponeringsnivået i urin hos kvinner med en blandet populasjon av voksne vil ikke være like bra som å sammenlikne med en gruppe bestående av bare kvinner. Sammenlikning av eksponeringsnivået i urin blant barn med en voksen referansepopulasjon vil ikke være like bra som å sammenlikne det med andre barnepopulasjoner.

4 Analysemetoder

4.1 Lukket dekomponering med mikrobølgeteknikk

Dekomponering av prøver er ønskelig i de tilfeller der analyttene ikke er i løsning, men er bundet til større molekyler i prøvematriksen, i dette tilfellet urin (Jensen 2014). Det er også ønskelig å bryte ned prøvematriksen, særlig organisk materiale, til de enkelte ioner. Tilsetting av syre til urinprøver vil over tid dekomponere prøvene, da syren reagerer med det organiske materialet og bryter det ned til mindre bestanddeler. Dette er tidkrevende, og derfor har Milestone Inc. utviklet UltraClave, et lukket system der dekomponering av prøver er basert på mikrobølgeteknikk. Mikrobølgene skaper et vekslende magnetisk felt, som skaper friksjon mellom dipolare molekyler. Disse bevegelsene skaper friksjonsvarme, som gjør at reaksjonshastigheten økes betraktelig.

Teflonbeholdere med prøver tilsatt syre, settes i en posisjonskarusell, og senkes ned i en load. Loaden er et kar rundt prøvene, som inneholder vann, svovelsyre (H_2SO_4) og hydrogenperoksid (H_2O_2). Væsken i loaden gjør at teflonbeholderne oppnår lik temperatur, i tillegg til at svovelsyren sørger for at det er nok ioner i løsningen (som SO_4^{2-} og H_3O^+). Ved hjelp av nitrogengass (N_2) trykkes et kammer rundt prøvene og loaden med 50 bar. På grunn av det eksterne trykket vil ikke prøvene kunne koke, da mottrykket motvirker koking. Dette hindrer krysskontaminering av prøvene. Som syre i teflonbeholderne brukes salpetersyre (HNO_3), da prøvene inneholder mye organisk materiale. HNO_3 er en sterkt oksiderende syre og gir få interferenser i analysemetoden. I reaksjon med prøvematerialet vil HNO_3 reagere og bli omgjort til NO_x (g). H_2O_2 i loaden vil reagere med de nitrøse gassene som dannes, se likning 3.



Temperaturen vil øke gradvis og kontrollert i det trykksatte kammeret. Ved 45 °C og 110 °C holdes temperaturen konstant over en periode slik at de eksoterme reaksjonene kan skje uten at det blir en ukontrollert økning i trykket.

4.2 IC

Kromatografi består av en stasjonær og en mobil fase (Harris 2010). I ionekromatografi vil prøvematerialet gå gjennom en kolonne med en stasjonær fase, der kationer eller anioner vil tiltrekkes den stasjonære fasen, mens ioner av motsatt ladning vil forbli i den mobile fasen. Anionene, i denne oppgaven, vil deretter byttes ut med anioner fra et euleringmiddel og detekteres ved måling av konduktivitet (mS). Ionene vil ha ulik selektivitet for den stasjonære fasen ut fra ladning, polariserbarhet og hydrert radius, der; $I^- > NO_3^- > Br^- > SO_4^{2-} > NO_2^- > Cl^- > F^-$. På grunn av forskjellig selektivitet til kolonnen, vil anionene byttes ut med euleringsmiddelet til ulik tid. I denne oppgaven er det benyttet anion kromatografi med supressor. Fordelen med ionekromatografi med supressor, er at supressoren fjerner uønskede elektrolytter før konduktivitetsmålingen. I tillegg bytter supressoren ut kationet fra euleringsmiddelet med H^+ før deteksjon, noe som bidrar til at signalstyrken blir bedre. Ved å først analysere enkeltstandarder av de anionene som skal analyseres, i tillegg til en multistandard bestående av alle anionene, vet man hvilken topp som er hvilket anion i reelle prøver.

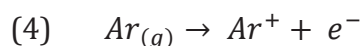
4.3 ICP-MS

ICP-MS er en multigrunnstoffsanalyse, som gjør at mange grunnstoffer kan analyseres over kort tid og ofte behøves kun én prøvepreparering (Agilent Technologies 2005). Høy følsomhet og lav bakgrunn gjør at konsentrasjoner helt ned til ng/L kan måles for enkelte grunnstoffer, og måleområdet for ICP-MS går fra ng/L til mg/L i samme analyse. I denne oppgaven er Agilent 8800 QQQ brukt som analyseinstrument, og består av et prøveinnføringssystem, et prøveintroduksjonssystem, en ionisasjonskilde, et ionetransportsystem, to masseseparasjonssenheter, en kollisjons-/reaksjonscelle og til slutt en detektor.

4.3.1 Måleprinsipp

Prøveinnføringssystemet, Integrated Sample Introduction System – Discrete Sampling, bruker en peristaltisk pumpe, sammen med en bæreløsning, for å frakte prøvematerialet i en jevn strøm videre til prøveintroduksjonssystemet (Wilbur et al. 2009). I Agilent 8800 QQQ består prøveintroduksjonssystemet av en konsentrisk forstøver og et forstøverkammer (Agilent Technologies 2005). Forstøveren har i oppgave å omdanne

væsken til aerosoler, som føres videre til ionisasjonskilden. Forstøveren er koblet sammen med et forstøverkammer som skal hindre at dråper $> 10 \mu\text{m}$ i diameter kommer videre til ionisasjonskilden. Ionisasjonskilden i Agilent 8800 QQQ er et induktivt koplet argonplasma. Argonplasmaet dannes av et elektrisk felt som fører til kollisjoner mellom frie elektroner og argonatomer, som videre fører til en kjedereaksjon der nye elektroner slås løs fra argonatomer, se likning 4.



På denne måten dannes det et stabilt plasma med en temperatur mellom 6000-10000 K. Den dannede aerosolen føres inn i ionisasjonskilden, som i dette trinnet blir tørket, fordampet, atomisert og til slutt ionisert i plasmaet. Ionene blir deretter fokusert gjennom et ionetransportsystem som skiller ioner fra elektroner og nøytrale atomer. For å fokusere ionestrålen brukes positivt- og negativt ladede ionelinser og en "off-axis"-linse skiller ionene fra nøytrale atomer og elektroner.

I masseseparasjonsenheten (kvadrupolen) separeres ionene etter masse/ladning-forhold (m/z). Kvadrupolen består av to par med sylindriske stolper plassert i en firkant. Et varierende like- og vekselstrømfelt over stolpene skaper et komplekst elektromagnetisk felt som vil danne en stabil bane for ioner med en gitt m/z . Ved å variere like- og vekselstrømmen velges det hvilken m/z som slippes gjennom til detektoren til enhver tid. Detektoren i Agilent 8800 QQQ er en "dual-stage discrete dynode detector". Dette er en elektronmultiplikator med flere dynoder, som detekterer og forsterker signalet til analytten. Detektoren registrerer tellinger per sekund (cps) og omregner til en konsentrasjon ut fra kalibrering med gitte standarder.

4.3.2 Interferenser

Det finnes mange interferenser ved bruk av ICP-MS, hovedsakelig spektral- og matriksinterferenser, og disse er det viktig å være klar over. Noen av interferensene kan korrigeres matematisk i programvaren, mens andre metoder brukes for å korrigere for andre interferenser (Agilent Technologies 2005; Jensen 2014).

Spektralinterferenser består blant annet av isobar overlapp, som er direkte overlapp mellom to grunnstoffer som forekommer på samme isotop. For eksempel vil ^{58}Fe ha isobar overlapp med ^{58}Ni . Dette løses ved å måle på en isotop der det ikke forekommer andre isotoper enn Fe. I de kaldere sonene av plasmaet kan det dannes nye polyatomære forbindelser, som dermed får en ny masse. Et godt eksempel på dette er $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ som vil danne overlapp med ^{75}As , og arsen kan ikke måles på en annen isotop fordi arsen bare har én isotop. Dobbeltladete ioner vil også skape interferenser ved analyse på ICP-MS, da kvadrupolen skille på m/z . Når analytten har halvparten av massen til et dobbeltladet ion, vil dette gi en interferens, og et eksempel på dette er $^{136}\text{Ba}^{2+}$ og $^{68}\text{Zn}^{+}$.

Matriksinterferenser oppstår blant annet hvis saltinnholdet (TDS) i prøven blir for høyt. TDS kan ikke overstige 0,1 % (w/V), da ionetransportsystemet vil tette seg over tid. Problemer med TDS løses ved å fortynne prøvene før analyse. Høyt innhold av tunge grunnstoffer (Bi, Pb, U) i prøven vil føre til tap av signalintensitet for lette grunnstoffer (Li, Be, B). Den kinetiske energien er mye høyere for de tunge grunnstoffene ($E_k = 1/2mv^2$), og de lette grunnstoffene vil presses ut av ionestrålen og føre til underdetektering. Det er også viktig at alle prøver har så lik viskositet som mulig (Montaser 1998). Dersom en prøve eller standard har høyere viskositet enn de andre prøvene, vil det for denne prøven dannes større dråper i forstøveren. Dette vil føre til en underdetektering av alle analytter i den aktuelle prøven. Korreksjon for tap av analytt kan gjøres ved bruk av internstandard (IS) (Agilent Technologies 2005). Tilsetting av IS vil normalisere alle analytter mot en ikke-analyttisotop, der ikke-analyttisotopen er til stede i like stor grad i alle prøver og standarder. Forholdet mellom analytt og IS vil være likt, og eventuelt tap av internstandard gir også tap av analytt.

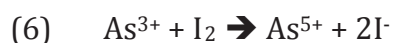
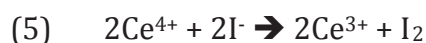
4.3.3 Spesielt for Agilent 8800 QQQ

Agilent 8800 QQQ er utstyrt med to kvadrupoler (Q_1 og Q_2) og en oktapol mellom disse (Agilent Technologies 2014). Oktapolen er en kollisjons-/reaksjonscelle (KRC) som gjør det enklere å fjerne interferenser i ICP-MS. I KRC kan det enten sendes gjennom en kollisjonsgass som kolliderer med ionene (He-gass), eller en gass som reagerer med ionene (O_2 , N_2 eller NH_3). Ved bruk av He-gass vil polyatomære forbindelser kollidere med He-gassen og miste energi/fart. Dette skjer i mye mindre grad med analytten, da

den er fysisk mindre. O₂-gass i KRC vil reagere med enkelte ioner og danne oksider. Oksidene får høyere masse enn de andre ionene, og skilles fra i Q₂. For eksempelet med arsen, vil problemet løses ved å sende O₂-gass gjennom KRC. Da vil ⁷⁵As reagere med ¹⁶O, og danne ⁷⁵As¹⁶O som har en masse på 91. Q₂ kan da stilles på 91 og detektere As, da ⁴⁰Ar³⁵Cl ikke vil reagere med O₂-gass.

4.4 Sandell-Kolthoff

En vanlig metode for å bestemme jodkonsentrasjoner i urin, er S-K (WHO et al. 2007). S-K er en spektrofotometrisk metode, som måler fargeendring over tid for cerium (Shelor & Dasgupta 2011). Grunnstoffet Ce (IV), som gir en gul farge i løsning, blir ved hjelp av As (III) redusert til Ce (III) som er fargeløs, se likning 5 og 6.



Jodid er en katalysator i reaksjonen, og hastigheten for reduksjon av cerium bestemmes ut fra mengden av jodid som er til stede i prøven. Det er på forhånd av dette nødvendig å mineralisere prøven fullstendig, og til dette brukes ofte perklorsyre. For konsentrasjoner > 1mg/L må prøvene fortynnes før analyse (Aakre 2015).

5 Materialer og metoder

5.1 Utstyr, kjemikalier, gasser og løsninger.

Tabell A.1, -A.2, -A.3 og -A.4 i vedlegg A viser en oversikt over alt utstyr, kjemikalier, gasser og løsninger benyttet til analyse av vann- og urinprøvene i denne oppgaven.

Alt vann benyttet til standarder og fortynning av prøver er milli-Q vann. Det ble benyttet milli-Q vann fra to forskjellige rensesystem (se tabell A.1 og -A.3), da analysene på ICP-MS ble gjort på NMBU, Campus Ås mens analysene på IC ble gjort på STAMI, Oslo.

Som uavhengig kontroll på kalibreringskurven på ICP-MS ble en husstandard (1643H) benyttet. Denne standarden er kontrollert opp mot SRM 1643e, spormetaller i vann (National institute of Standards & Technology 2009). Det er også tilsatt enkelte andre grunnstoffer i husstandarden ved bruk av sertifiserte enkeltstandarder.

5.2 Vann

Vannprøvene var samlet inn i tidsrommet 22.04.13 - 02.07.13. Det var samlet inn seks drikkevannsprøver fra hver av de fire flyktningleirene, totalt 24 prøver (se figur 1.1 for geografisk område). I tillegg var det tatt fire prøver med to paralleller, åtte totalt, fra grunnvannet i Aaiun, og åtte prøver fra et renseanlegg i Smara. I renseanlegget er det tatt fire prøver før vannet er renset, og fire prøver etter at vannet har vært gjennom renseprosessen. Totalt var det 40 vannprøver tilgjengelig til analyser i dette prosjektet, se tabell B.1 i vedlegg B for mer informasjon om prøvene. Prøvene ble lagret i 15 mL sentrifugerør (polystyren) ved -20 °C, uten konservering med syre. Prøvene har siden januar 2015 vært lagret ved NMBU, Campus Ås ved 4 °C, og blitt analysert i tidsrommet 13.02.15 – 08.09.15.

Før kvantitativ analyse av vannprøvene ble det gjort en screening av prøvene. Screeningen hadde som formål å vise forekomst og nivå av alle grunnstoffene i vannprøvene, for å legge grunnlaget for kvantitativ bestemmelse av et utvalg av grunnstoffer i vannprøvene. 500 µL av hver vannprøve ble overført til hvert sitt 15 mL sentrifugerør, tilsatt 0,25 mL 65 % (w/w) HNO₃ og fortynnet med milli-Q vann til 5 mL.

Kalibreringsstandardene ble laget ut fra forventede verdier fra studien til Edmunds et al. (2003). Prøvene ble deretter analysert på ICP-MS, for å danne grunnlag for kalibreringsstandardene for bestemmelse av et utvalg av grunnstoffer i vannprøvene.

Til kontroll av riktigheten i metoden for bestemmelse av grunnstoffer i vannprøvene i sur løsning på ICP-MS, ble det sertifisert referansemateriale (SRM) 1640a benyttet (National Institute of Standards & Technology 2010). I tabell C.7 i vedlegg C er sertifiserte områder for 25 grunnstoffer bestemt i denne oppgaven oppgitt. Som kontroll av riktigheten i metoden for bestemmelse av NO_3^- og NO_2^- i vannprøvene på IC, ble det sertifisert referansemateriale QC3198 benyttet (Sigma-Aldrich 2014). I tabell D.4 i vedlegg D er referanseverdier for N-NO_3^- , N-NO_2^- , NO_3^- og NO_2^- oppgitt. Det ble ikke benyttet SRM som kontroll på metodene for bestemmelse av F^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br og I i vannprøvene, grunnet mangel på referansemateriale.

Før analyse av grunnstoffer i sur løsning på ICP-MS ble alle 40 vannprøver ristet, og 2 mL av alle vannprøvene, 8 blankprøver (se vedlegg A) og SRM (1640a) ble overført til hvert sitt 15 mL sentrifugerør. Alle 49 prøver ble deretter tilsatt 2 mL 10 % HNO_3 (V/V), til en sluttkonsentrasjon på 5 % HNO_3 (V/V). Prøve 35, 39 og 40 ble på grunn av høyt saltinnhold fortynnet ytterligere til 15 mL-merket med milli-Q vann tilsatt 5 % HNO_3 (V/V). For analyse av I , Br og Cl i basisk løsning på ICP-MS ble det overført 5 mL av alle vannprøvene og 5 blankprøver (milli-Q vann) til hvert sitt 15 mL sentrifugerør. Prøve 3 og 25-40 ble fortynnet 1:5 med milli-Q vann til et totalvolum på 5 mL, på grunn av lite gjenværende prøvevolum. Alle 45 prøver, inkludert blankprøver, ble deretter tilsatt 250 μL 50 % NH_4OH (V/V) og 100 μL 129I som IS. For analyse på IC, ble cirka 1,5 mL av alle vannprøvene, i tillegg til SRM (QC3198), overført med overføringspipette til hver sin prøve kopp. Prøve 3, 8, 10, 13, 15-18 og 25-32 ble fortynnet 1:4 og prøve 35, 39 og 40 ble fortynnet 1:20 grunnet høyt innhold av analyttioner. Før volumetrisk fortynning, ble SD og RSD for den aktuelle manuellpipetten beregnet, se tabell D.3 i vedlegg D. Alle prøver ble ristet godt før analyser på ICP-MS og IC. Tillaging av kalibreringsstandarder og instrumentell analyse er beskrevet i vedlegg C for ICP-MS og i vedlegg D for IC.

5.3 Urin

Det var samlet inn 378 spot-urinprøver i tidsrommet 22.04.13 - 05.06.13 i leirene. Prøvene ble samlet inn i 100 mL urinbeger (polypropylen), som derfra ble overført til hvert sitt 9,5 mL prøverør med Vacuette lukket urinsystem. Urinprøvene har vært lagret ved -20 °C siden prøvetaking. Til denne studien ble det gjort et tilfeldig utvalg av urinprøver fra 35 personer fra hver flyktningleir, totalt 140 urinprøver. Et krav for det tilfeldige utvalget var at det skulle være like mange kvinner og barn fra hver leir der dette var mulig, og kvinner og barn som var en del av en "follow-up"-studie (Aakre et al. 2015a) ble prioritert. Tilfeldig utvelgelse ble gjort i excel (Microsoft Office Excel 2011) ved trekking. Karakteristikk av kvinner og barn i denne studien er presentert i tabell 6.5.

Til kontroll av riktigheten i metodene for bestemmelse av grunnstoffkonsentrasjoner i urin, ble Sero L-1 og Sero L-2 benyttet som sertifiserte referansematerialer. Sero L-1 og Sero L-2 er sertifisert for henholdsvis 18 og 20 grunnstoffer, men det finnes også indikative verdier for en lang rekke grunnstoffer (Sero AS 2013a; Sero AS 2013b). I tabell C.7 i vedlegg C er sertifiserte områder og indikative verdier for grunnstoffene som er bestemt i denne oppgaven oppgitt.

Urinprøvene ble tatt ut av fryser, og tint ved romtemperatur før prøveuttak. Hver prøve ble også ristet før prøveuttak for å få en suspendert væske. For urinprøver til sur dekomponering, ble 1,5 mL av hver urinprøve og SRM-ene (Sero-L1 og Sero-L2) overført til hvert sitt teflonrør og tilsatt 1,5 mL 65 % (w/w) HNO_3 . Fire blankprøver ble også laget ved å tilsette 1,5 mL 65 % (w/w) HNO_3 i 4 tomme teflonrør. Alle prøvene, inkludert blanker og SRM-er, ble deretter satt i 40-posisjonskaruseller for dekomponering, og loaden til UltraClaven ble laget ved å tilsette 2 mL 95 % (w/w) H_2SO_4 , 400 mL H_2O og 30 mL 30 % (w/w) H_2O_2 . Etter dekomponering ble alle prøvene, inkludert blankprøver og SRM-er, overført kvantitativt til hvert sitt 15 mL sentrifugerør og fortynnet med milli-Q vann til 15 mL-merket. For cirka hver 7. prøve, totalt 20 prøver, ble det tatt ut 1,5 mL ekstra urin, i tillegg til 5 blankprøver (milli-Q vann) og de to SRM-ene. Disse prøvene ble overført til hvert sitt 15 mL sentrifugerør. Dette ble gjort som en sammenliknende laboratorieprøving av allerede eksisterende data for jodkonsentrasjoner i urinprøvene (Aakre et al. 2014). Alle 27 prøver, inkludert blankprøver og SRM-er, ble deretter tilsatt 300 μL TMAH og 150 μL 129I som IS, og satt i

et varmeskap som holdt 90 °C i 2 timer. Deretter ble prøvene fortynnet til 15 mL-merket med milli-Q vann. Alle syredekomponerte prøver og prøver tilsatt TMAH ble deretter analysert på ICP-MS. Tillaging av kalibreringsstandarder og instrumentell analyse er beskrevet i vedlegg C.

5.4 Metodevalidering

LOQ ble bestemt for hvert grunnstoff og anion analysert i vann- og urinprøvene. For grunnstoffene analysert på ICP-MS ble standardavviket (SD) for grunnstoffkonsentrasjonene i blankprøvene beregnet, og LOQ ble bestemt ved å multiplisere SD med 10. For anionene analysert på IC, ble SD for 10 replikate analyser av hvert anion i standard 2 bestemt, og LOQ ble bestemt ved å multiplisere SD med 10. Prosentandelen av analyseresultater <LOQ ble også beregnet for hvert grunnstoff og anion i vann- og urinprøvene.

Riktigheten i metodene ble undersøkt ved analyse av SRM. Analyseresultatene fra SRM-ene ble sammenliknet med sertifiserte referanseverdier for å vurdere overensstemmelsen med disse. God overensstemmelse mellom sertifiserte referanseverdier og målte verdier (liten bias) angir bra riktighet i metodene. For analyse av vannprøvene ble avvik på $\pm 5\%$ betegnet som akseptabelt, mens et avvik på $\pm 10\%$ var akseptabelt for urinprøvene. For grunnstoffer med indikative verdier i SRM-ene kan avvik større enn $\pm 10\%$ aksepteres grunnet større usikkerhet for de indikative verdiene.

Tidligere analyser av jodkonsentrasjoner i vann- og urinprøvene skal verifiseres i denne oppgaven, da bruk av ICP-MS har vist å gi bedre nøyaktighet og presisjon for analyse av jod (Jooste & Strydom 2010). ICP-MS og S-K metoden ble benyttet for å sammenlikne jodkonsentrasjonene i urin fra NHANES i 2000 (Caldwell et al. 2003). Her viste resultatene liten forskjell mellom metodene, og *Spearman's Rank Correlation* viste signifikant korrelasjon ($r=0,309$ og $p=0,0023$). For at resultatene fra analysene i denne oppgaven skal kunne verifiseres, må *Spearman's Rank Correlation* vise en signifikant sammenheng mellom de to metodene ($p<0,05$).

5.5 Behandling av data og statistiske analyser.

All bearbeidelse av data og statistiske analyser, med mindre noe annet er oppgitt, er gjort i Microsoft Office Excel (2011). Til all statistisk analyse er det brukt et signifikansnivå (α) = 0,05. Statistisk analyse av grunnstoffer uten analyseresultater <LOQ, er gjort ved bruk av *Spearman's Rank Correlation* og tosidig *Mann-Whitney U test*, da dataene ikke oppfyller kravene for normalfordeling.

Til statistisk analyse av grunnstoffer med analyseresultater <LOQ er *Maximum Likelihood Estimation* (MLE) brukt, i statistikkprogrammet R Studio (R Core Team 2014). MLE antar at dataene har en gitt fordeling, i dette tilfelle log-normalfordeling (Sæbø 2015), og estimerer en distribuering slik at verdiene passer best mulig med de detekterte verdiene og andelen <LOQ (Helsel 2006). MLE gir et riktigere estimat for verdier <LOQ enn å bruke LOQ/2, men dersom under 15 % av analyseresultatene er <LOQ kan en tilnærming med LOQ/2 brukes. De estimerte verdiene fra MLE kan deretter brukes til å undersøke eventuelle korrelasjoner med andre grupper. I oppgaven er det sett på korrelasjon mellom grunnstoffkonsentrasjoner og område (der HI = 1 og VHI = 2), og mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevann og urin. Resultatene fra MLE gir en p-verdi, som angir om korrelasjonen er signifikant eller ikke.

6 Resultater og diskusjon

6.1 Analysekvalitet

Før resultatene fra analysene presenteres og vurderes, må kvaliteten i analysene vurderes. Analysekvaliteten vurderes ut fra kravene stilt i kapittel 5.4, og omfatter LOQ, riktighet og samsvar med tidligere analyseresultater for jod utført med et annet måleprinsipp, i tillegg til en vurdering av usikkerheten i metodene. Av totalt 40 vannprøver er det de 24 drikkevannsprøvene (se tabell B.1 i vedlegg B) som har dannet grunnlaget for resultatene i denne oppgaven. De resterende 16 prøvene er grunnvannsprøver og prøver fra renseanlegget. De fire prøvene tatt etter rensing i renseanlegget er ikke tatt med, fordi det ikke er sikkert at dette vannet drikkes direkte av flyktningene. Det er vanlig å fortynne urensset vann med rensset vann før det transporteres videre til leirene (Aakre 2015).

Husstandarden (1643H) ble benyttet som kontroll på kalibreringsstandardene på ICP-MS, og viser god overensstemmelse for bestemmelse av totalkonsentrasjon av grunnstoffer i drikkevann. For bestemmelse av totalkonsentrasjon av grunnstoffer i urin viser noen grunnstoffer dårlig overensstemmelse med 1643H. Strontium, molybden og barium viser betraktelig høyere verdier, mens rubidium viser betraktelig lavere verdi for 1643H.

LOQ ble bestemt for alle grunnstoffene og anionene som var analysert i drikkevann og urin, og resultatene sees i tabell 6.1. Prosentandelen $<LOQ$ ($\%<LOQ$) for hvert grunnstoff og anion er også presentert i tabell 6.1, da det er brukt ulik statistisk analyse avhengig av $\%<LOQ$.

For en del grunnstoffer, både i drikkevanns- og urinprøvene, var det utfordringer med kvantifiseringsgrensen (LOQ), og metodene var derfor ikke tilstrekkelig følsomme for alle grunnstoffene og anionene. Tabell 6.1 viser at kvantifiseringsgrensene generelt var lavere for grunnstoffene i vannprøvene enn i urinprøvene. Blant drikkevannsprøvene hadde 13 av 35 grunnstoffer en prosentandel av analyseresultatene $<LOQ$ som var høyere enn 15 %, mens dette gjaldt henholdsvis 4 og 5 grunnstoffer hos kvinner og barn. Grunnstoffene med utilstrekkelig LOQ i drikkevannsprøvene var krom, mangan, jern,

Tabell 6.1: Kvantifiseringsgrense (LOQ) og prosentandel under LOQ (%<LOQ) for alle grunnstoffene og anionene bestemt i drikkevann- og urinprøvene.

Grunnstoff/ anion	Drikkevannprøver		Urinprøver		
	LOQ, [µg/L]	%<LOQ (n=24), [%]	LOQ, [µg/L]	%<LOQ hos kvinner (n=60), [%]	%<LOQ hos barn (n=80), [%]
Li	2,7	13	0,23	0	0
B	16	0	42	0	0
Na	130	0	-	-	-
Mg	8,1	0	-	-	-
Al	5,7	8	-	-	-
Si	6,8	0	2,3×10 ³	0	0
K	190	4	-	-	-
Ca	28	0	-	-	-
V	0,025	0	1,0	47	46
Cr	0,54	88	1,0	27	20
Mn	0,25	29	0,48	28	11
Fe	2,3	33	14	5	3
Ni	0,84	92	2,0	10	13
Cu	0,56	50	11	0	0
Zn	3,2	29	12	25	16
As	0,028	0	0,04	0	0
Se	0,27	17	0,18	0	0
Rb	0,19	13	0,40	0	0
Sr	0,19	0	0,77	0	0
Mo	0,023	0	1,2	0	0
Cd	0,018	92	0,026	0	9
Cs	0,038	75	0,023	0	0
Ba	5,2	13	16	97	86
Ce	0,0074	46	0,011	12	8
Tl	0,0062	58	0,030	0	3
Pb	0,12	71	0,70	5	1
U	0,0045	0	0,0026	0	0
F ⁻ (a)	140	21	-	-	-
Cl ⁻ (a)	490	0	-	-	-
Cl ^a	38	0	-	-	-
NO ₂ ⁻ (a)	270	0	-	-	-
SO ₄ ²⁻ (a)	340	0	-	-	-
Br ⁻ (a)	100	71	-	-	-
Br	0,092	0	3,0	0 ^b	0 ^c
NO ₃ ⁻ (a)	350	0	-	-	-
I ⁻ (a)	260	100	-	-	-
I	0,18	0	1,5	0 ^b	0 ^c

a Bestemt på IC. b n=8. c n=12 - Ikke analysert.

nikkel, kobber, sink, selen, kadmium, cesium, cerium, thallium, bly, og fluorid, og vanadium, krom, mangan, kobber og barium i urinprøvene. Dette gjorde at tilnærmingen med LOQ/2 ikke kunne brukes i denne oppgaven, og MLE er derfor brukt. Noen av grunnstoffene analysert i drikkevannet er grunnstoffer som er toksiske for mennesker, blant annet bly og kadmium, og som ikke bør forekomme i drikkevann i en konsentrasjon høyere enn henholdsvis 3 og 10 µg/L (WHO 2011). Til tross for relativt lave kvantifiseringsgrenser for bly og kadmium på henholdsvis 0,12 og 0,018 µg/L, sammenliknet med grenseverdiene fra WHO (2011), var fortsatt 71 og 92 % av prøvene <LOQ.

Riktigheten i metodene vurderes ut fra overensstemmelse mellom analyseresultene og de sertifiserte områdene for referansematerialene. Analyseresultatene for SRM-ene til drikkevann og urin analysert på ICP-MS finnes i tabell C.8 i vedlegg C, mens resultater fra SRM analysert på IC finnes i tabell D.5 i vedlegg D. Figur C.1 og –C.2 fremstiller resultatene fra SRM som % avvik mellom målt og teoretisk verdi (bias) for alle grunnstoffene bestemt på ICP-MS. Fra figur C.1 kan det sees at alle grunnstoffene, bortsett fra mangan, ligger innenfor et avvik på ± 5 %. Mangan har en bias på nesten 20 %, og viser at det ikke var god nok riktighet for mangan i drikkevannsprøvene. Resultatene for SRM i urin (sero-L1 og Sero-L2) er fremstilt i figur C.2, og viser at de fleste grunnstoffene ligger innenfor et avvik på ± 10 %. Bestemmelsen av jern gav høy bias, og var over 40 % for både Sero-L-1 og –L-2. Uran i Sero-L-1 har 65 % avvik, som er høyest, mens det er 20 % avvik for uran i Sero-L-2. I motsetning til jern, stemmer verdien for Sero-L-2 bedre for uran. For bor og barium er det vist høye biaser for begge referansematerialene. Konsentrasjonene av uran og cerium er i utgangspunktet veldig lave (tabell C.7), og en liten endring i målesignalet (cps) vil derfor gi en stor endring i bias. Fra tabell D.5 i vedlegg D vises det at resultatene fra SRM analysert på IC ligger innenfor et avvik på ± 5 % for nitrat og rett utenfor for nitritt. Dette sier at riktigheten er god for nitrat og nitritt bestemt på IC. Riktigheten til fluorid, sulfat, klorid, brom og jod i drikkevannet kan ikke vurderes grunnet manglende referansemateriale.

I denne oppgaven skulle tidligere analyser av jod i drikkevann og urin kontrolleres opp mot resultater fra ICP-MS, da det er vist at ICP-MS er en bedre analysemetode for jod (Jooste & Strydom 2010). Jod ble analysert i alle vannprøvene (n=40), og i et utvalg av

urinprøvene (n=20). En sammenlikning av disse metodene kan sees i figur C.3 for jod i urin og i figur C.4 for jod i drikkevann, figurene viser en klar sammenheng mellom de to analysemetodene. *Spearman's Rank Correlation* ble beregnet for jod i urin ($r=0,92$, $p<0,001$) og jod i drikkevann ($r=0,97$, $p<0,001$), og bekrefter godt samsvar mellom tidligere målte verdier og analyseresultatene fra ICP-MS for jod i drikkevann og urin. Det må påpekes at 19 av 20 målinger for urin ligger mellom 0 og 2 000 µg/L, mens den 20. målingen er 4 000 µg/L. Analyseresultatene mellom 2 000 - 4 000 µg/L kan derfor ikke verifiseres. Analyse av utvalgte prøver i intervallet fra 2 000 - 4 000 µg/L burde gjennomføres for å kontrollere lineariteten mellom 2 000 og 4000 µg/L.

Usikkerhet i metoden omfatter bidrag fra prøvepreparering, kjemikalier og instrumentell analyse. Usikkerhet fra kjemikaliene kontrolleres ved bruk av blank, da eventuelle forurensinger fra kjemikaliene benyttet i metodene ville vist seg som forhøyede bakgrunnskonsentrasjoner i blankprøvene. Usikkerhet i de instrumentelle analysene er kontrollert for drift ved reanalyse av kalibreringsstandard for hver 5. eller 10. prøve. Eventuelle endringer i standarden viste drift, som ble korrigert ved bruk av likning 8 i vedlegg C på analysene gjort på ICP-MS. Prøvepreparering omfatter i dette tilfellet også lagring og konservering av prøvene. Drikkevanns- og urinprøvene var ikke konserverte med syre fordi prøvene i utgangspunktet skulle brukes til analyse av I-. I- vil ved tilstedeværelse av syre bli omdannet til $I_2(g)$ som gir tap av jodid til omgivelsene. Dette skaper problemer for analysen av kationer i drikkevannet i denne oppgaven, da studier har vist at kationer i ukonserverte prøver kan bli adsorbert til veggene i prøvebeholderen (Subramanian et al. 1978). Absorpsjon av kationer til veggene i prøvebeholderen vil føre til en underestimert av kationer i prøven, noe som kunne vært korrigert for ved å tilsette syre før uttak fra beholderen. Drikkevanns- og urinprøvene har vært lagret ukonserverte ved -20 °C i nesten to år før analyse. En studie av Bornhorst et al. (2005) viste at ukonserverte, frosne (<-5 °C) prøver var best for flest mulig grunnstoffer ved lagring over 65 dager.

Det største bidraget til usikkerhet i denne oppgaven er manuellpipetten som ble brukt ved prøveuttak av urinprøvene. Pipetten som ble brukt til prøveuttak var en manuellpipette, og bevegelige deler i pipetten må smøres med fett med jevne mellomrom. Etter uttak av 60 prøver ble det bemerket at stempelet i pipetten ikke gikk

helt opp av seg selv, noe som førte til at prøvevolumet ble mindre enn det skulle ha vært. Dette ble korrigert ved at stampelet ble presset manuelt opp fra prøve 61 og til prøvetakingen var fullført. Det er derfor usikkert om prøvevolumet virkelig ble 1,500 mL for de 60 første prøvene. Hadde prøvene blitt veid i tillegg kunne det vært korrigert for ved bruk av innvekt, men dette ble ikke gjort da urinkonsentrasjoner vanligvis oppgis i w/V og ikke i w/w. Det ble gjort en kalibrering før prøveuttak (se tabell C.6 i vedlegg C), og det kan derfor sies at prøve én hadde et prøvevolum på 1,498 mL. Det må antas at stampelet ikke ble umiddelbart dårlig etter første prøve, men at det kom gradvis.

6.2 Grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevann og urin

6.2.1 Drikkevannsanalyser

Utvelgelsen av grunnstoffene for bestemmelse av totalkonsentrasjoner i drikkevann er gjort på grunnlag av: (1) en screening av vannprøvene der resultatene er sammenliknet med grenseverdier fastsatt av WHO (tabell 2.1), og (2) informasjon om grunnstoffer som har vist å påvirke skjoldbruskkjertelen (kapittel 1.3). I prosjektet til Aakre et al. (2014; 2015) undersøkes en eventuell sammenheng mellom jod og skjoldbruskkjertelfunksjon. Grunnstoffene nevnt i kapittel 1.3 er derfor bestemt, for å undersøke mulige påvirkninger på skjoldbruskkjertelfunksjon fra grunnstoffkonsentrasjonene i drikkevannet, via eksponeringsnivået i urinen.

For å undersøke eventuelle forskjeller i grunnstoffkonsentrasjonene mellom de to områdene (HI og VHI), ble *Mann-Whitney U test* og MLE brukt. Grunnstoffene uten analyseresultater <LOQ ble testet med *Mann-Whitney U test*, mens grunnstoffene med analyseresultater <LOQ ble testet med MLE. Median, IQR og Min-Maks i tabell 6.2 viser spredningen av totalkonsentrasjoner av grunnstoffene og konsentrasjoner av anionene bestemt i drikkevannet for områdene HI og VHI, samt totalen for begge områdene. Eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er presentert med p-verdi, der signifikansnivået er definert som p-verdi < 0,05.

Tabell 6.2: Totalkonsentrasjoner av grunnstoffene og konsentrasjoner av anionene bestemt i drikkevannet i områdene HI^a og VHI^a, samt totalen for begge områdene. Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks, og eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er testet med Mann-Whitney U test og Maximum Likelihood Estimation (MLE). Konsentrasjonene er oppgitt i µg/L med mindre annet er spesifisert.

Grunnstoff/ anion	HI (n=12)			VHI (n=12)			p-verdi	Total (n=24)		
	Median (IQR)	Min-Maks	Median (IQR)	Median (IQR)	Min-Maks	Median (IQR)		Median (IQR)	Min-Maks	Min-Maks
Li	11 (4,7-22)	<2,7-46	59 (24-79)	16-120	<0,001 ^{c*}	23 (13-58)		<2,7-120		
B	99 (76-180)	50-410	330 (230-420)	200-660	0,001 [*]	230 (100-380)		50-660		
Na ^b	34 (24-46)	3,2-89	160 (70-210)	46-330	<0,001 [*]	62 (35-150)		3,2-330		
Mg ^b	3,0 (1,7-4,8)	0,27-7,2	57 (24-77)	15-110	<0,001 [*]	11 (3,1-55)		0,27-110		
Al	8,3 (7,4-10)	<5,7-11	8,7 (7,8-12)	<5,7-23	0,583 ^c	8,6 (7,7-11)		<5,7-23		
Si ^b	4,2 (0,79-7,7)	0,46-8,2	21 (20-21)	18-30	<0,001 [*]	13 (5,6-20)		0,46-30		
K	1 300 (990-1 900)	<190-3 800	6 200 (2 800-8 900)	2 100-13 000	0,002 ^{c*}	2 500 (1 300-6 000)		<190-13 000		
Ca ^b	45 (8,1-90)	1,2-100	64 (57-66)	42-76	0,488	64 (35-76)		1,2-100		
V	0,94 (0,29-1,6)	0,12-2,3	56 (48-62)	37-93	<0,001 [*]	20 (1,0-55)		0,12-93		
Cr	<0,54	<0,54	<0,54	<0,54-1,6	0,999 ^c	<0,54		<0,54-1,6		
Mn	0,61 (0,53-1,2)	0,38-4,4	<0,25 (<0,25-0,46)	<0,25-1,2	0,097 ^c	0,50 (<0,25-0,88)		<0,25-4,4		
Fe	3,9 (2,9-5,4)	<2,3-14	<2,3 (<2,3-3,4)	<2,3-11	0,019 ^{c*}	3,0 (<2,3-4,8)		<2,3-14		
Ni	<0,84	<0,84	<0,84	<0,84-2,0	0,999 ^c	<0,84		<0,84-2,0		
Cu	<0,56 (<0,56-0,88)	<0,56-1,1	<0,56 (<0,56-0,85)	<0,56-1,7	0,999 ^c	<0,56 (<0,56-0,88)		<0,56-1,7		
Zn	6,0 (<3,2-520)	<3,2-760	5,9 (<3,2-19)	<3,2-200	0,225 ^c	5,9 (<3,2-85)		<3,2-760		
As	0,12 (0,087-0,21)	0,031-0,25	2,8 (2,2-4,0)	1,4-5,5	<0,001 [*]	0,83 (0,13-2,8)		0,031-5,5		
Se	0,50 (<0,27-1,1)	<0,27-1,6	5,0 (2,3-7,0)	1,4-10	<0,001 ^{c*}	1,6 (0,59-4,8)		<0,27-10		
Rb	0,70 (0,30-1,5)	<0,19-2,8	3,1 (1,5-4,2)	0,87-6,4	<0,001 ^{c*}	1,5 (0,78-3,0)		<0,19-6,4		
Sr	550 (94-1 100)	18-1 300	2 100 (1 900-2 500)	1 800-3 800	<0,001 [*]	1 600 (710-2 100)		18-3 800		

^a fra Aakre et al. (2014). ^b Konsentrasjoner oppgitt i mg/L. ^c Testet med MLE. ^d Bestemt på IC. * Signifikant forskjell: p ≤ 0,05.

Tabell 6.2 fortsetter.

Grunnstoff/ anion	HI (n=12)		VHI (n=12)		p-verdi	Total (n=24)	
	Median (IQR)	Min-Maks	Median (IQR)	Min-Maks		Median (IQR)	Min-Maks
Mo	0,37 (0,14-0,72)	0,037-1,2	2,8 (1,4-3,8)	0,98-6,0	<0,001*	1,1 (0,45-2,8)	0,037-6,0
Cd	<0,018	<0,018-0,070	<0,018	<0,018-0,037	0,941 ^c	<0,018	<0,018-0,070
Cs	0,10 (<0,038-0,26)	<0,038-0,95	<0,038	<0,038	0,999 ^c	<0,038	<0,038-0,95
Ba	20 (5,9-24)	<5,2-26	11 (9,8-13)	7,5-18	0,478 ^c	12 (8,7-19)	<5,2-26
Ce	0,012 (<0,0074-0,016)	<0,0074-0,025	<0,0074 (<0,0074-0,015)	<0,0074-0,059	<0,001 ^{c*}	0,0077 (<0,0074-0,015)	<0,0074-0,059
Tl	0,015 (<0,0062-0,045)	<0,0062-0,22	<0,0062	<0,0062-0,0083	<0,001 ^{c*}	<0,0062 (<0,0062-0,013)	<0,0062-0,22
Pb	<0,12 (<0,12-0,15)	<0,12-0,52	<0,12	<0,12-0,69	0,479 ^c	<0,12 (<0,12-0,12)	<0,12-0,69
U	0,69 (0,092-1,9)	0,0061-2,7	5,1 (4,1-7,6)	3,0-11	<0,001*	2,9 (0,95-4,9)	0,0061-11
F^(b, d)	0,21 (<0,14-0,31)	<0,14-0,41	1,1 (0,83-1,2)	0,71-1,4	<0,001 ^{c*}	0,56 (0,24-1,1)	<0,14-1,4
Cl^(b, d)	43 (29-63)	2,9-140	230 (89-310)	57-470	<0,001*	80 (44-220)	2,9-470
NO₂^(b, d)	2,2 (1,5-2,8)	0,50-5,5	5,4 (2,9-5,8)	2,2-7,4	<0,001*	2,8 (2,18-5,4)	0,50-7,4
SO₄²⁻(b, d)	88 (11-200)	1,3-240	270 (170-350)	150-550	0,003*	200 (120-260)	1,3-550
Br	68 (35-120)	4,6-400	390 (170-590)	120-910	<0,001*	160 (77-410)	4,6-910
NO₃^(b, d)	2,7 (1,5-5,0)	0,74-14	51 (19-73)	12-110	<0,001*	13 (2,7-49)	0,74-110
I	16 (8,0-23)	1,6-55	170 (90-230)	66-310	<0,001*	61 (18-170)	1,6-310

^a Fra Aakre et al. (2014). ^b Konsentrasjoner oppgitt i mg/L. ^c Testet med MLE. ^d Bestemt på IC. * Signifikant forskjell: $p \leq 0,05$.

Tabell 6.2 viser signifikant forskjell mellom områdene HI og VHI for 70 % av alle grunnstoffene og anionene i drikkevannet, og 56 % av alle grunnstoffene og anionene har en p-verdi $<0,001$. For følgende grunnstoffer ble det ikke funnet noen signifikant forskjell mellom områdene: aluminium, kalsium, krom, mangan, nikkel, kobber, sink, cesium, barium og bly. Det må bemerkes at krom, nikkel og kadmium har så høy prosentandel av analyseresultatene $<LOQ$ (se tabell 6.1) at MLE ikke gir noe bra estimat for disse grunnstoffene.

Fra tabell 6.2 kan det også sees at alle grunnstoffene og anionene som er signifikant forskjellig mellom områdene, med unntak av jern og thallium, har høyere verdier i VHI-området. Mennesker i VHI-området har en dårligere drikkevannskvalitet enn de i HI-området.

6.2.2 Analyse av urin

Begrunnelse for valg av grunnstoffer for bestemmelse av totalkonsentrasjon i urin er gjort på grunnlag av: (1) resultatene fra drikkevannsanalysen og (2) litteraturen om sammenhenger mellom enkelte grunnstoff og skjoldbruskkjertelfunksjon (beskrevet i kapittel 1.3).

For å undersøke eventuelle forskjeller i grunnstoffkonsentrasjonene mellom de to områdene (HI og VHI), ble *Mann-Whitney U test* og MLE brukt. Grunnstoffene uten analyseresultater $<LOQ$ ble testet med *Mann-Whitney U test*, mens grunnstoffene med analyseresultater $<LOQ$ ble testet med MLE. Median, IQR og Min-Maks i tabell 6.3 og -6.4 viser spredningen av totalkonsentrasjoner av grunnstoffene bestemt i urin hos kvinner og barn i områdene HI og VHI, samt totalen for alle kvinnene og barna. Eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er presentert med p-verdi, der signifikansnivået er definert som p-verdi $< 0,05$. En beskrivelse av karakteristikk for utvalgte kvinner og barn kan sees i tabell 6.5.

Tabell 6.3: Totalkonsentrasjoner av grunnstoffene bestemt i urin hos kvinner i områdene HI^a og VHI^a, samt totalen for alle kvinnene.

Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks, og eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er testet med Mann-Whitney U test og Maximum Likelihood Estimation (MLE). Konsentrasjonene er oppgitt i µg/L.

Grunnstoff	HI (n=27)			VHI (n=33)			p-verdi	Total (n=60)		
	Median (IQR)	Min-Maks		Median (IQR)	Min-Maks			Median (IQR)	Min-Maks	
Li	64 (43-290)	12-440		250 (190-470)	52-990		<0,001*	210 (65-360)	12-990	
B	1 700 (960-2 200)	380-3 200		2 000 (1 400-3 600)	530-7 600		0,032*	1 900 (1 300-2 900)	380-7 600	
Si	17 000 (9 000-23 000)	2 600-34 000		37 000 (29 000-63 000)	9 900-170 000		<0,001*	27 000 (17 000-43 000)	2 600-170 000	
V	<1,0	<1,0-1,6		3,0 (1,5-5,3)	<1,0-30		<0,001 ^b *	1,2 (<1,0-3,2)	<1,0-30	
Cr	1,1 (<1,0-1,5)	<1,0-2,8		1,7 (1,3-2,0)	<1,0-3,9		<0,001 ^b *	1,5 (<1,0-1,8)	<1,0-3,9	
Mn	0,61 (<0,48-1,8)	<0,48-12		0,79 (0,50-1,6)	<0,48-7,9		0,575 ^b	0,78 (<0,48-1,7)	<0,48-12	
Fe	42 (22-80)	<14-270		83 (60-140)	32-510		<0,001 ^b *	73 (35-100)	<14-510	
Ni	4,8 (3,2-7,2)	<2,0-18		4,4 (2,9-6,9)	<2,0-22		0,590 ^b	4,7 (3,0-7,0)	<2,0-22	
Zn	330 (200-790)	87-1 400		530 (270-910)	45-1 200		0,149	460 (240-890)	45-1 400	
Cu	15 (<11-23)	<11-34		16 (12-26)	<11-56		0,235 ^b	16 (<11-24)	<11-56	
As	26 (15-45)	1,9-130		33 (18-54)	6,9-170		0,265	32 (16-49)	1,9-170	
Se	39 (30-53)	10-71		58 (32-98)	15-200		0,010*	47 (30-66)	10-200	
Rb	760 (440-1 100)	110-2 000		750 (340-1 200)	160-2 400		0,812	760 (420-1 100)	110-2 400	
Sr	430 (200-530)	94-2 000		1 200 (840-2 300)	310-5 600		<0,001*	700 (420-1 600)	94-5 600	
Mo	70 (47-120)	11-250		79 (43-180)	10-280		0,504	72 (43-160)	10-280	
Cd	0,42 (0,28-0,64)	0,067-1,6		0,53 (0,29-0,88)	0,063-2,0		0,268	0,45 (0,29-0,79)	0,063-2,0	
Cs	4,9 (2,5-6,0)	1,0-11		3,9 (2,2-5,5)	1,2-9,9		0,608	4,1 (2,2-5,8)	1,0-11	
Ba	<16	<16		<16	<16-21		-	<16	<16-21	
Ce	0,024 (0,015-0,11)	<0,011-0,59		0,039 (0,019-0,073)	<0,011-0,80		0,807 ^b	0,038 (0,017-0,087)	<0,011-0,80	
Tl	0,29 (0,13-0,47)	0,044-0,74		0,22 (0,15-0,29)	0,059-0,64		0,427	0,23 (0,14-0,38)	0,044-0,74	
Pb	2,4 (1,1-3,4)	<0,70-6,8		2,2 (1,2-6,0)	0,76-9,8		0,150 ^b	2,4 (1,2-3,9)	<0,70-9,8	
U	0,076 (0,062-0,099)	0,045-0,46		0,22 (0,11-0,29)	0,074-1,0		<0,001*	0,11 (0,079-0,24)	0,045-1,0	
I ^c	210 (150-340)	100-1 700		830 (630-1 500)	11-3 100		<0,001*	450 (240-1 000)	11-3 100	

^a Fra Aakre et al. (2014). ^b Testet med MLE. ^c Hentet fra Aakre et al. (2015a) for utvalgte kvinner. * Signifikant forskjell: p ≤ 0,05. - Ingen data.

Tabell 6.4: Totalkonsentrasjoner av grunnstoffene bestemt i urin hos barn i områdene HI^a og VHI^a, samt totalen for alle barna. Resultatene er gitt som median, interkvartilområde (IQR) og Min-Maks, og eventuelle forskjeller mellom områdene HI og VHI er testet med Mann-Whitney U test og Maximum Likelihood Estimation (MLE). Konsentrasjonene er oppgitt i µg/L.

Grunnstoff	HI (n=44)		VHI (n=36)		p-verdi	Total (n=80)	
	Median (IQR)	Min-Maks	Median (IQR)	Min-Maks		Median (IQR)	Min-Maks
Li	150 (51-380)	6,6-640	410 (240-620)	49-1 100	<0,001*	250 (95-450)	6,6-1 100
B	1 800 (1 100-2 500)	280-5 100	3 200 (2 400-4 700)	420-15 000	<0,001*	2 400 (1 400-3 400)	280-15 000
Si	19 000 (11 000-28 000)	3 400-86 000	51 000 (30 000-92 000)	6 900-200 000	<0,001*	28 000 (15 000-48 000)	3 400-200 000
V	<1,0	<1,0-12	4,6 (2,6-9,4)	<1,0-27	<0,001 ^{b*}	1,2 (<1,0-4,7)	<1,0-27
Cr	1,3 (<1,0-1,7)	<1,0-11	1,7 (1,3-2,2)	<1,0-5,3	0,095 ^b	1,5 (1,1-2,0)	<1,0-11
Mn	1,4 (0,70-3,4)	<0,48-97	1,1 (0,77-4,0)	<0,48-67	0,843 ^b	1,3 (0,70-4,0)	<0,48-97
Fe	51 (31-97)	<14-3 000	64 (46-94)	20-1 500	0,210 ^b	59 (36-97)	<14-3 000
Ni	4,8 (2,7-9,2)	<2,0-140	5,9 (3,4-11)	<2,0-41	0,303 ^b	5,4 (2,8-10)	<2,0-140
Zn	470 (240-910)	33-2 100	810 (590-1 300)	49-2 900	0,030*	630 (350-1 100)	33-2 900
Cu	19 (11-27)	<11-49	25 (17-37)	<11-82	0,001 ^{b*}	22 (13-31)	<11-82
As	27 (10-66)	1,1-230	40 (27-67)	3,6-450	0,164	33 (17-66)	1,1-450
Se	41 (20-58)	4,9-170	71 (43-120)	6-270	<0,001*	51 (29-81)	4,9-270
Rb	450 (270-660)	40-1 900	680 (350-1 100)	64-2 800	0,073	480 (290-930)	40-2 800
Sr	380 (190-690)	25-1 300	1 300 (990-3 500)	190-8 100	<0,001*	810 (340-1 300)	25-8 100
Mo	94 (44-170)	7,5-420	150 (66-210)	7,7-460	0,139	100 (58-180)	7,5-460
Cd	0,084 (0,043-0,15)	<0,026-0,61	0,12 (0,057-0,18)	<0,026-0,44	0,179 ^b	0,10 (0,053-0,17)	<0,026-0,61
Cs	4,2 (2,4-5,6)	0,57-9,5	3,6 (3,0-5,3)	0,90-9,5	0,850	3,8 (2,6-5,5)	0,57-9,5
Ba	<16	<16-79	<16	<16-39	0,083 ^b	<16	<16-79
Ce	0,069 (0,042-0,18)	<0,011-5,4	0,055 (0,024-0,12)	<0,011-2,3	0,437 ^b	0,062 (0,028-0,16)	<0,011-5,4
Tl	0,17 (0,090-0,34)	<0,030-0,89	0,20 (0,11-0,25)	<0,030-0,59	0,839 ^b	0,17 (0,10-0,30)	<0,030-0,89
Pb	3,1 (1,7-5,5)	<0,70-14	5,8 (3,3-10)	1,3-20	<0,001 ^{b*}	3,6 (2,2-7,8)	<0,70-20
U	0,13 (0,080-0,18)	0,047-0,45	0,26 (0,18-0,41)	0,063-1,3	<0,001*	0,18 (0,097-0,29)	0,047-1,3
I ^c	310 (210-450)	95-1 200	1 500 (760-2 000)	260-6 100	<0,001*	480 (280-1 200)	95-6 100

^a Fra Aakre et al. (2014). ^b Testet med MLE. ^c Resultatene er hentet for utvalgte fra Aakre et al. (2015b). * Signifikant forskjell: p ≤ 0,05.

Tabell 6.5: Karakteristikk av kvinner og barn, oppgitt som gjennomsnitt og standardavvik eller prosent.

Karakteristikk	Kvinner (n=60)	Barn (n=80)
Alder, [år, måneder]	34 ± 6,1 ^a	32 ± 4,3 ^b
Høyde, [cm]	157 ± 6,2	86 ± 5,5
Vekt, [kg]	70 ± 12	12 ± 1,4
BMI, [kg/m ²]	28 ± 4,8	- ^c
Andel jenter, [%]	-	61

^a Gitt som år. ^b Gitt som måneder. ^c BMI for barn er ikke beregnet da BMI hos barn ikke representerer tidlig barnevekst godt nok (WHO 2006). - Ingen data.

Tabell 6.3 og -6.4 viser at omtrent halvparten av grunnstoffene er signifikant forskjellige mellom områdene for både kvinner og barn, og det er, med få unntak, de samme grunnstoffene som er signifikant forskjellige for både kvinner og barn. De få grunnstoffene dette ikke gjelder er: krom, jern, kobber, sink og bly. Krom og jern viser forskjell hos kvinner men ikke hos barn, mens kobber, sink og bly viser forskjell hos barn men ikke hos kvinner.

Alle grunnstoffene som er signifikant forskjellig mellom områdene for urin i tabell 6.3 og -6.4, viser høyere verdier for området VHI. Det vil si at kvinner og barn i VHI-området viser en høyere eksponeringsnivå for over 50 % av grunnstoffene i urin sammenliknet med HI-området.

6.3 Sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevannet og urinen

For å undersøke mulige sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjonene i drikkevannet og urinen, ble *Spearman's Rank Correlation* og MLE brukt. Grunnstoffene med analyseresultater <LOQ for både drikkevann og urin er utelatt fra denne statistiske analysen, da MLE ikke kan undersøke korrelasjon mellom to variabler som begge inneholder verdier <LOQ.

For å kunne undersøke sammenhengen mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevannet og urinen, måtte drikkevannsprøven være koplet til et identitetsnummer, som igjen måtte være koplet til en urinprøve med analyseresultater i denne oppgaven. Totalt var det 12 drikkevannsprøver som kunne koples til spesifikke identitetsnummer

med analyseresultater i urin for 12 barn (se tabell B.1 i vedlegg B). Det er disse 12 parene med både drikkevanns- og urinprøver som har dannet grunnlaget for denne statistiske analysen. *Spearman's Rank Correlation* gir en $r_{\text{observert}}$ (korrelasjon mellom drikkevann og urin), og dersom $r_{\text{observert}} > |0,587|$ (r_{kritisk}) finnes det en signifikant korrelasjon mellom grunnstoffkonsentrasjonen i drikkevannet og urinen. Tabell 6.6 viser resultatene for *Spearman's Rank Correlation* og MLE for undersøkelse av sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevannet og urinen.

Tabell 6.6: Resultater fra *Spearman's Rank Correlation* og *Maximum Likelihood Estimation (MLE)* for undersøkelse av sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevannet og urinen for til sammen 18 kvinner og barn fra 13 husholdninger i flyktningleirene.

Grunnstoff	$r_{\text{observert}}$	p-verdi
Li	-0,662	0,02*
B	0,425	0,17
Si	0,595	0,04*
V	-	0,01 ^a *
Mn	-	0,52 ^a
Fe	-	0,22 ^a
Ni	-	0,50 ^a
Zn	-	0,65 ^a
Cu	-	0,78 ^a
As	0,077	0,81
Se	0,111	0,73
Rb	-0,059	0,85
Sr	0,387	0,21
Mo	0,358	0,25
Cs	-	0,29 ^a
Ba	-	0,33 ^a
U	0,126	0,70
I	0,602	0,04*

^a Testet med MLE. * Signifikant sammenheng: $p \leq 0,05$. - Ingen data.

Resultatene fra tabell 6.6 viser at det finnes en signifikant korrelasjon mellom drikkevanns- og urinkonsentrasjonene for grunnstoffene litium, silisium, vanadium og jod i flyktningleirene. Kvaliteten på drikkevannet viser seg å påvirke urinkonsentrasjonen av silisium, vanadium og jod i positiv grad. Dette indikerer at

drikkevannet er en eksponeringskilde for silisium, vanadium og jod blant flyktningene. Litium viser en negativ signifikant forskjell, og det ser ut som om høye konsentrasjoner av litium i drikkevannet gjenspeiles i lavere litiumkonsentrasjoner i urinen. Siden urin gir et mål på den lokale eksponeringen skulle man tro at høyere eksponering gjennom drikkevannet ville gi høyere nivåer i urinen, og ikke motsatt. Dette resultatet antyder at denne statistiske analysen ikke er optimal, og bare kan gi indikative resultater.

Drikkevannskvaliteten kan variere mye fra dag til dag, og fra uke til uke i leirene (Aakre 2015). Det er derfor ikke sikkert at drikkevannsprøvene som ble tatt hjemme hos flyktningene er representative for variasjon fra dag-til-dag og uke-til-uke. Utskillelse av grunnstoffer i urin varierer også fra dag til dag og i løpet av en dag (Rasmussen et al. 1999). Selv om spot-urin gir et godt mål for eksponeringsnivå i en populasjon, gir den ikke et bra mål for individuell utskillelse av grunnstoffer i urin. For å vurdere individuell utskillelse av grunnstoffer i urin må det tas to eller flere spot-urinprøver fra hvert individ (Charlton et al. 2014). Dette kan forklare resultatene i tabell 6.6, da urinkonsentrasjonene kan variere mye fra dag til dag. Flere identitetsmerket drikkevannsprøver med analyseresultater for urin ville gjort analysen sikrere da dag-til-dag-variasjonen ikke hadde gjort like stort utslag. Analysen hadde da inneholdt flere observasjoner, og hver observasjon hadde ikke gitt like stort bidrag. Resultatene i tabell 6.6 gir en indikasjon på sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevann og urin, men for en bedre analyse burde det tas vann- og spot-urinprøver over flere dager.

Bromid er vist å påvirke skjoldbruskkjertelen, ved å etterligne jodid (Vobecký et al. 1996). En eventuell sammenheng mellom bromkonsentrasjoner i drikkevann og urin bør derfor undersøkes, med tanke på eventuell påvirkning på skjoldbruskkjertelen i leirene. Studien til Henjum et al. (2012) har vist en sammenheng mellom jodkonsentrasjonen i drikkevannet og urinen ($p < 0,01$) i flyktningleirene. Men brom kan ikke bestemmes i de syredekomponerte prøvene, da bromid reagerer med syre og danner bromgass. Brom ble derfor bestemt i de 20 urinprøvene som ble brukt for å kontrollere tidligere analyser av jodkonsentrasjoner i urin, og ble derfor ikke presentert med nivå i tabell 6.3 og -6.4. *Spearman's Rank Correlation* viste en signifikant assosiasjon mellom jod og brom i de 20 urinprøvene ($r = 0,61$, $p < 0,005$). Samtidig har *Spearman's*

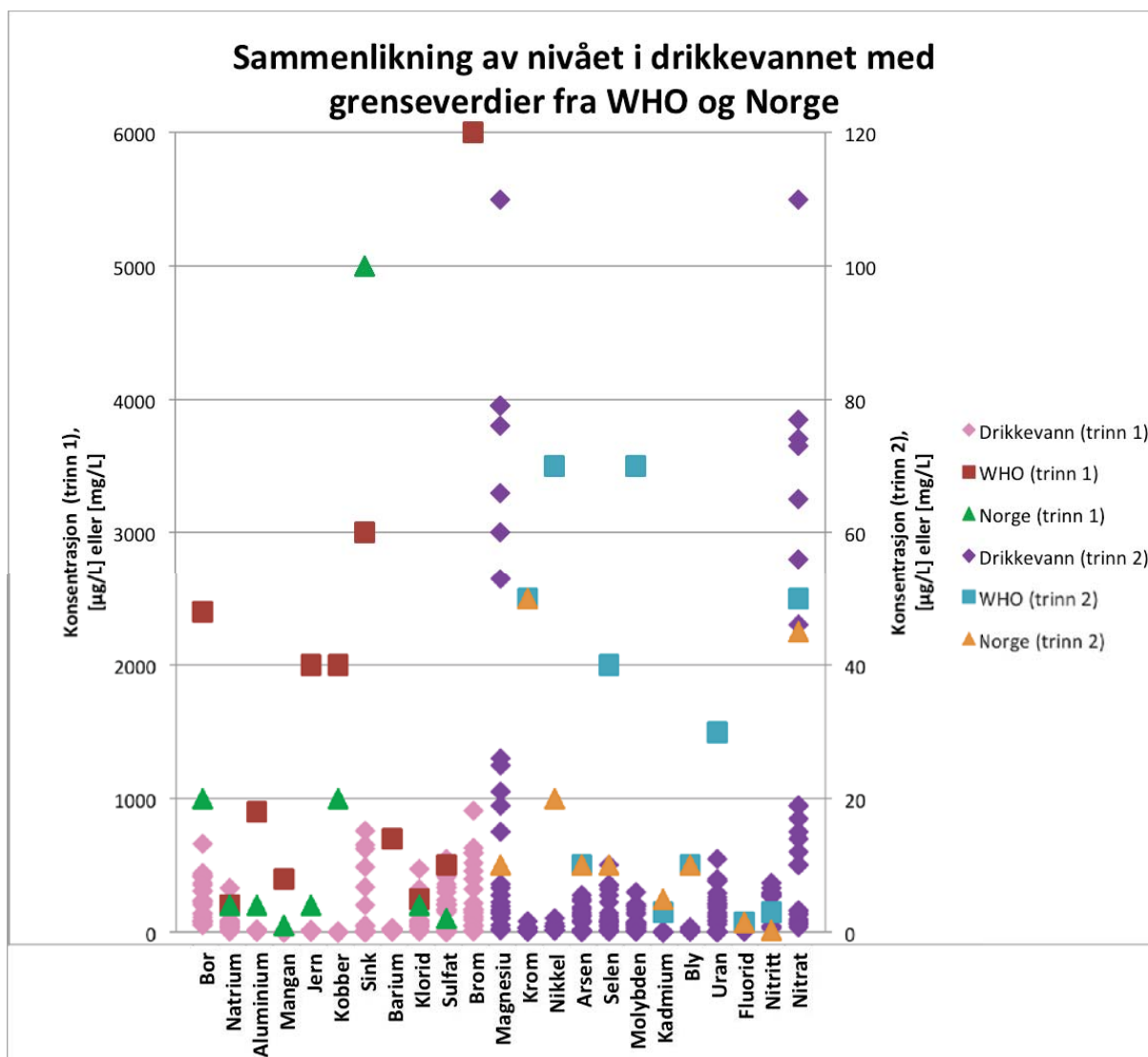
Rank Correlation også vist en assosiasjon mellom jod og brom i drikkevannet ($r=0,95$, $p<0,001$). Signifikant assosiasjon for jod og brom i drikkevann og urin, i tillegg til at jodkonsentrasjonen i drikkevannet har vist å påvirke jodkonsentrasjonen i urinen, indikerer at det også er sammenheng mellom bromkonsentrasjonen i drikkevannet og urinen i leirene. Det er ikke funnet andre studier som har undersøkt denne sammenhengen, og denne oppgaven gir i så måte ny kunnskap om mulige sammenhenger mellom brom og jod i drikkevann og urin. Dette er også nyttig informasjon med tanke på struma som er observert i flyktningleirene, og en mulig sammenheng mellom brom i urin og skjoldbruskkjertelfunksjon bør undersøkes.

For å finne ut hvor mye av variasjonen i urinkonsentrasjonene som kan forklares av drikkevannet, ville det vært bedre å utføre en multivariat lineær regresjonsanalyse. Da kunne blant annet alder, BMI og område også vært testet som mulig forklaringsvariabel for urinkonsentrasjonen. Dette er ikke gjort i denne oppgaven grunnet oppgavens omfang. Aakre et al. (2014) fant i sin studie at området (HI eller VHI) var en forklaringsvariabel for jodkonsentrasjonen i urin hos kvinner i leirene. Dette viser at flere forklaringsvariabler bør vurderes før man kan si noe om sammenhengen mellom grunnstoffkonsentrasjoner i drikkevannet og urinen i leirene.

6.4 Vurdering av drikkevannskvaliteten

Drikkevannskvaliteten i flyktningleirene vurderes opp mot grenseverdiene fra WHO og Norge, grenseverdiene til Norge er også tatt med da WHO ikke har vurdert en grenseverdi for magnesium. En sammenlikning av drikkevannsprøvene ($n=24$) med grenseverdiene til WHO og Norge (fra tabell 2.1) kan sees i figur 6.1 for de grunnstoffene og anionene det er satt en grenseverdi for. Drikkevannskonsentrasjonene er delt inn i to trinn for å kunne vise alle grunnstoffene og anionene i samme figur.

Figur 6.1 viser at grunnstoffkonsentrasjonene i drikkevannsprøvene stort sett ligger under de tilhørende grenseverdiene. Grunnstoffene og anionene som overskrider grenseverdiene fastsatt av WHO og/eller Norge er: natrium, magnesium, klorid, sulfat, nitrat og nitritt.



Figur 6.1: Nivået av grunnstoffene og anionene i drikkevannet ($n=24$) i Saharawiske flyktningleirer er sammenliknet med grenseverdiene fra WHO (2011) og Norge (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015), for grunnstoffene og anionene med fastsatte grenseverdier, fordelt på to trinn. Konsentrasjoner er oppgitt i $\mu\text{g/L}$, med unntak av natrium, magnesium, fluorid, sulfat, klorid, nitrat og nitritt som er oppgitt i mg/L .

Grunnstoffene og anionene uten fastsatte grenseverdier kan sammenliknes med andre studier fra Vest-Afrika for å si noe om kvaliteten på drikkevannet i leirene.

Sammenlikning av resultatene fra tabell 6.2 med tabell 2.2 viser at nivået av silisium, vanadium, strontium og jod er høyere i drikkevannet i leirene enn i studiene fra Algerie og/eller Ghana. Nivået av silisium er litt høyere i flyktningleirene, med median lik 13

mg/L mot 10 mg/L i studien fra Algerie. Det er også indikert at silisiumkonsentrasjonene i drikkevannet kan påvirke urinkonsentrasjonen av silisium blant barn i leirene (tabell 6.6). Grunnvannsprøvene fra Algerie inneholder høyere verdier av strontium enn drikkevannet i flyktningleirene, mens brønnvannet i Ghana viser det motsatte. USA har satt en grenseverdi på 17 mg/L for strontium (fra tabell 2.1), og strontiumkonsentrasjonene i drikkevannet burde derfor ikke være av bekymring i leirene. Videre diskuteres grunnstoffene som overskrider grenseverdiene satt av WHO og/eller Norge, i tillegg til vanadium som viser høye forekomster i drikkevannet i leirene sammenliknet med andre studier.

6.4.1 Natrium, magnesium, klorid og sulfat

Sammenlikning av tabell 6.2 og tabell 2.1 viser at 3. Kvartil for natrium i VHI-området (210 mg/L) overskrider grenseverdien på 200 mg/L. Konsentrasjoner over dette vil gi dårlig smak på drikkevannet, men vil ellers ikke ha en effekt på helsen til befolkningen (WHO 2011). Grenseverdien for klorid på 250 mg/L er også bestemt med tanke på dårlig smak på vannet. Blant drikkevannsprøvene ligger 50 % av prøvene fra VHI-området over denne grenseverdien.

Magnesium og sulfat finnes også i konsentrasjoner høyere enn grenseverdiene gitt i tabell 2.1 (se figur 6.1). Alle prøver i VHI-området overskrider grenseverdien for magnesium som er 10 mg/L, mens 75 % av alle prøvene overskrider grenseverdien for sulfat fra drikkevannsforskriften i Norge som er 100 mg/L (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015). Vann med høyt innhold av magnesiumsulfat kan gi en lakserende effekt, spesielt for spedbarn, og diaré vil forekomme ved inntak over 20-80 mg/kg/dag. Barna undersøkt i denne studien har en gjennomsnittsvikt på 12 kg (tabell 6.5), som vil si at et inntak på over 240-960 mg/dag vil føre til diaré. *Spearman's Rank Correlation* viser en tydelig sammenheng mellom magnesium- og sulfatkonsentrasjonene i drikkevannet ($r=0,88$, $p<0,001$). Det er i ernæringsundersøkelser fra 2002 og 2005 vist at forekomsten av diaré blant barn er betydelig i leirene (UNHCR et al. 2002; UNHCR et al. 2005). Undersøkelsen fra 2002 fant at 22 % av barna ($n=365$) hadde hatt diaré i løpet av de siste 14 dagene, mens undersøkelsen fra 2005 rapporterte om diaré blant 8 % av barna. Årsaker til diaré er sammensatt, men det kan ikke utelukkes at magnesiumsulfatinnholdet i drikkevannet kan være en medvirkende årsak.

6.4.2 Nitrat og nitritt

Figur 6.1 viser at nitrat og nitritt overskrider grenseverdiene til både WHO og Norge i flere av prøvene. WHO har satt en grenseverdi på 50 mg/L for NO_3^- og 3 mg/L for NO_2^- i drikkevann (tabell 2.1), og resultatene viser at 25 % av prøvene overskrider grenseverdien for nitrat, mens 38 % av prøvene overskrider grenseverdien for nitritt. Nivået av nitrat i drikkevannet er også betraktelig høyere enn nivået fra grunnvannsstudien nord-øst i Algerie (mellom <13 - 34 mg/L, tabell 2.2). I Senegal er det også funnet nitratkonsentrasjoner over grenseverdien til WHO. En studie gjennomført av Edmunds og Gaye (1997) nordvest i Senegal viste at gjennomsnittlig nitratkonsentrasjon i grunnvannet var 49,5 mg/L. Edmunds og Gaye konkluderte med at høye nitratkonsentrasjoner er vanlig å finne i grunnvann i tørre klimasoner.

Nitrat finnes naturlig i varierende konsentrasjoner i drikkevannet, mens nitritt ikke er like vanlig, da nitrat er et mer stabilt oksidasjonstrinn (WHO 2011). Vanligvis er den største kilden til nitrat og nitritt gjennom inntak av grønnsaker og kjøtt, men ved høye konsentrasjoner i drikkevannet vil dette også være en betydelig kilde. Nitrat finnes vanligvis i konsentrasjoner under 10 mg/L i drikkevann, og nitrittkonsentrasjonen er ofte mindre enn noen få milligram per liter.

WHO (2011) har sagt at summen av forholdene mellom konsentrasjon og grenseverdi ikke bør overstige 1, se likning 7.

$$(7) \quad \frac{C(\text{nitrat})}{GV(\text{nitrat})} + \frac{C(\text{nitritt})}{GV(\text{nitritt})} \leq 1,$$

C = konsentrasjon og GV = grenseverdi.

Grunnen til dette er at nitrat og nitritt kan opptre samtidig i drikkevann. Tilstedeværelse av nitrat i drikkevannet, i tillegg til nitritt, vil føre til høyere nitrittkonsentrasjon i kroppen, ettersom cirka 5 % av nitrattet som tas opp av kroppen omdannes til nitritt. Over halvparten av prøvene (13 av 24) overskrider denne grensen, og nesten alle verdiene som overskrider grenseverdiene, er fra drikkevannsprøver i VHI-området.

Grenseverdien i den norske drikkevannsforskriften er betraktelig lavere for nitritt enn hos WHO. I drikkevannsforskriften står det at nitrittkonsentrasjonen ikke bør overstige

0,2 mg/L (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015). Den norske verdien er bestemt ut fra risikoen for methemoglobinemi blant spedbarn, og ønsket er å gjøre denne risikoen så lav som mulig.

Methemoglobinemi er en sykdom der det dannes methemoglobin i reaksjon mellom nitritt og hemoglobin. Methemoglobin binder oksygen på en slik måte at det ikke blir frigitt igjen, for på denne måten å blokkere oksygentransporten i kroppen. Spedbarn som mates på flaske er spesielt utsatt fordi morsmelkerstatningen blandes med vann, og inntak i forhold til kroppsvekt blir derfor spesielt høyt. I følge Aakre (2015) er det ikke vanlig å fullamme i flyktningleirene. Alle ammer i hovedsak, men kun 7 % av kvinnene fullammer. Ernæringsundersøkelsen gjennomført i leirene i 2002 viser også at nesten alle barn mellom 0 og 23 måneder drikker vann i tillegg til morsmelk (UNHCR et al. 2002). Den viser også at mellom 40 - 60 % av barna får tørrmelk. Informasjon om hva tørrmelken blandes med fremkommer ikke, men det vil være naturlig å anta at den blandes med vann fra leirene. Ernæringsundersøkelsen fra 2005 viser at 19,5 % av barna mates på flaske (UNHCR et al. 2005). Det kan på dette grunnlaget ikke sees bort fra at spedbarn i leirene eksponeres for betydelige mengder nitrat og nitritt gjennom drikkevannet. Spedbarn i området VHI vil ha større risiko for å utvikle methemoglobinemi enn resten av flyktningene hvis vann fra drikkevannskildene inngår i kosten, grunnet høyere konsentrasjoner av nitrat og nitritt i dette området.

Tidligere studier har vist at nitrat i drikkevann kan påvirke opptak av jod i skjoldbruskkjertelen, ved at nitrat konkurrerer med jodid i transportmekanismene i skjoldbruskkjertelen (Tonacchera et al. 2004). Eskiocak et al. (2005) undersøkte i en studie sammenhengen mellom nitratkonsentrasjon i drikkevann og skjoldbruskkjertelfunksjon hos rotter. Resultatene viste en positiv korrelasjon ($r=0,512$, $p<0,001$) mellom nitratkonsentrasjonen i drikkevannet og jodopptak i skjoldbruskkjertelen. Fordi det allerede er påvist unormal skjoldbruskkjertelfunksjon i leirene (Aakre et al. 2014), bør en eventuell sammenheng mellom skjoldbruskkjertelfunksjon blant Saharawiske flyktninger og nitratkonsentrasjoner i drikkevannet undersøkes.

6.4.3 Vanadium

Nivået av vanadium i drikkevannet i flyktningleirene, som ligger mellom 0,12 og 93 µg/L, ligger et godt stykke høyere enn nivået rapportert i studiene fra både Algerie og Ghana (tabell 2.2). I studien fra Ghana lå nivået for vanadium i brønnvannet mellom 0,06 og 0,66 µg/L, mens nivået i grunnvannet nord-øst i Algerie varierte mellom <15,2 og 27,4 µg/L. Dette viser at nivået av vanadium i drikkevannet i leirene er høyt, sammenliknet med andre studier fra Vest-Afrika. Det er først og fremst drikkevannet i VHI-området som viser høye verdier av vanadium i drikkevannet, og fra tabell 6.2 sees det at median (IQR) for disse prøvene er 56 (48-62) µg/L med Maks lik 93 µg/L.

Norge har i sin drikkevannsforskrift ikke angitt en grenseverdi for vanadium i drikkevann (Nasjonalt folkehelseinstitutt 2015), i likhet med WHO, EU og USEPA (tabell 2.1), da det ikke finnes tilstrekkelig informasjon om toksisitet for vanadium (WHO 2001). Studier har vist at opptaket gjennom mat og drikke er lavt, da cirka 3 % absorberes fra mage-tarmkanalen (Conklin et al. 1982). Vanadiuminnholdet i drikkevann er normalt lavere enn 3 µg/L, men er målt i konsentrasjoner opptil 100 µg/L i spesielle geokjemiske områder (WHO 2001). Alle prøvene fra HI-området viser lavere konsentrasjon enn 3 µg/L, mens alle prøvene fra VHI-området overskrider denne.

Italia har også hatt problemer med forhøyede nivåer av vanadium i grunnvannet (Crebelli & Leopardi 2012). Giammanco et al. (1996) fant at 83 % av vannprøvene fra et område på Sicilia overskred en vanadiumkonsentrasjon på 20 µg/L, og Pellegriti et al. (2009) fant i samme område at 69 % av 280 vannprøver overskred 50 µg/L. På grunnlag av relativt høye verdier av vanadium i drikkevannet, ble det i 1995 foreslått en grenseverdi på 50 µg/L for vanadium, som i år 2000 ble oppjustert til 120 µg/L (Crebelli & Leopardi 2012).

Sammenliknet med den siste fastsatte grenseverdien for vanadium i Italia, ligger verdiene fra drikkevannet i VHI-området lavere og bør ikke være av bekymring for helsen til befolkningen i leirene. Mangelen på informasjon om mulige helseeffekter for vanadium gjør at disse grenseverdiene er satt som et føre-var-prinsipp. Mer forskning om mulige helseeffekter av vanadium er nødvendig før det kan settes en begrunnet grenseverdi for vanadium i drikkevann. Før det foreligger mer forskning på området, er

det ikke mulig å beskrive hvilke effekter vanadiumkonsentrasjonene i drikkevannet i flyktningleirene vil ha for helsen til befolkningen i VHI-området. Høye vanadiumkonsentrasjoner i grunnvann har vist å ha sammenheng med geologiske forhold i grunnvannsreservoaret (Giammanco et al. 1996), og kunnskap om de geologiske forholdene i området rundt leirene vil derfor kunne gi viktig informasjon om kilden til vanadium i leirene.

En tidligere studie har vist en mulig sammenheng mellom vanadium i drikkevann og skjoldbruskkjertelfunksjon (Uthus & Nielsen 1990). Studien viste at rotter som fikk vanadium i dietten hadde bedre evne til å tilpasse seg jodmangel enn rottene som ikke fikk vanadium i dietten. Siden det allerede er påvist unormal skjoldbruskkjertelfunksjon i leirene (Aakre et al. 2014), bør det undersøkes om vanadium kan ha en påvirkning på skjoldbruskkjertelfunksjon blant Saharawiske flyktninger i leirene.

6.5 Vurdering av eksponeringsnivå i urin

6.5.1 Faktorer som kan påvirke eksponeringsnivået i urin

Til denne oppgaven var det tilgjengelig spot-urinprøver uten måling av kreatinin. For en studie som involverer mange individer er det mest praktisk å samle inn spot-urin enn døgnnurin, da det kan tas en enkelt prøve for spot-urin mens døgnnurin må samles inn over et helt døgn (Nermell et al. 2008; Rohner et al. 2014). Den største ulempen med spot-urin kontra døgnnurin, er variasjonen i fortynning som følge av blant annet vanninntak, fysisk aktivitet og temperatur (Nermell et al. 2008). En vanlig måte å korrigere for fortynning av spot-urinprøver er å analysere kreatinin. Kreatinin finnes i relativt konstante mengder over en 24-timers periode, men ikke for personer med feilernæring (Rohner et al. 2014). Det er derfor vanlig å oppgi grunnstoffkonsentrasjoner som w/V, og ikke w/w-kreatinin, for å vurdere grunnstoffkonsentrasjoner i urin for en populasjon (Soldin 2002). Spot-urin uten korreksjon for kreatinin er tilstrekkelig for å vurdere eksponeringsnivået i en populasjon, men ikke til vurdering av individuell eksponering i urin. Til denne oppgaven er det ikke målt kreatinin i urin da median grunnstoffkonsentrasjon (w/V) er tilstrekkelig for populasjonen av kvinner og barn, som nevnt i kapittel 3.2.

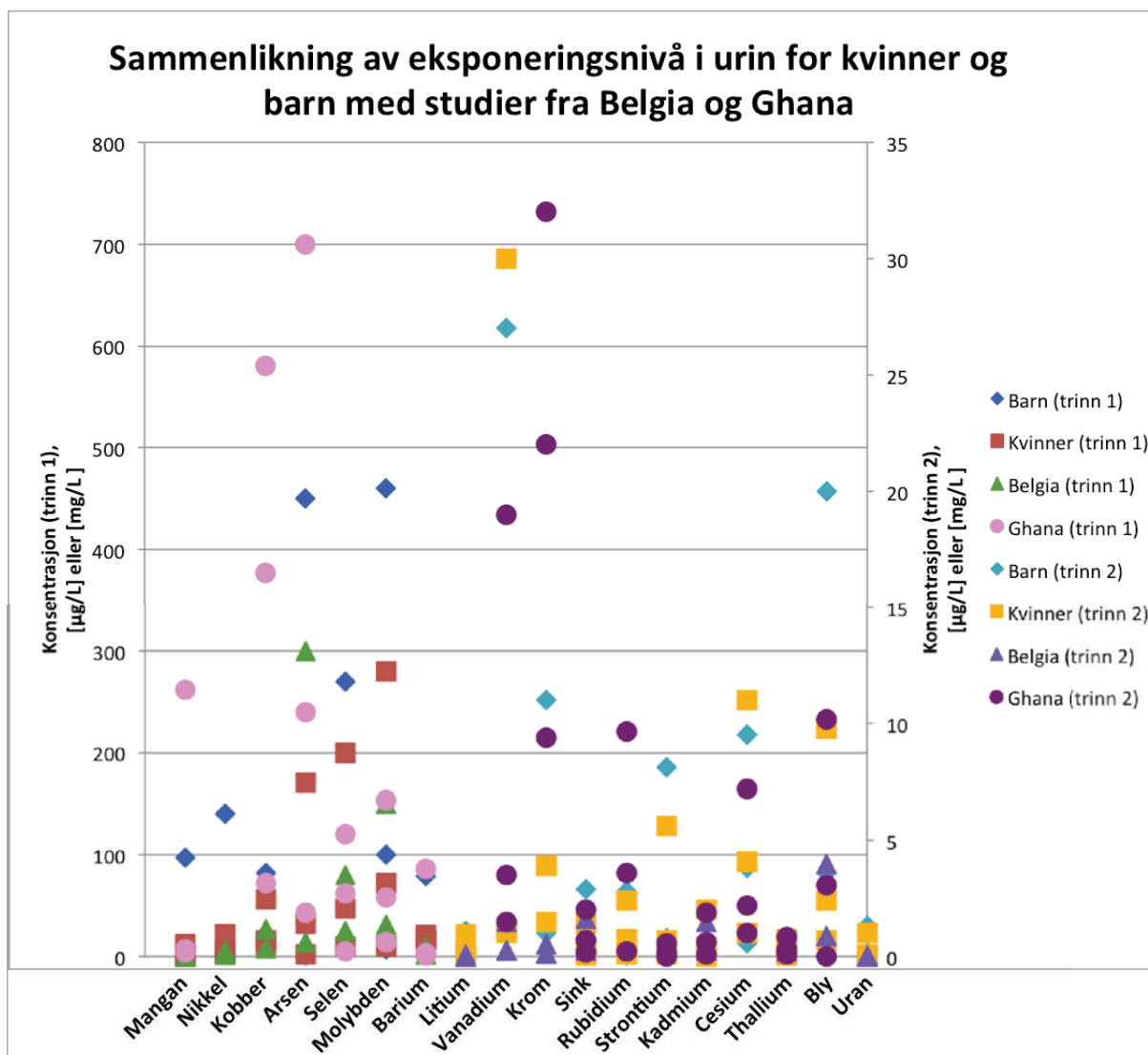
Eksponeringsnivået i studien er derfor sammenliknet med andre studier som har målt grunnstoffkonsentrasjoner som w/V for spot-urin uten korreksjon for kreatinin.

Alder, kjønn og BMI har i tidligere studier (Berglund et al. 2011; Birgisdottir et al. 2013) vist å påvirke utskillelse av grunnstoffer i urin. Det er derfor viktig å sammenlikne eksponeringsnivået i urin i denne studien med andre studier med så lik aldersfordeling, kjønn og BMI som mulig. Eventuelle sammenhenger mellom grunnstoffkonsentrasjoner og alder, kjønn og BMI burde også vært vurdert i denne studien, men det er ikke gjort grunnet oppgavens omfang.

6.5.2 Sammenlikning av eksponeringsnivå i urin blant Saharawiske kvinner og barn med referansegrupper fra Belgia og Ghana

Eksponeringsnivået i urin blant Saharawiske flyktninger vurderes ut fra en sammenlikning med studiene fra Belgia og Ghana fra tabell 3.1. Studien fra Belgia er omfattende og inneholder data fra 1001 individer, deriblant 541 kvinner og 460 menn i alderen 18-80 år (Hoet et al. 2013). Blant de 17 individene i Tarkwa, Ghana, som ikke jobbet i gruven, var det 10 kvinner og 7 menn i alderen 26-59 år (Asante et al. 2007). Studien fra Ghana er ikke like omfattende som studien fra Belgia, men er tatt med i denne vurderingen fordi den indikerer eventuelle forskjeller i eksponeringsnivået i urin blant europeere og afrikanere. Sammenlikningen av eksponeringsnivået i urin for kvinner og barn med studiene fra Belgia og Ghana vil i denne oppgaven være best sammenliknbar for kvinnene, da begge studiene har vurdert eksponeringsnivået i urin for en voksen populasjon. Resultatene fra tabell 6.3 og -6.4 er sammenliknet med tabell 3.1 i figur 6.2, og urinkonsentrasjonene er delt i to trinn for å kunne vise alle grunnstoffene i samme figur.

Figur 6.2 viser at grunnstoffene nikkel, selen, molybden, litium, sink, strontium, cesium og uran viser høyere verdier blant Saharawiske flyktninger enn studiene fra Belgia og Ghana. Videre sees det at nivået for mangan, arsen, vanadium, bly og krom ligger høyere blant befolkningene i Saharawiske flyktningleirer og Ghana enn øvre referanseverdi fra befolkningen i Belgia. Sammenlikning av resultatene for kvinner og barn fra tabell 6.3



Figur 6.2: Sammenlikning av eksponeringsnivå i urin blant Saharawiske kvinner og barn med referanseverdier fra studier fra Belgia (Hoet et al. 2013) og Tarkwa i Ghana (Asante et al. 2007), fordelt på to trinn. Nivåene er presentert som median og Min-Maks for kvinner, barn og studien fra Ghana, og som median og øvre referanseverdi for studien fra Belgia. Konsentrasjoner er oppgitt i µg/L, med unntak av litium, rubidium og strontium som er oppgitt i mg/L.

og -6.4 med studiene i tabell 3.1 viser at krom, nikkel og kobber hos barn har median og interkvartilområde som ligger godt innenfor referanseverdiene fra studien til Belgia i tabell 3.1, men noen ekstremverdier blant barn overskrider referanseverdiene fra tabell 3.1. Litium hos både kvinner og barn, sink hos barn og molybden hos kvinner har dobbelt så høy median som referanseverdien fra Belgia i tabell 3.1. Strontium hos både

kvinner og barn, og mangan og molybden hos barn har median tilnærmet lik maksimumsverdiene for tilsvarende grunnstoff i tabell 3.1. Vanadium, bly, uran og arsen viser høye verdier sammenliknet med studien fra Belgia, og det er videre i diskusjonen valgt å fokusere på disse grunnstoffene. Vanadium er valgt fordi det er vist høye forekomster i drikkevannet (kapittel 6.4.3), og eksponeringsnivået i urin bør derfor også vurderes. Bly og arsen er tungmetaller som har vist å ha en effekt på helsen til mennesker (Järup 2003), og er derfor også vurdert nærmere. Uran viser et veldig høyt eksponeringsnivå i urinen sammenliknet med studien fra Belgia i tabell 3.1 og bør derfor undersøkes nærmere.

6.5.3 Eksponeringsnivå av vanadium

For en generell populasjon, vil vanadiumkonsentrasjonen i urin (V-U) være mellom 0,1 – 0,2 µg/L (Barceloux & Barceloux 1999), som er i overenstemmelse med median fra studien i Belgia (tabell 3.1). Den totale medianen for V-U hos både kvinner og barn fra tabell 6.3 og -6.4 er 1,2 µg/L, og er ti ganger høyere enn normal V-U. Siden median V-U er lik for både kvinner og barn, bør begge gruppene kunne sammenliknes med studier for voksne populasjoner. Median V-U i VHI-området ligger 2-3 ganger høyere enn den totale medianen, og er signifikant høyere enn HI-området ($p < 0,001$). Hoet et al. (2013) fant øvre referanseverdi for populasjonen i Belgia til å være 1,5 µg/L, og over 75 % av prøvene fra VHI-området og 25 % av prøvene fra HI-området overskrider denne øvre referanseverdien. Sammenliknet med studien fra Ghana (tabell 3.1) viser median for både kvinner og barn i VHI-området verdier i samme intervall, men Min-Maks for både kvinner og barn varierer over et større intervall enn studien fra Ghana.

Kučera et al. (1994) undersøkte sammenhengen mellom V-U og eksponering av vanadiumrikt støv på en arbeidsplass i Tsjekkia, i den sammenhengen ble det også analysert urinprøver fra en ikke-eksponert gruppe ($n=21$, deriblant 12 menn og 9 kvinner). Median V-U for den ikke-eksponerte gruppen var 0,212 µg/L med Min-Maks lik 0,066-0,489 µg/L, som også er i samsvar med studien fra Belgia i tabell 3.1. Kučera et al. (1994) fant også median V-U for eksponert gruppe ($n=58$, bare menn) til å være 33 µg/L, med Min-Maks lik 3,02 – 762 µg/L. Sammenlikning av resultatene i denne oppgaven med resultatene fra undersøkelsen til Kučera et al. (1994), viser at median for den eksponerte gruppen ligger et godt stykke over median for både kvinner og barn i

denne oppgaven. Maksimumsverdiene for både kvinner og barn er tilnærmet lik medianen for den eksponerte gruppen i undersøkelsen, men samtidig ligger median for både kvinner og barn 5 ganger høyere enn median for den ikke-eksponerte gruppen. Det er tydelig at både kvinner og barn i flyktningleirene eksponeres for mer vanadium enn det som er normalt i Europa, og de som bor i VHI-området er spesielt utsatt. Tabell 6.6 indikerer også at det er en sammenheng mellom vanadiumkonsentrasjonene i drikkevannet og urinen, og drikkevannet er derfor en mulig kilde for vanadiumeksponering blant de Saharawiske flyktningene.

Studien i Ghana undersøkte nivået av vanadium i både drikkevann og urin. Studien har funnet sammenliknbare verdier i urin, mens drikkevannet har mye lavere verdier enn drikkevannet i leirene, med median lik 0,09 µg/L i drikkevannet fra studien i Ghana. Det kan virke som om vanadium i drikkevannet ikke var en kilde til V-U i Tarkwa, og det kan bare spekuleres i hva som kan være kilden til V-U i denne befolkningen. På grunnlag av dette er det usikkert om verdiene funnet i denne oppgaven viser et høyere eksponeringsnivå for vanadium enn andre land i Vest-Afrika. Det er også uklart om V-U har en effekt på helsen til flyktningene, på bakgrunn av informasjonen fra kapittel 6.4.3.

6.5.4 Eksponeringsnivå av bly

Det er antatt at enhver eksponering for bly vil øke risikoen for negative helseeffekter, og kan blant annet skade nervesystemet og evnen til å få barn (Sanborn et al. 2002). Blykonsentrasjonene i urin (Pb-U) fra tabell 3.1 stemmer godt overens for studiene fra Belgia og USA, og viser et normalt Pb-U-nivå mellom 0,1 - 4,5 µg/L. Resultater for Pb-U i tabell 6.3 og -6.4 viser at median Pb-U for kvinner og barn er henholdsvis 2,4 og 3,6 µg/L. Figur 6.2 viser at resultatene for median Pb-U i denne oppgaven ligger omtrent like høyt som øvre referanseverdi fra studien i Belgia, mens tallene fra Ghana er tilnærmet like. Unntaket er barn i VHI-området, som har dobbelt så høy median som befolkningen i Tarkwa, Ghana. Andre undersøkelser har vist et Pb-U-nivå som er betraktelig høyere enn nivået i studiene fra Belgia og USA (tabell 3.1). White og Sabbioni (1998) undersøkte blant annet Pb-U for en frisk og ikke-eksponert befolkning i Storbritannia (kvinner og menn i alderen 16-70 år), og fant median Pb-U til å være 11,9 µg/L (n=198). Fels et al. (1998) undersøkte forskjell i Pb-U for to grupper av barn, både gutter og jenter, i Polen. Den ene gruppen (n=62) bodde i et område med bly-

eksponering fra bly-produserende fabrikker, mens den andre gruppen (n=50) var en kontrollgruppe uten bly-eksponering fra nærområdet. Pb-U for den eksponerte gruppen var $16,4 \pm 15,7 \mu\text{g/L}$, mens kontrollgruppen hadde Pb-U lik $7,0 \pm 3,7 \mu\text{g/L}$, og det var signifikant forskjell mellom gruppene ($p < 0,001$). Sammenliknet med den ikke-eksponerte gruppen fra studien til White & Sabbioni (1998) viser resultatene for kvinner i denne oppgaven lavere verdier. Studien til Fels et al. (1998) viser et høyere eksponeringsnivå av Pb-U sammenlikning med barna fra denne studien.

Det er usikkert om Pb-U har en effekt på helsen til flyktningene, da det er stor variasjon i Pb-U blant studier av ikke-eksponerte grupper. I tillegg er det også vist lignende Pb-U-verdier for en annen befolkning i Vest-Afrika (Asante et al. 2007). Drikkevannet er vist å ikke være en kilde til bly-eksponering i leirene (tabell 6.6), da nivået stort sett ligger under $0,12 \mu\text{g/L}$ (tabell 6.2). Det finnes både geitemelk (Henjum et al. 2010) og brystmelk (Aakre et al. 2014) fra tidligere undersøkelser i leirene. Disse prøvene kan analyseres for blyinnhold for å skape et bedre bilde over bly-eksponering i flyktningleirene. Det finnes også blodserumsprøver fra kvinnene og barna i leirene, og blykonsentrasjonene i blodserumsprøvene bør også gjennomføres som en kontroll for eksponeringsnivået i urin, da bly i blod er en bedre biomarkør for blyeksponering i en populasjon (Cornelis et al. 1995).

6.5.5 Eksponeringsnivå av uran

Figur 6.2 viser at urankonsentrasjonen i urin (U-U) fra kvinner og barn i Saharawiske flyktningleirer ligger høyere enn studien fra Belgia. Median U-U for kvinner og barn (fra tabell 6.3 og -6.4) er henholdsvis $0,18$ og $0,11 \mu\text{g/L}$, mens median og øvre referanseverdi for studien fra Belgia er henholdsvis $<0,007$ og $0,05 \mu\text{g/L}$ (tabell 3.1). Sammenliknet med studien fra Belgia, er median U-U for kvinner og barn 2-4 ganger høyere enn øvre referanseverdi. Studien til Berglund et al. (2011) viste at kjønn (kvinner) og alder var determinanter for høy U-U, som kan forklare hvorfor kvinner har dobbelt så høy U-U som barn i denne oppgaven.

Ting et al. (1999) undersøkte U-U i 500 spot-urinprøver fra NHANES i USA for kvinner og menn i alderen 6-88 år. Resultatene fra studien viste en median U-U på $11,8 \text{ ng/L}$, og 5-95 % av prøvene viste resultater i intervallet $1,42$ til $34,5 \text{ ng/L}$. Disse resultatene

ligger også langt lavere enn verdiene for kvinner og barn i leirene. Til sammenlikning er maksimumsverdiene for U-U målt til 1,0 og 1,3 µg/L for henholdsvis kvinner og barn, og ligger 30 ganger høyere enn 95 % verdien fra studien til Ting et al. (1999). En annen studie fra USA undersøkte urankonsentrasjoner i drikkevann og urin hos kvinner og menn (n=105) i alderen 7-79 år i Greenville County i South Carolina (Orloff et al. 2004). Tidligere undersøkelser hadde rapportert høye nivåer av uran i drikkevannet, med median lik 157 µg/L. Resultatene fra studien til Orloff et al. (2004) viste en median U-U lik 0,162 µg/L over et område fra ikke-detektert til 9,550 µg/L og er sammenliknbare med resultatene for kvinner og barn i flyktningleirene. Det er uvisst hvilke negative helseeffekter det forhøyede nivået av U-U blant befolkningen i studien til Orloff et al. (2004) kan gi, men det er i etterkant av studien satt inn tiltak for å bedre drikkevannskvaliteten i området. Eksponeringsnivået for uran i urin blant Saharawiske flyktninger virker å være betraktelig høyere enn andre referansepopulasjoner i USA (Ting et al. 1999) og Europa (Hoet et al. 2013), men er sammenliknbare med populasjoner eksponert for naturlig høye konsentrasjoner av uran fra drikkevannet (Orloff et al. 2004). Tabell 6.6 indikerer at drikkevannet ikke er en kilde til U-U i flyktningleirene, og andre kilder til uran bør derfor undersøkes.

Mennesker som jobber med uran, enten ved kjernekraftverk eller i militære aktiviteter, vil ha et høyere eksponeringsnivå av uran i urin enn en generell populasjon. På grunnlag av dette har NRC derfor satt en grense for U-U på 15 µg/L (U.S. Nuclear Regulatory Commission Regulatory Guide 8.22. 1988). Overskrider U-U denne grensen, har NRC bestemt at det må settes inn tiltak slik at urankonsentrasjonen igjen kommer under denne grensen. Denne grensen er satt for voksne individer som eksponeres for uran i løpet av deres om lag 30 års yrkesaktive liv, og kan ikke sammenliknes med kvinner og barn i flyktningleirene. Saharawiske kvinner og barn eksponeres for uran gjennom hele livet, og en lavere grense bør derfor vurderes. Høyt innhold av uran i drikkevannet har vist å påvirke nyrefunksjonen (Zamora et al. 1998), men det er ikke sett på sammenhenger mellom U-U og nyrefunksjon. Eventuelle effekter de forhøyede nivåene av U-U kan ha på helsen til flyktingene bør undersøkes grunnet det høye nivået funnet i urinen.

6.5.6 Eksponeringsnivå av arsen

Arsen vil ha ulik toksisitet avhengig av oksidasjonstrinn og om det er en organisk eller uorganisk forbindelse (Hughes 2002). Avhengig av oksidasjonstrinn og kjemisk forbindelse kan høy arsenkonsentrasjon blant annet gi utslett på huden og "*black foot*"-sykdom. I denne oppgaven er totalkonsentrasjon av arsen i urin bestemt, og gir dermed ingen informasjon om oksidasjonstrinn for arsen eller om arsen forekommer som organiske eller uorganiske arsenforbindelser.

Referansegruppene fra Belgia, USA og Ghana (tabell 3.1) har også analysert totalkonsentrasjon av arsen i urin, og figur 6.2 viser at arsenkonsentrasjonen i urin (As-U) er noe høyere enn studien fra Belgia. Tabell 6.3 og -6.4 viser at median As-U for kvinner og barn er henholdsvis 33 og 32 µg/L, og viser samsvar mellom As-U for kvinner og barn. Disse resultatene er noe høyere enn medianene fra studiene i Belgia og USA, og 25 % av prøvene ligger over 97,5 %-verdien fra studien fra USA. Sammenliknet med studien fra Belgia, finnes det noen ekstremverdier som ligger over den øvre referanseverdien på 300 µg/L. Ghana har i en årrekke slitt med høye konsentrasjoner av uorganisk arsen i drikkevannet grunnet gruveaktiviteten i landet (Amasa 1975). Det var dette som var utgangspunktet for studien til Asante et al. (2007), og figur 6.2 viser at median As-U for kvinner og barn er tilnærmet lik minimumsverdien for As-U i Tarkwa, Ghana.

Caceres et al. (2005) har i en studie undersøkt sammenhengen mellom arsenkonsentrasjon i drikkevannet og totalarsen i urin for 3 grupper, deriblant en elevgruppe (n=256, jenter og gutter i alderen 13-15 år), i tre geografiske områder i Chile. Området med høyest arseninnhold i drikkevannet hadde en median konsentrasjon på 37,4 µg/L, og i samme område var median As-U for elevgruppen lik 49,8 µg/L og Min-Maks lik 6-209 µg/L. For samme gruppe i et annet område var median drikkevannskonsentrasjon 0,9 µg/L, mens median As-U var 17,8 µg/L og Min-Maks var 4,4-94 µg/L. Arseninntak og alder var signifikant assosiert med As-U ($p < 0,05$). Resultatene for As-U for kvinner og barn i denne oppgaven stemmer godt overens med resultatene fra området med høyest arsenkonsentrasjon i drikkevannet i Chile. Noen ekstremverdier blant barn i VHI-området overskrider maksimumsverdien fra området med høyest arsenkonsentrasjon i drikkevannet i Chile.

Sammenliknet med studiene ovenfor bør eksponeringsnivået av arsen i urin i flyktningleirene ikke være av helsemessige bekymringer. Kilden til arseneksponeringen er uklar, da tabell 6.6 indikerer at arsenkonsentrasjonen i drikkevannet ikke påvirker As-U. Kilder til arsen bør derfor undersøkes i de Saharawiske flyktningleirene.

7 Videre arbeid

For å få en bedre forståelse av drikkevannskvaliteten i flyktningleirene, bør de geologiske forholdene i området undersøkes. Dette vil kunne gi en forklaring på hvorfor innholdet av vanadium i drikkevannet i leirene er såpass høyt sammenliknet med andre studier gjort i Vest-Afrika. I tillegg vil en slik undersøkelse også kunne forklare tilstedeværelsen av nitrat og nitritt.

Andre eksponeringskilder til bly, uran og arsen i leirene bør undersøkes. Til dette finnes det tilgjengelig prøver av morsmelk og geitemelk fra leirene. Analyse av innhold i geitemelk vil gi informasjon om geitas opptak av grunnstoffer fra føden, som deretter blir videreført til flyktningene som drikker geitemelk. Blodserumsprøver fra kvinner og barn er også tilgjengelig, og analyse av disse vil gi god tilleggsinformasjon om eksponeringsnivået i leirene. Enkelte grunnstoffer, deriblant bly, egner seg bedre å analysere i blodserum, sammenliknet med urin, for å vurdere eksponeringsnivået for en befolkning.

Det bør gjøres en multivariat lineær regresjonsanalyse for alle grunnstoffene i urinprøvene for å finne ut hvilke variabler som forklarer mest av variansen for hvert enkelt grunnstoff i urinen. Dette vil gi et bedre svar på om drikkevannet er den variabelen som best forklarer variansen av grunnstoffkonsentrasjonene i urin. Resultatene fra analysen av geitemelk kan også inkluderes i denne statistiske analysen for å undersøke om geitemelka kan være en forklaringsvariabel. Drikkevannskvaliteten kan variere fra dag til dag og uke til uke, og derfor burde det tas drikkevannsprøver over en lengre periode for å si noe om drikkevannskvaliteten over tid. Det kan også tas urinprøver over en lengre periode da grunnstoffkonsentrasjonene i urin også kan variere over tid. Drikkevanns- og urinkonsentrasjoner over tid vil i korrelasjonsanalyse gi resultater som er mer pålitelige enn resultatene fra tabell 6.6 i denne oppgaven.

I denne oppgaven er tidligere analyseresultater av jod i drikkevann og urin forsøkt verifisert, men for urinprøvene var det tilfeldige utvalget av prøver ikke representativt for hele måleområdet (figur C.3). Samsvar mellom verdiene i intervallet 2000 - 4000 µg/L er ikke undersøkt. Det burde derfor velges ut et utvalg av prøver med

jodkonsentrasjon i urin mellom 2000 - 4000 $\mu\text{g/L}$, for å verifisere analysemetoden i dette intervallet også.

I denne oppgaven er bare et utvalg av grunnstoffene som skiller seg ut i urin sammenliknet med studiene fra Belgia og Ghana vurdert. Det kan derfor også være aktuelt å vurdere eksponeringsnivået av blant annet molybden og strontium i leirene. Det er i flyktningleirene funnet en mulig sammenheng mellom jodkonsentrasjonen i urin og skjoldbruskkjertelfunksjon. Foruten jod, har andre grunnstoffer også vist å påvirke skjoldbruskkjertelfunksjonen, og det kunne derfor vært ønskelig å undersøke eventuelle sammenhenger mellom grunnstoffene nevnt i kapittel 1.3 i urin og skjoldbruskkjertelfunksjon.

8 Konklusjon

Denne oppgaven hadde som hovedmål å kartlegge forekomst og nivå av et utvalg av grunnstoffer og anioner i drikkevann og urin blant Saharawiske flyktninger.

Flyktningleirene ble delt inn i to områder, et område med høyt innhold (HI) og et område med veldig høyt innhold (VHI) av jod i drikkevannet. Det ble funnet signifikant forskjell i nivå mellom områdene HI og VHI for 70 % av grunnstoffene og anionene i drikkevannet og om lag 50 % av grunnstoffene i urinen. VHI-området hadde høyere nivå enn HI-området for 21 av 23 grunnstoffer og anioner, noe som indikerer at Saharawiske flyktninger bosatt i VHI-området har en dårligere drikkevannskvalitet. Dette gjenspeiles også i urinnivåene som viste høyere eksponeringsnivå for flere grunnstoffer.

Resultatene indikerer også en mulig sammenheng mellom drikkevann- og urinkonsentrasjonene for vanadium, silisium, litium og jod, men denne sammenhengen er noe uklar da litium viser en negativ signifikant sammenheng. Signifikant assosiasjon for jod og brom i drikkevann ($r=0,95$, $p<0,001$) og urin ($r=0,61$, $p=0,005$), i tillegg til at jodkonsentrasjonen i drikkevannet har vist å påvirke jodkonsentrasjonen i urinen, indikerer at det også er sammenheng mellom bromkonsentrasjonen i drikkevannet og urinen i leirene.

Drikkevannskvaliteten i de Saharawiske flyktningleirene er vurdert opp mot grenseverdier fra WHO og Drikkevannsforskriften i Norge. I drikkevannet i leirene overskrider natrium, magnesium, klorid, sulfat, nitrat og nitritt grenseverdiene satt av WHO og /eller Norge. Det høye innholdet av natrium og klorid vil føre til dårlig smak på drikkevannet, mens innholdet av magnesium og sulfat muligens kan være en medvirkende årsak til forekomsten av diaré blant barn i leirene. Nitrat- og nitritinnholdet i drikkevannet kan potensielt bidra til økt risiko for methemoglobinemi. Nivået av vanadium i drikkevannet ligger enn del høyere enn andre studier fra Vest-Afrika, men er sammenlignbart med studier fra Italia, og mulige helseeffekter av høyt innhold av vanadium i drikkevann er ikke dokumentert.

Eksponeringsnivået i urin hos kvinner og barn i Saharawiske flyktningleirer er vurdert opp mot to studier, en fra Belgia (Hoet et al. 2013) og en fra Ghana (Asante et al. 2007). Sammenliknet med disse studiene, viser grunnstoffene selen, molybden, litium, sink,

strontium, cerium, uran, mangan, arsen, vanadium, bly og krom forhøyede nivåer. Eksponeringsnivået for vanadium, bly, arsen og uran skiller seg mest ut, sammenliknet med studien fra Belgia. Vanadium, bly og arsen har verdier som er sammenlignbare med studien fra Ghana, og kan tyde på at eksponeringsnivået av disse grunnstoffene er høyere i Vest-Afrika enn i Europa. Eksponeringsnivået av uran i leirene er sammenliknbart med studier med høyt innhold av uran i drikkevann. Det er usikkert hvilke effekter de forhøyede nivåene av vanadium, bly, arsen og uran kan ha på helsen til kvinner og barn i leirene.

Drikkevannet og urinen viser forhøyede nivåer for flere grunnstoffer og anioner og kan føre til negative helseeffekter i leirene, der VHI-området er mer utsatt enn HI-området. Drikkevannet er indikert å ha en mulig påvirkning på eksponeringsnivået i urinen for enkelte grunnstoffer. Det bør på dette grunnlag vurderes å sette inn tiltak for å rense drikkevannet i leirene.

9 Referanser

- Aakre, I., Bjørø, T., Norheim, I., Strand, T. A., Barikmo, I. & Henjum, S. (2014). Excessive iodine intake and thyroid dysfunction among lactating Saharawi women. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31: 279-284.
- Aakre, I. (2015). *Personlig meddelelse*. HiOA, Kjeller: Høyskolen i Oslo og Akershus.
- Aakre, I., Bjørø, T., Norheim, I., Strand, T. A., Barikmo, I. & Henjum, S. (2015a). Development of thyroid dysfunction among women with excessive iodine intake – A 3-year follow-up. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31: 61-66.
- Aakre, I., Strand, T. A., Bjørø, T., Norheim, I., Barikmo, I., Ares, S., Alcorta, M. D. & Henjum, S. (2015b). *Iodine status and thyroid function among breastfed children with chronically excessive iodine exposure*. Upublisert manuskript.
- Agilent Technologies. (2005). *ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - A Primer*. USA: Agilent Technologies, Inc. 84 s.
- Agilent Technologies. (2014). *Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS*. USA: Agilent Technologies, Inc. 12 s.
- Amasa, S. K. (1975). Arsenic pollution at Obuasi Goldmine, town, and surrounding countryside. *Environmental Health Perspectives*, 12: 131-135.
- Arthur, J. R. & Beckett, G. J. (1999). Thyroid function. *British Medical Bulletin*, 55 (3): 658-668.
- Asante, K. A., Agusa, T., Subramanian, A., Ansa-Asare, O. D., Biney, C. A. & Tanabe, S. (2007). Contamination status of arsenic and other trace elements in drinking water and residents from Tarkwa, a historic mining township in Ghana. *Chemosphere*, 66 (8): 1513-1522.
- Barceloux, D. G. & Barceloux, D. (1999). Vanadium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37 (2): 265-278.
- Berglund, M., Lindberg, A.-L., Rahman, M., Yunus, M., Grandér, M., Lönnnerdal, B. & Vahter, M. (2011). Gender and age differences in mixed metal exposure and urinary excretion. *Environmental Research*, 111 (8): 1271-1279.
- Birgisdottir, B. E., Knutsen, H. K., Haugen, M., Gjelstad, I. M., Jenssen, M. T. S., Ellingsen, D. G., Thomassen, Y., Alexander, J., Meltzer, H. M. & Brantsæter, A. L. (2013). Essential and toxic element concentrations in blood and urine and their associations with diet: Results from a Norwegian population study including high-consumers of seafood and game. *Science of The Total Environment*, 463–464: 836-844.
- Bornhorst, J. A., Hunt, J. W., Urry, F. M. & McMillin, G. A. (2005). Comparison of sample preservation methods for clinical trace element analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *American Journal of Clinical Pathology*, 123 (4): 578-583.

- Bouatra, S., Aziat, F., Mandal, R., Guo, A. C., Wilson, M. R., Knox, C., Bjorndahl, T. C., Krishnamurthy, R., Saleem, F., Liu, P., et al. (2013). The Human Urine Metabolome. *PLoS ONE*, 8 (9): e73076. doi:10.1371/journal.pone.0073076.
- Broberg, K., Concha, G., Engström, K., Lindvall, M., Grandér, M. & Vahter, M. (2011). Lithium in Drinking Water and Thyroid Function. *Environmental Health Perspectives*, 119 (6): 827-830.
- Caceres, D. D., Pino, P., Montesinos, N., Atalah, E., Amigo, H. & Loomis, D. (2005). Exposure to inorganic arsenic in drinking water and total urinary arsenic concentration in a Chilean population. *Environmental Research*, 98 (2): 151-159.
- Caldwell, K. L., Maxwell, C. B., Makhmudov, A., Pino, S., Braverman, L. E., Jones, R. L. & Hollowell, J. G. (2003). Use of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to Measure Urinary Iodine in NHANES 2000: Comparison with Previous Method. *Clinical Chemistry*, 49 (6): 1019-1021.
- Çelik, T., Savaş, N., Kurtoğlu, S., Sangün, Ö., Aydın, Z., Mustafa, D., Öztürk, O. H., Mısırlıoğlu, S. & Öktem, M. (2014). Iodine, copper, zinc, selenium and molybdenum levels in children aged between 6 and 12 years in the rural area with iodine deficiency and in the city center without iodine deficiency in Hatay. *Turkish Archives of Pediatrics*, 49: 111-116.
- Charlton, K. E., Batterham, M. J., Buchanan, L. M. & Mackerras, D. (2014). Intraindividual variation in urinary iodine concentrations: effect of adjustment on population distribution using two and three repeated spot urine collections. *BMJ Open*, 4 (1): e003799. doi:10.1136/bmjopen-2013-003799.
- Conklin, A. W., Skinner, C. S., Felten, T. L. & Sanders, C. L. (1982). Clearance and distribution of intratracheally instilled 48Vanadium compounds in the rat. *Toxicology Letters*, 11 (1): 199-203.
- Cornelis, R., Heinzow, B., Herber, R. F. M., Christensen, J. M., Poulsen, O. M., Sabbioni, E., Templeton, D. M., Thomassen, Y., Vahter, M. & Vesterberg, O. (1995). Sample collection guidelines for trace elements in blood and urine. *Pure and Applied Chemistry*, 67 (8): 1575-1608.
- Crebelli, R. & Leopardi, P. (2012). Long-term risks of metal contaminants in drinking water: a critical appraisal of guideline values for arsenic and vanadium. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*, 48 (4): 354-361.
- Drikkevannsforskriften. (2002). *Forskrift om vannforsyning og drikkevann*. Tilgjengelig fra <https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2001-12-04-1372>, (lest 25.10.15).
- Duffus, J. H. (1993). Glossary for chemists of terms used in toxicology. *Pure and Applied Chemistry*, 65 (9): 2003-2122.
- Edmunds, W. M. & Gaye, C. B. (1997). Naturally High Nitrate Concentrations in Groundwaters from the Sahel. *Journal of Environmental Quality*, 26 (5): 1231-1239.

- Edmunds, W. M., Guendouz, A. H., Mamou, A., Moulla, A., Shand, P. & Zouari, K. (2003). Groundwater evolution in the Continental Intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia: trace element and isotopic indicators. *Applied Geochemistry*, 18 (6): 805-822.
- Eskiocak, S., Dundar, C., Basoglu, T. & Altaner, S. (2005). The effects of taking chronic nitrate by drinking water on thyroid functions and morphology. *Clinical and Experimental Medicine*, 5 (2): 66-71.
- European Communities. (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities L 330/32*: 23 s.
- Fels, L. M., Wunsch, M., Baranowski, J., Norska-Borówka, I., Price, R. G., Taylor, S. A., Patel, S., De Broe, M., Elsevier, M. M., Lauwerys, R., et al. (1998). Adverse effects of chronic low level lead exposure on kidney function-a risk group study in children. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 13 (9): 2248-2256.
- Folkehelseinstituttet. (2015). *Vannkvalitet og helse*: Folkehelseinstituttet. Tilgjengelig fra: <http://www.fhi.no/artikler/?id=42097> (lest 02.03.15).
- Giammanco, S., Valenza, M., Pignato, S. & Giammanco, G. (1996). Mg, Mn, Fe, and V concentrations in the ground waters of Mount Etna (Sicily). *Water Research*, 30 (2): 378-386.
- Gong, G., Basom, J., Mattevada, S. & Onger, F. (2015). Association of hypothyroidism with low-level arsenic exposure in rural West Texas. *Environmental Research*, 138: 154-160.
- Grijalva-Eternod, C. S., Wells, J. C. K., Cortina-Borja, M., Salse-Ubach, N., Tondeur, M. C., Dolan, C., Meziani, C., Wilkinson, C., Spiegel, P. & Seal, A. J. (2012). The Double Burden of Obesity and Malnutrition in a Protracted Emergency Setting: A Cross-Sectional Study of Western Sahara Refugees. *PLoS Medicine*, 9 (10): e1001320. 10.1371/journal.pmed.1001320.
- Gräsbeck, R., Siest, G., Wilding, P., Williams, G. Z. & Whitehead, T. P. (1979). Provisional recommendation on the theory of reference values (1978). Part 1. The concept of reference values. *Clinical Chemistry*, 25 (8): 1506-1508.
- Guendouz, A., Moulla, A. S., Edmunds, W. M., Zouari, K., Shand, P. & Mamou, A. (2003). Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the Complexe Terminal aquifer in the Algerian Sahara. *Hydrogeology Journal*, 11 (4): 483-495.
- Guidotti, T. L., McNamara, J. & Moses, M. S. (2008). The interpretation of trace element analysis in body fluids. *Indian Journal of Medical Research*, 128 (4): 524-532.
- Gökdeniz, E., Demir, C. & Dilek, I. m. (2010). The effects of iron deficiency anemia on the thyroid functions. *Journal of Clinical and Experimental Investigations*, 1 (3): 156-160.

- Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. 8. utg. New York, USA: W. H. Freeman and Company. 750 s.
- Helsedirektoratet. (2012). *Kostråd: Velg vann som tørstedrikk*. Helsenorge: Helsedirektoratet. Tilgjengelig fra: <https://helsenorge.no/kosthold-og-ernaring/velg-vann-som-torstedrikk> (lest 27.02.15).
- Helsel, D. R. (2006). Fabricating data: how substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65 (11): 2434-2439.
- Henjum, S., Barikmo, I., Gjerlaug, A. K., Mohamed-Lehabib, A., Oshaug, A., Arne Strand, T. & Torheim, L. E. (2010). Endemic goitre and excessive iodine in urine and drinking water among Saharawi refugee children. *Public Health Nutrition*, 13 (09): 1472-1477.
- Henjum, S., Barikmo, I., Strand, T. A., Oshaug, A. & Torheim, L. E. (2012). Iodine-induced goitre and high prevalence of anaemia among Saharawi refugee women. *Public Health Nutrition*, 15 (08): 1512-1518.
- Herber, R. F. M., Duffus, J. H., Christensen, J. M., Olsen, E. & Park, M. V. (2001). Risk assessment for occupational exposure to chemicals. A review of current methodology (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73 (6): 993-1031.
- Hoet, P., Jacquerye, C., Deumer, G., Lison, D. & Haufroid, V. (2013). Reference values and upper reference limits for 26 trace elements in the urine of adults living in Belgium. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, 51 (4): 839-849.
- Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133 (1): 1-16.
- Jensen, K. A. (2014). *Personlig meddelelse*. NMBU, Ås: Norges miljø- og biovitenskaplige universitet.
- Jooste, P. L. & Strydom, E. (2010). Methods for determination of iodine in urine and salt. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*, 24 (1): 77-88.
- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68 (1): 167-182.
- Komaromy-Hiller, G., Ash, K. O., Costa, R. & Howerton, K. (2000). Comparison of representative ranges based on U.S. patient population and literature reference intervals for urinary trace elements. *Clinica Chimica Acta*, 296 (1-2): 71-90.
- Kučera, J., Lener, J. & Mňuková, J. (1994). Vanadium levels in urine and cystine levels in fingernails and hair of exposed and normal persons. *Biological Trace Element Research*, 43-45 (1): 327-334.
- Microsoft Office Excel. (2011).

- Montaser, A. (1998). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York, USA: Wiley-VCH. 964 s.
- Nasjonalt folkehelseinstitutt. (2015). *Vannforsyningens ABC*. Kapittel B - Vannkvalitet. Norge: Folkehelseinstituttet. 154 s.
- National institute of Standards & Technology. (2009). *Trace Elements in Water*. Standard Reference Material 1643e. Gaithersburg, MD, USA: National institute of Standards & Technology. 3 s.
- National Institute of Standards & Technology. (2010). *Trace Elements in Natural Water*. Standard Reference Material 1640a. Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards & Technology. 6 s.
- Nermell, B., Lindberg, A.-L., Rahman, M., Berglund, M., Åke Persson, L., El Arifeen, S. & Vahter, M. (2008). Urinary arsenic concentration adjustment factors and malnutrition. *Environmental Research*, 106 (2): 212-218.
- Orloff, K. G., Mistry, K., Charp, P., Metcalf, S., Marino, R., Shelly, T., Melaro, E., Donohoe, A. M. & Jones, R. L. (2004). Human exposure to uranium in groundwater. *Environmental Research*, 94 (3): 319-326.
- Pellegriti, G., De Vathaire, F., Scollo, C., Attard, M., Giordano, C., Arena, S., Dardanoni, G., Frasca, F., Malandrino, P., Vermiglio, F., et al. (2009). Papillary Thyroid Cancer Incidence in the Volcanic Area of Sicily. *Journal of the National Cancer Institute*, 101 (22): 1575-1583.
- R Core Team. (2014). *R: A language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.
- Rasmussen, L. B., Ovesen, L. & Christiansen, E. (1999). Day-to-day and within-day variation in urinary iodine excretion. *European Journal of Clinical Nutrition*, 53 (5): 401-407.
- Rohner, F., Zimmermann, M., Jooste, P., Pandav, C., Caldwell, K., Raghavan, R. & Raiten, D. J. (2014). Biomarkers of nutrition for development-iodine review. *The Journal of Nutrition*, 144 (8): 1322-1342.
- Sanborn, M. D., Abelsohn, A., Campbell, M. & Weir, E. (2002). Identifying and managing adverse environmental health effects: 3. Lead exposure. *Canadian Medical Association Journal*, 166 (10): 1287-1292.
- Sargis, R. M. (2014). *Thyroid Gland Overview*. Endocrineweb: Vertical Health LLC. Tilgjengelig fra: <http://www.endocrineweb.com/endocrinology/overview-thyroid> (lest 20.03.15).
- Sargis, R. M. (2015). *How Your Thyroid Works*. Endocrineweb: Vertical Health LLC. Tilgjengelig fra: <http://www.endocrineweb.com/conditions/thyroid/how-your-thyroid-works> (lest 20.03.15).

- Sero AS. (2013a). *Seronorm™ Trace Elements Urine L-1*. REF 210605, LOT 1011644. Billingstad, Norway: Sero AS,. 4 s.
- Sero AS. (2013b). *Seronorm™ Trace Elements Urine L-2*. REF 210705, LOT 1011645. Billingstad, Norway: Sero AS. 4 s.
- Shelor, C. P. & Dasgupta, P. K. (2011). Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices. *Analytica Chimica Acta*, 702 (1): 16-36.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Certificate of Analysis, Certified Reference Material, Nutrients - WP (Whole-volume)*. LOT LRAA1214. Laramie, Wyoming, USA: Sigma-Aldrich. 1 s.
- Soldin, O. P. (2002). Controversies in urinary iodine determinations. *Clinical biochemistry*, 35 (8): 575-579.
- Subramanian, K. S., Chakrabarti, C. L., Sueiras, J. E. & Maines, I. S. (1978). Preservation of some trace metals in samples of natural waters. *Analytical Chemistry*, 50 (3): 444-448.
- Sæbø, S. (2015). *Personlig meddelelse*. NMBU, Ås: Norges miljø- og biovitenskaplige universitet.
- Ting, B. G., Paschal, D. C., Jarrett, J. M., Pirkle, J. L., Jackson, R. J., Sampson, E. J., Miller, D. T. & Caudill, S. P. (1999). Uranium and Thorium in Urine of United States Residents: Reference Range Concentrations. *Environmental Research*, 81 (1): 45-51.
- Tonacchera, M., Pinchera, A., Dimida, A., Ferrarini, E., Agretti, P., Vitti, P., Santini, F., Crump, K. & Gibbs, J. (2004). Relative potencies and additivity of perchlorate, thiocyanate, nitrate, and iodide on the inhibition of radioactive iodide uptake by the human sodium iodide symporter. *Thyroid*, 14 (12): 1012-1019.
- U.S. Nuclear Regulatory Commission Regulatory Guide 8.22. (1988). *Bioassay at Uranium Mills*. 14 s.
- United Nations General Assembly. (2010). *The human right to water and sanitation: resolution/ adopted by the General Assembly, A/RES/64/292*. Tilgjengelig fra <http://www.un.org/es/comun/docs/?symbol=A/RES/64/292&lang=E> (lest 09.12.15).
- United Nations High Commissioner for Refugees. (2011). *Algeria - Tidouf - Erg Iguidi Area - 24 October 2011*. UNHCR MAP PORTAL: UNHCR. Tilgjengelig fra: <http://maps.unhcr.org/en/view?uuid=dbad0062-c951-4e4d-9d6d-921d1d816e23> (lest 01.08.15).
- United Nations High Commissioner for Refugees, World Food Programme & Centre for International Child Health, Institute of Child Health. (2002). *Anthropometric and Micronutrient Nutrition Survey, Sahara Refugee Camps, Tindouf, Algeria*. 42 s.

- United Nations High Commissioner for Refugees, World Food Programme & National Institute of Research of Food and Nutrition. (2005). *Nutrition Survey, Saharawi Refugee Camps, Tindouf - Algeria*. 51 s.
- United Nations World Water Assessment Programme. (2015). *The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*. Paris: UNESCO. 139 s.
- United States Environmental Protection Agency. (2007). *Drinking water standards and health advisories table*. USA: United States Environmental Protection Agency. 30 s.
- Uthus, E. O. & Nielsen, F. H. (1990). Effect of vanadium, iodine and their interaction on growth, blood variables, liver trace elements and thyroid status indices in rats. *Magnesium and Trace Elements*, 9 (4): 219-226.
- Vobecký, M., Babický, A., Lener, J. & Švandová, E. (1996). Interaction of bromine with iodine in the rat thyroid gland at enhanced bromide intake. *Biological Trace Element Research*, 54 (3): 207-212.
- Wang, Y., Zhang, Z., Ge, P., Wang, Y. & Wang, S. (2009). Iodine status and thyroid function of pregnant, lactating women and infants (0-1 yr) residing in areas with an effective Universal Salt Iodization program. *Asia Pac J Clin Nutr*, 18 (1): 34-40.
- White, M. A. & Sabbioni, E. (1998). Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Union. X. A study of 13 elements in blood and urine of a United Kingdom population. *Science of The Total Environment*, 216 (3): 253-270.
- Wilbur, S., Kuwabara, T. & Tetsushi, S. (2009). *High-Speed Environmental Analysis Using the Agilent 7500cx with Integrated Sample Introduction System – Discrete Sampling (ISIS-DS)*. USA: Agilent Technologies. 8 s.
- World Health Organisation. (1996). *Trace elements in human nutrition and health*. Geneva: World Health Organisation. 343 s.
- World Health Organisation. (2001). *Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds*. Concise International Chemical Assessment Document 29. Geneva: World Health Organisation. 59 s.
- World Health Organisation. (2006). *WHO Child Growth Standards*. France: World Health Organisation. 336 s.
- World Health Organisation. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*. 4. utg.: World Health Organisation. 564 s.
- World Health Organisation, United Nations Children Fund & International Council for Control of Iodine Deficiency Disorders. (2007). *Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination*. 108 s.

Yorita Christensen, K. L. (2013). Metals in blood and urine, and thyroid function among adults in the United States 2007–2008. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216 (6): 624-632.

Zamora, M. L., Tracy, B. L., Zielinski, J. M., Meyerhof, D. P. & Moss, M. A. (1998). Chronic Ingestion of Uranium in Drinking Water: A Study of Kidney Bioeffects in Humans. *Toxicological Sciences*, 43 (1): 68-77.

Vedlegg A. Utstyr, kjemikalier, gasser og løsninger brukt i oppgaven

Tabell A.1: Utstyr og instrumenter som er brukt til analyse av vann- og urinprøver

Utstyr	Spesifikasjoner	Produsent
Automatpipetter	100-5 000 µL, 50-1 000 µL, 10-300 µL	Biohit
Manuellpipetter	100-5 000 µL, 50-1 000 µL, 20-200 µL	Biohit
Pipettespisser	100-5 000 µL, 50-1 000 µL, 20-200 µL, 10-300 µL	Biohit
Dispenser	1-5 µL	Fortuna Optifix
Teflonrør	18 mL	Milestone
Posisjonskarusell	40 plasser	Milestone
UltraClave	-	Milestone
ICP-MS Agilent 8800	QQQ	Agilent
Integrated sample introduction system	-	Agilent
Ionekromatograf	ICS-2100	DIONEX
Autosampler	-	DIONEX
Sentrifugerør av polypropylen	15 mL, 50 mL	Sarstedt
Varmeskap	-	Termaks
Analysevekt	MC210P	Satorius
Syredestillator	Sub Boiled Ultrapure	Milestone
Overføringspipetter	3,5 mL	Sarstedt
Prøvekopp (polyfenyleter), med kork	1,5 mL	-

- Ingen data.

Tabell A.2: Stamlløsninger brukt til analyse av vannprøver på IC.

Produktnavn	Anion	Konsentrasjon, [mg/L]	Tetthet, [g/mol]	Matriks	Produsent
Certified standard F	F ⁻	1 000	0,9994	H ₂ O	Spectrapure Standards
Certified standard Cl	Cl ⁻	1 000	0,9984	H ₂ O	Spectrapure Standards
Ion Chromatography Standard	NO ₂ ⁻	1 000	1,0000	H ₂ O	Spectrapure Standards
Certified standard SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	1 000	0,9996	H ₂ O	Spectrapure Standards
Certified standard Br	Br ⁻	1 000	0,9991	H ₂ O	Spectrapure Standards
Certified standard NO ₃	NO ₃ ⁻	1 000	0,9980	H ₂ O	Spectrapure Standards
Certified standard I	I ⁻	1 000	0,9983	H ₂ O	Spectrapure Standards

Tabell A.3: Oversikt over kjemikalier og gasser som er brukt til analyse av vann- og urinprøver i denne oppgaven.

Kjemikalie/gass	Kjemisk formel	Konsentrasjon, [w/w]	Kvalitet	Produsent
Argongass	Ar	-	6.0	Yara
Heliumgass	He	-	5.0	AGA
Oksyngengass	O ₂	-	5.0	AGA
Milli-Q vann ^a	H ₂ O	-	18,3 Ω	Barnstead
Milli-Q vann ^b	H ₂ O	-	18,2 Ω	Millipore
Salpetersyre ^c	HNO ₃	65 %	Sub boiled Ultrapure	NMBU
Svovelsyre	H ₂ SO ₄	95-97 %	Analyse	Merck
Hydrogenperoksid	H ₂ O ₂	30 %	Pro Analyse	Merck
Tetrametylammonium-hydroksid (TMAH)	(CH ₃) ₄ NOH	25 %	-	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
Ammonium hydroksid	NH ₄ OH	≥25 %	-	Fluka Analytical

^a Brukt til analyse på ICP-MS. ^b Brukt til analyse på IC. ^c Destillert fra pro analysekvalitet fra Merck. - Ingen data.

Tillaging av blankprøver til analyse av grunnstoffer i sur løsning på ICP-MS

Blankprøvene ble laget ved å tilsette milli-Q vann til to tomme prøverør en uke for prøvepreparering. Etter en uke ble prøverørene med milli-Q vann ristet, og det ble tatt ut 3 paralleller med 2 mL prøve fra hvert rør. Dette ble overført til hvert sitt 15 mL sentrifugerør, og tilsatt 2 mL 10 % HNO₃ (V/V), til en sluttkonsentrasjon på 5 % HNO₃ (V/V). Det ble også laget 3 blankprøver med 2 mL milli-Q vann, tilsatt 2 mL 10 % HNO₃ (V/V), til en sluttkonsentrasjon på 5 % HNO₃ (V/V) i hvert sitt 15 mL sentrifugerør.

Tabell A.4: Stam-løsninger brukt til analyse av vann- og urinprøver på ICP-MS.

Produktnavn	Grunnstoffer	Konsentrasjon, [mg/L]	Matriks, [V/V]	Produsent
IV-ICPMS-71A	Al, As, Ba, B, Ca, Cd, Ce, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sr, Tl, U, V, Zn	10	3 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Litium	Li	1 000	0,1 % HNO ₃	Spectrascan
Bor	B	1 000	H ₂ O	Spectrascan
Natrium	Na	10 000	2 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Magnesium	Mg	1 000	0,1 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Aluminium	Al	1 000	3 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Silisium	Si	1 000	tr. HNO ₃ , tr. HF	Spectrascan
Fosfor	P	1 000	H ₂ O	Inorganic Ventures
Svovel	S	1 000	H ₂ O	Inorganic Ventures
Kalium	K	1 000	0,1 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Kalsium	Ca	10 000	2 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Vanadium	V	1 000	2,5 % HNO ₃	Spectrascan
Jern	Fe	1 000	5 % HNO ₃	Inorganic Ventures
Sink	Zn	1 000	2 % HNO ₃	VWR international
Rubidium	Rb	1 000	2,5 % HNO ₃	Spectrascan
Strontium	Sr	1 000	0,1 % HNO ₃	Spectrascan
Molybden	Mo	1 000	H ₂ O, tr. NH ₄ OH	Spectrascan
Klor	Cl	1 000	H ₂ O	Merck
Brom	Br	1 000	H ₂ O	Spectrapure Standards
Jod	I	1 000	H ₂ O	Spectrapure Standards
Radioaktivt jod	129I	1	H ₂ O	-
Scandium	Sc	1 000	2,5 % HCl	Spectrapure Standards
Germanium	Ge	1 000	tr. HF, tr. HNO ₃	Inorganic Ventures
Rhodium	Rh	1 000	4,9 % HCl	Spectrascan
Indium	In	10 000	5 % HNO ₃	Spectrascan
Vismut	Bi	1 000	2,5 % HNO ₃	Spectrascan

- Ingen data

Vedlegg B. Informasjon om prøveutvalget

Tabell B.1: Informasjon om vannprøvene brukt i denne oppgaven.

Prøve nr.	Leir	Område	Dato prøvetaking	Kommentar	Tilhørende identitetsnr.
1	Dajla	HI	22.04.13	Offentlig drikkevann	id 2-1
2	Dajla	HI	23.04.13	Offentlig drikkevann	id 12-1
3	Dajla	HI	22.04.13	Offentlig drikkevann	id 1-1
4	Dajla	HI	22.04.13	Offentlig drikkevann	id 4-1
5	Dajla	HI	23.04.13	Offentlig drikkevann	id 9-1
6	Dajla	HI	23.04.13	Offentlig drikkevann	id 14-1
7	Aaiun	VHI	13.05.13	Offentlig drikkevann	id 143-1
8	Aaiun	VHI	07.05.13	Offentlig drikkevann	id 94-1
9	Aaiun	VHI	12.05.13	Offentlig drikkevann	id 134-1
10	Aaiun	VHI	12.05.13	Offentlig drikkevann	-
11	Aaiun	VHI	12.05.13	Offentlig drikkevann	id 138-1
12	Aaiun	VHI	11.05.13	Offentlig drikkevann	id 128-1
13	Auserd	VHI	19.05.13	Offentlig drikkevann	id 172-1
14	Auserd	VHI	18.05.13	Offentlig drikkevann	-
15	Auserd	VHI	16.05.13	Offentlig drikkevann	-
16	Auserd	VHI	16.05.13	Offentlig drikkevann	id 147-1
17	Auserd	VHI	19.05.13	Offentlig drikkevann	-
18	Auserd	VHI	18.05.13	Offentlig drikkevann	id 165-1
19	Smara	HI	26.05.13	Offentlig drikkevann	-
20	Smara	HI	28.05.13	Offentlig drikkevann	-
21	Smara	HI	27.05.13	Offentlig drikkevann	-
22	Smara	HI	26.05.13	Offentlig drikkevann	-
23	Smara	HI	28.05.13	Offentlig drikkevann	-
24	Smara	HI	27.05.13	Offentlig drikkevann	-
25	Aaiun	VHI	02.07.13	GL-3, Grunnvann	-
26	Aaiun	VHI	02.07.13	GL-3, Grunnvann	-
27	Aaiun	VHI	02.07.13	GL-1, Grunnvann	-
28	Aaiun	VHI	02.07.13	GL-1, Grunnvann	-
29	Aaiun	VHI	02.07.13	GL-8, Grunnvann	-
30	Aaiun	VHI	02.07.13	GL-8, Grunnvann	-
31	Aaiun	VHI	02.07.13	HT-13, Grunnvann	-
32	Aaiun	VHI	02.07.13	HT-13, Grunnvann	-
33	Smara	HI	02.07.13	Permeado 0.1 Azul Smara, Osmotisk vann	-
34	Smara	HI	02.07.13	Permeado 0.1 Azul Smara, Osmotisk vann	-
35	Smara	HI	02.07.13	Rechazo 0.1 Azul Smara, Frarensset vann	-
36	Smara	HI	02.07.13	Rechazo 0.1 Azul Smara, Frarensset vann	-
37	Smara	HI	02.07.13	Permeado 0.1 Blanca Smara, Osmotisk vann	-
38	Smara	HI	02.07.13	Permeado 0.1 Blanca Smara, Osmotisk vann	-
39	Smara	HI	02.07.13	Rechazo 0.1 Blanca Smara, Frarensset vann	-
40	Smara	HI	02.07.13	Rechazo 0.1 Blanca Smara, Frarensset vann	-

- Ingen data

Vedlegg C. ICP-MS

Tabell C.1: Instrumentelle spesifikasjoner for Agilent 8800 QQQ.

ICP-MS	Enhet	Spesifikasjon
Effekt på spole	W	1 550
Plasmagass	L/min	17
Hjelpegass	L/min	0,9
Forstøvergass	L/min	1,07
Volumetrisk hastighet peristaltisk pumpe	mL/min	0,4
Sample/skimmer	-	Ni
Dataregistrering for ICP-MS		
Vasketid mellom prøver	s	20
Ventetid før avlesning	s	22
Punkt per masse	-	1
Sveip per avlesning	-	100
Avlesninger per replikat	-	1
Antall replikater	-	3
Signalmåling	-	Cps
P/A detektor	-	På
Temperatur forstøverkammer	°C	2

- Ingen data.

Tillaging av standarder

Til analyse på ICP-MS ble det laget mellomstandarder for enkelte grunnstoffer for å unngå fortynning på mer enn 200 ganger, se tabellene C.2 til C.5. Alle standarder er laget i 50 mL sentrifugerør og fortynnet med milli-Q vann, og det er laget to nivåer for kalibreringsstandarder. Det er også laget kalibreringsblanker for alle analysene, bestående av Milli-Q vann. Den lave kalibreringsstandarden er laget ved å fortynne den første standarden 1:10. Før kvantitativ analyse av vannprøver i sur løsning ble det gjort en screening for å undersøke nivået i prøvene. På grunnlag av disse resultatene ble konsentrasjon for hvert grunnstoff bestemt for kalibreringsstandarden, se tabell C.2 for valgte konsentrasjoner i kalibreringsstandarden. Standarder for analyse av vannprøver i sur løsning inneholder 5 % HNO₃ (V/V). Konsentrasjon av kalibreringsstandarden for analyse av vannprøver i basisk løsning ble laget på grunnlag av tidligere analyser med S-K og IC, og konsentrasjonene kan sees i tabell C.4. Standarder for analyse av vannprøver i basisk løsning inneholder også 5 % NH₄OH (V/V) og 1 mL 129I. Konsentrasjon av kalibreringsstandard for analyse av syredekomperte urinprøver ble laget ut fra

forventede verdier funnet fra andre studier, se tabell 2.3. Konsentrasjoner for alle grunnstoffene i kalibreringsstandard for urinprøver i sur løsning er oppgitt i tabell C.3. Kalibreringsstandardene er tilpasset matriks ved å tilsette 30 mg/L fosfor, 50 mg/L svovel, 50 mg/L kalium og 150 mg/L magnesium i standarden, uten at disse grunnstoffene analyseres i prøvene. Standarder for analyse av urinprøver med sur dekomponering inneholder 10 % HNO₃ (V/V). Konsentrasjon av kalibreringsstandard for analyse av urinprøver med basisk tilsetting, ble laget ut fra tidligere analyser med S-K metoden. Konsentrasjon for grunnstoffene i standarden finnes i tabell C.5. Standarder for analyse av urinprøver med basisk tilsetting inneholder også 2 % TMAH (V/V) og 0,5 mL 129I.

Tabell C.2: Standarder brukt til analyse av vannprøver i sur løsning på ICP-MS, med konsentrasjon i stamløsning, mellomstandard, og ferdig løsning.

Grunnstoff	Konsentrasjon stamløsning, [mg/L]	Konsentrasjon siste mellomstandard, [mg/L]	Konsentrasjon i løsning brukt til analyse, [µg/L]
Li	1 000	10	100
B	1 000	10	220 ^a
Na	10 000	-	100 000
Mg	1 000	-	50 000
Al	1 000	10	120 ^a
Si	1 000	-	10 000
K	1 000	-	5 020 ^a
Ca	10 000	-	50 000
V	1 000	10	120 ^a
Cr	10	1	20 ^a
Mn	10	1	20 ^a
Fe	1 000	10	120 ^a
Ni	10	1	20 ^a
Zn	1 000	10	120 ^a
Cu	10	1	20 ^a
As	10	1	20 ^a
Se	10	1	20 ^a
Rb	10	1	20 ^a
Sr	1 000	100	2 020 ^a
Mo	1 000	1	20
Cd	10	1	20 ^a
Cs	10	1	20 ^a
Ba	10	1	20 ^a
Ce	10	1	20 ^a
Tl	10	1	20 ^a
Pb	10	1	20 ^a
U	10	1	20 ^a

^a Inneholder 20 µg/L fra IV-ICPMS-71A (tabell A.4). - Ikke brukt mellomstandard.

Tabell C.3: Standarder brukt til analyse av urinprøver i sur løsning på ICP-MS, med konsentrasjon i stamløsning, mellomstandard, og ferdig løsning.

Grunnstoff	Konsentrasjon stamløsning, [mg/L]	Konsentrasjon siste mellomstandard, [mg/L]	Konsentrasjon i løsning brukt til analyse, [µg/L]
Li	1 000	10	100
B	1 000	10	220 ^a
Na	10 000	-	150 000
Si	1 000	100	2 000
S	1 000	-	50 000
P	1 000	-	30 000
K	1 000	-	50 000
V	10	1	20 ^a
Cr	10	1	20 ^a
Mn	10	1	20 ^a
Fe	1 000	10	120 ^a
Ni	10	1	20 ^a
Zn	1 000	10	120 ^a
Cu	10	1	20 ^a
As	10	1	20 ^a
Se	10	1	20 ^a
Rb	1 000	10	100
Sr	1 000	10	220 ^a
Mo	1 000	1	20
Cd	10	1	20 ^a
Cs	10	1	20 ^a
Ba	10	1	20 ^a
Ce	10	1	20 ^a
Tl	10	1	20 ^a
Pb	10	1	20 ^a
U	10	1	20 ^a

^a Inneholder 20 µg/L fra IV-ICPMS-71A (tabell A.4). - Ikke brukt mellomstandard.

Tabell C.4: Standarder brukt til analyse av vannprøver i basisk løsning på ICP-MS, med konsentrasjon i stamløsning, mellomstandard, og ferdig løsning.

Grunnstoff	Konsentrasjon stamløsning, [mg/L]	Konsentrasjon siste mellomstandard, [mg/L]	Konsentrasjon i løsning brukt til analyse, [µg/L]
Cl	1 000	-	100 000
Br	1 000	10	201 ^a
I	1 000	10	205 ^a

^a Inneholder henholdsvis 1 og 5 µg/L forurensing fra Cl-standard. - Ikke brukt mellomstandard.

Tabell C.5: Standarden brukt til analyse av urinprøver med basisk tilsetning på ICP-MS, med konsentrasjon i stamløsning, mellomstandard, og ferdig løsning.

Grunnstoff	Konsentrasjon stamløsning, [mg/L]	Konsentrasjon siste mellomstandard, [mg/L]	Konsentrasjon i løsning brukt til analyse, [µg/L]
I	1 000	10	400
Br	1 000	-	10 000

- Ikke brukt mellomstandard

Måling for kalibrering av manuellpipette før uttak av urinprøver

Tabell C.6: Målinger for kalibrering av manuellpipette før uttak av urinprøver.

Måling nr.	Vekt for 1,5 mL Milli-Q vann, [g]
1	1,4974
2	1,5017
3	1,5072
4	1,5001
5	1,4986

Gjennomsnitt + SD for målingene i tabell C.6 blir $1,501 \pm 0,0038$ g, og relativt standardavvik (RSD) = 0,255 %. Med tetthet = 0,9982 g/mL ved 20 °C, blir gjennomsnittlig volum = 1,498 mL.

Sertifiserte referansematerialer

Tabell C.7: Sertifiserte områder for SRM brukt til analyse på ICP-MS (National Institute of Standards & Technology 2010; Sero AS 2013a; Sero AS 2013b)

Analytt	Enhet	Prøvemateriale		
		1640a	Sero-L1	Sero-L2
Litium	µg/L	0,4066 ± 0,0094 ^a	7 ^b	7 ^b
Bor	µg/L	303,1 ± 3,1	723 ^b	785 ^b
Natrium	mg/L	3,137 ± 0,031 ^a	2331 ^b	2294 ^b
Magnesium	mg/L	1,0586 ± 0,0041 ^a	64 ^b	64 ^{2b}
Aluminium	µg/L	53,0 ± 1,8	4,6 (1,1-8,1)	103 (80-126)
Silisium	mg/L	5,210 ± 0,021 ^a	5,9 ^b	6,4 ^b
Kalium	mg/L	0,5799 ± 0,0023 ^a	1474 ^b	1468 ^b
Kalsium	mg/L	5,615 ± 0,021 ^a	71 ^b	71 ^b
Vanadium	µg/L	15,05 ± 0,25	0,66 (0,5-0,9)	25 (22-28)
Krom	µg/L	40,54 ± 0,30	-	21,2 (12,6-29,8)
Mangan	µg/L	40,39 ± 0,36	0,73 (0,44-1,02)	10,9 (6,5-15,3)
Jern	µg/L	36,8 ± 1,8	13,7 ^b	13,6 ^b
Nikkel	µg/L	25,32 ± 0,14	1,51 (0,91-2,11)	41,3 (24,7-57,9)
Kobber	µg/L	85,75 ± 0,51	31 ^b	22 ^b
Sink	µg/L	55,64 ± 0,35	334 (200-468)	1338 (800-1876)
Arsen	µg/L	8,075 ± 0,070	79 (47-111)	184 (110-258)
Selen	µg/L	20,13 ± 0,17	13,9 (8,3-19,5)	70,1 (41,9-98,3)
Rubidium	µg/L	1,188 ± 0,011 ^a	990 ^b	980 ^b
Strontium	µg/L	126,03 ± 0,91	89 ^b	88 ^b
Molybden	µg/L	45,60 ± 0,61	37 ^b	38 ^b
Kadmium	µg/L	3,992 ± 0,074	0,20 (0,13-0,27)	4,9 (4,4-5,4)
Cesium	µg/L	-	5,8 ^b	5,8 ^b
Barium	µg/L	151,80 ± 0,83	28 ^b	31 ^b
Cerium	ng/L	-	31 ^b	24 ^b
Thallium	µg/L	1,619 ± 0,016	0,16 (0,13-0,19)	9,70 (8,36-11,04)
Bly	µg/L	12,101 ± 0,050	0,66 (0,39-0,93)	90,7 (54,1-127,3)
Uran	µg/L	25,35 ± 0,27	0,051 ^b	0,023 ^b
Bromid	mg/L	-	2,2 ^b	2,2 ^b
Jodid	µg/L	-	84 (72-96)	304 (260-348)

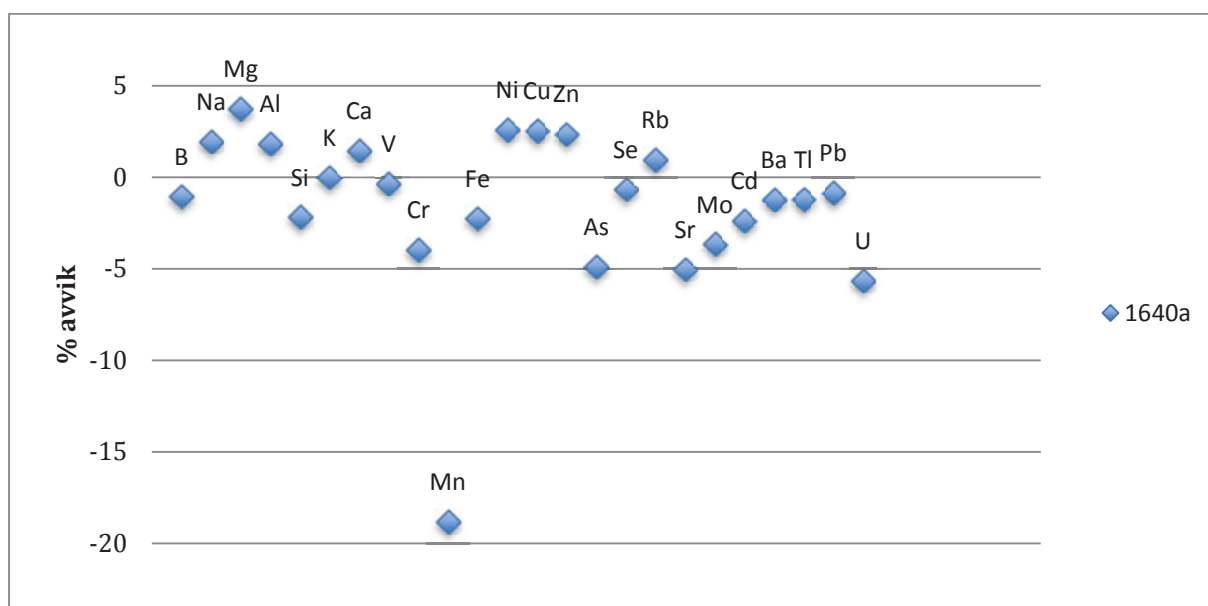
^a Referanseverdier, ^b Indikative verdier. - Ingen data.

Tabell C.8: Analyseresultater for SRM analysert på ICP-MS.

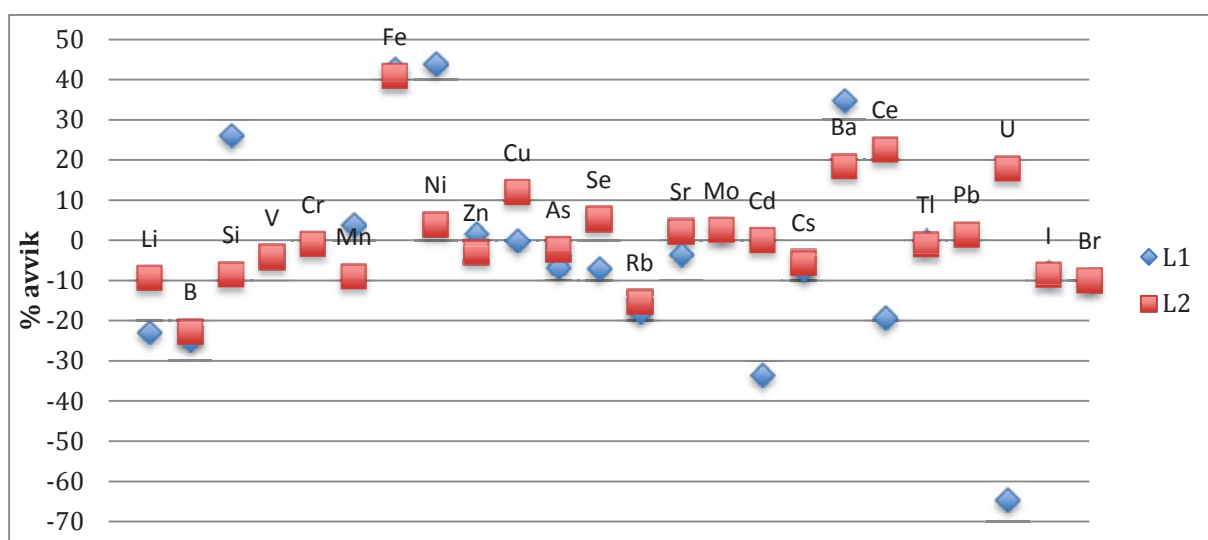
Analytt	Enhet	Prøvemateriale		
		1640a	Sero-L1	Sero-L2
Litium	µg/L	<2,7	5,7	6,4
Bor	µg/L	300	580	640
Natrium	mg/L	3,2	-	-
Magnesium	mg/L	1,1	-	-
Aluminium	µg/L	54	-	-
Silisium	mg/L	5,1	8	5,9
Kalium	µg/L	580	-	-
Kalsium	mg/L	5,7	-	-
Vanadium	µg/L	15	<1,0	24
Krom	µg/L	39	1,1	21
Mangan	µg/L	34	0,76	10
Jern	µg/L	36	24	23
Nikkel	µg/L	26	2,7	43
Kobber	µg/L	88	31	25
Sink	µg/L	57	340	1300
Arsen	µg/L	7,7	74	180
Selen	µg/L	20	13	74
Rubidium	µg/L	1,2	840	850
Strontium	µg/L	120	86	90
Molybden	µg/L	44	38	39
Kadmium	µg/L	3,9	0,15	4,9
Cesium	µg/L	<0,038	5,4	5,5
Barium	µg/L	150	43	38
Cerium	ng/L	<0,0074	0,026	0,031
Thallium	µg/L	1,6	0,16	9,6
Bly	µg/L	12	<0,70	92
Uran	µg/L	24	0,031	0,028
Brom	mg/L	-	2,0	2,0
Jod	µg/L	-	78	280

- Ikke analysert

% avvik mellom målte og teoretiske verdier i SRM er beregnet, og fremstilt grafisk i figur C.1 og –C.2.

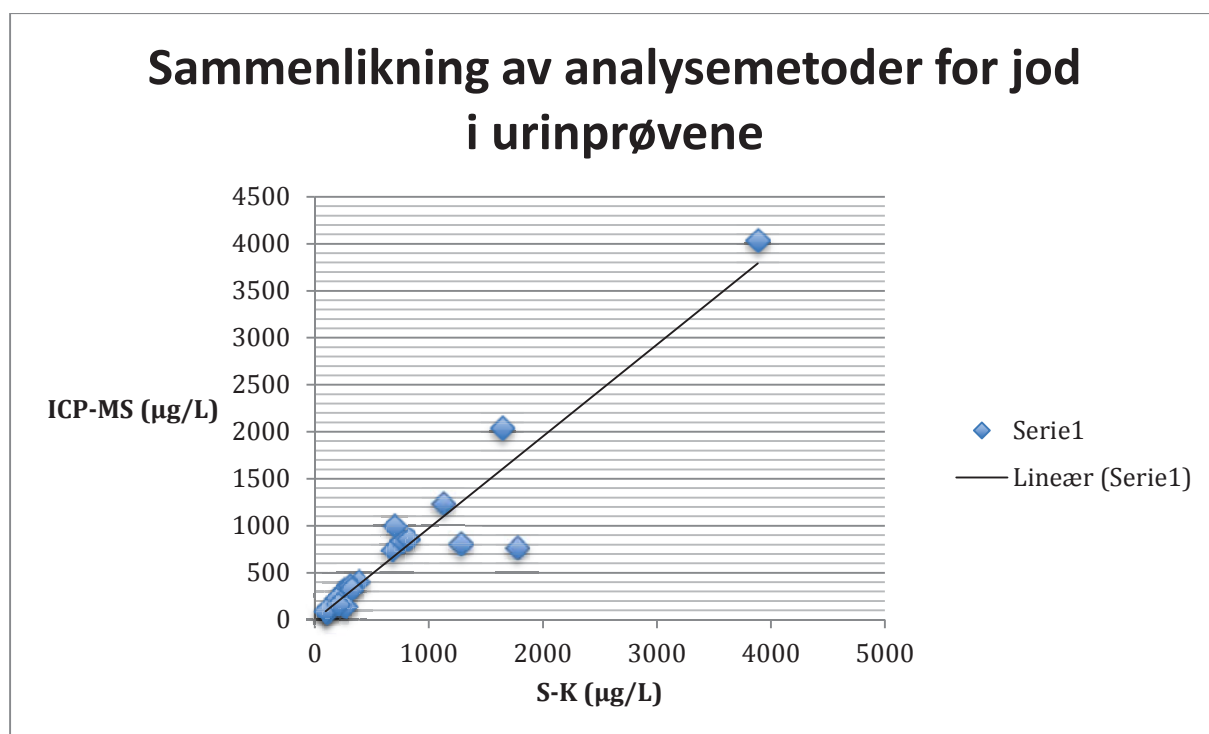


Figur C.1: % avvik mellom målt og teoretisk verdi (bias) for SRM til vannprøvene.

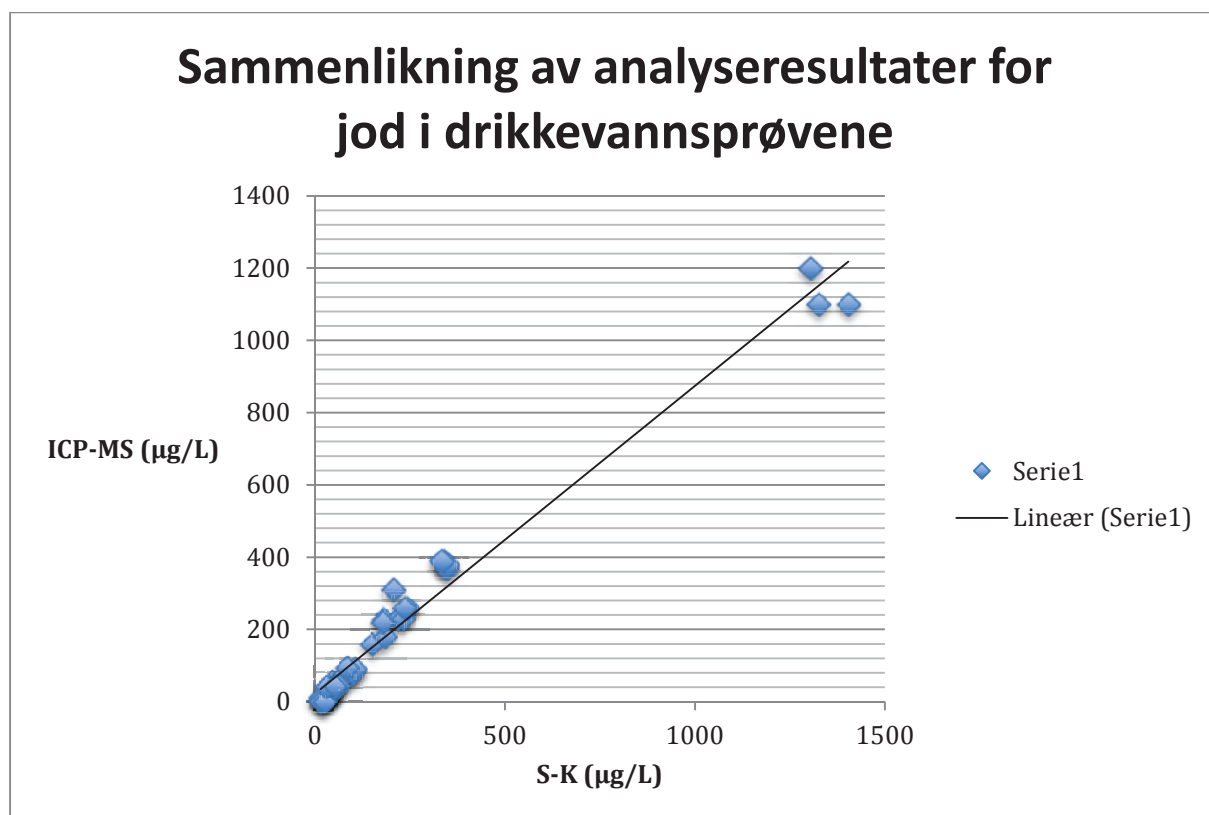


Figur C.2: % avvik mellom målt og teoretisk verdi (bias) for SRM-ene til urinprøvene.

Kontroll av tidligere analyser av jod i drikkevann og urin



Figur C.3: Sammenhengen mellom analyseresultater for jodkonsentrasjon i urin for ICP-MS og S-K.



Figur C.4: Sammenhengen mellom analyseresultater for jodkonsentrasjon i urin for ICP-MS og S-K.

Instrumentell analyse

All instrumentell analyse på ICP-MS er gjennomført sammen med labpersonell ansatt på IMV. Før analyse på ICP-MS ble de nødvendige innstillingene gjort i programvaren, se tabell C.1. Analyse av grunnstoffer i vann i sur løsning, grunnstoffer i vann i basisk løsning, grunnstoffer i urin med sur dekomponering, og grunnstoffer i urin med basisk tilsetting er analysert på forskjellige dager på ICP-MS. For analyse av grunnstoffer i urin med sur dekomponering ble instrumentet kondisjonert før analyse.

Kalibreringsstandardene ble alltid analysert først, og deretter husstandarden for uavhengig kontroll av kalibreringsstandarden. Deretter ble prøvene analysert fortløpende. For driftskorrigerings på ICP-MS ble den ene kalibreringsstandarden re-analysert for cirka hver 10. prøve. Etter alle prøvene var analysert, ble blankprøver og SRM analysert, og til slutt ble husstandarden analysert på nytt. For analyse i basiske løsninger er ikke husstandard brukt, da husstandarden inneholder HNO_3 . For valg av isotop, gass-modus og internstandard for alle grunnstoffene i de forskjellige løsningene, se tabell C.9.

Korreksjon for drift i instrumentell analyse

Likning 8 viser formel for korreksjon av drift i ICP-MS

$$(8) \quad K \times [c] = \frac{2 \times [\text{teoretisk}] \times [c]}{([\text{målt 1}] \times [\text{målt 2}])}$$

K er driftkonstanten, [teoretisk] er teoretisk konsentrasjon for gitt grunnstoff, [målt 1] er første måling av kalibreringsstandard, [målt 2] er kalibreringsstandard målt fra driftsjekk, og [c] er målt konsentrasjon av gitt grunnstoff.

Valg av isotop, gassmodus og IS

Tabell C.9: Valg av isotop, gassmodus og internstandard for grunnstoffene analysert på ICP-MS.

Analytt	Drikkevann			Urin		
	Isotop	Gassmodus	Intern-standard	Isotop	Gassmodus	Intern-standard
Litium	7	O ₂ -gass	In	7	Ingen	In
Bor	11	O ₂ -gass	In	11	Ingen	In
Natrium	23	He-gass	In	-	-	-
Magnesium	24	He-gass	In	-	-	-
Aluminium	27	O ₂ -gass	In	-	-	-
Silisium	28	O ₂ -gass	In	28	O ₂ -gass	In
Kalium	39	He-gass	In	-	-	-
Kalsium	44	O ₂ -gass	In	-	-	-
Vanadium	51	O ₂ -gass	In	51	O ₂ -gass	In
Krom	52	O ₂ -gass	In	52	O ₂ -gass	Ge
Mangan	55	He-gass	In	55	O ₂ -gass	Ge
Jern	56	He-gass	In	57	O ₂ -gass	Ge
Nikkel	60	He-gass	In	60	O ₂ -gass	In
Kobber	63	He-gass	In	65	O ₂ -gass	In
Sink	66	He-gass	In	64	O ₂ -gass	In
Arsen	75	O ₂ -gass	In	75	O ₂ -gass	In
Selen	78	O ₂ -gass	In	80	O ₂ -gass	In
Rubidium	85	He-gass	In	85	O ₂ -gass	In
Strontium	88	O ₂ -gass	In	88	O ₂ -gass	In
Molybden	95	O ₂ -gass	In	95	O ₂ -gass	In
Kadmium	114	O ₂ -gass	In	114	O ₂ -gass	In
Cesium	133	He-gass	In	133	O ₂ -gass	In
Barium	137	O ₂ -gass	In	135	O ₂ -gass	In
Cerium	140	O ₂ -gass	In	140	O ₂ -gass	In
Thallium	205	O ₂ -gass	Bi	205	O ₂ -gass	Bi
Bly	208	O ₂ -gass	Bi	208	O ₂ -gass	Bi
Uran	238	He-gass	Bi	238	Ingen	Bi
Klor	37	O ₂ -gass	129I	-	-	-
Brom	79	O ₂ -gass	129I	79	O ₂ -gass	129I
Jod	127	O ₂ -gass	129I	127	O ₂ -gass	129I

- Ikke analyser.

Vedlegg D. IC

Tabell D.1: Instrumentelle spesifikasjoner for IC.

IC	Enhet	Spesifikasjon	Kommentar
Kolonne	mm	2*250	AS18
		2*50	AG18
Flow	mL/min	0,25	-
Eluent (KOH)	mmol/L	32	-
Temperatur	°C	30	-
Strøm	mA	15	-
Injeksjonsvolum	µL	10	-
Analysetid	min	32	-
Trykk	psi	≈2 300	-

- ingen data.

Tillaging av kalibreringsstandarder

Til analyse på IC ble det laget 5 kalibreringsstandarder med forskjellige konsentrasjoner. Alle standarder er laget i 15 mL sentrifugerør. Den første standarden (std1) er kalibreringsblank og inneholder bare Milli-Q vann. Standardene ble veid ut og omregnet til konsentrasjon i mg/L ved hjelp av tettheten oppgitt i tabell A.2. Konsentrasjonene for standardene er oppgitt i tabell D.2

Tabell D.2: Standarder brukt til analyse på IC, med konsentrasjon i stamløsning og ferdig løsning.

Anion	Konsentrasjon stamstandard, [mg/L]	Konsentrasjon i løsning brukt til analyse, [mg/L]				
		Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5
F ⁻	1 000	0	1,014	1,715	3,815	9,486
Br ⁻	1 000	0	1,013	1,730	3,845	9,517
I ⁻	1 000	0	0,982	1,762	3,830	9,488
NO ₂ ⁻	1 000	0	0,868	1,750	3,827	9,504
NO ₃ ⁻	1 000	0	9,372	43,649	76,945	197,294
SO ₄ ²⁻	1 000	0	9,571	43,587	76,815	196,921
Cl ⁻	1 000	0	9,570	43,671	76,995	194,214

Pipettekalibrering før fortynning av prøver

Tabell D.3: Pipettekalibrering for manuellpipette før fortynning av vannprøver.

Prøve nr.	Vekt for 0,5 mL Milli-Q vann, [g]
1	0,49994
2	0,50018
3	0,50108
4	0,49604
5	0,49834
6	0,49868
7	0,49856
8	0,50023
9	0,49968
10	0,49843

Gjennomsnitt $\pm$ SD = $0,499 \pm 0,0014$, og RSD = 0,285 %. Siden vann har en tetthet tilnærmer = 1, gir pipetten tilnærmet riktig volum.

Sertifisert referansemateriale

Tabell D.4: Sertifiserte områder for SRM brukt til analyse på IC, oppgitt i mg/L (Sigma-Aldrich 2014)^a.

Analytt	Sertifiserte referanseverdier i QC3198
N-NO ₃ ⁻	10,3 $\pm$ 0,252
N-NO ₂ ⁻	0,967 $\pm$ 0,255
NO ₃ ⁻	45,60 $\pm$ 1,12
NO ₂ ⁻	3,176 $\pm$ 0,838

^a QC3198 inneholder sertifiserte referanseverdier for N-NO₃⁻ og N-NO₂⁻. Fordi det i denne oppgaven analyseres NO₃⁻ og NO₂⁻, og ikke N-NO₃⁻ og N-NO₂⁻, ble verdier for NO₃⁻ og NO₂⁻ beregnet for QC3198 ved bruk av molarmasse.

For beregning av konsentrasjoner for NO₃⁻ og NO₂⁻ er følgende formel brukt (likning 9):

$$(9) \quad \frac{C}{Mm\ N} * Mm\ Anion, \text{ der } Mm\ N = \text{molarmasse til N og anion er enten NO}_3^- \text{ og NO}_2^-.$$

$$Mm\ N = 14,0067$$

$$Mm\ NO_3^- = 14,0067 + (3 * 15,9994) = 62,0049$$

$$Mm\ NO_2^- = 14,0067 + (2 * 15,9994) = 46,0055$$

Tabell D.5: Gjennomsnitt og SD for analyseresultater for SRM analysert på IC og % avvik mellom målt og teoretisk verdi.

Analytt	QC3198 (n=5), [mg/L]	% avvik mellom målt og teoretisk verdi ^a , [%]
NO ₃ ⁻	44 ± 0,080	3,6
NO ₂ ⁻	3,0 ± 0,015	5,9

^a Beregnet fra gjennomsnittet av målte verdier.

Instrumentell analyse

Før analyse på IC ble de nødvendige innstillingene gjort i programvaren, se tabell D.1. Analysene av vannprøvene ble gjort på 3 forskjellige dager, grunnet lang analysetid. Første dag ble alle prøvene analysert ufortynnet, og neste dag ble prøvene med for høye analytt-konsentrasjoner, sammenliknet med standardene, re-analysert. Siste dag ble SRM (QC3198) målt for å kontrollere nøyaktigheten i analysemetoden. På dag 2 ble den laveste kalibreringsstandard (std 2) analysert 10 ganger for å danne utgangspunkt for beregning av LOQ.



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

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