

Dioxin måleprogram Statusrapport april 2005

Jørgen Vikelsøe
Afdeling for Atmosfærisk Miljø
DMU Roskilde

Dioxinmissioner: Mere viden om kilder og emissioner

Gennemførte aktiviteter og resultater

Indhold

Indledning	2
Deposition	3
Luft.....	11
Brændeovne	17
Landbrug med forhøjet dioxin	20
Modermælk	23
Sælspæk	25
Luft i Nuuk.....	27
Referencer	28

Indledning

Dioxinskandalen i Belgien

I 1999 skete en skandale i Belgien, hvor foderstoffer blev forurenet med PCB på en genbrugsfabrik. Dette førte til en uacceptabel kraftig dioxin forurening af fødevarer. Herved blev den internationale opmærksomhed henledt på dioxins betydning for fødevareresikkerheden. Som svar på denne situation tog en række EU lande initiativ til at undersøge dioxin problemets omfang med henblik på at nedsætte befolkningens belastning med dioxin.

Den danske indsats i Miljøministeriet begyndte år 2000 med, at Miljøstyrelsen gennemførte en undersøgelse af den eksisterende litteratur – den såkaldte massestrømsanalyse - for dioxin i Danmark (Hansen et al., 2000), som pegede på et behov for større og bredere kendskab til kilder til dioxin og forekomsten i miljøet, både med henblik på miljø belastning og på human eksponering. Som følge heraf iværksatte DMU i samarbejde med Miljøstyrelsen en omfattende serie af undersøgelser – Det Danske Dioxinmåleprogram - som omfattede målinger af dioxin i en række vigtige miljømatricer. Dvs. jord, kompost, grannåle, perkolat fra lossepladser, aske fra halm- og flisfyre, røggas og restprodukter fra affaldsforbrænding (inkl. bromerede dioxiner), luft, deposition, gennedryp gennem granskov, regnvand, sø- og fjordsediment samt komælk og modermælk. Desuden omfatter måleprogrammet røggas fra brændeovne. Måleprogrammet har givet mange vigtige oplysninger om dioxin i det danske miljø.

Denne statusrapport beskriver de fortsatte målinger af dioxin i luft og deposition, røggas fra brændeovne, og metode udvikling for modermælk. Desuden medtages målinger af dioxin i Grønland forbindelse med det Arktiske overvågning program AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme).

Dioxin

Dioxin er blandt de giftigste miljøfarlige stoffer, der kendes. Dioxin er ikke et enkelt stof, men udgør en hel familie af stoffer, som kemisk set består af polychlorerede dibenzo-p-dioxiner (PCDD) og polychlorerede dibenzofuraner (PCDF), samlet forkortelse PCDD/F. I modsætning til mange andre miljøfarlige stoffer, som fremstilles syntetisk, dannes dioxin utilsigtet ved forbrændingsprocesser i teknosfæren, hvorfor det findes i røggas og aske fra affaldsforbrænding, kraftværker, opvarmning, transport, metalværker og brande. Det udsendes derfor hovedsagelig til atmosfæren. Desuden kan det dannes ved forskellige kemiske processer med chlor og kan derfor findes som biprodukt i visse chlorholdige kemikalier. Iflg. det Europæiske Dioxinkatalog sker mindst 95% af alle PCDD/F udslip til atmosfæren. Der sker også naturlig dannelse af PCDD/F f.eks. ved skovbrande, vulkaner og lyn. Dioxin nedbrydes meget langsomt i miljøet og er uopløseligt i vand, men opløseligt i fedtstoffer. Opløseligheden i fedt og dermed også fedtvæv gør, at dioxin opkoncentreres op igennem fødekæderne. PCDD/F kommer ind i fødekæden hovedsagelig via atmosfærisk nedfald over land- eller havområder. F.eks. er der konstateret et højt indhold af dioxin i laks fra Østersøen. Den menneskelige eksponering med dioxin sker hovedsagelig gennem kosten, mens kun en ringe del optages gennem åndedrættet eller huden. Dioxin er mistænkt for at være kræftfremkaldende og udøver en hormonvirkning, der menes at kunne skade helbredet, specielt hos fostre, som er særlig følsomme i denne henseende.

Toksiske ækvivalenter

Til en miljømæssig vurdering anvendes de såkaldte toksiske ækvivalenter, der er et system som sætter giftigheden (toksiciteten) af ethvert enkeltstof (congener) i forhold til det giftigste enkeltstof, 2,3,7,8-TCDD (Seveso-dioxin). Ved at addere alle toksiske bidrag fra de 17 enkeltstoffer i en given prøve er det muligt at beskrive den samlede toksicitet i prøven i form af en toksicitets-sum, hvorved der fås en forenkling. Der findes flere systemer, i denne rapport er anvendt til abiotiske matricer Internationale Toksicitets ækvivalenter I-TEQ, og til biotiske matricer WHO-TEQ, som i modsætning til I-TEQ også gælder for coplanare PCB (c-PCB, se under modermælk). TEQ kan opdeles i bidrag fra hhv. PCDD og PCDF.

Deposition

Formål

- At undersøge deposition af PCDD/F over land- og havområder i Danmark på udvalgte stationer
- At undersøge baggrund og årstidsvariationen
- At sammenligne PCDD/F i deposition med gennemdryp og luft
- At studere den geografiske variation
- At estimere den årlige deposition af dioxin, og at sammenligne med udslippet fra kilder
- At undersøge bidraget fra lokale kilder sammenlignet med langdistance transport

Plan

En oversigt over planen er vist i Tabel 1, som også omfatter luftmålinger.

Sted	Beskrivelse	Matrix	Periode
Roskilde	DMU, N for Roskilde nær fjord (forforsøg)	Depo	nov 01 - jan 02
Fredensborg	N Sjælland i Frederiksborg skov distrikt,	Depo, luft	feb 02 – dec 04
-	(baggrund). Hovedstation	Dryp	feb 02 – jan 05
Ulfborg	Jyske V kyst i Ulborg skovdistrikt (nær Nordsøen)	Depo	jul 02 – dec 04
København	Botanisk Have i indre by	Depo, luft	mar 03 – dec 04
Bornholm	S-Ø hjørnet af øen (nær Østersøen)	Depo	mar 03 – oct 04
Gundsømagle	Villakvarter i landsby N for Roskilde,	Luft	nov 02, aug – dec 03
-	V for Roskilde fjord	Røg	dec 03 – feb 04

Status

Alle prøver indtil december 2004 er udtaget og analyseret efter planen. Depositionsprogrammet stoppede dec. 04, gennemdryp jan. 03. Luftprogrammet fortsætter i Fredensborg og Gundsømagle indtil sommeren 2005.

Rapport

Faglig rapport fra DMU på engelsk (NERI Technical Report) udkommer i løbet af foråret. Deposition og luft beskrives i samme rapport.

Indledning

Nedfald af dioxin fra luften er af afgørende betydning for overførsel af dioxin fra kilder til land- eller havområder. Depositions målinger er et godt værktøj til at følge udbredelsen af dioxin i miljøet, fordi de medtager alle kilder, f.eks. fra diffuse kilder og fra fordampning, ikke- industrielle kilder som f.eks. bolig- områder samt fra ukendte kilder, som kan konstateres på denne måde. Endelig er depositionen direkte udtryk for eksponerings intensiteten af et geografisk område, hvilket er direkte relateret til den modtagne mængde i området.

Emissionsmålinger derimod, foretages næsten altid på kendte industrielle punktkilder, og siger heller ikke noget om afsætning i miljøet.

Ulemper med depositionsmålinger er, at de er langvarige og omstændelige, at resultaterne afhænger af vejrforholdene, og at målingerne skal strække sig over flere år for at opfange variationer i årstider, klima og emissioner.

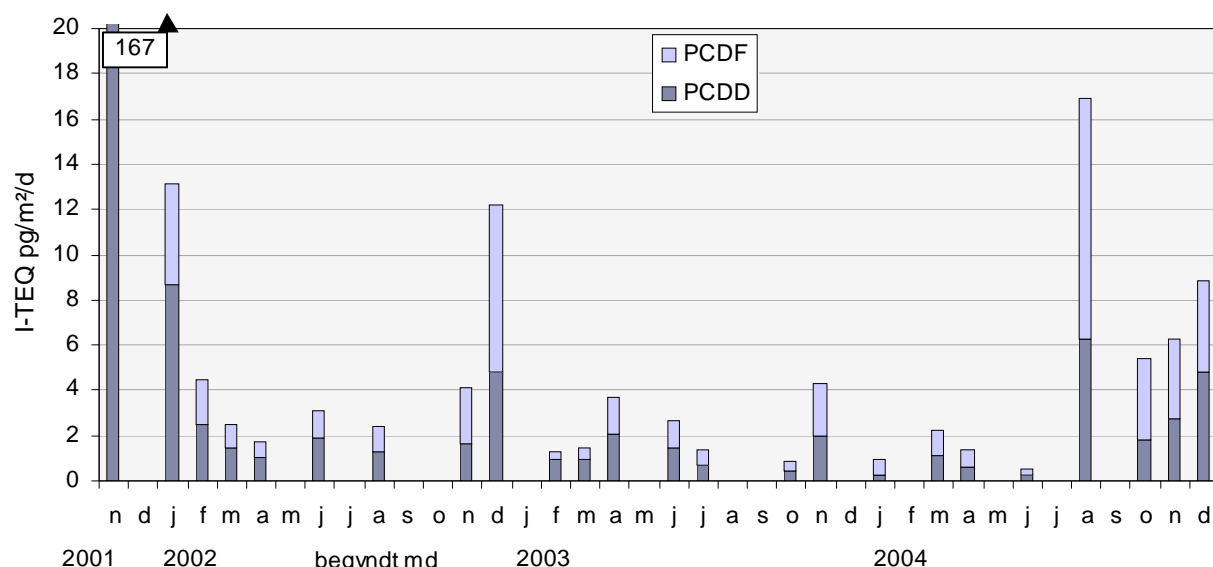
Som supplement til den fri bulk deposition er gennemført et program for opsamling af gennemdryp gennem grantræer ved samme metode som omtalt i Statusrapporten 2004 (Vikelsøe, 2004a).

Metode

Der anvendes en metode specielt udviklet til projektet, som går ud på at opsamle deposition som bulk-deposition (dvs. både våd og tør deposition) i store glastragte tilsluttet dioxin-adsorberende filtre. De eksponerede filtre sendes til analyse på DMUs laboratorium i Roskilde. Den lette forsendelse og opbevaring af eksponerede filtre er en af metodens stærke sider.

Resultater

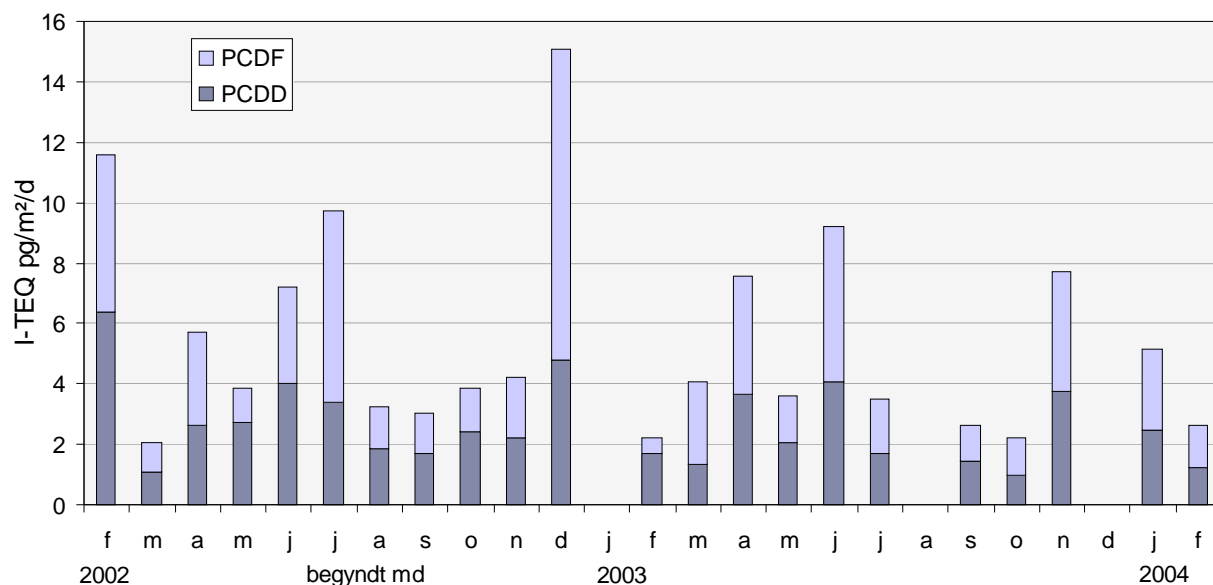
Denne statusrapport medtager, foruden de ny resultater, alle tidligere resultater i det atmosfæriske program for at give overblik over den målte årrække. Deposition ved Fredensborg 2002-2004 er vist i Figur 1, som sammenfatter alle depositions resultater fra denne station, der er hovedstation i undersøgelsen. Resultaterne i Figur 1 og de følgende figurer er anført separat for PCDD og PCDF i et stablet søjlediagram i enheden $\text{pg/m}^2/\text{d}$ (picogram pr. kvadratmeter i døgnet, $1 \text{ pg} = 10^{-12} \text{ g}$).



Figur 1. PCDD/F i deposition ved Roskilde nov.2001-jan. 2002, Fredensborg 2002-03. Sommer prøver er sammenblandet (pooleet) af flere enkeltprøver, anført ved begyndelsesmåned.

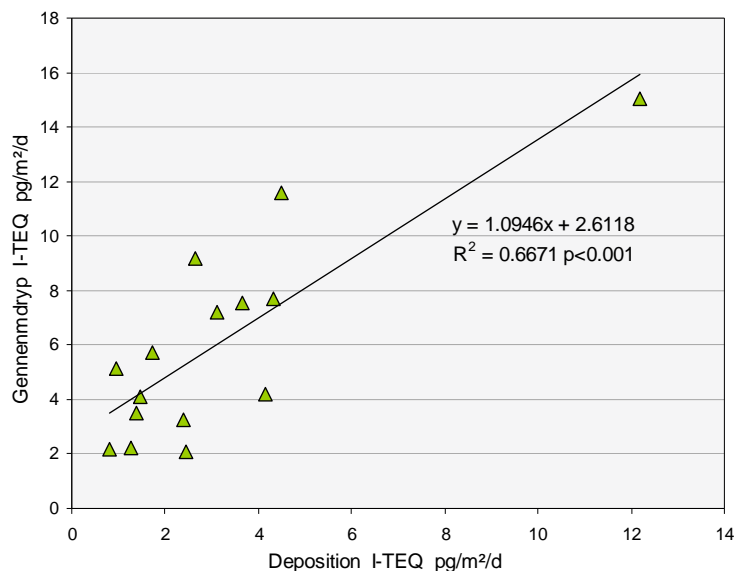
De to første resultater stammer fra indkørings forsøgene i Roskilde. Det ses, at år 2002 har en veldefineret variationsprofil med tydelige vinter maksima, mens de øvrige års profiler varierer mere tilfældigt. Dog er der i alle tilfælde vintermaksima, hvis man ser bort fra aug. 2004, som er uforholdsmæssigt højt. Det allerførste, meget høje resultat nov. 2001 er formentlig en afviger, og måske det samme gælder august 2004. Det vides ikke med sikkerhed, hvad årsagen er til dette; en teori går ud på, at det skyldes fugleklat-ter i tragten, men dette har ikke været undersøgt direkte. De højere vinter-værdier skyldes uden tvivl at udslippet fra opvarmning er større om vinteren, og den fotokemiske nedbrydning af dioxin mindre. Depositionen i 2003 er noget mindre end i 2002 og 2004, hvilket formentlig er udtryk for normale meteorologiske variationer. Dette viser, at flere års målekampagne er nødvendig for at opnå et pålideligt billede af forholdene.

Variationens området udgør en faktor 33, hvis man ser bort fra afvigeren nov. 2001. Der findes en omtrent ligelig fordeling mellem TEQ bidragene fra hhv. PCDD og PCDF for de fleste målinger.

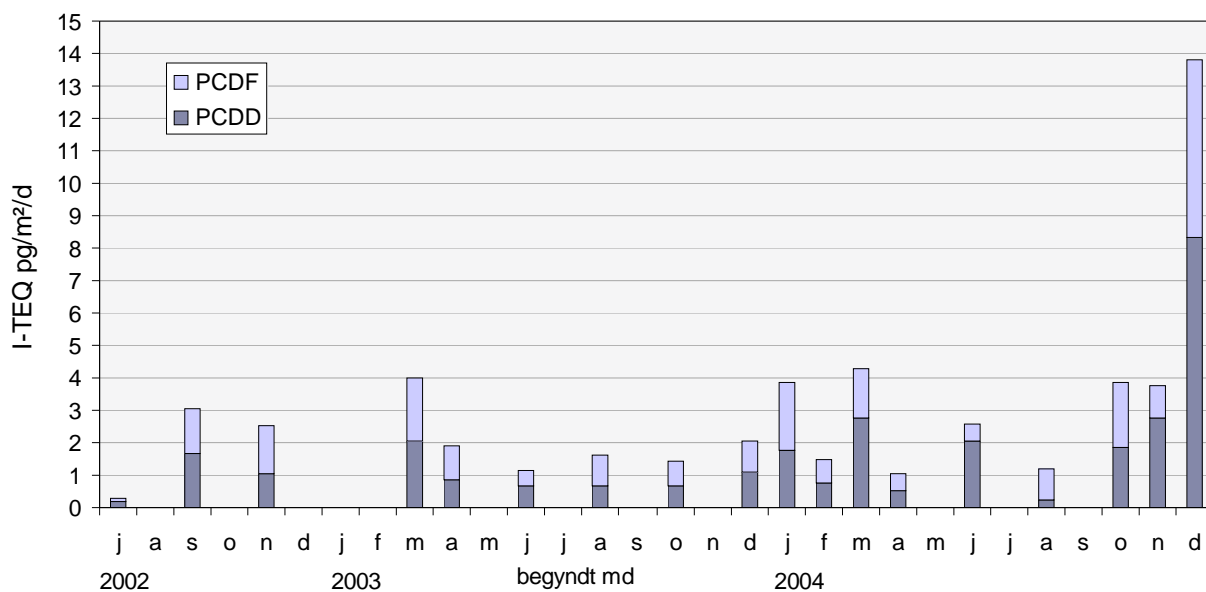


Figur 2. PCDD/F i gennemdrøp gennem grantræer ved Fredensborg 2002-2004

Det ses, at variations forløbet mere kompliceret end ved fri deposition, idet der er flere minima og maksima om året. Mest sandsynligt skyldes dette mønster, at nedfaldet af grannåle varierer, dels pga. meteorologiske forhold som vind, temperatur, nedbør, tørke osv., dels naturlig nåle fældning. På den anden side kan man også sige, at årstidsvariationen er mere jævn sammenlignet med fri deposition; dette skyldes en udglignende virkning af granplantagen, som udgør en "buffer" for PCDD/F. Men selv da er der en signifikant korrelation mellem deposition og gennemdrøp, Figur 3.

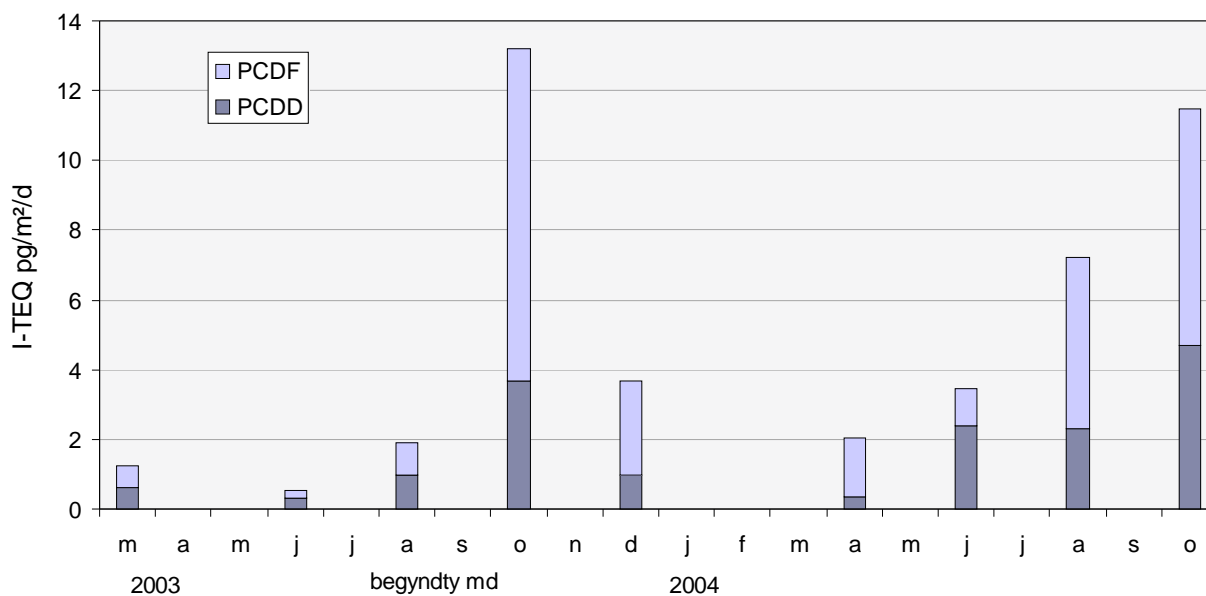


Figur 3. Der er en statistisk høj signifikant korrelation mellem PCDD/F i deposition og gennemdrøp i Fredensborg. Hældningen nær 1 viser at der er en nær sammenhæng mellem deposition og gennemdrøp, og at værdierne i store træk ligger på samme niveau med gennemdrøp 2,6 pg/m²/d højere.



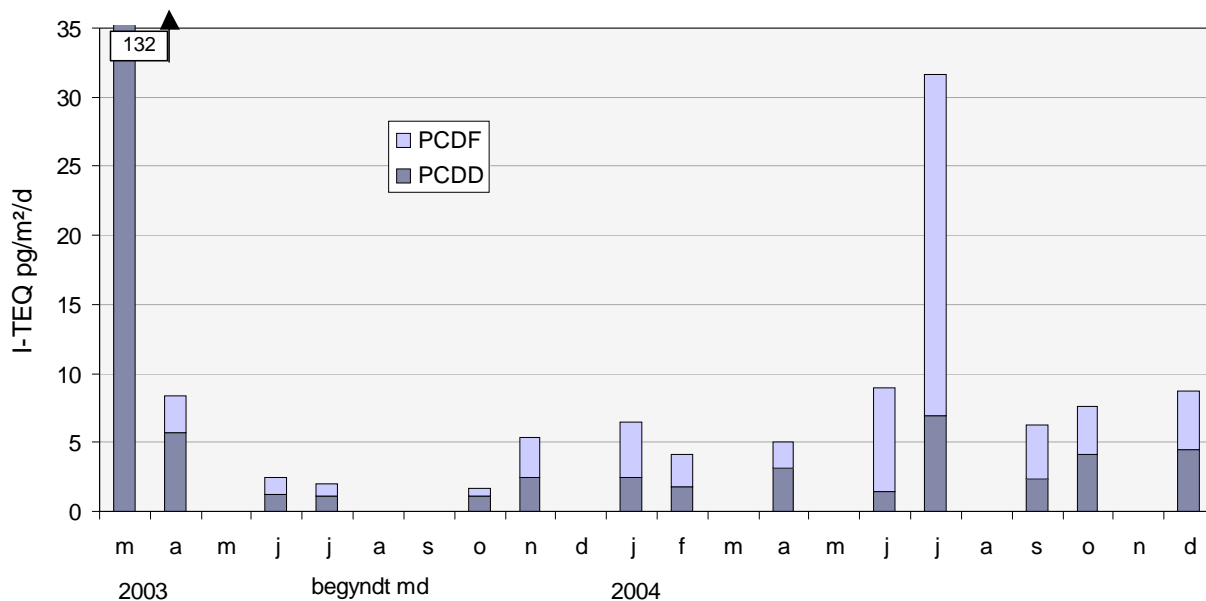
Figur 4. PCDD/F i deposition ved Ulfborg 2002-2004.

Det ses at alle resultater her bortset fra den sidste er meget lave. Årstidsvariationsprofilen er ikke så udtalt som i Fredensborg. Muligvis skyldes dette en stabiliserende indflydelse fra Nordsøen. Dog er der tilløb til vinter maksima i hver ende af 2004.



Figur 5. PCDD/F i deposition Bornholm 2003-2004.

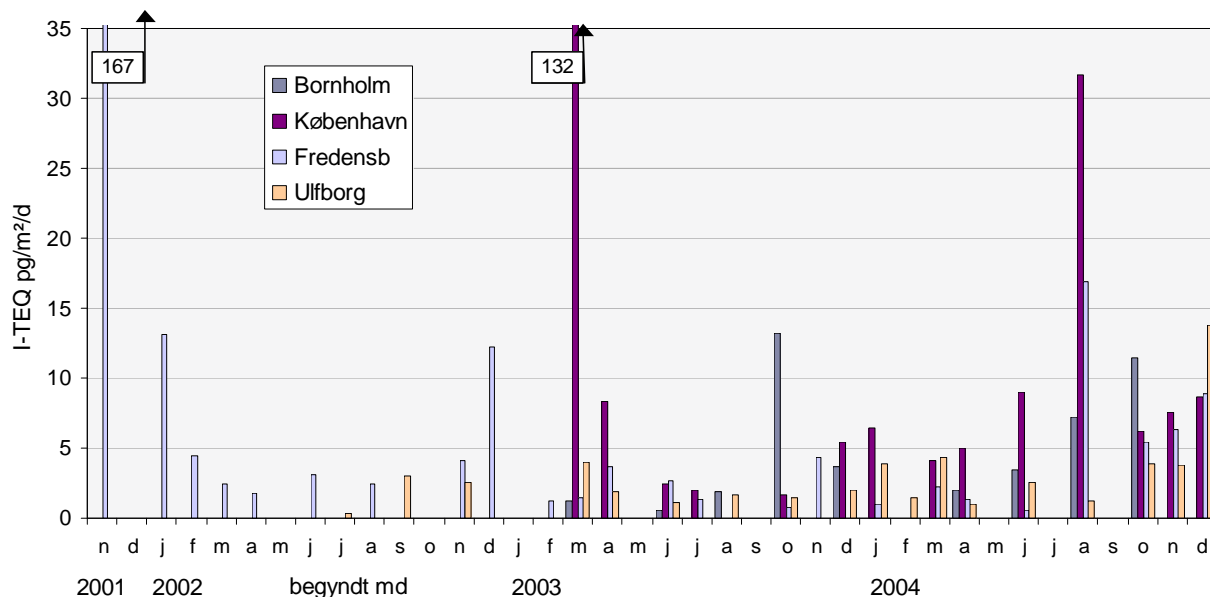
Desværre er der ikke så mange målinger fra denne vigtige lokalitet, som menes at være repræsentativ for den vestlige del af Østersøen. Der er maksimum i oktober begge år. Muligvis stammer en del fra lande S for Østersøen. Variationen spænder over en faktor 25. PCDF bidraget er ret højt i forhold til PCDD.



Figur 6. PCDD/F i deposition i Københavns Botaniske have 2003-04.

Ligesom i Fredensborg ses her en høj afviger i første måling. Årstidsvariationen er ikke udpræget, særlig ikke for 2004. Mens 2003 har et udtalt sommer minimum, er der nærmest maksimum i juli 2004. Denne måling virker dog uforholdsmæssig høj og er måske også en afviger. Variationen spænder over en faktor 18, men kun en faktor 5, hvis juli 2004 udelukkes. Fordelingen er her gennemgående mere præget af PCDF bidraget end i Fredensborg, og PCDF bidraget er højt i forhold til PCDD.

Deposition overblik



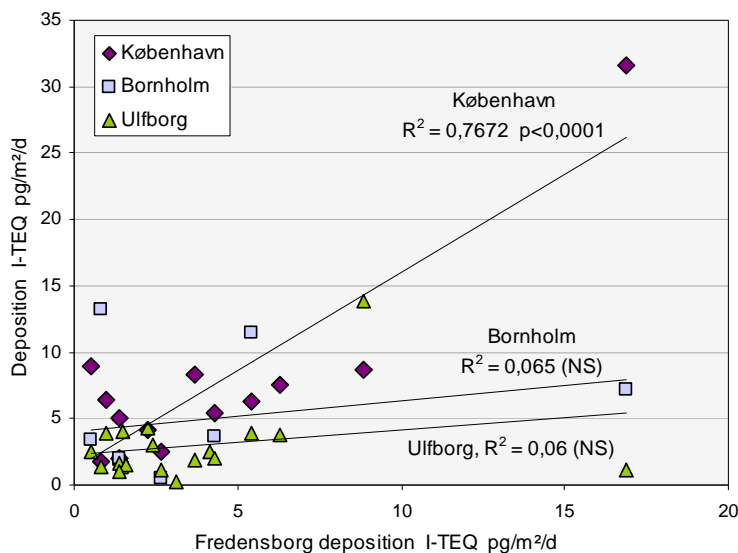
Figur 6. PCDD/F i deposition ved alle stationer 2001-04 samlet på fælles tidsakse. y-aksen er afkortet og poolede prøvers vist ved begyndelsesmåned.

Ser man bort fra de to afvigere i Figur 6, kan resultater fra de forskellige stationer sammenlignes. Umiddelbart virker billedet lidt forvirrende, men ved nærmere eftersyn passer resultater fra forskellige stationer

i mange tilfælde godt sammen. F.eks. aug. - nov. 02 Ulfborg med Fredensborg. Mar. - aug. 03 alle stationer. Okt. 02 alle stationer bortset fra Bornholm, som skiller sig ud formentligt pga. sin isolerede Østersø-placering. Aug. 04 er København højest, men passer rimeligt med Fredensborg og Bornholm, dvs. de østlige stationer, mens Ulfborg, den vestligste, skiller sig ud som meget lav. At stations resultaterne passer sammen på denne måde, og at forskelle – når de optræder – kan forklares geografisk, giver troværdighed til resultaterne, og til målemetoden. Det fremgår da, med de ovennævnte forbehold, at niveauet måned for måned varierer nogenlunde sammen på de forskellige stationer.

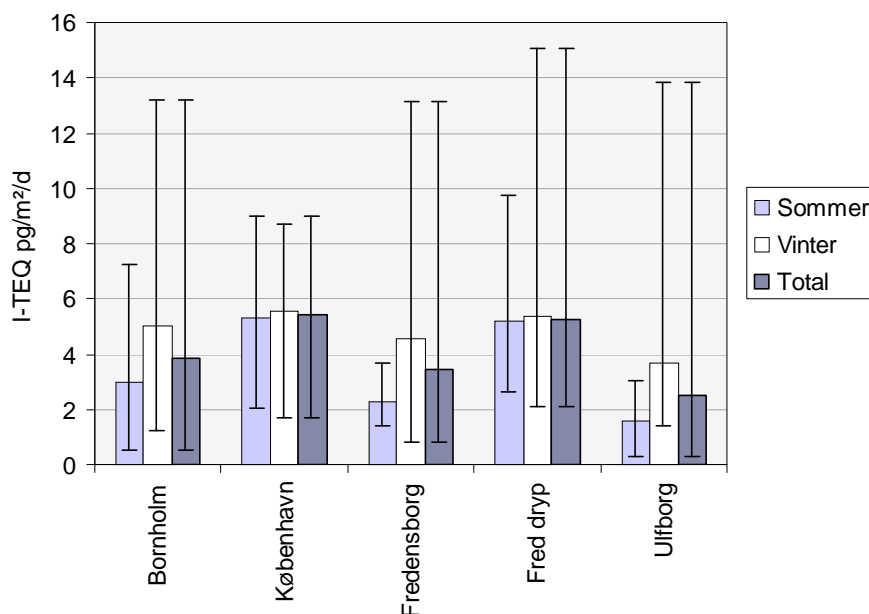
De sporadisk optrædende høje afvigere er et usikkerhedsmoment. Man kunne frygte at der findes ”halve afvigere” som ser rimelige ud, men som ikke er rigtige. Fugleklatter er et kendt problem, som i dette projekt er forsøgt imødegået ved anbringelse af en fuglepind. Guerzoni et al. (2003) anvender en hel fuglering rundt om tragten. Det er foruroligende at fugle indeholder så meget dioxin, muligvis er det fra søfugle, som spiser fisk. Den bedste måde at sikre sig imod afvigere på – sålænge den tilgrundliggende årsag ikke kendes eller kan afhjælpes - er at tilvejebringe et stort datamateriale. Dette vil give rimeligt sikre gennemsnitsværdier. Men problemet må heller ikke overdrives. Af de i alt 65 depositions målinger er der to afvigere, hvilket er en frekvens på 3%. De er medtaget i denne rapport for at omtale og belyse problemet.

Et vigtigt spørgsmål er korrelationen mellem deposition på de forskellige lokaliteter, Figur 7.



Figur 7. Korrelation mellem PCDD/F i deposition i Fredensborg og de øvrige stationer. Der er en statistisk høj signifikant korrelation med København, sikkert pga. geografisk nærhed. Der er ikke signifikans med Ulfborg eller Bornholm. Dog hænger disse konklusioner på nogle få punkter i diagrammet.

Deskriptiv statistik



Figur 8. Deskriptiv statistik for PCDD/F i deposition og gennemdryp for alle stationer, hhv. sommer (april - september) - og vinterperioder (oktober - marts) samt total. Gennemsnit (vægtede med varigheder), minimum og maksimum (afvigere er udeladt).

Sammenlignet med Statusrapporten 2003 har helhedsbilledet ændret sig en hel del pga., at tidsserierne er blevet et år længere, og datamaterialet dermed blevet mere komplet.

Vinter gennemsnittene for deposition er for alle stationer højere end sommergennemsnittet, men denne tendens er ubetydelig for København og for gennemdryp i Fredensborg. København har total gennemsnit på 5,4 $\text{pg/m}^2/\text{d}$ I-TEQ, 1,6 gange så højt som Fredensborg med 3,5 $\text{pg/m}^2/\text{d}$ I-TEQ. Man kunne måske forvente et højere niveau i København ud fra beliggenheden i byzone. Men det er bemærkelsesværdigt, at en tilsvarende forhøjelse ikke afspejles i luft-koncentrationerne som det ses i Figur 11 i luft-afsnittet. Et andet karakteristiks træk ved København er den ringe variation, som afspejles ved forskellen mellem minimum og maksimum (det høje resultat for juni 2004 indgår ikke).

Bornholm har det næsthøjeste total gennemsnit 3,9 $\text{pg/m}^2/\text{d}$ I-TEQ på trods af beliggenheden i havzone. Lidt under Bornholm ligger Fredensborg, mens Ulfborg er lavest med 2,5 $\text{pg/m}^2/\text{d}$ I-TEQ. Sidstnævnte station regnes for repræsentativ for Nordsøen. Det må derfor konkluderes, at depositionen over Østersøen er betydelig højere end over Nordsøen, hvilket også var forventet. Den samlede geografiske variation fra København til Ulfborg er ikke stor, men udgør en faktor 2,1. Dette er en overraskende lille forskel i betragtning af den store afstand mellem stationerne, som dækker landet fra vest til øst.

Den ringe forskel mellem sommer og vinter for gennemdryp må tilskrives en udjævnende virkning fra grantræerne. Samlet niveau for gennemdryp er 1,5 gange så højt som fri deposition i Fredensborg. Dette skyldes at grannålenes voksagtige overflade optager PCDD/F fra luften, og desuden at den "ru" overflade på granplantagen giver en stor opsamlings effektivitet.

Geografisk variation

De ensartede gennemsnitsresultater fra de forskellige landsdele viser, at nedfaldet er forholdsvis jævnt fordelt over landet. Dette tyder på, at en stor del af den deponerede PCDD/F er produceret i så stor afstand at det har kunnet nå at sprede sig i atmosfæren under den lange transport.

Nedfald over land

Den jævne fordeling muliggør at estimere den samlede nedfaldsmængde over Danmarks landareal, der her er sat til 44000 km².

Den gennemsnitlige deposition er 2,5-3,9 pg/m²/d I-TEQ svarende til 1-2 mg/km²/år I-TEQ. Dette svarer igen til 40-90 g I-TEQ årligt på Danmarks landareal.

Kilder og deposition

Til sammenligning er det samlede landsudslip estimeret til 11-148 g I-TEQ årligt (Hansen et al., 2000). Det vil sige, at udslippet og nedfaldet er af samme størrelsesorden. Denne overensstemmelse betyder, at der ikke kan være overset lokale kilder af væsentlig betydning. Konstatation af dette var et af hovedformålene med depositionsundersøgelsen. Men det betyder ikke nødvendigvis, at det er det lokalt producerede PCDD/F der deponeres, idet der finder en betydelig eksport og en import sted. En stor del af det deponerede PCDD/F er importeret via langtransport, som konkluderet ovenfor.

Nedfald over hav

Nedfaldet over hav er kan bedømmes på tilsvarende måde ud fra resultaterne fra Bornholm og Ulfborg. Såfremt Bornholm lægges til grund for nedfaldet over Østersøen, er dette 3,9 pg/m²/d I-TEQ, svarende til 1,4 mg/km²/år I-TEQ. Udfra ICES data er produktionen af biomasse for pelagiske fisk estimeret til 2400 kg /km² årligt. Fødevaredirektoratet har rapporteret et gennemsnitligt indhold af PCDD/F i sild på 2-2,5 ng/kg I-TEQ (våd vægt). Såfremt sildene er repræsentative for de pelagiske fisk i Østersøen, vil den årlige produktion af biomasse per km² indeholde 0,006 mg I-TEQ som påpeget af Hovmand og Vikelsøe (2005). Dette udgør kun 0,4% af den PCDD/F mængde, som deponeres på havoverfladen via nedfaldet fra atmosfæren. Der er derfor et meget stort overskud af PCDD/F tilgængeligt for optagelse i fødekæderne, og det er af denne årsag sandsynligt, at indholdet i fisk hovedsageligt stammer herfra. Dog er der ingen tvivl om, at noget også kan stamme fra bundsedimentet, som indeholder store mængder PCDD/F, og som tilsammen udgør planetens største reservoir af PCDD/F.

Luft

Formål

- At måle baggrundskoncentrationen og årstidsvariationen af dioxin i luft
- At måle forskellen mellem by- og landzone
- At undersøge forskellen mellem lokale kilder og fjerntransport
- At finde om der er sammenhæng mellem dioxin i luft og i deposition
- At finde den lokale luftforurening i et landsbymiljø med brændeovne

Plan

Planen er vist ovenfor i Tabel 1 i Depositions afsnittet.

Status

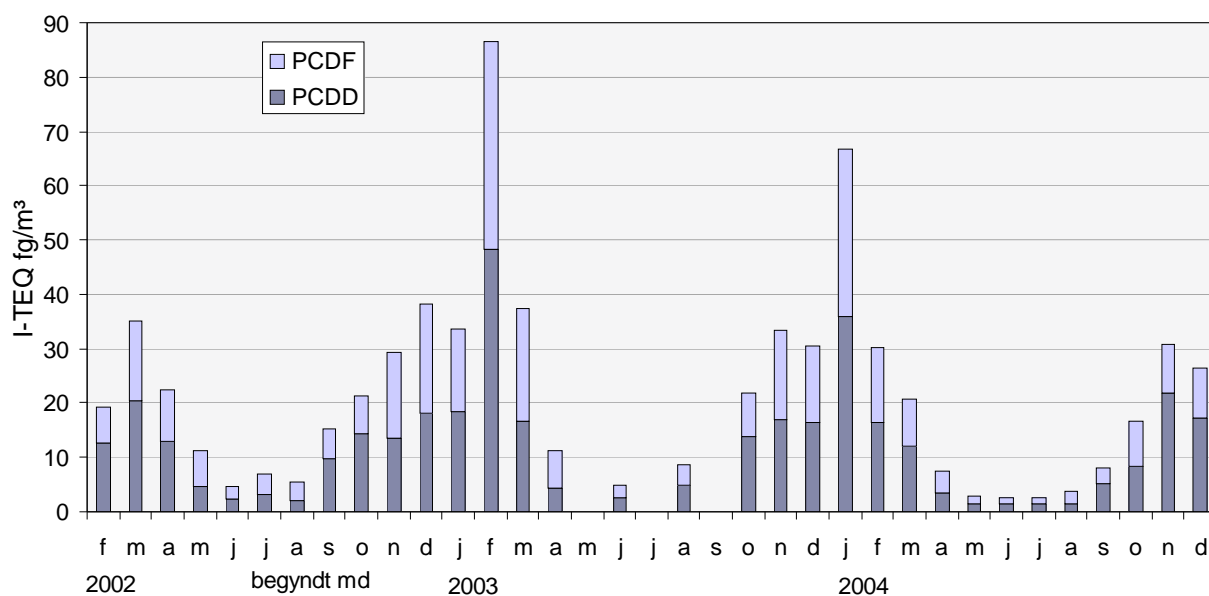
Alle luft prøver indtil december 2004 er analyseret, samt alle røgprøverne fra Gundsømagle. Luftmåleprogrammet fortsætter 2005 efter planen i Fredensborg og Gundsømagle, hvor der er ved at bliver udtaget flere røgprøver.

Metode

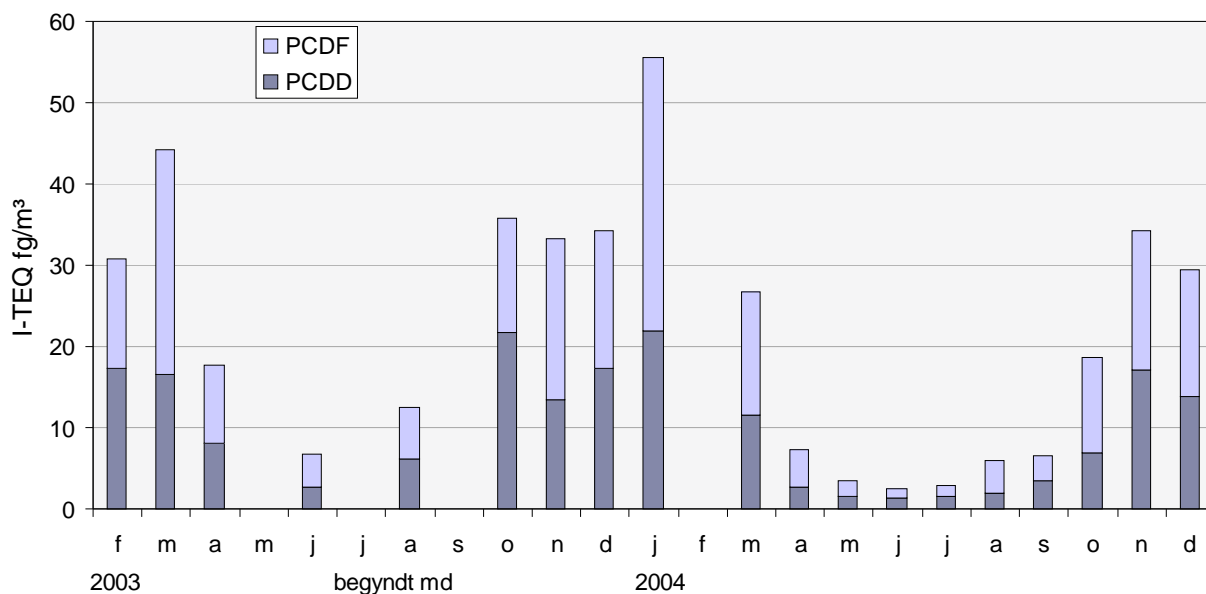
Der anvendes samme metode som i det amerikanske måleprogram for dioxin i luft (Ferrario et al., 2001), baseret på at et stort luftvolumen (ca. 4000 m³ om måneden) suges gennem dioxin- absorberende filtre.

Resultater

Figur 8 viser alle resultater fra Fredensborg anført i den internationalt foretrukne enhed, fg/m³ I-TEQ (femtogram pr. kubikmeter, 1 fg = 10⁻¹⁵ g) separat for PCDD og PCDF i et stablet søjlediagram. Mens hele 2002 er analyseret i separate månedsprøver, er sommer prøverne for 2003 poollet parvis (anført ved begyndelsesmåned). Som det ses, findes alle år minimum en stærk årstidsvariation med minimum om sommeren og maksimum om vinteren. Vintermaksima fremstår meget klart og veldefineret. Variationsprofilen synes meget ens i de forskellige år. Variationen spænder over en faktor 19. Der hersker en omtrent ligelig fordeling mellem PCDD og PCDF for de fleste målinger i hele perioden.

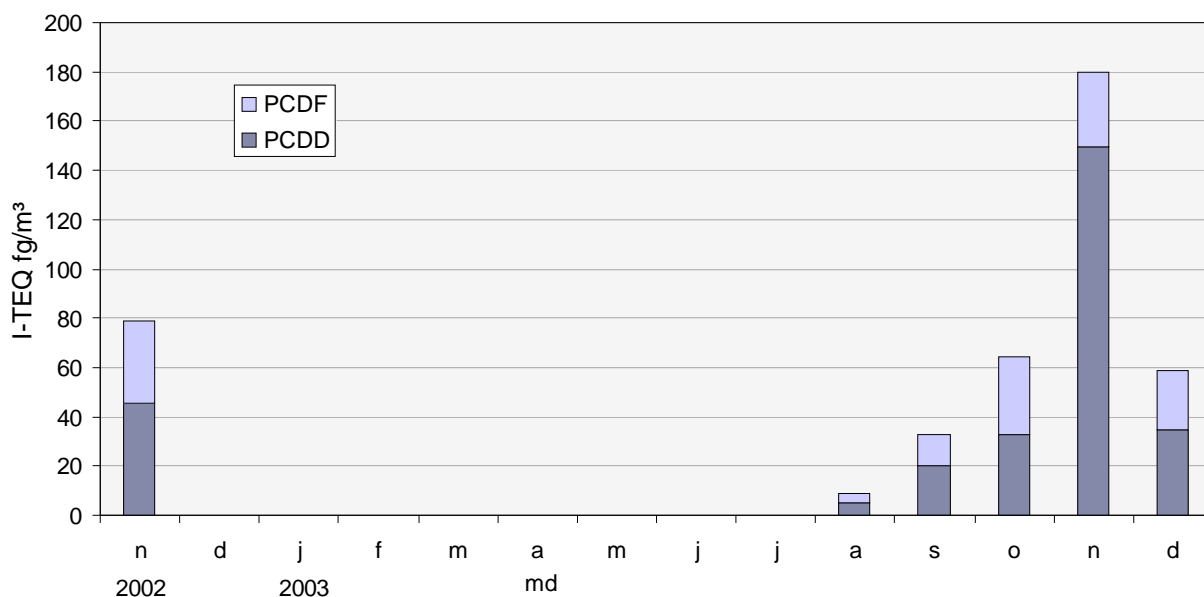


Figur 8. PCDD/F i luft ved Fredensborg 2002-04.



Figur 9. PCDD/F i luft i Botanisk Have i det indre København 2003-04.

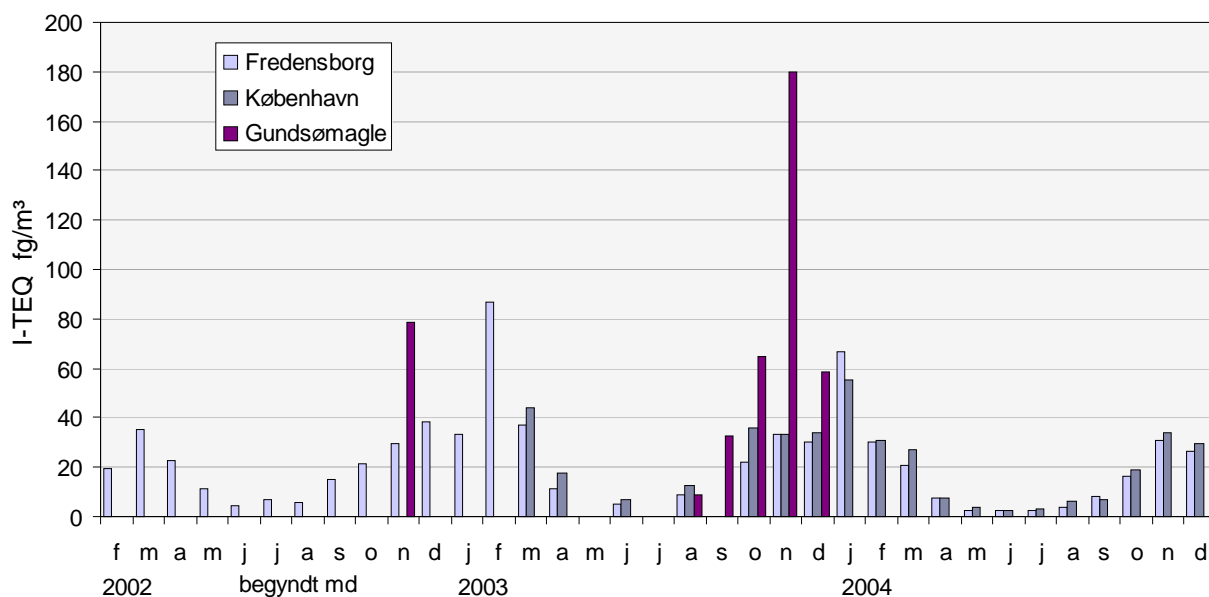
Der er maksima marts 03 og januar 04. Resultaterne ligner meget dem fra Fredensborg mht. variationsprofil og størrelsesorden. Også her hersker en omtrent ligelig fordeling mellem PCDD og PCDF for de fleste målinger. Variationen spænder over en faktor 23, omkring det samme som i Fredensborg.



Figur 10. PCDD/F i luft i Gundsømagle 2002-2004, et villakvarter med mange brændeovne N for Roskilde

I forbindelse med DMUs måleprogram for PAH i luft blev prøven i Gundsømagle udtaget november 2002. Den har en 2,7 gange så høj værdi (79 fg/m^3 I-TEQ) som den samtidige måling i Fredensborg (Figur 8, 29 fg/m^3 I-TEQ). Pga. mistanke om udslip fra brændeovnene iværksættes de følgende målinger, som bekræfter at der sker en stærk stigning i fyringssæsonen. I dette tilfælde dominerer PCDD bidraget for de fleste målinger, især for maksimum nov. 03. Variationen spænder over en faktor 20.

Det er bemærkelsesværdigt, at dioxin- koncentrationen i København følges ad meget tæt med Fredensborg så at sige synkront. Denne overensstemmelse fortsætter gennem hele den fælles måleperiode lige fra marts 2003 – dec. 2004, på trods af den store afstand og beliggenheden i hhv. land- og byzone. Der er dog en svagt forhøjet tendens i København, uden tvivl fra lokalkilder. Det er usandsynligt, at så forskelligeartede områder kan have synkrone udslip fra lokale kilder. Bl.a. er København hovedsageligt opvarmet med fjernvarme fra store kraftværker og affaldsforbrændingsanlæg, mens Nordsjælland hovedsageligt opvarmes med oliefyring. Dette tyder på, at et væsentligt bidrag til dioxin i luft disse steder stammer fra fjerntransport. Den samme konklusion kunne drages ud fra den ensartede deposition på de geografisk meget adskilte stationer. Luftmålingerne styrker således denne konklusion på en uafhængig måde.

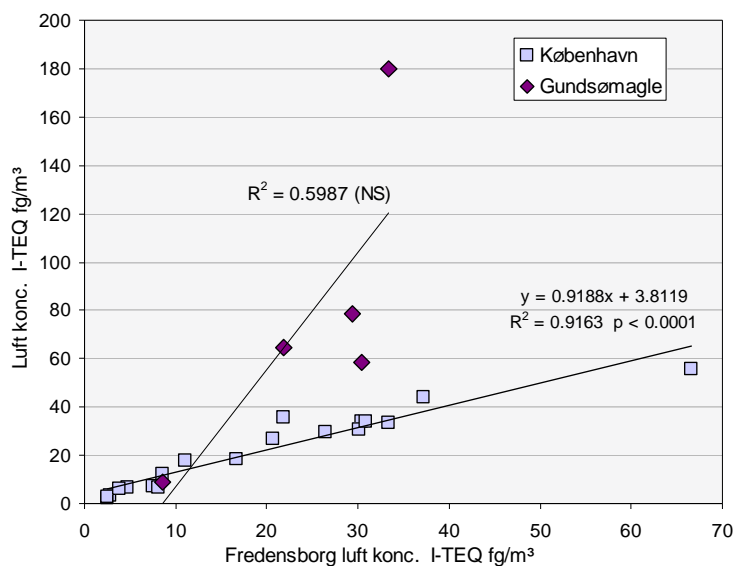


Figur 11. PCDD/F i luft ved alle stationer 2002-2004 samlet på fælles tidsakse.

I modsætning til resultaterne fra Fredensborg og København fremviser Gundsømagle et helt anderledes mønster, kendetegnet ved at der indtræder en kraftig stigning i fyringssæsonen. Dette ses især i resultaterne fra nov. 03, hvor København og Fredensborg er ens, mens Gundsømagle ligger 5,4 gange så højt og indtager rekorden hidtil for PCDD/F i luft i Dioxinmåleprogrammet.

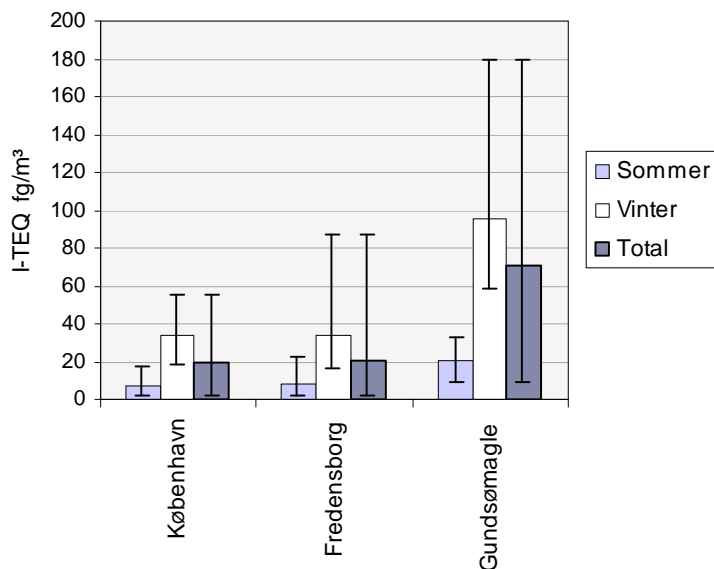
At stigningen sker i fyringssæsonen tyder på, at årsagen er opvarmning. Brændeovnene er under mistanke, bl.a. fordi stigningen er ledsaget af en stigning i PAH, som man ved stammer fra brændeovne (Wählin et al. 2002). For at bekræfte/afkræfte dette blev der iværksat en særlig undersøgelse af røgprøver fra brændeovne i Gundsømagle, som beskrevet i afsnittet herom.

I Figur 12 er vist korrelationsanalyse af disse resultater.



Figur 12. PCDD/F i luft. Der er en højsignifikant korrelation mellem koncentrationen i Fredensborg og København, men ikke mellem koncentrationen i Fredensborg og Gundsømagle.

Deskriptiv statistik

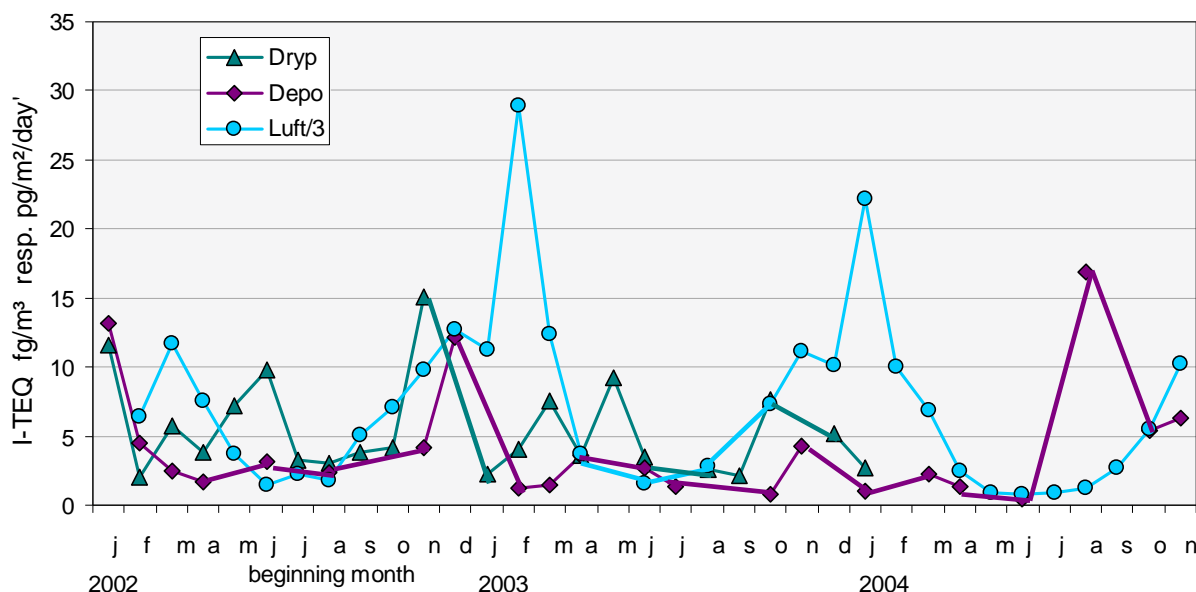


Figur 13. Deskriptiv statistik for PCDD/F i luft for alle stationer, hhv. sommer-, vinter- og samlet periode. Gennemsnit (vægtede med varighed), minimum og maksimum.

Gennemsnittene for København og Fredensborg er praktisk taget ens. København skiller sig ud med en mindre variation (range), hvilket også var tilfældet for deposition. Gennemsnittet for vinter ligger for disse stationer hhv. 1,8 og 1,7 gange så højt som for sommer. De tilsvarende forhold for deposition København og Fredensborg er hhv. 1,0 og 2,0. Dvs. at forholdet vinter/sommer er omtrent det samme for luft og deposition i Fredensborg, hvilket umiddelbart virker plausibelt. Men det samme gælder åbenbart ikke i København.

Gundsømagles vinter-værdi ligger 2,8 gange så højt som Fredensborg og København. At sommerværdien i Gundsømagle også ligger højere må skyldes, at der ikke foreligger et fuldt sommern gennemsnit, men kun to måneder (aug - sep) hvoraf sep. ligger i begyndelsen af fyringssæsonen. Derfor er gennemsnittet højere sammenlignet med en fuld sommerperiode.

Sammenhæng mellem luft, deposition og gennemdrp

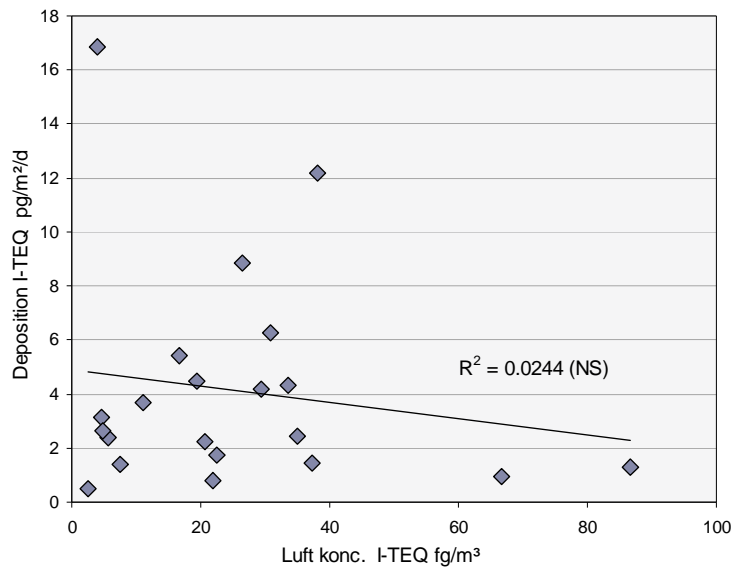


Figur 14. PCDD/F i luft, deposition og gennemdrp i Fredensborg 2002-03 samlet på fælles tidsakse. Bemærk de forskellige enheder. Luft- resultater er divideret med 3 for at tydeliggøre figuren.

Deposition og gennemdrp har lignende årstids variations profiler. Generelt er gennemdrp noget højere, hvilket bl.a. skyldes optagelse af gasformigt PCDD/F på grantræerne som kommenteret i det foregående. Det forhøjede gennemdrp juni-juli 2002 er formentligt forårsaget af en episode med større tab af grannåle. Luftkoncentrationen viser også vinter maksima, men disse optræder overraskende noget forsinket i forhold til deposition. Denne tidsforskydning er muligvis forårsaget af variationer i meteorologiske forhold som nedbør, luftfugtighed, temperatur osv. i indholdet af partikler eller andre forhold, som skal være til stede for at dioxin indhold i luft falder ned i form af deposition. Luft er det primære transportmedium, og depositionen stammer fra den samme luftmasse, ganske vist fra større højde. En tids- korrelation skulle derfor være synkron, men så enkelt er det åbenbart ikke. Det er også bemærkelsesværdigt, at der kan findes høje koncentrationer i luft uden at det resulterer i forøget deposition, hvilket må skyldes, at betingelserne i disse tilfælde ikke har været tilstede. Derimod følges lave værdier i luft af lave depositions værdier, hvilket skyldes at deposition ultimativt stammer fra luftmassen.

Denne problematik omkring betingelserne for deposition har imidlertid ikke været undersøgt nærmere. Der er ønske om at inddrage meteorologiske data – og partikler - i en teoretisk orienteret retrospektiv undersøgelse med henblik på at belyse forholdene nærmere.

Figur 15 viser en korrelationsanalyse mellem luft og deposition i Fredensborg. Der er ingen statistisk signifikant korrelation, hvilket illustrerer og bekræfter at der ikke er nogen simpel sammenhæng.



Figur 15. Der er ingen statistisk signifikant korrelation mellem PCDD/F i luft og deposition i Frederiksberg.

Brændeovne

Formål

- At estimere udslippet af dioxin fra brændeovne ved feltmålinger under realistiske forhold
- At verificere resultaterne ved måling af dioxin i luft i et brændeovnskvarter
- At sammenligne resultater for udslip og luft

Forsøgsplan

Udtagning af 16 røgprøver på 8 huse i Gundsømagle i fyringssæsonen 2003-2004

Der udføres sideløbende et luftmåleprogram i Gundsømagle 2003-2004 dækkende fyringssæsonen.

Status

De indsamlede røgprøver er analyseret. Luftprøverne i Gundsømagle indtil dec. 2004 er indsamlet og analyseret (omtalt i luft- afsnittet).

Rapport

Abejdsrapport fra DMU som også omfatter PAHJ og partikler, udkommer april 2005,

Fortsættelse

Dette projekt er et pilotprojekt af begrænset omfang. Projektet fortsætter derfor med nye målinger på røggas i indeværende fyringssæson 2004/2005, og luftmålingerne august 2004 til juli 2005. Sideløbende foretages luftmålinger i Fredensborg. Det er planen at knytte luft- og røg- resultater sammen ved hjælp af en computermode (OML), hvor alle huse med brændeovne medtages i beregningerne for lokalområdet. Samtidig med dioxin projektet er en parallel undersøgelse af partikler og PAH i gang.

Indledning

Som omtalt i det foregående dannes PCDD/F hovedsageligt ved forbrænding og udsendes til atmosfæren. Formålet med projektet er at måle udslippet af dioxiner fra private brændeovne, når de anvendes af almindelige husejere. Efterhånden som udslippet af dioxin fra affaldsforbrænding bliver mindre pga. installation af røgrensning, bliver betydningen af andre kilder større i forhold. Udslip af dioxin fra brændeovne og pejse har længe været kendt (Vikelsøe et al. 1994, Schleicher et al. 2001). Disse undersøgelser har imidlertid været gennemført på brændeovne under kontrollerede laboratorieforhold. Resultaterne viser, at emissionen ikke er stor når der fyres med rent træ, men at den er meget større når der fyres med imprægneret træ. Især PCP- imprægneret træ kan give kolossale udslip af PCDD/F. PCP har ganske vist været forbudt i mange år, men der findes stadig gamle trækonstruktioner imprægneret med dette middel rundt omkring.

Det er nyt at måle på skorstene på huse med brændeovne, betjent af husejerne under normale driftsforhold. Denne fremgangsmåde forventes at vise mere om forholdene i den virkelige verden i forhold til laboratorieforsøg, og det forventes at der kan fremsættes betydeligt mere realistiske estimater af udslippet fra denne kilde end hidtil. Specielt kunne man frygte, at de knap så godt kontrollerede fyringsbetingelser hos private brugere kunne medføre højere udslip end de der er målt i laboratoriet. Et særligt problem i denne forbindelse er brugen af affaldstræ som brændsel, som omtalte laboratorieforsøg har vist.

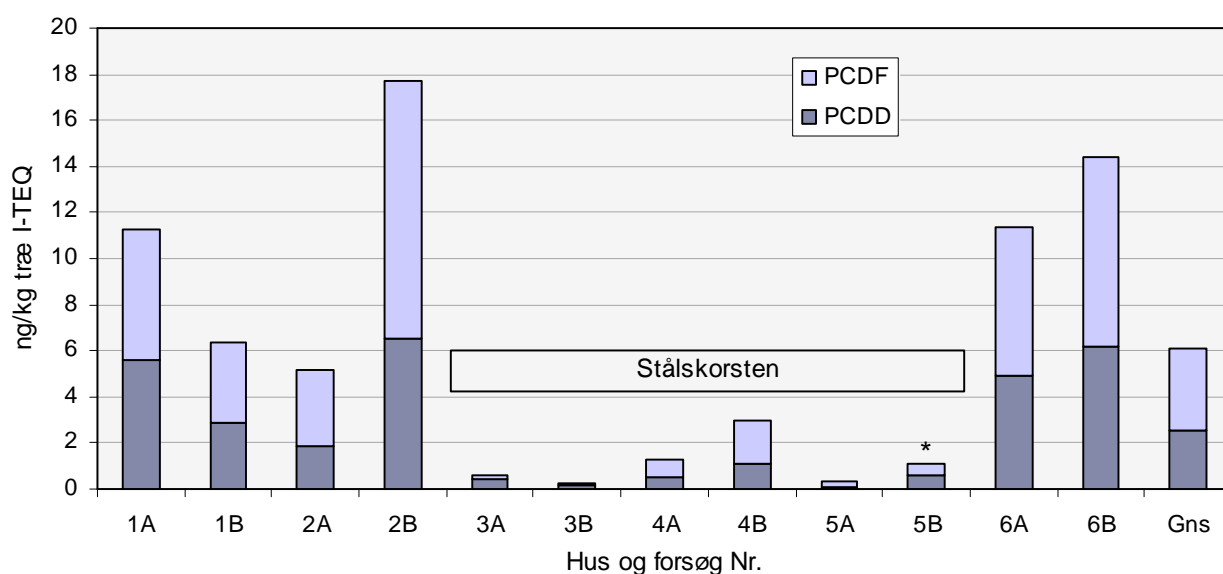
Forsøgene er gennemført i Gundsømagle, en frit beliggende landsby nord for Roskilde, i et villakvarter med mange brændeovne. Der er målt PCDD/F i røgen i skorstene. Samtidig med røgmålingerne er der, som omtalt i luft- afsnittet, foretaget målinger af dioxin i luften i umiddelbar nærhed af husene. Det er også nyt at måle luft og røg samtidigt i samme kvarter, og det har givet oplysninger om, hvor meget det lokale luftmiljø påvirkes af dioxinudslip fra brændeovne i kvarteret.

Måling af dioxin på skorstene

Målingerne af dioxin i røg er udført fyringssæsonen 2003/2004 på 8 huse i dobbeltbestemmelser. Til udtagning af røgprøver anvendes et særligt udstyr, der er specielt udviklet til projektet. Det består af en fortyndingskanal, som muliggør at røgprøven udtages fra toppen af skorstenen uden at forstyrre driften af brændeovnen. Røgprøven, der kun udgør en mindre men veldefineret brøkdelen af den samlede røgmængde, opsamles i særlige dioxin-absorberende filtre, som efter forsøgene analyseres på DMUs laboratorium i Roskilde. Forsøgene foregår over en hel fyringsperiode, der normalt starter sent om eftermiddagen og slutter sent på aftenen. Deltagerne var instrueret om at fyre i brændeovnen på samme måde som de plejer, mens forsøgene stod på. Deltagerne har foruden ovntype mv. oplyst om fyringsvaner, dvs. hvordan de fyrer, hvor tit, hvornår, med hvad og med hvor meget.

Resultater

Resultaterne for PCDD/F i røg er vist i Figur 16.



Figur 16. PCDD/F i røg udtaget fra skorstene i Gundsømagle under fyring i brændeovne. Forsøgene er udført to gange på samme hus forskellige dage (A og B. Gns er gennemsnittet). Samlet udslip pr. kg brændsel. Tre huse har stålskorsten som antydnet, de øvrige har muret skorsten. Forsøg 5B mærket * er fyret med affaldstræ; dette havde tillige det største udslip af partikler. De øvrige er fyret med bøg eller birk.

Der er stor forskel mellem de forskellige huse, og også mellem de to forsøg i hvert hus. Variationen spænder over en faktor 60, hvilket er mere end dobbelt så stort som for luft og deposition. Variation kan ikke forklares med forskelle i brændsel, idet alle angiveligt fyrede med bøg og birk; i intet tilfælde blev der fyret med affald. I et enkelt tilfælde (5B) blev der fyret med affaldstræ (paller og malede brædder), men resultater fra dette forsøg er lavt, idet der dog var der et højt udslip af partikler. En lignende variation blev konstateret i aske fra halmfyr tidligere i Dioxinmåleprogrammet (Hansen et al., 2003; Vikelsøe 2003), selvom disse var af samme konstruktion og (selvfølgelig) blev fyret med samme slags brændsel. En endnu større variation forekom ved flisfyr.

Et andet fremtrædende træk er at resultaterne for stålskorstene tilsyneladende er lavere end for murede. Der er ikke umiddelbart nogen plausibel forklaring på dette, med de videre forsøg må vise om denne tendens holder stik. Der er en svag tendens til højere bidrag fra PCDF end fra PCDD.

Gennemsnittet er 6 ng/kg I-TEQ, median 4 ng/kg I-TEQ. Til trods for forskellene, viser resultaterne god overensstemmelse med de tidligere laboratorieforsøg. Således fandt Vikelsøe et al. (1994) et gennemsnit

på 1,9 N-TEQ pr kg træ, mens Schleicher et al. (2001) senere fandt 0.6-5.3 ng/kg I-TEQ. Gennemsnitsniveauet altså af samme størrelsesorden i laboratorie- og feltforsøgene. Man kan derfor ikke sige, at brændeovne i almindelige huse fyres "dårligere" end i kontrollerede laboratorieforsøg.

Luft resultaterne tyder på, at den fundne PCDD/F i luften i Gundsømagle i fyringssæsonen kommer fra brændeovnene, eftersom der ikke er andre kendte kilder til PCDD/F i området. Koncentrationen af PCDD/F i luften er naturligvis større tæt ved kilden, hvor røgen ikke har kunnet nå at sprede sig, derfor kan selv små lokale udslip resultere i høje PCDD/F koncentrationer i luften. En grov beregning antyder et dagligt udslip på 1600 ng I-TEQ for hele området, som dækker et areal på ca. 1 km². Den maksimale fundne koncentration i luften, 180 fg/m³ I-TEQ, svarer til at denne mængde fortyndes i et luftrum på 0,009 km³. Dette svarer til et luftlag på 9 m højde. Skønt denne fremgangsmåde ser bort fra inhomogeniteter i opblandingen, er resultater ikke desto mindre plausibelt. Det vil sige, at den fundne dioxinkoncentration i luften i villakvarteret stemmer med de målte udslip fra brændeovnene.

Årligt landsudslip

Går man ud fra median værdien på 4 ng I-TEQ pr. kg brænde, og en samlet indfyret træmængde i brændeovne på 500 t årligt i hele landet, vil udslippet af PCDD/F fra brændeovne til atmosfæren på landsplan udgøre 2 g I-TEQ årligt. Dette noget over de 1,1 g I-TEQ /år som blev estimeret i massestrømsanalysen, men udgør alligevel kun en mindre del af det samlede landsudslip, som blev estimeret til 11-148 g I-TEQ/år, mens landsudslippet fra affaldsforbrænding til sammenligning blev estimeret til 16 g I-TEQ/år 2000-2002 (Hansen et al., 2000).

Der er ingen grænseværdi for dioxin i røg fra brændeovne. Med hensyn til risikoen ved at indånde luft med de fundne PCDD/F koncentrationer, kan det beregnes, at en normal person i løbet af et døgn kun ville indånde en PCDD/F mængde, der er forsvindende i forhold til den tolerable daglige dosis (TDI) som er fastsat af WHO.

Landbrug med forhøjet dioxin

Formål

- At undersøge hvor et lettere forhøjet dioxinindhold i oksefedt stammer fra
- At undersøge om dioxinindholdet på nogle nærmere bestemte positioner på ejendommens marker, er forhøjet som følge af tidligere afbrænding af PVC.
- At sammenligne med dioxin indhold i landbrugsjord generelt

Plan

Der udtages 2 jordprøver på hver af 4 positioner, (8 i alt) på ejendommen. Disse er: Gårdsplads, samt en græsmark og en strandeng hhv. ca. 300 m og 550 m fra gården. På hver position udtages 5 delprøver med 10 cm Ø til 10 cm dybde. Delprøver fra hver position pooler, forbehandles og analyseres for PCDD/F som beskrevet af Vikelsøe (2004b).

Status

Gennemført efter planen.

Baggrund

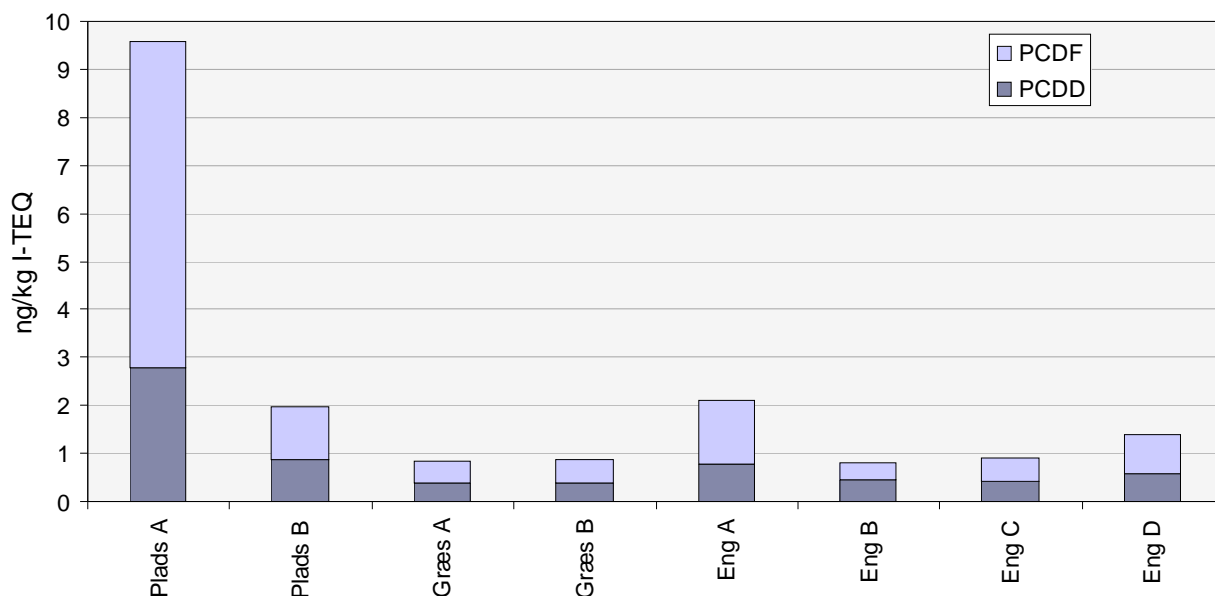
Der blev fundet lettere forhøjede PCDD/F indhold i oksefedt fra en kalv på et landbrug i Nordjylland. Der var ikke tale om en overskridelse af grænseværdien, kun om en overtrædelse af indgrebsværdien, hvilket ikke har nogen direkte konsekvenser for landmanden. Men det blev alligevel besluttet at undersøge, hvor denne PCDD/F stammede fra. Den pågældende landmand havde angiveligt brændt PVC på sin ejendom. Iflg. tilsynet har landmanden oplyst, at han brændte plastik og lignende affald af, og at det altid skete i det ene hjørne af gårdspladsen; hvilket er en overtrædelse af affaldsbekendtgørelsen (2000). Det var nærliggende at antage, at dette var årsagen til forhøjelsen. Plantedirektoratet undersøgte først foderet, der bestod af græs, korn, halm og ensilage. Græsprøverne var angiveligt taget hvor køerne græssede. Men PCDD/F indholdet i foderet var lavt, og lå både under grænseværdien på 0,75 ng/kg WHO-TEQ og under indgrebsværdien på 0,50 ng/kg WHO-TEQ. Foderet kunne dermed frikendes. Såfremt forureningen skulle komme fra luften, ville dette have afspejlet sig i græsprøverne, så dette kunne formentlig også udelukkes. Det er af samme grund heller ikke sandsynligt at årsagen kan være røg fra afbrændingen, og desuden fordi røgfanen ikke vil slå ned tæt ved, men blive spredt ud over terrænet i vindretningen.

Det var den mulighed tilbage, at besætningen kunne have indtaget PCDD/F fra jorden ved græsning på området, som man kunne forestille sig var blevet forurenet med PCDD/F fra PVC-afbrændingen. Dette kunne undersøges ved målinger af PCDD/F i jorden på passende steder på ejendommen. Spredningen kan ske med aske eller jord forurenet med aske.

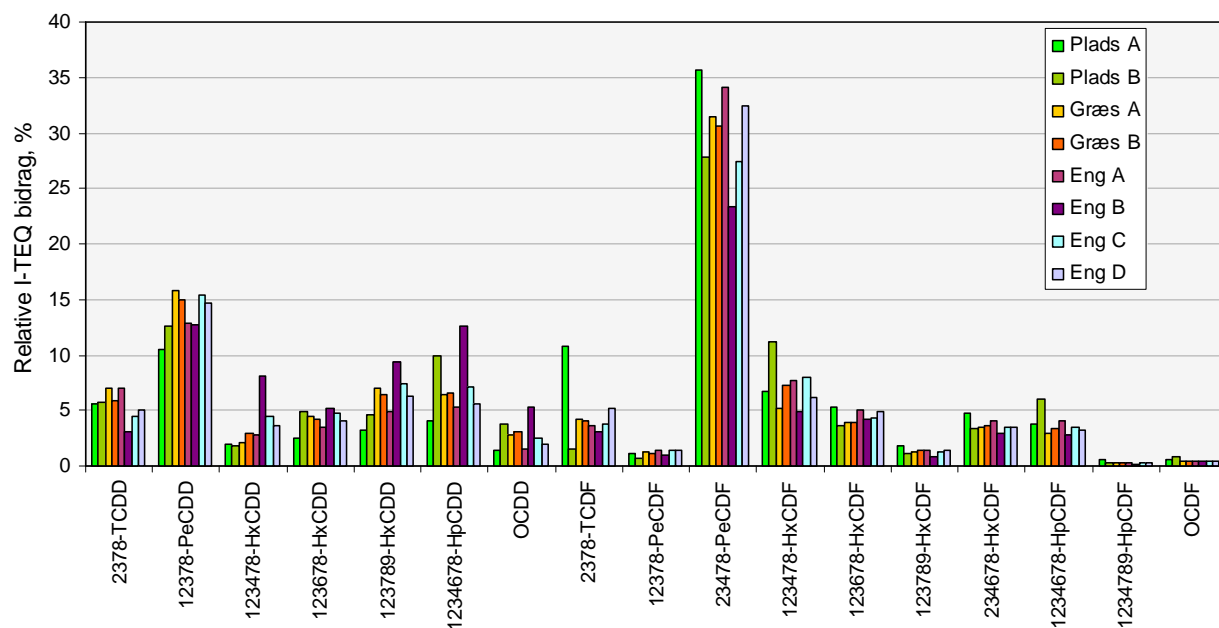
Resultater

Figur 17 viser resultaterne. Der er væsentlig forhøjet PCDD/F på gårdspladsen pos. A, hvor afbrændingen er sket, idet koncentrationen er 9,4 ng/kg I-TEQ. Den gennemsnitlige koncentration af PCDD/F i landbrugsjord er til sammenligning 0,95 ng/kg I-TEQ i Statusrapporten 2004 (Vikelsøe, 2004). Der er også forhøjet PCDD/F på pladsen pos. B og i strandengen pos A, der begge er det dobbelte af landsgennemsnittet. Der er let forhøjet PCDD/F i strandengen pos. D, mens de øvrige 4 prøver ligger under 1 ng/kg I-TEQ tæt ved landsgennemsnittet. Det bemærkes, at der ikke er en sammenhæng med afstanden til gården, idet strandengen har den højeste koncentration selv om den ligger længere væk end græsmarken.

Prøve A fra gårdspladsen skiller sig desuden ud ved et højere PCDF bidrag end de øvrige, hvilket antyder en kemisk forskel mellem denne prøve og de øvrige. Dette kan undersøges nærmere ved hjælp af de såkaldte congener profiler (Figur 18), som er udtryk for fordelingen mellem de forskellige congenere (enkeltstoffer) i prøverne.



Figur 17. PCDD/F i jord fra forskellige steder på et landbrug. Plads A er det hjørne af gårdspladsen hvor der er afbrændt PVC, Plads B et andet sted på pladsen. Køerne har græsset på Græs A-B (græsområde) og på Eng A-D (strandeng). Positioner vist i stigende afstand fra gårdspladsen.



Figur 18. Relative bidrag til TEQ fra enkeltcongenerne af hhv. PCDD og PCDF udregnet i procent i forhold til den samlede TEQ-sum (congenerprofil) for hver jordprøve fra landbrugsejendommen. Disse profiler er en slags fingeraftryk, som danner et individuelt mønster for hver prøve, hvilket kan bruges til at sammenligne prøverne, bl.a. for at vise om de kan stamme fra samme kilde.

Det ses at profilen for Plads A, hvor afbrændingen er sket, skiller sig ud med et uforholdsmæssigt høj 2378-TCDF værdi, og har også den højeste 23478-PeCDF værdi. Men ingen af de øvrige profiler har lighed med Plads A. Det bemærkes, at nabo positionen Plads B slet ikke ligner. Dog har profilen for Eng D en vis lighed, idet denne har den næsthøjeste 2378-TCDF og den trediehøjeste 23478-PeCDF.

Konklusion

Afbrændingen af PVC på gårdspladsen har resulteret i høje PCDD/F koncentrationer på dette sted. En sammenligning af congener profiler af de forskellige jordprøver ikke har givet entydige resultater om en spredningsvej fra gårdspladsen til strandengen eller græsområdet. Men alligevel kan det ikke udelukkes, at PCDD/F er blevet spredt til omgivelserne, enten med aske eller forurenede jord. En sådan spredning vil føre til en ujævn og pletvis fordeling i terrænet, som vil være vanskelig at ramme ved prøveudtagningen. Spredning gennem nedslag af røgfanen er mindre sandsynlig.

Modermælk

Det nærværende projekt har til formål at

- fastslå det aktuelle niveauet af PCDD/F i dansk modermælk
- konstatere om der er regionale forskelle
- konstatere om niveauet er stigende eller aftagende (time trend)

Indledning

Modermælk er den foretrukne internationale matrix til overvågning af det humane niveau af PCDD/F og derfor den foretrukne indikator for human eksponering, for miljø og sundhed. Dette skyldes bl.a., at der findes et meget stort materiale af resultater fra mange forskellige undersøgelser af PCDD/F i modermælk, som går langt tilbage i tiden, og som dækker mange forskellige geografiske regioner.

PCDD/F bidrager med hovedparten af toksiciteten i modermælk, men et vist bidrag kommer fra coplanare PCB'er (c-PCB), som udøver en PCDD/F-lignende giftvirkning. c-PCB er kendetegnet ved at kunne antage en plan konfiguration (kemisk set at de to benzenringe i PCB-molekylet kan ligge i samme plan, hvilket kræver at der ikke er Cl-atomer i *ortho*-stilling, som vil hindre dette. Derfor kaldes de også non-*ortho*-PCB). Disse er dog ikke helt så giftige som PCDD/F. Desuden findes PCB hvor et enkelt Cl-atom er i *ortho*-stilling, såkaldte mono-*ortho* PCB (mo-PCB). Disse er igen mindre toksiske end c-PCB, men forekommer til gengæld i højere koncentration. Der findes WHO-tokiske ækvivalentfaktorer for begge stofgrupper, som af denne grund tilsammen kaldes WHO-PCB. I den første del af modermælksundersøgelsen blev der analyseret for PCDD/F og c-PCB som omtalt i Statusrapporten 2004 (Vikelsøe, 2004a). Det er vedtaget, at de ny prøver tillige skal analyseres for mo-PCB.

Rigshospitalets modermælksprøver.

Iht. krav fra WHO skal modermælks prøver være fra førstegangsfødende mødre mellem 25 og 30 år. Dette udgør et problem, da de fleste nybagte mødre er for gamle. Rigshospitalets Afd. for Vækst & Reproduktion (RH) disponerer imidlertid over et større antal prøver af modermælk. Mødrene og de nyfødte børn er undersøgt klinisk, hvorfor dette prøvemateriale er enestående og meget værdifuldt. En vis del af mødrene opfylder WHO's krav. Derfor er der indsamlet prøver iflg. WHO i samarbejde med RH. Prøverne indgår i en større undersøgelse, den såkaldte kohorte undersøgelse, som omfatter i alt 42 prøver fra mødre til drenge, som er undersøgt klinisk for misdannelser i kønsorganerne (f.eks. hypospadi og kryptorkisme).

Status

De resterende 32 prøver i kohorte-undersøgelsen er indsamlet. Udvikling af metode for analyse af mono-*ortho*-PCB er i gang.

Metode

DMU er i gang med metodeudvikling af analyse for mo-PCB. Kemisk set ligger de mellem c-PCB og PCB, hvilket udnyttes ved oprensningen, som foregår på bl.a. aktivt kul. PCDD/F og c-PCB er hårdest bundet til kullet og kan isoleres ved at absorberes på dette, hvorimod mo-PCB er løsere bundet, og derfor kommer i en tidligere fraktion under søjlekromatografien. Forsøgene går ud på at optimere denne, idet der samtidig skal kunne analyseres for c-PCB og PCDD/F i sædvanlig analyse kvalitet.

Desuden kræver analysen naturligvis, at mo-PCBer kan identificeres og kvantificeres på CG/MS, hvilket ikke har givet problemer. Til den ende er der anskaffet de nødvendige standarder og spikes for alle disse stoffer, Tabel 4.

Tabel 4. co-PCB og mo-PCB

Stof	WHO-TEF	Cl- positioner
c-PCBer		
CB -77	0,0001	3,3',4,4'
CB -126	0,1	3,3',4,4',5
CB -169	0,01	3,3',4,4',5,5'
mo-PCBer		
CB -81	0,0001	3,4,4',5
CB -105	0,0001	2,3,3',4,4'
CB -114	0,0005	2,3,4,4',5
CB -118	0,0001	2,3',4,4',5
CB -123	0,0001	2',3,4,4',5
CB -156	0,0005	2,3,3',4,4',5
CB -157	0,0005	2,3,3',4,4',5'
CB -167	0,00001	2,3',4,4',5,5'
CB -189	0,0001	2,3,3',4,4',5,5'

Sælspæk

AMAP Core-programmet

Retrospektiv undersøgelse af PCDD/F og c-PCB i sæler fra Ittoqqortoormiit i Østgrønland

Formål

Målet med core-programmet er at overvåge den tidsmæssige udvikling af kontaminanter i grønlandske dyr. Resultaterne fra programmet tjener også som et væsentligt dansk/grønlandsk bidrag til det internationale AMAP, og programmets prioriteringer af medier og kontaminanter ligger tæt op af de internationale AMAP anbefalinger. Formålet med det nærværende projekt er

- At analysere niveau af PCDD/F og c-PCB (dioxin-lignende toksicitet, DLT) i eksisterende prøver af sælspæk indsamlet tidligere i AMAP programmet
- At fastslå tidstrend
- At fastslå det nuværende niveau af DLT i Grønlandske sæler
- At ekstrapolere til fremtidige niveauer
- At bedømme sælers rolle for biotransport af DLT til Arktis
- At sammenligne niveauet af DLT i sæler fra Grønland og andetsteds

Prøver

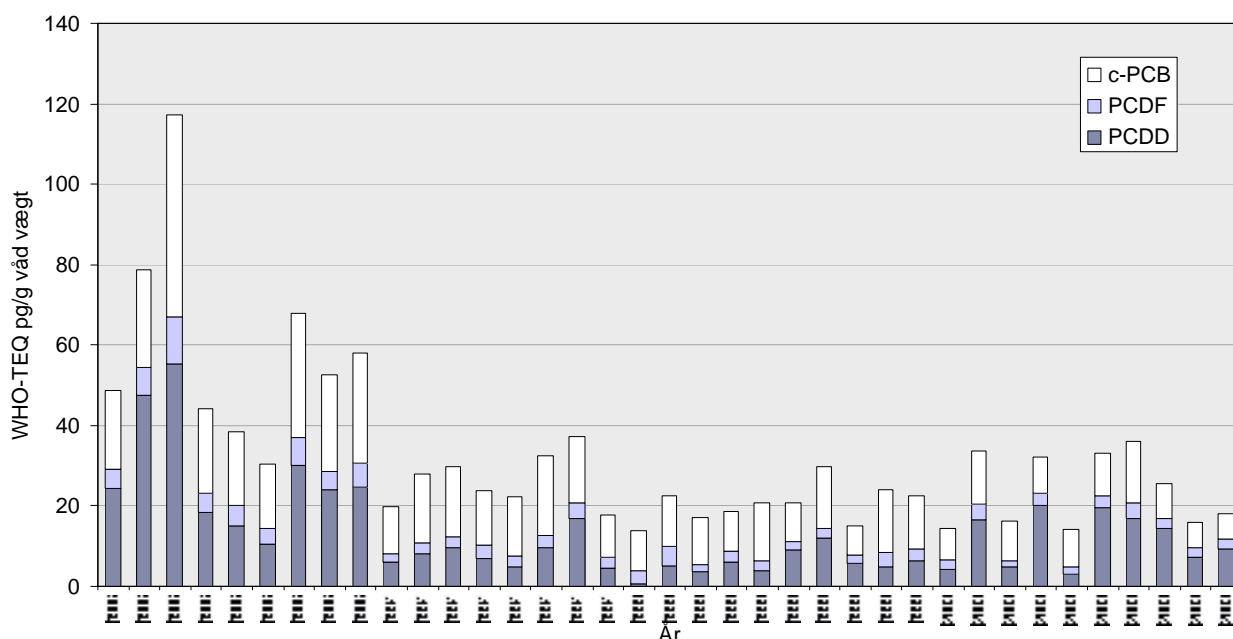
Spæk fra ringsæler indsamlet i årene 1986, 1994, 1999 and 2003 i Ittoqqortoormiit (tidl. Scoresbysund) midt på østkysten af Grønland.

Metode

Der anvendes en metode analog med modermælk.

Resultater

Denne gennemgang af resultaterne er summarisk og gengives her med tilladelse fra AMAP. En nærmere beskrivelse vil fremkomme senere (Riget et al., 2005)



Figur 19 PCDD, PCDF og c-PCB i sælspæk fra Ittoqqortoormiit 1986-2003.

Sammenlignet med ringsæler fra andre arktiske områder, er niveauet fundet i 1986 blandt de største rapporteret overhovedet. Der er en aftagende tendens gennem årene, som svarer til en gennemsnitlig nedgang på 5,2% om året på total WHO-TEQ, bedømt ved lineær regressionsanalyse på logaritmisk transformeret y-akse. Men mens nedgangen er fladet ud for PCDD/F i det seneste årti, fortsætter den for c-PCB. Dette må fortolkes som en langtids virkning af forbuddet mod PCB. Bidraget til TEQ fra PCDD og c-PCB er de største og generelt næsten lige store, hvorimod PCDF kun bidrager lidt. Korrelationen mellem PCDD, PCDF and c-PCB var statistisk højt signifikant. En opdeling i hhv. han- og hunsæler viste ingen signifikant forskel, til trods for at hunsæler almindeligvis menes at have lavere PCDD/F niveauer (fordi de kommer af med PCDD/F ved at give mælk).

Luft i Nuuk

Projektet er et led i det arktiske overvågningsprogram AMAP.

Formålet

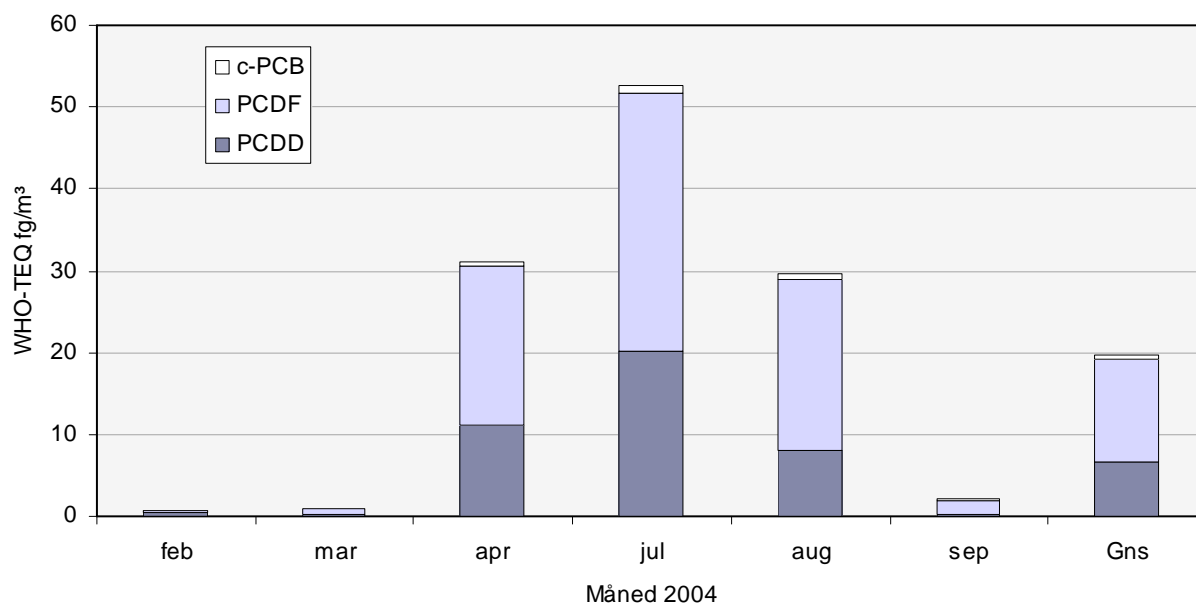
Formålet er at måle PCDD/F, c-PCB og mo-PCB i luft i Nuuk, og at sammenligne med Cl-pesticider i luften sammesteds.

Status

12 luft prøver for 2004 er indsamlet. 6 er analyseret for PCDD/F og c-PCB. Metodeudvikling af mo-PCB foretages sammen med moderermælk (s.d.)

Resultater

Resultaterne er foreløbige, og gengives her med tilladelse fra AMAP.



Figur 20. WHO-TEQ af PCDD, PCDF og c-PCB i luft fra Nuuk i Grønland. Gns = gennemsnit.

Der kan drages flere vigtige konklusioner. Niveaueet i februar, marts og september er forsvindende lille, i februar faktisk upåviseligt. Der er et udtalt maksimum i juli, hvilket er meget anderledes end resultaterne fra (syd) Danmark. Dette kunne tyde på, at opvarmning ikke kan være kilde til PCDD/F, hvilket forekommer plausibelt, idet der på Grønland så at sige udelukkende fyres med olie, der ikke giver nævneværdige PCDD/F udslip. Sandsynligvis skyldes det udslip fra industrielle aktiviteter der hovedsagelig finder sted om sommeren, muligvis affaldsforbrænding, især på åbne pladser. Det er bemærkelsesværdigt, at bidraget fra c-PCB er ubetydeligt, helt i modsætning til hvad der gælder for sæler. Års- gennemsnittet på 20 fg/m³ WHO-TEQ er faktisk det samme som i Fredensborg, hvilket dog må tilskrives en tilfældig overensstemmelse.

Referencer

- Affaldsbekendtgørelsen, 2000. Bekendtgørelse 2000-06-27 nr. 619 om affald, §49.
- Ferrario J, Byrne C, Cleverly DH, Winters D, Dupuy AE Jr, Schaum J, 2001. US EPA's National Dioxin Air Monitoring Network: Analytical Issues. *Organohalogen Compounds* 50, 35-40.
- Guerzoni S, Rossini P, Molinaroli E, Rampazzo G, Racanelli S, 2004. Measurements of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the Lagoon of Venice, Italy. *Chemosphere* 54, 1309-1317.
- Hansen AB, Vikelsøe J, Avnskjold J, Johansen E, 2003. Dioxin i bioaske. Dioxinmåleprogram 2001-2003. Viden om kilder og emissioner. Faglig rapport fra DMU nr. 464
- Hansen E, Skårup S, Jensen AA, 2000. Substance Flow Analysis for dioxins in Denmark. Environmental Project No. 570, Miljøstyrelsen (elektronisk publikation)
- Hovmand M, Vikelsøe J, 2005. Et lille atmosfærisk dioxinnedfald med stor virkning. *Stads-og havneingeniøren*, 3, 60-62.
- Riget F, Vikelsøe J, Dietz R, 2005. Levels and Temporal Trends of PCDDs, PCDFs and non-ortho PCBs in Ringed seals from East Greenland. *Marine Pollution Bulletin*, submitted.
- Schleicher O, Jensen AA, Blinksbjerg P, 2001. Måling af dioxinmissionen fra udvalgte sekundære kilder. Miljøprojekt nr. 649. Miljøstyrelsen.
- Vikelsøe J, 2002. Statusrapport, Dioxinmåleprogrammet på DMU. Mere viden om kilder og emissioner.
- Vikelsøe J, 2003. Statusrapport, Dioxinmåleprogrammet på DMU. Mere viden om kilder og emissioner.
- Vikelsøe J, 2004a. Statusrapport, Dioxinmåleprogrammet på DMU. Mere viden om kilder og emissioner.
- Vikelsøe J, 2004b. The Danish Dioxin Monitoring Programme I. Dioxin in Danish Soil. A Field Study of Selected Urban and Rural Locations. NERI Technical Report, No. 486
- Vikelsøe J, Madsen H, Hansen K, 1994. Emission of dioxins from Danish wood-stoves. *Chemosphere* 29, 2019-2027.
- Vikelsøe J, Hovmand M, Andersen HV, 2003. PCDD/F in deposition, spruce throughfall and air in Denmark. *Organohalogen Compounds* 61, 454-457.
- Vikelsøe J, Hovmand MF, Andersen HV, Bossi R, Johansen E, Chrillesen MA, 2005. The Danish Dioxin Monitoring Programme II. Dioxin in the Atmosphere of Denmark. NERI Technical Report, in prep.
- Wählin P, Mønster JG, Glasius M, Ketznel M, Berkowicz R, Palmgren F, 2003. Measurements of wood burning emissions in denmark – first results. Poster presented at the NOSA 2003 Aerosol Symposium, Copenhagen, Denmark, 13-14 November 2003.