

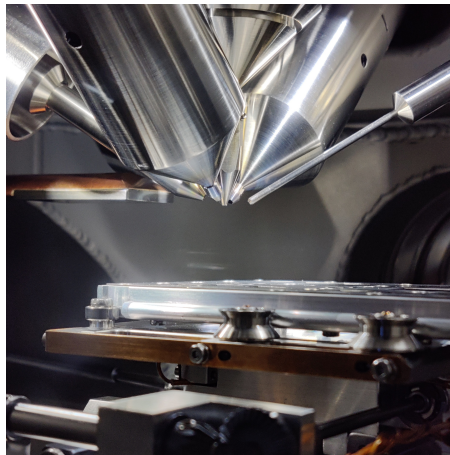
KANDIDATARBETE - SLUTRAPPORT

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK

KBTX16-23-08

Karakterisering av luftföroreningars innehåll

En studie om luftburna partiklar och vad de består av



Författare

Kajsa Hallin
Gustav Jansson
Hanna Libander
Robin Rydbergh
Linnéa Svärd
Martina Zarowiecki

Handledare

Per Malmberg
Jonas Sjöblom

Examinator

Nikola Markovic

29 maj 2023



CHALMERS
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Förord

Vi vill tacka våra handledare Per Malmberg och Jonas Sjöblom för det stöd de gett oss under studien och för den tiden de lagt ner. Vi vill även tacka Mats Josefson för sin expertis i multivariat dataanalys. Utöver det vill vi även rikta ett tack till Chalmers bibliotek och fackspråksavdelning som hjälpt oss genom skrivprocessen.

Sammandrag

Sjukdomar orsakade av luftföroreningar är idag en av de största hoten mot vår hälsa och orsakar att miljontals människor varje år dör i förtid. Orsaken till luftföroreningar är huvudsakligen förbränning av fossila bränslen och biomassa, samt föroreningar orsakade av trafik. Syftet med denna undersökning var att identifiera vilka partikelstorlekar som släpps ut i avgaser från dieselmotorer, slitage av bilbromsar samt förbränning av ved. Utöver detta undersöktes även källornas metallinnehåll för att se vilken hälsofara partiklarna utgör.

Undersökningen genomfördes i tre delar: en litteraturstudie kring luftburna partiklars och metallers hälsofara, insamling av partiklar samt analys av dessa. Insamlingen av partiklar gjordes med hjälp av en ELPI+, som delade upp partiklarna i olika storleksintervall. Dieselpartiklarna insamlades från en dieselmotor från Volvo av modell D13 utan katalysator i en testcell. Bromspartiklarna insamlades från en elbil i en fordonstestrig och partikelinsamlingen för ved utfördes vid en grill på en allmän grillplats. Partiklarna från samtliga källor undersöktes sedan med analysinstrumentet ToF-SIMS, varpå datan analyserades med analysprogrammet SIMCA. Därefter utfördes Kruskal-Wallis envägs variansanalys-test.

Resultatet visade att de olika källorna skilde sig åt i både storleksfördelning och innehåll. Bland källorna uppvisades det att partiklarna från dieselmotorn generellt hade en större diameter i jämförelse med de andra två partikelkällorna där vedpartiklarna generellt hade mindre diameter. Vid analys av samtliga prover identifierades närvaron av metallerna: litium, magnesium, kalcium, järn, krom och koppar. Utifrån dessa metaller upptäcktes en lägre andel detekterade joner bland vedproverna i jämförelse med övriga insamlingskällor. Det kunde även utläsas att partiklar med högre molmassor främst återfanns hos vedpartiklarna och att partiklarnas storlek påverkar dess sammansättning.

Informationen från vald analysmetodik var begränsad i avseende på kvantifieringsförmåga av metallinnehållet. Mängden metaller i partiklarna hade varit en betydande del i att bättre förstå hälsoeffekterna av dessa luftburna föroreningar. Fortsatta studier behövs för att vidare undersöka vilka ytterligare ämnen dessa partiklar innehåller och i vilken mängd de kan anträffas samt dess potentiella hälsopåverkan.

Characterization of the content in air pollution

A study regarding airborne particles and what they consist of

Abstract

Diseases caused by air pollution are currently one of the biggest threats to our health, leading to millions of premature deaths each year. The primary sources of air pollution are the combustion of fossil fuels and biomass, as well as the pollution caused by traffic. The purpose of this study was to identify the particle sizes emitted in exhaust gas from diesel engines, the wear of car brakes, and the combustion of firewood. In addition, the metal content of the sources was investigated to determine the health risks posed by the particles.

The study was conducted in three parts: a literature study on the health risks of airborne particles and metals, a gathering of particles, and an analysis of these particles. The gathering of particles was executed using an ELPI+, which separated the particles into different size ranges. Diesel particles were collected from a Volvo D13 diesel engine without a catalytic converter in a test cell. Brake particles were collected from an electric vehicle in a vehicle test rig, and the particles from firewood were collected from a grill in a public area. The particles from all sources were then examined using a ToF-SIMS analysis instrument, and the data were analyzed with the analysis software SIMCA. Subsequently, a Kruskal-Wallis one-way analysis of variance test was performed.

The results showed that the particles from the different sources varied in both size distribution and content. Among the sources, it was found that the particles from the diesel engine generally had a larger diameter compared to the other two sources, where the firewood particles generally had the smallest diameter. Upon analysis of all samples were the presence of metals such as lithium, magnesium, calcium, iron, chromium, and copper identified. Based on these metals, a lower proportion of detected ions was found among the firewood samples compared to the other particle sources. It was also observed that particles with higher molecular weights were mainly found in the firewood particles and that the particles' sizes affected their composition.

The information from the selected analysis methodology was limited in terms of quantifying the metal content in particles. The quantification of the amount of metal in the particles would have been a significant factor in the continued investigation of the health effects of these airborne pollutants. Further studies are needed to investigate which additional substances these particles contain, the proportion in which they are found, and their potential health impact.

Lista över förekommande akronymer

ToF-SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy
ELPI+	Electrical Low Pressure Impactor
Kaskadimpaktor	Ett instrument som sorterar partiklar baserat på dess aerodynamiska diameter
ppb	Delar per miljard (10^{-9})
ppq	Delar per biljard (10^{-15})
PM _{2,5}	Partiklar med diameter lika med eller mindre än 2,5 μm
MVDA	Multivariat dataanalys
PCA	Principalkomponentanalys
PLS	Partiell minstakvadratkompletering
PAH	Polycykliska aromatiska kolväten
Counts	Antal detekterade joner

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
1.2	Frågeställningar	2
1.3	Avgränsningar	2
1.4	Etiska aspekter och miljöaspekter	2
2	Bakgrund	3
2.1	Partikelinnehåll och partikelstorlekar	3
2.1.1	Metaller	3
2.1.2	Polycykliska aromatiska kolväten	4
2.2	Partiklar i lungvävnad	4
2.3	Insamlings- och analysinstrument	4
2.3.1	Electrical Low Preassure Impactor	5
2.3.2	Masspektrometri	6
2.3.3	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer	6
2.4	Dataanalys	7
2.4.1	Principalkomponentanalys (PCA) och partiell minstakvadratanpassning (PLS)	8
2.4.2	Kruskal-Wallis envägs variansanalys	9
3	Metod	10
3.1	Insamling av partiklar	10
3.2	Analys av partiklar	10
4	Resultat	12
4.1	ELPI+ data	12
4.1.1	Bromspartiklar från elbil	12
4.1.2	Förbränning av ved	13
4.1.3	Avgaser från dieselmotor	14
4.2	ToF-SIMS data	15
4.3	Identifiering av ämnen	17
4.4	Statistisk analys	17
4.5	Multivariat dataanalys	18
4.5.1	Alla partikelkällor	19
4.5.2	Bromspartiklar	20
4.5.3	Dieselpartiklar	21
4.5.4	Vedpartiklar	22
4.5.5	Metallfördelning	22
5	Diskussion	25
5.1	Storlek- och massjämförelse	25
5.2	Sammansättning i partiklarna	26
5.2.1	Vedpartiklarnas innehåll	26
5.3	SIMCA observationer	27
5.4	Hälsoaspekter utifrån innehåll och storlek	27
5.5	Felkällor	28
5.6	Fortsatta studier	29

6 Slutsater	30
Källförteckning	31
A1 Hantering av prover från ELPI+	I
A2 XVar- plottar	V
A3 Python-kod	VIII
Shapiro-Wilks test	VIII
Kruskal Wallis H-test	IX
A4 Masspektran och isotopfördelningar	XI
Li	XI
Mg	XV
Ca	XIX
Cr	XXIII
Fe	XXVII
Cu	XXXI
Pb	XXXV

1 Inledning

Under en minut andas en vuxen människa in och ut ungefär 60 liter luft och vid ansträngning kan denna siffra öka till 100 liter [1]. Dessutom är lungornas sammanslagna yta hos en vuxen människa 100 m² och lungblåsornas väggar tunnare än en mikrometer. Gränsytan mellan lungorna och luften är alltså stor och därför har luftkvaliteten en ansenlig inverkan på människors hälsa.

Varje år orsakar luftburna partiklar otaliga dödsfall. Vid en ökning av 10 µm³ av PM_{2,5}, alltså partiklar mindre än 2,5 µm i diameter, ökar antalet dödsfall under en månad med 3,25 % [2]. På grund av detta betraktas nu sjukdomar kopplade till exponering av luftföroreningar som ett av de största hoten mot vår hälsa [3]. Enligt Världshälsoorganisationen WHO leder luftföroreningarna bland annat till ökad sjuklighet och död av hjärt-, kärl- och lungsjukdomar.

Den mest drabbade kontinenten av luftföroreningar är Asien [4]. Detta är till följd av naturliga händelser såsom skogsbränder, men även antropogena och ekonomiska faktorer som exempelvis förbränning av kol och andra bränslen [4]. Ytterligare en källa till ökad luftförorening är den traditionella jordbruksmetoden svedjebruk som fortfarande används i många delar av Asien [2]. Metoden innebär att man bränner åkermarken för att förbättra jordkvaliteten vilket i sin tur bidrar till fler säsongsbetonade luftföroreningsutsläpp. Enligt en studie från Journal of Development Economics åstadkommer tio svedningsbränder inom samma område en ökning på 4,79 µm³ av PM_{2,5}, vilket motsvarar en ökning på 1,56 % av dödsfallen i dessa områden [2].

Frågorna som måste ställas är då; vad är det hos partiklarna som utgör denna stora fara för människors hälsa? Är det endast partikelns storlek, eller har dess innehåll också en inverkan i dess skadlighet? Enligt en studie i International Journal of Environmental Science and Technology har det detekterats höga koncentrationer av metaller i luften i högtrafikerade områden [5]. De metaller som upptäcktes i högst koncentrationer från områdena var zink, mangan, järn, bly, barium, antimon och koppar. Studien visade även att koncentrationerna av varje metall skiljde sig mellan låg- och högtrafikerade områden. Koncentrationsgradienten av metaller var större mellan hög och lågtrafikerade områden för mindre partiklar än för större, där koncentrationen ansågs vara relativt konstant. Det finns fler studier som tyder på att metaller förekommer på sotpartiklar från fordon och att dessa partiklar har en annan hälsopåverkan än de ämnen som släpps ut vid förbränning av organiska ämnen såsom ved [6]. Vid exempelvis upphettning och ofullständig förbränning av ved bildas istället hälsofarliga polycykliska aromatiska kolväten (PAH) vars hälsoeffekter anses måttliga vid diskontinuerlig exponering men att kontinuerlig exponering kan vara cancerframkallande [7].

För att hantera luftföroreningarna inom EU finns regler och bestämmelser [8]. Dessa direktiv gäller dock långt ifrån alla ämnen och utsläppskällor. En ökad förståelse kring partiklarnas storlek och innehåll är därför väsentligt för att få en uppfattning om till vilken utsträckning partiklarna är skadliga för oss människor. Baserat på den förståelsen kan nya direktiv sättas upp i framtiden.

1.1 Syfte

Syftet med studien är att undersöka luftföroreningar från förbränning av ved, avgaser från en dieselmotor och partiklar från bromsarna hos en elbil med analystekniken ToF-SIMS. Detta för att utreda hur partiklarnas storlek och innehåll skiljer sig beroende på källa. Ett resonemang kring hälsopåverkan kommer även att göras baserat på den framtagna informationen om metallinnehåll i partikelkällorna.

1.2 Frågeställningar

För att uppnå syftet strävar arbetet efter att besvara följande frågor.

- Vilka ämnen, med fokus på metaller, innehåller partiklarna?
- Hur skiljer sig partiklarna från olika föroreningskällor i avseende på innehåll och storleksfördelning?
- Vilka skillnader i sammansättning finns mellan partiklar av olika storlekar?
- Vilka effekter kan partiklar från olika insamlingskällor ha på människors hälsa?

1.3 Avgränsningar

Projektet avgränsades till analys av totalt tre olika luftföroreningskällor. De luftföroreningar som valdes att studeras var avgaser från dieselmotor, förbränning av ved samt partiklar från bromsslitage. Det ansågs inte relevant att utöka provbredden inom dessa källor i avseende på typ av dieselmotor, träslag eller typ av bromsar då föroreningskällorna antogs vara representativa för andra föroreningskällor av samma typ. I projektet avgränsades metoden till användning av instrumenten ELPI+ och ToF-SIMS för att samla in respektive undersöka proverna. Därefter valdes analysverktygen SIMCA och Kruskal-Wallis envägs variansanalys-test för ytterligare analys. I studien har metallerna litium, magnesium, kalcium, krom, järn och koppar valts att undersökas.

1.4 Etiska aspekter och miljöaspekter

Partikelutsläpp av metaller och $PM_{2,5}$ påverkar både människors hälsa och miljön. Det är därför relevant att undersöka det kvalitativa innehållet samt partikelstorlekarna i respektive källa. Resultatet från rapporten kan därmed leda till ökad förståelse kring föroreningar och dess hälsoeffekter på människan. Uppmärksammande av dessa hälsoeffekterna kan resultera i att nya direktiv och lagar gällande utsläpp av luftburna föroreningar stiftas, vilket i slutändan kan leda till en bättre folkhälsa och renare miljö. Denna studie har ej involverat människo- eller djurförsök och har inte haft någon avsevärd påverkan på miljön, därför anses denna studie ej vara belastande ur ett etiskt eller samhällsmässigt perspektiv.

2 Bakgrund

Studier visar att mindre partiklar, som $PM_{2,5}$, kan orsaka större skada för människan jämfört med partiklar av större diameter [9]. Dessutom kan partiklars metallinnehåll, alltså mängd metall i partiklarna och metalltyp, innebära stor påverkan på människors hälsa [9]. Alltså har olika partikelstorlekar och partikelinnehåll påverkan på människan. Tekniska instrument som kan undersöka partiklar spelar därför stor roll för att få förståelse för partiklarna och för att kunna avgöra vilka av dessa som utgör störst fara för människan.

2.1 Partikelinnehåll och partikelstorlekar

Enligt en studie publicerad i Atmosphere år 2021 uppskattas 6,7 miljoner människor att dö i förtid varje år till följd av luftföroreningar [9]. Högre koncentrationer av partiklar verkar ha en direkt koppling till andelen människor som dör i olika typer av lung-, hjärt- och kärlsjukdomar. Studien påvisar även att de viktigaste parametrarna kring partikelbeteende i människors och andra däggdjurs andningsorgan är partiklarnas storlek samt dess sammansättning. Hälsoeffekterna har bland annat visat sig vara större för partikelstorleken $PM_{2,5}$ på grund av fyra anledningar [9]. För det första innehåller partiklarna i många fall högre koncentrationer av giftiga metaller samt att partiklarna, på grund av deras storlek, lättare kan tränga sig djupt in i lungorna. Ytterligare en orsak är att lösligheten för metallerna på partiklarna är högre vilket innebär att partiklarna har lättare att integreras i olika vävnader. Slutligen har människor längre exponeringstid för dessa metaller då de befinner sig i luften under än längre tid än större partiklar som snabbare faller till marken. Exakt hur partiklarna åstadkommer dessa effekter är ännu inte fastställt och kan variera baserat på bland annat sammansättningen i partiklarna.

2.1.1 Metaller

En del partiklar innehåller metaller. I Sverige exponeras människor av metaller främst genom livsmedel men även via luft och damm [10]. Transporter släpper ifrån sig metaller genom avgaser samt via slitage av vägar, bromsar och däck [11]. Metaller finns naturligt i miljön såsom i berggrund, jord och vatten. Vissa metaller såsom zink, koppar och järn är i små mängder livsviktiga för levande organismer men kan i stora mängder vara cancerframkallande, ge störningar i hjärnutvecklingen samt skada inre organ [12]. Metaller kan dessutom inte brytas ner vilket innebär att det kan ta lång tid innan metallhalterna i naturen minskar [10].

Hur mycket människor påverkas av metaller beror på vilken metall det är. Krom är ett metalliskt grundämne som har ett stort användningsområde inom lättdindustri samt inom tillverkningen av rostfritt stål [13]. Krom kan i för höga halter vara skadligt för människan där sexvärt krom anses utgöra störst hälsorisk. Sexvärt krom anses vara cancerframkallande och ha påverkan på fertilitet. Om människohud utsätts för sexvärt krom kan det orsaka eksem och sårbildning [13]. Koppar har också, i höga halter, negativ påverkan på kroppen. Trafiken är största utsläppskällan för koppar då bilars bromsbelägg innehåller koppar som sprids i miljön varje gång bilen bromsar [14].

Järn är en metall som är viktig för vår syretransport i blodet [15]. Järn finns bland annat i form av hemjärn i blodproteinet hemoglobin som behövs för att transportera syre från lungorna ut till cellerna. Det finns även i musklerna i form av myoglobin och i en del enzymer. Järnet tas vanligast in via mat i form av hemjärn eller icke-hemjärn [16]. Hemjärnet, som är bundet till hemproteiner i till exempel hemoglobin, tas upp betydligt mer effektivt än icke-hemjärn [16]. Järn är skadligt i både höga och låga koncentrationer. I ett avsnitt av Vetenskapens värld från

2020 nämns det att en stor del av järnpartiklarna från avgaser är så pass små att de tar sig igenom människors nervbuntar och rakt in i hjärnan [17]. Vidare har det hittats ett samband mellan järnhalter i hjärnan och demens. [17].

Litium används inom flera vardagliga områden, däribland som läkemedel för bipolär sjukdom, i städprodukter och till batterier [18]. Metallen är farlig i höga doser och kan orsaka hjärntrötthet, kraftiga skakningar och koma. Ytterligare en metall är kalcium. Kalcium är en livsnödvändig metall som behövs vid blodkoagulering och bildande av tänder och skelett [19]. Överdoser av kalcium kan orsaka njurproblem. För att omsättningen av kalcium ska fungera behövs magnesium [20]. Magnesium är också viktig för muskelfunktion och enzymatiska reaktioner i kroppen [21]. Effekter av för stort intag av magnesium inkluderar gastrointestinala effekter, yrsel och försämrad njurfunktion. Andra mer allvarliga symptom innefattar medvetlöshet och hjärtrytmrubbningar. Långvarig exponering av luftburet magnesium kan dessutom påverka lungorna.

2.1.2 Polycykliska aromatiska kolväten

Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) är olika grupper av kolväten som bildas när organiskt material ofullständigt förbränns eller hettas upp [22]. Det är vanligt att människor utsätts för PAH från luftföroreningar orsakade av trafik, vid förtäring av kraftigt grillade livsmedel och vid användning av snus eller cigaretter. Vissa polycykliska aromatiska kolväten har visat sig vara cancerogena samt vid mycket höga koncentrationer vara skadliga för levern och immunsystemet [22].

2.2 Partiklar i lungvävnad

Partiklar som är mindre än 5 μm tar sig långt in i lungorna och ner i lungblåsorna medan partiklar som har större diameter fastnar i svalg, näsa och luftrör [23]. Deponering av partiklar i lungorna styrs främst av fenomenen impaktion, gravitationsdriven sedimentation och diffusion genom brownsk rörelse [24].

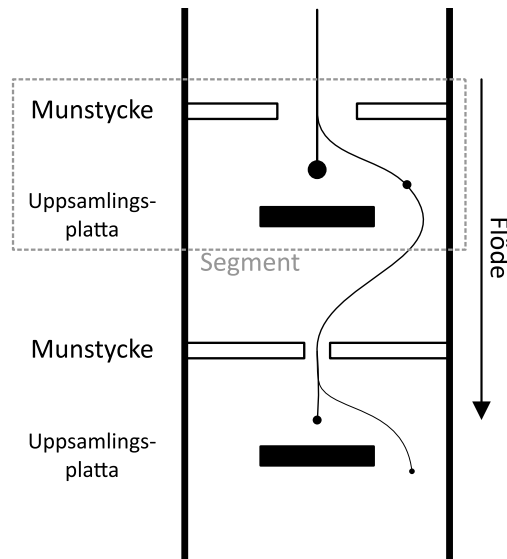
En studie publicerad i Environmental Research undersökte hur djupt olika typer av partiklar tränger sig in i lungorna utifrån storlek och sammansättning [25]. Dessa faktorer förklaras skilja sig från källa till källa, där exempelvis partiklar från förbränningskällor ofta är mindre med högre densitet medan partiklar från damm i naturen är större med lägre densitet. Från ovannämnd studie framkom det även att grövre partiklar än $\text{PM}_{2.5}$ framförallt hamnar i trakeobronkialregionen (den inre luftvägsstrukturen bestående av luftstrupen som leder ut mot lungorna) men att de vid låg densitet kan tränga sig djupare in i lungorna. Studien visade alltså att grövre partiklar med låg densitet kan tränga djupare in i lungan än finare partiklar med hög densitet [25]. Detta innebär att det är möjligt att större partiklar med låg densitet också kan utgöra en stor fara för hälsan.

2.3 Insamlings- och analysinstrument

I denna studie används de analytiska instrumenten ELPI+ och ToF-SIMS vid undersökning av proverna. ELPI+ används för uppsamling av partiklar där den sorterar partiklar med storlekar mellan 6 nm till 10 μm , ett intervall som studien utförs inom [26]. ToF-SIMS används för att få en mer kvalitativ bild av partiklarna då den ger data på vilka ämnen partiklarna innehåller.

2.3.1 Electrical Low Pressure Impactor

ELPI (Electrical Low Pressure Impactor) är ett användbart instrument för att studera luftkvalitet och föroreningar i luften. Instrumentet separerar ut partiklar från aerosoler och mäter sedan hur många partiklar av olika storlekar som aerosolen innehåller [27]. ELPI består av en kaskadimpaktor och en elektrisk detektor. Instrumentet använder en vakuumpump för att suga in luft till kaskadimpaktorn.



Figur 1: Schematisk bild av två segment i en kaskadimpaktor. Ett segment består av ett munstycke och en uppsamlingsplatta markerat med ett streckat område. Partiklarna flödar uppifrån och ner.

En kaskadimpaktor separerar partiklar i en aerosol baserat på dess storlek. Instrumentet är uppbyggt av ett antal segment staplade på varandra, där varje segment består av ett munstycke och en uppsamlingsplatta, se figur 1 för en skiss av kaskadimpaktorn. I instrumentet färdas aerosolen genom munstycket på varje segment, vilket ökar aerosolens hastighet. Efter munstycket behöver flödet ta en skarp sväng för att komma runt uppsamlingsplattan. Instrumentets separationsmekanism bygger på att större partiklar i aerosolen har högre tröghet än mindre partiklar. Partiklarna i aerosolen med för hög tröghet kommer inte lyckas följa med flödets plötsliga förändring i riktning och kommer därför att kollidera med uppsamlingsplattan i segmentet [28]. Hastigheten ökar vid varje segment längs med kaskadimpaktorn. På detta sätt minskar de uppsamlade partiklarnas storlek för varje segment då trögheten ökar med hastigheten. Varje munstycke har ett mönster och partiklarna som kolliderar med uppsamlingsytan under motsvarande munstycke landar primärt i samma mönster och bildar fläckar av partiklar, se figur A1 i appendix A1 för bild på hur partiklarna fördelar sig på uppsamlingsytan. Den elektriska detektorn mäter mängden partiklar på varje uppsamlingsplatta [27]. Detta är möjligt eftersom partiklarna laddas med en positiv spänningskälla innan de går in i impaktorn. Genom att mäta hur många partiklar som fastnar på de olika plattorna kan storleksfördelningen av partiklar i aerosolen bestämmas.

I arbetet används en ELPI+ från företaget DEKATI för att separera partiklar mellan 6 nm och 10 μm . Storleksintervallen för segmenten i kaskadimpaktorn visas i tabell 1 där D50% syftar till medelvärdet av partikelstorleken för motsvarande segment. Kaskadimpaktorn i detta instrument

består av 14 segment med munstycken och uppsamlingsplattor, se figur A2 och A3 i appendix A1 för bild på ett munstycke respektive en uppsamlingsplatta. Denna ELPI+ har också ett segment i botten utan uppsamlingsplatta (segment 1) samt en övre uppsamlingsplatta (uppsamlingsplatta 15) utan munstycke. Se figur A4 i appendix A1 för bild på hela kaskadimpaktorn.

Tabell 1: Medelvärde för storleken av partiklar för respektive segment i kaskadimpaktorn [27].

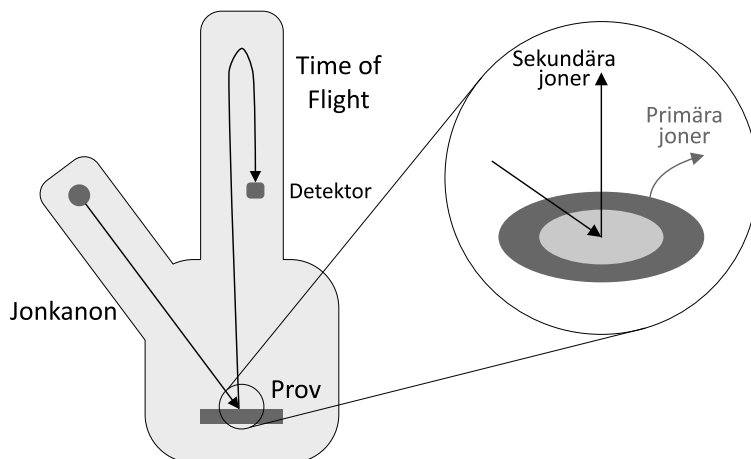
Segment	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
D50% [μm]	10	5,3	3,6	2,5	1,6	0,94	0,6	0,38	0,25	0,15	0,094	0,054	0,030	0,016	0,006

2.3.2 Masspektrometri

Masspektrometri (MS) är en analytisk metod där ett prov joniseras för att sedan separeras i en massanalysator under vakuum, där detektorn utläser en jonvikt i slutet av analysatorn [29]. Vid jonisering klyvs molekyler till mindre laddade fragment. Graden av fragmentering beror på hur hårt provet joniserats [29]. Massanalysatorn utgörs av ett magnetfält där joner med större massa färdas långsammare. När joner kolliderar med detektorn mäts jonströmmen och färdtiden [29]. Baserat på detta kan ett masspektrum bildas. Masspektrumet presenterar den relativa intensiteten för alla m/z -värden. Ur masspektrumet kan hur vanligt förekommande en jon är relativt andra uppmätta jonslag i provet utläsas.

2.3.3 Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer

En speciell typ av MS är Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS). Figur 2 visar en förenklad bild av hur instrumentet fungerar. Denna form av spektrometri använder en fokuserad jonstråle som riktas mot en provyta. Jonstrålens syfte är att slå loss de översta partiklarna från ytan vilka sedan kan analyseras. Här syftar partiklar till fragment som rubbas från ytan av de större infångade partiklarna från föroreningar. Närmast kollisionplatsen tenderar de påverkade fragmenten att bestå av joner, medan längre bort från kollisionplatsen lossnar större molekyler från ytan [30]. Joner som används i jonkanonen kan komma från bland annat guld, gallium, cesium och vismut.



Figur 2: Schematisk bild över de huvudsakliga delarna som utgör det analytiska instrumentet ToF-SIMS. Till höger i bilden är en förstoring av interaktionen på ytan av provet vid analys.

Efter att joner från jonkanonen kolliderar med provytan accelereras de partiklar som lossnar av ett elektriskt fält av känd styrka. Efter accelerationen förs partiklarna in i en flyg-tub med en reflektor i motsatt ände som reflekterar jonerna mot detektorn, se figur 2. Det är partiklarnas massa/laddnings-förhållande (m/z) som avgör partikelns hastighet och där igenom hur lång tid det tar för partikeln att nå detektorn. Därför kan partiklarnas massa över laddning bestämmas genom att mäta hur länge de befinner sig i flyg-tuben, så kallad "Time-of-flight" [30].

Det som skiljer ToF-SIMS väsentligt från andra former av masspektrometriska metoder är att instrumentet kan svepa över en yta och analysera i flera olika punkter på ytan [30]. Med andra ord, är det möjligt att skapa en bild av provytan där varje pixel i bilden är ett masspektrum av joner från isotoper och molekyler. Metoden har en hög känslighet och kan mäta joner i m/z precision ner till ppm och ppb. Massupplösningen är ca $8000 M/\Delta M$ vilket är en hög massupplösning som ger goda möjligheter att särskilja element med liknande atommassor.

2.4 Dataanalys

Från ToF-SIMS genereras en stor mängd data med många dimensioner. Varje provyta analyseras separat i ToF-SIMS vilket genererar en bild per analyserad yta. Varje bild är uppbyggd av $n \times m$ stycken pixlar, för varje pixel finns det ett masspektrum. Signalen från varje pixel i bilden summeras för att bilda ett masspektrum som representerar hela den analyserade ytan. Alla toppar i detta masspektrum normaliseras sedan. För alla analyserade ytor bildas sedan en matris \mathbf{X} där raderna utgörs av antal bilder, N , och kolonnerna utgörs av antal toppar i masspektrummet, K .

Matris \mathbf{X} är ett dataset som med fördel kan analyseras med multivariat dataanalys för att tolkas, för detta kan programmet SIMCA användas [31]. SIMCA kan bland annat applicera egenvärdesuppdelningsbaserade metoder för dimensionalitetsreduktion av multivariata data för att ta ett komplext problem och förenkla detta till likheter och skillnader i data. Metoder för dimensionalitetsreduktion är bland annat principalkomponentanalys (PCA) och partiell minstakvadratanpassning (PLS). Från multivariat dataanalys identifieras relevanta skillnader i data även de som är subtila [32]. Genom att applicera Kruskal-Wallis envägs variansanalys test

kan dessa skillnader bekräftas med statistisk signifikans.

2.4.1 Principalkomponentanalys (PCA) och partiell minstakvadratanpassning (PLS)

PCA baseras på icke-väggledd klassificering, vilket innebär att modellen byggs upp baserat på indata från datamatrix \mathbf{X} [33]. PLS utnyttjar väggledd klassificering som byggs upp baserat på både indata från datamatrix \mathbf{X} och utdata från responsmatrix \mathbf{Y} . För både PCA och PLS reduceras datamatrixen \mathbf{X} med dimensionerna $N \times K$ till A stycken principal komponenter. Detta innebär en dimensionsreducering från N till A . Genom att spänna upp ett multidimensionellt rum med K koordinataxlar kan alla masspektra N plottas i koordinatsystemet [34]. Genom att vrida koordinataxlarna K och projicera punkterna N på respektive axel, hittas de linjärkombinationer av punkter N som ger störst variation. De nya axlarna är egenvektorerna och principalkomponenterna som bygger upp loadingsmatrixen \mathbf{L} [35] [36]. Projektionerna av datapunkter på de nya axlarna kallas scores [35] [36]. Principalkomponenter fördelas i en hierarkisk ordning där PC1 är den principalkomponent med störst varians [35].

Ekvation 1 visar hur datamatrixen \mathbf{X} kan beskrivas med scoresmatrixen $\mathbf{S}_{N \times A}$, loadingmatrixen $\mathbf{L}_{A \times K}$ och residualmatrixen $\mathbf{E}_{N \times K}$ [36] [37]. Stora residualer i matrix \mathbf{E} innebär att data inte passar in i modellen väl [38]. En DModX graf är ett sätt att visualisera \mathbf{E} och kan användas för att avgöra hur väl data passar till modellen.

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}\mathbf{L}^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

PLS utnyttjar också principalkomponenter för att minska antalet dimensioner, men här görs det både för datamatrixen \mathbf{X} och responsmatrixen \mathbf{Y} [39]. I fallet för PLS-DA innehåller responsmatrixen \mathbf{Y} , klasserna som data i \mathbf{X} tillhör. Responsmatrixen $\mathbf{Y}_{N \times Q}$ kan på liknande sätt som för \mathbf{X} beskrivas, med scoresmatrixen $\mathbf{C}_{N \times H}$, loadingmatrixen $\mathbf{G}_{H \times Q}$ och residualmatrixen $\mathbf{F}_{N \times Q}$, se ekvation 2. Målet med PLS är att maximera kovariansen mellan \mathbf{S} och \mathbf{C} genom att variera \mathbf{X} och \mathbf{Y} matrixernas komponenter.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{C}\mathbf{G}^T + \mathbf{F} \quad (2)$$

När principalkomponenterna erhålls kan scorescatter-plottar, loadingscatter-plottar och XVar-plottar tas fram för både PLS och PCA för vidare analys. En scorescatter-plot (scoresplott) och en loadingscatter-plot (loadingsplott) visar alla scores respektive loadings från de principalkomponenterna som studeras.

Loadingsplottar och scoresplottar bör läsas av tillsammans eftersom de är kopplade till varandra. Exempel på det kan illustreras med figur 13 och 14 i resultatet. Proverna för ved i scoresplotten drar åt vänster, i loadingsplotten kan de m/z -värden till vänster därmed sägas ha en större betydelse för dessa prover.

Från en loadingsplot kan vikten av principalkomponenten identifieras, punkter som ansamlas på samma ställe i grafen har en positiv korrelation och punkter på motsatta sidor av origo har en negativ korrelation [38]. Scoresplotten visar trender och grupperingar av data [35], en ansamling

av data innebär att dessa punkter har en gemensam variation av intensitet för ett eller flera m/z -värden.

En XVar-plott visar hur stark signalen från ett m/z -värde är för olika prover. Figur A6 i appendix A2 visar en XVar-plott med signal för litium från alla prover. I figuren visar x-axeln alla prover och y-axeln är den relativa intensiteten uppmätt för litium i proverna. Plotten ger en bild av förekomsten av ämnet i de olika proverna.

Vid PCA modellering av ToF-SIMS data i SIMCA används ofta pareto-skalning för att balansera variabler vilket påverkar både scores- och loadingsplottar. Det gör att prover med liknande skalade m/z -värden placeras nära varandra i scoreplotten medan loadingspunkterna blir jämförbara och reflekterar vikten av varje m/z -värde. Detta underlättar tolkningen av plottarna.

2.4.2 Kruskal-Wallis envägs variansanalys

Kruskal-Wallis envägs variansanalys är ett icke-parametriskt test som används för att jämföra tre eller flera oberoende gruppers rangordnade medelvärde [40]. Från Kruskal-Wallis kan man få ett p-värde som kan användas för att förkasta eller acceptera nollhypotesen. Till skillnad från klassisk ANOVA kräver inte denna metoden att data är normalfördelad. Kraven för Kruskal-Wallis test är att data ska vara oberoende och grupperna ska ha liknande form på deras fördelning [41].

Vid Kruskal-Wallis test har varje datapunkt i gruppen ett tillsatt rangvärde. Vid fallet av masspektrometrisk data tillsätts en rang till det relativa intensitetsvärdet. Det minsta intensitetsvärdet får rang 1 och det näst minsta får rang 2. Därefter tas medelvärdet av varje grupps rang och det är detta värde som testas med Kruskal-Wallis. Nollhypotesen, H_0 , är att medelvärdet av gruppens rang är samma mellan grupperna. Den alternativa hypotesen, H_1 , är att åtminstone ett av gruppernas rangmedelvärde skiljer sig från resterande.

Variansanalys är att föredra framför t-test i de fall där fler än två grupper studeras [42]. Detta eftersom variansanalys har en fast sannolikhet på signifikansnivå α att göra typ I-fel, vilket är att nollhypotesen förkastas när den faktiskt är sann. Vid t-test kan endast två medelvärden jämföras åt gången, annars ökar risken för typ I-fel. Vid n utförda t-test kan sannolikheten för typ I-fel beräknas enligt ekvation 3 [42].

$$\text{Sannolikhet Typ I-fel} = 1 - (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Kruskal-Wallis test visar om det finns en signifikant skillnad mellan gruppernas rangordning eller inte. För att identifiera vilka gruppers rangordning som skiljer sig åt utförs Dunns post-hoc-test. För att använda Dunns post-hoc-test behöver H_0 förkastas [43].

3 Metod

För att samla in, bearbeta och analysera partiklarna användes ett flertal instrument och analysmetoder. Metoden utvecklades under projektets gång och handledarna till projektet: Per Malmberg och Jonas Sjöblom, har kontinuerligt konsulterats.

3.1 Insamling av partiklar

Uppsamlingen av partiklarna från föroreningskällorna utfördes med hjälp av instrumentet ELPI+. För att samla upp partiklarna placerades runda diskar av aluminiumfolie på uppsamlingsytorna. För att partiklarna säkert skulle fastna på aluminiumytorna applicerades även en bit dubbelhäftande tejp på aluminiumfolien. Tejpen var fri från silikonolja, vilket är av stor vikt då den senare analysen i ToF-SIMS hade störts av dessa. Uppsamlingsplattorna med aluminiumfolie och tejp placerades sedan i ELPI+.

Den första partikelinsamlingen som utfördes var av bromspartiklar från en elbil. Denna insamling av partiklar genomfördes i ett simuleringslaboratorium i ledning av projektets handledare Jonas Sjöblom. Prov samlades från en av elbilens bromsdiskar. Mynningen på insamlingsslangen till ELPI+ placerades ungefär 30 cm från bromsdiskarna och elbilen styrdes sedan via ett kontrollrum. Elbilen kördes i cykler av att gasa upp till 110 km/h för att sedan bromsa till 10 km/h. Denna cykel upprepades i cirka en timme och partiklar insamlades kontinuerligt under tiden.

Den andra partikelinsamlingen som utfördes var vid förbränning av ved. Denna insamling genomfördes på en trafikfri öppen grusplan med några få träd. Ved antändes i en grill och ELPI+ matades med partiklar genom en slang som placerades på 1-2 meters avstånd från elden, se figur A5 i appendix A1 för bild på grillen. Röken från elden blåste i varierande mån mot insamlingsslangen. Insamlingen fortgick i två timmar och till elden lades torr ved och fallna pinnar under hela eldningen. När elden pågått i en timme, grillades korv över elden för att simulera en korvgrillning.

Den tredje och sista insamlingen av partiklar gjordes på en dieselmotor av modell D13 från Volvo utan katalysator. Motorn befann sig i en testcell och styrdes från ett kontrollrum. Avgaserna späddes ut med tryckluft för att avgasblandningen skulle nå en koncentration av partiklar som ELPI+ kunde mäta. Instrumentet kan inte mäta om koncentrationen blir för hög. Körningen av motorn anpassades för att simulera en äldre lastbilsmotor. Detta gjordes genom att sänka trycket på bränsleinsprutningen så att förbränningen blev mindre effektiv och genererade mer sot och partiklar. Insamlingen av partiklar startades samtidigt som motorn startades och mätningen pågick i 20 minuter.

Efter varje mätning plockades aluminiumfolierna ut ur ELPI+ och numrerades efter motsvarande uppsamlingsplatta 2-15. De placerades därefter i en platt låda och täcktes över med aluminiumfolie för att inte påverkas av flytt eller förvaring.

3.2 Analys av partiklar

Efter insamling av partiklar från de tre föroreningskällorna fördes aluminiumfolierna in i en ToF-SIMS för analys. För varje folie, togs i största möjliga mån tre bilder. En utzoomad bild på en fläck av partiklar där omkringliggande tejp syntes, samt två inzoomade bilder på två skilda fläckar. Några undantag fanns dock. På de folier där inga fläckar kunde ses, med varken blotta ögat eller genom det inbyggda mikroskopet i ToF-SIMS, togs inga bilder. För bromspartiklarna

har generellt två bilder tagits, en utzoomad bild med tejp och fläck samt en på kanten av fläcken. De vida bilderna beskärdes i efterhand för att efterlikna de mittenbilder som tagits på de andra folierna där ingen tejp var med på bilden. Prov 4, 5 och 6 för ved samt prov 6 för diesel hade utöver svarta fläckar också bruna partier. Extra bilder togs på de bruna partierna för dessa prover.

Efter att samtliga bilder på aluminiumfolierna tagits, kalibrerades dess masspektrum mot samma 3-5 kalibranter. Därefter konstruerades en masslista över alla m/z -värden som hade en gaussisk topp minst fem gånger starkare än signalbruset i något av proven. Antal uppmätta joner för m/z -värdena i masslistan normaliserades mot totala antalet joner uppmätta för de olika proverna. Denna data undersöktes sedan vidare med bland annat SIMCA. Med SIMCA undersöktes det ifall proverna uppvisade trender som kunde upptäckas med hjälp av multivariat dataanalys. Egenvärdesuppdelningsbaserade metoder för dimensionalitetsreduktion användes, specifikt PLS-DA för enskilda insamlingskällor, medan PCA-X användes vid jämförelse mellan partikelkällorna. Utifrån dessa modeller konstruerades scorescatter-plottar, loadingscatter-plottar och XVar-plottar.

För att med statistisk signifikans validera de erhållna resultaten utfördes Kruskal-Wallis envägs variansanalys test. Ett Shapiro-Wilks test utfördes i första hand för att undersöka ifall data var normalfördelat. Variansanalysen följdes upp med ett Dunns post-hoc-test. Samtliga statistiska analyser programmerades i Python. Koden som användes återfinns i appendix A3.

4 Resultat

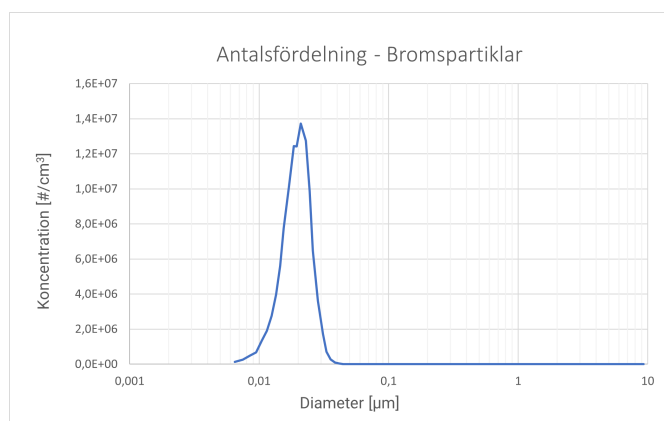
I följande avsnitt presenteras de resultat och analyser som gjorts baserat på partiklarnas storlek och sammansättning utifrån de valda källorna: förbränning av ved, avgaser från en dieselmotor samt slitage av en bilbroms. Varje föroreningskällas resultat presenteras var för sig.

4.1 ELPI+ data

Genom analys med instrumentet ELPI+ har diagram för partiklarna från samtliga källor som undersökts kunnat sammanställas. ELPI+ ger information om partiklarnas storlek, massa och antal. Partiklarnas storleksfördelning med avseende på antal och massa visualiseras med hjälp av plottar i följande avsnitt 4.1.1 - 4.1.3.

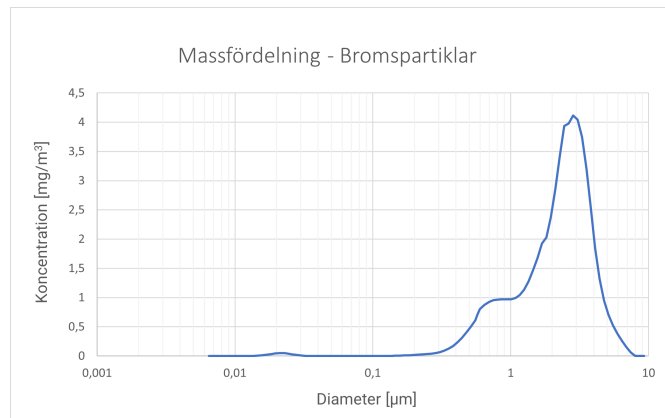
4.1.1 Bromspartiklar från elbil

Partiklarna som genererades i bromsinsamlingen visualiseras i figur 3. Figuren visar antalet detekterade partiklar per kubikcentimeter plottade mot dess partikeldiameter. Av de insamlade partiklarna hade störst andel partiklar en diameter mellan 0,006 μm och 0,05 μm , som innefattas i $\text{PM}_{2,5}$ då de har en diameter mindre än 2,5 μm . Storleken med högst koncentration är 0,02 μm och antal detekterade partiklar vid denna diameter är ungefär $1,4 \cdot 10^7$ partiklar/ cm^3 .



Figur 3: Antal partiklar av olika storlekar insamlade från en bromsande elbil. Antal partiklar uppmätta per kubikcentimeter plottades mot dess partikeldiameter i μm . Skalan för partikeldiameter är logaritmisk.

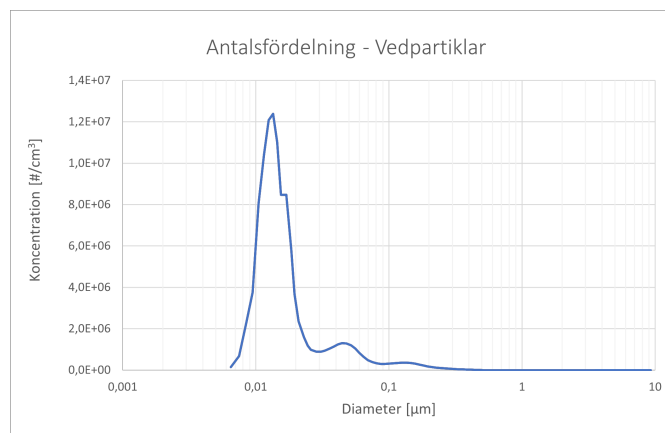
Figur 4 redogör massfördelningen för broms genom att visa partiklarnas totala massa per volym plottat mot dess diameter. Genom att plotta partiklarnas sammanlagda massa vid varje steg mot partikeldiameter tydliggörs att de partiklar med större diameter utgör mer av den totala massan i aerosolen än de mindre partiklarna som är fler till antalet. Partiklarna för den diameter som i storleksfördelningsdiagrammet utgör den högsta toppen har en massa på ungefär 0,1 mg/m^3 . Intervallet av partiklar med en diameter mellan 0,2 μm till 8 μm utgör största delen av aerosolens massa. Den högsta toppen i figur 4 tyder på att partiklar med en diameter på 2,5 μm till 5 μm har tillsammans störst massa av de olika partiklarna i aerosolen. Denna massa ligger runt 4 mg/m^3 .



Figur 4: De insamlade bromspartiklarnas massfördelning. Partiklarnas massa per volym i mg/m^3 är plottad mot dess partikeldiameter i μm . Skalan för partikeldiameter är logaritmisk.

4.1.2 Förbränning av ved

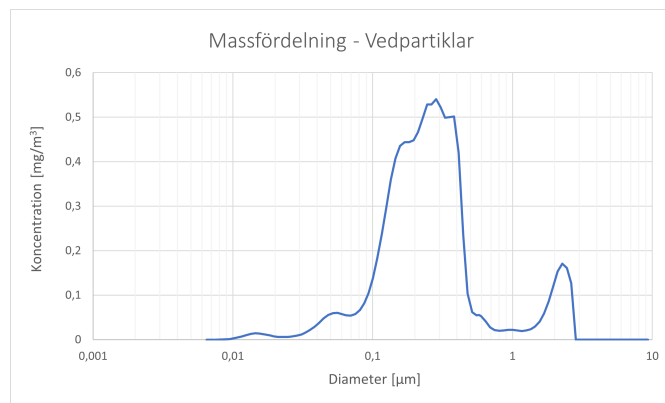
ELPI+ data från de partiklar som samlades in vid förbränning av ved har sammanställts på samma sätt som data för bromspartiklarna. I figur 5 nedan har koncentrationen, antal partiklar per cm^3 , plottats mot partikeldiametern (μm) på samma sätt som för bromspartiklarna. Ur figur 5 framgår det att största delen av partiklarna hade en diameter på $0,006 \mu\text{m}$ till $0,3 \mu\text{m}$, varav flest partiklar hade en diameter på $0,015 \mu\text{m}$. Antal partiklar som detekterades vid denna diameter var ungefär $1,25 \cdot 10^7$ partiklar/ cm^3 .



Figur 5: Antal partiklar av olika storlekar insamlade vid vedeldning. Antal partiklar uppmätta per kubikcentimeter plottades mot dess partikeldiametern i μm . Skalan för partikeldiameter är logaritmisk.

För de uppsamlade vedpartiklarna redogör figur 6 massfördelningen. Där massan partiklar per kubikmeter plottade mot partikeldiameter i logaritmisk skala. Intervallet av partiklar med en diameter av $0,03 \mu\text{m}$ till $0,7 \mu\text{m}$ utgör största delen av aerosolens massa. Den största detekterade massan inom detta intervall är $0,55 \text{ mg}/\text{m}^3$. Det finns även ett mindre massbidrag från något större partiklar med en diameter från $1,5 \mu\text{m}$ till $3 \mu\text{m}$. Diagrammet visar dessutom en liten topp

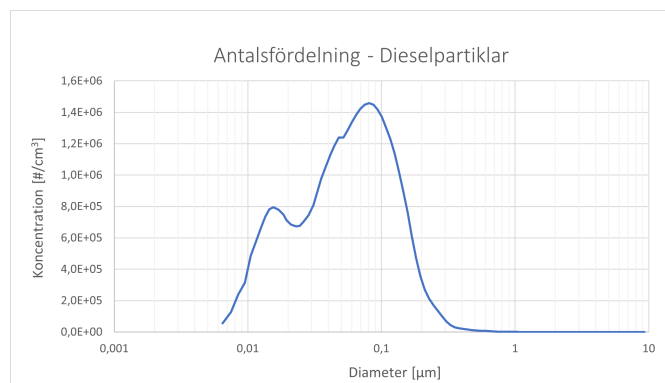
på $0,02 \text{ mg/m}^3$ vid diametern $0,015 \text{ }\mu\text{m}$.



Figur 6: De insamlade vedpartiklarnas massfördelning. Partiklarnas massa per volym i mg/m^3 är plottad mot dess partikeldiameter i μm . Skalan för partikeldiameter är logaritmisk.

4.1.3 Avgaser från dieselmotor

Tredje partikelkällan som analyserades med ELPI+ var dieselmotorn. Den genererade ett stort antal partiklar inom ett bredare spann av partikelstorlekar än de tidigare föroreningskällorna. Figur 7 visar koncentrationen partiklar med olika stor diameter. Koncentrationen av partiklar från dieselmotorn är hög för partiklar med en diameter mellan $0,007 \text{ }\mu\text{m}$ och $0,4 \text{ }\mu\text{m}$. Högst koncentration har partiklar med diametern $0,08 \text{ }\mu\text{m}$ och antal detekterade partiklar vid denna diameter är ungefär $1,45 \cdot 10^6$ partiklar/ cm^3 . Diagrammet visar även en lägre topp vid diametern $0,015 \text{ }\mu\text{m}$ på ungefär $8,0 \cdot 10^5$ partiklar/ cm^3 .



Figur 7: Antal partiklar av olika storlekar insamlade från en dieselmotor. Antal partiklar uppmätta per kubikcentimeter plottades mot dess partikeldiameter i μm . Skalan för partikeldiameter är logaritmisk.

För de uppsamlade dieselpartiklarna redogör figur 8 massfördelningen där massan partiklar per kubikmeter plottades mot partikeldiametern i logaritmisk skala. Intervallet av partiklar med en diameter mellan $0,04 \text{ }\mu\text{m}$ till $8 \text{ }\mu\text{m}$ utgör största delen av aerosolens massa. Det största massbidraget kommer från partiklar med en diameter runt $0,15 \text{ }\mu\text{m}$ samt $2,2 \text{ }\mu\text{m}$. Den diameter

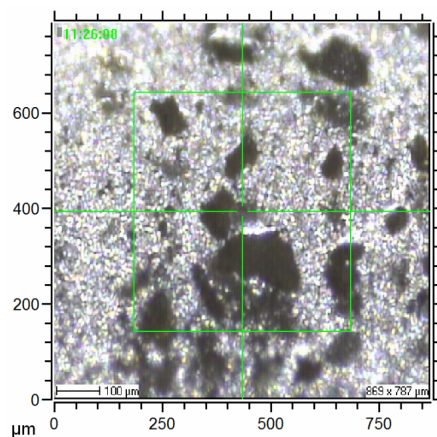
med störst antal detekterade partiklar ($0,08 \mu\text{m}$) från figur 7 visar i figur 8 en partikelmassa på $0,3 \text{ mg/m}^3$.



Figur 8: De insamlade dieselpartiklarnas massfördelning. Partiklarnas massa per volym i mg/m^3 är plottad mot dess partikeldiameter i μm . Skalan för partikeldiameter är logaritmisk.

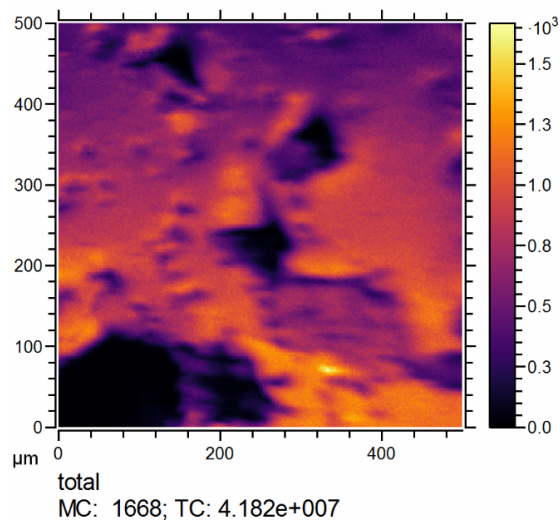
4.2 ToF-SIMS data

ToF-SIMS-instrumentet genererade data i form av bilder. Exempel på bilder som skapades visas i figurerna 10 och 11. De största partiklarna som detekterades hamnade på platta 15 i kaskadimpaktorn. Dessa partiklar har en diameter på $10 \mu\text{m}$. Figur 9 visar att de insamlade bromspartiklarna bildar agglomerat med en diameter upp till $200 \mu\text{m}$ på en yta av dubbelhäftad tejp.



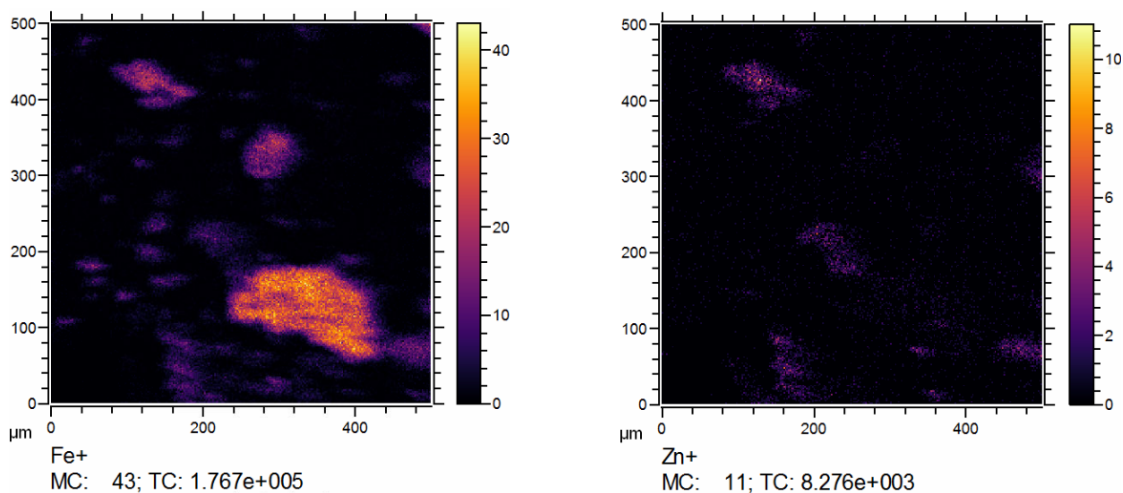
Figur 9: Figuren visar bromspartiklar med en diameter större än $5,3 \mu\text{m}$. Bilden är tagen med ett optiskt mikroskop som används vid förhandsgranskning i ToF-SIMS.

Den totala signalen av bromspartiklarna på uppsamlingsplatta 15 vid analys med ToF-SIMS visas i figur 10. Figuren visar att signal även detekteras från bakgrunden då tejpens yta inte är helt täckt av partiklar. Ytan är samma som i figur 9 och består av partiklar från broms större än $5,3 \mu\text{m}$. Ljusa områden i bilden motsvarar starkast jonsignal.



Figur 10: Total jonsignal från en yta som analyserats med ToF-SIMS.

Signalen från järn- och zinkjoner visas bredvid varandra i figur 11. Signalen kommer endast från bromspartiklarna vilket tyder på att det finns både järn och zink på ytan av partiklarna, samt att det finns mer järn än zink i detta prov.



Figur 11: Detekterade signaler av järn och zink i samma prov som visas i figur 9 och 10 med bromspartiklar större än 5,3 μm . Till vänster: signal från järn, till höger: signal från zink

Partiklarna som hamnar på uppsamlingsyta 15 har en storlek som går att se med blotta ögat och har oregelbunden form. De mindre partikelstorlekarna bildar ett homogent lager över uppsamlingsytan vilket gör att enskilda partiklar ej går att urskilja lika väl med blotta ögat eller med optiskt mikroskop. För dessa små provstorlekar ger bildens laterala upplösning inte lika mycket information. Istället har antal detekterade joner av ett visst slag normaliserats mot det totala

antalet detekterade joner. Denna normaliserade data analyseras vidare i kommande avsnitt med hjälp av multivariat dataanalys.

4.3 Identifiering av ämnen

Genom tolkning av masspektra ur mjukvara för ToF-SIMS samt isotopfördelningar kunde följande metaller närvaro i proverna bekräftas: litium, magnesium, kalcium, krom, järn och koppar. Fortsättningsvis kunde innehåll av metallerna kadmium, kvicksilver och bly ej påvisas i något av proverna.

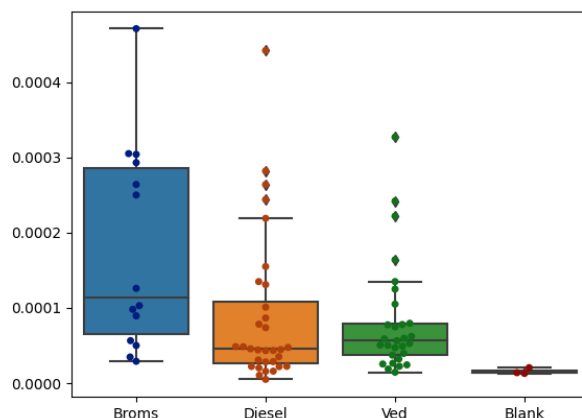
Omgivande masspektra för alla identifierade metaller i de undersökta partikelkällorna finns i figur A12 till A34 i appendix A4. Dessa masspektran stödjer identifikationen av de aktuella metallerna. Isotopfördelningar finns också som underlag för varje identifierad metall i appendix A4 från figur A15 till A35 för att styrka riktigheten av identifieringen av metallerna. Masspektrum och isotopfördelning för specifikt bly finns i appendix A4 från figur A36 till A39 för att påvisa att dess närvaro är osannolik.

Ur masspektra för alla vedproverna går det att observera en upprepning av toppar. Dessa toppar börjar med en större signal vid cirka $m/z = 80$ och fortsätter med avtagande intensitet till förbi $m/z = 500$. Det går att delvis skåda detta för vedproverna i figur A36 i appendix. Det är även observerat att detta fenomen existerar i en längre intensitet för broms- och dieselproverna.

4.4 Statistisk analys

För att undersöka om vissa ämnen förekommer mer i vissa föroreningskällor än andra används Kruskal-Wallis envägs variansanalys-test. Först testas om populationerna är normalfördelade med Shapiro-Wilks test för $p_0 = 0,05$, vilket visar att 55 av 668 m/z -värden från masslistan är normalfördelade för samtliga föroreningskällor, vilket motsvarar $\sim 8\%$. I och med att en så låg andel av mätdata är normalfördelad valdes ett icke-parametriskt test för vidare statistisk analys istället för envägs variansanalys.

Koppar är en av metallerna som identifierades med hjälp av dess isotopfördelning. Efter kalibrering visade koppar ett m/z -värde runt 62,9526. Figur 12 visar ett låddiagram över den normaliserade intensiteten för koppar mot den totala intensiteten från samtliga prover.



Figur 12: Låddiagram över intensiteten från koppar för samtliga prover från de olika föroreningskällorna samt blankproven. Strecket genom lådan visar medianvärdet. Lådan innehåller 50 % av värdena. Data-punkterna representeras av cirklar och avvikande datapunkter markeras med stjärnor utanför lådornas min/max-värde.

Med hjälp av Kruskal-Wallis test undersöktes om den detekterade mängden koppar skiljer sig med en statistisk signifikans mellan de olika källorna. Testet gav p-värdet: 0,0017 vilket för $p_0 = 0,05$ är tillräckligt för att förkasta nollhypotesen. Koden som användes för att utföra testet återfinns i appendix under avsnitt A3. Eftersom nollhypotesen förkastades genomfördes Dunns post-hoc-test med $p_0 = 0,05$, från vilket resultatet listas i tabell 2. Enligt Dunns test förkastas nollhypotesen för samtliga kombinationer utom diesel - ved. Detta innebär att samtliga föroreningskällor innehåller signifikant mer koppar än blankprovet, samt att aerosolen från bromsskivan innehåller signifikant mer koppar än de andra föroreningskällorna.

Tabell 2: Resultat från Dunn's post-hoc test för koppar.

Prov	p-värde	Nollhypotes förkastas
Blank - Broms	$0,49 \cdot 10^{-3}$	Sant
Blank - Diesel	0,030	Sant
Blank - Ved	0,013	Sant
Broms - Diesel	$4,5 \cdot 10^{-3}$	Sant
Broms - Ved	0,028	Sant
Diesel - Ved	0,45	Falskt

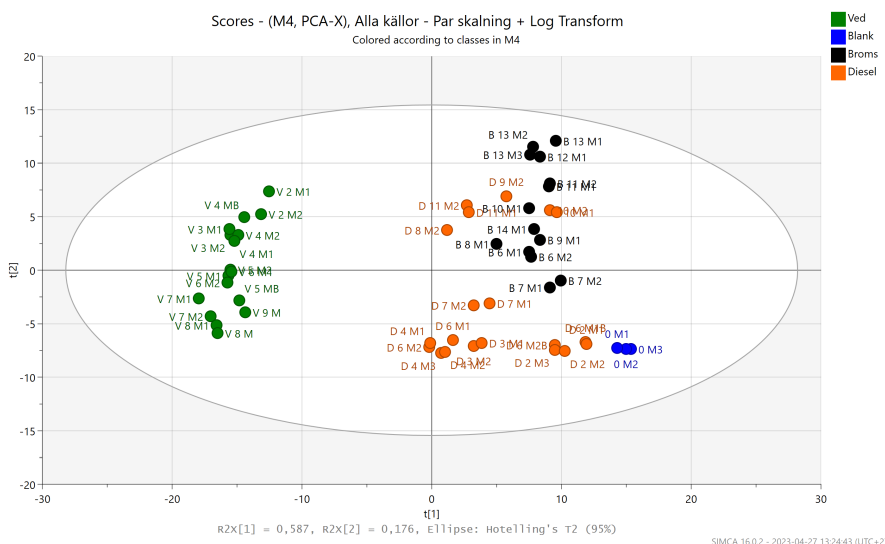
4.5 Multivariat dataanalys

De masspektrometriska intensitetsvärdena för de tre olika föroreningskällorna samt blankprover lades in i SIMCA. Där utfördes multivariat dataanalys med hjälp av olika matematiska modeller för att förstå samband och skillnader mellan proverna.

4.5.1 Alla partikelkällor

För att bekräfta att partiklarna skiljer sig i innehåll gjordes en oviktad analys med en PCA-X modell och utifrån den skapades en scores- och en loadingsplott, se figur 13 respektive figur 14. Detta dataset är också logaritmiskt transformerat och pareto-skalat. I dataanpassningen i figur 13 förklarar den första principalkomponenten (PC1) 58,7 % av variationen och den andra principalkomponenten (PC2) ytterligare 17,6 % av variationen. Tillsammans förklarar PC1 och PC2 76,3 % av den totala variationen i datamängden.

Figur 13 visar prickar i olika färger från de olika källorna och blankproverna. Svarta prickar är för broms, orange är för diesel, grön är för ved och blå är för blankprover. Nomenklaturen för utskrivna namn inkluderar en bokstav för varje källa där V är ved, 0 är blankprov med tejp, B är broms och D är diesel. Efter hänvisningen till partikelkällan visar respektive siffra vilket segment i ELPI+ provet kommer ifrån. Partikelstorleken som provsiffran refererar till återfinns i tabell 1. Slutligen skrivs bildtypen ut i form av ett M följt av en siffra. Detta betyder att bilden är tagen i mitten av en partikelfläck, där siffran beskriver vilken fläck i samma provstorlek bilden togs på. Ovalen i diagrammet är en grafisk representation av en 95 % konfidensregion för dataanpassningen.

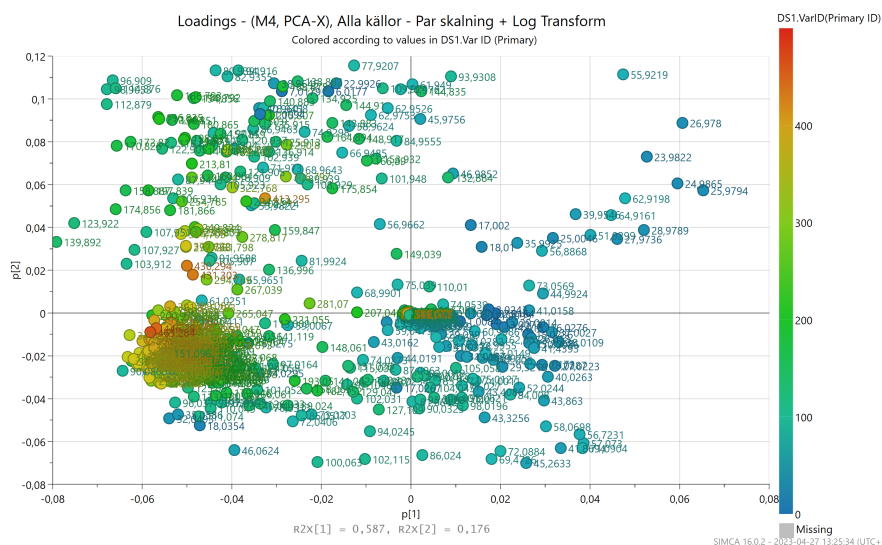


Figur 13: En scoresplott över hur de tre insamlingskällornas partiklar förhåller sig till varandra.

I figur 13 går det att observera grupperingar av alla de olika källorna där de bildar egna kluster, vilket indikerar skillnader i källornas kemiska profiler. Klustret för vedpartiklarna separerar sig mer från de andra källornas kluster vilket påvisar att vedpartiklarna skiljer sig mest i kemiskt innehåll från resten. Broms- och dieselpartiklarnas kluster är inte lika separerade från varandra.

Loadingsplotten i figur 14 innehåller prickar som representerar specifika m/z -värden. Prickarna är färglagda med en gradient, från lägre m/z till högre, i en färgskala från blått till grönt till rött. Här visas de viktigaste variablerna som bidrar till separationen av provgrupperna i scoresplotten. De variabler som är i samma region av diagrammet är de variabler som främst karakteriserar

proverna. Utifrån en jämförelse mellan figur 13 och 14 kan det observeras att de ämnen med högre molmassor framförallt befinner sig bland vedpartiklarna.

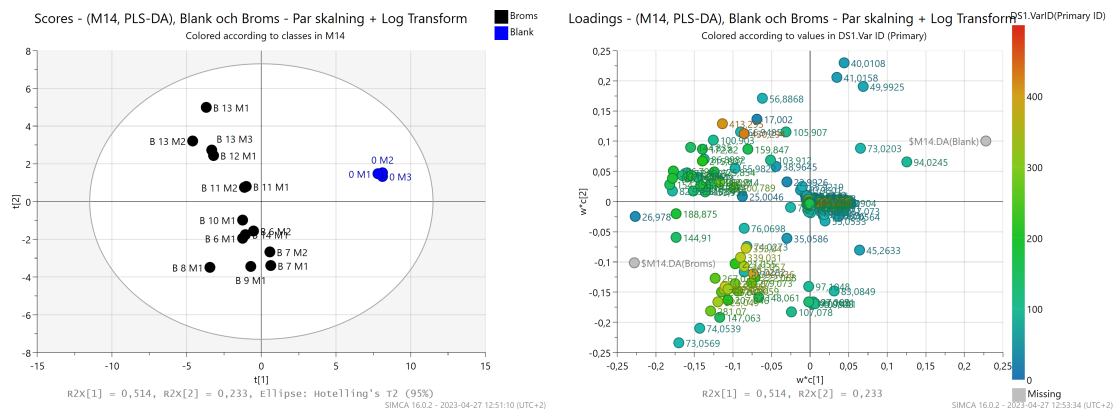


Figur 14: En loadingsplot som visar fördelningen av partiklarnas molmassa från de tre insamlingskällorna.

4.5.2 Bromspartiklar

Genomförd multivariatanalys med PLS-DA modell för blankprover kombinerat med broms-, diesel- och vedprover resulterade i tre uppsättningar av scores- och loadingsplottar sammanställda i figurerna 15, 16 och 17. Dessa dataset är logaritmskt transformerade och pareto-skalade. Datapassningen i figur 15 förklarar den första principalkomponenten (PC1) 51,4 % av variationen och den andra principalkomponenten (PC2) ytterligare 23,3 % av variationen. Tillsammans förklarar PC1 och PC2 74,7 % av den totala variationen i datamängden. I figur 15 i scores diagrammet går det att identifiera en linjeformad separation inom klustret för bromsprover. Detta innebär att bromsproverna skiljer sig från varandra. Utifrån provnamnen som är kopplade till partikelstorlek, urskiljs en viss trend från nedre delen av diagrammet till övre.

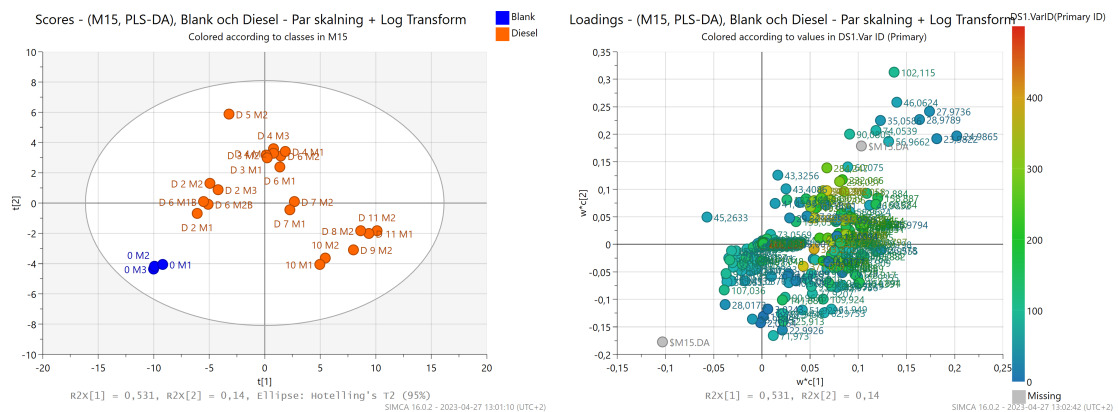
Genom att jämföra bromsprovernas loadingsplott och scoresplott går det att konstatera att m/z -värdena i andra kvadranten är viktiga för att förklara de större partiklarnas kemiska profiler. Liknande kunde det konstateras att m/z -värden i tredje kvadranten är viktiga för att förklara de mindre partiklarnas kemiska profiler.



Figur 15: En scores scatter plot till vänster och en loadings scatter plot till höger för bromspartiklar av olika storlek tillsammans med tre blankprover. Se anknyttande texter till figur 13 och 14 för tolkningsanvisning.

4.5.3 Dieselpartiklar

Dataanpassningen i figur 16 förklarar den första principalkomponenten (PC1) 53,1 % av variationen och den andra principalkomponenten (PC2) ytterligare 14,0 % av variationen. Tillsammans förklarar PC1 och PC2 67,1 % av den totala variationen i datamängden. I figur 16 går det att i scores diagrammet tyda en större separation inom klustret för dieselproverna. Detta innebär att dieselproverna uppvisar större skillnader sinsemellan, men däremot framträder inte någon trend utefter partikelstorlek och totalinnehåll för dieselproverna. I loadingsplotten går det att utifrån en jämförelse med scoresplotten konstatera att de m/z -värdena i första kvadranten är viktigast för förklarande av den kemiska profilen för dieselprover.

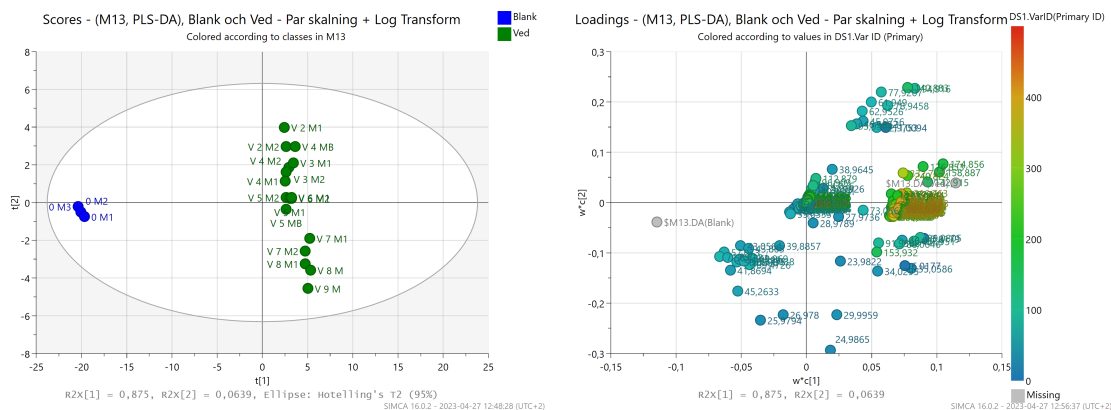


Figur 16: En score scatter plott till vänster och en loadings scatter plott till höger för dieselpartiklar av olika storlek tillsammans med tre blankprover. Se anknyttande texter till figur 13 och 14 för tolkningsanvisning.

4.5.4 Vedpartiklar

I datapassningen i figur 17 förklarar den första principalkomponenten (PC1) 87,5 % av variationen och den andra principalkomponenten (PC2) ytterligare 6,4 % av variationen. Tillsammans förklarar PC1 och PC2 93,9 % av den totala variationen i datamängden. I figur 17 i scores diagrammet identifierades en linjär separation inom klustret för vedproverna som innebär att vedproverna skiljer sig från varandra. Utifrån provnamnen som är kopplade till partikelstorlekarna urskiljs även en trend med större partikelstorlekar i den nedre delen av diagrammet och mindre i den övre delen.

Genom att jämföra vedprovernas loadingsplott och scoresplott går det att konstatera att m/z -värdena i första kvadranten är viktiga för att förklara de mindre partiklarnas kemiska profil. Liknande kunde det konstateras att m/z -värdena i fjärde kvadranten är viktiga för att förklara de större partiklarnas kemiska profil. Det finns även en gruppering av m/z -värden på högra halvplan längs x-axeln med ämnen som gemensamt kännetecknar vedprovernas skillnad från blankproverna.

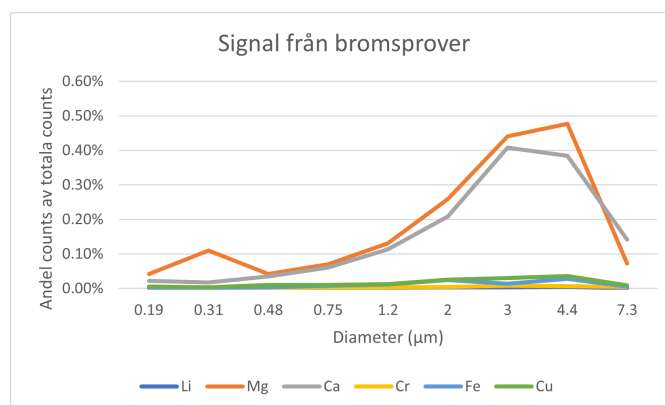


Figur 17: En score scatter plott till vänster och en loadings scatter plott till höger för vedpartiklar av olika storlek tillsammans med tre blankprover. Se anknyttande texter till figur 13 och 14 för tolkningsanvisning.

4.5.5 Metallfördelning

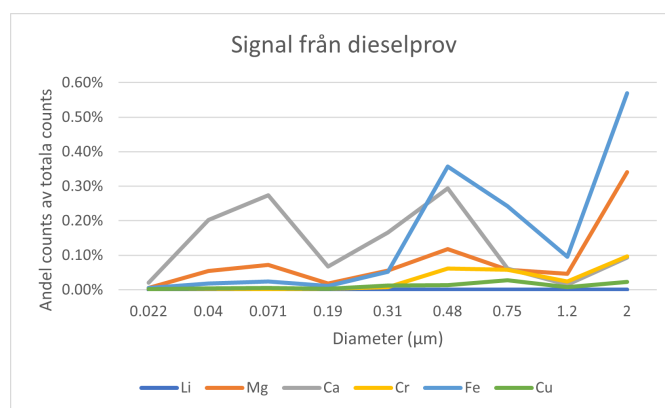
Figurerna 18-20 representerar endast relativ ämnesfördelning baserat på uppmätta signaler från ToF-SIMS. Eftersom ToF-SIMS endast analyserar en utvald plats av ytan, ger detta inte en representativ bild av partikelkällornas faktiska ämnesfördelningar. Det bör även nämnas att ToF-SIMS kan vara olika känslig för olika ämnen och att andelen counts därför inte ger en representativ bild av koncentrationen.

Från figur 18 kan de två metallerna med högst andel counts hos bromsproverna identifieras som magnesium och kalcium. Partiklarna som identifieras har en storlek mellan 0,19-7,3 μm . För magnesium identifieras en uppåtgående trend med ökande diameter, där den största andelen counts på 0,48 % är vid partikelstorleken 4,4 μm , innan andelen counts sedan minskar. Kalciums största utslag på 0,41 % av totala andelen counts ligger vid 3 μm . Övriga undersökta metallers utslag är nära noll.



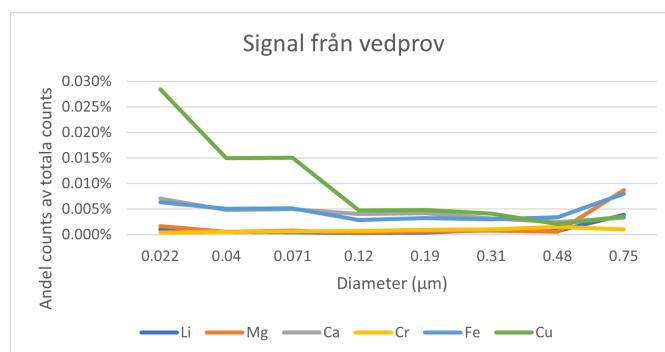
Figur 18: Andel av den totala mängden uppmätta counts för olika metaller bland bromsproverna plottade mot dess partikeldiameter.

Vid analys av figur 19 kan de två metallerna med högst andel counts hos dieselproverna identifieras som kalcium och järn. Partiklarna som identifieras har en storlek mellan 0,022-2,0 µm. För kalcium hittas dess största andel counts på 0,28 % respektive 0,29 % av den totala mängden counts vid två separata toppar med partikelstorlek 0,071 respektive 0,48 µm. Största andel counts för järn kunde identifieras först vid en topp på 0,36 % och sedan på 0,57 % vid en diameter på 0,48 µm respektive 2,0 µm. Det går även att se en ökning av counts hos magnesium mellan partikelstorlekarna 1,2 - 2,0 µm som avslutas i en topp på 0,34 % med en mindre topp på 0,48 µm vid diametern 0,48 µm.



Figur 19: Andel av den totala mängden uppmätta counts för olika metaller bland dieselproverna plottade mot partikeldiameter.

Vid undersökningen av vedproverna ger koppar störst utslag vid de mindre diametrarna, vilket går att se i figur 20, med en topp på 0,028 % counts vid diametern 0,022 µm, som sedan minskar med ökande partikelstorlek. Partiklarna som identifieras har en storlek mellan 0,022-0,75 µm. Övriga metaller har ett värde på mindre än 0,01 % counts för samtliga storlekar.



Figur 20: Andel av den totala mängden uppmätta counts för olika metaller bland vedproverna plottade mot dess partikeldiameter.

Utifrån de diagram som går att hitta under rubriken A2 i appendix kan man följa varje enskilt ämnes andel counts i de olika proverna för att lättare hitta trender specifika för ämnet. För litium kan man se ett samband mellan ökning i andel counts och ökning i diameter för broms- och vedpartiklarna medan dieselpartiklarna inte ger något utslag enligt figur A6. En liknande ökning kan ses även för magnesium bland både broms- och dieselpartiklarna där ved ger ett utslag nära noll enligt figur A7. För kalcium följer bromspartiklarna återigen samma trend med en ökning av andel counts i samband med en ökning av diameter medan dieselpartiklarna istället visar flera toppar fördelade mellan de olika storlekarna enligt figur A8. Även här ger inte kalcium något utslag för vedpartiklarna. Krom, som kan ses i figur A9, har en uppåtgående trend bland dieselproverna medan utslaget från övriga källor är nära noll. Järn har en uppåtgående kurva för bromspartiklarna och för dieselpartiklarna men ger inget utslag för vedpartiklarna enligt figur A10. Koppars andel counts ökar också med ökande diameter för både broms- och dieselpartiklarna, med en nedåtgående trend för vedproverna enligt figur A11.

5 Diskussion

I diskussionen analyseras resultatet från studien och frågeställningarna besvaras till största möjliga mån. En jämförelse görs mellan de detekterade partiklarna från de tre insamlingskällorna, där fokus ligger på storlek, massa och innehåll. Baserat på jämförelsen diskuteras eventuella hälsoeffekter partikelkällorna har på människokroppen.

5.1 Storlek- och massjämförelse

Genom att jämföra data från ELPI+ angående partiklarnas storleksfördelningar i figurerna 3, 5 och 7 kunde en topp hittas vid diametern $0,08 \mu\text{m}$ för diesel. Detta innebär att den partikelstorlek som dieselmotorn släpper ifrån sig störst antal av, $1,45 \cdot 10^6$ partiklar/ cm^3 , har en diameter på $0,08 \mu\text{m}$. För den högsta toppen i storleksdiagrammet för broms detekterades ungefär $1,40 \cdot 10^7$ partiklar/ cm^3 vid en diameter av $0,02 \mu\text{m}$. För ved visade den största toppen $1,25 \cdot 10^7$ partiklar/ cm^3 för partiklar med diametern $0,015 \mu\text{m}$. Ovanstående värden går ej att jämföra med varandra på grund av att partikelinsamlingarna från de tre källorna skedde under olika förutsättningar såsom olika exponeringstid och avstånd till ELPI+. Hade insamlingen skett under lika förutsättningar för de tre partikelkällorna hade mängden utsläpp kunnat jämföras mellan dessa.

I massfördelningsdiagrammet som presenteras i figur 4 för broms syns en topp vid diametern $3,0 \mu\text{m}$ med en stor total insamlad massa på ungefär $4 \text{ mg}/\text{m}^3$. Storleksfördelningsdiagrammet i figur 3 visar att antalet partiklar vid denna diameter ($3 \mu\text{m}$) är liten vilket innebär att broms släpper ut ett litet antal av dessa stora partiklar. Det går även att se att massfördelningsdiagrammet som presenteras i figur 4 har en mycket liten topp vid $0,02 \mu\text{m}$. I storleksfördelningsdiagrammet i figur 3 visas en hög topp vid samma diameter ($0,02 \mu\text{m}$) vilket innebär att broms släpper ifrån sig ett stort antal av dessa små partiklar. Figur 4 visar att den totala massan för partiklarna på insamlingsytan vid $0,02 \mu\text{m}$ ungefär är $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$.

I massfördelningsdiagrammet som presenteras i figur 6 för ved syns en bred topp i ett diameterintervall på ungefär $0,02 \mu\text{m}$ till $1,0 \mu\text{m}$. Toppens högsta punkt ligger på ungefär $0,55 \text{ mg}/\text{m}^3$. I storleksfördelningsdiagrammet i figur 5 syns en låg topp i samma diameterintervall vilket visar på att det finns ett litet antal partiklar med denna massa. Det detekterades alltså ett fåtal stora partiklar från vedprovet. I figur 6 syns en liten topp vid $0,015 \mu\text{m}$. I storleksfördelningsdiagrammet för ved syns en hög topp vid ungefär $0,015 \mu\text{m}$. Det kan alltså konstateras att ved innehåller ett stort antal partiklar med en diameter runt $0,015 \mu\text{m}$. Den totala vikten för de insamlade partiklarna vid denna diameter är ungefär $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Massfördelningsdiagrammet som presenteras i figur 8 visar att dieselpartiklarna har en hög topp vid en diameter runt $2,2 \mu\text{m}$. Vid jämförelse med figur 7 kan det konstateras att det finns ett litet antal partiklar med en diameter runt $2,2 \mu\text{m}$. Den högsta toppen i figur 7 visar att det största antalet detekterade partiklar från dieselmotorn har en diameter runt $0,08 \mu\text{m}$. Genom att jämföra detta med massfördelningsdiagrammet som presenteras i figur 8 syns att den partikelstorlek som dieselmotorn släpper ifrån sig flest av har en total massa på ungefär $0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Då partikelinsamlingarna för källorna skedde under olika förutsättningar såsom olika exponeringstid samt olika avstånd till ELPI+-maskinen är det svårt att dra tillförlitliga slutsatser kring ovanstående värden. Om man bortser från felkällor under insamlingen visar värdena att storleksfördelningen för vedkällan och bromskällan har lika karaktär då diagrammen har toppar som ligger vid ungefär samma diameter. Tittar man däremot på insamlingskällornas

massfördelningsdiagram samt jämför med antalet detekterade partiklar vid denna diameter, har bromspartiklarna en massa som är större än vedpartiklarnas. Dieselkällans storlek-och massfördelningsdiagram skiljer sig mycket ifrån ved- och bromskällan då topparna ej befinner sig vid samma diameter. Den partikelstorlek som dieselmotorn släpper ifrån sig störst antal partiklar ($1,45 \cdot 10^6$ partiklar/cm³) har en total massa på $0,3 \text{ mg/m}^3$ där varje partikel har en diameter på ungefär $0,08 \text{ }\mu\text{m}$. Dieselkällan släpper dessutom ifrån sig ett lägre antal partiklar ($8,0 \cdot 10^5$ partiklar/cm³) med en diameter på $3,0 \text{ }\mu\text{m}$ och en total massa på $4,0 \text{ mg/m}^3$. Den partikelstorlek som ved släpper ifrån sig mest av ($1,25 \cdot 10^7$ partiklar/cm³) har en diameter på ungefär $0,015 \text{ }\mu\text{m}$ och en total massa på $0,02 \text{ mg/m}^3$. Den partikeltyp som bilbromsen släpper ifrån sig i störst antal ($1,40 \cdot 10^7$ partiklar/cm³) har en totala massa på $0,1 \text{ mg/m}^3$ och diametern $0,02 \text{ }\mu\text{m}$.

5.2 Sammansättning i partiklarna

Samtliga undersökta metaller gav i alla prover ett utslag på $< 1 \%$ av andel counts, vilket betyder att innehållet av dessa metaller i de olika källorna tros vara ganska lågt om vi antar att de bilder vi tog är representativa för hela provet. Det gick att notera att kurvan för kalcium och magnesium liknade varandra för bromsproverna enligt figur 18. Detta skulle kunna betyda att ämnena slits från samma del av bromsen. För ved var andelen counts av samtliga undersökta metaller väldigt låg, vilket var förväntat. För dieselproverna kunde en ökning i counts ses bland majoriteten av de undersökta metallerna mellan diametern $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ och $2,0 \text{ }\mu\text{m}$. Detta skulle kunna betyda att det är början på en uppåtgående trend med ökande diameter.

För flera av ämnena gick det att detektera uppåtgående trender i andel counts i och med en ökning av partikelstorlek. Detta skulle kunna bero på att metaller binder med en stark bindning, som jonbindning, och slits därför loss i större partiklar. Detta kan också förklara varför både broms- och dieselpartiklarna hade ett större andel counts för de undersökta metallerna bland de större partiklarna än hos de mindre partiklarna. Vedpartiklar däremot, som inte innehåller lika stora andelar metaller, har en mindre andel counts för de större partiklarna då de troligtvis inte har denna typ av jonbindning i så stor utsträckning.

5.2.1 Vedpartiklarnas innehåll

Från vedpartiklarna kommer endast svag signal från de undersökta metallerna. Det är etablerat att vedpartiklars diameter är liten relativt de andra källorna, vilket innebär att de kommer långt ner i lungorna.

Som observerats återfinnas upprepade toppar i vedprovernas masspektra under resultat del 4.3. En hypotes är att dessa toppar härstammar ur närvaron av en mängd kombinationer av kol och väte i olika molekylfragment eftersom topparna återkommer med ett avstånd på $1,0 \text{ } m/z$. En alternativ hypotes är att dessa toppar skulle kunna komma från delvist pyrolyserade, oxiderade eller polymeriserade biomolekyler vilka återfinns i ved. I fall att denna hypotes stämmer borde det gå att observera en periodicitet med större intervall än $1,0 \text{ } m/z$, motsvarande en monomers massa.

Som nämns i bakgrunden kan PAH bildas vid ofullständig förbränning. Vid eldning med ved borde det därför inte vara omöjligt att PAH bildas. Det behöver vidare studeras och fastställas ifall PAH återfinns i vedröken.

5.3 SIMCA observationer

I resultatet går det att utläsa ur figur 13 att vedproverna separerar sig från övriga prover. Broms och diesel visar mindre tydlig separation och överlappar med varandra i scoresplotten. Att separationen är mindre mellan diesel- och bromspartiklar kan ha att göra med att deras innehåll sannolikt påverkas av liknande ämnen i dess omgivning. Båda källorna kan tänkas innehålla spår av metaller vilka kommer från slitage av motor eller bromsen.

En anledning till att klustret för vedpartiklar separerar sig mest från de andra källorna kan ha att göra med faktumet att dess innehåll är biobaserat. Det är därmed möjligt att spår från polymerer och organiska molekyler ger skilda utslag från diesel och broms, vilket kan vara en anledning till separationen som syns i scoresplotten. Vidare studier behövs för att undersöka detta närmare.

Ett fenomen som visas tydligt i scoresplotten i figur 17 för vedproverna är att scores, som motsvarar de olika partikelstorlekarna, har spritt sig längst en linje. Dessutom är de ordnade med avseende på partikelstorlek: från liten till stor diameter. Vad detta beror på behöver undersökas vidare för att kunna fastställas. Det uppvisade beteendet skulle kunna bero på att de olika storlekarna av partiklar består av olika kemiska föreningar, eller att ett antal föreningar förekommer med större halt i partiklar av vissa storlekar. Det hade varit intressant att närmare undersöka de loadings i figur 17 som befinner sig längst från origo i y-led, då dessa enligt modellen har stor betydelse. Detta för att se om dessa kemiska föreningar förekommer i högre eller lägre grad i de minsta respektive största partikelstorlekarna från förbränningen av ved. Även scores för partiklarna från bromsen på elbilen har ett liknande linjärt utseende i scoresplotten i figur 15. För bromsproverna syns dock inte ett lika tydligt beteende som för vedproverna och endast övre halvan av partikelstorlekarna är ordnade i storleksordning. För dieselavgaserna går detta linjeformade beteende inte att observera i scoresplotten, men det går att utgöra vissa grupperingar för dieselavgaserna i figur 16.

5.4 Hälsospekter utifrån innehåll och storlek

Som tidigare nämnts i avsnitt 2.1 bidrar partiklar med en diameter $2,5 \mu\text{m}$, ($\text{PM}_{2,5}$), till en större hälsofara än större partiklar. Från resultaten i figurerna 3, 5 och 7 ligger alla toppar i de tre diagrammen i intervallet $0 - 2,5 \mu\text{m}$. Alltså är stor del av de insamlade partiklarna inom intervallet för $\text{PM}_{2,5}$ och kan därför utgöra hälsofara. Hur stor hälsofara partikelkällorna utgör beror dock inte bara på partiklarnas diameter. Avsnitt 2.2 beskriver hur stora partiklar med hög densitet har svårt att tränga sig djupt ner i lungvävnaden, medan mindre partiklar med hög densitet har det lättare. Större partiklar med låg densitet har dock visat sig i vissa fall ha det lättare att ta sig djupare in i lungorna jämfört med små partiklar med hög densitet. Densitet spelar alltså stor roll för vilken grad partiklarna påverkar lungvävnaden. Då alla partiklar från alla källor antas ha lika stor densitet, 1000 kg/m^3 , finns inte underlag i denna studien för att vidare undersöka detta fenomen. Det som däremot kan diskuteras är den storleks- och massfördelning som insamlats för de olika partikelkällorna.

Storleksfördelningen för vedkällan och bromskällan har lika karaktär då figurerna 5 och 3 har toppar som ligger vid ungefär samma diameter: $0,015 - 0,02 \mu\text{m}$. Den största andelen partiklar hittades hos de prover innehållande de mindre partikeldiametrarna. Den mindre diametern hos dessa partiklar innebär att de kan nå långt ner i lungorna och skulle kunna göra skada. Trots att partiklarna är många till antal, är deras totala massa inte stor. Mängden partiklar, sett till massa, som krävs för att ha en betydande påverkan på människors hälsa är inte känd. Det skulle kunna vara så att dessa små partiklar inte har någon betydande inverkan på lungorna på grund

av de totalt utgör en väldigt liten massa, men motsatsen är också möjlig. Vidare hade det varit intressant att undersöka vilken koncentration av dessa små partiklar som utgör en hälsofara.

För dieselavgaserna skiljer sig storleksfördelningen i figur 7 och massfördelningen i figur 8 mot motsvarande för ved och broms. Dieselavgaserna består av ett bredare spann av partikelstorlekar till skillnad från ved- och bromspartiklarna där majoriteten av partiklarna finns inom ett smalare diameterintervall. Detsamma gäller för massfördelningen i figur 8. Där påträffas ett bredare intervall av diametrar jämfört med ved- och bromspartiklarna för vilka massfördelningarna är mer koncentrerade till smalare intervall av diametrar.

Det är möjligt att denna breda fördelning av storlek och massa hos dieselpartiklarna gör att de påverkar större delar av lungan än ved- och bromspartiklarna. Detta skulle kunna innebära att de större partiklarna i dieselavgaserna fastnar i de övre regionerna i lungorna medan de mindre partiklarna tar sig längre ner.

Vid analys av metallinnehållet av partiklarna detekterades många olika metaller. Dessa metaller gav däremot svag signal och det finns inte tillräckligt med underlag för att kvantifiera koncentrationen av dessa i partiklarna. Det är svårt att dra några slutsatser angående om hur mycket partiklarnas metallinnehåll påverkar hälsan. Flera av upptäckterna i denna studie hade varit intressanta att undersöka vidare med fokus på hur partiklarna påverkar hälsan, bland annat hur stor roll partiklarnas metallinnehåll spelar för dess hälsopåverkan.

5.5 Felkällor

Under arbetets gång har felkällor uppkommit som har kunnat påverka resultatet. I följande stycken diskuteras några av dessa. I de laborativa delarna i studien var exempelvis exponeringstiden för ELPI+ olika för de tre källorna. Dessutom var avståndet mellan insamlingspunkten och källan inte standardiserad. Dessa felkällor resulterar i att färre eller fler partiklar kan detekteras på provytan på grund av olika exponeringstid och avstånd, vilket påverkar antalet partiklar som samlas in. Detta gör att vi inte kan presentera några resultat som jämför mängden utsläpp från källorna. Om provtagningen upprepas så bör en standardiserad uppsamling tillämpas för att kunna jämföra vilken källa som bidrar med störst mängd partiklar.

En annan felkälla vid insamlingen av proverna är väderförhållanden. Broms och dieselproverna insamlades inomhus och påverkades inte av yttre väderförhållanden. Vedprovet insamlades utomhus, vilket innebär att även andra partiklar från utomhusluften kan ha samlats in. Under insamlingen av bromspartiklar så blev ELPI+ överbelastad vid två tillfällen vilket resulterade i tre uppdelningar av ELPI+ data från denna insamling. Konsekvensen blev att en liten mängd data försvann vid de två tillfällen som ELPI+ blev överbelastad. Detta anses dock inte ha påverkat resultatet nämnvärt. Väl i dataanalysen av proverna antogs densiteten för alla partiklar vara 1000 kg/m^3 . Detta är ett allmänt antagande som görs i mjukvaran kopplad till ELPI+. För att komplettera resultatet hade det varit givande att i efterhand kunna bestämma densiteten av partiklarna av olika storlekar, vilket hade kunnat uppnås med en våg.

I rapporten har de tre luftföroreningskällorna som analyserats antagits vara representativa för partikelkällor av samma typ. Dessa antaganden är bristande för samtliga källor. Den dieselmotorn som användes är av modell D13 från Volvo där driftparametrarna hos motorn var modifierade. Resultatet var att avgaserna inte är representativa för dagens dieselmotorer utan snarare för 20-30 år gamla modeller. Veden som förbrändes var endast av få träslag och bromsdiskarna som testades på elbilen kan bara ge information om just den modellen av bromsdisk.

Under analysen av proverna i ToF-SIMS användes olika inställningar. De första proverna som analyserades var broms och här användes olika inställningar för att hitta en anpassning som fungerade bra för partikelfläckarna. Därefter användes samma inställningar för de bilder som togs för ved och diesel. Detta innebar att en del av bromsproverna behövde beskäras innan analysen i SIMCA.

Eftersom olika ämnen joniseras olika i ToF-SIMS kan de grafer som relaterar till metallinnehåll vara missvisande. Detta betyder att det inte med säkerhet går att dra slutsatser kring ämnens förekomst. Exempelvis har ToF-SIMS en hög känslighet för natrium och kalium. Dessa två metaller uppmättes på samma sätt som övriga metaller i studien men ansågs icke-representativa på grund av ToF-SIMS känslighet för dessa. Natrium och kalium har därmed valts att uteslutas från studien.

När multivariat dataanalys utförs utefter en vald modell i SIMCA genereras ett DModX-diagram som visualiserar avvikelser mellan enstaka datapunkter och modellen. Vid samtliga analyser uppvisade minst en datapunkt avvikande beteende från modellen, vilket innebar att ingen modell lyckades innefatta alla datapunkter.

5.6 Fortsatta studier

För att öka tillförlitligheten av studiens resultat hade några förbättringar kunnat göras. ELPI+ visade sig tillsammans med tejpbeklädd aluminiumfolie vara en bra metod för uppsamling av partiklar. För att öka tillförlitligheten av resultatet hade dock fler och mer standardiserade insamlingar av partiklarna kunnat appliceras.

Metodiken för att ta bilder med ToF-SIMS hade också kunnat vara mer konsekvent. ToF-SIMS är ett avancerat verktyg men kan inte kopplas till externa databaser för identifieringshjälp och producerar mer kvalitativ snarare än kvantitativ data. För att vidare förstå hälsoeffekterna av luftföroreningar behövs en kombination av flera olika analysinstrument användas för att bättre identifiera vilka ämnen partiklarna består av och kvantifiera dessa. Masspektrometri i kombination med vätskekromatografi (LC-MS) har med god provupparbetning möjlighet till att identifiera och kvantifiera enskilda ämnen. En LC-MS analys kan tänkas kompletteras väl med Inductively Coupled Plasma Masspektrometri (ICP-MS) i avseende på att metallinnehåll kan detekteras och kvantifieras med hög känslighet.

Till en början var denna studie planerad att innefatta försök där en lungcellsmodell skulle exponeras för partiklarna, för att ge vidare insikt av partiklarnas hälsopåverkan. Detta försök med lungceller skulle fortfarande vara ytterst intressant att genomföra. Under studiens gång har, utöver metaller, även andra kemiska föreningar i partiklarna visat sig kunna spela roll för partiklarnas hälsopåverkan. En grupp av föreningar som kan undersökas vidare är polycykliska aromatiska kolväten, då dessa skulle kunna förekomma i partiklarna och kan vara cancerogena.

6 Slutsater

Denna studie har undersökt luftburna partiklar från tre olika föroreningskällor: slitage av broms, förbränning av ved och avgaser från en dieselmotor. I studien har följande metaller undersökts djupare: litium, magnesium, kalcium, järn, koppar och krom. Resultaten som erhållits visar att partiklar från de studerade föroreningskällor skiljer sig åt i storleks- och massfördelning samt detekterat innehåll. Resultatet visar även att partiklarnas storlek påverkar deras sammansättning samt att metaller förekommer bland de insamlade partiklarna. Analysmetoden har inte genererat resultat som är tillräcklig för att dra slutsatser kring vilken mängd de olika metallerna förekommer på partiklarna, eller vilka metaller som är vanligast förekommande. Det kunde dock med MVDA observeras en tydlig trend för innehåll i vedpartiklarna.

Dieselpartiklarnas storleks- och massfördelning visade ett bredare diameterintervall jämfört med ved- och bromsproverna. På grund av detta finns det en möjlighet att dieselpartiklarna påverkar större delar av lungvävnaden jämfört med ved- och bromsproverna då deras diameterintervall var smalare. Det är dock svårt att dra slutsatser kring vilken föroreningskälla som utgör störst hälsopåverkan eftersom insamlingarna för de tre källorna skedde under olika förutsättningar, såsom olika exponeringstid och avstånd till ELPI+. För att kunna besvara dessa frågor kring partiklarnas hälsopåverkan måste ytterligare studier utföras, exempelvis genom att exponera lungcellsmodeller för de insamlade partiklarna.

Källförteckning

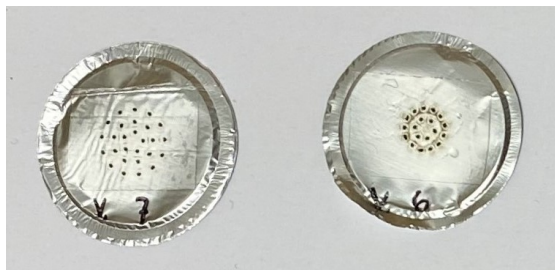
- [1] Nationalencyklopedin. *andning*. URL: <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lc3A5ng/andning>.
- [2] Guojun He, Tong Liu och Maigeng Zhou. "Straw burning, PM2.5, and death: Evidence from China". I: *Journal of Development Economics* 145 (juni 2020), s. 102468. DOI: 10.1016/J.JDEVECO.2020.102468.
- [3] World Health Organization. *WHO global air quality guidelines*. 2021. URL: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345334/9789240034433-eng.pdf>.
- [4] World Health Organization. *One third of global air pollution deaths in Asia Pacific*. Maj 2018. URL: <https://www.who.int/westernpacific/news/item/02-05-2018-one-third-of-global-air-pollution-deaths-in-asia-pacific>.
- [5] A. Miazgowicz, K. Krennhuber och C. Lanzerstorfer. "Metals concentrations in road dust from high traffic and low traffic area: a size dependent comparison". I: *International Journal of Environmental Science and Technology* 17 (7), s. 3365–3372. DOI: 10.1007/S13762-020-02667-3/FIGURES/4.
- [6] Pranay P. Morajkar m. fl. "Transmission of trace metals from fuels to soot particles: An ICP-MS and soot nanostructural disorder study using diesel and diesel/Karanja biodiesel blend". I: *Fuel* 280 (nov. 2020), s. 118631. DOI: 10.1016/J.FUEL.2020.118631.
- [7] Livsmedelsverket. *Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)*. Mars 2022. URL: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/miljogifter/polycykliska-aromatiska-kolvaten-pah>.
- [8] *Översyn av EU:s luftkvalitetsdirektiv Fakta-pm om EU-förslag 2022/23:FPM20 COM(2022) 542 final - Riksdagen*. URL: https://www.riksdagen.se/sv/dokument-lagar/dokument/fakta-pm-om-eu-forslag/oversyn-av-eus-luftkvalitetsdirektiv_HA06FPM20.
- [9] Polina Maciejczyk, Lung Chi Chen och George Thurston. "The Role of Fossil Fuel Combustion Metals in PM2.5 Air Pollution Health Associations". I: *Atmosphere* 2021, Vol. 12, Page 1086 12 (9), s. 1086. DOI: 10.3390/ATMOS12091086.
- [10] Naturvårdsverket. *Metaller som miljögift*. URL: <https://www.naturvardsverket.se/amnesomraden/miljofororeningar/metaller/>.
- [11] Kouji Adachi och Yoshiaki Tainosho. "Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust". I: *Environment International* 30 (8 okt. 2004), s. 1009–1017. DOI: 10.1016/J.ENVINT.2004.04.004.
- [12] Livsmedelsverket. *Giftiga metaller - provtagning - Kontrollwiki*. April 2022. URL: <https://kontrollwiki.livsmedelsverket.se/artikel/119/giftiga-metaller-provtagning>.
- [13] Naturvårdsverket. *Krom (Cr)*. URL: <https://utslappisiffror.naturvardsverket.se/sv/Amnen/Tungmetaller/Krom/>.
- [14] Naturvårdsverket. *Fakta om koppar*. URL: <https://www.naturvardsverket.se/amnesomraden/miljofororeningar/metaller/fakta-om-koppar/>.
- [15] Livsmedelsverket. *Järn*. URL: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/naringsamne/salt-och-mineraler1/jarn>.
- [16] Sveriges lantbruksuniversitet. "Växter som en källa till järn i maten". I: (). URL: https://stud.epsilon.slu.se/6090/7/soderberg_breivik_k_130925.pdf.

- [17] Calle Björned. "Luftföroreningar kan öka risken för demens: "Hjärnan krymper"". I: *SVT Nyheter* (febr. 2020). URL: <https://www.svt.se/nyheter/vetenskap/luftfororeningar-kan-oka-risken-for-demens-hjarnan-krymper>.
- [18] PubChem. *Lithium*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3028194>.
- [19] Livsmedelsverket. *Kalcium*. URL: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/naringsamne/salt-och-mineraler1/kalcium>.
- [20] Livsmedelsverket. *Magnesium*. URL: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/naringsamne/salt-och-mineraler1/magnesium>.
- [21] PubChem. *Magnesium*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5462224>.
- [22] Livsmedelsverket. *Polycykliska aromatiska kolväten (PAH)*. Mars 2022. URL: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/miljogifter/polycykliska-aromatiska-kolvaten-pah>.
- [23] Arbetsmiljöverket. *Kvarts-damm, damm, rök och dimma*. 2021. URL: <https://www.av.se/halsa-och-sakerhet/kemiska-risker-och-luftfororeningar/damm-rok-och-dimma/>.
- [24] Chantal Darquenne. "Deposition Mechanisms". I: *Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery* 33 (4 aug. 2020), s. 181–185. DOI: 10.1089/JAMP.2020.29029.CD/ASSET/IMAGES/LARGE/JAMP.2020.29029.CD_FIGURE5.JPEG.
- [25] Qihong Deng m. fl. "Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources". I: *Environmental Research* 169 (febr. 2019), s. 237–245. DOI: 10.1016/J.ENVRES.2018.11.014.
- [26] A. Järvinen m. fl. "Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+)". I: *Journal of Aerosol Science* 69 (2014), s. 150–159. DOI: 10.1016/J.JAEROSCI.2013.12.006.
- [27] Dekati. *ELPI+ brochure*. 2022. URL: https://www.dekati.com/wp-content/uploads/dekati_elpi_brochure.pdf.
- [28] Dekati. *ELPI+ User Manual ver. 1.12*. Tampere, Finland, 2011.
- [29] Nationalencyklopedin. *masspektrometri - Uppslagsverk - NE.se*. URL: <https://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/masspektrometri>.
- [30] David W. Mogk. *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)*. Dec. 2022. URL: <https://serc.carleton.edu/207678>.
- [31] Jialin Liu. "Process Monitoring Using Bayesian Classification on PCA Subspace". I: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (24 nov. 2004), s. 7815–7825. DOI: 10.1021/IE0498495.
- [32] Takato Ishida m. fl. "Network Degradation Assessed by Evolved Gas Analysis-Mass Spectrometry Combined with Principal Component Analysis (EGA-MS-PCA): A Case of Thermo-Oxidized Epoxy/Amine Network". I: *Macromolecules* 56 (3 jan. 2023), s. 883–891. DOI: 10.1021/ACS.MACROMOL.2C02383.
- [33] U. Roessner m. fl. "Metabolomics – The Combination of Analytical Biochemistry, Biology, and Informatics". I: *Comprehensive Biotechnology, Second Edition* 1 (jan. 2011), s. 447–459. DOI: 10.1016/B978-0-08-088504-9.00052-0.
- [34] *What Is Principal Component Analysis (PCA) and How It Is Used?* URL: <https://www.sartorius.com/en/knowledge/science-snippets/what-is-principal-component-analysis-pca-and-how-it-is-used-507186>.

- [35] Li Yang m. fl. "Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant". I: *Analytical Chemistry* 77 (14), s. 4654–4661. DOI: 10.1021/ac050307m.
- [36] Bonnie J. Tyler, Gaurav Rayal och David G. Castner. "Multivariate analysis strategies for processing ToF-SIMS images of biomaterials". I: *Biomaterials* 28 (15 maj 2007), s. 2412–2423. ISSN: 0142-9612. DOI: 10.1016/J.BIOMATERIALS.2007.02.002.
- [37] Michael Taylor m. fl. "Partial least squares regression as a powerful tool for investigating large combinatorial polymer libraries". I: *Surf Interface Anal* 41 (2 2009), s. 127–135. DOI: 10.1002/sia.2969.
- [38] *SIMCA 15 User Guide*. URL: <https://www.sartorius.com/download/544940/simca-15-user-guide-en-b-00076-sartorius-data.pdf>.
- [39] Piotr S. Gromski m. fl. "A tutorial review: Metabolomics and partial least squares-discriminant analysis – a marriage of convenience or a shotgun wedding". I: *Analytica Chimica Acta* 879 (2015), s. 10–23. DOI: 10.1016/j.aca.2015.02.012.
- [40] Scott E. Lewis. "An introduction to nonparametric statistics in chemistry education research". I: *ACS Symposium Series* 1166 (2014), s. 115–133. ISSN: 19475918. DOI: 10.1021/BK-2014-1166.CH007/ASSET/IMAGES/MEDIUM/BK-2013-00378D_G013.GIF.
- [41] StatisticsHowTo. *Kruskal Wallis H Test: Definition, Examples, Assumptions, SPSS - Statistics How To*. URL: <https://www.statisticshowto.com/probability-and-statistics/statistics-definitions/kruskal-wallis/#assumptions>.
- [42] Tae Kyun Kim. "Understanding one-way ANOVA using conceptual figures". I: *Korean Journal of Anesthesiology* 70 (2017), s. 22–26. URL: <http://ekja.org>.
- [43] StatisticsHowTo. *Dunn's test: Definition*. URL: <https://www.statisticshowto.com/dunns-test/>.

A1 Hantering av prover från ELPI+

Nedan följer några bilder på den utrustning och uppställning som använts för studien. Först, i figur A1, visas två av de aluminiumfolier med tejp på som använts som uppsamlingsytor i ELPI+ efter att insamlingen av vedpartiklar skett.



Figur A1: Aluminiumfolie 6 och 7 från partikelinsamlingen för ved.

De olika mönster som blir på folierna kommer av att munstyckerna ser olika ut för de olika stegen i kaskadimpaktorn. I figur A2 visas hur munstycke 12 ser ut, samma mönster som är i munstycket återspeglas alltså på uppsamlingsyta 12 under munstycket.



Figur A2: Munstycke 12 från kaskadimpaktorn i ELPI+.

Den andra delen av segmentet, alltså uppsamlingsplattan går att se i figur A3. I mitten av uppsamlingsplattan kan även uppsamlingsytan med insamlade partiklar från dieselmotorn ses. Figur A3 visar uppsamlingsplatta 4 och 5.



Figur A3: Uppsamlingsplatta för prov 4 och 5 från partikelinsamlingen för diesel.

När samtliga segment staplas på varandra i ordning så är kaskadimpaktorn komplett och ser ut som i figur A4. Impaktorn placeras sedan i resten av ELPI+ för insamling av partiklar.



Figur A4: Kaskadimpaktorn från ELPI+.

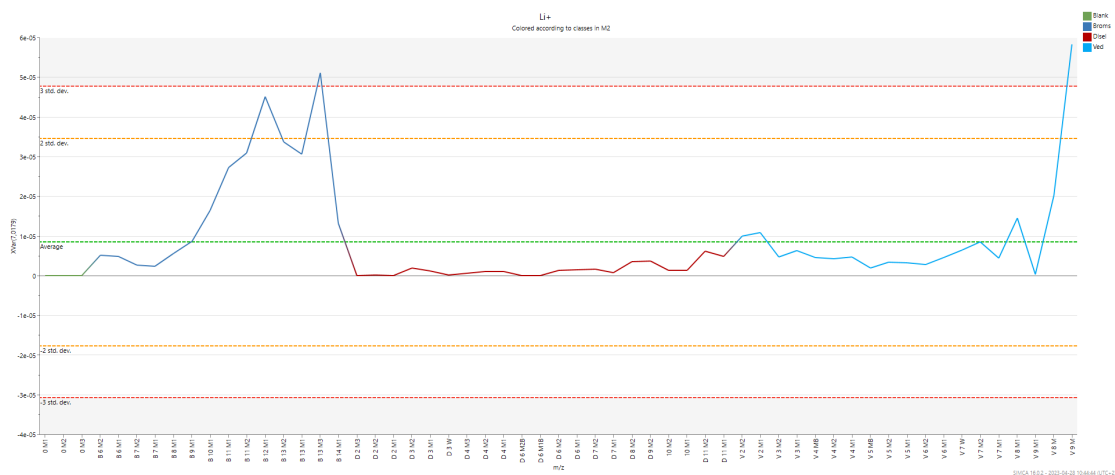
I figur A5 visas hur grillplatsen vid vilken partiklarna från vedeldningen insamlades. Bakom grillplatsen kan även vagnen, på vilken ELPI+ var placerad, urskiljas.



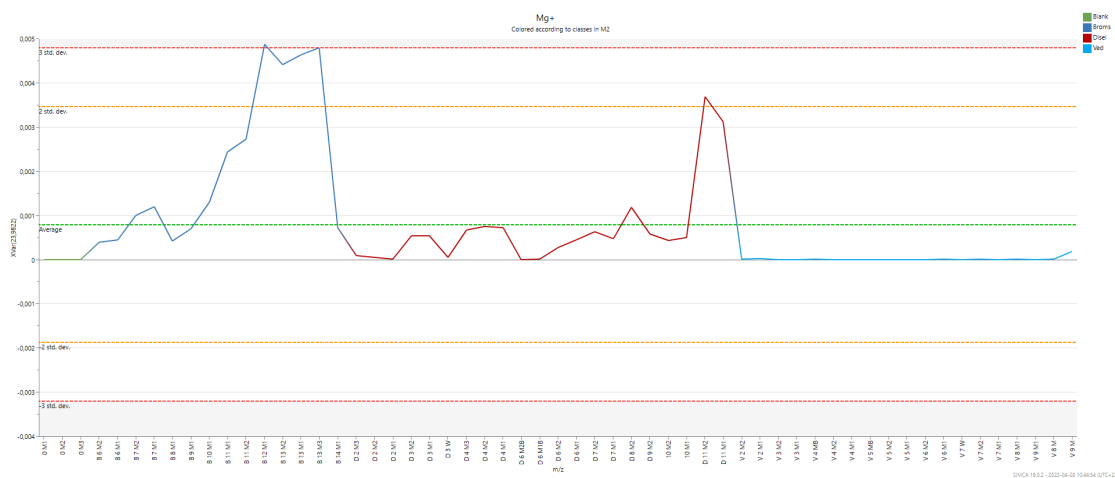
Figur A5: Upplägg för insamling av partiklar från vedeldning.

A2 XVar- plottar

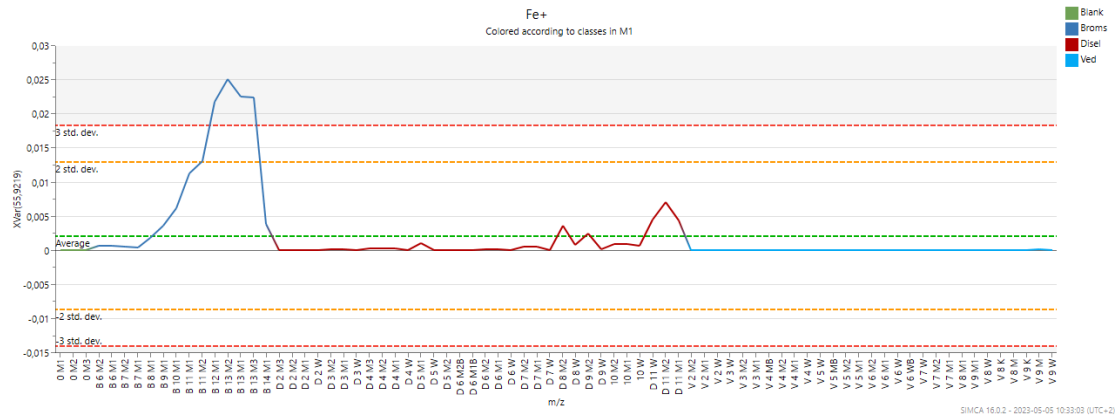
Nedan i figur A6- A11 visas grafer där andelen counts för varje undersökt metall är uppmätt för samtliga prover. Dessa grafer visar ämnets förhållandet mellan de olika proverna och inte dess faktisk koncentration eller någon procentnsats för mängd ämne i proven utan endast andel counts.



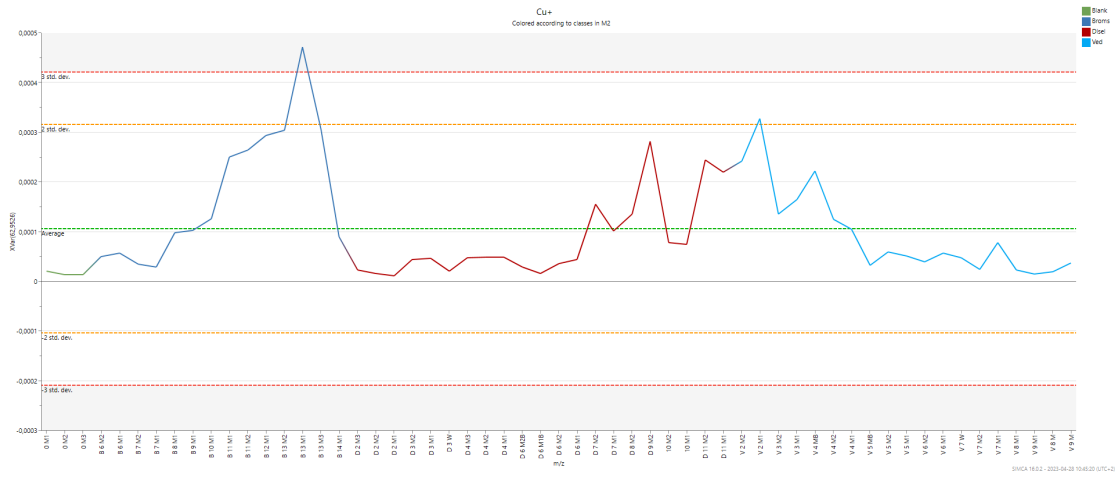
Figur A6: Litiums andel counts för samtliga prover.



Figur A7: Magnesiums andel counts för samtliga prover.



Figur A10: Järns andel counts för samtliga prover.



Figur A11: Koppars andel counts för samtliga prover.

A3 Python-kod

Shapiro-Wilks test

Nedan följer koden som användes för att undersöka vilka populationer som var normalfördelade med Shapiro-Wilks test.

```
import pandas as pd
from scipy.stats import shapiro

#Klass för färger.
class bcolors:
    HEADER = '\033[95m'
    OKBLUE = '\033[94m'
    OKCYAN = '\033[96m'
    OKGREEN = '\033[92m'
    WARNING = '\033[93m'
    FAIL = '\033[91m'
    ENDC = '\033[0m'
    BOLD = '\033[1m'
    UNDERLINE = '\033[4m'

#p0-värde för normalfördelning
alpha = 0.05

print('Laddar data ...')

#Ladda bromsdata.
df_broms = pd.read_excel('broms.xlsx')
#Ladda dieseldata.
df_diesel = pd.read_excel('diesel.xlsx')
#Ladda veddata.
df_ved = pd.read_excel('ved.xlsx')
#Ladda blankdata.
df_blank = pd.read_excel('blank.xlsx')

antalNorm = 0
for mz in range(2, len(df_broms.columns)):
    norm = True
    broms = df_broms.iloc[:, mz]
    diesel = df_diesel.iloc[:, mz]
    ved = df_ved.iloc[:, mz]
    blank = df_blank.iloc[:, mz]

    if shapiro(broms).pvalue <= alpha:
        norm = False
    if shapiro(diesel).pvalue <= alpha:
        norm = False
    if shapiro(ved).pvalue <= alpha:
        norm = False
    if shapiro(blank).pvalue <= alpha:
        norm = False

    if norm == True:
        print(bcolors.OKBLUE + '{0} är normalfördelad'.format(df_broms.columns[mz]) +
              ↪ bcolors.ENDC)
        antalNorm = antalNorm + 1

print(bcolors.OKGREEN + '{0} av {1} m/z var normalfördelade'.format(antalNorm,
↪ len(df_broms.columns)-2) + bcolors.ENDC)
```

Kruskal Wallis H-test

Nedan följer koden som användes för att genomföra Kruskal Wallis H-test.

```
import pandas as pd
from scipy.stats import kruskal
import matplotlib.pyplot as plt
import seaborn as sns
import sys
from scikit_posthocs import posthoc_dunn

#Klass för färger.
class bcolors:
    HEADER = '\033[95m'
    OKBLUE = '\033[94m'
    OKCYAN = '\033[96m'
    OKGREEN = '\033[92m'
    WARNING = '\033[93m'
    FAIL = '\033[91m'
    ENDC = '\033[0m'
    BOLD = '\033[1m'
    UNDERLINE = '\033[4m'

#m/z som vill undersökas.
mz = 62.9526

#p0-värde till Kruskal Wallis
alpha = 0.05

print('Laddar data ...')

#Ladda bromsdata.
df_broms = pd.read_excel('broms.xlsx')
broms = df_broms[mz]
#Ladda dieseldata.
df_diesel = pd.read_excel('diesel.xlsx')
diesel = df_diesel[mz]
#Ladda veddata.
df_ved = pd.read_excel('ved.xlsx')
ved = df_ved[mz]
#Ladda blankdata.
df_blank = pd.read_excel('blank.xlsx')
blank = df_blank[mz]

print('Undersöker m/z: {}'.format(mz))
print()

#Slår ihop de olika dataframes till en och döper om kolumnerna.
frames = [broms, diesel, ved, blank]
df_mz = pd.concat(frames, axis=1)
df_mz.columns = ['Broms', 'Diesel', 'Ved', 'Blank']

#Kruskal Wallis test.
print()
print('Fortsätter med Kruskal Wallis H-test:')
kruskal = kruskal(broms, diesel, ved, blank)
print(bcolors.OKCYAN + 'Kruskal Wallis H-test p-värde: {}'.format(str(kruskal.pvalue)) +
      ↪ bcolors.ENDC)
print()

#Kombinerad box och scatter plot.
print(bcolors.OKGREEN + 'Stäng plottar för att fortsätta!' + bcolors.ENDC)
```

```

print()

ax = sns.boxplot(data=df_mz)
ax = sns.swarmplot(data=df_mz, palette='dark')
plt.show()

#Undersöker pvärdet från Kruskal och skriver ut.
if kruskal.pvalue < alpha:
    print("Det är signifikant skillnad mellan grupperna, fortsätter med Dunn's post hoc test")
    print()
    pass
else:
    sys.exit(bcolors.WARNING + 'Det är ej signifikant skillnad mellan grupperna, avslutar' +
    ↪ bcolors.ENDC)

#Bearbetar datan för att kunna användas till Dunn test.
#Skapar en kolonn med värden och en kolonn med vilken typ av prov värdet tillhör.
#Slår tillslut ihopdatan till en lång lista.
ser_Broms = pd.DataFrame(broms)
ser_Broms = ser_Broms.assign(prov=lambda x: 'broms')

ser_diesel = pd.DataFrame(diesel)
ser_diesel = ser_diesel.assign(prov=lambda x: 'diesel')

ser_ved = pd.DataFrame(ved)
ser_ved = ser_ved.assign(prov=lambda x: 'ved')

ser_blank = pd.DataFrame(blank)
ser_blank = ser_blank.assign(prov=lambda x: 'blank')

frames = [ser_Broms, ser_diesel, ser_ved, ser_blank]
df_dunn = pd.concat(frames)

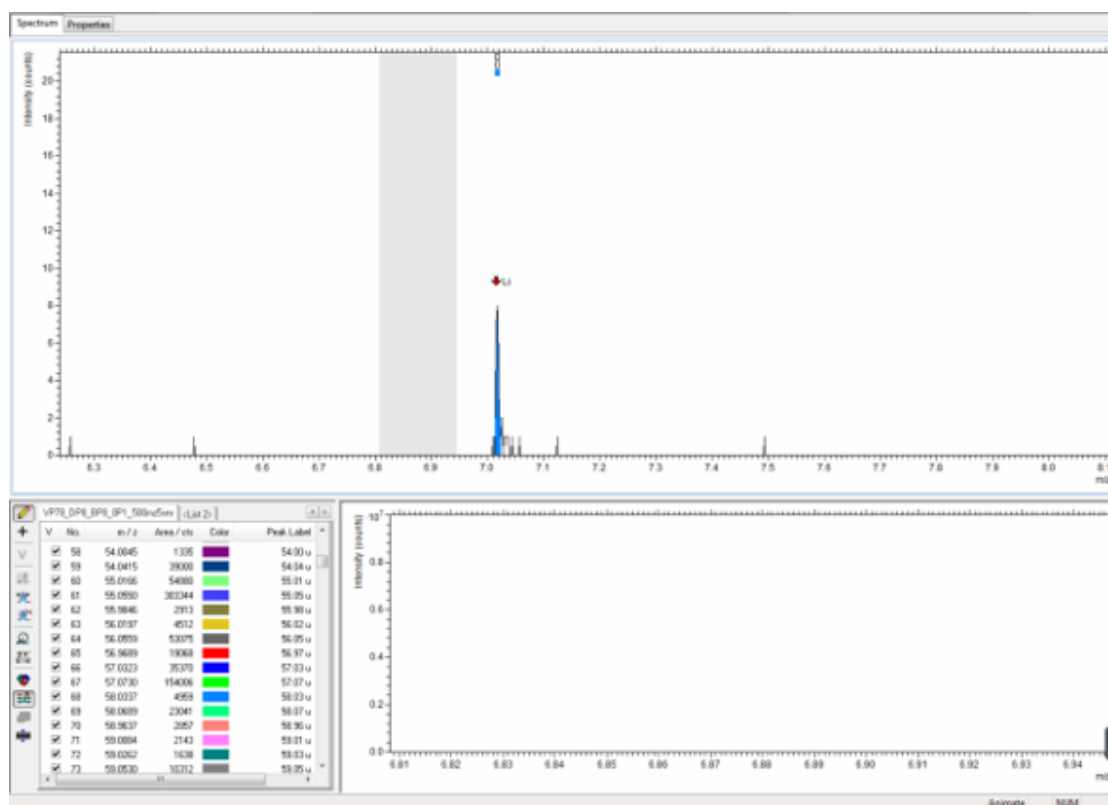
# Genomför Dunn's post hoc test för de olika kombinationerna
dunn = posthoc_dunn(df_dunn, group_col='prov', val_col=mz)
print(dunn)

```

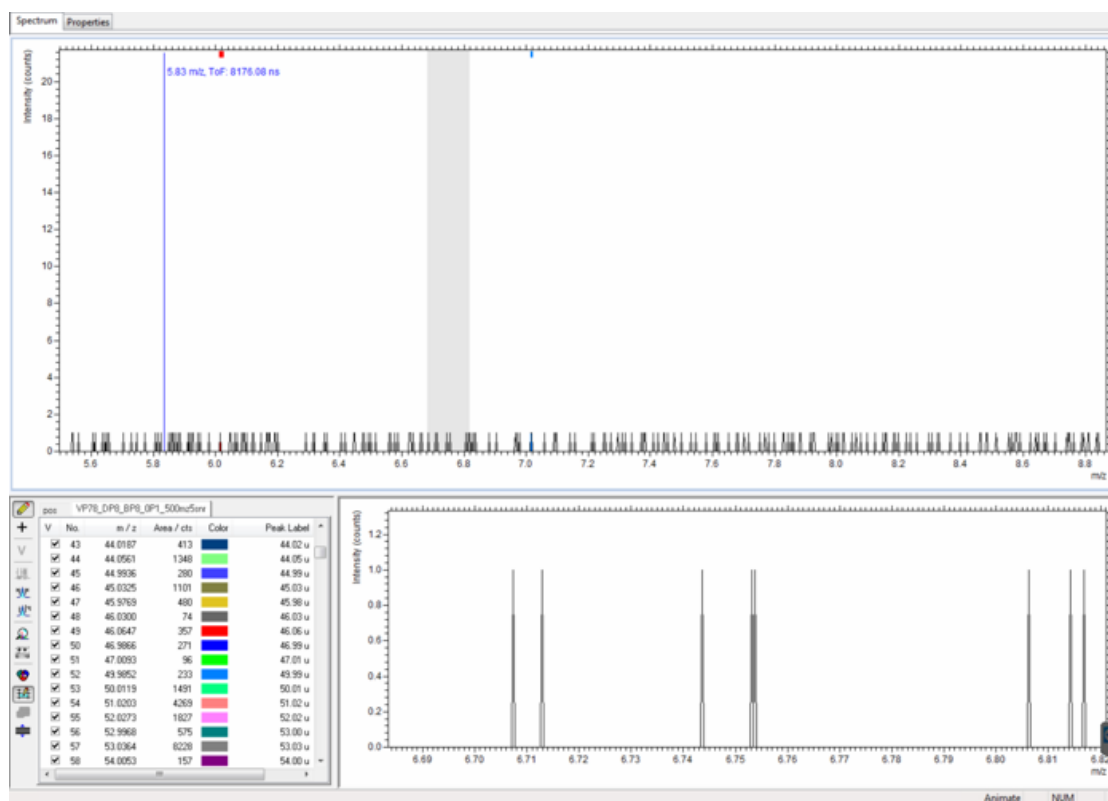
A4 Masspektran och isotopfördelningar

Följande presenteras bilder tagna i mjukvaran för ToF-SIMS som visar omgivande masspektrum för de olika föroreningskällorna samt en bild för uppmätt isotopfördelning. Dessa bilder är indelade efter de metaller som undersökts.

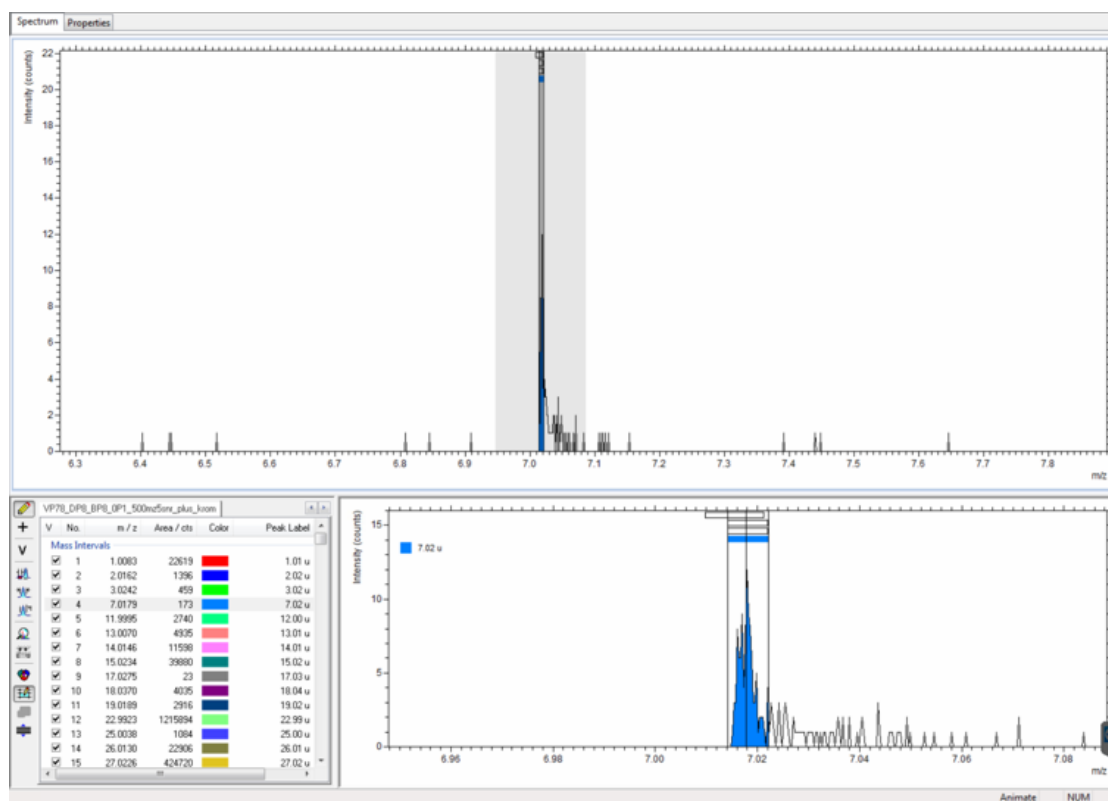
Li



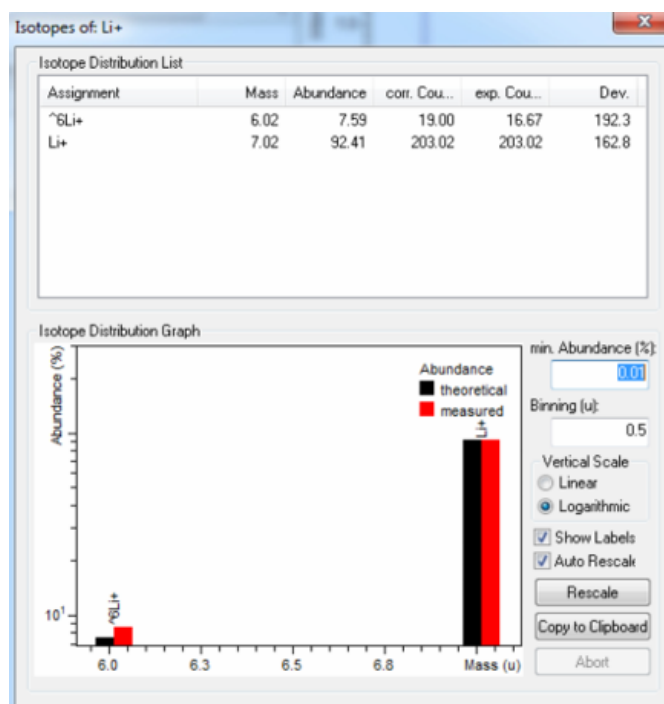
Figur A12: Ett inzoomat masspektrum för litium i vedproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållande.



Figur A13: Ett inzoomat masspektrum för litium i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.

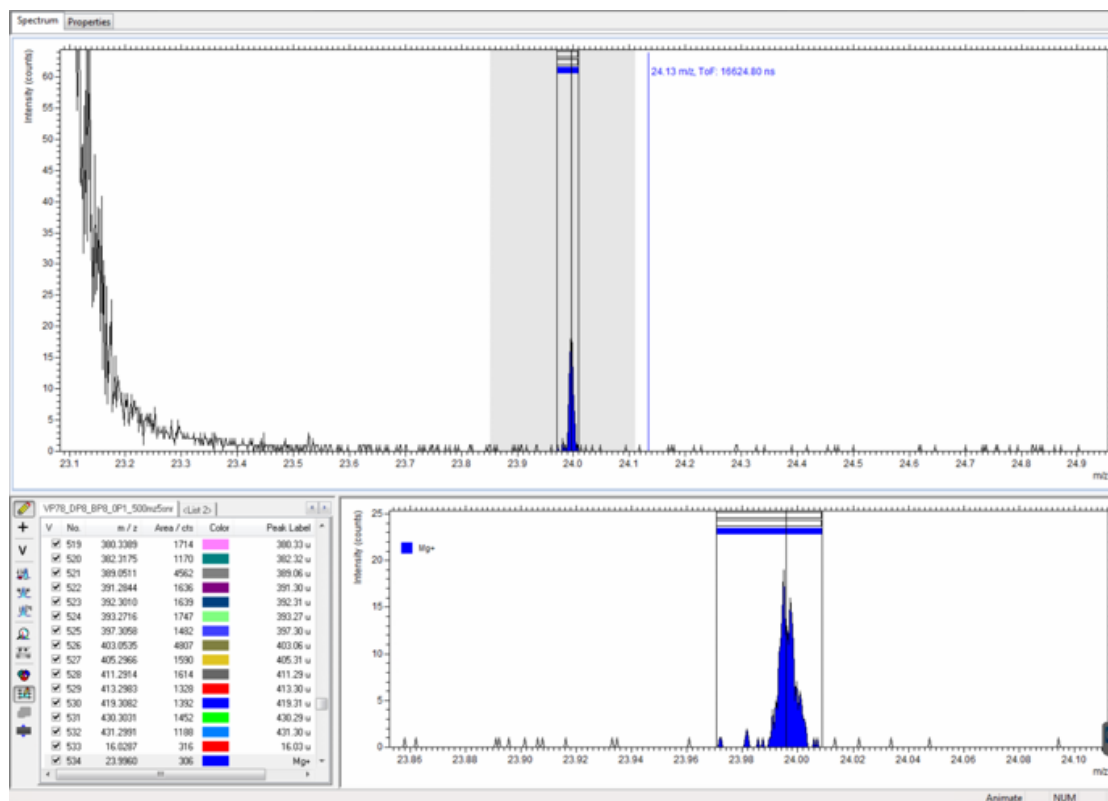


Figur A14: Ett inzoomat masspektrum för litium i bromsproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.

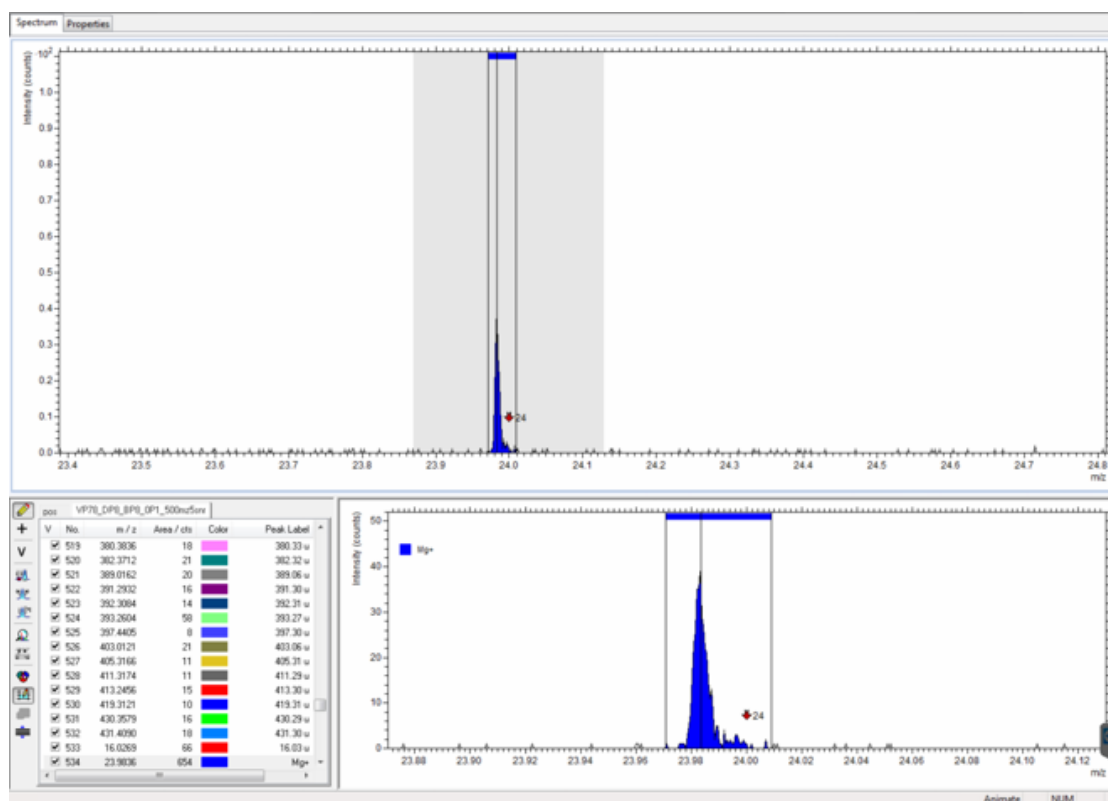


Figur A15: En översikt av uppmätt isotopfördelning för litium från ett bromsprov. I den övre tabellen betyder "Mass" vid vilket m/z värde ämnets isotoper förväntas och "Dev." är faktiska avvikelser från förväntad "Mass" angiven i tusendelar av m/z .

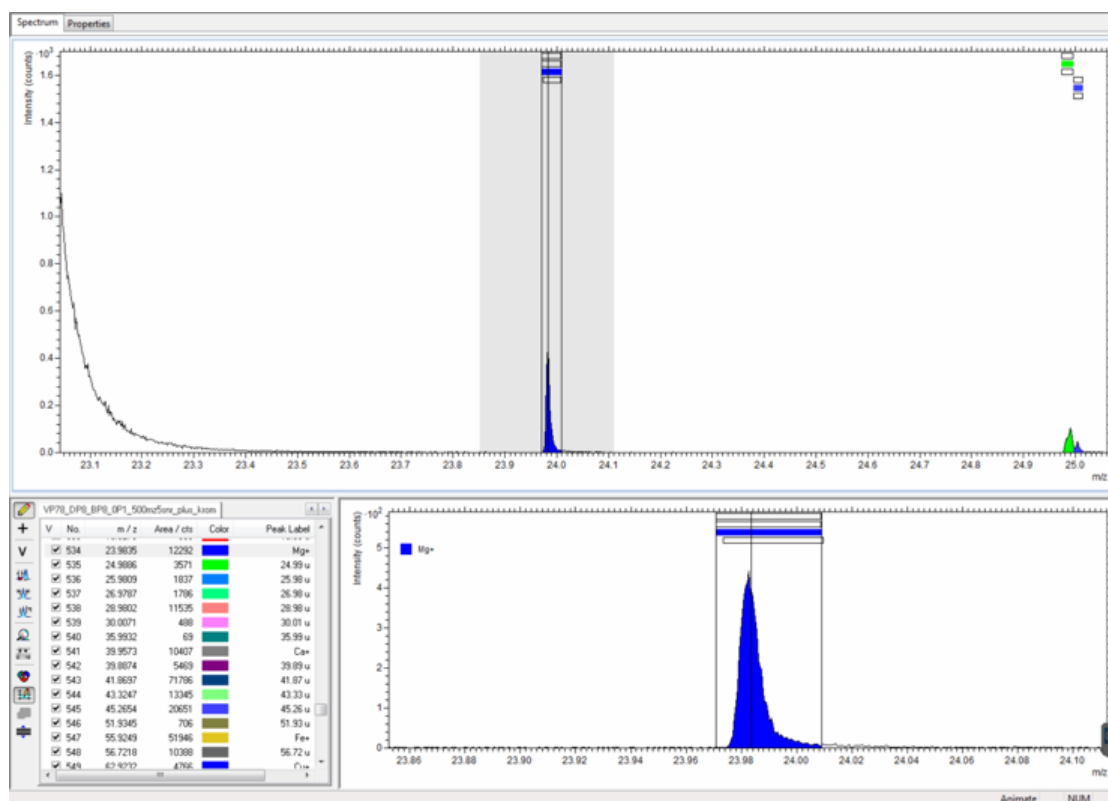
Mg



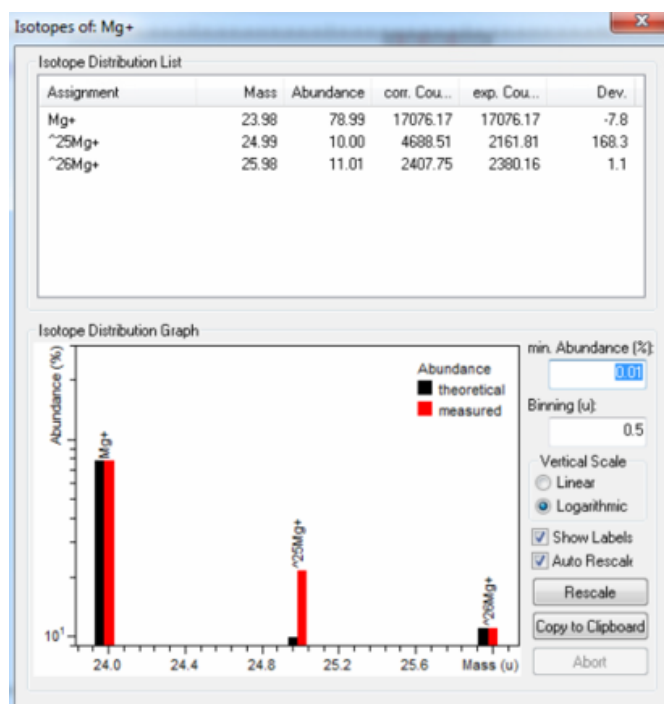
Figur A16: Ett inzoomat masspektra för magnesium i vedproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.



Figur A17: Ett inzoomat masspektrum för magnesium i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.

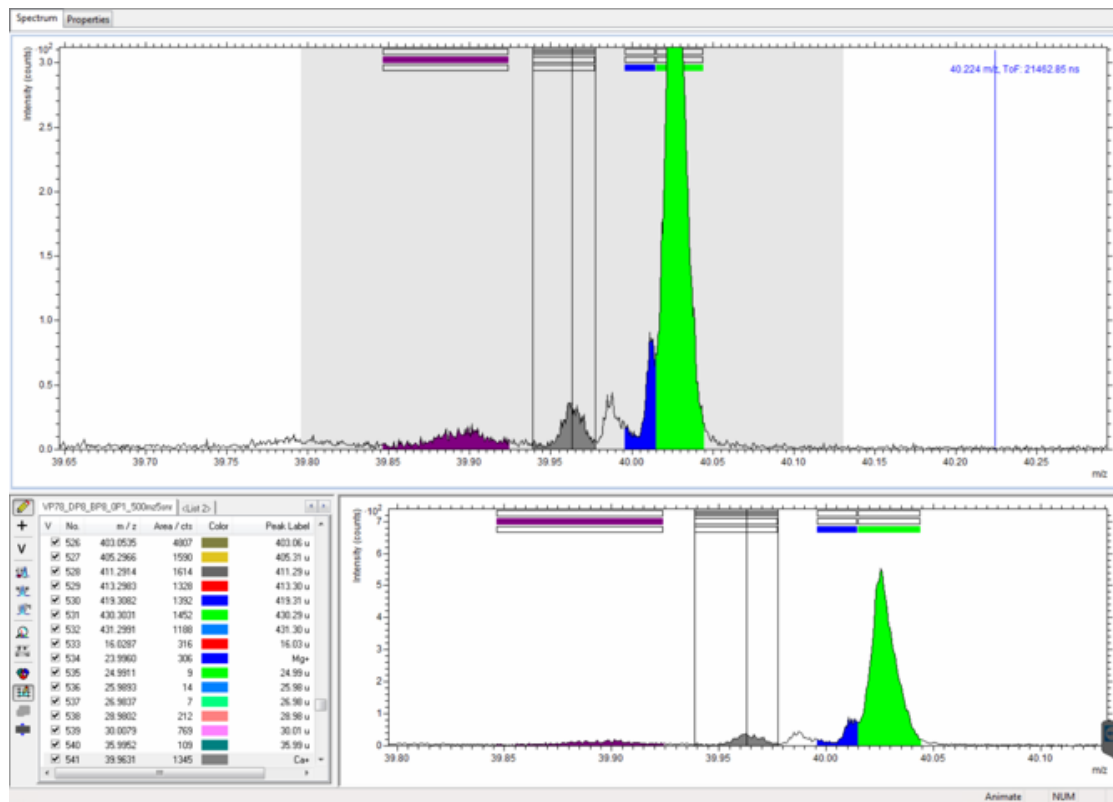


Figur A18: Ett inzoomat masspektrum för magnesium i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.

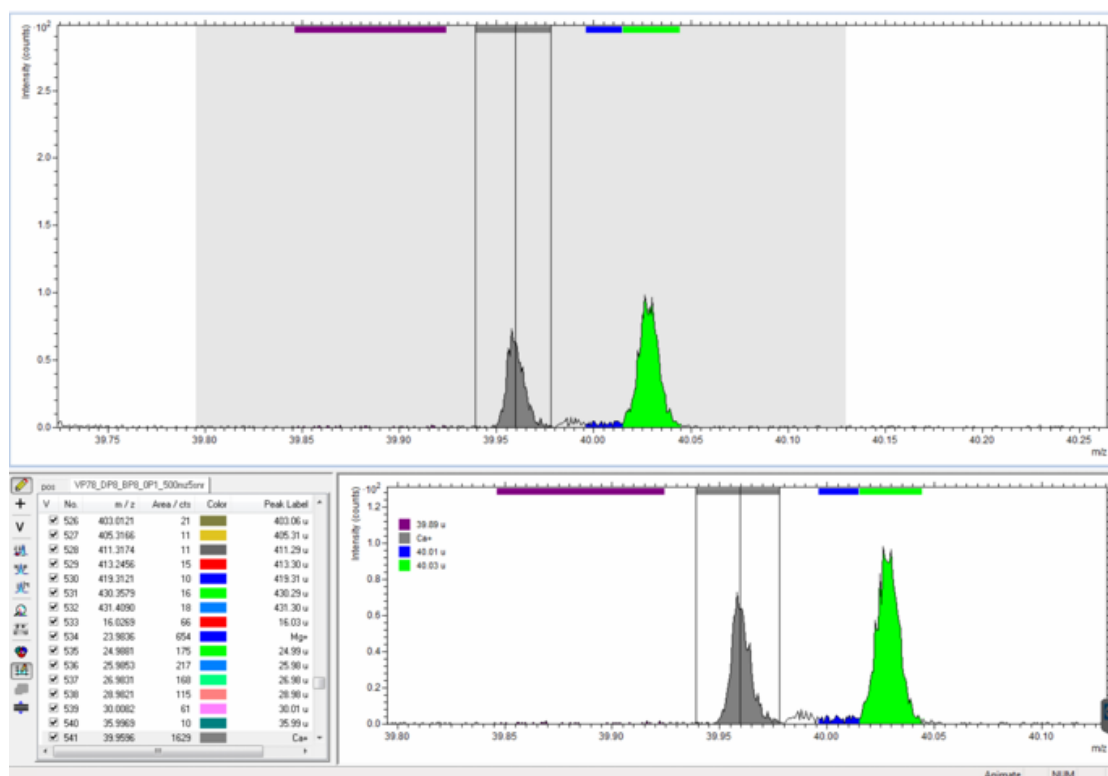


Figur A19: En översikt av uppmätt isotopfördelning för magnesium från ett bromsprov. I den övre tabellen betyder "Mass" vid vilket m/z värde ämnets isotoper förväntas och "Dev." är faktiska avvikelser från förväntad "Mass" angiven i tusendelar av m/z .

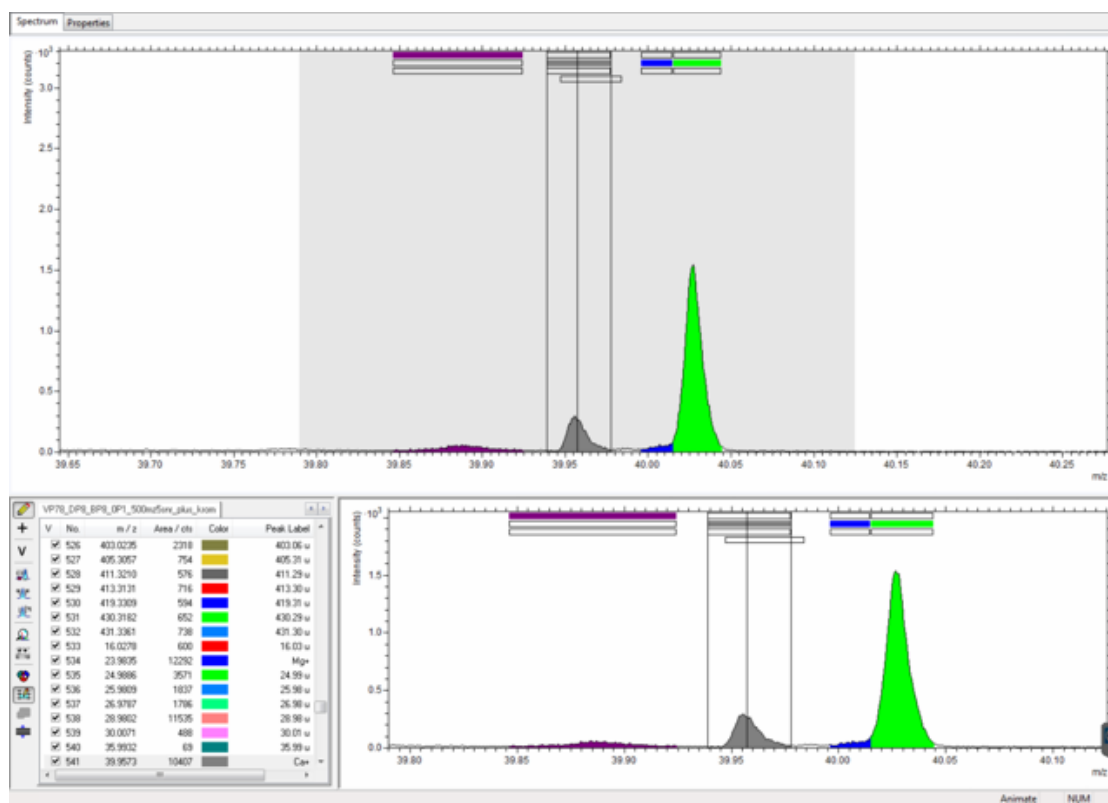
Ca



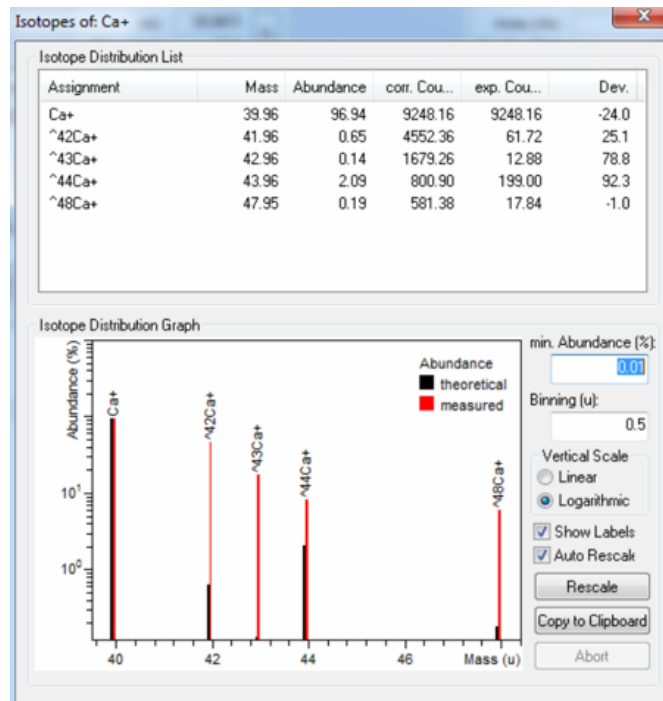
Figur A20: Ett inzoomat masspektrum för kalcium i vedproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.



Figur A21: Ett inzoomat masspektrum för kalcium i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.

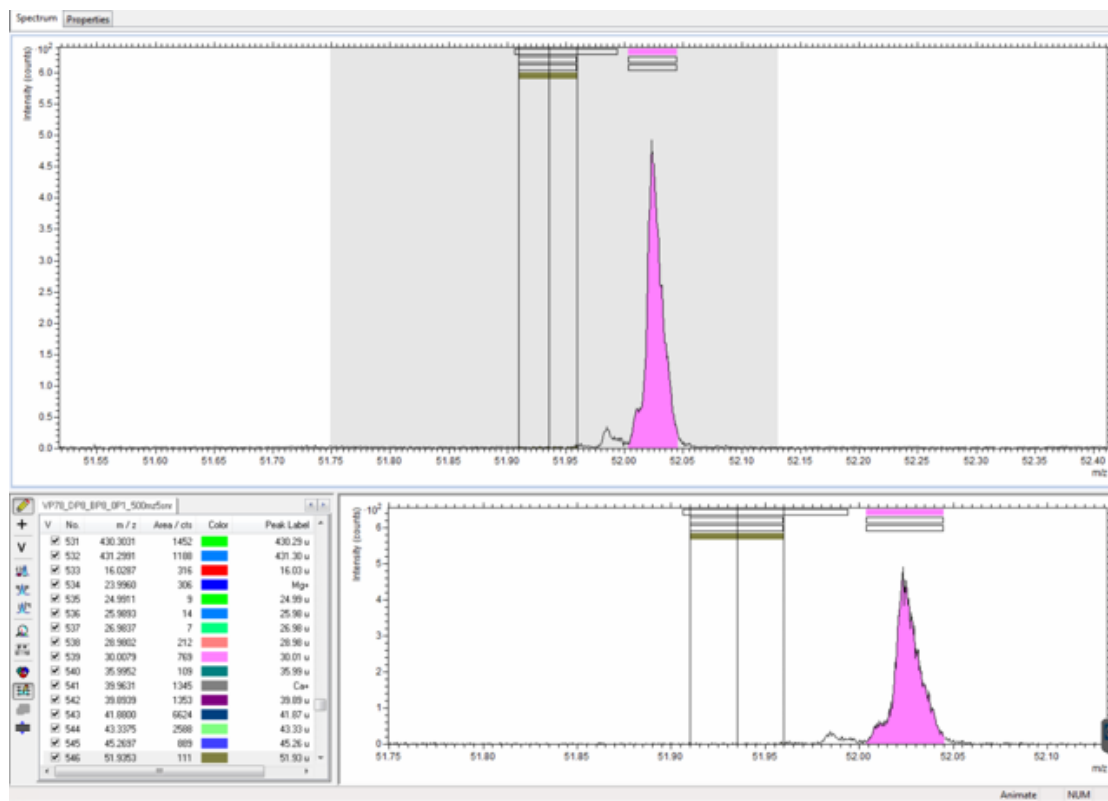


Figur A22: Ett inzoomat masspektrum för kalcium i bromsproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.

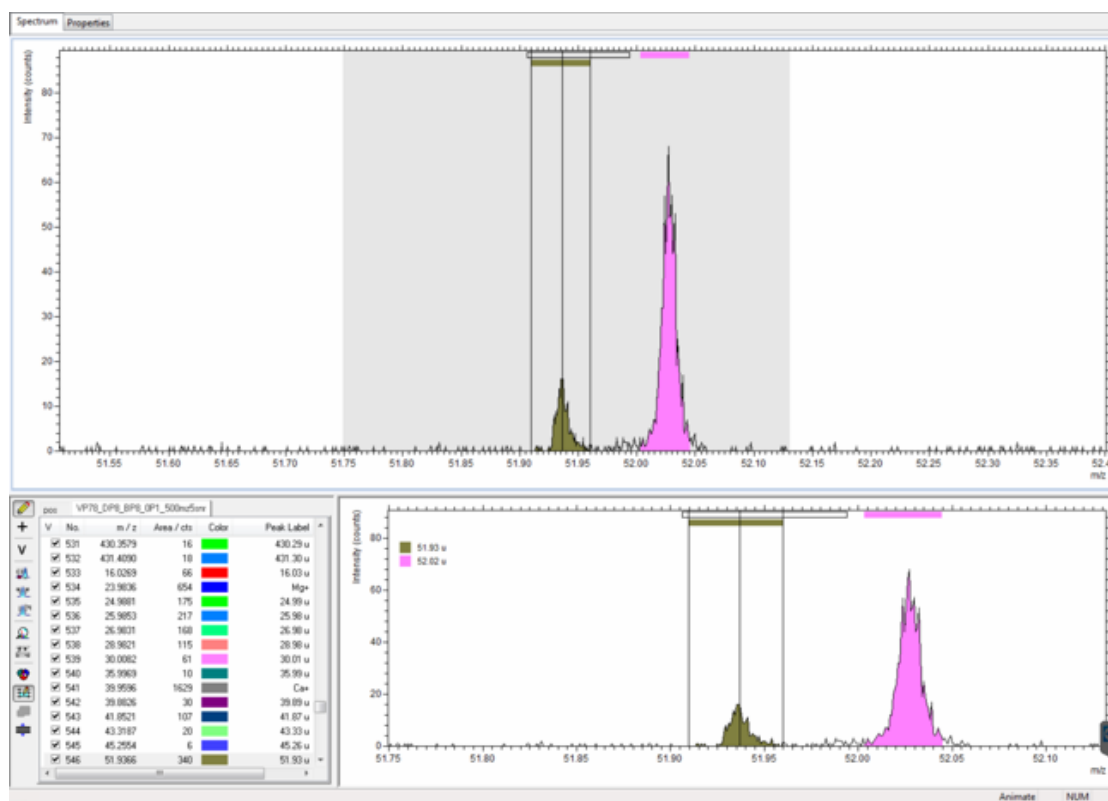


Figur A23: En översikt av uppmätt isotopfördelning för kalcium från ett bromsprov. I den övre tabellen betyder "Mass" vid vilket m/z värde ämnets isotoper förväntas och "Dev." är faktiska avvikelser från förväntad "Mass" angiven i tusendelar av m/z .

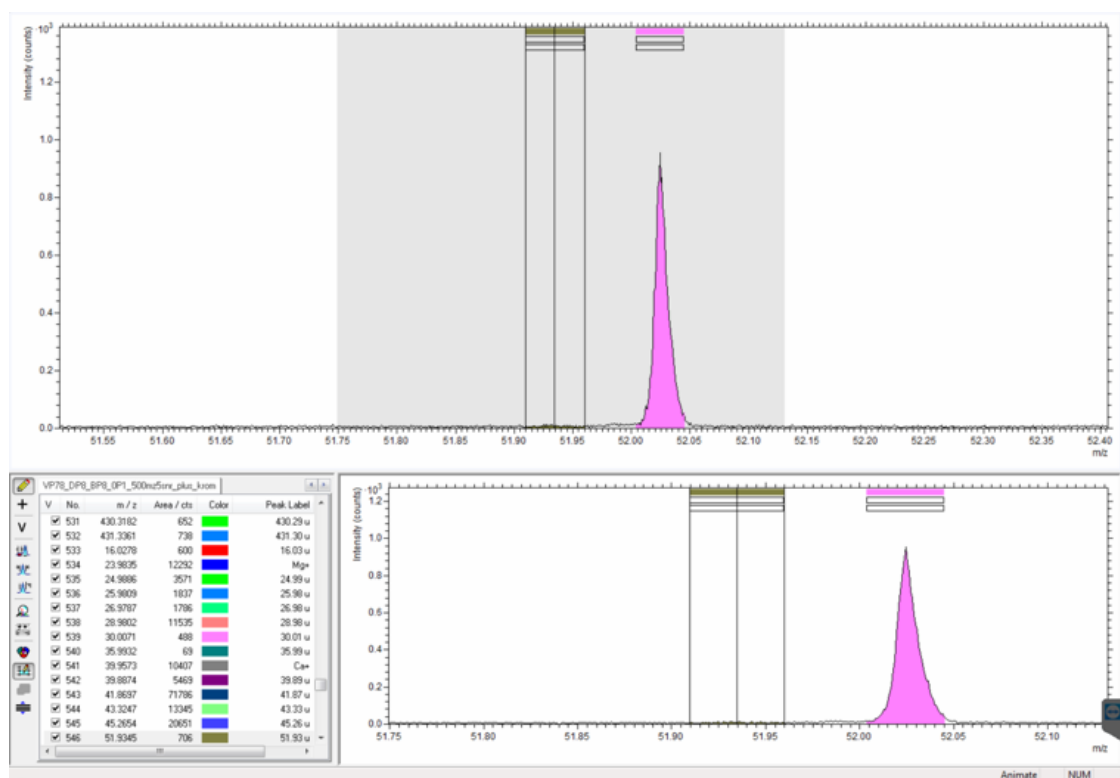
Cr



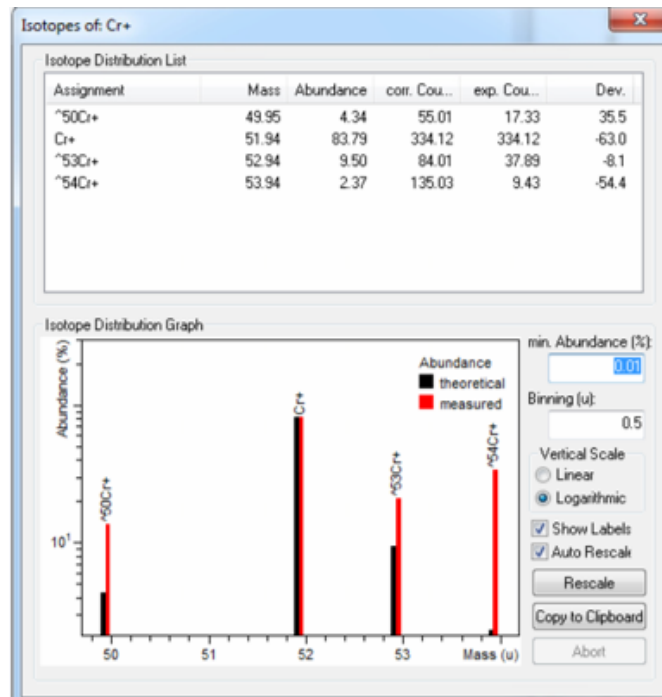
Figur A24: Ett inzoomat masspektrum för krom i vedproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.



Figur A25: Ett inzoomat masspektrum för krom i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.

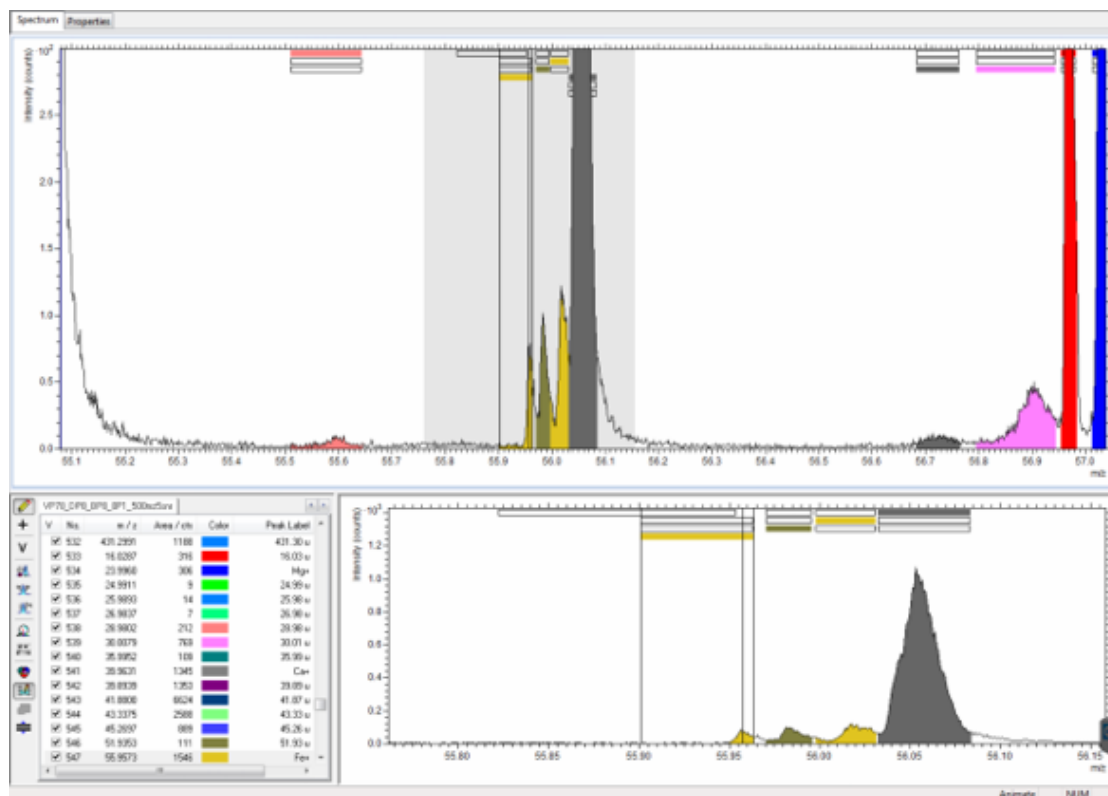


Figur A26: Ett inzoomat masspektrum för krom i bromsproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.

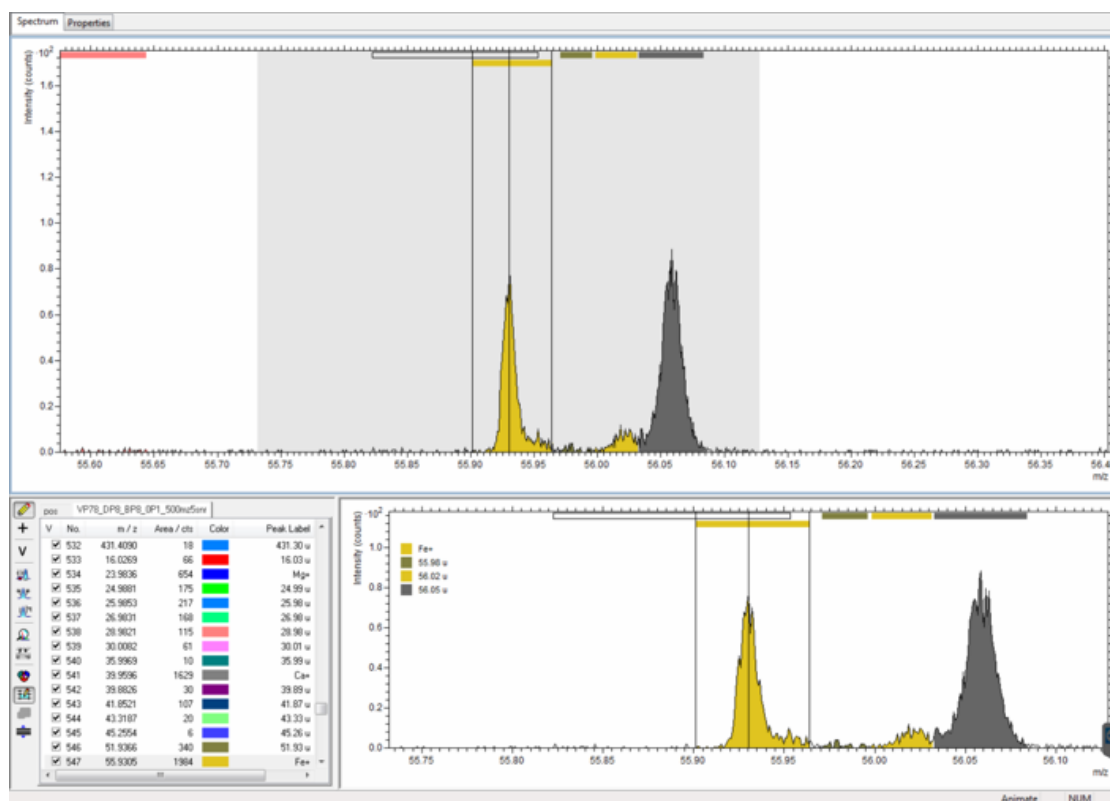


Figur A27: En översikt av uppmätt isotopfördelning för krom från ett bromsprov. I den övre tabellen betyder "Mass" vid vilket m/z värde ämnets isotoper förväntas och "Dev." är faktiska avvikelser från förväntad "Mass" angiven i tusendelar av m/z .

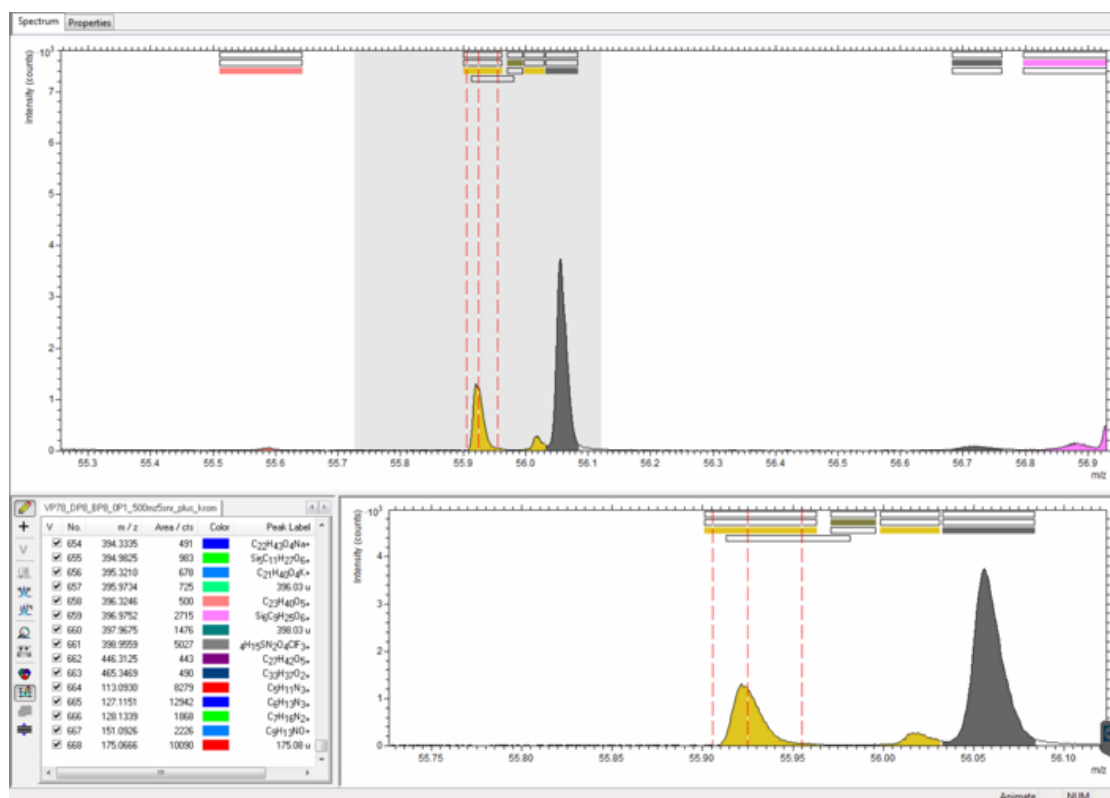
Fe



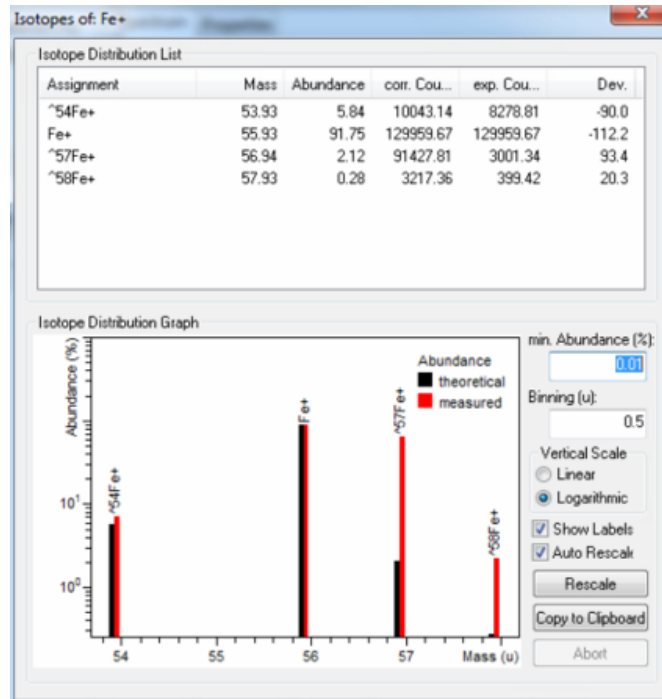
Figur A28: Ett inzoomat masspektrum för järn i vedproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.



Figur A29: Ett inzoomat masspektrum för järn i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.

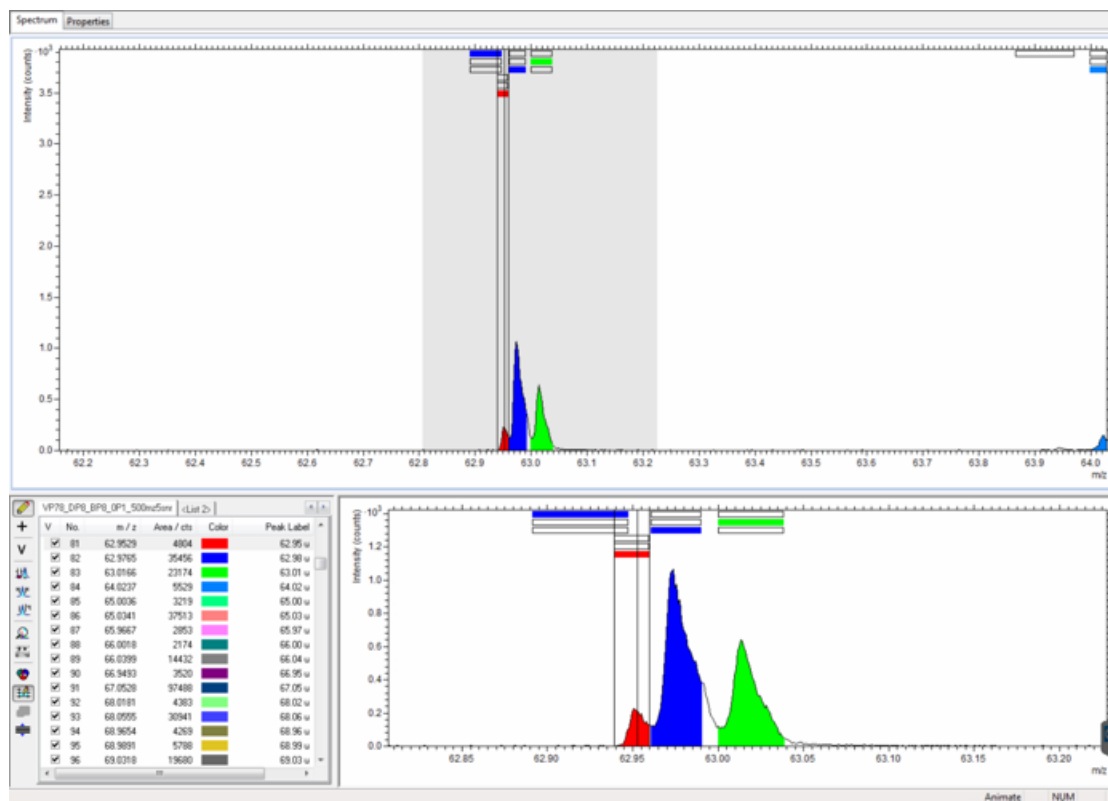


Figur A30: Ett inzoomat masspektrum för järn i bromsproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.

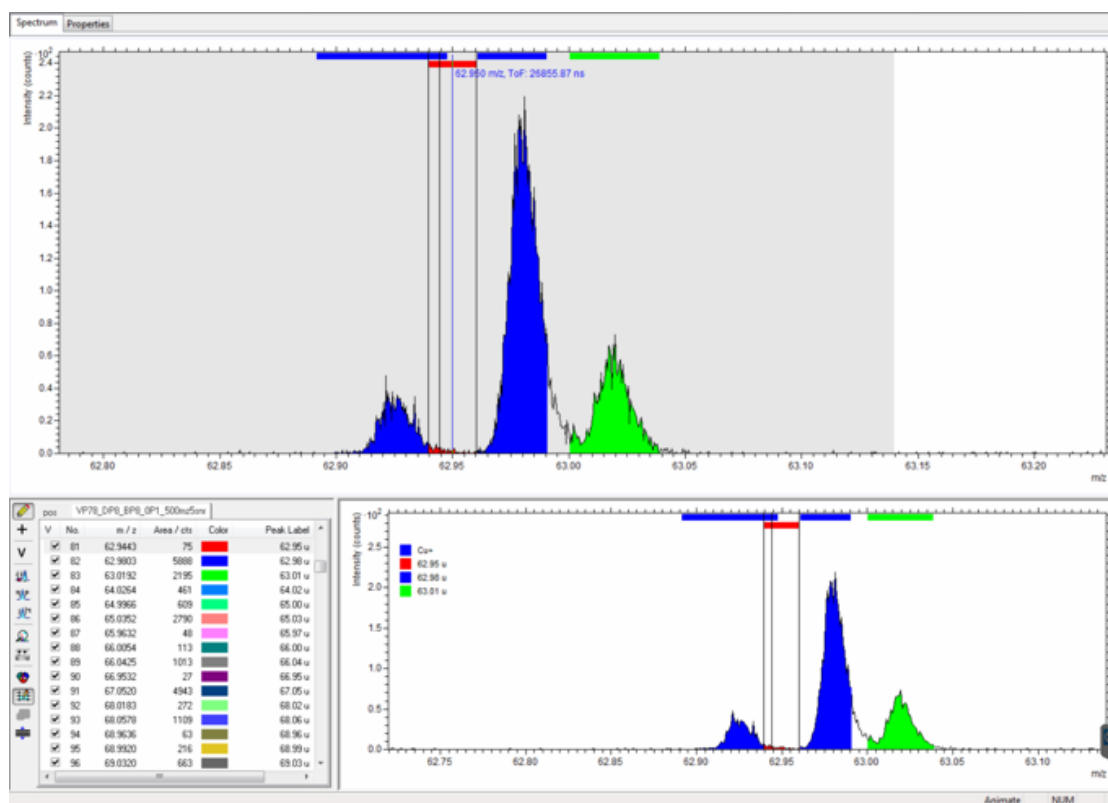


Figur A31: En översikt av uppmätt isotopfördelning för järn från ett bromsprov. I den övre tabellen betyder "Mass" vid vilket m/z värde ämnets isotoper förväntas och "Dev." är faktiska avvikelser från förväntad "Mass" angiven i tusendelar av m/z .

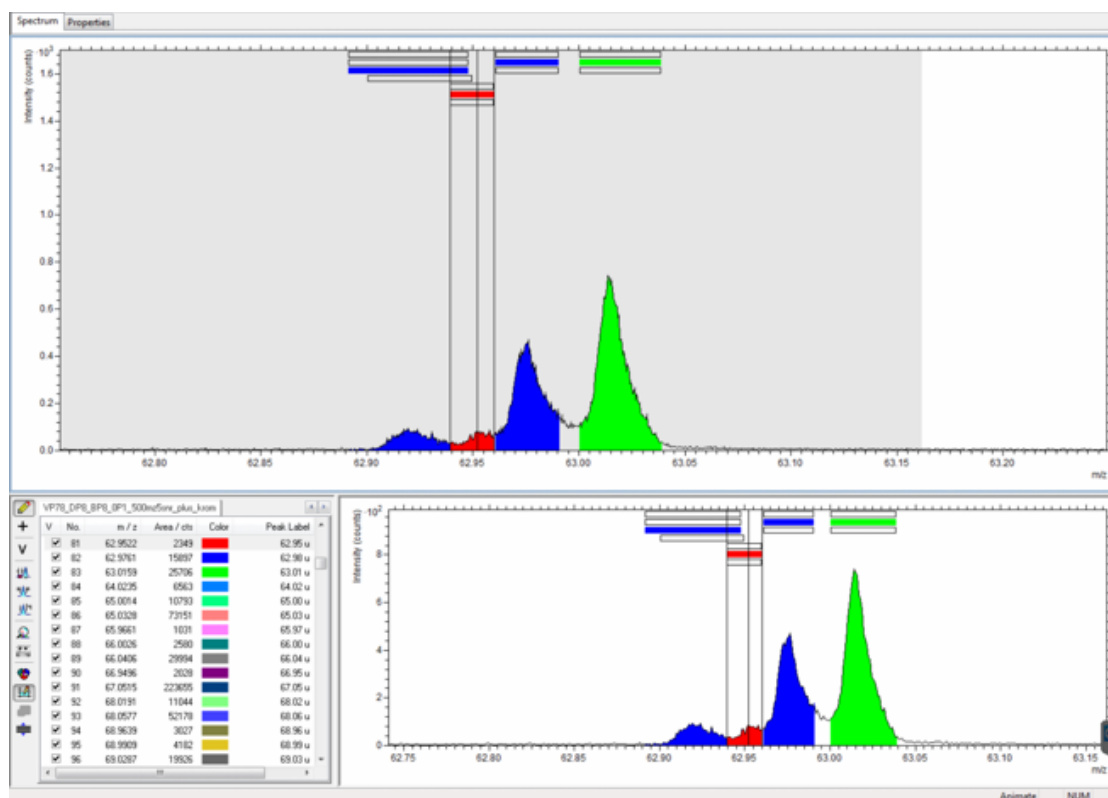
Cu



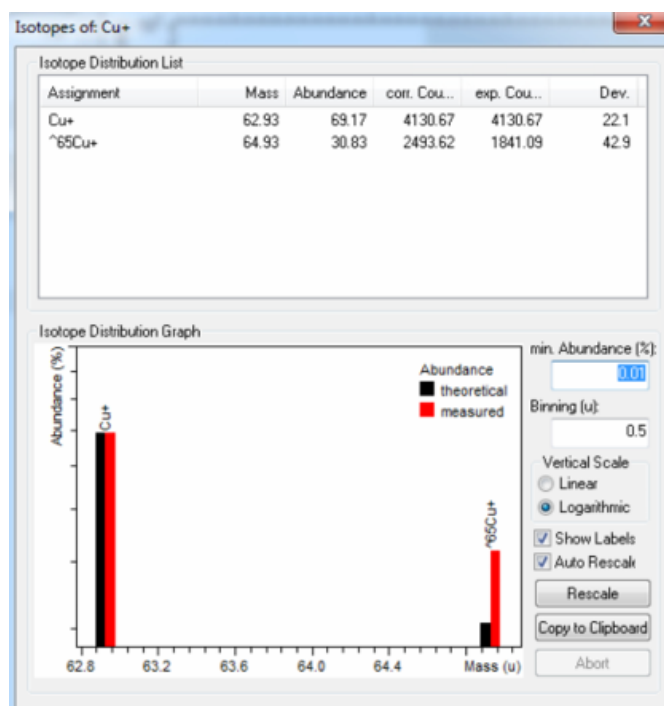
Figur A32: Ett inzoomat masspektrum för koppar i vedproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.



Figur A33: Ett inzoomat masspektrum för koppar i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.

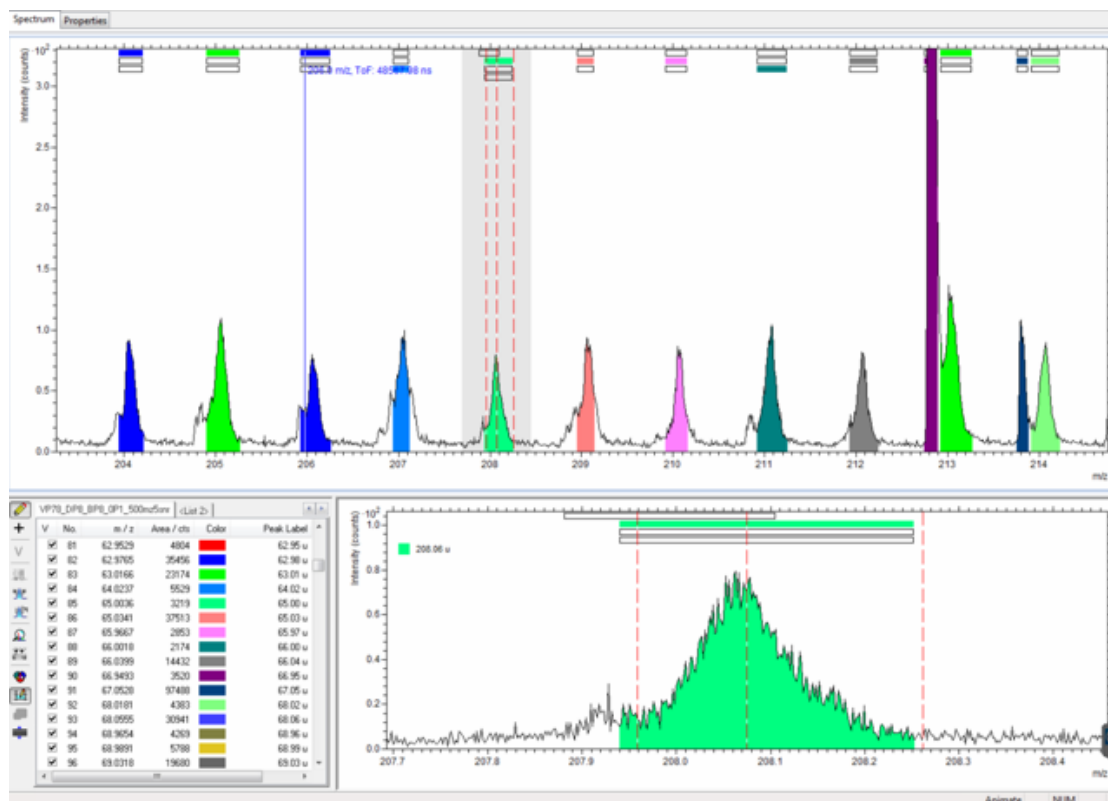


Figur A34: Ett inzoomat masspektrum för koppar i bromsproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z -förhållandet.

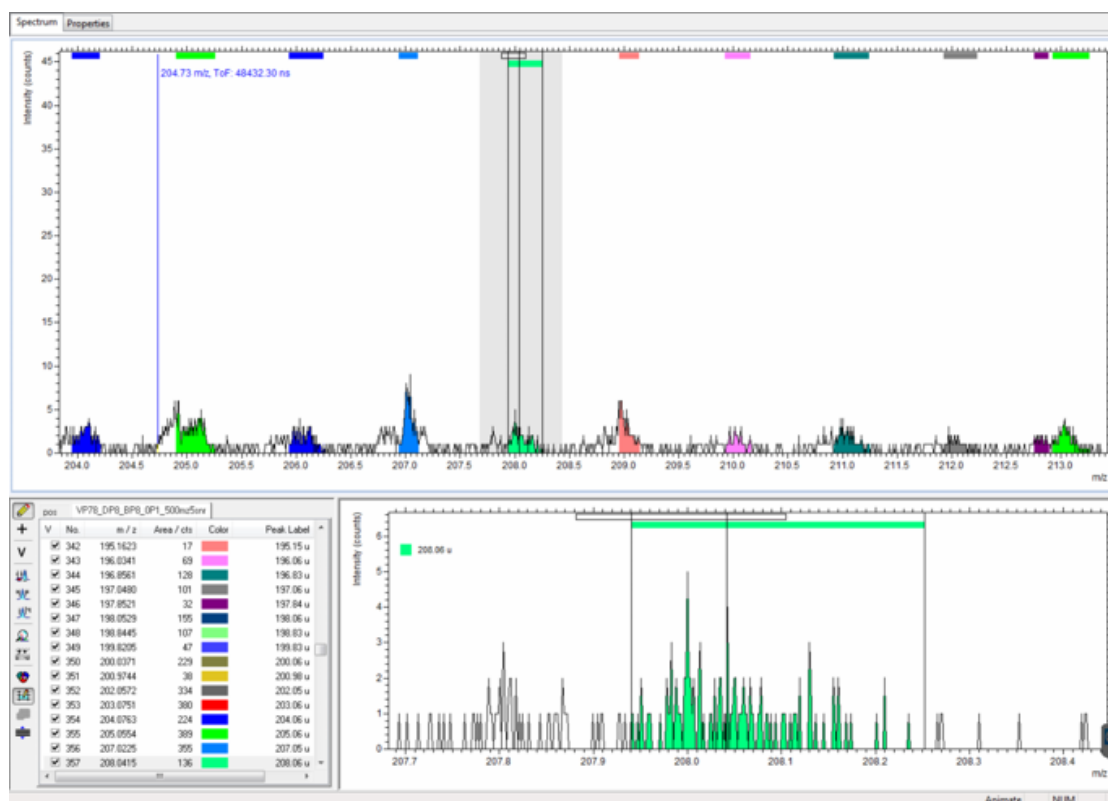


Figur A35: En översikt av uppmätt isotopfördelning för koppar från ett bromsprov. I den övre tabellen betyder "Mass" vid vilket m/z värde ämnets isotoper förväntas och "Dev." är faktiska avvikelser från förväntad "Mass" angiven i tusendelar av m/z .

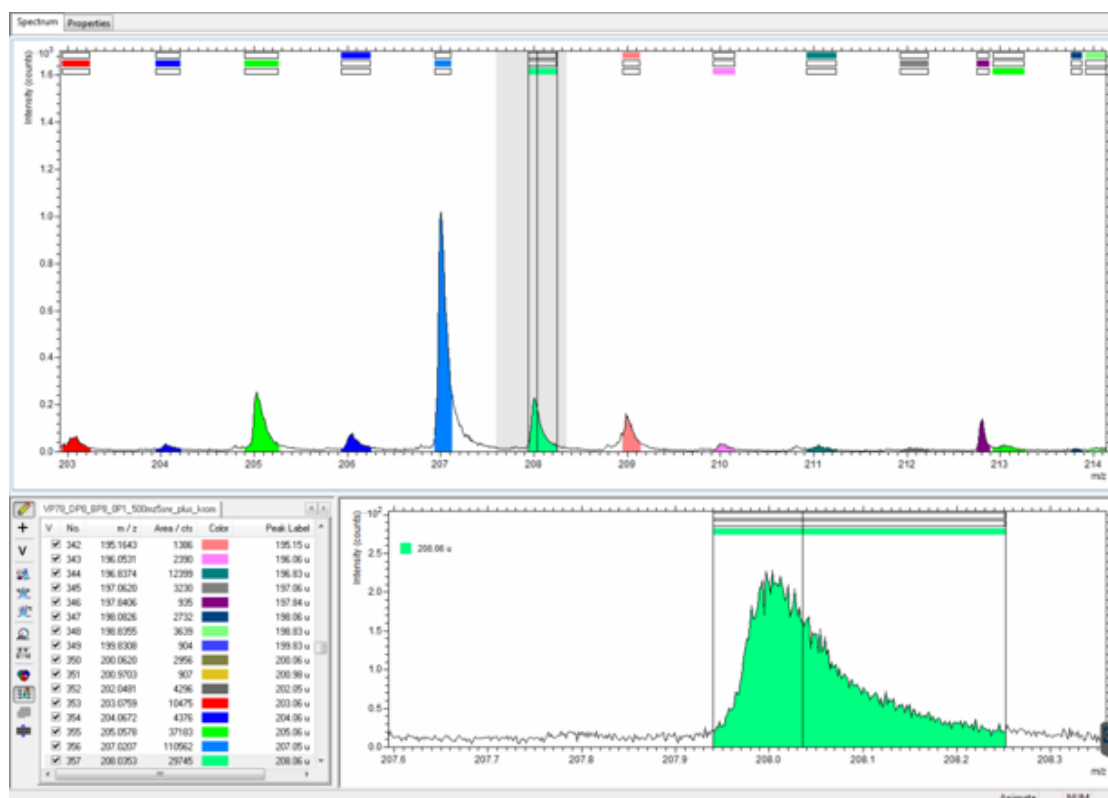
Pb



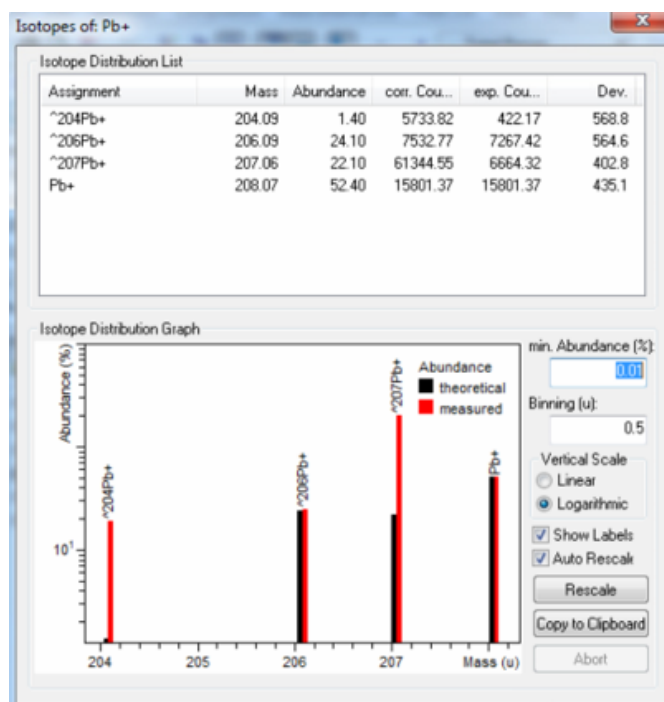
Figur A36: Ett inzoomat masspektrum för bly i vedproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.



Figur A37: Ett inzoomat masspektrum för bly i dieselproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.



Figur A38: Ett inzoomat masspektrum för bly i bromsproverna. I diagrammet visar y-axeln antal counts och x-axeln visar m/z-förhållandet.



Figur A39: En översikt av uppmätt isotopfördelning för bly från ett bromsprov. I den övre tabellen betyder "Mass" vid vilket m/z värde ämnets isotoper förväntas och "Dev." är faktiska avvikelser från förväntad "Mass" angiven i tusendelar av m/z .