

MILJØPROJEKT

Baggrundsdokument for fastsættelse af emissionsgrænseværdi for PAH i luft

December 1999
(Rettet: Juni 2000)

Allan Astrup Jensen
Peter Blinksbjerg
dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Indhold

Forord	
Sammenfatning og konklusioner	
Summary and conclusions	
1 HVAD ER PAH?	12
1.1 BAGGRUND, DEFINITIONER OG NAVNE.....	12
DANNELSE, FOREKOMST OG ANVENDELSE	12
FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	13
1.4 HVILKE PAH KOMPONENTER ANALYSERES DER FOR OG HVORFOR?	14
1.5 KEMISKE STRUKTURER AF DE 16 EPA STOFFER (INKL. BEP, EKSL. NAPHTHALEN)	16
1.6 INDUSTRIEMISSIONER	17
1.6.1 Asfaltindustri.....	17
1.6.2 Brændeovne	18
1.6.3 Røgerier	19
1.6.4 Kulværker.....	19
1.7 LUFTKONCENTRATIONER	20
1.8 EKSPONERING AF BEFOLKNINGEN	21
1.9 TOKSIKOLOGI OG KRÆFT	21
1.10 KRÆFT-ÆKVIVALENSFAKTORER	24
2 GÆLDENDE REGLER	27
2.1 MILJØSTYRELSENS LUFTVEJLEDNING AF 1990	27
2.2 TYSKLAND	27
2.3 ITALIEN	28
2.4 UNITED KINGDOM	29
2.5 FRANKRIG	29
2.6 HOLLAND	29
2.7 FINLAND.....	30
3 MÅLING AF PAH-EMISSIONER TIL LUFT	31
3.1 NIOSH 5506 OG 5515.....	31
3.2 ISO 11338 DEL 1 OG 2	31
3.2.1 Del 1. Prøvetagning.....	31
3.2.2 Del 2. Oprensning og analyse.....	33
4 FORSLAG TIL LUFTEMISSIONGRÆNSEVÆRDI	34
4.1 FOR HVAD KAN GRÆNSEVÆRDIEN FASTSÆTTES?	34
4.1.1 For en række specifikke PAH-forbindelser	34
4.1.2 Med benzo[a]pyren som indikatorstof	34
4.2 RISKOVURDERINGER	35
4.3 KONKLUSION OG ANBEFALINGER	35
4.3.1 B-værdi.....	35
4.3.2 Emissionsgrænseværdi.....	36
4.3.3 Anbefalet analysemetode.....	36
4.3.4 Ækvivalenssystem og måle/analyseusikkerhed	36

Forord

Formålet med dette projekt er at fremskaffe oplysninger og vurdere muligheden for fastsættelse af en B-værdi og en emissionsgrænseværdi for PAH med tilhørende vægtningsfaktorer/toksicitetsækvivalenter og analysemetode.

Miljøstyrelsen har den politik, at niveauerne af kræftfremkaldende stoffer som PAH i luft skal være så lave som muligt. For stoffer, hvis emission skal nedbringes mest muligt af sundhedsmæssige hensyn, kan det være hensigtsmæssigt at fastsætte både en emissionsgrænseværdi og en B-værdi.

Forfatterne takker Poul Bo Larsen og Erik Thomsen fra Miljøstyrelsen for værdifulde bidrag til denne rapport og konstruktive diskussioner. Det understreges hermed, at forfatterne er ansvarlige for alle vurderinger og synspunkter i denne rapport, og rapporten er ikke nødvendigvis dækkende for Miljøstyrelsens synspunkter.

Sammenfatning og konklusioner

PAH er forkortelsen for den engelske betegnelse ”polycyclic aromatic hydrocarbons”, som oversat til dansk kan betegnes som polycykliske aromatiske carbonhydrider eller hydrocarboner. PAH er en klasse af tusindvis forskellige stoffer, der er opbygget af mindst to benzenlignende ringsystemer. Den mest berømte PAH-forbindelse er benzo[*a*]pyren, et af de første kendte kræftfremkaldende stoffer.

PAH-forbindelser dannes ved ufuldstændige forbrændingsprocesser og pyrolyse af organisk stof, og udsendes til omgivelserne på dampform eller partikelbåret – mest det sidste, da flygtigheden generelt er lille. PAH forekommer typisk som komplicerede blandinger af hundredevis af komponenter. Sammensætningen varierer afhængig af dannelsesprocessen (forureningskilden), men en snes PAH dominerer mængdemæssigt.

Moderne analyse af PAH-blandinger kan ske enten ved gaschromatografi kombineret med massespektrometri (GC/MS) eller ved højtrykvæskechromatografi (HPLC) kombineret med ultraviolet (UV) eller fluorescens detektor. Det er mest almindeligt både herhjemme og i udlandet kun at bestemme 15 typiske PAH-forbindelser (+ naphthalen), der oprindeligt er udvalgt af den amerikanske miljøstyrelse EPA. Det er acenaphthen, acenaphthylen, anthracen, benz[*a*]anthracen, benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*ghi*]perylene, benzo[*a*]pyren, chrysen, dibenz[*a,h*]anthracen, fluoranthen, fluoren, indeno[1,2,3-*cd*]pyren, phenanthren, og pyren. Det anbefales i denne rapport fortsat at benytte denne analysemetode, som er gennemarbejdet og øger mulighederne for at sammenligne de opnåede resultater med tidligere tiders og med udenlandske måleresultater.

Mange PAH-forbindelser er mistænkt for at være kræftfremkaldende, men kun 12 forbindelser anses for sandsynligt eller sikkert kræftfremkaldende af det internationale kræftforskningsinstitut IARC. Disse forbindelser er ikke lige potente, derfor er der foreslået en del forskellige systemer for toksicitets-ækvivalens faktorer (TEF), relativt til benzo[*a*]pyren. I denne rapport anbefales anvendelse af et nyt TEF-system.

I Miljøstyrelsens Luftvejledning henregnes PAH-forbindelser til Hovedgruppe 1, og ti PAH-forbindelser, der er af miljømæssig betydning, og som forekommer i betydelige mængder i stenkulstjære, creosot og stenkulstjærebeg er listet i vejledningens Bilag B: Acenaphthen, Benz[*a*]antracen, Benzo[*b*]fluoranthen, Benzo[*j*]fluoranthen, Benzo[*k*]fluoranthen, Benzo[*b*]fluoren, Benzo[*a*]pyren, Chrysen, Dibenz[*a,h*]anthracen, Indeno[1,2,3-*cd*]pyren. Disse PAH-forbindelser har alle B-værdier meget **mindre end** 0,001 mg/m³. Miljøklagenævnet har i forbindelse med en konkret ankesag i 1996 brugt en B-værdi på 10 ng benzo[*a*]pyren-ækv./m³.

Miljøstyrelsen har den politik, at niveauerne af kræftfremkaldende stoffer som PAH i luft skal være så lave som muligt og at en livstidsrisiko på 10⁻⁶ er tolerabel. **I denne rapport anbefales en B-værdi på 2,5 ng benzo[*a*]pyren-ækv/m³ og en emissionsgrænselværdi på 2,5-5 µg benzo[*a*]pyren-ækv/m³.** I begge tilfælde på basis af måling af 15 PAH komponenter.

Summary and conclusions

PAH is the abbreviation of "polycyclic aromatic hydrocarbons". PAH belongs to a class of thousands of different substances built by at least two benzene rings. The most famous is benzo[*a*]pyrene, one of the first recognised chemical carcinogens.

Mixtures of PAH are formed in incomplete combustion and pyrolysis of organic matter, and is emitted to the environment mainly associated to particle matter.

Modern analysis of PAH is either by gas-chromatography/mass-spectrometry (GC/MS) or liquid chromatography (HPLC) combined with ultraviolet (UV) or fluorescence detectors. It is most common to determine only 15 typical PAH (+ naphthalene), selected by the U.S. EPA. That are: Acenaphthene, acenaphthylene, anthracene, benz[*a*]anthracene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*ghi*]perylene, benzo[*a*]pyrene, chrysene, dibenz[*a,h*]anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene, phenanthrene, and pyrene. This Report recommends to continue using this selection in order to increase comparability.

Many PAH are suspected carcinogens but only 12 substances are considered by IARC for having sufficient evidence for a carcinogenic effect. These substances have different cancer potency, and several toxicity equivalency factors (TEF) have been proposed relatively to benzo[*a*]pyrene. This report recommends a new TEF-system.

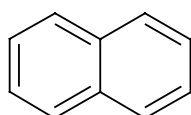
In the Air Pollution Guide published by the Danish EPA, PAH is listed in Main Group 1, and the following ten environmental important PAH occurring in coal tars are listed in Annex B: Acenaphthene, benz[*a*]anthracene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*j*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*b*]fluorene, benzo[*a*]pyrene, chrysene, dibenz[*a,h*]anthracene, and indeno[1,2,3-*cd*]pyrene. These PAH have all B-values much less than 0,001 mg/m³. The Environmental Appeal Court has in a special case used a B-value of 10 ng benzo[*a*]pyrene-eq./m³.

Since the Danish EPA has the policy to minimise air emissions of carcinogens to a tolerable life risk of 10⁻⁶, it may be appropriate to use both an immission and an emission limit value. This Report recommends a **B-value (immission) på 2,5 ng benzo[*a*]pyrene-eq./m³** and an **emission limit value in the range of 2,5-5 µg benzo[*a*]pyrene-eq./m³**. In both instances based on measurements of 15 PAH-components (USEPA selection).

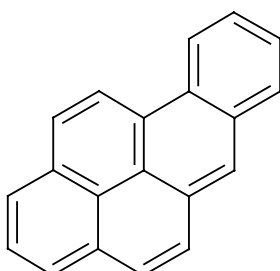
1 Hvad er PAH?

1.1 Baggrund, Definitioner og navne

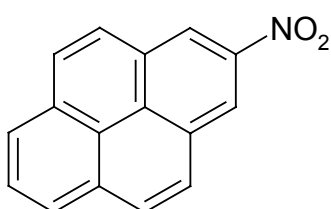
PAH er forkortelsen for den engelske betegnelse ”polycyclic aromatic hydrocarbons”, som oversat til dansk kan betegnes som polycykliske aromatiske carbonhydrider eller hydrocarboner. I nogle tilfælde bruges ”nuclear” istedet for ”cyclic”.



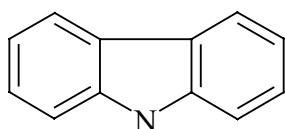
Naphthalen



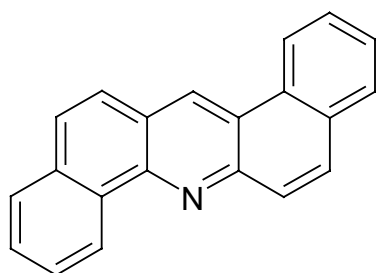
Benzo[a]pyren



2-Nitropyren



Carbazol



Dibenz[a,h]acridin

PAH er en klasse af tusindvis forskellige stoffer, der er opbygget af mindst to sammensmeltede (kondenserede) aromatiske (benzenlignende) ringsystemer. Den simpleste PAH opbygget af 2 sammensmeltede benzenringe er naphthalen (ældre navn: naftalin), der normalt forekommer i langt højere koncentrationer end de øvrige PAH-forbindelser, og som ikke altid medtages i beregninger af PAH-koncentrationer. Den mest berømte PAH-forbindelse er benzo[a]pyren, et af de første kendte kræftfremkaldende stoffer. Indhold af benzo[a]pyren blev i begyndelsen af 1900-tallet vist at være årsagen til, at stenkultjæreekstrakter kunne fremkalde hudkræft i mus.

Hydrogenatomer i disse PAH-ringsystemer kan være helt eller delvist substituerede med alkyl- eller phenylgrupper. Disse forbindelser tilhører fortsat klassen af carbonhydrider. Derimod er hverken hydroxy-, oxy- eller nitro-derivater (nitroarener) egentlige PAH-forbindelser. Et eksempel på en nitroaren er 2-nitropyren. Hvis nogle af ringsystemerne er heterocykliske, som det fx. er tilfældet med carbazol og dibenz[a,h]acridin, er der strengt taget heller ikke tale om PAH-forbindelser.

Som samlebetegnelse for *alle* disse cykliske forbindelser anvendes på engelsk nu mest: ”polycyclic aromatic compounds (PAC)”, hvor ”polycyclic organic matter (POM)” og ”polynuclear aromatics (PNA)” blev brugt tidligere.

1.2 Dannelse, forekomst og anvendelse

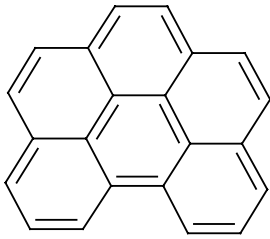
PAH-forbindelser og de beslægtede stoffer dannes ved ufuldstændige forbrændingsprocesser og pyrolyse af organisk stof. Disse forbindelser kan udsendes til omgivelserne som forurening på dampform eller partikelbåret – mest det sidste, da flygtigheden generelt er lille.

PAH forekommer typisk i komplicerede blandinger af hundredevis af komponenter i forskellig koncentration. Sammensætningen varierer afhængig af dannelsesprocessen (forureningskilden).

Stenkultjæreprodukter og sod er særlig rige på PAH-indhold. Mere end 100 PAH forbindelser er påvist i emissioner fra kulfyring af boliger og i partikler opsamlet i udeluften, men en snes PAH dominerer mængdemæssigt.¹ I tobaksrøg forekommer op til 200 forskellige PAH forbindelser, hvoraf 27 er kvantificerede. Hertil kommer 5 heterocykliske PAC.²

¹ IPCS Environmental Health Criteria 202. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Geneva:WHO, 1998.

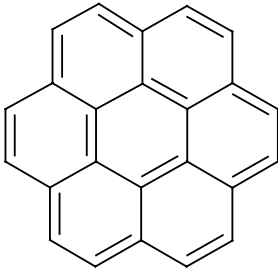
² IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Volume 32: Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and experimental Data. Lyon:IARC, 1983.



Benzo[*ghi*]perylen

Trafikken med biler og andre køretøjer er en anden vigtig kilde til PAH forurening og specifikt udsendes relativt meget benzo[*ghi*]perylen og coronen samt nitroarener.³ Kravet om katalysatorer på nye biler har imidlertid nedsat PAH emissionen fra trafikken betydeligt - op til 90%.

Naphthalen har direkte anvendelser som mælkekugler eller som udgangsstof for fremstilling af den teknisk vigtige phthalsyre. Naphthalen forekommer i og udvindes af stenkulstjære. En betydelig dansk produktion (70.000 tons i 1984; 15.000 tons i 1998) foregår på TarcoNord i Nyborg.⁴⁵



Coronen

1.3 Fysisk-Kemiske Egenskaber

Ved stuetemperatur er alle PAH forbindelserne faste stoffer med høje smelte- og kogepunkter samt lave damptryk, som mindskes med stigende molvægt. Kun de lavere PAH forbindelser (3-4 ringe) vil normalt forekomme på dampform i røggasser. De øvrige vil forekomme partikelbundet. PAH forbindelserne er praktisk talt uopløselige i vand, men opløselige i mange organiske opløsningsmidler. PAH forbindelserne er generelt kemisk stabile og nedbrydes normalt kun langsomt i miljøet og kan bioakkumuleres. Halveringstiden i luft er typisk en uges tid, i vand nogle måneder, i jord nogle år, mens den i sediment kan være 50 år. (IPCS 1998)

³ Torben Nielsen et al. Traffic PAH and other mutagens in Air in Denmark. Miljøprojekt nr. 285. Miljøstyrelsen, 1995.

⁴ Jensen AA. Focus på farlige stoffer i arbejdsmiljøet nr. 34: Naphthalen. Arbejdsmiljø 1990;6(12):32-33.

⁵ Per Bech, Tarco-Nord, pers. Meddelelse til Miljøstyrelsen, febr. 2000.

Tabel 1: Identifikation og nogle fysisk-kemiske egenskaber

PAH forbindelse	CAS nr.	Bruttoformel	Antal ringe	Molvægt	Smeltepunkt (°C)	Kogepunkt (°C)
Acenaphthen	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	3	154,21	92,5	279
Acenaphthylen	208-96-8	C ₁₂ H ₈	3	152,20	93,4	280
Anthanthren	191-26-4	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	261	
Anthracen	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	3	178,24	215	340
Benzo[<i>a</i>]anthracen	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	4	228,30	167	435
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	168	
Benzo[<i>j</i>]fluoranthren	205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	165	240
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	217	480
Benzo[<i>ghi</i>]fluoranthren	203-12-3	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	147	
11 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]fluoren	243-17-4	C ₁₇ H ₁₂	4	216,29	208	401
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	278	
Benzo[<i>c</i>]phenanthren	195-19-7	C ₁₈ H ₁₂	4	228,30	68	
Benzo[<i>a</i>]pyren	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	177	495
Benzo[<i>e</i>]pyren	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	178	311
Chrysen	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	4	228,30	258	448
Coronen	191-07-1	C ₂₄ H ₁₂	7	300,36	438	525
Cyclopenta[<i>cd</i>]pyren	27208-37-3	C ₁₈ H ₁₀	5	226,28	170	
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracen	215-58-7	C ₂₂ H ₁₄	5	278,36	205	
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	5	278,36	270	524
Dibenz[<i>a,j</i>]anthracen	224-41-9	C ₂₂ H ₁₄	5	278,36	196	
Dibenzo[<i>a,e</i>]fluoranthren	5385-75-1	C ₂₄ H ₁₄	6	302,38	232	
Dibenzo[<i>a,e</i>]pyren	192-65-4	C ₂₄ H ₁₄	6	302,38	233	
Dibenzo[<i>a,h</i>]pyren	189-64-0	C ₂₄ H ₁₄	6	302,38	317	
Dibenzo[<i>a,i</i>]pyren	189-55-9	C ₂₄ H ₁₄	6	302,38	225	
Dibenzo[<i>a,l</i>]pyren	191-30-0	C ₂₄ H ₁₄	6	302,38	162	
2,6-Dimethylnaphthalen	581-42-0	C ₁₂ H ₁₂	2	156,23	110	261
1,4-Dimethylphenanthren	22349-59-3	C ₁₆ H ₁₄	3	206,29	50	182
Fluoranthren	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	108	384
Fluoren	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	3	166,22	115	295
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	164	
5-Methylchrysen	3697-24-3	C ₁₉ H ₁₄	4	242,32	118	
1-Methylnaphthalen	90-12-0	C ₁₁ H ₁₀	2	142,20	-22	241
2-Methylnaphthalen	91-57-6	C ₁₁ H ₁₀	2	142,20	37	240
1-Methylphenanthren	832-69-9	C ₁₅ H ₁₂	3	192,26	123	
Naphthalen	91-20-3	C ₁₀ H ₈	2	128,18	80	218
Perylen	198-55-0	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	273	350
Phenanthren	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	3	178,24	99,2	340
Pyren	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	151	404
2,3,5-Trimethylnaphthalen	2245-38-7	C ₁₃ H ₁₄	2	170,26		
Triphenylen	217-59-4	C ₁₈ H ₁₂	4	228,30	199	425

1.4 Hvilke PAH komponenter analyseres der for og hvorfor?

I de tidligste luftforureningsundersøgelser bestemte man med kolorimetrisk metode kun benzo[*a*]pyren, der blev anvendt som indikator for PAH.

Moderne analyse af PAH-blandinger er relativt kompliceret. Prøveopsamling skal fange både dampformigt og partikelbundet stof. De enkelte komponenter skal adskilles og kvantificeres. Identifikation, adskillelse og kvantificering af komponenterne kan afhængig af prøvetype, formål, ønsket detektionsgrænser og foreliggende udstyr ske enten ved gaschromatografi kombineret med massespektrometri (GC/MS) eller ved højtrykvæskechromatografi (HPLC) kombineret med ultraviolet (UV) eller fluorescens detektor. Der findes kommercielle standarder af mange isotopmærkede PAH-forbindelser og af standardblandinger af op til 20 enkeltkomponenter, der dækker de mest forekommende og letadskillelige, men ikke nødvendigvis de mest farlige PAH-forbindelser. Den mest anvendte standardblanding består af 16 PAH-forbindelser, incl. naphthalen, og er udvalgt af den amerikanske miljøstyrelse EPA. I tabel 2 er anført, hvilke PAH-forbindelser, der er indbefattet i diverse analysemetoder.

Tabel 2: Udvalg af PAH forbindelser indbefattet i diverse analysemetoder

PAH forbindelse	EPA Metode 610 1981-3 + ISO HPLC + dk-TEKNIK	ISO GC/MS	DTI 1992 ⁶	RISØ 1996 ⁷	NL KEMA ⁸	Italien 1990	Frankrig	UK	Tyskland	Sporenberg emission kontrol ⁹	Standard Ref. Material ¹⁰	EAA 1990 ¹¹
Acenaphthen	x	x	x		2			x	x	x	x	
Acenaphthylene	x	x			2			x	x	x	x	
Anthanthren				x						x		
Anthracen	x	x		x	1,2			x	x	x	x	x
Benz[a]anthracen	x	x	x	x	1,2	x	x	x	x	x	x	x
Benzo[a]fluoranthren				x								
Benzo[b]fluoranthren	x	x	x	x	1,2	x	x	x	x	x	x	x
Benzo[j]fluoranthren				x	1	x		x		x		
Benzo[k]fluoranthren	x	x	x	x	1,2	x	x	x	x	x	x	x
Benzo[ghi]fluoranthren				x						x		
Benzo[a]fluoren												x
Benzo[b]fluoren										x		x
Benzo[ghi]perylene	x	x	x	x	2		x	x	x	x	x	x
Benzo[c]phenanthren				x								
Benzo[a]pyren	x	x	x	x	1,2	x	x	x	x	x	x	x
Benzo[e]pyren		x	x	x						x	x	
(Biphenyl)											x	
Chrysen	x	x	x	x	2			x	x	x	x	x
Coronen		x		x				x		x		
Cyclopenteno[cd]pyren		x		x						x		
Dibenz[a,h]acridin						x						
Dibenz[a,c]anthracen				x						x		
Dibenz[a,h]anthracen	x	x	x	x	1,2	x	x	x	x	x	x	x
Dibenzo[a,e]pyren						x		x				x
Dibenzo[a,h]pyren						x		x				x
Dibenzo[a,i]pyren						x		x				x
Dibenzo[a,l]pyren						x		x				
2,6-Dimethylnaphthalen			x								x	
Fluoranthren	x	x	x	x	2		(x)	x	x	x	x	x
Fluoren	x	x		x	2		(x)	x	x	x	x	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	x	x	x	x	2		x	x	x	x	x	x
5-Methylchrysen								x				
1-Methylnaphthalen											x	
2-Methylnaphthalen			x								x	
1-Methylphenanthren				x							x	
Naphthalen	x	x	x		2				x	x	x	
Perylen		x		x						x	x	
Phenanthren	x	x	x	x				x	x	x	x	x
Pyren	x	x	x	x				x	x	x	x	x
2,3,5-Trimethylnaphthalen											x	
Triphenylen				x						x		x
(Benzo[ghi]naphtho[2,1-d] thiophen)				x						x		

ISO's HPLC metode bruger EPA's 16 PAH forbindelser. Samme udvalg bruges rutinemæssigt af dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ's

⁶ Nielsen PA, Grove A, Olsen H. Chemosphere 1992; 24: 1317-1330. (brændeovne)

⁷ Nielsen T, Jørgensen HE, Larsen JC, Poulsen M. Sci Total Environ 1996; 189/190: 41-49.

⁸ 1 i tabellen angiver, at komponenten er reguleret ved Hollandsk lovgivning. 2 i tabellen angiver, at komponenten indgår i et Hollandsk valideringsprogram for måling af PAH.

⁹ IPCS EHC 202

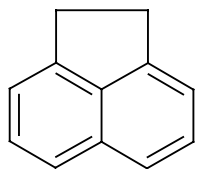
¹⁰ IPCS EHC 202

¹¹ European Aluminium Association, 1990

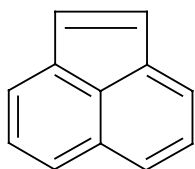
underleverandører, bl.a.. analyselaboratoriet ERGO i Hamburg. NIOSH's HPLC metode 5506 bruger EPA's 16 stoffer + benzo[e]pyren!

1.5 Kemiske strukturer af de 16 EPA stoffer (inkl. BeP, ekskl. naphthalen)

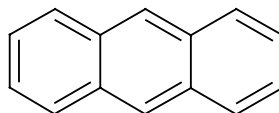
Det kan være praktisk med et overblik over de kemiske strukturer af de vigtigste PAH-forbindelser anvendt i analysemetoder:



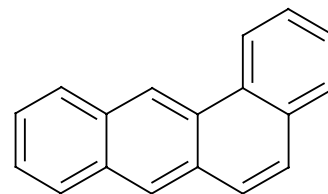
Acenaphthen



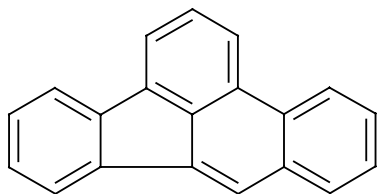
Acenaphthylen



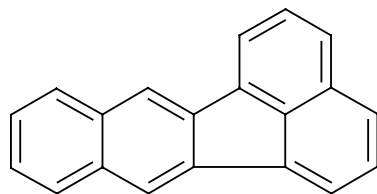
Anthracen



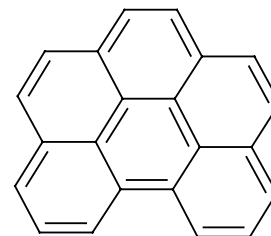
Benz[a]anthracen



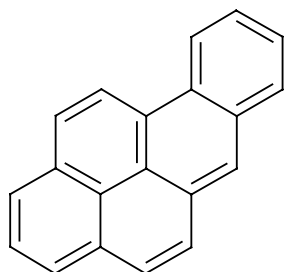
Benzo[b]fluoranthen



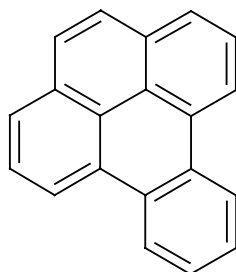
Benzo[k]fluoranthen



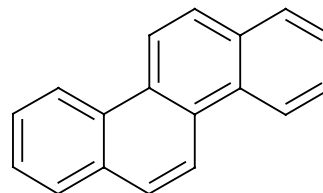
Benzo[ghi]perylene



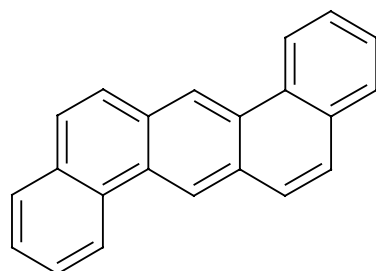
Benzo[a]pyren



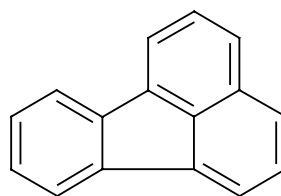
Benzo[e]pyren



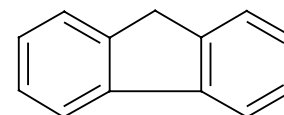
Chrysen



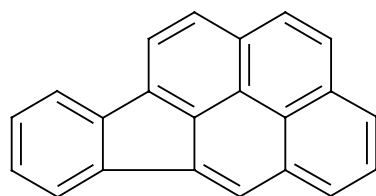
Dibenz[a,h]anthracen



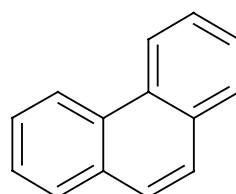
Fluoranthen



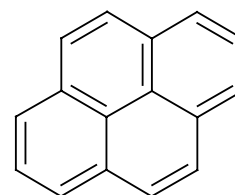
Fluoren



16 Indeno[1,2,3-cd]pyren



Phenanthren



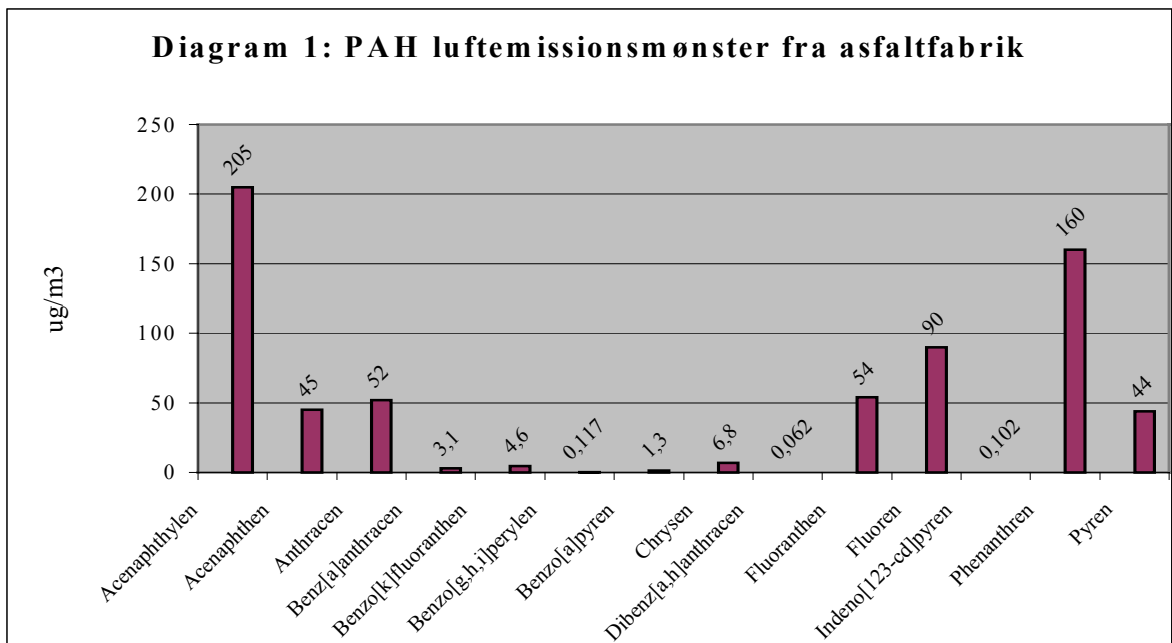
Pyren

1.6 Industriemissioner

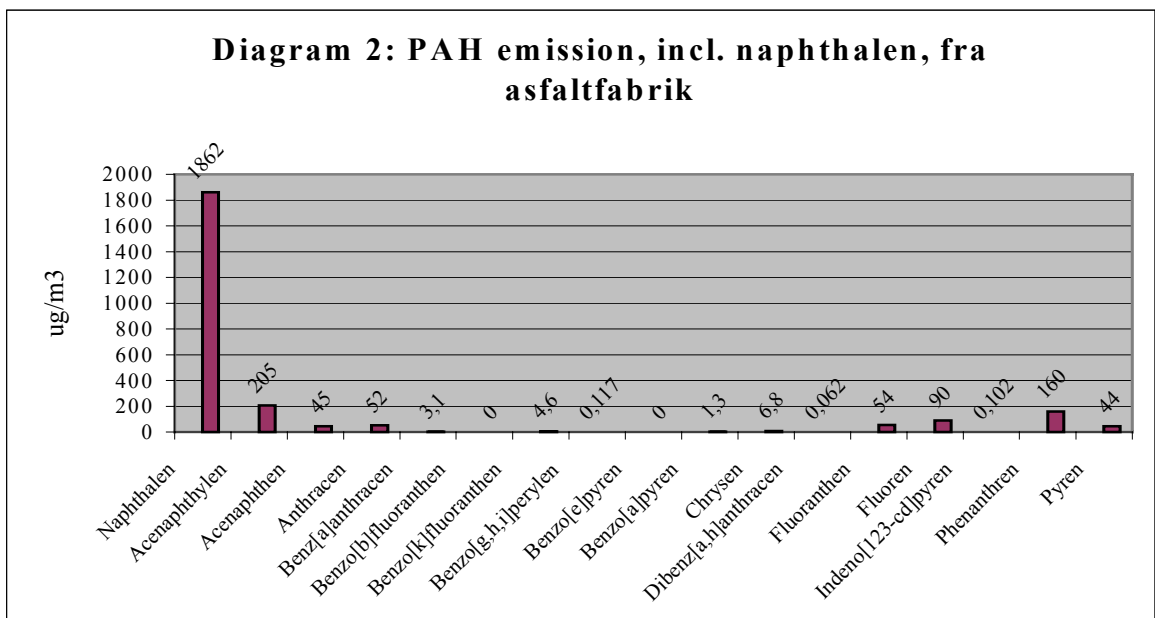
I det følgende er vist nogle eksempler på PAH-emissioner og -mønstre fra forskellige industrigræne.

1.6.1 Asfaltindustri

Asfaltindustrien er en af de potentielt mest vigtige PAH emitterende industrier i Danmark og undersøgt allerede i 1987/88 i et projekt udført af dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ for Miljøstyrelsen og Asfaltindustrien. I Diagram 1 ses PAH mønstret fra en nyere undersøgelse fra 1999. Total PAH koncentrationen var $0,67 \text{ mg/m}^3$:

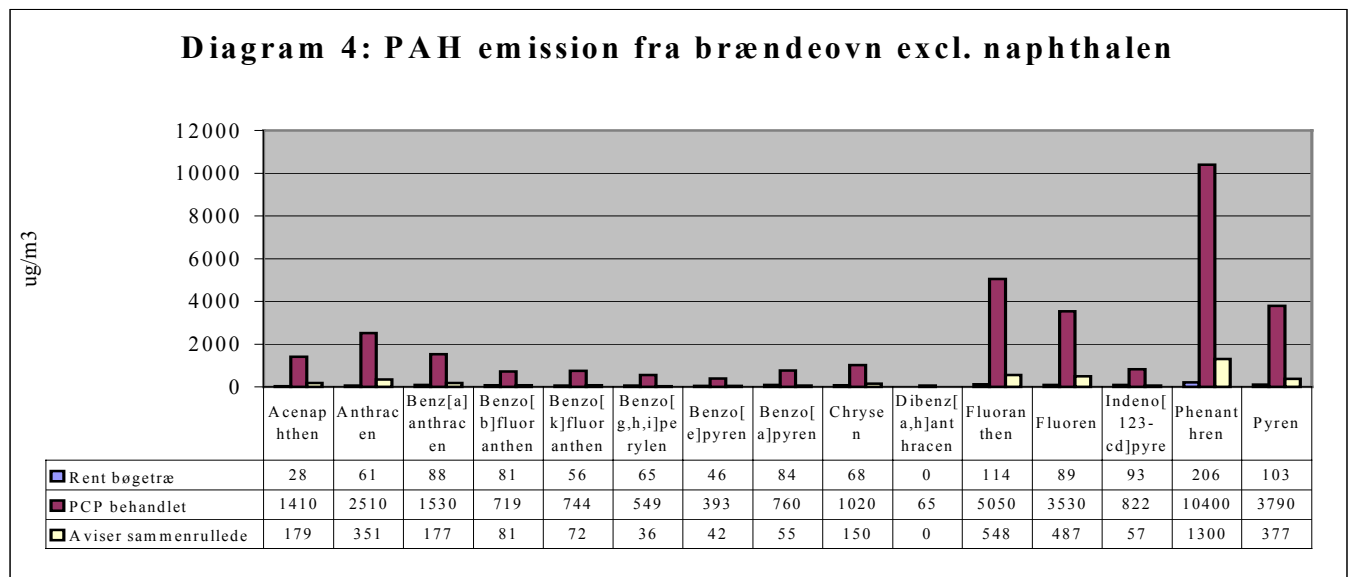
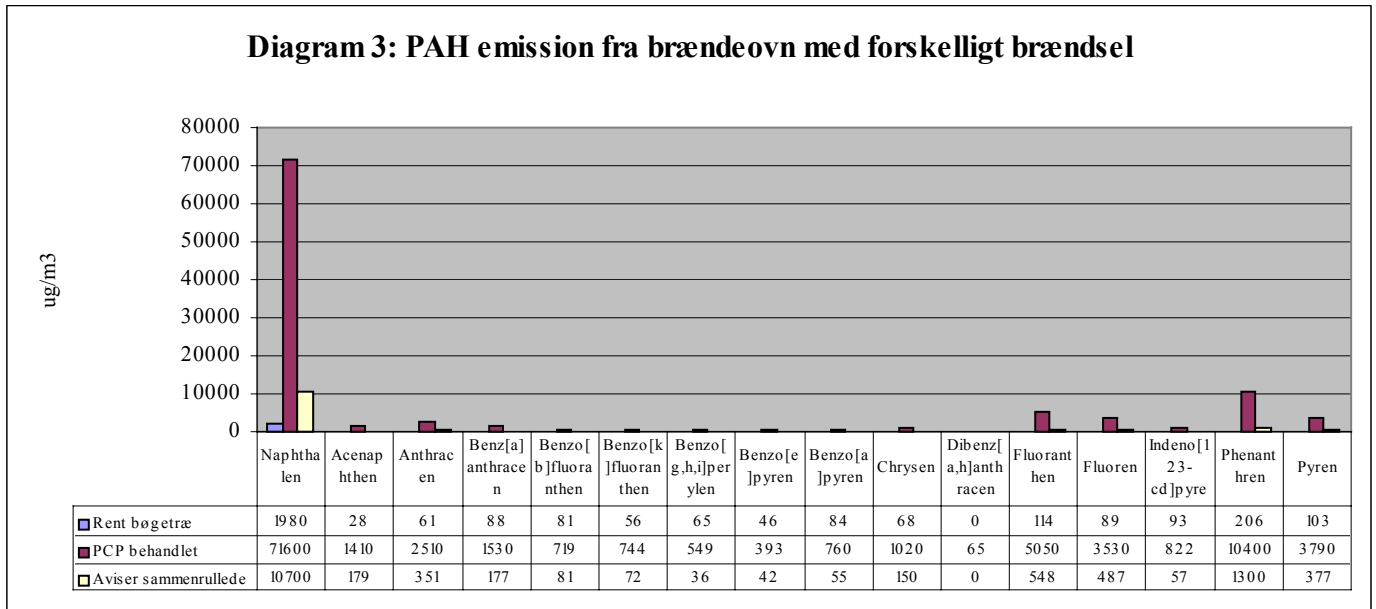


I Diagram 2 ses samme data, inklusive naphthalen. Her var totalkoncentrationen $3,2 \text{ mg/m}^3$.



1.6.2 Brændeovne

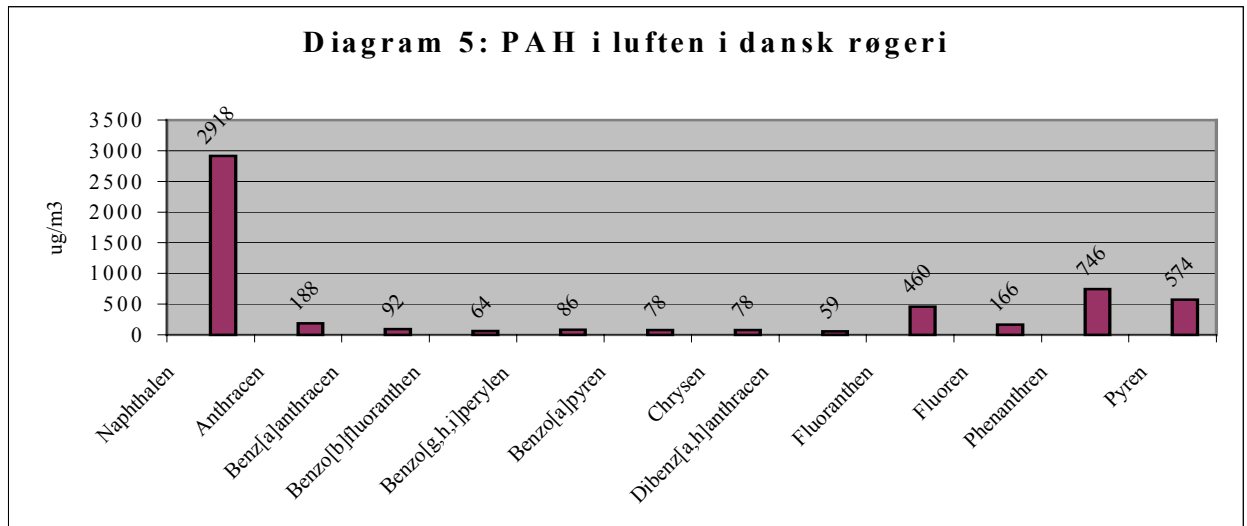
Emissionen af PAH fra mindre brændeovne er betydelig, og der er ingen filtermulighed. Emissionen afhænger af brændslet. Afbrænding af rent træ emitterer betydeligt mindre end pentachlorphenol-imprægneret træ eller aviser. I det viste eksempel var totalemissionen af PAH (eksl. naphthalen) henholdsvis 1,2 mg/m³, 33 mg/m³ og 3,9 mg/m³.¹² I Diagram 3 og 4 er PAH mønstret vist henholdsvis med og uden naphthalen:



¹² Nielsen PA et al. The emission of PAH and mutagenic activity from small stoves is greatly influenced by the quality of the wood. Chemosphere 1992;24:1317-1330.

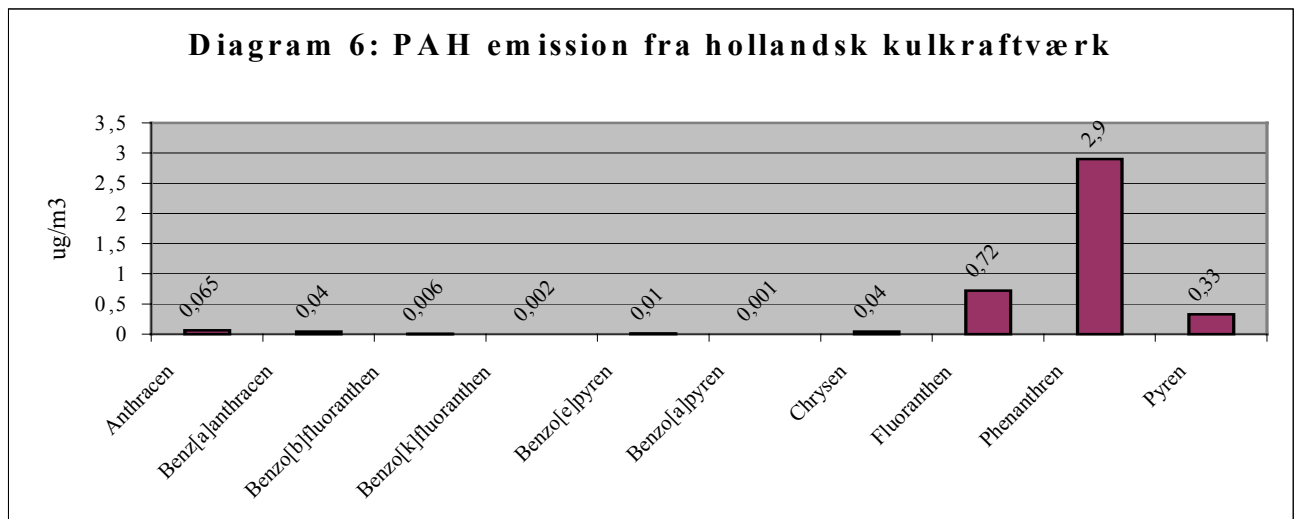
1.6.3 Røgerier

Arbejdsmiljøinstituttet (AMI) har i midten af 80'erne undersøgt PAH i danske røgerier, hvor naphthalen også dominerede. Maksimal koncentration i alt 2,6 mg/m³ eller 8,1 mg/m³, incl. naphthalen. Se Diagram 5.¹³



1.6.4 Kulværker

Emissionskoncentrationerne fra kulkraftværker er meget lave. I Diagram 6 er dat fra Holland afbildet. Total emissionskoncentration er 4,1 ug/m³.¹⁴

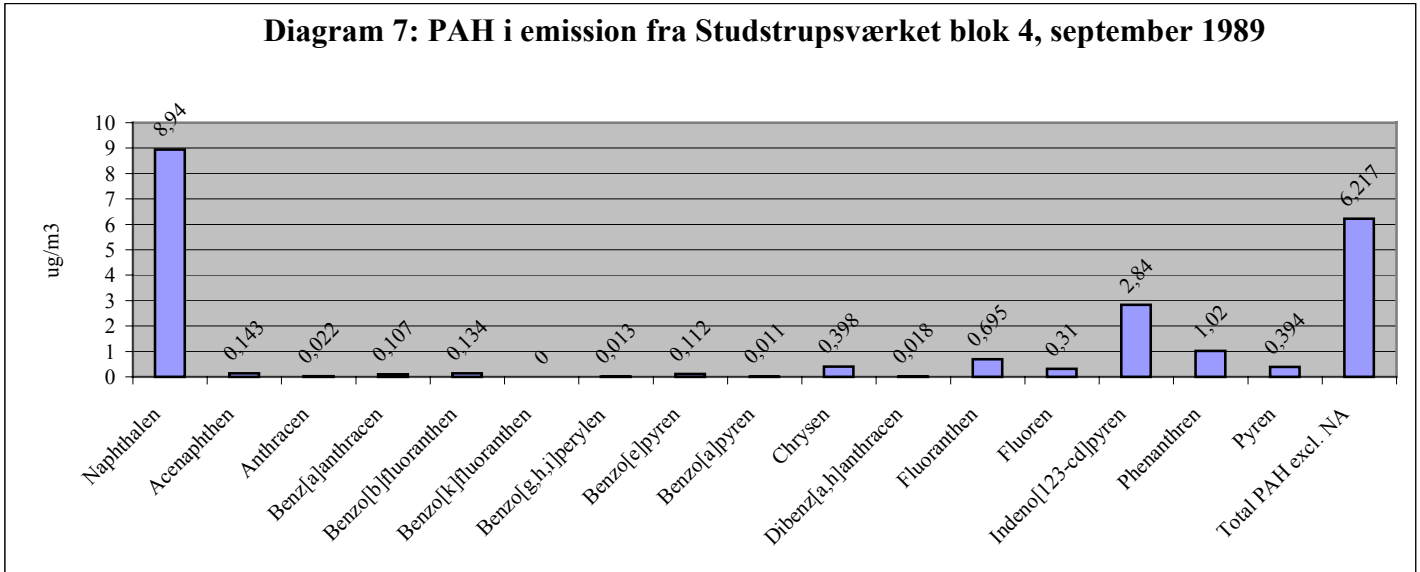


Nogle data fra målinger på Studstrupværket Blok 4 i september 1989 er afbildet i Diagram 7. Her er det ikke phenanthren men indenopyren, som dominerer:

¹³ Nordholm L et al. Bestemmelse af polycykliske aromatiske carbonhydrider (PAH) i røgerier. Dansk Kemi 1986:9:248-250.

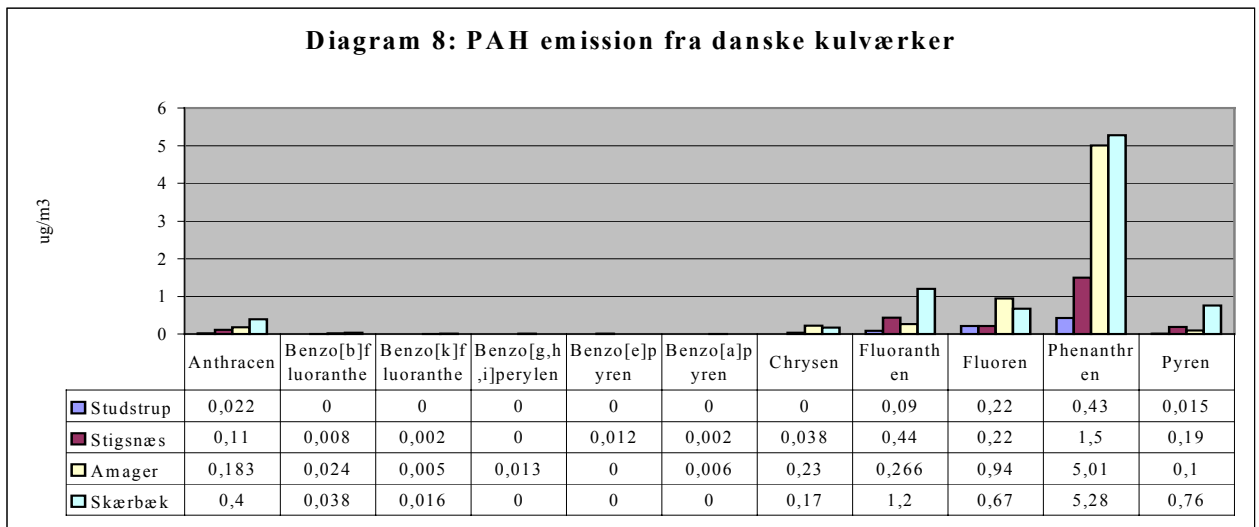
¹⁴ Kanij JBW. Kema Scientific & Technical report 1987;5.

Diagram 7: PAH i emission fra Studstrupværket blok 4, september 1989



I Diagram 8 er nogle ældre danske undersøgelser gengivet. Profilen minder om den hollandske. Den maksimale totalconcentrationen var 8,5 ug/m³.¹⁵

Diagram 8: PAH emission fra danske kulværker



1.7 Luftkoncentrationer

Luftkoncentrationer af PAH er naturligvis højere i tætbefolkede og meget trafikerede byer end på landet. Luftkoncentrationerne er højere om vinteren end om sommeren. Koncentrationer af de individuelle PAH komponenter på 1-30 ng/m³ er almindelige i byer, mens baggrunds niveauer typisk er <0,03 ng/m³. I særligt forurenede områder kan koncentrationerne komme op i nærheden af 300 ng/m³ (IPCS 1998).

I københavnske gader er der i 1992 bestemt indtil 4,4±1,2 ng Benzo[a]pyren/m³, mens bybaggrunden borte fra gaderne var 1,4±0,6 ng/m³.⁴

¹⁵ Nielsen P. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal-fired powerplant boilers. dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ, October 1982.

I en nyere dansk undersøgelse med luftmålinger i 1996 var gade koncentrationen af benzo[a]pyren $2,2 \pm 0,6 \text{ ng/m}^3$, en direkte halvering af niveauerne fra 1992, og der var der ingen koncentrationsforskel mellem sommer og vinter for benzo[e]pyren, benzofluoranthener og indeno[1,2,3-cd]pyren.¹⁶

Ved cigaretrykning dannes typisk 1-50 ng PAH per cigaret. Koncentrationen i tobaksrøg er typisk 1-100 ng PAH/m³ med maksimum på 2300 ng PAH/m³.¹⁷

1.8 Eksponering af befolkningen

Typiske kilder til dannelse og forurening med PAH forbindelser er produktion af koks, aluminium, naphthalen, asfalt, bitumen, stenkulstjære og olieprodukter samt anvendelse af disse produkter. Andre kilder er jernstøberier, husopvarmning, brændeovne, kraft- og varmegærker, affaldsforbrænding, trafikken, tryksværte/toner, brande, tobaksrykning, røgning af fødevarer og madlavning.

Den daglige indtagelse af PAH forbindelser med føden er blevet estimeret til 0,1-10 µg per person (IPCS 1998).

Det er blevet anslået at et ikke-rygende referencemenneske gennemsnitligt indtager 3,12 µg dagligt – hovedsageligt gennem føden - af følgende 8 "carcinogene" PAH'er:¹⁸

- Benz[a]anthracen
- Chrysen
- Benzo[b]fluoranthen
- Benzo[k]fluoranthen
- Benzo[a]pyren
- Indeno[1,2,3-cd]pyren
- Dibenzo[a,h]anthracen
- Benzo[ghi]perylene

Kun 1,6% af indtagelsen kommer fra indånding af luften. Rygere indtager i tillæg 1-5 µg per 20 cigaretter.

1.9 Toksikologi og kræft

PAH-forbindelserne optages let i kroppen gennem lunger, mave-tarm kanal og hud. Udskillelsen sker som hydroxyderivater med urinen. Den akutte giftighed for mennesker og forsøgsdyr er relativt lille. PAH forbindelser er i det omfang de bliver opløst i vand eller tilgængelige i sedimenter fx. fra olieforurening mere giftige for vandorganismer, og kan ligeledes fremkalde kræft i fisk og andre vandorganismer.

Den kritiske effekt for disse stoffer er kræft. Kræftfremkaldende PAH-forbindelser kræver først metabolisk aktivering, før de kan virke. Den kræftfremkaldende effekt skyldes ofte diol-epoxid-metabolitter i bestemte positioner, som ikke alle PAH forbindelser kan danne.

¹⁶ Torben Nielsen et al. The impact of regulation of traffic emissions on street levels of PAH, other PAC and mutagens in air in Copenhagen. Miljøprojekt 447/1999.

¹⁷ IPCS 202

¹⁸ Menzie CA et al. Environ Sci Technol 1992;26, 1278. cit. fra Larsen & Larsen 1998.

De PAH forbindelser, som ikke i sig selv kan starte en kræftudvikling, kan imidlertid virke som co-carcinogener eller promotorer og dermed forstærke kræftprocessen sat i gang af de andre PAH-forbindelser. Da co-carcinogener og promotorer findes i de almindelige forekommende blandinger mennesker er udsat for, og ofte i særlig høj koncentration, kan de have en væsentlig sundhedsmæssig betydning.

Det er imidlertid ikke alle PAH forbindelser, der ud fra de foreliggende data kan vurderes at være mutagene eller kræftfremkaldende. Af de 33 undersøgte PAH-forbindelser, der er data for, og som forekommer i miljøet, har IARC vurderet, at kun følgende 12 er kræftfremkaldende i forsøgsdyr ("sufficient evidence"):³

- Benz[*a*]anthracen
- Benzo[*b*]fluoranthren
- Benzo[*j*]fluoranthren
- Benzo[*k*]fluoranthren
- Benzo[*a*]pyren
- Dibenzo[*a,h*]anthracen
- Dibenzo[*a,e*]pyren
- Dibenzo[*a,h*]pyren
- Dibenzo[*a,i*]pyren
- Dibenzo[*a,l*]pyren
- Indeno[1,2,3-*cd*]pyren
- 5-Methylchrysen

Dertil kommer kræft modelstoffer såsom 7,12-dimethylbenz[*a*]anthracen (DMBA) og 3-methylcholanthren, der er yderst kræftfremkaldende i laboratorieforsøg, men ikke forekommer i PAH- blandinger i miljøet. Desuden er følgende heterocycliske PAC carcinogene ifølge IARC:

- Dibenz[*a,h*]acridin
- Dibenz[*a,j*]acridin
- 7*H*-Dibenzo[*c,g*]carbazol

I Tabel 3 er anført tre forskellige officielle vurderinger af kræftevidens for PAH stoffer:

Tabel 3: Kræftvurderinger

PAH forbindelse	IARC vurdering 1987 ¹⁹	US EPA 1993 ²⁰	IPCS Task Group 1995? ²¹
Anthanthren	3		+
Anthracen	3	D	÷
Benz[<i>a</i>]anthracen	2A	B2	+
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	2B	B2	+
Benzo[<i>j</i>]fluoranthren	2B	B2	+
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	2B	B2	+
Benzo[<i>c</i>]phenanthren	3		(+)
Benzo[<i>ghi</i>]fluoranthren	3		÷
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	3	D	÷
Benzo[<i>a</i>]pyren	2A	B2	+
Benzo[<i>e</i>]pyren	3	C	?
Chrysen	3	B2	+
Coronen	3		?
Cyclopenteno[<i>cd</i>]pyren	3	B2	+
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracen	3	B2	+
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	2A	B2	+
Dibenz[<i>a,j</i>]anthracen	3		
Dibenzo[<i>a,e</i>]fluoranthren	3	B2	
Dibenzo[<i>a,e</i>]pyren	2B	B2	+
Dibenzo[<i>a,h</i>]pyren	2B	B2	+
Dibenzo[<i>a,i</i>]pyren	2B	B2	+
Dibenzo[<i>a,l</i>]pyren	2B	B2	+
1,4-Dimethylphenanthren	3		
Fluoranthren	3	D	(+)
Fluoren	3	D	÷
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	2B	B2	+
1-, 2-, 3-, 4- og 6-Methylchryse-ner	3		
5-Methylchrysen	2B		+
2- og 3-Methylfluoranthren	3		
1-Methylphenanthren	3		(÷)
Perylen	3		(÷)
Phenanthren	3	D	?
Pyren	3	D	?
Triphenylen	3		(÷)
Benz[<i>a</i>]acridin	3		
Benz[<i>c</i>]acridin	3		
Carbazol	3		
Dibenz[<i>a,h</i>]acridin	2B		
Dibenz[<i>a,j</i>]acridin	2B		
7 <i>H</i> -Dibenzo[<i>c,g</i>]carbazol	2B		

2A = sandsynligvis kræftfremkaldende i mennesker

2B = muligt kræftfremkaldende i mennesker

3 = utilstrækkelige data eller utilstrækkelig evidens

¹⁹ IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human. Suppl 7, 1987²⁰ IPCS EHC 202, 1998²¹ IPCS EHC 202, 1998

1.10 Kræft-ækvivalensfaktorer

Ikke alle PAH-forbindelser er lige stærkt kræftfremkaldende. Der er foreslået forskellige systemer til at beskrive potensen i forhold til Benzo[a]pyren, som Benzo[a]pyren-ækvivalenter (BaP-eq.). I Tabel 4 er opført udvalgte forslag til TEF faktorer. I sidste kolonne anføres denne rapport's forslag til system i forbindelse med emissionsgrænseværdien og de udvalgte 15 PAH stoffer. Forslaget bygger på, at IARC-3 stoffer uden tilstrækkelig evidens får faktoren 0,001. IARC-2B stoffer får 0,01, medens IARC-2A stofferne deles i to potensgrupper 0,1 og 1. Det giver et enkelt system, som er passende i betragtning af den store usikkerhed, der råder.

Tabel 4: Diverse BaP-ækvivalenssystemer – TEF faktorer

PAH forbindelse	Nisbet & LaGoy 1992 ²²	Malcolm & Dobson, 1994 ²³	Kalbelah et al. 1995 ¹⁷	Muller et al. 1996 ¹⁷	Larsen & Larsen 1998 ²⁴	Forslag fra dk-TEKNIK 1999
Acenaphthen	0,001	0,001	0,001			0,001
Acenaphthylen	0,001	0,001	0,01			0,001
Anthanthren				0,28	0,3	
Anthracen	0,01	0,01	0,01		0,0005	0,001
Benz[<i>a</i>]anthracen	0,1	0,1	0,1	0,014	0,005	0,1
Benzo[<i>a</i>]fluoranthren					0,1	
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	0,1	0,1	0,1	0,11	0,1/0,05	0,1
Benzo[<i>j</i>]fluoranthren			0,1	0,045	0,05	
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	0,1	0,1	0,1	0,037	0,05	0,1
Benzo[<i>ghi</i>]fluoranthren					0,01/0,001*	
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	0,01	0,01	0,01	0,12	0,02	0,01
Benzo[<i>a</i>]pyren	1	1	1	1	1	1
Benzo[<i>e</i>]pyren		0,01		0	0,002	
Chrysen	0,01	0,01	0,01	0,026	0,03**	0,01
Coronen		0,001			0,01	
Cyclopenteno[<i>cd</i>]pyren		0,1		0,012	0,02	
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracen		0,1				
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	5	1	1	0,89	1,1	1
Dibenzo[<i>a,e</i>]fluoranthren				1		
Dibenzo[<i>a,e</i>]pyren					0,2	
Dibenzo[<i>a,h</i>]pyren				1,2	1	
Dibenzo[<i>a,i</i>]pyren					0,1	
Dibenzo[<i>a,l</i>]pyren				100	1	
Fluoranthren	0,001	0,001	0,01		0,05	0,01
Fluoren	0,001	0,001	0		0,0005	0,001
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	0,1	0,1	0,1	0,067	0,1	0,1
2-Methylnaphthalen	0,001					
1-Methylphenanthren		0,001			0,005	
Naphthalen	0,001	0,001				
Perylen		0,001			0,001	
Phenanthren	0,001	0,001	0	0,00064	0,0005	0,001
Picen					0,001	
Pyren	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0,001

* Incl. benzo[*c*]phenanthren

** Incl. triphenylen

Som et eksempel er PAH emissionen fra et kraftværk i Diagram 9 og fra en asfaltfabrik i Diagram 10 omregnet til benzo[*a*]pyren ækvivalenter med det

²² Nisbet ICT, LaGoy PK. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons. Regul Toxicol Pharmacol 1992;16:290-300.

²³ IPCS EHC 202

²⁴ Larsen JC, Larsen PB. Chemical Carcinogens. I: Air pollution and health. Hester RE, Harrison RM (eds). Cambridge: RSC, 1998. + Miljøprojekt 285, 1995.

ækvivalenssystem anbefalet i denne rapport samt det system, der er udarbejdet af Larsen & Larsen, 1998:

Diagram 9: PAH emission fra Studstrupværket i BaP-eq

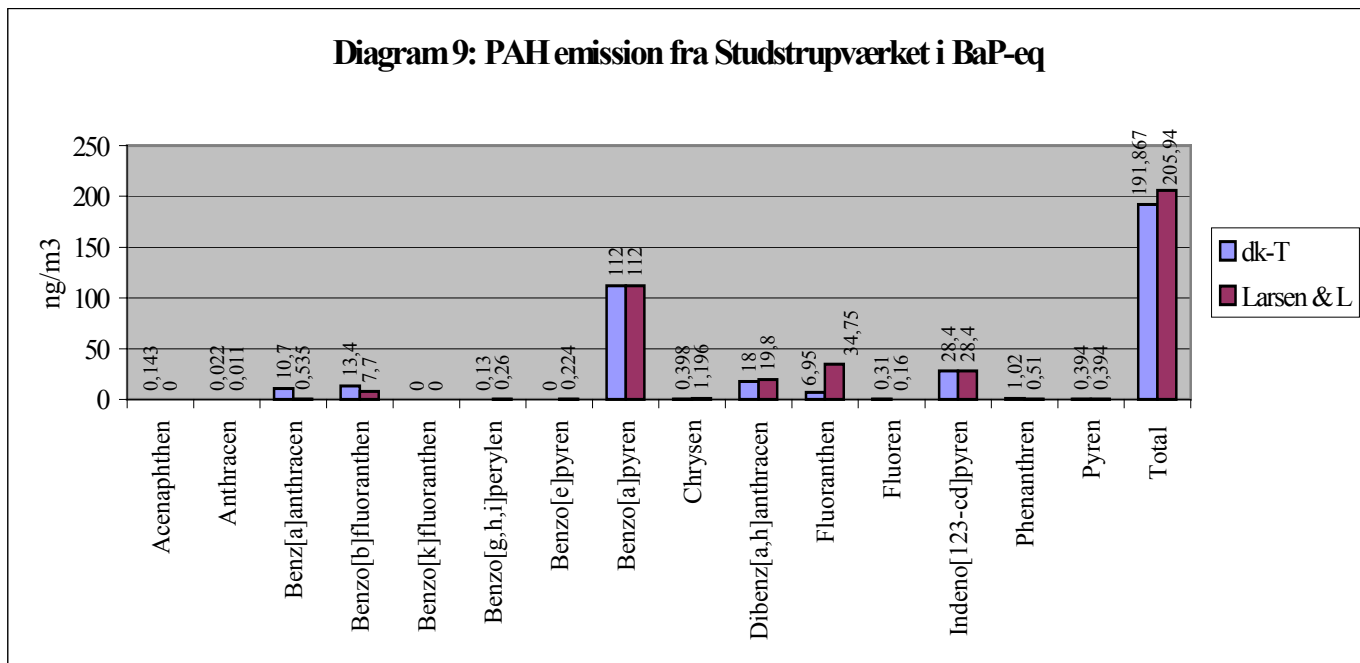
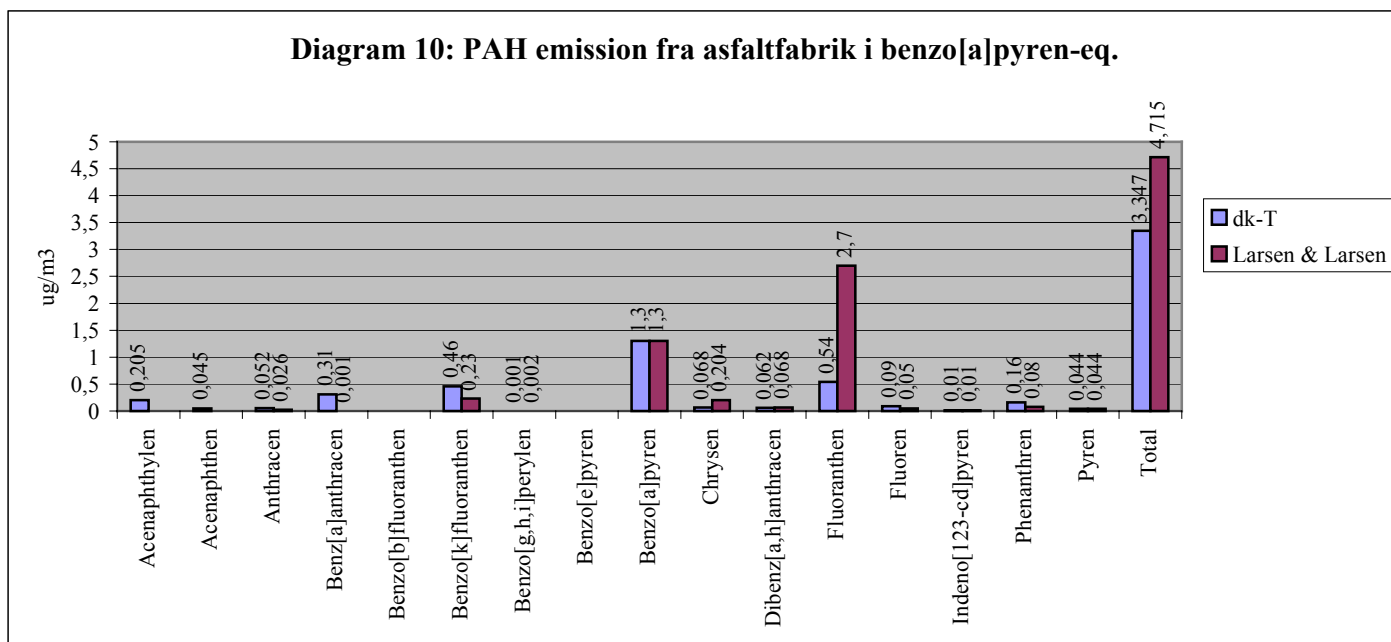
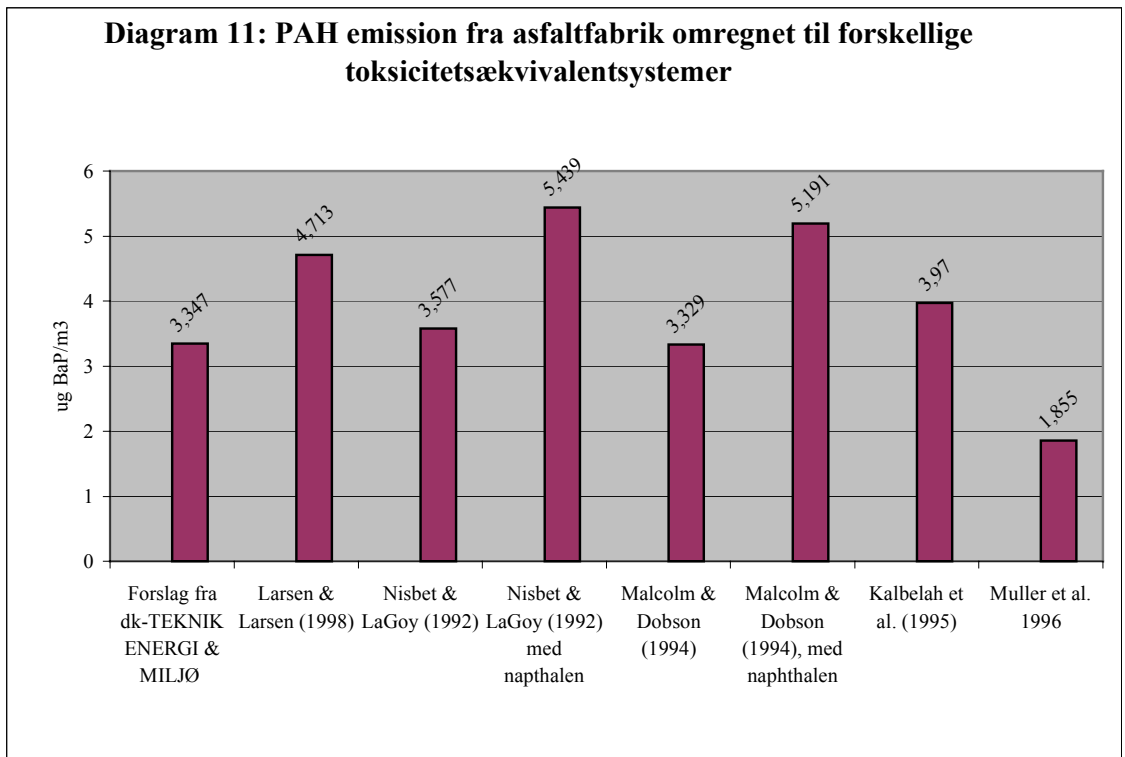


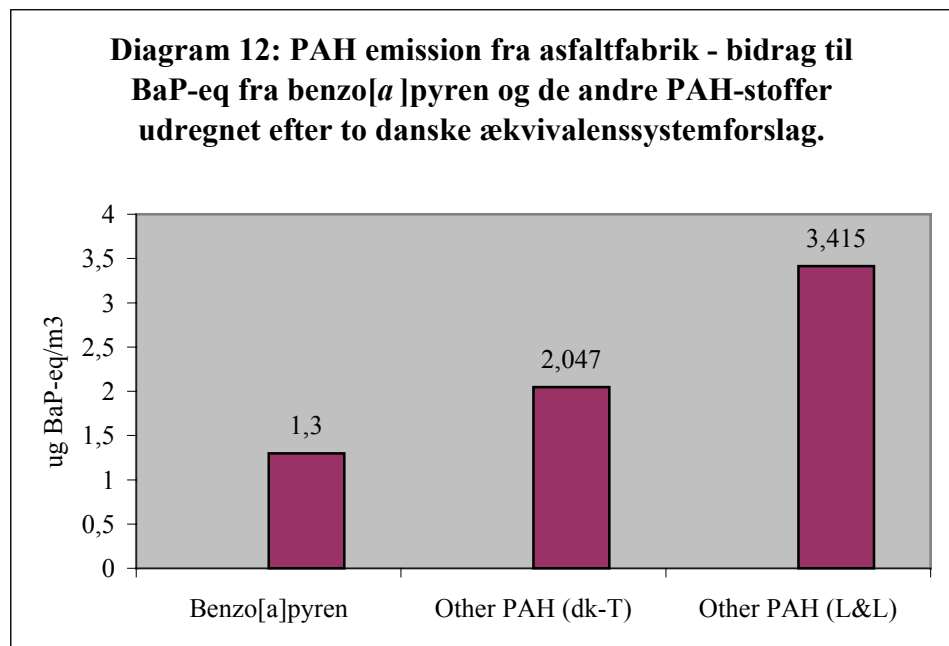
Diagram 10: PAH emission fra asfaltfabrik i benzo[a]pyren-eq.



I Diagram 11 er er PAH emissionen fra en asfaltfabrik omregnet til de forskellige ækvivalenssystemer:



I Diagram 12 sammenlignes bidraget til emission fra et asfaltværk af benzo[a]pyren-ækvivalenter fra benzo[a]pyren selv og fra de andre tilstedeværende PAH komponenter udregnet efter de to danske forslag til ækvivalenssystemer. Som det tydeligt ses er bidraget fra de to systemer meget forskelligt.



2 Gældende regler

2.1 Miljøstyrelsens Luftvejledning af 1990

I Luftvejledningen henregnes PAH-forbindelser til Hovedgruppe 1. Følgende 10 PAH-forbindelser, der er af miljømæssig betydning, og som forekommer i betydelige mængder i stenkulstjære, creosot og stenkulstjærebeg er listet i Bilag B.²⁵

Acenaphthen
Benz[*a*]antracen
Benzo[*b*]fluoranthen
Benzo[*j*]fluoranthen
Benzo[*k*]fluoranthen
Benzo[*b*]fluoren
Benzo[*a*]pyren
Chrysen
Dibenz[*a,h*]anthracen
Indeno[*1,2,3-cd*]pyren

Disse PAH-forbindelser har alle B-værdier meget mindre end 0,001 mg/m³. B-værdierne kan fastsættes efter konkret vurdering.

Naphthalen, som i nogle tilfælde omfattes af PAH-forbindelserne, står iøvrigt i Hovedgruppe 2, Klasse II, med en lugtrelateret B-værdi på 0,04 mg/m³.

Ovennævnte regler dækker kun en begrænset del af PAH-forbindelserne, kun en del af deres forekomst og der er ingen henvisning til en bestemt analysemetode, hvad der gør en B-værdi noget arbitrær.

Miljøklagenævnet har i forbindelse med en konkret ankesag i 1996 brugt en B-værdi på 10 ng benzo[*a*]pyren-ækv./m³. De inkluderede PAH-komponenter var de 16 EPA stoffer minus naphthalen men plus Benzo[*e*]pyren. Ækvivalenssystemet var det samme som anvendt i Miljøprojekt 285, 1995.

2.2 Tyskland

TA-Luft²⁶ har fastsat en orienterende immissionsværdi for PAH på 3 ng benzo[*a*]pyren/m³. Til sammenligning er dette en 10.000 gange højere værdi, end de 40 femtoqram dioxin/m³ fastsat af samme TA-luft. Målværdien for de regionale myndigheder er 1,3 ng benzo[*a*]pyren/m³ som årsmiddel.

I Tyskland er der en emissionsgrænse på 0, 1 mg/m³ for benzo[*a*]pyren og for dibenz[*a,h*]anthracen ved en massestrøm på 0,5 g/h eller mere.²⁷

Følgende PAH komponenter tilhører Kategori 2 i MAK-listen over kræftfremkaldende stoffer:²⁸

²⁵ Navne rettet efter gældende IUPAC nomenklatur

²⁶ Krebszeugende Stoffe, Juni 1997

²⁷ Control of Hazardous Air Pollutants in OECD Countries. OECD, 1995

²⁸ DFG. MAK- und BAT-Werte-Liste 1999.

Benz[*a*]anthracen
Benzo[*b*]fluoranthen
Benzo[*j*]fluoranthen
Benzo[*k*]fluoranthen
Benzo[*a*]pyren
Chrysen
Dibenz[*a,h*]anthracen
Dibenzo[*a,e*]pyren
Dibenzo[*a,h*]pyren
Dibenzo[*a,i*]pyren
Indeno[*1,2,3-cd*]pyren

TÜV-Reinland bruger EPA stofflisten og anbefaler ikke brug af toksicitetsfaktorer.²⁹

2.3 Italien

Den 12. juli 1990 har de italienske miljømyndigheder indført en vejledende industriel luftemissionsgrænse på 0,1 mg/m³ for følgende 10 PAH forbindelser, 1 heterocyklisk PAH og 2 nitro-PAH (både hver for sig og samlet).³⁰

Benz[*a*]anthracen
Benzo[*a*]pyren
Benzo[*b*]fluoranthen
Benzo[*j*]fluoranthen
Benzo[*k*]fluoranthen
Dibenz[*a,h*]anthracen
Dibenzo[*a,e*]pyren
Dibenzo[*a,h*]acridin
Dibenzo[*a,h*]pyren
Dibenzo[*a,i*]pyren
Dibenzo[*a,l*]pyren
2-Nitronaphthalen
5-Nitroacenaphthen

For vandanalyser kræves U.S. EPA's 16 PAH forbindelser, mens for jordanalyser kræves følgende 11 forbindelser:

Pyren
Chrysen
Benz[*a*]anthracen
Benzo[*a*]pyren
Benzo[*b*]fluoranthen
Benzo[*j*]fluoranthen
Benzo[*k*]fluoranthen
Dibenz[*a,h*]anthracen
Benzo[*ghi*]perylene
Indeno[*1,2,3-cd*]pyren
Dibenzo[*a,i*]pyren

I Italien er der en grænseværdi for luftkvalitet på 1 ng PAH/m³.

²⁹ Wolfgang Jockel, TÜV Reinland, E-mail 1/10-99

³⁰ Antonio Negri, ENEL, E-mail 29/9-99

2.4 United Kingdom

Ved luftmålinger i det Forenede Kongerige anvendes U.S. EPA listen på 16 PAH bortset fra naphthalen, men i tillæg medtages de fire dibenzo[*ae,ah,ai,al*]pyrener, indeno[123-*cd*]pyren, 5-methylchrysen, benzo[*ghi*]perylene og coronen.³¹

I UK er der en luftkvalitetsstandard på 0,25 ng Benzo[*a*]pyren/m³ (årsmiddel). Selvom man bruger Benzo[*a*]pyren som markør, er man skeptisk og foretrækker PAH-profiler fremfor enkeltindikatorer. De eksisterende ækvivalenssystemer er man ligeledes skeptiske til og vil afvente arbejdet i en EU DGXI arbejdsgruppe nedsat i forbindelse med Luftkvalitetsdirektivet.

2.5 Frankrig

I Frankrig er der en AFNOR standard NF X43-329.. standard for PAH målinger. De fokuserer på følgende 8 af de ”højere”, carcinogene PAH:³²

Benz[*a*]anthracen
Benzo[*k*]fluoranthren
Benzo[*b*]fluoranthren
Benzo[*a*]pyren
Dibenz[*a,h*]antracen
Benzo[*ghi*]perylene
Indeno[1,2,3-*cd*]pyren
Fluoranthren

De har problemer med analysering af de lavere PAH forbindelser. I Frankrig har man fundet en korrelation mellem Benzo[*a*]pyren og de 16 EPA stoffer i udeluften.

2.6 Holland

Der er ingen emissionsgrænseværdier for PAH i Holland, men kun ikke obligatoriske ”emissions vejledninger” til brug for de decentrale myndigheders sagsbehandling af konkrete sager. Vejledningen omhandler kun de carcinogene PAH, for hvilke der er en pligt til at minimere emissionerne.

Den vejledende emissionsgrænse er 0,10 mg/m³ for benz[*a*]anthracen, benzo[*a*]pyren, Dibenz[*a,h*]antracen, benzo[*b*]fluoranthren, benzo[*j*]fluoranthren og benzo[*k*]fluoranthren, for en massestrøm højere end 0.5 g/h før rensning. Under denne massestrømsgrænse er der ingen forslag

For naphthalen er den vejledende emissionsværdi 10 mg/m³ (hvis et filter findes) eller 50 mg/m³ (hvis et filter ikke kan installeres). I begge tilfælde hvis massestrømmen før rensning er lavere end 0.50 kg/h. Hvis massestrømmen er højere, er de vejledende værdier henholdsvis 10 and 25 mg/m³.

³¹ Mike Woodfield, AEA Technology, E-mail 24/9-99

³² Jean Poulleau, INERIS, E-mail 24/9-99

For anthracen er massestrømsgrænsen 0,10 kg/h og den vejledende emissionsværdi 10 mg/m^3 , hvis rensning er mulig, - ellers 25 mg/m^3 . Hvis massestrømmen er mindre end 0,10 kg/h er emissionsgrænserne henholdsvis 10 and 50 mg/m^3 .³³

Analysemetoden er EPA's med de 16 PAH forbindelser. Man bruger ikke Benzo[a]pyren som indikator eller toksicitetsfaktorer ved emissionsgrænser.

Derimod er der en luftkvalitetsstandard i Holland (1989) med en årsmiddelværdi på $0,5 \text{ ng Benzo[a]pyren/m}^3$ og en korttidsværdi på 5 ng/m^3 .⁴

2.7 Finland

I Finland måler man udover de 16 EPA stoffer følgende PAH-forbindelser: 2-Methylnaphthalen, 1-methylnaphthalen, biphenyl, 3-methylbiphenyl, dibenzofuran, dibenzothiophen, 2-methylantracen, 1-methylphenanthren, 2-phenylnaphthalen, chrysen/triphenylen, benzo[a]fluoren, benzo[b]fluoren, benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen, benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen, benzo[e]pyren, perylen, og coronen. Man bruger ikke benzo[a]pyren som indikator.³⁴ De bør bemærkes at biphenyl og methylbiphenyl strengt taget ikke er PAH komponenter, da benzenringene ikke er sammensmeltede men forbundne.

³³ Ente Sneek, KEMA, E-mails 10/10-99 og 20/12-99

³⁴ Tuula Wahlman, VTT, E-mail 21/12-99

3 Måling af PAH-emissioner til luft

Generelle princip

Det generelle princip for prøvetagning af PAH i strømmende gasser er, at gassen udsuges gennem et prøvetagningsfilter, hvorefter gassen køles eller fortyndes, og de resterende PAH'er opsamles i en fast adsorbent.

Efterfølgende ekstraheres PAH fra opsamlingsmedierne og analyseres på laboratoriet.

Følgende standarder er vurderet: NIOSH 5506 og 5515
ISO 11338 del 1 og 2.

NIOSH beskriver metoder til bestemmelse af PAH-koncentrationer i arbejdsmiljøet, derfor kan prøvetagningen fra NIOSH ikke anvendes ved måling af emissioner til luften, og det er kun analysemetoden, der er vurderet.

3.1 NIOSH 5506 og 5515

NIOSH

Den nyeste af NIOSH metoderne fra 1998, forskriver at prøvetagningsfilter og den faste adsorbent ekstraheres ved hjælp af acetonitril og ultralydsbad. Denne metodik er i visse undersøgelser fundet utilstrækkelig, og direkte frarådet³⁵.

Analysemetoderne beskrevet i NIOSH standarderne er HPLC med UV og fluorescens detektion samt GC med FID detektion. Disse må betragtes som relativt gamle, da de fleste moderne analyselaboratorier i dag anvender GC/MS.

Baseret på ovenstående argumenter, anbefales det ikke at anvende NIOSH metoderne til bestemmelse af emission af PAH til luften.

3.2 ISO 11338 del 1 og 2.

ISO 11338 – anbefalet metode

Del 1 af ISO 11338 foreligger som Commity Draft, det vil sige at der enkelte steder i standarden forekommer krav der ikke er veldefinerede. De generelle principper er der enighed om.

Del 2 af ISO 11338 har netop været i høring som DIS og DSF, det vil sige det har været muligt at stemme ja eller nej til standarden. Ingen forslag til tekniske ændringer har været mulig. Dansk Standard har stemt ja til forslaget uden nogen kommentarer fra nationale eksperter. Del 2 vil derfor blive implementeret som en dansk standard.

3.2.1 Del 1. Prøvetagning

Prøvetagning

Det er typisk for målefirmaer, at de anvender samme udstyr til bestemmelse af dioxin som til bestemmelse af PAH. Derfor foreskriver ISO standarden da også de samme 3 prøvetagningsprincipper, som der foreskrives til bestemmelse af dioxin, det vil sige:

- Fortynding
- Filter/køler, samt
- Kølet sonde.

³⁵ Poulleau, Jean. INERIS. Personlig kommunikation, september, 1999.

Filter/køler metoden er den metode, der anvendes ofte i Danmark.

Alle dele af prøvetagningsudstyret der har kontakt med røggassen, til og med det sidste adsorbenten skal være bygget i et materiale, der ikke påvirker gassens indhold af PAH. Som materiale anvendes typisk glas og/eller titan, netop fordi det samme udstyr også anvendes til måling af dioxin.

Det er principielt muligt at tilføje isotopmærket PAH til prøvetagningsudstyret inden prøvetagningen, som et mål for prøvetagningskvaliteten (felt spike). Dette er ikke krævet i standarden, og det kan være forbundet med tekniske problemer at genfinde de isotopmærkede PAH'er. Der kan derfor opstå situationer, hvor prøvningen er gennemført tilfredsstillende men genfindingen af felt spike er utilfredsstillende.

Der kan således ikke, som for dioxin, opstilles et generelt kvalitetskrav til prøvetagning for PAH, derfor opstilles der specifikke krav til enkelte dele af prøvetagningen.

Generelle krav til prøvetagning

Generelle krav til alle metoder.

- Prøvetagningen skal foretages isokinetisk i et repræsentativt punkt eller ved traversering (som ved støvmåling).
- Før hver måling, skal der foretages en lækage test af det samlede udstyr.
- Før første måling skal udstyret renses med acetone eller metanol og derefter med toluen.
- De opsamlede prøver skal opbevares så køligt som muligt, og beskyttes mod sollys.

Fortyndingsmetoden

Fortyndingsmetoden.

- PAH komponenter med 4 til 7 ringe opsamles på imprægnerede filtre, mens PAH komponenter med færre ringe opsamles på en efterfølgende fast adsorbent. Dette betyder, at når sammensætningen af PAH komponenter ikke er kendt, skal der anvendes en fast adsorbent.
- Prøvetagningsfilteret skal holdes ved en temperatur mindre end 40 °C, og mængden af fortyndingsluft skal være tilstrækkelig til, at der ikke dannes kondens på filteret.
- Filter/adsorbent enheden til rensning af fortyndingsluften skal skiftes med jævne mellemrum (noget egentligt krav er ikke fastlagt).
- Lækagen må ikke være større end 5% af prøvetagningsflowet.

Filter/køler metoden

Filter/køler metoden.

- Prøvetagningsfilteret kan valgfrit placeres i eller udenfor kanalen. Ved høje støvkonzentrationer, anbefales det, at filteret placeres i kanalen.
- Med prøvetagningsfilteret placeret udenfor kanalen, skal det opvarmed til 120 ± 14 °C. Gassen skal holdes over vanddugpunktet indtil køleenheden.
- Temperaturen efter køleenheden skal være mindre end 20 °C.
- Der kan valgfrit vælges mellem fast eller flydende (i vaskeflasker) adsorbenter.
- Lækagen må ikke være større end 2% af prøvetagningsflowet (kun informativt – givet i en note).

Kølet sonde metoden

Kølet sonde metoden.

- I sonden skal gassen køles til under 40 °C.
- Et planfilter skal placeres mellem vaskeflasker (blandt andet til opsamling af kondens) og den faste adsorbent for at opsamle små partikler og/eller aerosoler.
- Lækagen skal være mindre end 5% af prøvetagningsflowet.

<i>Oprensning og analyse</i>	<p>3.2.2 Del 2. Oprensning og analyse. Princippet i oprensning og analyse er, at prøvens enkelte dele (for eksempel filter og adsorbent) kombineres til en samlet prøve, der ekstraheres med et passende organisk opløsningsmiddel, ved brug af soxhlet ekstraktion, eller anden valideret metode, for eksempel Accelerated Solvent Extractor (ASE). Ekstraktet op-koncentreres med en rotationsinddamper, og om nødvendigt foretages en oprensning af prøven inden analyse.</p> <p>En delmængde af den oprensede prøve analyseres ved hjælp af reversed phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) eller ved hjælp af gas chromatografi med masse spektroskopisk detektion (GC/MS).</p>
<i>Krav til blindværdi</i>	<p>For begge metoder gælder, at indholdet i en blindprøve udtaget ved målestedet, skal være mindre end 10% af den mængde der findes i prøverne. Dette gælder for alle komponenter.</p>
<i>HPLC</i>	<p><u>HPLC.</u> Umiddelbart før ekstraktionen tilsættes prøven ca. 2,5 µg 2- eller 6-methylchrysen (opløst i acetonitril), med det formål at bestemme genfindingen for ekstraktionen.</p> <p>Ekstraktionen af filter og adsorbent udføres med 10% diethyl ether i n-hexan i ca. 20 timer. Eventuelt kondensat ekstraheres med n-hexan i en skilletragt. Efter ekstraktionen kombineres prøvens dele i en prøve, der op-koncentreres i en rotationsinddamper.</p> <p>Ved analysen skal 50% til 150% af den tilsatte methylchrysen genfindes. Skulle dette ikke være tilfældet, skal prøven kasseres. Genfindingen kan ikke bruges til at korrigere for tab under ekstraktion m.v., fordi de enkelte PAH komponenter har så stor variation i genfindingsgraden, at methylchrysen ikke kan betragtes som repræsentativ for alle PAH komponenterne.</p>
<i>GC/MS</i>	<p><u>GC/MS.</u> Procedureerne for ekstraktion og opkoncentrering er de samme som for HPLC, blot anvendes methylchrysen ikke til at bestemme genfindingen. Derimod skal én eller flere kulstof-13 mærkede PAH komponenter (blandt dem der analyseres for) anvendes til at bestemme genfindingen. Der stilles ingen krav til genfindingens størrelse, eller om den skal anvendes til at korrigere for eventuelle tab under oprensning m.v.</p>

4 Forslag til luftemissiongrænseværdi

4.1 For hvad kan grænseværdien fastsættes?

En PAH-blandings sammensætning vil variere alt efter kilden. En grænseværdi for PAH i luftemissioner kan fastsættes for de enkelte PAH-forbindelser hver for sig, for en gruppe af PAH-stoffer eller for benzo[*a*]pyren alene som indikator for de øvrige PAH-forbindelser. Det er nødvendigt, at en analysemetode præciseres samtidig med, at grænseværdien fastsættes, ellers vil grænseværdien være arbitrær.

4.1.1 For en række specifikke PAH-forbindelser

Hvis grænseværdien fastsættes for enkelte PAH forbindelser, skal der ske en udvælgelse af de mest relevante, idet det vil være uoverkommeligt rutinemæssigt at analysere for alle mulighederne, og det er kun et begrænset antal PAH-forbindelser, der findes kommercielle standarder for.

Udvælgelsen eller prioriteringen af hvilke PAH-forbindelser, der skal medtages afhænger af de tilgængelige analysemetoders muligheder og begrænsninger. HPLC har lavere selektion og højere detektionsgrænse end GC/MS og kræver anvendelse af kommercielt lettilgængelige standardblandinger, fx. EPA's udvalg af 16 PAH-forbindelser, der kan adskilles nogenlunde nemt, evt. ved anvendelse af flere forskellige kolonner. Med GC/MS er der mulighed for bedre separation og lavere detektionsgrænser og derfor mere fleksibilitet mht. antal og udvalg af PAH-forbindelser.

For at sikre sammenlignelighed mellem ens egne resultater og resultater opnået i andre undersøgelser, fx. i udlandet eller i andre miljøer, kan det være hensigtsmæssigt at bruge samme udvalg af PAH-forbindelser, som fx. de 16 EPA-stoffer, der også omfattes af ISO's HPLC-metodestandard. Dette er tilfældet i de fleste danske rutineundersøgelser af luftemissioner.

Det skal imidlertid være helt klart, at de 16 EPA stoffer er udvalgt af analyse-mæssige grunde, og derfor ikke fordi specielt disse PAH-forbindelser er sundhedsfarlige eller kræftfremkaldende. Faktisk er der kun 6-8 af dem, som er kræftfremkaldende, og desuden er naphthalen med, der har en separat B-værdi, og som i mange prøver vil dominere koncentrationmæssigt.

I grænseværdi øjemed vil det muligvis være mest relevant at udvælge alle normalt forekommende kræftfremkaldende PAH-forbindelser, og evt. analysere dem sammen med de mest forekommende ikke-carcinogener. Dette svarer til en vis grad til hvad der er gjort i Holland og Frankrig samt i Luftvejledningens Bilag B. I de fleste tilfælde har man fastsat ens grænseværdier for disse PAH forbindelser på trods af, at deres farlighed er meget forskellig.

4.1.2 Med benzo[*a*]pyren som indikatorstof

Blandt de oftest forekommende og mest kræftfremkaldende PAH-forbindelser er benzo[*a*]pyren, som tidligere blev målt alene som

indikatorstof for alle PAH forbindelser. Dette er en meget usikker metode, selvom der er en vis korrelation.³⁶

Måle- og analyseteknisk er der kun meget små besparelser at hente ved kun at måle benzo[a]pyren i forhold til måling af flere PAH'er forekommende i en almindelig anvendt blandingsstandard.

Som tidligere nævnt findes der flere toksicitetsækvivalent-systemer for PAH forbindelser, hvor alle andre PAH-forbindelsers carcinogenicitet relateres til BaP. Ved anvendelse af et sådant system, der desværre bygger på relativt usikre og ufuldstændige data, kan der fastsættes en grænseværdi for BaP-ækvivalenter. Værdien vil imidlertid afhænge af, hvilket system der er anvendt, og om alle kræftfremkaldende PAH-komponenter er analyseret, inklusive de heterocykliske PAH-forbindelser.

4.2 Riskovurderinger

US EPA har i 1984 vurderet, at den *årlige* risiko for at dø af luftvejskræft er mellem $1,1 \times 10^{-6}$ og $1,4 \times 10^{-5}$ per ng benzo[a]pyren/m³ svarende til en *livstidsrisiko* på $7,7 \times 10^{-5}$ til $9,8 \times 10^{-4}$.³⁷

Det svarer ret nøje til, at WHO senere kom frem til en *livstidsrisiko* af luftvejskræft på $6,2 \times 10^{-4}$ fra en fortsat udsættelse for $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ af den benzenopløselige fraktion af emissionen fra koksproduktion ("coke oven"). Da indholdet af benzo[a]pyren i denne emission var ca. 0,71% svarede dette til en livstidsrisiko på $8,7 \times 10^{-5}/\text{ng benzo}[a]\text{pyren}/\text{m}^3$.³⁸

Dette betyder, at livstidsrisikoen for at dø af luftvejskræft fra indånding af $1 \text{ ng benzo}[a]\text{pyren} / \text{m}^3$ er 9 personer per 100.000 udsatte. **Det betyder, at en livstidsrisiko på 10^{-6} svarer til en benzo[a]pyren koncentration på $0,0125 \text{ ng}/\text{m}^3$.**³⁹

4.3 Konklusion og anbefalinger

4.3.1 B-værdi

WHO anser Benzo[a]pyren (BaP) for at være den mest velegnede indikator for en PAH-blandings kræftfremkaldende effekt.⁴⁰ Udfra WHO's risikoeestimat og en målsætning på en tolerabel livstidsrisiko på 10^{-6} eller derunder anslår Miljøstyrelsen, at en **B-værdi for PAH-blandinger kan beregnes til $0,5 \text{ ng benzo}[a]\text{pyren}/\text{m}^3$** , idet der ganges med en faktor 40 for at konvertere en gennemsnitseksposering til en B-værdi.

Videre omregnes B-værdien til benzo[a]pyren-ækvivalenter ved at gange de 0,5 med en gennemsnitlig faktor på 5 (interval: 2-10) svarende til benzo[a]pyrens andel af PAH emissionerne. Nyere dyreforsøg med hudpensling af mus har således vist, at den kræftfremkaldende effekt af en PAH-blanding var ca. fem gange større end for benzo[a]pyren alene.⁴¹

³⁶ Petry T, Schmid P, Schlatter C. Chemosphere 1996;32:639-648.

³⁷ Larsen PB, Larsen JC, Fenger J, Jensen SS. Sundhedsmæssig vurdering af luftforurening fra vejtrafik. MST Miljøprojekt 352, 1997.

³⁸ WHO Regional Office for Europe. Updating and revision of the air quality guidelines for Europe. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 1996.

³⁹ Larsen & Larsen, 1998

⁴⁰ WHO Regional Office for Europe. Updating and revision of the Air Quality Guidelines for Europe. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 1996.

⁴¹ Poul Bo Larsen, pers. inf. 1999 og 2000.

4.3.2 Emissionsgrænseværdi

En emissionsgrænse bør være en faktor 1000-2000 gange højere end en immissionværdi pga. spredningen, og der skal tages hensyn til, hvad der er teknisk og økonomisk muligt. Mangel på tilgængelige, nye og gode måledata gør det vanskeligt at anslå de nuværende emissionskoncentrationer fra industrien. De få data, der er beskrevet i Kapitel 1, kan kun give en lille foreløbigt indtryk.

En mulighed er at fastsætte en emissionsgrænseværdi for hver enkelt af de 15 PAH-forbindelser - eller som fx. i Italien kun for de (6-8) sandsynligt kræftfremkaldende PAH-forbindelser. Da stofferne har forskellig kræftpotens, vil det i så fald ikke være rimeligt med samme grænseværdi.

Det, der afspejler risikoen bedst og er simplest at arbejde med, vil være at fastsætte emissionsgrænseværdien som en sum af benzo[*a*]pyren-ækvivalenter. **En emissionsgrænseværdi bør i så fald være på 2,5-5 µg benzo[*a*]pyren-ækv/m³.** Dette vil formentlig svare til en total emission af de 15 PAH-forbindelser på 0,5-1 mg PAH/m³.

4.3.3 Anbefalet analysemetode

Der er mange års erfaring både herhjemme og i udlandet med at analysere PAH ved hjælp af metoder, der kvantificerer de 15 PAH-forbindelser udvalgt af EPA. Derfor anbefales denne metode. De 15 forbindelser er:

PAH forbindelse
Acenaphthen
Acenaphthylen
Anthracen
Benz[<i>a</i>]anthracen
Benzo[<i>b</i>]fluoranthen
Benzo[<i>k</i>]fluoranthen
Benzo[<i>ghi</i>]perylene
Benzo[<i>a</i>]pyren
Chrysen
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen
Fluoranthen
Fluoren
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren
Phenanthren
Pyren

Fordelene er, at mange bruger metoden, så resultaterne kan sammenlignes nationalt og internationalt og tilbage i tiden. Metoden er fleksibel, relativ billig og mange laboratorier har udstyr til og erfaringer med den. Ulemperne er, at antallet af analyserede PAH-forbindelser er begrænset til 15, og at ikke alle farlige PAH-forbindelser, der forekommer i emissioner, er med blandt disse 15 stoffer. Samtidig er detektionsgrænserne ikke så lave som med GC/MS. Det kunne overvejes, at tilføje de 8 ekstra forbindelser som i UK, men det vil komplicere og fordyre analyseprocessen.

4.3.4 Ækvivalenssystem og måle/analyseusikkerhed

Det fremgår af Tabel 4 at der findes mange forskellige forslag til PAH-ækvivalenssystemer. Især Diagram 11 viser, at valget af ækvivalenssystem ikke kan undgå at få betydning for B-værdiens og emissionsgrænseværdiens reelle størrelser og mulighederne for industrien for at kunne overholde disse.

Ved vurdering af om en grænseværdi er overholdt, bør der tages hensyn til, at prøvetagning og analyse af luftprøver for PAH er relativt kompliceret. Emissionen fra kilden vil fluktuere, og måle/analyselaboratorier har forskelligt udstyr og forskellige rutiner. Alt i alt betyder dette, at man må

regne med en estimeret usikkerhed på måleresultater på op til 40%. Dvs. ved en grænseværdi på 5 vil en reel overskridelse med sikkerhed kunne foreligge ved målingsresultater på >7 .