

Dioxin måleprogram Statusrapport april 2003

Jørgen Vikelsøe
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
DMU Roskilde

Dioxinmissioner: Mere viden om kilder og emissioner

Gennemførte aktiviteter og resultater

Jord.....	2
Kompost og grannåle	7
Bioaske.....	10
Perkolat	13
Affaldsforbrænding. Bromerede dioxiner.....	15
Komælk.....	20
Modermælk.....	23
Deposition	24
Luft.....	28
Søvand.....	30
Sediment.....	31
Referencer	32

Jord

Formål: At finde baggrunds forureningsniveau med dioxin i Danmark.
At undersøge om der findes geografiske forskelle og egnsforskelle herunder om der er forskel på land- og byzone
At undersøge om der er en indflydelse af diffuse kilder og punktkilder

Status

Prøverne i nedenstående plan blev alle udtaget af DMU efteråret 2002 og foråret 2003, men er blevet forsinket pga. den lange frostvinter. Der er er indsamlet i alt 52 jordprøver, hvoraf de 40 er analyseret, herunder en ny prøve fra Kbh.

Plan

Er indsamlet, skal analyseres for PCDD/F:

- Park- og havejord fra København og Roskilde
- Parkjord fra Odense, Esbjerg, Århus og Ålborg
- Reference landbrugsjord ved Kolding, Åbenrå, Bylderup-Bov, Tønder og Ribe.
- Jord anvendt til græsning fra Rosenholm Kommune

Eksisterende prøver analyseres for

- PCCD/F: Dybdeprofil fra højt slamgødet jord ved Roskilde
- PBDD/F (bromeret dioxin): Rødovre, Ejby og Nyborg

Baggrund

Den oprindelige prøveplan gik ud på at analysere jordprøver i *eksponerede zoner* i landområde øst for fladekilder (industriområder, byer) eller punktkilder (elværker, affaldsforbrændingsanlæg, stål-valseværket, cementfabrik), og sammenligne med prøver i *reference zoner* fjernt fra kendte kilder, for at konstatere om der var forhøjet dioxin i jorden nær kilder.

De vigtigste resultater i det hidtidige jordundersøgelse viste noget overraskende disse konklusioner:

- Ingen signifikant forskel mellem reference- og eksponerede landzoner
- Stærk forhøjede dioxin koncentrationer i byzoner (Københavns & Nyborg)
- Tegn på en nord-syd gradient

Jord fra byzone (parker og haver)

By områder er tilsyneladende stærkt forurenede med dioxin i sammenligning med landzoner, men der var kun analyseret 5 prøver i byzone. Konklusionen blev imidlertid understøttet af en parallel undersøgelse af jord i København, udført af MST i samarbejde med rådg. ing. firma Niras, hvori man fandt sammenlignelige høje resultater.

Jord fra Sønderjylland og trekantområdet

Der sås en tendens til en geografisk nord syd gradient (dvs. koncentrationen stiger fra nord mod syd), hvilket ville kunne underbygges ved prøver fra Sønderjylland, som var underrepræsenteret i den hidtidige jord undersøgelse. Området er også vigtigt pga. beliggenheden nær grænsen.

Jord fra Rosenholm Kommune

Der er foretaget måling af dioxin i græs fra Rosenholm kommune, hvor der fandtes ret høje værdier. Der er udtaget to prøver af jord fra denne lokalitet for at kunne sammenligne.

Dybdeprofil på højt slamgødet jord.

Bistrup ved Roskilde har været tilført store mængder slam gennem mange år, og denne lokalitet indeholder også store mængder af phthalater (Vikelsø et al., 1999), som fandtes ned til 50 cm dybde. De øverste 20 cm (pløjelaget) indeholdt samme høje dioxin-mængde. Det vil være vigtigt at konstatere nedtrængningsdybden af dioxin på sådanne jorder ved at analysere profilen til fuld dybde

Bromerede dioxiner (PBDD/F) i jord nær affaldsforbrændingsanlæg.

I forbindelse med undersøgelsen af røggas fra VF og KK blev analyseret jordprøver øst for skorstenen i den eksponerede zone. Da røggassen er analyseret for PBDD/F og PCDD/F, vil det være vigtigt at konstatere om der findes en evt. forurening med PBDD/F i jorden disse steder. Til sammenligning analyseres reference-jorden fra Ejby.

Resultater

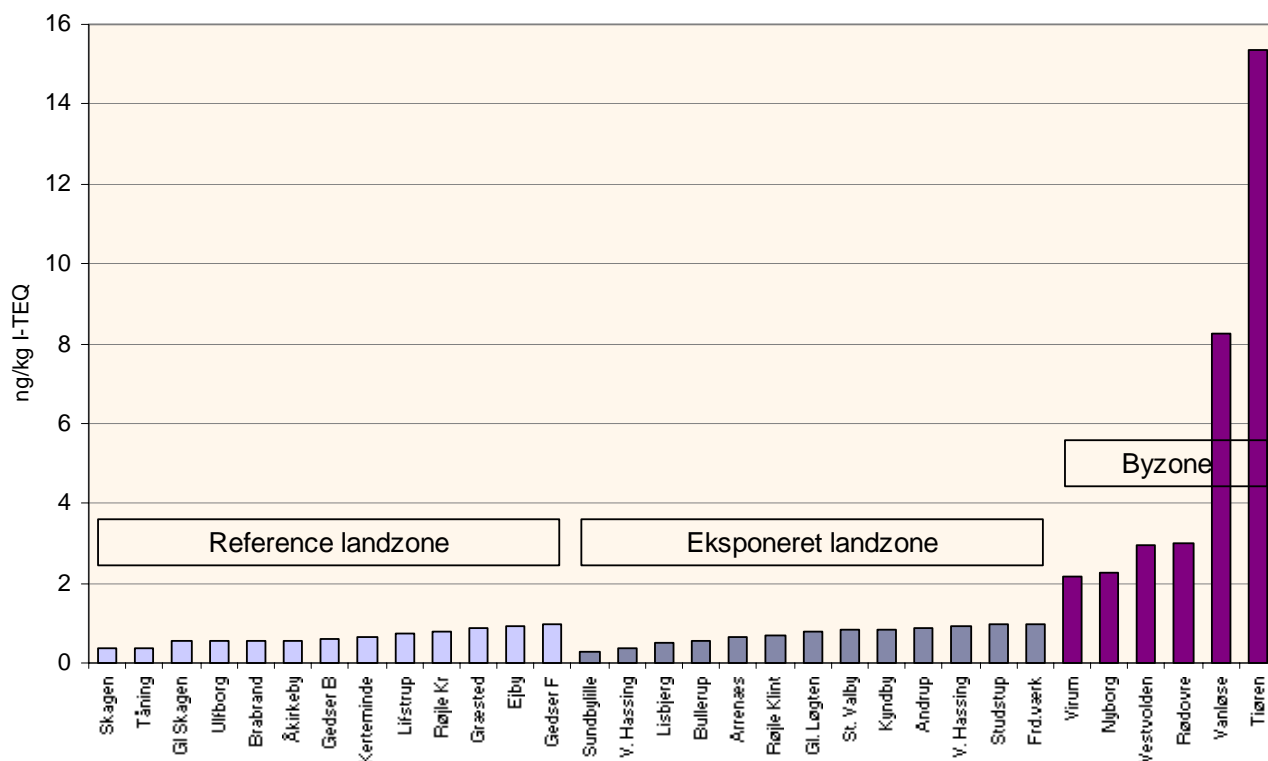
En ny prøve fra en have i Vanløse, Kbh, er analyseret med et resultat på 8 ng/kg I-TEQ, hvilket ligger mellem værdien for Rødovre og Tiøren.

Figur 1 giver et overblik over alle nuværende data, opdelt i zoner hvori resultaterne er sorteret efter dioxinindhold i ng/kg I-TEQ. Det ses at der ingen væsentlig forskel er mellem eksponeret og reference-landzone når alle data tages i betragtning, mens byzone ligger væsentligt højere. Det fremgår, at I-TEQ i begge typer landzone ligger inden for et ret begrænset koncentrationsområde. Byzonen ligger væsentligt højere i sammenligning, og der ses en stigning fra vest mod øst af de københavnske prøver (Rødovre, Vanløse, Tiøren), hvilket skulle forventes, såfremt indholdet i jorden stammer fra atmosfærisk nedfald fra lokale kilder. Det er dog for få data til med sikkerhed at konstatere dette.

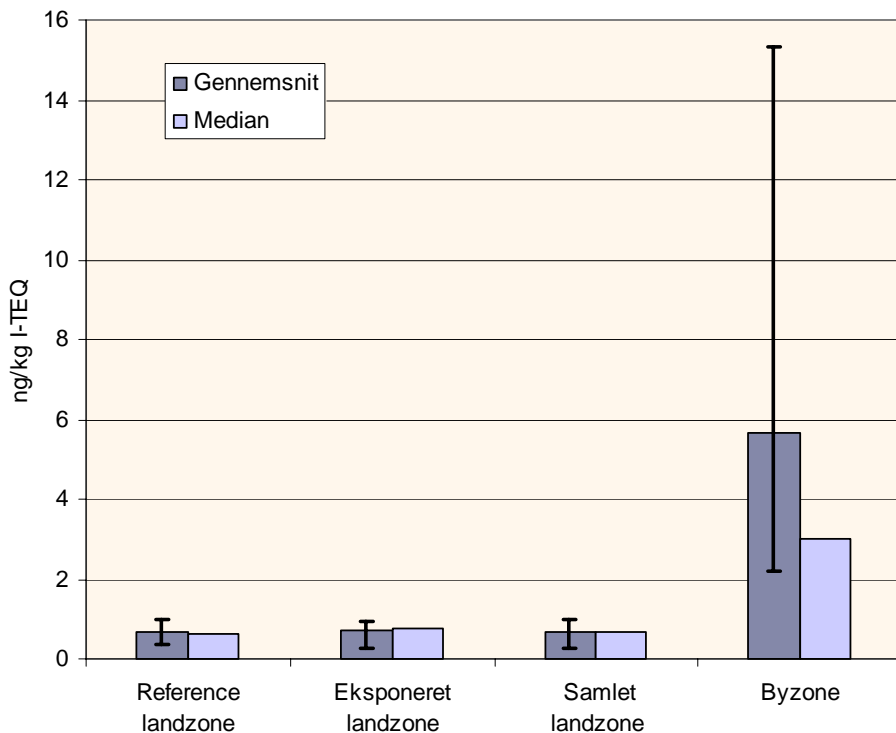
Figur 2 viser gennemsnit, minimum, maksimum og median af de samme data. Dioxin niveauet i jord i landzone er (gennemsnit \pm spredning) $0,7 \pm 0,2$ ng/kg I-TEQ for referencezoner, og ligeledes $0,7 \pm 0,2$ ng/kg I-TEQ for eksponerede landzoner (dvs. øst for by- og industriområder samt større punktkilder). Der er ingen statistisk signifikant forskel mellem gennemsnit (ved t-test) og spredning (F-test) i disse zoner. Der kan således ikke konstateres forhøjede dioxinindhold i eksponerede landzoner, hvilket vil sige at der ikke kan ses en forurening fra punkt- og fladekilder i det omgivende land. De to landzoner kan følgelig slås sammen til samlet landzone, med gennemsnit ligeledes $0,7 \pm 0,2$ ng/kg I-TEQ.

Derimod ligger gennemsnittet af byzonen ca 8 gange højere med $6,2 \pm 5,6$ ng/kg I-TEQ, hvilket er statistisk signifikant forskelligt fra den samlede landzone. Der er en væsentlig større variation i byzonen, og en mere skæv fordeling, hvilket ytrer sig ved at spredning er stor og at medianen ligger under gennemsnittet.

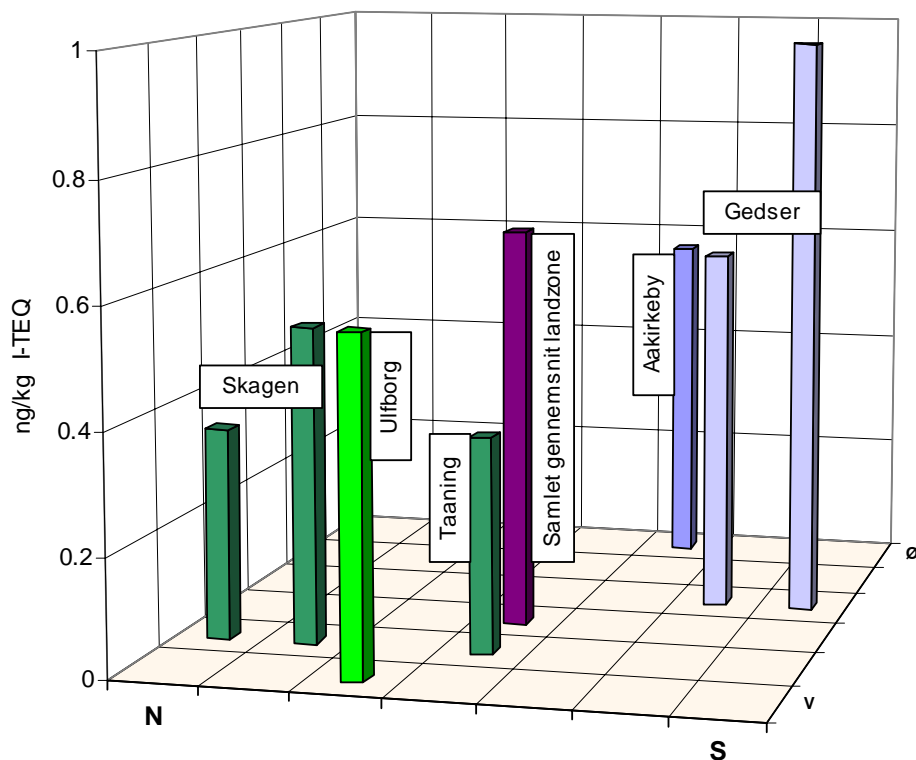
Figur 3 viser den overordnede geografiske fordeling i Danmark. I-TEQ indholdet i de geografisk yderste reference landzoner er afsat i et "kort". Geografisk er der tilsyneladende en svag stigning fra nord mod syd.



Figur 1. Geografisk fordeling af dioxin i jord zoneopdelt i reference- og eksponeret landzone samt byzone, i hver zone sorteret efter ng/kg I-TEQ.



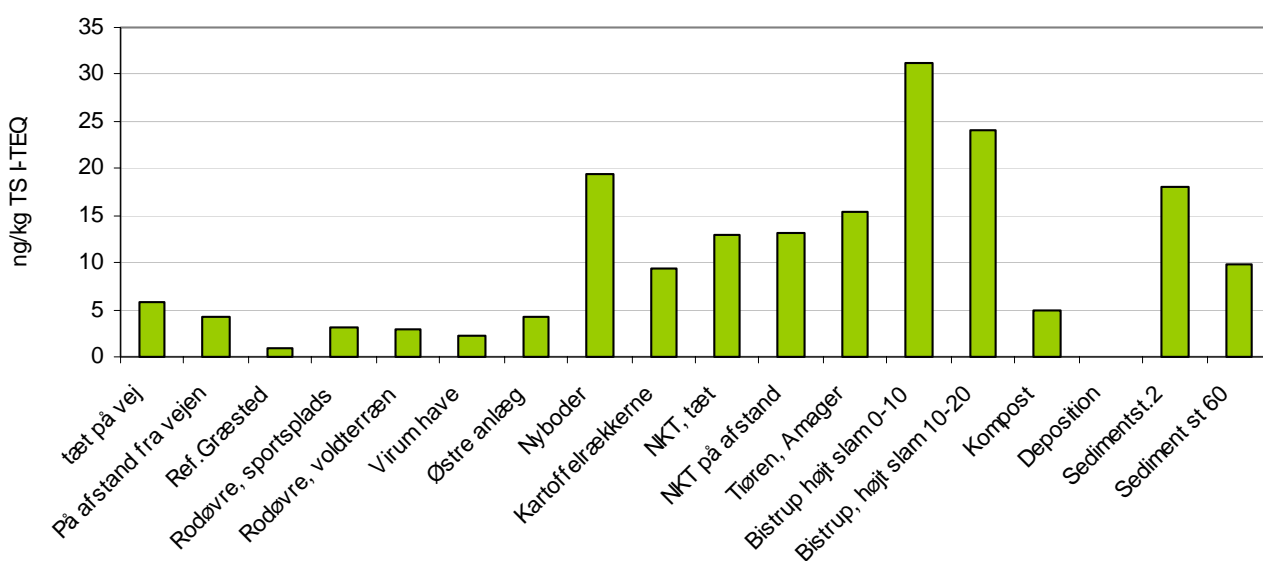
Figur 2. Geografisk fordeling af dioxin i jord, ng/kg I-TEQ. Gennemsnit med minimum og maksimum samt median for landzone (reference, eksponeret og samlet) samt byzone.



Figur 3. Geografisk fordeling af dioxin i jord. "Kort" over ng/kg I-TEQ i de yderste reference landzoner. Til sammenligning det samlede gennemsnit for landzone.

Andre undersøgelser

Som nævnt i indledningen har firmaet Niras i samarbejde med MST udført en parallel undersøgelse i Københavnsområdet. En figur udarbejdet af Niras, der viser en sammenligning med nogle af DMUs resultater, er med tilladelse gengivet i Figur 4.



Figur 4. Sammenligning mellem Niras og DMUs resultater for Dioxin i jord i Kbh. og forskellige andre prøver, ng/kg I-TEQ. Figuren er gengivet med tilladelse fra Niras og MST.

De Københavnske prøver er på figuren placeret mellem Rødovre og Tiøren. Det ses at Østre Anlæg har samme dioxin- niveau som Rødovre, og at Nyboder ligger højest med ca. 19 ng/kg I-TEQ, fulgt af Tiøren og NKT. Vanløse resultatet (Figur 1) er næsten identisk med Kartoffelrækkerne. Resultaterne passer udmærket sammen. Det fremgår som en vigtig konstatering, at NKT nær og NKT på afstand er på samme niveau, ligesom Tæt på vej og På afstand fra vej, og de to Rødovre prøver taget i forskellig afstand fra Vestforbrænding. Dette viser at heller i byområder kan det i disse tilfælde konstateres nogen veldefineret og afgrænset lokal effekt fra enkelte punktkilder – det ser ud som om dioxin er udbredt over hele området. Dette er måske ikke overraskende i betragtning af at det maksimale nedfald finder sted nogle km fra kilderne, og ved høje skorstene i endnu længere afstand. Derved blandes nedfaldene og griber ind over hinanden i en zone med høj kildetæthed. Hertil kommer at den store transport- og anlægs aktivitet i byzone sandsynligvis bidrager til en opblanding.

Resultaterne for byområder er på niveau med Holmes et al. (1998) som undersøgte jord i typisk engelsk byzone, og fandt gennemsnitligt omkring 25 ng/kg I-TEQ i London. Niveauet for landzone i nærværende undersøgelse er sammenligneligt med resultater fra Spanien (Eljarrat et al., 1997a), mens resultater fra Australien (Gaus et al., 2001) eller New Zealand (Buckland et al., 1998) er noget lavere. Resultaterne for slamgødet jord er sammenlignelige med resultater fra Sverige (Rappe et al., 1997) og Spanien (Eljarrat et al., 1997b).

Kompost og grannåle

Status

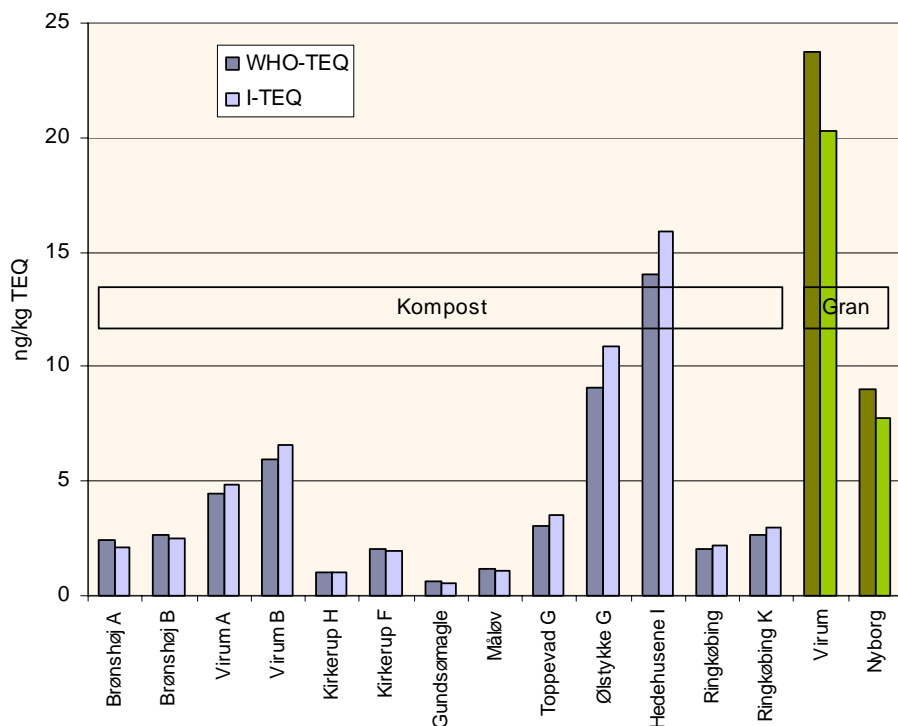
I alt 11 kompostprøver er indsamlet og analyseret, 9 fra Nordsjælland og 2 fra Ringkøbing-området, heraf 7 havekomposter, 3 kommunale komposter og 1 kompost fra en jordforbedrings virksomhed. Der er indsamlet 7 prøver af grannåle fra forskellige steder i landet, hvoraf 2 er analyseret

Plan

Det er ikke planlagt at indsamle flere kompost prøver. Prøver af grannåle er indsamlet fra Virum og Nyborg, samt fra depositions stationerne dvs. Fredensborg, Ulfborg, Botanisk have i København og Bornholm. Det er hensigten at korrelere dioxin indholdet i grannåle til deposition, luft, jord og kompost.

Resultater

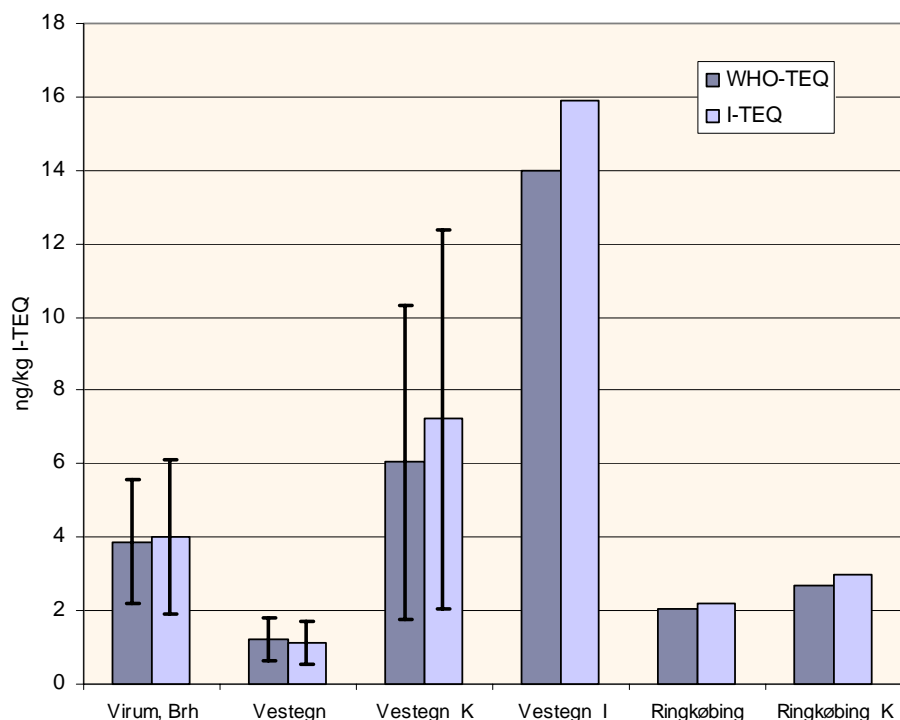
Dioxin indholdet i alle prøver af kompost og 2 prøver af grannåle er vist i Figur 5.



Figur 5. Dioxin i kompost og grannåle fra Nordsjælland, Vestegnen, København og Ringkøbing. Forkortelser: A&B dobbeltbestemmelser, G genbrugsplads, K kommunalt, I Industrielt, øvrige er havekompost, H kun halvt omsat, F fuldt omsat.

Figur 5 viser resultater i både ng/kg ts I-TEQ og WHO-TEQ og det ses at forskellen ikke er stor. Have- kompost prøverne fra Brønshøj og Virum er analyseret i dobbeltbestemmelse (A & B). Resultaterne går fra 0,5-16 ng/kg I-TEQ med gennemsnit 4,3 ng/kg I-TEQ, dvs. af samme størrelsesorden som spildevandsslam. Figur 6 viser udvalgte gennemsnit og spredning. Modsat hvad de indledende resultater kunne tyde på, synes der alligevel ikke at være tale om en geografisk veldefineret variation. Bl.a. ses en højere TEQ i Virum end i Brønshøj, som ligger nærmere ved Kbh. centrum. Lavest er en havekompost fra Gundsømagle i N-sjælland, mens Ringkøbing prøverne er højere end

gennemsnitligt i havekompost fra Vestegnen v. Kbh. Uden tvivl fordi lokale forhold samt omsætningsgraden af komposten gør sig gældende.



Figur 6. Gennemsnit \pm spredning ng/kg I-TEQ hhv. WHO-TEQ for kompost inddelt efter klasse, dvs. havekompost, kommunal og industriel kompost fra hhv. villaområde N for og i Kbh (Virum og Brønshøj), Vestegnen V for Kbh. samt Ringkøbing området. Forkortelser: K kommunalt, I industrielt, øvrige er havekompost.

En fuldt omsat havekompost (Kirkerup F) havde dobbelt så højt et indhold som en delvist omsat fra samme sted (Kirkerup H), hvilket viser at koncentrationen stiger under omsætningen. Dette skyldes formentlig hovedsagelig at voluminet bliver formindsket under omsætningen, mens dioxin indholdet er konstant. Dog mener nogen forskere, at der kan dannes dioxin under komposterings processen, især hvis der er visse chlorerede stoffer (precursorer) til stede, f.eks. pentachlorophenol (Öberg, 1992). Prøverne af kommunal kompost (markeret G og K i Figur 5 og 5) havde alle højere indhold end havekompost fra samme område. Den højeste værdi fandtes i kompost fra jordforbedrings virksomheden (Hedehusene I). Årsagen til den højere koncentration i kommunal og industriel kompost er formentlig ikke at der tilføres eller dannes dioxin i disse anlæg, selvom dette selvfølgelig ikke kan udelukkes; men snarere at der indsamles store mængder af haveaffald fra forskellige steder, hvilket forøger risikoen for at kontaminerede portioner blandes ind i affaldsmiksen.

Dioxin i grannåle er internationalt accepteret til vurdering af dioxin nedfald over land. Et program for opsamling af gennemdryp gennem grantræer er i gang, omtalt i Depositions afsnittet. Grannåleprøven fra Virum er udtaget fra en tagrende og indeholder betydeligt mere dioxin end kompost fra samme sted, hvilket sikkert skyldes grannålenes vokstige overflade, som optager mere dioxin fra luft og nedbør end græs og blade. Der er til sammenligning udtaget en prøve af nedfaldne grannåle fra samme sted. Prøven fra Nyborg er udtaget fra en plantage i eksponerings zonen nærved KK, men på det foreliggende grundlag kan dioxin indholdet ikke siges at være forhøjet af denne grund.

Forslag til opfølgende projekt

Et opfølgende program for kommunal og industriel kompost.

Et landsdækkende analyseprogram for nedfaldne grannåle indsamlet i plantager, haver eller parker. Dette vil give et bedre indtryk af dioxin forureningen end jordprøver.

• Grannåle program, plantager og parker 10 prøver, indsamling og analyse af PCDD/F	60 kkr
• Opfølgende kommunalt kompost program 10 prøver, indsamling og analyse af PCDD/F	60 kkr
• Rapport	20 kkr
I alt	140 kkr

Bioaske

Formål: At undersøge om dioxin i aske fra halmfyr i landbruget udgør et miljøproblem.
At estimere den årlige emission fra denne kilde

Status

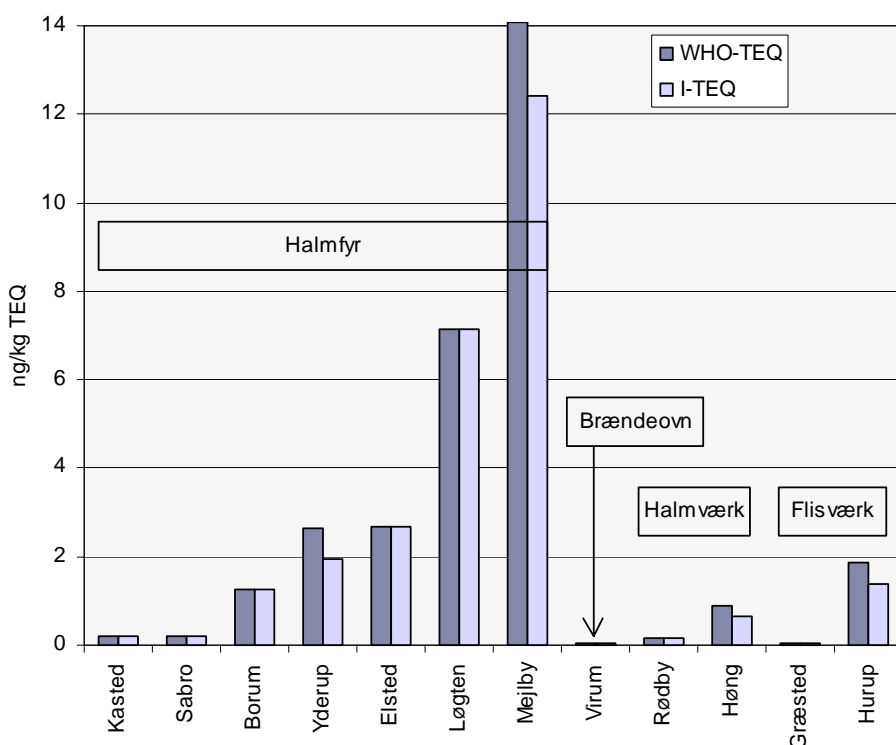
DMU har indsamlet og analyseret 7 askeprøver fra mindre halmfyr (gårdfyr) fra Århus området bistået af Århus Amt. Desuden er analyseret 4 aske prøver fra flis- og halmfyrede varmekæder samt en askeprøve fra en villa brændeovn. Endvidere har DMU for Forskningscentret for Skov & Landskab (FSL) analyseret 12 prøver af aske fra flisfyr.

Plan

Alle prøver iht. planen er udtaget og analyseret, og der er ikke yderligere planlagt.

Resultater

Alle prøver fra gårdfyr bestod af bundaske. Halmfyrene var af ensartet størrelse og konstruktion, over halvdelen af samme fabrikat (Faust). Der blev udelukkende fyret med halm, bortset fra et enkelt fyr som også brugtes til lidt papiraffald.



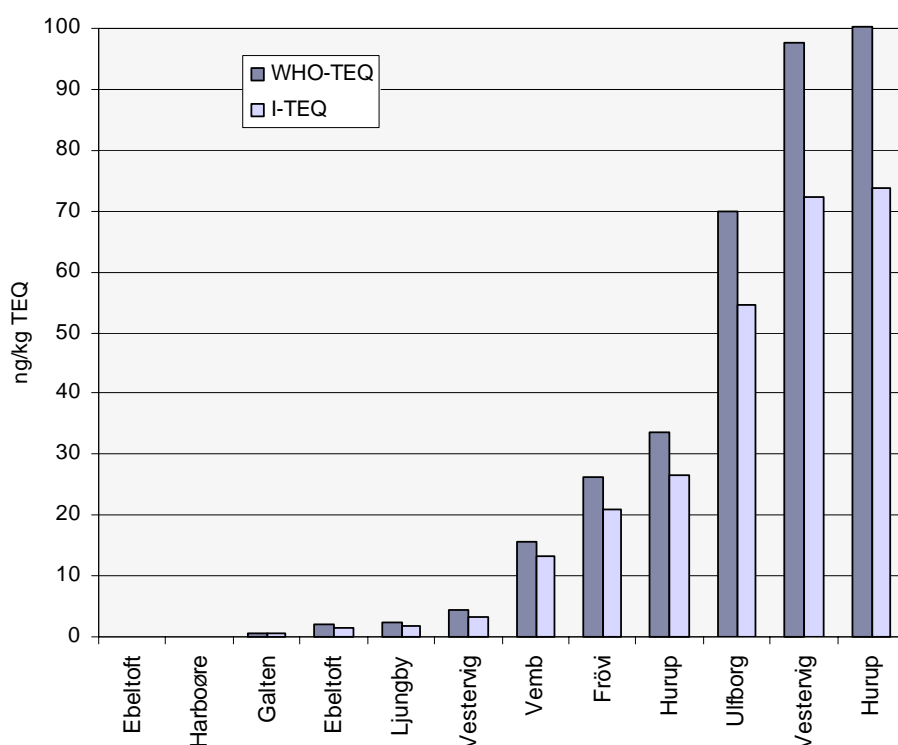
Figur 7. PCDD/F i aske fra halmfyr, brændeovn og varmekæder, ng/kg WHO-TEQ og I-TEQ

Figur 7 viser resultaterne for halmfyraske i ng/kg I-TEQ og WHO-TEQ sorteret i stigende orden, samt resultater for brændeovn og varmekæder. Der ikke er stor forskel på I-TEQ og WHO-TEQ for nogen af prøverne. Dioxinindholdet i halmfyraske går fra 0,2-12 ng I-TEQ/kg med gennemsnit 3,7 ng I-TEQ/kg.

Årsemissionen på landsbasis i halmfyr aske er ud fra dette gennemsnit 3,7 g I-TEQ.

Variationen spænder over en faktor 60, hvilket er overraskende meget i betragtning af fyrenes og brændslets store ensartethed. Det er ikke undersøgt om variationen er systematisk eller en tilfældig. Variationen er betydeligt større end de forventede forskelle i halmens indhold af chlorid, der ganske vist ikke er målt, men som anslås til være under en faktor 2. Hertil kommer at indflydelsen af chlorid-indholdet formodentlig ikke er stor, indenfor de grænser som forekommer naturligt i brændslet.

Indholdet i asken fra villa- brændeovnen og de 2 halmfyrede og 2 flisfyrede varmekærker havde gennemsnits indhold på hhv. 0,4, 0,7 og 0,03 ng/kg I-TEQ. Det ses endvidere, at såvel halm- som flisfyrede varmekærker generelt ligger lavere end halmfyrene, samt at de laveste TEQ-værdier for alle typer fyr er af samme størrelsesorden.

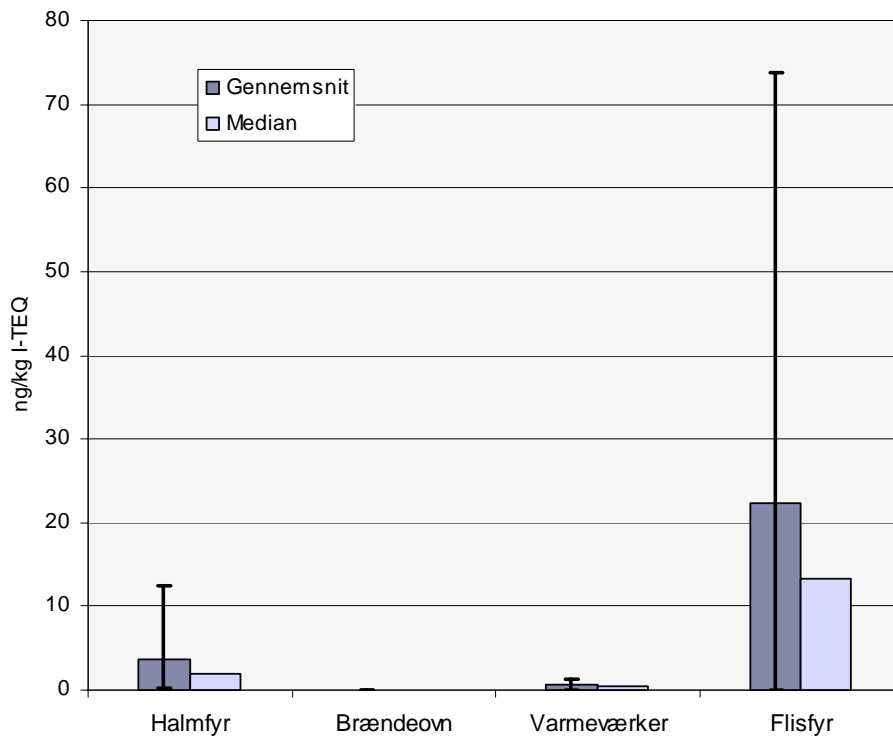


Figur 8. PCDD/F i aske fra flisfyr, ng/kg WHO-TEQ og I-TEQ. Refereret med tilladelse fra FSL.

Figur 8 viser resultaterne for de 12 askeprøver fra flisfyr i forbindelse med undersøgelsen udført for FSL, og refereres her med tilladelse fra FSL. Variationen er endnu større end for halmfyr, idet resultaterne går fra 0,02-74 ng/kg I-TEQ med gennemsnit 24 ng/kg I-TEQ. Det vides heller ikke her om variationerne er tilfældige eller systematiske. Den overraskende store variation er bemærkelsesværdig og vanskelig at forklare. Det er usandsynligt at årsagen er variationer i det anvendte træflis, som er et ret ensartet brændsel, selvom en forurening af brændslet i ikke helt kan udelukkes. Dette viser sig også i den ringe forskel mellem indholdet i dansk og svensk aske, idet sidstnævnte (Ljungby og Frövi) ligger helt inden for det danske koncentrationsområde. Dette antyder at variation i brændslet betyder mindre end andre forhold, såsom driftsforholdene, forbrændingsbetingelserne og muligvis fyrenes konstruktion.

På den anden side antyder variationen at der findes et potentiale for at nedbringe de højeste koncentrationer.

Figur 9 viser en oversigt over deskriptiv statistik af koncentrationen i hver type askeprøve udtrykt i ng/kg I-TEQ. Figuren sammenfatter alle data, og giver et samlet indtryk af de store indbyrdes koncentrationsforskelle mellem de undersøgte asketyper.



Figur 9. Gennemsnit, minimum, maksimum og median for alle typer askeprøver, ng/kg I-TEQ.

Perkolat

Formål: At undersøge om dioxin i perkolat fra lossepladser udgør et miljøproblem, f.eks. for grundvand.

Status

Der er analyseret 2 prøver af perkolat fra hhv. et almindeligt og et særligt deponi. Der er udviklet en metode som udnytter væskeekstraktion på 20 l perkolat.

Plan

Det er planlagt at indsamle yderligere perkolat fra Avedøre Holme i København, Skårup Losseplads ved Skanderborg, Glatved Strand Losseplads på Djursland samt Gerringe Losseplads ved Rødby eller Hasselø Nor Losseplads ved Nykøbing F.

Metode

Dioxin-koncentrationen i perkolat er meget lav, hvorfor der må anvendes et stort prøvevolumen. Efter resultaterne fra en række forforsøg ekstraheres 20 l perkolat fordelt i 4 stk. 5 l glasflasker med toluen umiddelbart efter prøvemodtagelsen.

Resultater

Tabel 1 viser de hidtidige resultater. Der er analyseret en prøve fra Hedeland losseplads ved Tune nær Roskilde (almindeligt affald), omtalt i sidste statusrapport, og fra Seden strand nær Odense (special affald). Tabel 1 indeholder også detektionsgrænser og gennemsnit for perkolat. Ved at analysere de 20 l samlet som enkeltbestemmelse har det været muligt at halvere den analytiske detektionsgrænse. Det ses der ikke kan påvises nævneværdige koncentrationer i perkolatprøven fra Tune, idet alle værdier ligger nær detektionsgrænserne. Dobbeltbestemmelsen passer heller ikke særlig godt sammen, fordi usikkerheden er stor så tæt på detektionsgrænsen. Derimod kan der med sikkerhed påvises dioxin i prøven fra Seden Strand, som indeholder 0,06 pg/l I-TEQ, omkring det 5 dobbelte af Tune-prøvens gennemsnit.

Til sammenligning viser Tabel 1 dioxin-koncentrationer i regnvand. Gennemsnit for et år 1996-97 fra Lille Valby meteorologiske station nær DMU i Roskilde er 1,2 pg/l I-TEQ, og for 2002 fra Fredensborg DMU station 2,8 pg/l I-TEQ. Koncentrationen i perkolat fra Seden Strand er derfor omkring 46 gange mindre end i regnvand fra Fredensborg. Så selv om dioxin kan påvises i perkolat, må det - i disse tilfælde - have væsentligt mindre miljømæssig betydning end regnvand, f.eks. for grundvandet.

Dette forhold skyldes dels en meget ringe opløselighed i vand, og dels en kraftig adsorption til kulpartikler, f.eks. sodpartikler. Dette passer med resultaterne for de enkelte congenere. OCDD er således den højst forekommende congener i perkolat, og også højst forekommende i regnvand. Men det er samtidig den tungest opløselige, og den der er stærkest bundet til kulpartikler. 2,3,7,8-TCDF forekommer i begge perkolat prøver, formentlig fordi denne congener er den mest vand opløselige, og den der er svagest bundet til kul, hvorfor den lettere trænger gennem deponi-lagene. Lignende bemærkninger gælder de øvrige i perkolat påviste congenere, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF og OCDF, der alle er de højt forekommende i regnvand. Teoretisk set kunne dioxin i det undersøgte perkolat derfor stamme fra nedbør.

Tabel 1. Dioxin i perkolat og regnvand

Sted	Seden Strand		Tune				LI. Valby	Fredensb
Position	Stige Ø		Hedeland				Risø-st.	DMU-st.
Amt	Fyn		Roskilde				Roskilde	Fr.borg
Dato udtaget	18/11/02		10/09/01				1996-7	2002
Prøvetype	Perkolat	Det.gr.	Perkolat		Det.gr.		Regn	Regn
DMU prøvenr.	2,1645		11,027	11,028	Gns		Gns	Gns
Prøvevolumen, l	20	20	10	10	10	10	6	8
Konc.-enhed	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l
2378-TCDD		0,07				0,1		0,5
12378-PeCDD		0,05				0,1	0,5	0,8
123478-HxCDD		0,08				0,2	0,0	0,7
123678-HxCDD		0,06				0,1	0,6	1,3
123789-HxCDD		0,06				0,1	1,0	0,9
1234678-HpCDD	1,2	0,2				0,3	4,8	29
OCDD	5,1	0,5	<i>0,8</i>	<i>1</i>	<i>0,9</i>	1	12	200
2378-TCDF	0,1	0,05		<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	0,1	0,7	1,0
12378-PeCDF		0,03		0,2	0,2	0,1	1,7	0,6
23478-PeCDF		0,04				0,1	0,4	1,4
123478-HxCDF	0,1	0,04				0,1	1,0	1,5
123678-HxCDF	0,1	0,04				0,1	1,0	1,0
123789-HxCDF		0,05				0,1	0,3	0,3
234678-HxCDF		0,04				0,1	0,8	1,0
1234678-HpCDF	0,8	0,04		0,2	0,2	0,1	1,9	13
1234789-HpCDF		0,1				0,2	0,0	0,6
OCDF	1,1	0,1				0,2	1,5	63
WHO-TEQ	0,05		<i>0,0001</i>	<i>0,02</i>	<i>0,01</i>		1,4	2,9
I-TEQ	0,06		<i>0,001</i>	<i>0,02</i>	<i>0,01</i>		1,2	2,8

Tom plads = ej påvist, *kursiv* = usikker påvisning, Gns = gennemsnit, Det.gr. = detektionsgrænser

Affaldsforbrænding. Bromerede dioxiner

Formål: At vurdere udslip til røggas og restprodukter af bromerede dioxiner (PBDD/F) fra forbrænding af hhv. farligt og kommunalt affald.
At sammenligne udslippet af PCDD/F med PCDD/F.

Status

Der er udviklet metode til analyse af PBDD/F i røggas og flyveaske. 16 røggas prøver fra Kommune Kemi i Nyborg (KK, farligt affald) og Vestforbrænding vest for København (VF, kommunalt affald) er analyseret for PBDD/F og PCDD/F.

Plan

18 prøver af restprodukter fra røggas rensning (VF & KK) analyseres for PBDD/F og PCDD/F.

Resultater

Der er på VF og KK udtaget 2 røggas prøver i dobbeltbestemmelser på 2 ovnlinier (VF ovn 4 og 5, KK ovn 3 og 4), 8 prøver hvert sted. Begge anlæg er udstyret med røggas rensning specielt til dioxin, og prøverne er udtaget på rensset røggas.

Tabel 2 viser hvilke PBDD/F stoffer (congenerer) der er målt. Der findes dels dibenzo-p-dioxin (DD), dels dibenzofuran (DF). Disse kan enten være rent bromeret, eller mixet chloreret/bromeret. I nogle tilfælde er målt specifikke komponenter, f.eks. den mixet chloreret bromerede 1-Br-2,3,7,8-Cl₄-DD, eller den rent bromerede 2,3,7,8-TBDF; disse findes i den standard blanding som har været anvendt til analysen, hvilket er en forudsætning for at kunne identificere og kvantificere enkeltkomponenter. Desuden er angivet en sum for hvert massespor, f.eks. Sum Br-Cl₃-DD = summen af alle isomere komponenter (dvs. med samme sumformel og masse), som er fremkommet ved at integrere alle toppe på de tilhørende massespor ved GC/MS analysen. Disse summer findes også selvom specifikke stoffer er målt, f.eks. 2,3,7,8-TBDD og Sum TBDD. Summen af summer for samme stofgruppe er angivet med fed skrift, f.eks. Sum PBDD = Sum TBDD + Sum PeBDD. Totaler er samlede summer, f.eks. Total DD = Sum Mixede DD + Sum PBDD.

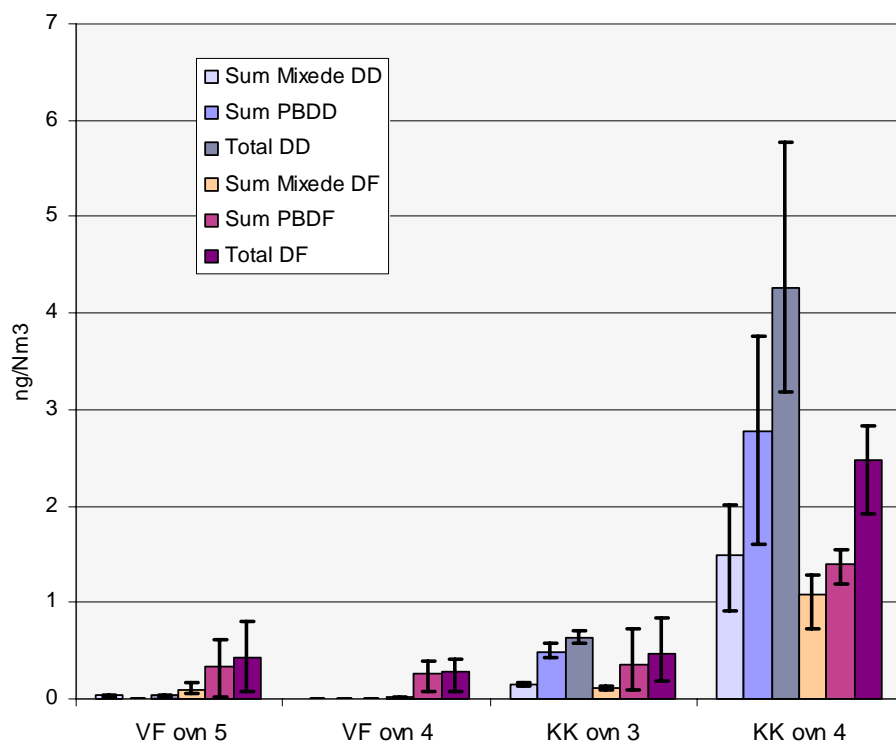
Tabel 2. Målte PBDD/F med tildelte toksicitets faktorer (TEF)

<i>Dibenzo-p-dioxiner, DD</i>	<i>TEF</i>	<i>Dibenzofuraner, DF</i>	<i>TEF</i>
Sum Br-Cl ₃ -DD		3-Br-2,7,8-Cl ₃ -DF	0,1
1-Br-2,3,7,8-Cl ₄ -DD	0,5	Sum Br-Cl ₃ -DF	
Sum Br-Cl ₄ -DD		1-Br-2,3,7,8-Cl ₄ -DF	0,05
2,3-Br ₂ -78-Cl ₂ -DD	1	Sum Br-Cl ₄ -DF	
Sum Br ₂ -Cl ₂ -DD		Sum Br ₂ -Cl ₂ -DF	
Sum Mixede DD		Sum Mixede DF	
2,3,7,8-TBDD	1	2,3,7,8-TBDF	0,1
Sum TBDD		Sum TBDF	
1,2,3,7,8-PeBDD	0,5	1,2,3,7,8-PeBDF	0,05
Sum PeBDD		2,3,4,7,8-PeBDF	0,5
Sum PBDD		Sum PeBDF	
		Sum PBDF	
Total DD		Total DF	

Desværre findes ikke noget officielt TEQ system for PBDD/F. Men hvis man forudsætter at de bromerede og de mixede er lige så toksiske som de chlorerede med samme halogen-positioner, bliver det muligt at tildele hver enkeltcongener en toxicitets ækvivalent faktor (TEF), også anført i Tabel 2. F.eks har 2,3,7,8-TBDD fået tildelt I-TEF for 2,3,7,8-TCDD (= 1), og 2,3,4,7,8-PeBDD er tildelt I-TEF for 1,2,3,7,8-PeCDD (= 0,5) osv.

Der er analyseret op til og med de pentabromerede isomere, idet de hexabromerede og højere viste sig for tungt flygtige til at give et brugbart signal under gaschromatografien.

Figur 10 viser resultaterne i form af gennemsnit, minimum og maksimum af summer og totaler for hvert anlæg og ovnlinie i ng/Nm³.

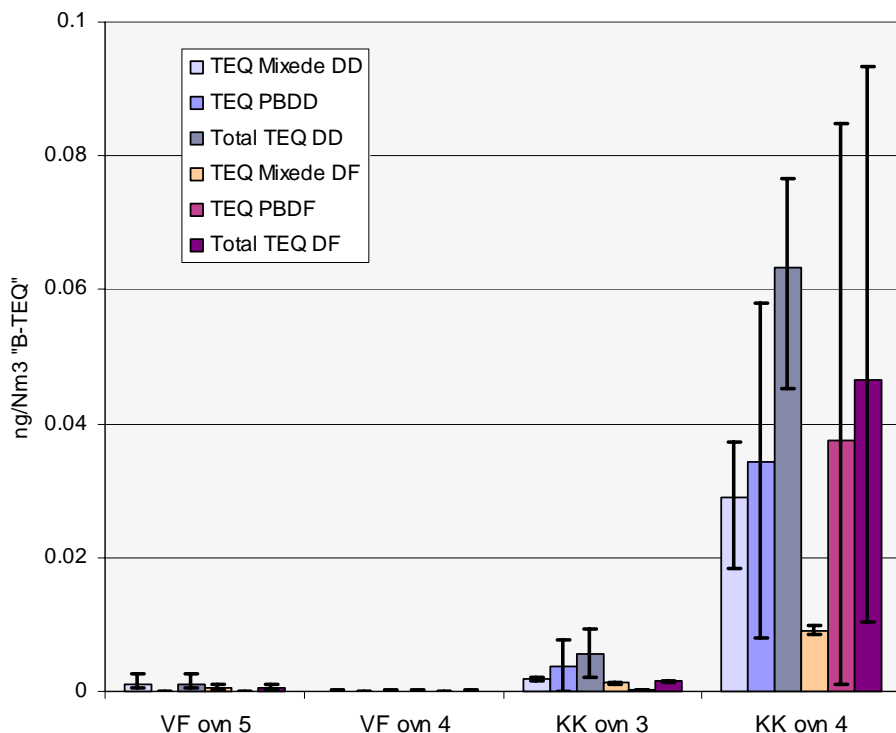


Figur 10. Bromerede dioxiner i røggas fra affaldsforbrænding. Summer af mixede chlore-ret/bromeret samt rent bromerede dibenzo-p-dioxiner (DD) og dibenzofuraner (DF). Gennemsnit, minimum og maksimum af resultater for hver ovnlinie på VF og KK.

Det ses at VF ligger lavest på begge ovnlinier, og at KK oven 3 kun ligger lidt over VF oven 5, hvorimod KK oven 4 skiller sig ud med noget højere værdier. Dette skyldes formentligt at affaldet på KK indeholder mere brom end på VF, men det kan også betyde noget, at røggasrensningen er designet til PCDD/F og ikke til PBDD/F. En anden forskel er at på VF dominerer furanerne, mens der på KK er mere ligeligt fordelt mellem furaner og dioxiner med de sidstnævnte højest.

Ved at multiplicere koncentrationen af hver congener med tilsvarende TEF iflg. Tabel 2 og addere produkterne bliver det muligt at beregne nogle uofficielle "B-TEQ" ud fra de foreliggende resultater. Disse TEQ indeholder imidlertid ikke bidrag fra de enkeltcongener som der ikke er analyseret for, dvs. nogle mixede samt de højere halogenerede fra hexa til octa, hvorfor resultatet af denne grund er for lavt. På den anden side er PBDD/F muligvis mindre toksisk end PCDD/F.

Figur 11 viser de på denne måde beregnede værdier i ng/Nm^3 "B-TEQ". Som det ses, træder tendenserne endnu tydeligere frem end i Figur 10. Alle værdier ligger under den gældende grænseværdi for PCDD/F i røggas fra affaldsforbrænding, $0,1 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ I-TEQ, men der findes som bekendt ingen grænseværdi for PBDD/F i røggas. Variationerne er også meget store, hvilket hovedsageligt skyldes variationer i emissionen. Den del af variationen der stammer fra den analytiske usikkerhed er betydeligt lavere iflg. dobbeltbestemmelserne (ikke vist på figuren).

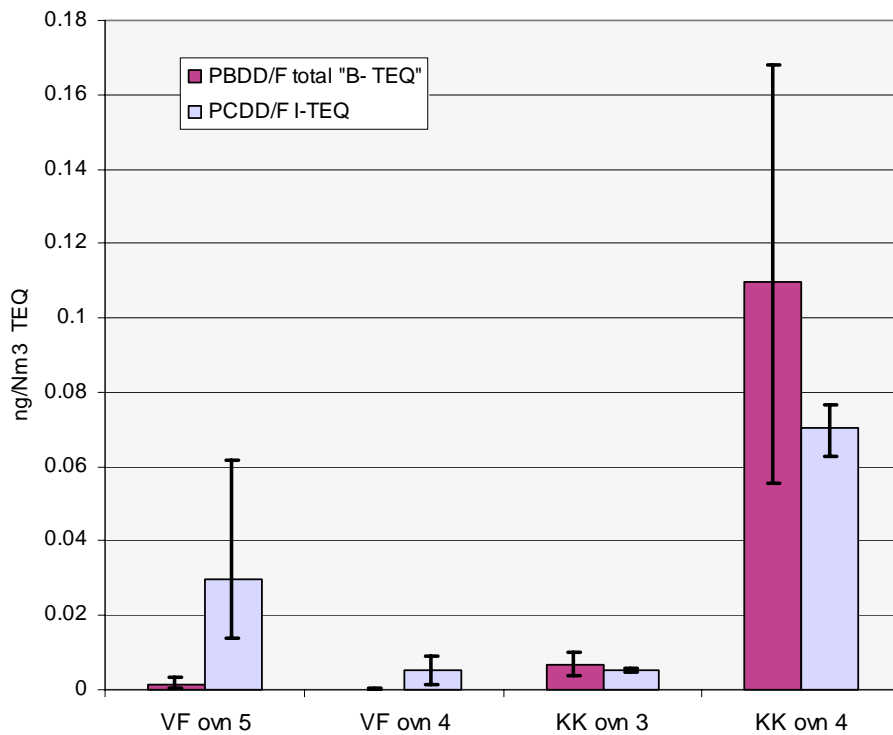


Figur 11. TEQ i bromerede dioxiner i røggas fra affaldsforbrænding. Gennemsnit, minimum og maksimum af resultater for hver ovnlinie på VF og KK i ng/Nm^3 uofficielle "B-TEQ" af mixede chloreret/bromeret samt rent bromerede dibenzo-p-dioxiner (DD) og dibenzofuraner (DF).

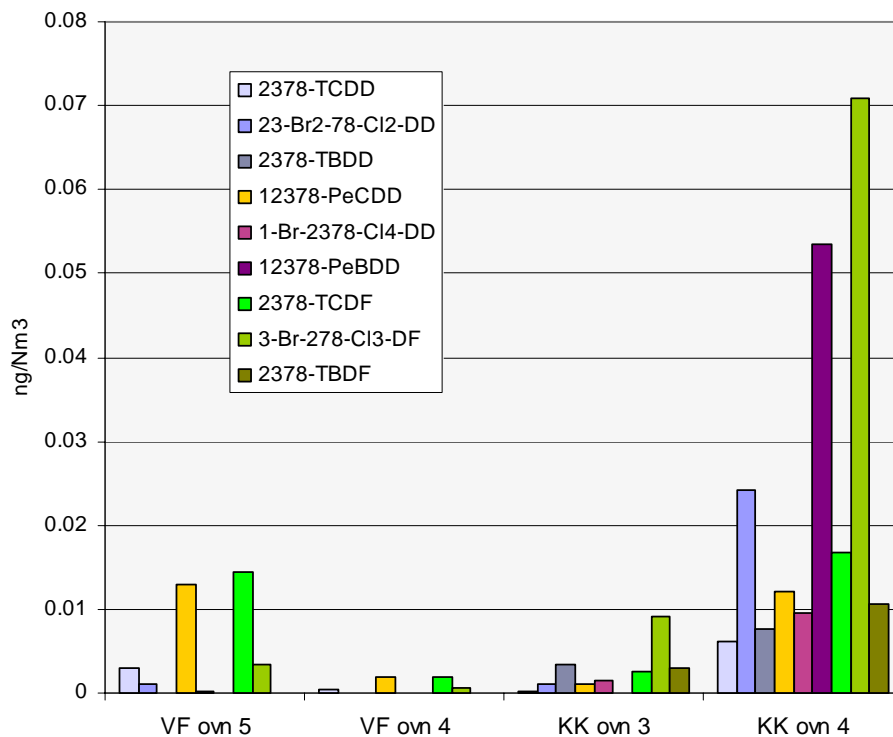
Figur 12 viser en sammenligning af PBDD/F "B-TEQ" (samlet total TEQ af DD og DF) med PCDD/F I-TEQ, gennemsnit, minimum og maksimum for hver ovnlinie og anlæg. Som det ses, ligger B-TEQ på VF betydeligt under I-TEQ, hvorimod "B-TEQ" på KK ligger over, særlig på ovnlinie 4. Det vil sige at PBDD/F spiller en underordnet rolle på VF, mens det faktisk betyder en del på KK. Muligvis som nævnt fordi KK har mere brom i affaldet. Endvidere ses at I-TEQ på KK ovn 3 indtager laveste og ovn 4 den højeste værdi af alle, samt at alle I-TEQ ligger under grænseværdien $0,1 \text{ ng}/\text{Nm}^3$. Det vil sige at røggas rensningen for PCDD/F har fungeret acceptabelt på alle ovnlinier.

En anden mulighed for at sammenligne PBDD/F med PCDD/F består i en sammenligning stof for stof. Dette kan kun lade sig gøre i de tilfælde, hvor tilsvarende bromerede og chlorerede eller mixede enkeltstoffer er målt, f.eks. 2,3,7,8-TBDD med 2,3,7,8-TCDD osv.

Figur 13 viser en sådan sammenligning af gennemsnit af enkeltcongenerer for hver ovnlinie på VF og KK.



Figur 12. Sammenligning af PBDD/F med PCDD/F i røggas fra affaldsforbrænding. PBDD/F total "B-TEQ" og PCDD/F I-TEQ, ng/Nm³. Gennemsnit, minimum og maksimum af hver ovnlinie på VF og KK.



Figur 13. Sammenligning af enkelt kongener af PBDD/F med PCDD/F i røggas fra affaldsforbrænding. Gennemsnit af resultater for hver ovnlinie på VF og KK, ng/Nm³.

Figur 13 viser resultater for 3 grupper af enkeltstoffer, idet hver gruppe indeholder en rent chloreret, en mixet og en rent bromeret congener med samme antal halogenatomer (X = Br og/eller Cl) i de samme positioner:

<i>Grundformel</i>	<i>Chlorerede</i>	<i>Mixede</i>	<i>Bromerede</i>
1. 2,3,7,8-TXDD:	2,3,7,8-TCDD	2,3-Br ₂ -7,8-Cl ₂ -DD	2,3,7,8-TBDD
2. 1,2,3,7,8-PeXDD:	1,2,3,7,8-PeCDD	1-Br-2,3,7,8-Cl ₄ -DD	1,2,3,7,8-PeBDD
3. 2,3,7,8-TXDF:	2,3,7,8-TCDF	3-Br-2,7,8-Cl ₃ -DF	2,3,7,8-TBDF

Det ses af Figur 13, at på VF dominerer rent chlorerede congenere; der kan ses antydning af mixede congenere på begge ovnlinier – især 3-Br-2,7,8-Cl₃-DF- men ikke af rent bromerede. På KK er det omvendt, her dominerer de bromerede congenere, idet de rent chlorerede congenere i alle grupper lavere end mindst én tilsvarende bromeret eller mixet congener. De højeste koncentrationer findes på ovn 4 af den rent bromerede 1,2,3,7,8-PeBDD og den mixede 3-Br-2,7,8-Cl₃-DF; sidstnævnte er også højest på ovn 3. I flere tilfælde forekommer koncentrationer af samme størrelsesorden, f.eks. på KK ovn 4 hvor 2,3,7,8-TCDD er næsten identisk med 2,3,7,8-TBDD, og det samme gælder 2,3,7,8-TCDF og 2,3,7,8-TBDF samt 1,2,3,7,8-PeCDD og 1-Br-2,3,7,8-Cl₄-DD.

Det er måske ikke overraskende at der er forskel mellem VF, som brænder kommunalt affald, og KK, som brænder farligt affald, f.eks. elektronikskrot bestående af printplader med et stort indhold af bromerede flammehæmmere, herunder poly-bromerede diphenyl-ethere (PBDE). Disse kan formentlig virke som precursorer (dvs. udgangsstoffer) som ved en kemisk ringslutning direkte danner PBDD/F. Da PBDD indeholder to etherbindinger, kan det forventes at der fortrinsvis dannes PBDD ud fra PBDE, som indeholder den ene etherbinding i forvejen. Men der findes en alternativ kemisk proces - den såkaldte *de NOVO* syntese - som kan danne PBDD/F ved forbrændingen ud fra brom og alm. organisk affald, uden at der er precursorer til stede. Dette er kendt fra dannelsen af PCDD/F ved en tilsvarende kemisk reaktion. Men ved *de Novo* syntese dannes især PBDF. Muligvis er dette hovedprocessen på VF, hvilket kan være en forklaring på forskellen i congener- mønstret mellem KK og VF.

Forslag til opfølgende projekt.

Program for bromerede dioxiner i røggas på KK. Programmet forudsættes at kunne udføres i forbindelse med den normale røggas analyse på KK, hvorved prøvetagning spares. Programmet omfatter indflydelse af røggasrensning og forbrændingsbetingelser.

- 16 røggas prøver analyseres for PBDD/F rapport 110 kkr
25
- I alt 135 kkr

Komælk

Formål: At finde baggrundsværdien for PCDD/F og coplanar PCB i mælk fra køer på græs.
At konstatere eventuelle geografiske eller regionale forskelle
At konstatere en eventuel indflydelse af punktkilder eller diffuse kilder

Status

Alle de planlagte 42 prøver er indsamlet. Der er gennemført et metodeudviklingsarbejde for at forbedre detektionsgrænsen og reproducerbarhed, og for at analysere for coplanare PCB på samme prøve, i forbindelse med modernælkprojektet. Analyserne af prøverne er i gang.

Prøver

Prøverne er indsamlet med bistand fra Fødevareregionerne og Dansk Kvæg (DK, Landbrugets Rådgivnings Center, Århus). Der er opnået en geografisk dækning af hele landet. Efter forslag fra DK er antallet af prøver i de Jyske amter proportionalt med malke kvægholdet i hvert amt. Der er for hver prøve indhentet oplysninger om landbruget, besætningen, mælkeydelse mv.

Amt	Sted
Bornholms	Hasle, Åkirkeby.
Frederiksborg	Annisse, Arrenæs, Græsted, Skibby.
Fyns	Kerteminde, Rudkøbing, Strib, Tommerup.
Københavns	Soderup.
Nordjyllands	Bindlev, Bælum, Dronninglund, Sindal, Års.
Ribe	Bramming, Hejnsvig, Nr. Nebel.
Ringkøbing	Lomborg, Sdr. Felding, Spjald, Ulfborg, Vildbjerg.
Roskilde	Ll. Karleby, Ll. Skensved.
Storstrøms	Kettinge.
Sønderjyllands	Højer, Skærbæk, Sommersted, Varnæs.
Vejle	Børkop, Nr. Snede.
Vestsjællands	Kalundborg, Ruds Vedby, Skælskør.
Viborg	Roslev, Thisted, Tjele.
Århus	Alrø, Kolind, Samsø.

Metodeudvikling

Princip: Fedtet, som indeholder PCDD/F og PCB, ekstraheres fra mælken med pentan/ether efter samme metode som beskrevet for modernælk af Sundhedsstyrelsen og Fødevareredirektoratet (1999). Fedtet fjernes fra prøven, som derefter renses ved væskechromatografi, hvorefter PCDD/F og coplanar PCB adskilles ved kromatografi på aktivt kul. Prøven analyseres ved højtopløsende GC/MS.

Der er sammenlignet fedtrensning ved destruktion med H_2SO_4 (svovlsyre, klassisk metode) og ved diffusion gennem silicone membraner (membran metode).

Der er afprøvet to kombinationer af væskechromatografi, hhv:

Kiselgel NaOH // kiselgel H_2SO_4 // sur Al_2O_3 (normal DMU metode)

Kiselgel H_2SO_4 // kiselgel NaOH // basisk Al_2O_3 .

Desuden er sammenlignet split/splitless injektion på GC (normal metode) med on-column injektion, der teoretisk set vil give et bedre signal.

Sammenligningen er foretaget i alle kombinationer, og et uddrag af resultaterne ses i tabel 3.

Tabel 3. Metodeafprøvning for komælk, pg/g f

Forsøg	1	2a	2b	3	4	5a	5b	6
Fedt rensning bemærkn	H ₂ SO ₄	Membran 250 ml	Membran 250 ml	H ₂ SO ₄	Membran 2x250 ml	Membran 1x500 ml	Membran 1x500 ml	Membran 1x500 ml
	2 t	0 - 24 t	24 - 48 t	2 t	2x24 t	24 t	24 t	48 t
Kiselgel-Al ₂ O ₃	B/S-S	B/S-S	B/S-S	S/B-B	S/B-B	S/B-B	S/B-B	S/B-B
2378-TCDD		0,9						
12378-PeCDD								
123478-HxCDD								
123678-HxCDD								
123789-HxCDD								
1234678-HpCDD	1,7	3,7	1,8	8,5				7,4
OCDD	4,0	5,1		71	19	9,9	12	10
2378-TCDF								
12378-PeCDF							1,1	
23478-PeCDF	0,6							
123478-HxCDF								
123678-HxCDF								
123789-HxCDF								
234678-HxCDF								
1234678-HpCDF				4,9				
1234789-HpCDF								
OCDF				16		11		
WHO-TEQ PCDD/F	0,05	0,04	0,01	0,14	0,002	0,002	0,56	0,1
I-TEQ	0,05	0,04	0,01	0,22	0,02	0,02	0,57	0,1
CB77 copl	22,1	35,4	20,9	33,1	6,0	8,6	6,8	3,5
CB126 copl	2,2	5,7		3,8	2,7	3,0	2,1	2,9
CB169 copl					0,20			0,53
WHO-TEQ PCB	0,22	0,57	0,00	0,38	0,27	0,31	0,21	0,29
WHO-TEQ total	0,27	0,61	0,14	0,52	0,28	0,31	0,77	0,37
Genfindning	%	%	%	%	%	%	%	%
2378-TCDD ex	59	73	15					
12378-PeCDD ex	58	72	11	42	82	74	73	79
123678-HxCDD ex	54	65	73	39	61	57	50	70
1234678-HpCDD ex	56	32	13	39	63	57	51	70
OCDD ex	51	62	11	18	44	46	45	57
2378-TCDF ex	57	73	12		15	24	23	11
12378-PeCDF sa	62	75	9	35	76	74	73	83
23478-PeCDF ex	57	66	13	39	80	63	67	77
123678-HxCDF ex	55	50	11	49	73	67	62	77
123789-HxCDF sa	57	64	10		14	35	31	13
234678-HxCDF ex	47	57	13	40	73	64	55	82
1234678-HpCDF ex	46	50	10	79	88	59	55	82
1234789-HpCDF sa	49	61	9	26	53	54	51	64
OCDF ex	47	56	10	34	60	59	50	68
13C-CB77 ex	87	77	20	59	101	86	93	124
13C-CB126 ex	78	33	22	65	99	80	80	110
13C-CB169 ex	67	25	21	69	92	75	85	109

Tom plads = ej påvist, *kursiv* = usikker påvisning, BS/-S = basisk/sur kiselgel- sur Al₂O₃

Forsøg 2b er en ekstra membran-diffusion efter forsøg 2a, for at se om der herved kan indvindes yderligere stof. Som det ses af genfindingerne kunne der indvindes 10-20%. Forsøg 5a og 5b er dobbeltbestemmelser.

Som det ses af Tabel 3, giver metode 3-6, der anvender basisk Al_2O_3 , dårlig genfinding af 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF og 1,2,3,7,8,9-HxCDF. Desuden er der for forsøg 4 og 5 ingen påvisning af 1,2,3,7,8-HpCDD, og for forsøg 4-6 lave resultater for CB-77. Disse forsøg er derfor problematiske. Ved alle membran forsøg var der fedtresten i prøven, som hurtigt ødelagde GC kolonnen ved on-column injektion. Dette efterlader metode 1 som den bedste. Denne er tilmed en modificeret udgave af DMUs normale metode til biota.

Som det ses, varierer resultaterne temmelig meget. Detektionsgrænsen er omkring 0,5 pg/g fedt for hver congener, det er ikke lykkedes at presse den ned på de ønskede 0,1 pg/g f som anføres i litteraturen.

Dette kan skyldes at DMUs 12 år gl. højtopløsende GC/MS Kratos Concept 1S, ikke er så følsomt som de nyeste instrumenter. Det vurderes, at dette ikke kan bringes til at køre bedre end det gør i øjeblikket. Der er af denne grund bestræbelser i gang for at sammenligne med FDs nyere GC/MS'er i Søborg og Ringsted. Hvis afprøvningen viser, at DMUs GC/MS er på højde med de nyere instrumenter, kan prøverne analyseres her, i modsat fald kunne FD muligvis køre prøverne. Også Slagteriernes Forskningsinstitut i Roskilde har et nyt instrument.

Forslag til opfølgende projekter

Det er hensigten at anvende komælk som en indikator for dioxin belastningen fremover. I nærværende projekt viste det sig uventet vanskeligt at indsamle prøverne, hvilket bl.a. skyldes manglende kontakter indenfor kvægbruget. Det vil være en betydelig fordel, såfremt man fremover indhentede prøverne fra de samme kvægbrugere, som kunne indgå en fast aftale om dette.

Bromerede flammehæmmere er fundet i betydelige mængder i slam, og forekommer formentlig i mælk. Disse bromerede stoffer kan meget vel udgøre et af fremtidens alvorlige miljøproblemer. Dette er ikke tidligere undersøgt i Danmark. De indsamlede mælkeprøver udgør et unikt materiale som det foreslås at analysere for bromerede flammehæmmere, specielt PBDEer.

- | | |
|--|---------------|
| • Bromerede flammehæmmere i komælk | |
| 43 eksisterende prøver analyseres for PBDE | 215 kkr |
| • Rapport | 25 kkr |
| | I alt 240 kkr |

Modermælk

Modermælk er den foretrukne internationale indikator for human eksponering. Det nærværende projekt har til formål at fastslå niveauet af dioxin i dansk modermælk, og konstatere om der er regionale forskelle.

Status

Der er indsamlet 9 prøver gennem mødregrupper i Roskilde og København. Det er vanskeligt på denne måde at opnå prøver iht. WHO-kravene, dvs. førstegangsfødende mødre under 30 år, idet de fleste nybagte mødre er for gamle. Indsamlingsprogrammet fortsætter med prøver iflg. WHO i samarbejde med Rigshospitalets fødeafdeling, og om nødvendigt andre hospitalers. Metodeudviklingen for analysen er gennemført på komælk, og beskrevet under dette. Eftersom dioxin niveauet i modermælk er betydeligt højere, forventes analysen ikke at give problemer.

Prøver

De første prøver er indsamlet som et tilfældigt udsnit (stikprøve) af mødre. De er derfor mere repræsentative for dansk modermælk end WHO prøver, der har en aldersfordeling og muligvis også en etnisk fordeling, der afviger fra befolkningsgennemsnittet.

Forslag til opfølgende projekt

Bromerede flammehæmmere er i svenske undersøgelser fundet i modermælk. De indsamlede prøver af modermælk vil udgøre et unikt materiale som det foreslås at analysere for bromerede flammehæmmere, specielt PBDEer.

- Bromerede flammehæmmere i modermælk
20 eksisterende prøver analyseres for PBDE 100 kkr
 - Rapport 25 kkr
- I alt 125 kkr

Deposition

Indledning

Deposition af dioxin – især over havet - er af væsentlig betydning for den humane eksponering, som især sker gennem intagelse af fødevarer. Formålet med projektet er at estimere den årlige deposition af dioxin på udvalgte steder i Danmark. Ved projektets start fandtes ikke en brugbar metode til dette. Derfor blev der udviklet en særlig metode – en prøvopsamler - til direkte opsamling af bulk-depositionen, dvs. at både våd og tør deposition opsamles i en åben tragt. Som et vigtigt supplement til den fri bulk deposition gennemføres et program for opsamling af gennemdryp gennem grantræer ved samme metode, hvilket giver et uafhængigt tjek af resultaterne. Filosofien bag dryp- metoden er at en granplantage kommer i ligevægt med atmosfæren, og i det lange løb modtager lige så meget dioxin fra nedbør som den afgiver til gennemdryp.

Målingerne er gennemført ved DMUs station ved Fredensborg som ligger i landzone, og ved Ulfborg som en reference landzone. Positionen ved Fredensborg har meteorologisk set en god beliggenhed, er repræsentativt for Nordsjælland og ligger nær Esrum sø, hvor sø depositions projektet gennemføres som omtalt i Sediment afsnittet. Desuden indgår stationen også i luft måleprogrammet som omtalt i Luft kapitlet. Ulfborgs beliggenhed nær den Jyske vestkyst gør at denne station til en vis grad er udtryk for nedfaldet over Vesterhavet, hvorfor den formodentlig kan indgå som havreference. Resultater omtalt i Jord kapitlet tydede på at der sker en væsentlig eksponering af jord fra luften i byzone. Der er derfor oprettet en ny målestation i Botanisk Have inde i København for at undersøge byzone. Da nedfald over havet er vigtigt, og der for nyligt er kommet international fokus på dioxin i Østersøen, er der oprettet en ny station på Bornholm.

Status

Metode til opsamling af bulk-deposition er udviklet med et teknisk set vellykket resultat. Målinger af bulk-deposition og gennemdryp for et år gennemført ved Fredensborg, og et halvt år bulk deposition ved Ulfborg. Der er oprettet ny stationer i København og på Bornholm. Til disse er bygget og opstillet det nødvendige antal prøve opsamlere.

Plan

- Målinger af dioxin i bulk deposition ved Fredensborg og Ulfborg fortsætter 2003
- Målinger af gennemdryp af dioxin i grannåle ved Fredensborg fortsætter 2003
- Målinger dioxin i bulk deposition på Bornholm (Åkirkeby) til monitorering af nedfald over Østersøen, og i København (Botanisk Have) til monitorering af nedfald i et bymiljø gennem 2003

Prøve programmet varetages af Forskningscenter for Skov og Landskab (FSL). En oversigt over måleprogrammet er vist i Tabel 4.

Tabel 4. Plan for måling af bulk deposition af dioxin

Station, lokalitet	I eller nær	Amt	Måling
Frederiksborg skovdistrikt	Esrum sø	Frederiksborg	2003 *#
Ulfborg skovdistrikt	Jysk vestkyst	Ringkøbing	2003
Botanisk have	København	Københavns	2003 #
Åkirkeby	Østersøen	Bornholms	2003

* Inkl. opsamling af gennemdryp, # inkl. luft måling

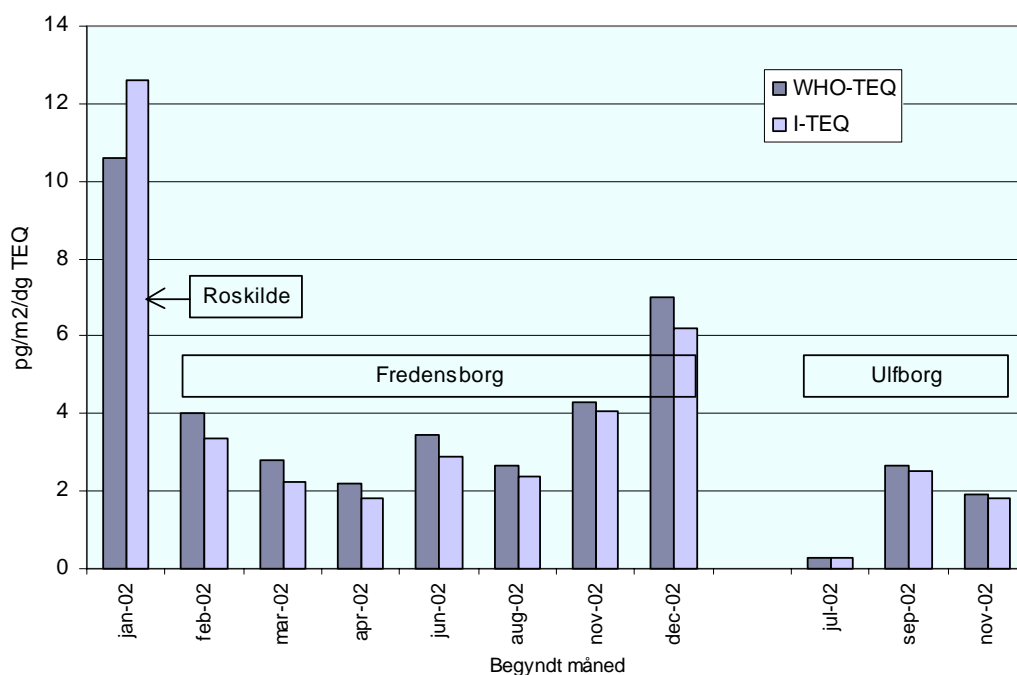
Der er ved hver station opstillet flere prøvetagere, idet parallel- prøver analyseres samlet (poolet). Vintermånederne analyseres separat mens sommermånederne pooles parvis for at opnå tilstrækkelig stofmængde, således at året inddeles i 9 perioder. Om sommeren er koncentrationen lavere og mere konstant, hvorfor to måneders tidsopløsning er tilstrækkeligt.

Metoder

Den udviklede prøveopsamler består af en åben glastragt tilsluttet et kvartsuldsfilter, der tilbageholder partikelbundet PCDD/F, og et XAD-2 filter, der tilbageholder opløst og gasformigt dioxin. Det gennemstrømmende vand fra nedbør opsamles i en beholder til bestemmelse af volumen. Udstyret er helt i glas og holdes frostfrit om vinteren med elektriske varmelegemer, der også kan smelte sne. Prøvetagerne er monteret i rustfri holdere med lysafskærmning 1,5 m over terræn. Gennemdryp i Fredensborg blev opsamlet i 4 trage 23 cm Ø med areal 0,043 m², samlet areal 0,17 m². Deposition blev opsamlet i trage 30 cm Ø med areal 0,07 m², i Fredensborg 2 med samlet areal 0,14 m², i Ulfborg kun 1 med areal 0,07 m². Det er hensigten fremover at anvende 2 parallelle prøveopsamlere ved alle stationer.

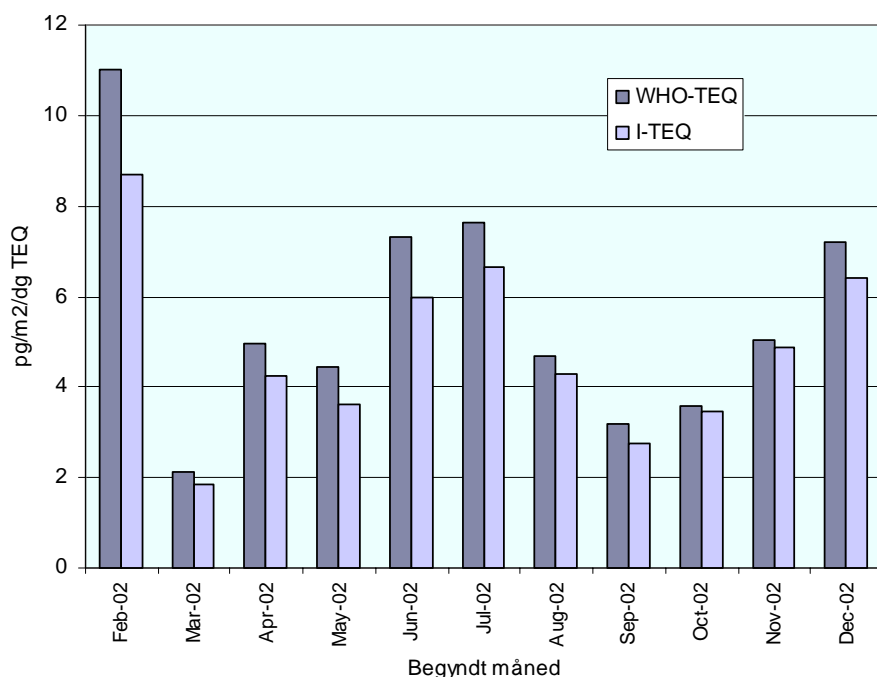
Resultater

Resultaterne for deposition ved Roskilde, Fredensborg og Ulfborg i 2002 er vist i Figur 14.



Figur 14. PCDD/F i deposition ved Roskilde, Fredensborg og Ulfborg 2002 i månedsprøver, sommermåneders prøver er poolet af flere enkeltprøver, pg/m²/dg I-TEQ og WHO-TEQ..

Det ses af Figur 14, at der er minimum Fredensborg april og maksimum Roskilde januar, hhv. 2 og 12 pg/m²/dg I-TEQ. Muligvis skyldes det høje januar resultat en geografisk forskel, men det vil vise sig ved fortsættelsen af programmet. Ved Ulfborg er juli prøven nede på 0,3 pg/m²/dg I-TEQ, hvilket skyldes beliggenheden ved den Jyske vestkyst, hvor den rene luft blæser ind fra Vesterhavet. Forskellen mellem sommer og vinter skyldes et større udslip om vinteren f.eks. fra forbrænding til opvarmning, og formentligt også at det stærke sommerlys til en vis grad nedbryder dioxin i atmosfæren ved en fotokemisk proces.



Figur 15. PCDD/F i gennemdryp gennem grantræer ved Fredensborg 2002, månedsprøver. $\text{pg/m}^2/\text{dg}$ I-TEQ og WHO-TEQ.

Figur 15 viser resultaterne for gennemdryp i månedsprøver ved Fredensborg. Som det ses er forløbet gennem året noget mere kompliceret end ved fri deposition, idet der er minimum forår og efterår og maksimum sommer og vinter. Sommer maksimum skyldes formentlig den større nedbør og højere temperatur om sommeren, som kan vaske adsorberet dioxin af grannålene i træerne. Men også nedfaldet af grannåle varierer gennem året, dels når træerne fælder nålene, dels pga. nedfald ved stormepisoder, hvilket bidrager til at komplicere forløbet. Absolut maksimum er februar og minimum marts med hhv. 9 og 2 $\text{pg/m}^2/\text{dg}$ I-TEQ, altså meget nær det samme som ved fri deposition på samme sted.

Tabel 5 viser det samlede resultat for deposition og gennemdryp på begge stationer.

Station	Fredensborg		Fredensborg		Fredensborg		Ulfborg	
	Deposition		Gennemdryp		Gns dep & dryp		Deposition	
Prøve Periode	1-Feb-02 20-Jan-03		1-Feb-02 20-Jan-03		1-Feb-02 20-Jan-03		6-Jul-02 14-Feb-03	
Varighed, dg	353		353		353		223	
Enhed	WHO-TEQ	I-TEQ	WHO-TEQ	I-TEQ	WHO-TEQ	I-TEQ	WHO-TEQ	I-TEQ
$\text{pg/m}^2/\text{periode}$	1290	1120	2000	1730	1640	1420	370	360
$\text{pg/m}^2/\text{dg}$	3,6	3,2	5,7	4,9	4,7	4,0	1,7	1,6
$\text{mg/km}^2/\text{år}$	1,3	1,2	2,1	1,8	1,7	1,5	0,61	0,58
$\text{g/DK}/\text{år}$	59	51	91	78	75	65	27	26

Gns. = gennemsnit, DK = Danmarks landareal 44000 km^2

Det samlede resultat for hele måleperioden (= summen af alle delperiode- resultater) er anført, hvorfra det daglige gennemsnit beregnes ved division med samlet varighed. Herudfra udregnes det årlige gennemsnit pr km², samt det årlige gennemsnit for Danmarks landareal (sat til 44000 km²). Som det ses er der ingen stor forskel på WHO-TEQ og I-TEQ. Det samlede resultat for deposition og gennemdryp ved Fredensborg er hhv. 3,2 og 4,9 pg/m²/dg I-TEQ. Disse resultater stemmer godt overens, hvilket er udtryk for metodens pålidelighed. Depositionen ved Ulfborg er nede på 1,6 pg/m²/dg I-TEQ pga. beliggenheden ved den Jyske vestkyst. Resultaterne er i rimelig overensstemmelse med en nyere undersøgelse i Flandern (Lieshout et al., 2001).

Gennemsnit af deposition og gennemdryp ved Fredensborg er 4,0 pgm²/dg I-TEQ, hvilket svarer til årligt 65 g I-TEQ på Danmarks areal, udregnet som om der var samme deposition overalt som ved Fredensborg. Dette er naturligvis ikke tilfældet, men resultatet stemmer alligevel rimeligt med emissionen fra de kendte danske kilder, som er estimeret til omkring 100-180 g/år I-TEQ. Herved tages ikke hensyn til at emissionen i byer formentlig er højere, samt til de øvrige regionale forskelle.

Når gennemdryp resultatet er noget højere, kan det skyldes at granplantagen har en høj opsamlings effektivitet i kraft af den "ru" overflade og at grannålene, der frit kan falde ned i opsamlere, pga. deres voksagtige overflade som også har optaget dioxin fra luften. En teknisk faktor ligger i at prøvopsamlerne i granplantagen befinder sig i dyb skygge, hvilket forhindrer at allerede opsamlet dioxin kan nedbrydes af solens UV-lys. I frit opstillede opstillede prøveopsamlere, som solen kan skinne ned i, kan dette ikke helt forhindres trods lysafskærmning. Dette viser sig også ved at "feltgenfindingen" er lavere for den fri deposition end for gennemdryp, dvs. genfinding af ¹³C-mærkede PCDF- standarder (såkaldte felt-spikes) som sættes til kvartsuldsfiltret inden eksponeringen. Det må overvejes om lysafskærmningen kan forbedres. Men det er vanskeligt uden at det influerer på opsamlingen, bl.a. virker indersiden af glastragten som et hulspejl, der kan koncentrere lyset på filterrøret, og en stor afskærmning vil ændre vindforholdene. Der er iværksat nogle forsøg for at undersøge lys-effekten.

Forslag til udvidelser af projektet.

Et mere omfattende bulk-depositions program ved flere stationer nær Østersøen, Kjeldsnor og muligvis Gedser.

Deposition ved andre stationer, i et år.

• Pr. station pr. år, materialer og prøveudtagning	55 kkr
9 PCDD/F analyser	45 kkr
I alt pr. station pr. år	100 kkr
• 2 stationer	200 kkr
• Rapport	25 kkr
I alt	225 kkr

Luft

Formål

- At måle baggrundskoncentrationen og årstidsvariationen af dioxin i luft
- At måle forskellen mellem by-og landzone.
- At finde om der er sammenhæng mellem luft og deposition.
- At finde en sammenhæng mellem sediment- deposition og luft.

Status

Efter en række forforsøg blev det besluttet at anvende samme metode som i USAs luftmåleprogram. Der er gennemført fuldt opsamlingsprogram omfattende 12 månedsprøver gennem 2002 ved Fredensborg. I forbindelse hermed er udført evalueringsforsøg. Der er desuden analyseret en luftprøve ved Gundsømagle i et brændeovns kvarter i fyringssæsonen. Der er oprettet en ny målestation i Botanisk Have i Københavns centrum, og målingerne er igangsat.

Plan

Målingerne ved Fredensborg fortsætter 2003.

Målinger gennem 2003 på ny station i Botanisk Have i København

Metode

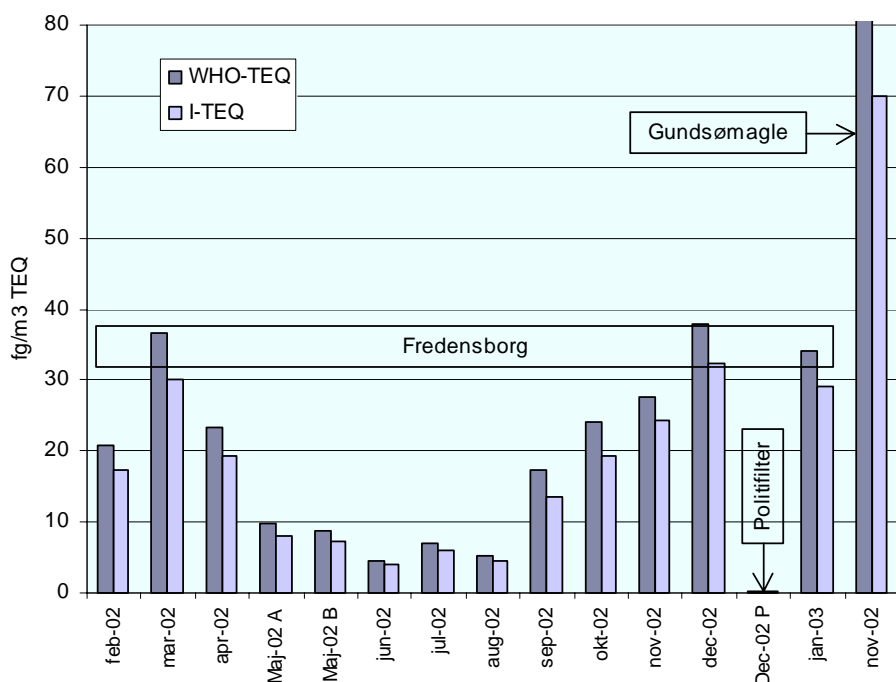
Der anvendes samme metode som i det nationale måleprogram for dioxin i luft i USA (Cleverly et al., 2001, Ferrario et al., 2001). Der anvendes high-volume samplers for at opnå tilstrækkelig analytisk følsomhed. Der suges pr. måned omkring 4000 m³ luft gennem et filtretog bestående af et kvartsfiberfilter (QFF), som tilbageholder partikler, fulgt af to 5 cm polyurethan skum filtre (PUF-filtre), der absorberer gasformigt dioxin. De 3 filtre analyseres samlet. Flow registreres løbende på en data logger, og er gennemsnitligt 130 m³ i døgnet. Samplern er monteres lysafskærmet for at undgå at UV-lys nedbryder allerede opsamlet dioxin (især på QFF filtret). Dette tjekkes også ved at QFF filtret før eksponeringen spikes med (dvs. tilsættes) en felt spike mix indeholdende 3 ¹³C-mærkede PCDF standarder, som analyseres efter eksponeringen.

Resultater

Figur 16 viser de samlede resultater anført i den internationalt foretrukne enhed, fg/m³ (femtogram pr. kubikmeter, 1 fg = 10⁻¹⁵ g = 1/1000 pg) såvel WHO-TEQ og I-TEQ. Som det ses af Fredensborg- resultaterne, findes et sommerminimum juni og et vintermaksimum december med hhv. 4 og 32 fg/m³ I-TEQ. Minimumet er meget dybt og mere udtalt end tilfældet var for deposition samme sted. Gennemsnittet for hele måleåret er 17 fg/m³ I-TEQ. Dette resultat ligger inden for resultaterne fra det flamske måleprogram for dioxin i luft (Lishout et al., 2001), men er højere end modelberegnete resultater af Jaarsveld & Schutter (1993), som estimerede 4 fg/m³ I-TEQ gennemsnitligt for hele Danmark.

Gundsømagle prøven er udtaget i et brændeovns kvarter november, og det ses at resultatet er ca. 3 gange højere end Fredensborg samme måned. Dette tyder på lokale kilder, sandsynligvis fra opvarmning. Selvom dette ene forsøg ikke kan bevise at disse kilder er brændeovne, var det eksponerede QFF filter helt sort af sod, hvilket bestemt tyder på forbrændingskilder.

Figur 16 viser også de udførte metode-evaluerings forsøg. Repeterbarheden er evalueret ved et dobbelt forsøg med 2 parallelle prøvetagere (Maj-02 A & B), hvilket krævede opstilling af en ekstra prøvetager. Det ses at resultaterne ligger nær hinanden (CV = 6%).



Figur 16. PCDD/F i luft ved Fredensborg gennem 2002, og ved Gundsømagle i et villakvarter i fyringssæsonen. Månedsprøver, fg/m³ I-TEQ og WHO-TEQ.

Gennembrud gennem prøvetageren er målt ved et særligt forsøg (Dec-02 & Dec-02 P), hvor der efter filtertoget er monteret et ekstra sæt PUF-filtre - et såkaldt "politifilter" - for at absorbere dioxin der slipper gennem (gennembruddet). Dette er analyseret separat, og det ses at resultatet for Dec-02 P er langt under Dec-02, dvs. at gennembruddet er ringe (0,7%). Feltgenfindingen, som viser tabet i filtertoget under prøve udtagningen, var omkring det samme som laboratoriegenfindingen (ikke vist på figuren), hvilket betyder at tabet i prøvetageren er ubetydeligt. Tabet kan stamme fra foto-nedbrydning, kemisk og/eller biologisk nedbrydning, gennembrud og fordampning.

Forslag til opfølgning af luft projektet

Der bør gennemføres målinger ved en reference station for at fastlægge baggrunds niveauet. Fredensborg er i et eksponeret område, hvorfor foreslås målinger ved Ulfborg. Koncentrationen i luft vil kunne sammenlignes med koncentrationer beregnet ud fra udslippet fra kilder, ved en atmosfærisk model. Herved vil det ukendte kilder kunne konstateres. Endvidere vil luft-koncentrationen kunne modelleres fra depositionen og fra indholdet i grannåle og sediment. Modelarbejdet udføres af DMU.

Luftmåling på ny stationen i Ulfborg

- 12 månedes prøver, materialer og udtagning, 70 kkr
- 12 dioxinanalyser 60 kkr

Modelberegninger af dioxin i atmosfæren, sammenhæng med deposition, grannåle, sediment og kilder

- 1,5 mdr forsker 100 kkr

I alt 230 kkr

Søvand

Indledning

Der foreligger i det oprindelige oplæg et ønske om at bestemme dioxin nedfaldet over vandområder, dvs. hav eller indsøer. Dette kræver en bestemmelse af dioxin koncentrationen i sø- og havvand, hvilket er en vanskelig opgave på grund af den meget lave koncentration. Det er nødvendigt at anvende en meget stor vandmængde, hvilket kræver en high volume sampler, hvor vandet suges gennem et dioxin-absorberende filter. Der er derfor udført en række forsøg med dette ved brug af forskellige improviserede prøvetagere. Ved de seneste forsøg anvendtes en Büchnertragt diameter 12 cm, indeholdende et GFF filter og et aktivt kulfilter, som fastholdtes af et beskyttelsesnet i rustfrit stål. Forsøgene blev udført i Roskilde Fjord ved Risø mole. Det var muligt at suge 100 l igennem filtret før det tilstoppede i løbet af omkring et døgn. Resultaterne viste at 100 l prøvevolumen stadig er for lidt til en pålidelig bestemmelse af dioxin i fjordvand, prøvemængden skal anslået forøges til 1000 l for at opnå acceptable resultater. Dette vil teknisk set være muligt ud fra de indhøstede erfaringer, men vil kræve at der konstrueres en prøvetager med et 10 gange så stort filterareal og en kraftigere pumpe.

Status

Forsøg med forskellige high volume samplere gennemført på fjordvand. Resultaterne viste at det er nødvendigt at konstruere en betydelig større prøvetager, hvilket er vurderet til at ligge udenfor projektets rammer. Forsøgene er derfor med Miljøstyrelsen godkendelse ophørt og projektet indstillet.

Sediment

Baggrund

Dioxin indholdet i sediment fra indsøer er ikke tidligere undersøgt i Danmark. Nogen forskere mener at der kan dannes dioxin i sedimentet i indsøer. Men selvom dette ikke er tilfældet, kan dioxin indholdet i sediment fra en indsøer være udtryk for nedfaldet fra luften (depositionen) i området. Også dioxinindholdet i sediment fra fjorde er vigtigt, i den sidste statusrapport berettes om høje koncentrationer i Roskilde Fjord.

Et særligt projekt i Esrum sø går ud på at kombinere målinger af dioxin i sediment med målinger i luft. Herudfra vil der kunne opstilles en balance for dioxin i Esrum sø.

Fluxen af PCDD/F fra luft til vand vil kunne udledes ved en matematisk model, hvilket vil give et uafhængigt tjek af resultaterne fra bulk- depositions metoden i Fredensborg området.

Status

Alle planlagte prøver fra forskellige indsøer og fjorde er indsamlet. Dykkerarbejdet er blevet forsinket pga. den lange vinter med is på indsøer.

Plan

Fjorde:

Haderslev Fjord, Horsens Fjord, Limfjorden, Ringkøbing Fjord, Århus Bugt,
Odense Fjord
Karrebæk Fjord, Roskilde Fjord N, Roskilde Bredning (dybdeprofil),

Søer:

Brabrand Sø, Hald Sø, Nors Sø, Silkeborg Langsø, Søgård Sø,
Arreskov sø
Arresø, Buresø, Esrum Sø, Furesø, Tissø, Tystrup-Bavelse Sø

Prøveudtagning

DMU disponerede over et antal prøver, som er indgået i projektet. Et antal sedimentprøver er udtaget af amterne. De resterende har DMU udtager ved en dykker.

Referencer

- Buckland S.J., Ellis K.H., Salter R.T and Scobie S.E (1998). *Organohalogen Compounds* 39, 101
- David H. Cleverly, Dwain Winters, Joseph Ferrario, John Schaum, Karen Riggs, Pamela Hartford, Darrell Joseph, Tony Wisbith, Aubry Dupuy, and Christian Byrne (2001). The National Dioxin Air Monitoring Network (NDAMN): Measurements of CDDs, CDFs and Coplanar PCBs at 15 Rural and 6 National Park Areas of the United States: June 1998 – December 1999. *Organohalogen Compounds* 51, 1-4.
- Eljarrat E., Caixach J. and Rivera, J. (1997a). *Environ Sci Technol* 31, 2765
- Eljarrat E., Caixach J. and Rivera, J. (1997b). *Organohalogen Compounds* 39, 103
- Frederiksborg Amt. Esrum Sø, tilstand og udvikling 1997-98 (2001). Vandmiljøovervågning nr. 74, Frederiksborg Amt, Teknik & Miljø, Miljøafdelingen,.
- Gaus C., Päpke O., Dennison N., Haynes D., Shaw G.R., Connell D.W. and Müller J.F. (2001). *Chemosphere* 43, 549
- Holmes S., Green N., Lohmann R. and Jones K. (1998). *Organohalogen Compounds* 39, 257
- Joseph Ferrario, Christian Byrne, David H. Cleverly, Dwain Winters, Aubry E. Dupuy, Jr. and John Schaum (2001). US EPA's National Dioxin Air Monitoring Network: Analytical Issues. *Organohalogen Compounds* 50, 35-40.
- Lieshout, L. van, Desmedt, M., Roekens, E., De Fré, R., Van Cleuvenbergen, R, Wewers. M. (2001). Deposition of dioxins in Flanders (Belgium) and a proposition for guide values. *Atmospheric Environment* 35 Supplement No. 1, 23-90.
- DMU (2002). Dioxin måleprogram. Mere viden om kilder og emissioner Statusrapport april 2002.
- Rappe C., Anderson R., Nilsson C. and Nilsson P. (1997). *Organohalogen Compounds* 32, 45
- Sundhedsstyrelsen og Fødevareredirektoratet (1999). Indhold af dioxiner, PCB, visse chlorholdige pesticider, kviksølv og selen i modermælk hos danske kvinder 1993-94.
- van Jaarsveld, J.A., Schutter, M.A.A. (1993). Modelling of the Long-range Transport and Deposition of Dioxins; First Results for NW Europe. *Chemosphere* 27, 131-139.
- Vikelsøe, J., Fauser, P., Sørensen, P. B. & Carlsen, L. (2001). Phthalates and Nonylphenols in Roskilde Fjord. A Field Study and Mathematical Modelling of Transport and Fate in Water and Sediment. The aquatic environment. NERI Technical Report No. 339.
- Vikelsøe, J., Thomsen, M. & Johansen, E. (1998). Sources of phthalates and nonylphenoles in municipal waste water - A study in a local environment. NERI technical report No. 225.
- Vikelsøe, J., Thomsen, M., Johansen, E. & Carlsen, L. (1999). Phthalates and Nonylphenols in Soil – A Field Study of Different Soil Profiles. Ministry of Environment and Energy, National Environmental Research Institute, Department of Environmental Chemistry, Technical Report No. 268.
- Öberg, L. (1992). Dioxin formation from precursors during composting. Contribution to Dioxin 1992, Tampere, Finland.