

Dioxin måleprogram Statusrapport april 2002

Dioxinmissioner: Mere viden om kilder og emissioner

Gennemførte aktiviteter og resultater

Jord.....	2
Kompost.....	11
Bioaske.....	12
Perkolat fra lossepladser	13
Bromerede dioxiner (PBDD/F) i røggas fra affaldsforbrænding	15
Komælk.....	16
Deposition	17
Bulk deposition	18
Grannåle	21
Luft.....	22
Vand.....	25
Sediment.....	29
Referencer	31

Jord

Formål: At finde baggrunds forureningsniveau med dioxin i Danmark.
 At undersøge om der findes geografiske forskelle og egnsforskelle
 At undersøge om der er en indflydelse af industrielle kilder

Analyse af eksisterende prøver

DMU disponerede over et antal jordprøver fra en tidligere undersøgelse over phthalater i jord i Roskilde-området, der bl.a. omfattede jorde gødede med forskellige mængder af slam samt et fredet område (Vikelsøe et al., 1999). Nogle af disse prøver blev analyseret for at få et indtryk af dioxin-niveauet i jord, som ikke tidligere var analyseret, og analysens følsomhed og præcision.

De udvalgte prøver var fra det fredede område Ejby på Hornsherred, der ikke har været dyrket i over 50 år, en mark ved Sundbylille nær Slangerup som er gødet med slam som anbefalet af landbrugskonsulenterne, samt en mark ved Bistrup nær Roskilde som gennem mange år havde modtaget store mængder slam. Prøverne stammede fra dybde 0-10 cm og 10-20 cm. Ejby prøven forelå kun i dybde 10-20 cm, og blev analyseret i dobbeltbestemmelser for at evaluere repeterbarheden af analysen. Resultaterne ses i Tabel 1.

Tabel 1. Dioxin i jordprøver fra Roskilde området

Sted	Ejby	Ejby	Sundbylille	Sundbylille	Bistrup	Bistrup
Dato udtaget	10-5-96	10-5-96	9-26-96	9-26-96	10-25-96	10-25-96
Brug/gødning	Fredet	Fredet	Lav slam	Lav slam	Høj slam	Høj slam
Dybde, cm	10-20	10-20	0-10	10-20	0-10	10-20
Analyseret, g ts	112,05	107,16	107,16	107,7	16,79	17,02
Konc.-enhed	ng/kg ts	ng/kg ts	ng/kg ts	ng/kg ts	ng/kg ts	ng/kg ts
2378-TCDD	<i>0,004</i>		<i>0,003</i>	<i>0,004</i>	0,9	1,2
12378-PeCDD	0,04	0,04	0,03	0,02	7,8	6,0
123478-HxCDD	0,1	0,2			2,3	3,8
123678-HxCDD	0,1	0,1	0,2	0,1	33	23
123789-HxCDD	0,1	0,1	0,2	0,1	11	11
1234678-HpCDD	1,6	1,6	2,0	2,1	401	385
OCDD	3,9	4,5	10	14	8230	3660
2378-TCDF	0,2	0,1	0,2	0,3	14	11,7
12378-PeCDF	0,3	0,2	0,5	0,4	13	12,5
23478-PeCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	3,7	3,3
123478-HxCDF	0,2	0,4	0,3	0,3	9,6	13,4
123678-HxCDF	0,1	0,2	0,1	0,1	6,3	6,8
123789-HxCDF	<i>0,03</i>		<i>0,01</i>	<i>0,01</i>	0,4	1,5
234678-HxCDF	0,1	0,1	0,2	0,1	9,3	8,3
1234678-HpCDF	0,8	0,7	1,8	1,8	232	161
1234789-HpCDF	0,1		0,03	0,02	3	7
OCDF	1,0	0,8	1,8	1,7	659	429
WHO-TEQ	0,24	0,23	0,27	0,26	27	23
I-TEQ	0,23	0,21	0,27	0,26	31	24

Tom plads = ej påvist, *kursiv* = usikker påvisning

Flere konklusioner kan udledes af tabellen:

- Analysemetoden fungerer tilfredsstillende for jordprøver med lav koncentration med hensyn til følsomhed og repeterbarheden.
- TEQ fra det fredede og det lavt slamgødede område er ikke forskellige.
- TEQ fra dybde 0-10 cm og 10-20 cm fra lavt slamgødet jord er heller ikke forskellige (desværre er prøven fra fredet jord dybde 0-10 cm opbrugt, herom senere). Det er derfor tilstrækkeligt at udtage jord fra de øverste 10 cm.
- Derimod ses en større HpCDD, HpCDF, OCDD og OCDF i den lavt slamgødede jord end i den fredede. Disse congenere er højt forekommende i slam, mens de lavere er højt forekommende i deposition. Forekommer af disse lavere congenere er næsten ens i de to områder, hvilket må formodes at afspejle depositionen.
- I den højt slamgødede jord er TEQ omkring 100 gange højere, og faktisk højere end i slam (landsgennemsnit for slam 10 ng/kg ts). Der er her en kun en mindre aftagen af koncentrationen med dybden. DMU disponerer over prøver fra denne lokalitet ned til 60 cm dybde, det kunne være interessant at analysere disse for at konstatere om der under disse forhold er risiko for nedadgående transport.

Prøveplan

Der blev lagt en plan som gik ud på yderligere at analysere 16 jordprøver, heraf 12 udtaget nær større forventede kilder til atmosfærisk udslip såsom industri- eller byområder, elværker eller affaldsforbrændingsanlæg, og 4 reference prøver fjernt fra kendte kilder, for at konstatere om der var forhøjet dioxin i jorden nær kilder.

Kriterier for jordprøver

Prøverne udtages efter følgende kriterier:

- Prøverne skal være repræsentative for mark-, park- eller havejord,
- Der må ikke forekomme direkte forurening fra slam, kemikalier, aske osv. men udelukkende forurening fra luften.
- Eventuelle kilder søges indkredset ved prøver øst og vest for kilderne.
- En passende afstand fra en kilde vil være fra 1 til nogle km.
- Der udtages jord fra de øverste 10 cm.

Prøveindsamling

Det blev iværksat en indsamling af prøver i samarbejde med amterne, som indsendte 3 prøver, og i øvrigt bistod ved udvælgelsen af lokaliteter og kontakten til ejere. De resterende prøver blev udtaget af DMU, som i denne forbindelse fandt det hensigtsmæssigt at indsamle flere prøver end oprindeligt planlagt, idet dette kunne ske næsten uden yderligere udgifter. Motivationen herfor var de første interessante resultater. Hertil kommer at jord er en meget heterogen matrix, hvorfor få enkeltprøver ikke kan give et adækvat indtryk af niveauet i miljøet. En ny dybdeprofil til 40 cm blev udtaget ved Ejby som erstatning for den manglende 0-10 cm prøve herfra. Ejby er et fredet naturområde, der har ligget udyrket hen i over 50 år. Denne lokalitet indgik som en vigtig reference i ovennævnte undersøgelse af phthalater i jord i Roskilde-området (Vikelsøe et al., 1999).

Der blev indsamlet 33 prøver i alt, som stort set alle overholdt de ovennævnte kriterier. Undersøgelsen blev på denne måde udvidet til en egentlig landsdækkende undersøgelse med udstrækning fra Skagen til Gedser og fra Esbjerg til Bornholm. Herved er jord-undersøgelsen blevet betydelig forbedret i sammenligning med den oprindeligt planlagte.

Det var ikke budgetteret med analyser af de 17 ekstra prøver. Men overskridelsen er forholdsvis beskedent (3 uger laboratorietechniker), hovedsagelig fordi det er mere cost-effektivt at analysere prøver i større serier.

Resultaterne af jordundersøgelsen er anført i Tabel 2, som af hensyn til overskueligheden også rummer resultaterne fra Tabel 1.

Table 2 Dioxin i Jord, (ng/kg ts). Jylland.

DMU nr	1,1544	1,1543	1,1542	1,1570	1,1260	1,1258	1,1259	1,1261	1,1257	1,1541
Dato udtaget	06-12-01	06-12-01	06-12-01	12-12-01	11-11-01	09-11-01	09-11-01	11-11-01	09-11-01	06-12-01
Amt	Nordjylland	Nordjylland	Nordjylland	Nordjylland	Århus	Århus	Århus	Århus	Århus	Ringkøbing
Sted	Skagen	Skagen	Ålborg	Ålborg	Århus N	Århus Ø	Århus Ø	Århus V	Skanderb.	Ulfborg
Position	Nordstrand	Højen	V. Hassing	V. Hassing	Lisbjerg	Studstrup	Gl. Løgten	Brabrand	Tåning	
Kilde/formål	Ref DK N	Ref DK N	Elværk	Industri	AFB	Elværk	Ref	Ref	Ref Midtjylland	Ref DK V
2378-TCDD	0,03	0,04		0,06	0,05	0,03	0,05	0,02	0,02	0,03
12378-PeCDD	0,21			0,30	0,17	0,06	0,28	0,15	0,09	0,14
123478-HxCDD	0,09	0,10	0,22	0,22	0,14	0,07	0,19	0,08	0,08	0,15
123678-HxCDD	0,15	0,14	0,20	0,44	0,09	0,68	0,49	0,19	0,20	0,26
123789-HxCDD	0,09	0,16	0,26	0,33	0,22	0,25	0,50	0,20	0,19	0,24
1234678-HpCDD	2,26	2,97	3,89	8,57	1,86	28,49	6,06	3,51	1,75	4,63
OCDD	21,9	38,4	35,1	87,7	13,1	299	55,9	35,2	12,5	40,2
2378-TCDF	0,21	0,56	0,45	0,79	0,96	0,27	0,64	0,79	0,30	0,59
23478-PeCDF	0,47	0,84	0,44	0,75	0,68	0,32	0,69	0,70	0,47	0,68
12378-PeCDF	0,10	0,19	0,11	0,17	0,16	0,07	0,17	0,15	0,12	0,15
123478-HxCDF		0,51	0,31	0,41	0,28	0,16	0,60	0,37	0,31	0,42
123678-HxCDF		0,28	0,12	0,28	0,24	0,14	0,24	0,28	0,20	0,23
123789-HxCDF	0,05	0,09			0,11		0,13	0,10	0,08	0,12
234678-HxCDF	0,15	0,41	0,20	0,26	0,21	0,14	0,23	0,22	0,20	0,24
1234678-HpCDF	2,59	5,16	2,06	11,8	1,71	5,51	2,92	5,96	2,11	3,63
1234789-HpCDF	0,15	0,22	0,14	0,21		0,24	0,20	0,15	0,15	0,16
OCDF	3,72	8,40	2,50	11,3	1,94	23,6	4,01	6,52	3,00	4,30
WHO-TEQ	0,44	0,49	0,31	0,97	0,60	0,69	0,86	0,60	0,39	0,59
I-TEQ	0,36	0,53	0,35	0,91	0,53	0,95	0,77	0,56	0,36	0,56

Tom plads = ej påvist

Table 2 fortsat		Dioxin i Jord, (ng/kg ts). Jylland, Fyn og Sjælland.								
DMU nr	1,1540	1,1190	1,1255	1,1256	1,1254	1,1253	1,1252	1,1193	1,1194	1,1192
Dato udtaget	06-12-01	29-10-01	09-11-01	09-11-01	09-11-01	09-11-01	09-11-01	01-11-01	01-11-01	01-11-01
Amt	Ribe	Ribe	Fyn	Fyn	Fyn	Fyn	Fyn	Frd.borg	Frd.borg	Frd.borg
Sted	Esbjerg N	Esbjerg Ø	Strib	Strib	Odense Ø	Kerteminde	Nyborg	Græsted	Arrenæs	Frd.værk
Position	Lifstrup	Andrup	Røjle Klint	Røjle Kirke	Bullerup	V	Sportsplads			Skole
Kilde/formål	Ref	Industri	Industri	Ref	Industri	Ref	K K	Ref	Stålvalse	Stålvalse
			Fredericia			Fyn NØ		N Sjælland	værket	værket
2378-TCDD	0,03		0,02	0,07	0,04	0,04	0,11	0,06	0,09	0,13
12378-PeCDD	0,10	0,32	0,27	0,25	0,21	0,29	0,84	0,25	0,20	0,24
123478-HxCDD	0,13	0,32	0,23	0,25	0,15	0,17	0,44	0,20	0,15	0,23
123678-HxCDD	0,27	0,63	0,36	0,34	0,18	0,21	0,86	0,41	0,27	0,36
123789-HxCDD	0,27	0,60	0,44	0,54	0,33	0,49	1,21	0,38	0,41	0,36
1234678-HpCDD	6,63	8,11	4,91	4,24	1,67	2,35	10,6	3,56	2,35	4,82
OCDD	74,9	75,9	29,5	22,3	9,90	21,7	90,5	31,7	17,2	116
2378-TCDF	0,40	0,49	0,39	0,60	0,33	0,53	0,96	1,33	0,74	0,91
23478-PeCDF	0,99	0,67	0,66	0,97	0,72	0,82	3,07	0,94	0,63	0,89
12378-PeCDF	0,21	0,15	0,14	0,21	0,19	0,19	0,64	0,20	0,18	0,23
123478-HxCDF	0,60	0,57	0,97	0,68	0,49	0,56	2,02	0,74	0,49	0,62
123678-HxCDF	0,50	0,48	0,40	0,43	0,34	0,35	1,30	0,47	0,31	0,41
123789-HxCDF	0,19	0,17		0,15		0,13	0,31	0,19	0,12	0,10
234678-HxCDF	0,23	0,39	0,30	0,35	0,23	0,28	1,01	0,37	0,22	0,35
1234678-HpCDF	6,51	8,53	2,73	4,29	3,95	2,32	21,3	5,18	3,01	4,78
1234789-HpCDF	0,34	0,47	0,33	0,40	0,21		0,84	0,31	0,22	0,28
OCDF	8,68	13,4	3,56	6,93	4,24	3,49	44,1	7,53	3,85	5,44
WHO-TEQ	0,69	0,97	0,79	0,90	0,64	0,78	2,58	0,96	0,74	0,97
I-TEQ	0,72	0,89	0,68	0,80	0,55	0,66	2,28	0,87	0,66	0,96

Tom plads = ej påvist, KK = Kommune Kemi forbrændingsanlæg for farligt affald

Tablet 2 fortsat		Dioxin i Jord, (ng/kg ts). Sjælland.								
DMU nr	1,1191	1,1236	1,1195	1,1196	1,1307	1,1294	1,1232	1,1233	1,1234	1,1235
Dato udtaget	01-11-01	07-11-01	01-11-01	01-11-01	15-11-01	14-11-01	07-11-01	07-11-01	07-11-01	07-11-01
Amt	Frd.borg	København	København	København	København	Roskilde	Roskilde	Roskilde	Roskilde	Roskilde
Sted	Hornsh.	Kbh. N	Rødovre	Rødovre	Amager	Roskilde Ø	Hornsher.	Hornsher.	Hornsher.	Hornsher.
Position	Kyndby	Virum	Sportsplads	Voldterræn	Tjøren	St. Valby	Ejby	Ejby	Ejby	Ejby
Kilde/formål	Elværk	Have	AFB	AFB	Industri	Industri	Ref	Ref	Ref	Ref
							0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-40 cm
2378-TCDD	0,09	0,09	0,18	0,31	0,98	0,08	0,08	0,02		
12378-PeCDD	0,20	0,72	0,95	1,09	2,88	0,29	0,24			
123478-HxCDD	0,25	0,68	1,78	0,81	1,28		0,31			0,12
123678-HxCDD	0,41	1,24	1,57	1,50	3,06	0,27	0,48			
123789-HxCDD	0,33	1,11	1,39	1,42	2,45	0,48	0,68			
1234678-HpCDD	3,92	19,4	31,5	16,0	35,6	4,76	6,07	0,67	0,42	0,51
OCDD	24,2	136	358	95,2	348	52,5	59,4	2,24		1,51
2378-TCDF	0,86	0,75	2,61	2,45	16,6	0,87	0,49	0,05	0,02	0,02
23478-PeCDF	0,95	1,92	2,25	3,10	16,2	0,83	0,75	0,02		
12378-PeCDF	0,25	0,48	0,44	0,65	3,53	0,21	0,19			
123478-HxCDF	0,65	1,68	1,59	1,95	8,79	0,74	0,73	0,10	0,05	
123678-HxCDF	0,54	1,30	1,28	1,68	5,99	0,33	0,50	0,04	0,03	
123789-HxCDF	0,17	0,37	0,39	0,51	1,44		0,27			
234678-HxCDF	0,36	1,05	1,12	1,33	4,27	0,33	0,34			
1234678-HpCDF	4,11	20,8	15,8	17,8	451	4,48	5,36	0,31	0,05	
1234789-HpCDF	0,36	0,93	0,85	0,88	3,90	0,25	0,37			
OCDF	6,25	28,6	23,1	21,0	716	7,05	10,4	0,46		0,10
WHO-TEQ	0,91	2,40	3,15	3,40	15,8	0,91	0,96	0,05	0,01	0,02
I-TEQ	0,84	2,19	3,02	2,96	15,3	0,82	0,90	0,05	0,01	0,02

Tom plads = ej påvist, AFB = affaldsforbrænding, **fremhævet med fed:** indeholder slagger der formentlig forårsager den høje værdi

Tabel 2 fortsat		Dioxin i Jord (ng/kg ts). Sjælland, Falster og Bornholm							
DMU nr	6,0863	6,0868	6,0971	6,0972	6,0901	6,0902	1,1308	1,1309	1,1295
Dato udtaget	05-10-96	05-10-96	25-10-96	25-10-96	26-09-96	26-09-96	16-11-01	16-11-01	14-11-01
Amt	Roskilde	Roskilde	Roskilde	Roskilde	Roskilde	Roskilde	Storstrøm	Storstrøm	Bornholm
Sted	Hornsh.	Hornsh.	Roskilde V	Roskilde V	Slangerup	Slangerup	Gedser	Gedser	Åkirkeby
Position	Ejby	Ejby	Bistrup	Bistrup	Sundbylille	Sundbylille	Fyr	Odde Ø	
Kilde/formål	Gl ref	Gl ref	Højt slam	Højt slam	Lavt slam	Lavt slam	Ref	Ref	Ref
	10-20 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm	DK S	DK S	DK Ø
2378-TCDD	0,004		0,86	1,06	0,003	0,004	0,07	0,03	0,02
12378-PeCDD	0,04	0,04	7,78	6,00	0,03	0,02	0,28	0,15	0,17
123478-HxCDD	0,12	0,25	2,32	3,77			0,14	0,13	0,09
123678-HxCDD	0,08	0,07	33,4	23,1	0,15	0,13	0,25	0,06	0,17
123789-HxCDD	0,13	0,12	10,9	11,4	0,17	0,12	0,27	0,24	0,12
1234678-HpCDD	1,61	1,56	401	385	2,03	2,10	5,98	3,74	1,91
OCDD	3,98	4,49	8230	3660	10,2	14,1	85,2	48,3	17,6
2378-TCDF	0,22	0,11	14,0	11,7	0,24	0,30	1,22	0,99	1,05
23478-PeCDF	0,26	0,17	13,4	12,5	0,46	0,43	1,36	0,74	0,79
12378-PeCDF	0,11	0,07	3,69	3,31	0,13	0,14	0,26	0,18	0,19
123478-HxCDF	0,24	0,36	9,63	13,4	0,28	0,25	0,77	0,53	0,53
123678-HxCDF	0,13	0,15	6,31	6,77	0,11	0,08	0,45	0,30	0,23
123789-HxCDF	0,03		0,41	1,52	0,01	0,01	0,14	0,07	0,13
234678-HxCDF	0,11	0,10	9,25	8,34	0,15	0,13	0,39	0,22	0,17
1234678-HpCDF	0,81	0,71	232	161	1,75	1,78	5,73	3,17	3,90
1234789-HpCDF	0,06		2,65	6,53	0,03	0,02	0,27	0,12	0,16
OCDF	1,04	0,75	659	429	1,76	1,70	8,04	4,31	5,66
WHO-TEQ	0,24	0,23	27,0	23,3	0,27	0,26	1,04	0,64	0,64
I-TEQ	0,23	0,21	31,1	24,0	0,27	0,26	0,98	0,62	0,57

Tom plads = ej påvist, **fremhævet med fed:** Tilført store mængder slam gennem mange år, der forårsager de høje værdier

Konklusioner

Der kan drages flere konklusioner ud fra Tabel 2.

Dioxin indholdet går fra 0,25 til 30 ng/kg I-TEQ. De højeste værdier kommer fra forurenede jord (Tiøren og Bistrup, markeret med **fed** skrift i tabellen) og kan sammenlignes med gennemsnittet i dansk slam på 10 ng/kg I-TEQ. Prøven fra Tiøren, der er en park i København på Amager, indeholder slagter, der formentlig er årsagen til det høje dioxin indhold. Bistrup ved Roskilde har været tilført store mængder slam gennem mange år, og denne lokalitet indeholder også store mængder af phthalater (Vikelsøe et al., 1999).

Bortset fra disse steder er der som nævnt ikke tale om nogen kendt direkte forurening. Når der i kilde/formål kolonnen står f.eks. Ålborg Industri for Vester Hassing, er der tale om at undersøge om et område øst for Ålborg er belastet af luftforurening fra Ålborg, specielt Nordjyllandsværket og cementfabrikken. Men belastningen her er lav for begge prøver, idet den længst fra Ålborg har højest indhold. Det samme mønster gentager sig ved en række andre industricentre. I Lisbjerg nord for Århus, hvor prøven er taget i park-jord 1 km øst Affaldscenter Århus, findes samme værdi som i referenceprøven fra Brabrand vest for Århus. Andrup øst for Esbjerg har kun lidt højere dioxin indhold end Lifstrup nord for Esbjerg. Lignende forhold gør sig gældende for Fredericia, Odense, Roskilde, Kyndbyværket og Stålvalseværket.

I mellemklassen omkring 3 ng/kg findes en sportsplads i Rødovre i den Vestlige del af København og voldterrænet sammesteds (øst for Vestforbrænding), havejord fra Virum nord for København, samt en sportsplads øst for Kommune Kemi ved Nyborg. I disse tilfælde er der altså formodentlig tale om en belastning fra luften. Det kunne umiddelbart se ud som Københavnsområdet var noget højere belastet end de øvrige større byer, men retfærdigvis må de bemærkes at det ikke helt kan sammenlignes, fordi der ikke er prøver af egentlig have- eller parkjord fra det indre af andre byer.

Jordprøverne fra Rødovre har ikke forhøjet dioxin indhold sammenlignet med Virum, og man kan derfor ikke på det foreliggende grundlag konstatere en luft forurening fra Vestforbrænding. I Nordsjælland og på Vestegnen ved København og på Hornsherred ser niveauet ud til at ligge ret konstant omkring 0,8 – 0,9 ng/kg.

Det ser således ikke ud til at kendte kilder såsom affaldsforbrændingsanlæg, elværker, stålvalseværket eller større industri- eller byområder i almindelighed giver anledning til væsentlig forhøjede dioxin indhold i jorden øst for kilden sammenlignet med reference vest (eller nord) for. Dog ses der generelt en vis forhøjet dioxinkoncentration ved sådanne områder, og der ses en forhøjet værdi ved Kommune Kemi sammenlignet med referencen fra Kerteminde.

Alle de øvrige prøver har dioxinindhold under 1 ng/kg I-TEQ. Gennemsnittet af de lave jordprøver er omkring 0,7 ng/kg I-TEQ. Dybdeprofilen fra Ejby viser at langt det meste dioxin findes i det øverste jordlag dybde 0-10 cm, mens de underliggende lag indeholder forsvindende mængder. Derimod viser prøverne fra Bistrup omtrent samme dioxin i de to øverste jordlag. Denne forskel skyldes formentlig at Ejby jorden er fredet og har ligget uforstyrret hen i over 50 år, mens Bistrup har været pløjet, hvorved der er sket en blanding af de øverste jordlag.

Der ser geografisk ud til at findes en nord syd gradient og en vest øst gradient. Indholdet på Skagen er meget lavt, mens indholdet ved Gedser og på Bornholm er næsten identiske og kan sammenlignes med Vestegnen mellem København og Roskilde.

Udvidelse af budget

- Analyse af 17 ekstra jordprøver
3 uger laboratorietechniker 30 kkr

Forslag til komplettering af jordprojekt

- Analyse af prøverne fra Rødovre, Nyborg og Ejby for bromerede dioxiner
3 eksisterende prøver, PBDD/F. 18 kkr
- Analyse af have- og park jord fra provinsbyer samt ny prøve fra Amager
6 prøver, udtagning, PCDD/F 35 kkr
- Analyse af jordprofil fra Bistrup til fuld dybde (50 cm)
3 eksisterende prøver, PCDD/F 15 kkr
- Analyse af prøver fra Sønderjylland og trekantområdet
4 prøver, udtagning, PCDD/F 24 kkr

I alt 92 kkr

Kompost

Status

Kompost prøverne er på nuværende tidspunkt udtaget og omfatter både privat og kommunal kompost, i alt 11 hvoraf tre kommunalt producerede. Prøverne stammer fra Roskilde, Vestegnen, København og Nordsjælland samt Ringkøbing området. Der er analyseret en privat produceret havekompost fra Virum nord for København, og en kommunal produceret kompost fra en genbrugsstation i Nordsjælland, begge fuldt omsat. Resultaterne ses i Tabel 3.

Tabel 3 Dioxin i Kompost, ng/kg ts

DMU prøvenr.	1,0882	1,0889
Produceret	Privat	Kommunal
Sted	Virum	Toppevad
Dato udtaget	02-08-01	10-08-01
2378-TCDD	0,2	0,1
12378-PeCDD	0,9	0,6
123478-HxCDD	0,9	0,4
123678-HxCDD	3,1	1,0
123789-HxCDD	2,3	1,2
1234678-HpCDD	101	105
OCDD	831	924
2378-TCDF	0,4	1,4
12378-PeCDF	1,4	1,6
23478-PeCDF	1,4	0,4
123478-HxCDF	1,5	0,9
123678-HxCDF	1,4	0,8
123789-HxCDF	0,2	0,2
234678-HxCDF	1,6	1,3
1234678-HpCDF	38	14
1234789-HpCDF	1,5	0,9
OCDF	73	26
WHO-TEQ	4,5	3,0
I-TEQ	4,8	3,6

Det ses af Tabel 3, at der er omkring 3-4 ng/kg WHO-TEQ i begge prøver. Dette er en overraskende høj værdi, som kan sammenlignes med spildevandsslam hvis landsgennemsnit er ca. 10 ng/kg WHO-TEQ. Prøven fra Virum har noget højere dioxin indhold end den fra Toppevad, som ligger i mere landlige omgivelser. I modsætning til slam ses en væsentlig forekomst af de lavere congenere, som formentlig stammer fra atmosfæren. Muligvis er havekompost en velegnet matrix for monitoring af den atmosfæriske deposition af dioxin. Komposten fra Virum har næsten samme dioxinindhold som en jordprøve udtaget sammesteds (se Tabel 2), der er muligvis tale om en generel sammenhæng.

Tidsplan

De resterende prøver forventes analyseret inden sommer.

Bioaske

Mindre halmfyr (gårdfyr)

DMU har indsamlet 7 askeprøver fra Århus området bistået af Århus Amt. Alle prøver bestod bundaske fra mindre gårdfyr, som var af meget ensartet konstruktion. Der blev udelukkende fyret med halm, bortset fra et enkelt fyr som også brugtes til lidt papiraffald. Det var oprindeligt planlagt at gennemføre en landsdækkende undersøgelse, men dette blev forladt fordi det erkendtes at driftsforholdene, såsom halmens fugtighed, temperaturen i ovnen og lufttilførslen uden tvivl er meget vigtigt for dioxin-indholdet i asken. Da alle fyrene er samme konstruktion, er fabrikatet formentlig af mindre betydning, men dette er naturligvis noteret under prøveindsamlingen. Over halvdelen var af samme fabrikat (Faust).

Flisfyr

DMU er af Forskningscentret for Skov & Landskab (FSL) blevet anmodet om at analysere et antal (12) prøver af aske fra flisfyr. FSL har efter anmodning givet tilladelse til at DMU med kildeangivelse kan anvende resultaterne herfra i nærværende undersøgelse.

Tidsplan

Der er ikke tidligere analyseret for dioxin i bioaske på DMU, men det forventes ikke at give problemer. Prøverne er planlagt analyseret inden sommer.

Forslag til komplettering af projektet

DMU disponerer over et antal prøver af aske fra halm- eller flisfyrede varmekærter i forbindelse med en PAH-undersøgelse, samt aske fra en brændeovn fyret med rent træ.

- Analyse af aske fra halm- og flis varmekærter samt brændeovn
5 eksisterende prøver, PCDD/F

25 kkr

Perkolat fra lossepladser

Status

Der er planlagt at analysere dioxin i 4 prøver af perkolat fra udvalgte deponier. Da dioxinkoncentrationen i perkolat (og i vand i det hele taget) er meget lav skal der bruges en særlig analysemetode, der tillader indsamling af et stort prøvolumen. Det var først forudset at der skulle anvendes en særlig prøvetager, en high volume sampler, men anvendelsen af en sådan er besværlig på lossepladser. Det blev derfor besluttet udføre et forforsøg med klassisk væske/væske ekstraktion på en stor mængde perkolat.

Med bistand fra Roskilde Amt, Roskilde Affaldsforbrændingsanlæg KARA samt COWI Consult blev udtaget en perkolat prøve fra Hedeland losseplads ved Tune nær Roskilde. Prøverne blev udtaget i 4 stk. 5 liters glasflasker, og analyseret i dobbeltbestemmelse på hver 10 l ved væske/væske ekstraktion med toluen. Resultatet ses i Tabel 4.

Tabel 4 Dioxin i Perkolat, pg/l		
Sted	Tune	
Position	Hedeland	
Dato udtaget	10-09-01	
Prøvevolumen, l	10	10
DMU prøvenr.	1,1027	1,1028
2378-TCDD		
12378-PeCDD		
123478-HxCDD		
123678-HxCDD		
123789-HxCDD		
1234678-HpCDD		
OCDD	0,8	1,0
2378-TCDF		0,1
12378-PeCDF		0,2
23478-PeCDF		
123478-HxCDF		
123678-HxCDF		
123789-HxCDF		
234678-HxCDF		
1234678-HpCDF		0,2
1234789-HpCDF		
OCDF		
WHO-TEQ	0,0001	0,02
I-TEQ	0,0008	0,02

Tom plads = ej påvist, *kursiv* = usikker påvisning.

Som det ses af Tabel 4 er koncentrationerne som forventet meget lave. Der kan kun med sikkerhed påvises OCDD i begge prøver, og for denne congener er der en rimelig god overensstemmelse i dobbeltbestemmelsen. I den ene prøve er der desuden spor af 3 furaner, dog med usikker påvisning.

som bidrager til den store forskel mellem TEQ for de to prøver. Resultatet er af samme størrelsesorden som i vand fra Esrum Sø og Roskilde Fjord, som omtales i afsnittet om deposition.

Ved at analysere de 20 l samlet som enkeltbestemmelse vil det være muligt at halvere den analytiske detektionsgrænse. Koncentrationen i perkolat er omkring 14 gange mindre end i regnvand, som omtales under deposition. Det er spørgsmålet om så lav en koncentration har nogen miljømæssig betydning, f.eks. for grundvandet, og om det derfor er relevant at forsøge at presse detektionsgrænsen endnu længere ned. Den her beskrevne metode skønnes derfor fuldt tilstrækkelig til opgaven, hvorfor det er besluttet at anvende den fremover i perkolat projektet. En ulempe er dog at prøverne skal ekstraheres samme dag som de er udtaget, da det er upraktisk at nedfryse så store mængder.

Dioxin koncentrationen i perkolat prøven fra Tune losseplads er som nævnt meget lavere end i regnvand. Lignende forhold findes også for PAH, hvor der trods stort indhold af PAH i affaldet, som f.eks. kan stamme fra aske, ikke kan påvises PAH i perkolatet. Dette skyldes både for dioxin og PAH dels en meget ringe opløselighed i vand, og dels en kraftig adsorption til kulpartikler, f.eks. sodpartikler.

Tidsplan

Det er aftalt at der yderligere udtages prøver fra Vejle, Nykøbing F og Rødbyhavn (hvor der har ligget en jordrensningsvirksomhed) i samarbejde med hhv. Vejle og Storstrøms amter i løbet af maj. Desuden er det planen at analysere en prøve fra København ved bistand fra Københavns Miljøkontrol.

Hver prøve udtages i 4 x 5 liters glasflasker som analyseres samlet samme dag som udtagelsen.

Forslag til opfølgning af projektet

Hvis der findes noget væsentlig dioxin i nogen af perkolat prøverne, bør der iværksættes et opfølgende perkolat program.

- Opfølgende perkolat program
4 prøver, udtagning, PCDD/F

24 kkr

Bromerede dioxiner (PBDD/F) i røggas fra affaldsforbrænding

Status

Der er af dk-Teknik udtaget 8 røggas prøver på Kommune Kemi i Nyborg, 4 på hver ovnlinie i dobbeltbestemmelser, og 8 prøver på Vestforbrænding vest for København, også 4 på hver ovnlinie i dobbeltbestemmelser. Derudover er der samme steder udtaget i alt 18 prøver af restprodukter fra røggas rensning med henblik på eventuel senere analyse.

Der er indkøbt og analyseret et antal bromerede og chloreret/bromeret dioxin standarder. Inden prøverne kan analyseres skal der foretages en afprøvning af metoden, som vil gå ud på at analysere nogle eksisterende prøver af røggas og flyveaske for PBDD/F.

Tidsplan

Metodeafprøvningen forventes at kunne ske når prøverne af komælk er analyseret i løbet af maj-juni. Under forudsætning af et tilfredsstillende resultat vil røggasprøverne derefter kunne analyseres for PBDD/F.

Forslag til komplettering af projekt.

- | | |
|--|---------------|
| • Analyse af restprodukter for bromerede dioxiner
18 eksisterende prøver, PBDD/F | 108 kkr |
| • Analyse af alle røggas og rest produkt prøver for dioxiner
34 eksisterende prøver, PCDD/F | 170 kkr |
| | I alt 278 kkr |

Eventuelt kan der analyseres et udvalg af disse prøver, f.eks. halvdelen, hvorved omkostningerne også halveres.

Komælk

Status

Det var planlagt at indsamle 41 prøver fra hele landet i et geografisk mønster ud fra samme kriterier som jordprøverne, som er omtalt ovenfor. Alle planlagte prøver fra Sjælland, Fyn, Lolland og Bornholm er indsamlet samt en enkelt fra Vestjylland, i alt 19 prøver, eller omkring halvdelen af de planlagte. Indsamlingen er sket i samarbejde med fødevareregionerne.

Med henblik på de manglende jyske prøver er Landbrugets Rådgivnings Center i Århus blevet bedt om hjælp med at udvælge og kontakte relevante kvægbrugere i Jylland. DMU vil vi selv indhente prøverne i løbet af juli og august.

Analysen af dioxin afprøvet på sødmælk, men der var problemer. Detektionsgrænsen var for høj, og reproducerbarheden var ikke god. Problemerne skal løses i samarbejde med Fødevarerdirektoratet inden hovedprojektet kan gennemføres. Forudsat dette lykkes vil prøverne kunne analyseres i løbet af maj-juni.

Forslag til forbedring af projektet

Ifølge internationale undersøgelser udgør co-planare PCBer over halvdelen af toksiciteten, udregnet i WHO-TEQ, i komælk. Analyseprogrammet bør derfor udvides med co-planar PCB, hvilket i givet fald skal indgå i metodeudviklingen.

- Udvidelse af analyseprogram for komælk med co-planar PCB
ca. 41 (eksisterende) prøver, 100 kkr

Deposition

Indledning

Dette underprojekt er et af de vanskeligste i måleprogrammet. Det er imidlertid meget vigtigt, idet deposition af dioxin – især over havet - ser ud til at være af væsentlig betydning for den humane eksponering. Det var hensigten at udføre målinger af den årlige deposition på strategisk placerede stationer i Danmark. Problemet var der ikke fandtes en brugbar metode til dette. Der forelå dog flere lovende fremgangsmåder.

1. Ved at kombinere målinger i luft, vand, og sediment i en indsø vil stoffluxen fra luft til vand kunne udledes ved en matematisk model. Modelleringen af flux gennem vandoverfladen på en indsø enklere end en fjord eller havet mht. horisontal vandtransport. Der skulle vælges en indsø, f.eks. Esrum sø, hvor koncentrationen i overfladevandet samt i luften over søen skulle kendes sommer og vinter. Desuden kræves en god måling af sediment med aldersbestemmelse og sedimentationshastighed.
2. Ved at udvikle en særlig prøvetager til direkte opsamling af bulk-depositionen kunne denne bestemmes direkte. Ved projektets start var denne metode dårligt beskrevet i litteraturen, og foreløbige målinger ved DMU gav ikke lovende resultater.

Ved projekts begyndelse var det ikke muligt at vælge mellem disse muligheder, hvorfor der blev satset på begge. Som det gik, viste det sig at de begge kunne lykkes. Denne situation krævede et valg, idet der ikke i projektet fandtes ressourcer til at gennemføre begge i fuldt omfang. Efter en række af diskussioner, overvejelser og forførsøg, endte det med følgende plan, som betegner et kompromis.

Forsøgsplan

- Målinger af dioxin i bulk deposition ved Fredensborg og Ulfborg.
- Målinger af gennemdryp af dioxin i grannåle ved Fredensborg.
- Målinger af dioxin i luft ved Fredensborg

Depositions projektet gennemføres i samarbejde med DMUs Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI).

I det følgende en beskrivelse af de forskellige del-projekter.

Forslag til komplettering af projektet

Findes under de enkelte del-projekter.

Bulk deposition

Bulk deposition vil sige at både våd og tør deposition opsamles i en åben tragt. Mens dioxin litteraturen tidligere har været sparsom omkring bulk-deposition, er der på det seneste fremkommet en del artikler der viser gode resultater.

I forbindelse med phthalat projekterne for kilder og jord (Vikelsøe et al. 1998 & 1999) blev bulk deposition af phthalater undersøgt ved Lille Valby meteorologiske station nær DMU Roskilde, idet der blev opsamlet 4 parallelle prøver i 20 cm glastragte og -flasker ca. hver måned i et år. En serie månedsprøver blev dengang analyseret enkeltvis for dioxin uden at der kunne påvises noget. Fra projektet fandtes imidlertid en ekstra række månedsprøver i fryserummet. Disse blev poollet i henholdsvis vinterprøver (1996-1997) og sommerprøver (1997), hvorved der opnås en betydeligt forøget analytisk følsomhed, og analyseret. Resultaterne ses i Tabel 5.

Tabel 5 Bulk deposition af dioxin vinter og sommer i Lille Valby

DMU prøvenr. Prøvetype Sted Årstid Periode begyndt Periode slut Varighed, md Tragt areal, m ² Nedbørmængde, l Konc.-enhed	6,1043 fra phthalat projekt Bulk deposition pool Lille Valby Vinter 30-10-96 30-04-97 6 0,03 5,5			7,0761 fra phthalat projekt Bulk deposition pool Lille Valby Sommer 25-06-97 24-10-97 4 0,03 7,1		
	pg/m ² /md	pg/m ² /d	pg/l	pg/m ² /md	pg/m ² /d	pg/l
2378-TCDD						
12378-PeCDD	26	0,9	0,9			
123478-HxCDD						
123678-HxCDD	38	1,3	1,2			
123789-HxCDD	49	1,6	1,6	21	0,7	0,4
1234678-HpCDD	230	7,7	7,6	119	4,0	2,0
OCDD	543	18,1	18	385	12,8	6,4
2378-TCDF	33	1,1	1,1	13	0,4	0,2
12378-PeCDF	86	2,9	2,8	32	1,1	0,5
23478-PeCDF	16	0,5	0,5	17	0,6	0,3
123478-HxCDF	61	2,0	2,0			
123678-HxCDF	59	2,0	2,0			
123789-HxCDF	14	0,5	0,5			
234678-HxCDF	49	1,6	1,6			
1234678-HpCDF	94	3,1	3,1	40	1,3	0,7
1234789-HpCDF						
OCDF	72	2,4	2,4	28	0,9	0,5
WHO-TEQ	72	2,4	2,4	15	0,5	0,3
I-TEQ	59	2,0	2,0	16	0,5	0,3

Tom plads = ej påvist, md = måned, d = døgn

For hver prøve-pool er anført depositionen i pg/måned og pg/døgn samt koncentrationen i nedbør i pg/l. Det fremgår af dette forsøg, at bulk metoden er anvendelig, og at depositionen af dioxin er større om vinteren end om sommeren. Dette er i overensstemmelse med litteraturen, og skyldes et forøget udslip fra forbrændingskilder om vinteren. Den fundne congener fordeling stemmer også overens med litteraturen (Lieshout et al., 2001). Størrelsesordenen er også i rimelig overensstemmelse modelberegninger for Danmark (Jaarsvels & Schütter, 1993). Fra Tabel 5 fremgår koncentrationen i regnvand, som er mange gange større end i sø- og fjordvand (som omtales i det følgende) og i perkolat fra losseplads (som er omtalt i et tidligere afsnit). Dette skyldes formentlig, at det meste dioxin er bundet til partikler, som synker ned på fjordbunden hvor det kan findes i sedimentet.

Konstruktion og afprøvning af ny type bulk samplers

På basis af disse indhøstede erfaringerne blev i samarbejde med DMUs Afdeling for Atmosfærisk Miljø (ATMI) konstrueret en ny type sampler (dvs. prøvetager). Efter en række indledende forsøg, som det vil føre for vidt at beskrive her, blev fire eksperimentelle samplers bygget. Hver sampler bestod af en tragt fremstillet af en 10 liters glasflaske med afskåret bund, tilsluttet glas kolonner af samme type som anvendes til røggas, hvor dioxinen opsamles i kvartsulfiler (der tilbageholder partikler) og XAD-2 filter (der adsorberer gasformigt og opløst dioxin). Vandet fra nedbøren strømmer gennem filtrene og opsamles i en beholder til bestemmelse af volumen. For at undgå frostsprængning var det nødvendigt at holde glasudstyret frostfrit ved hjælp af elektriske varmelegemer. Opsamlingsarealet for hver tragt var $0,043 \text{ m}^2$, hvilket giver et samlet areal på $0,17 \text{ m}^2$.

De fire eksperimentelle samplers blev monteret 1,5 m over terræn i et stativ i rustfri holdere med lysafskærmning, og opstillet ved DMU Roskilde. De blev eksponeret i en måned, og for at få så meget stof som muligt blev alle kvartsulfiler og XAD-2 filtre fra samplersne analyseret samlet.

Resultaterne findes i Tabel 6. I første kolonne er resultatet anført i den internationalt foretrukne enhed $\text{pg}/\text{m}^2/\text{d}$. Det ses at resultaterne i betydelig grad overstiger resultaterne fra de indledende forsøg i Tabel 5, hvilket må tilskrives en mere effektiv opsamling af dioxin i de nye samplers, og at den fotokemisk nedbrydning fra lys er mindre i disse. Det ses, at OCDD fuldstændig dominerer congener profilen. Af de lavere congenere er det derimod furanerne der dominerer, mens de lavere dioxiner TCDD og PeCDD ikke kan påvises. Det ses også at den opsamlede stofmængde (exponeringen) er tilstrækkelig til en pålidelig måling. Endelig er der stor forskel på I-TEQ og WHO-TEQ, hvilket skyldes det høje OCDD indhold. Disse resultater er i overensstemmelse med en ny undersøgelse i Flandern (Lieshout et al., 2001).

I tredje kolonne findes det samlede årlige nedfald over Danmark, udregnet som om der var samme nedfald i hele landet året rundt som på målestedet. Det er naturligvis ikke tilfældet, men det er alligevel bemærkelsesværdigt at der findes så høj en værdi som $2,6 \text{ kg}/\text{år}$ I-TEQ, der jo langt overstiger de kendte emissioner.

Resultaterne må betragtes som teknisk set meget vellykkede. Det er klart at samplers med omkring samme areal som de i alt $0,17 \text{ m}^2$ i forsøget vil være passende til opsamling af en måneds deposition. Men da det imidlertid er vanskeligt at fremstille, transportere og håndtere så store glastragte, blev det besluttet at anvende tragte på $0,07 \text{ m}^2$ fremstillet af 20 l glasflasker. Opstillet parvis giver dette et samlet areal på $0,14 \text{ m}^2$.

Til det egentlige måleprogram blev derefter bygget et passende antal af disse bulk samplers.

Tabel 6 Bulk deposition af dioxin
Afprøvning af ny type samplers

Prøvetype	Bulk deposition pool		
DMU prøvenr.	1,1396		
Sted	DMU Roskilde		
Begyndt	1-nov-2001		
Varighed, døgn	28		
Tragt areal i alt, m ²	0,17		
Konc.-enhed	pg/m ² /d	mg/km ² /år	g/DK/år
2378-TCDD			
12378-PeCDD			
123478-HxCDD	5,0	1,8	80
123678-HxCDD	22	8,1	357
123789-HxCDD	26	9,4	415
1234678-HpCDD	4630	1690	74400
OCDD	106000	38700	1700000
2378-TCDF	0,9	0,3	15
12378-PeCDF	1,5	0,6	24
23478-PeCDF	0,1	0,1	2,3
123478-HxCDF	13	4,7	208
123678-HxCDF	1,1	0,4	18
123789-HxCDF	1,8	0,7	29
234678-HxCDF	1,0	0,4	17
1234678-HpCDF	218	79	3490
1234789-HpCDF	14	5,2	230
OCDF	1860	678	29800
WHO-TEQ	67	24	1070
I-TEQ	164	60	2630

Tom plads = ej påvist, d = døgn, DK = Danmarks areal 44000 km²

Valg af hoved-station

Depositions opsamlings positionen ved Fredensborg er meteorologisk set bedre end ved Roskilde, hvortil kommer, at ved Fredensborg (modsat Roskilde) bliver samplerne passet løbende i ATMIs normale rutine. Ydermere ligger Fredensborg nær Esrum sø, hvor det er hensigten at gennemføre det omtalte sø deposition projekt. I forbindelse med dette skulle der også vælges en station for luft måleprogrammet.

Fra et videnskabeligt synspunkt er det bedst at alle disse målinger foregår i det samme område, hvorfor Fredensborg blev valgt til deposition projektets hoved-station.

Plan for bulk deposition

Fredensborg programmet er begyndt fra Januar 2002. Fra maj tages prøver ved Ulfborg. Der er ved hver station opstillet 2 samplers. Filtrene skiftes hver måned og bliver analyseret i 2 måneders pools således at året inddeles i 6 perioder. Tabel 7 viser det løbende program samt de øvrige mulige DMU stationer.

Tabel 7 Plan for forsøg og måling af bulk deposition af dioxin

Station, lokalitet	I eller nær	Amt	Forsøg	Måling
DMU Roskilde	Roskilde fjord	Roskilde	okt 01	
Frederiksborg skovdistrikt	Esrum sø	Frederiksborg *		jan – dec 02
Ulfborg skovdistrikt	Jysk vestkyst	Ringkøbing		maj - dec 02
Botanisk have	København	København		
Anholt	Kattegat	Århus		
Lindet/Sepstrup sande	Sønderjylland	Sønderjylland		
Kjeldsnor, Langeland	Østersø	Fyn		

* inklusive opsamling af grannåle

Grannåle

Dioxin i grannåle er efterhånden blevet en internationalt accepteret metode til vurdering af dioxin nedfald over land. Udover bulk-deposition er der ved Fredensborg iværksat et program for opsamling af gennemdryp fra grannåle. For at fastslå sammenhængen mellem indholdet i disse og deposition samt koncentration i luft. Til dette anvendes de 4 små forsøgs samplere omtalt i det foregående, opstillet i en granplantage.

Desuden er udtaget prøver af nedfaldne grannåle fra plantagen i Fredensborg, samt i Virum og fra en plantage øst for Kommune Kemi i Nyborg. Det er hensigten at korrelere dioxin indholdet i grannåle til deposition, luft, jord og kompost.

Forslag til udvidelser af projektet.

Et mere omfattende bulk-depositions program ved flere stationer, blandt de der er vist i Tabel 7. København bør indgå, og evt. Anholt, Kjeldsnor eller Lindet.

- Deposition ved andre stationer, månedsprøver i et år.
Pr. station pr. år, materialer, udtagning, PCDD/F 90 kkr

Et analyseprogram for nedfaldne grannåle indsamlet i plantager eller parker. Dette vil være mindre arbejdskrævende og desuden hurtigere end bulk-deposition, som kræver et år, mens grannålene umiddelbart kan indsamles. Desuden forventes grannåles dioxin indhold at være mere relateret til atmosfæren end jordprøver.

- Grannåle program, plantager og parker
10 prøver, indsamling, PCDD/F 60 kkr

Luft**Status forforsøg**

Der er udtaget en luftprøve ved DMU med en high-volume sampler af ATMI. Ved forsøget blev 600 m³ luft suget gennem et glasfiberfilter (GFF, partikelfilter) og to polyurethan filtre (PUF) ved et flow af 100 m³ i døgnet. De 3 filtre blev analyseret hver for sig. Det var planlagt at indsuge 1000 m³, men forsøget måtte afbrydes i utide da røg fra en grillfest blæste ind over prøveopstillingen. Resultatet er anført i Tabel 8 i den internationalt foretrukne enhed, fg/m³ (femtogram per kubikmeter, 1 fg = 1/1000 pg = 1/1000000 ng = 10⁻¹⁵ g).

Tabel 8 Dioxin i luft, forforsøg med high volume sampler

DMU prøvenr.	1,0737			
Prøvetype	Luft			
Sted	DMU Roskilde			
Dato (slut)	22-06-01			
Varighed, døgn	6			
Luftmængde, m ³	600			
Filter	GFF	PUF1	PUF2	Sum
Konc.-enhed	fg/m ³	fg/m ³	fg/m ³	fg/m ³
2378-TCDD				
12378-PeCDD			2,5	2,5
123478-HxCDD			0,3	0,3
123678-HxCDD			3,7	3,7
123789-HxCDD				
1234678-HpCDD	12			12
OCDD	20	11		31
2378-TCDF		4,2		4,2
12378-PeCDF		3,7		3,7
23478-PeCDF				
123478-HxCDF				
123678-HxCDF				
123789-HxCDF				
234678-HxCDF				
1234678-HpCDF				
1234789-HpCDF				
OCDF				
WHO-TEQ	0,1	0,6	2,9	3,6
I-TEQ	0,1	0,6	1,7	2,4

Tom plads = ej påvist, *kursiv* = usikker påvisning

GFF = Glas fiber filter, PUF = polyuretanskum (Poly Urethane Foam)

Som det ses, er mængderne meget lave, kun få fg/m³ i hele prøven. Højest forekommende er OCDD og HPCDD, som findes hovedsagelig på partikel (GFF-) filtret, mens nogle lavere furaner findes på forreste PUF filter (PUF1). På bageste filter (PUF2) ses nogle usikkert påviste lavere dioxiner. I alt fandtes 2,4 fg/m³ I-TEQ. Dette resultat stemmer med opgivelser i litteraturen, (Jaarsveld & Schut-

ter, 1993) som ved modelberegning dækkende hele Europa har estimeret 4 fg/m³ I-TEQ for Danmark. Også fordelingen på filtre og congenere stemmer med litteraturen. For så vidt kan man tale om et vellykket forsøg, men det er klart at luftmængden har været meget for lav.

Forsøget blev gentaget med en større luftprøve i nov. 2001. Der brugtes samme type samplers som ved foregående forsøg, men med 20 g XAD-2 mellem to 2,5cm PUF filtre (i stedet for to 5 cm PUF filtre), og eksponeret 3 uger (i stedet for 5 dage). Glasfiber filteret (GFF) og PUF/XAD-2 sandwich blev analyseret hver for sig. Resultaterne findes i Tabel 9.

Tabel 9 Dioxin i luft, forsøg med HV samplers

Prøvetype	Luft		
	DMU Roskilde		
DMU prøvenr.	1,1341		
Sted	DMU Roskilde		
Begyndt	1-nov-01		
Varighed, døgn	28		
Luftmængde, m ³	3580		
Filter	GFF	PUF/XAD-2	Sum
Konc.-enhed	fg/m ³	fg/m ³	fg/m ³
2378-TCDD	0,9	2,5	3,4
12378-PeCDD	9,4	6,4	15,9
123478-HxCDD	14	1,9	15,7
123678-HxCDD	21	3,3	24,1
123789-HxCDD	22	4,9	27,1
1234678-HpCDD	364		364
OCDD	1300		1300
2378-TCDF	6,1	17	24
12378-PeCDF	14	9,2	24
23478-PeCDF	3,9	2,3	6,2
123478-HxCDF	12	5,1	17
123678-HxCDF	5,9	3,4	9,4
123789-HxCDF	2,0	0,9	2,9
234678-HxCDF	6,1	1,0	7,1
1234678-HpCDF	48	2,5	50
1234789-HpCDF	5,4		5,4
OCDF	31	43	74
WHO-TEQ	26	14	41
I-TEQ	23	11	34

GFF = glasfiber filter, PUF = polyuretanskum, HV = high volume

Som det fremgår af Tabel 9 findes det meste på partikelfiltret (GFF), især af de høje congenere, mens de lavere fortrinsvis findes på PUF/XAD-2. OCDD og HpCDD findes således kun på GFF. Congenermønstrene minder umiddelbart om depositionsforsøget, der imidlertid havde relativt mere af de tungtflygtige congenere (f.eks. OCDD) og relativt mindre af de lavere (f.eks. TCDD). Denne

forskel kan udlægges sådan, at det fortrinsvis er de tungtflygtige (partikelbundne) congenere der deponeres, mens de flygtige (gasformige) fortrinsvis forbliver i luften.

Det ses, at der denne gang opnås et betydeligt højere resultat end i det tidligere forsøg, og at alle congenere kan påvises. Dette skyldes foruden den større mængde luft formentlig også, at prøven er udtaget om vinteren, hvor koncentrationen i luft er højere ifølge litteraturen. Forforsøget må siges at være meget vellykket og viser at metoden er brugbar i måleprogrammet.

Efter at dette forsøg var planlagt, blev der ved Dioxin 2001 konferencen i Korea 9.-14. september omtalt et omfattende nationalt luft måleprogram for dioxin i USA (Cleverly et al., 2001, Ferrario et al., 2001). I dette blev indtaget op til 8000 m³ luft for at opnå tilstrækkelig analytisk følsomhed. Der var udført et omhyggeligt metodeudviklings arbejde ved brug af samme type og fabrikat af sampler som DMU, bestykket med kvartsfiberfilter (QFF) fulgt af to 5 cm PUF filtre (ligesom i det første DMU-forsøg).

Det blev besluttet fremover at anvende samme filter-bestykning som i det amerikanske måleprogram. Da der desværre ikke er tid til at evalueres metoden nærmere indenfor den foreliggende tidsplan, blev det besluttet at iværksætte målinger ved Fredensborg, som både skal evaluere metoden og indgå i måleprogrammet.

Plan

Det er oprindeligt planlagt 4 luftprøver, en månedsprøve i hver årstid. Men et fuldt årsprogram for 2002 omfattende 12 månedsprøver vil videnskabeligt set være det bedste. Det er også set fra et videnskabeligt synspunkt bedst at gennemføre luftmålingerne samme sted som depositionsmålingerne. I øvrigt var der ved luftprøverne de samme pasnings-fordele ved valget af Fredensborg som omtalt under bulk deposition. Luftmålingerne gennemføres af disse årsager ved DMU stationen i Fredensborg, og strækker sig over hele 2002.

Det er absolut mest hensigtsmæssigt at gennemføre et fuldt opsamlingsprogram, når luftmåleopstillingen alligevel er flyttet til Fredensborg. Der skal være QFF filter og to 5 cm PUF filtre i samplerne som skiftes hver måned. Evalueringsforsøg udføres i dobbeltbestemmelser, hvilket kræver opstilling af en ekstra sampler og separat analyse af QFF, PUF1 og PUF2. Det blev som nævnt vedtaget at udføre dette forsøg i Fredensborg og at lade resultatet indgå i måleserien. Herved spares både tid og kalorier i sammenligning med at lave evaluerings forsøget i Roskilde og flytte opstillingen til Fredensborg bagefter.

Forslag til udvidelse af projektet

- | | |
|---|---------------|
| • Analyse af alle 12 månedsprøver i Fredensborg
6 ekstra PCDD/F analyser | 30 kkr |
| • Luftmåling på ny stationer (København eller Ulfborg)
Pr. station pr. år: 12 måneds prøver, udtagning, materialer, PCDD/F | 126 kkr |
| • Modelberegninger af dioxin transport i luft
1 mmdr forsker | 70 kkr |
| | I alt 226 kkr |

Modelarbejdet udføres af DMUs Afdeling for Systemanalyse (SYS).

Vand

Flux og massebalance

Der foreligger i det oprindelige oplæg et ønske om at bestemme dioxinflux til vandområder, da det er et meget centralt spørgsmål i forbindelse med kontaminering af havets biota med dioxin, og med den humane eksponering. Et problem ved at beregne denne flux ud fra bulk-deposition er at depositionsforholdene er fundamentalt anderledes i en eksperimentel samplere sammenlignet med virkelige forhold over åbent vand. Derfor foreslås her en fremgangsmåde hvor den virkelige flux bestemmes i fuldskala under realistiske forhold. Denne går ud på undersøge dioxin i et lukket søområde, f.eks. Esrum sø. Dioxin koncentrationen skal bestemmes på forskellige årstider i søen og vandstrømningen i afløbet (Esrums Å) skal kendes (Amternes registrering) under måleperioden. Under forudsætning af steady state kan en massebalance for dioxin tilførslen til søen beregnes, ligesom fluxen fra luften til sø-overfladen kan bestemmes ved brug af matematiske modeller. Dette vil kræve resultater fra luftmåling ved Fredensborg, samt måling af dioxin i sediment fra søen.

Herved bliver det muligt at sammenligne bulk-depositionen med en uafhængig fuldt realistisk metode. Som en yderligere fordel vil måling af sediment fra indsøer efter modellen kunne anvendes til at estimere dioxin-depositionen i et område der rummer en passende indsø.

Dioxin koncentrationen i søvandet forventes at variere forholdsvis langsomt på grund af det store vandvolumen i Esrum sø, hvilket bevirker at ret få målinger vil være nok.

Det matematiske modelarbejde kan gennemføres af DMUs Afdeling for Systemanalyse (SYS).

Status, analyse af sø- og fjordvand

For at gennemføre flux beregningen kræves en nøjagtig bestemmelse af dioxin koncentrationen i søvandet. Dette er en vanskelig opgave på grund af den meget lave koncentration.

Inledningsvis udførtes et forforsøg med en kendt metode, der anvendes til analyse af dioxin i spildevand, for at evaluere metoden og give et indtryk af koncentrationen. Følsomheden søgtes forbedret ved at forøge mængden fra 1 til 10 l. Der blev udtaget vandprøver på 2x10 liter fra såvel Esrum Sø som Roskilde Fjord, som blev analyseret ved væske/væske ekstraktion med toluen som beskrevet i det foregående for perkolat fra lossepladser. Resultaterne ses i Tabel 10.

Det ses fra Tabel 10, at der i Esrum Sø med denne metode kun kan påvises OCDD, mens der i Roskilde Fjord tillige kan påvises HpCDD, HpCDF og OCDF. Koncentrationerne er dog som forventet meget lave, og ligger tæt på perkolat fra lossepladser. Der ses en rimelig overensstemmelse i dobbeltbestemmelserne.

Væskeekstraktions metoden er derfor som frygtet ikke helt følsom nok til en præcis bestemmelse af koncentrationen i sø- og fjordvand, selv om ganske vist en halvering af detektionsgrænsen kunne opnås at poole de to 10 liters prøver til en enkelt på 20 l.

Tabel 10 Vandprøver fra Esrum Sø og Roskilde Fjord analyseret ved væske/ekstraktion med toluen

Prøvetype	Søvand		Fjordvand	
Sted	Esrum Sø		Roskilde Fjord	
Position	Sørup		Risø mole	
Dato udtaget	11-06-01		17-06-01	
DMU prøvenr.	1,0582	1,0583	1,0591	1,0592
Prøvemængde, l	10	10	10	10
Konc.-enhed	pg/l	pg/l	pg/l	pg/l
2378-TCDD				
12378-PeCDD				
123478-HxCDD				
123678-HxCDD				
123789-HxCDD				
1234678-HpCDD			0,5	0,3
OCDD	0,6	1,0	0,4	0,7
2378-TCDF			0,1	
12378-PeCDF				
23478-PeCDF				
123478-HxCDF				
123678-HxCDF				
123789-HxCDF				
234678-HxCDF				
1234678-HpCDF			0,2	0,1
1234789-HpCDF				
OCDF			0,8	0,4
WHO-TEQ	0,0001	0,0001	0,02	0,004
I-TEQ	0,001	0,001	0,02	0,005

Tom plads = ej påvist, *kursiv* = usikker påvisning

For at opnå en væsentlig forbedring i forhold til væske/væske ekstraktion vil det kræve brug af high volume samplers, som går ud på at en stor vandmængde suges gennem et dioxin-absorberende filter. Der er derfor udført forsøg med dette ved brug af en improviseret forsøgsopstilling. Denne var sammenbygget af filterholderen til luft (forsynet med samme filtre som anvendes til luft, et GFF og to 5 cm PUF filtre) og en lånt peristaltisk pumpe som sugede vandet gennem filtrene ved et flow af 0,5 l/min. Ved forsøget blev udtaget 2 vandprøver på ca. 100 l hver fra Roskilde Fjord ved Risø mole. Filterholderen var sænket ned i fjorden til 1 m dybde på molens yder(vest)side. Begge forsøgsgange blæste en kraftig vind fra vest, hvilket gav ret høje bølger på positionen. Der viste sig flere tekniske problemer, bl.a. var sugehøjden (2,5 m fra pumpen til vandoverfladen) for stor, hvilket pumpen havde vanskeligt ved at klare. Værre var det at GFF filtret gik i stykker under det første forsøg, formentlig på grund af bølgeslaget. Næste forsøg udførtes med et papirfilter foran GFF filtret for at beskytte, men der kom alligevel en revne i filtrene. Trods problemerne blev det besluttet at analysere alle filtre hver for sig. Resultaterne ses i Tabel 11.

Tabel 11 Vandprøver fra Roskilde Fjord udtaget ved high volume sampler

Prøvetype Sted Position DMU prøvenr. Dato Varighed, t:min Prøvemængde, l Filter Konc.-enhed	Fjordvand Roskilde Fjord Risø mole 1,0890 09-08-01 2:42 82				Fjordvand Roskilde Fjord Risø mole 1,0891 10-08-01 3:30 106			
	GFF pg/l	PUF1 pg/l	PUF2 pg/l	Sum pg/l	GFF* pg/l	PUF1 pg/l	PUF2 pg/l	Sum pg/l
2378-TCDD		0,005		0,005				
12378-PeCDD		0,01		0,01		0,01	0,03	0,05
123478-HxCDD					0,04			0,04
123678-HxCDD								
123789-HxCDD								
1234678-HpCDD			0,03	0,03				
OCDD			1,5	1,5	0,05	0,07	0,4	0,5
2378-TCDF						0,03	0,02	0,05
12378-PeCDF		0,01		0,01				
23478-PeCDF								
123478-HxCDF								
123678-HxCDF								
123789-HxCDF								
234678-HxCDF								
1234678-HpCDF								
1234789-HpCDF								
OCDF								
WHO-TEQ		0,01	0,0005	0,01	0,004	0,01	0,04	0,05
I-TEQ		0,01	0,002	0,01	0,004	0,01	0,02	0,03

Tom plads = ej påvist, *kursiv* = usikker påvisning, GFF = glasfiber forfilter, * inklusive papirfilter
PUF = polyuretanskum.

Som det ses, er der flere inkonsistenser i disse resultater.

- Der næsten intet stof på GFF filtret, hvor der iflg. litteraturen burde være det meste.
- Der er mere stof på PUF2 end PUF1, selv om der slet ikke burde være noget på PUF2
- Der er betydelige forskelle mellem congenere påvist i de to forsøg

Det må konkluderes, at prøvetagere og/eller filtre af denne type ikke egner sig til vandprøver. Dog passer OCDD niveauet nogenlunde sammen med forsøget med væskeekstraktion, selv om overensstemmelsen mellem OCDD i de to prøver ikke er god.

Selv om resultaterne ikke var lovende, er det selvfølgelig utilfredsstillende at forsøget ikke teknisk var i orden. Der er derfor udført endnu et forsøg med high volume prøveudtagning i Roskilde Fjord, idet de tekniske fejl er rettet. Ved det ny forsøg anvendtes en Büchnertragt i stedet for filterholderen fra luft-sampleren men af samme diameter (12 cm), indeholdende et QFF filter og et aktivt kulfilter.

Filtrene fastholdtes af et beskyttelsesnet og særlige clips i rustfrit stål. Sugehøjden blev formindsket til 0,5 m og positionen flyttet til østsiden af molen der normalt er læsiden, selvom denne position er mindre repræsentativt for fjorden, og der ligger en lille havn. Desværre blæste en vind fra øst på forsøgsdagen, og fjordvandet var meget uklart. Flowet gik som følge heraf til stadighed ned under hele forsøget, og det lykkedes kun at suge 100 l igennem til trods for at forsøget varede et døgn. Prøven er endnu ikke analyseret.

Sandsynligvis skal prøvemængden forøges (iflg. litteraturen bruges op til 1000 l til havvand), hvilket kræver en kraftigere pumpe, f.eks. en centrifugalpumpe, der i så fald skal anskaffes.

Hvis resultatet bliver tilfredsstillende, vil målinger af vandet i Esrum sø være teknisk gennemførlige. Der vil i givet fald komme nogle rent praktiske problemer med prøveudtagningen, som vil vare 1 døgn og kræve elektrisk strøm til pumpen. En mulighed vil være at udtage prøverne fra Sørup bådelaugs badebro (samme sted som de sidste vandprøver fra Esrum sø), og anmode bådelaugene om strømtilslutning.

Budget udvidelse

Det egentlige måleprogram i Esrum sø samt det matematiske modelarbejde ligger udover det nuværende budget.

- | | |
|--|--------------|
| • Måleprogram for vand i Esrum sø
4 prøver, materialer, udtagning, PCDD/F | 28 kkr |
| • Modelberegninger flux af dioxin luft/Esrum sø
1 mmdr forsker | 70 kkr |
| | I alt 98 kkr |

Sediment

Som omtalt er det nødvendigt at kende dioxin indholdet i sediment fra Esrum sø for at kunne gennemføre flux-beregningen. Men derudover har kendskab til dioxin indholdet i sediment fra indsøer også en værdi i sig selv, fordi det ikke tidligere er undersøgt. For at få et indtryk af dioxin niveauet i sediment blev to eksisterende prøver fra Roskilde Fjord analyseret. Disse var udtaget i forbindelse med undersøgelsen af phhtalater i Roskilde Fjord (Vikelsøe et al., 2001) fra henholdsvis Station 2 i Roskilde Vig ud for Veddelev ca. 2 km nord for Roskilde, og fra Station 60 midt i Roskilde Bredning ca. 6 km nord for Roskilde, begge målestationer for Roskilde Amt. Resultaterne ses i Tabel 12.

Tabel 12 Dioxin i sediment
fra Roskilde Fjord

Prøvetype Sted Position	Sediment Roskilde Fjord	
	Station 60	Station 2
Dato udtaget	02-09-96	02-09-96
DMU prøvenr.	7,0028	7,0029
Analysert, g tør	8,24	8,34
Konc.-enhed	ng/kg ts	ng/kg ts
2378-TCDD	0,6	
12378-PeCDD	1,8	1,9
123478-HxCDD	0,9	3,3
123678-HxCDD	3,5	8,4
123789-HxCDD	2,8	11
1234678-HpCDD	43	81
OCDD	119	292
2378-TCDF	10	11
12378-PeCDF	12	15
23478-PeCDF	4,0	4,6
123478-HxCDF	9,7	18
123678-HxCDF	5,2	7,8
123789-HxCDF	1,1	1,7
234678-HxCDF	11	13
1234678-HpCDF	58	448
1234789-HpCDF	2,5	5,6
OCDF	62	897
WHO-TEQ	10	18
I-TEQ	9,7	18

Tom plads = ej påvist

Det er bemærkelsesværdigt at der findes høje dioxin koncentrationer, 10 henholdsvis 18 ng/kg ts WHO-TEQ, hvilket kan sammenlignes med landsgennemsnittet i slam på 10 ng/kg ts WHO-TEQ. Niveauet ved St. 2, der ligger nærmest ved Roskilde, er næsten dobbelt så højt som ved St. 60. Der er betydelig forskel på de højere congenere mellem de to prøver, mens de lavere forekommer mere ens. Dette er især udpræget for furanerne, hvor koncentrationen af TCDF til HxCDF er næsten ens i

de to prøver, mens der er stor forskel på HpCDF og OCDF. Forekomsten af de lavere congenere, især furaner, er karakteristisk for atmosfærisk deposition ifølge Tabel 6, mens disse ikke forekommer i nævneværdig mængde i slam. Man kan derfor sige, at congener-mønstret ved St. 2 er mere præget af slam end St. 60, mens begge positioner er præget af deposition. Dette sidste viser at sediment har sammenhæng med deposition, hvilket som omtalt er en forudsætning for at flux-beregningen kan gennemføres.

Prøveudtagning

Planen omfatter analyse af sediment fra Esrum sø. Frederiksborg Amt har netop udgivet en rapport over en undersøgelse af denne sø (Frederiksborg Amt, 2001) der bl.a. omhandler sediment. Amtet henviste imidlertid til GEUS angående sedimentprøver. GEUS disponerede ganske vist over sådanne prøver, både fra Esrum sø og mange andre søer, men desværre ikke i tilstrækkelige mængder til dioxinanalyse.

Det er derfor nødvendigt at DMU udtager sedimentprøver fra Esrum sø. Det forsøges at låne en båd og en prøvehenter af Afdeling for Marin Økologi (MAR). Vanddybden i Esrum sø er 23 m på det dybeste sted, hvor det er bedst at tage prøven, da sedimentet her vil være mest uforstyrret. Prøvehenteren skal derfor kunne sænkes ned på søbunden fra båden til denne vanddybde. Hvis ikke dette lykkes må prøverne udtages af en dykker, som MAR i givet fald kan skaffe. GEUS har lovet at være behjælpelig med udpegning af position m.v.

Nogle eksisterende sediment prøve fra Gundsømagle sø kan analyseres som et forforsøg for at få et indtryk af dioxin niveauet i indsøer.

Budget

- Sedimentprøver

2 prøver fra Esrum sø, udtagning ved dykker	3 kkr
PCDD/F inkl. eksisterende sedimentprøve fra Gundsømagle sø	20 kkr
I alt	23 kkr

Forslag til fortsættelse af projekt

Den høje værdi i Roskilde Fjord motiverer en udvidelse af sediment undersøgelsen i indsøer og fjorde.

- Sediment fra andre indsøer,

10 prøver, prøvetagning, PCDD/F analyse	60 kkr
---	--------
- Sediment fra andre fjorde

8 prøver, udtagning, PCDD/F analyse	56 kkr
I alt	116 kkr

Referencer

David H. Cleverly, Dwain Winters, Joseph Ferrario, John Schaum, Karen Riggs, Pamela Hartford, Darrell Joseph, Tony Wisbith, Aubry Dupuy, and Christian Byrne. 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, 2001.

Frederiksborg Amt. Esrum Sø, tilstand og udvikling 1997-98. Vandmiljøovervågning nr. 74, Frederiksborg Amt, Teknik & Miljø, Miljøafdelingen, 2001.

van Jaarsveld, J.A., Schutter, M.A.A. Modelling of the Long-range Transport and Deposition of Dioxins; First Results for NW Europe. *Chemosphere* 27, 131-139, 1993.

Joseph Ferrario, Christian Byrne, David H. Cleverly, Dwain Winters, Aubry E. Dupuy, Jr. and John Schaum. US EPA's National Dioxin Air Monitoring Network: Analytical Issues. *Organohalogen Compounds* 50, 35-40, 2001.

Lieshout, L. van, Desmedt, M., Roekens, E., De Fré, R., Van Cleuvenbergen, R, Wewers. M. Deposition of dioxins in Flanders (Belgium) and a proposition for guide values. *Atmospheric Environment* 35 Supplement No. 1, 23-90, 2001.

Vikelsø, J., Thomsen, M. & Johansen, E. (1998). Sources of phthalates and nonylphenols in municipal waste water - A study in a local environment. NERI technical report No. 225.

Vikelsø, 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.

Vikelsø, 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.