

MILJØPROJEKT

Baggrundsdokument for fastsættelse af luftemissionsgrænseværdi for DIOXIN

Oktober 1999

Allan Astrup Jensen
Peter Blinksbjerg
dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Indhold

Forord	
Sammenfatning og konklusioner	
Summary and conclusions	
1 HVAD ER DIOXIN?	8
1.1 KEMI.....	8
1.2 EGENSKABER	8
1.3 DANNELSE	9
1.4 DIOXIN TOKSICITETSÆKVIVALENTER.....	9
1.5 PCB	11
1.6 BROMEREDE DIOXINER.....	12
1.7 DIBENZOTHIOPHENER	12
2 FORURENINGSKILDER TIL LUFT	13
2.1 OVERSIGT OVER KILDER.....	13
2.2 AFFALDSFORBRÆNDING.....	13
2.3 SLAMFORBRÆNDING.....	14
2.4 HALMAFBRÆNDING.....	15
2.5 TRÆAFBRÆNDING	15
2.5.1 Brændeovne	15
2.5.2 Træ til energiproduktion.....	16
2.5.3 Grillkul og -briketter.....	16
2.6 KRAFTVÆRKER	16
2.7 KRAFT-VARMEVÆRKER	16
2.8 HUSOPVARMNING	16
2.9 BRANDE	17
2.9.1 Bygninger og inventar	17
2.9.2 Skove.....	17
2.9.3 Lossepladser.....	17
2.9.4 Kabler.....	17
2.9.5 Køretøjer.....	17
2.10 METALINDUSTRI.....	17
2.10.1 Metalværker	17
2.10.2 Sønderdelingsanlæg	17
2.11 ASFALTINDUSTRIEN.....	18
2.12 CEMENTINDUSTRIEN.....	18
2.13 PAPIRINDUSTRIEN.....	18
2.14 TEKSTILINDUSTRIEN.....	18
2.15 KEMIINDUSTRIEN.....	18
2.16 FISKEINDUSTRIEN.....	18
2.17 FODERSTOFINDUSTRIEN.....	18
2.18 GRØNTTØRRINGSANLÆG	19
2.19 KREMATORIER.....	19
3 EKSPONERING FOR DIOXIN	20
3.1 TOLERABEL DAGLIG INDTAGELSE (TDI)	20
3.2 EKSPONERING I DANMARK.....	20
4 MÅLING AF DIOXINEMISSIONER TIL LUFT	21
4.1 KRÆVENDE ANALYSEMETODER	21
4.2 PCB SOM INDIKATOR FOR DIOXIN	21
4.3 CEN STANDARD.....	21

4.3.1	<i>Prøvetagning</i>	21
4.3.2	<i>Ekstraktion og oprensning</i>	22
4.3.3	<i>Analyse/bestemmelse</i>	23
5	HVAD ER KONCENTRATIONERNE I LUFTEN?	24
5.1	BAGGRUNDSKONCENTRATIONER	24
5.2	FORHØJEDE KONCENTRATIONER	24
6	FASTSÆTTELSE AF GRÆNSEVÆRDI	25
6.1	EU'S DIREKTIVFORSLAG FOR AFFALDSFORBRÆNDING	25
6.2	BEKENDTGØRELSE OM FORBRÆNDING AF FARLIGT AFFALD.	25
6.3	IPPC DIREKTIVET	25
6.4	ANDRE RELEVANTE REGLER OG GRÆNSEVÆRDIER FOR DIOXIN I LUFT	26
6.5	FORSLAG TIL GENEREL GRÆNSEVÆRDI FOR LUFTEMISSIONER.....	26
7	FOREBYGGELSE AF EMISSIONER	28
7.1	EMISSIONSFORHOLD.....	28
7.2	PRIMÆRE FORANSTALTNINGER	28
7.3	SEKUNDÆRE FORANSTALTNINGER	29

Forord

Denne redegørelse har til formål at beskrive dioxiner og lignende forbindelsers egenskaber, forureningskilder og forekomst som baggrund for fastsættelse af en emissionsgrænseværdi for dioxin. Til at dokumentere om en grænseværdi er overholdt kræves målinger. Derfor indeholder redegørelsen også en beskrivelse af hvilke målemetoder, der kan anvendes til bestemmelse af koncentrationen af dioxiner i luftbårne emissioner.

Oplysningerne i denne redegørelse om forskellige kilders emissioner bygger, hvor andre referencer ikke er anført, hovedsageligt på indholdet i Working Report nr. 50, 1997. Dioxins. Miljøstyrelsen, 1997.

Udgangspunktet er Miljøstyrelsens generelle ønske om at stille de samme krav til dioxinmission som de øvrige lande i EU. Dette betyder, at grænseværdier for industrivirksomheder omfattet af IPPC-direktivet vil blive fastlagt ud fra de såkaldte BAT-noter (beskrivelser af de bedst opnåelige teknologier for de aktuelle industriprocesser). Langt hovedparten af de danske industrier vil blive omfattet af disse BAT-noter.

For de øvrige kilder til luftbåren dioxinmission er det Miljøstyrelsens ønske at stille en generel emissionsgrænseværdi på $0,1 \text{ ng/m}^3$ (n,t). Affaldsforbrændingsanlæg vil med vedtagelsen af et EU-direktiv om forbrænding af affald blive stillet overfor dette krav.

Dioxiner er uønskede i omgivelserne, derfor ønsker Miljøstyrelsen at fravige det normale princip i luftvejledningen med at sætte krav til resulterende koncentration i omgivelserne for luftbårne emissioner (B-værdi krav). Der gives en emissionsgrænse for dioxiner, for på den måde at forhindre at fortynding anvendes til at overholde krav til dioxiner.

Sammenfatning og konklusioner

Dette Miljøprojekt er primært udarbejdet som baggrundsmateriale til Miljøstyrelsen, som brug for fastlæggelse af grænseværdi(er) for dioxin fra forskellige kilder. Herunder også for kort at beskrive en målemetode, således det sammen med emissionskrav i miljøgodkendelser også kan præciseres, hvilken måle- og analysemetode der skal anvendes.

Miljøprojektet indeholder derfor blandt andet korte beskrivelser af hvad dioxin er, toksicitetsækvivalensfaktorer, menneskers indtagelse af dioxiner med fødevarer og luft, forureningskilder til luften, udeluftkoncentrationer, målemetode samt direktiv(forslag) og bekendtgørelser der kan ligge til grund for emissionsgrænseværdier for dioxiner.

Gennemgangen af de forskellige danske kilder til emission af dioxiner til luften viser, at kendskabet til emissionen fra kilderne generelt er meget begrænset. Der er kun foretaget få tidsvarende undersøgelser. Derfor er det svært ud fra de foreliggende oplysning sikkert at vurdere, om en generel emissionsgrænseværdi på $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3 \text{ (n,t)}$ kan overholdes i Danmark uden store tiltag for visse kilder. Det begrænsede datagrundlag tyder på, at meget få af de kendte industrikilder har mulighed for umiddelbart at overholde denne grænseværdi.

Udarbejdelsen af BAT-noter i forbindelse med IPPC-direktivet, vil give bedre viden til fastlæggelse af en grænseværdi for forskellige industriprocesser, baseret på den bedst tilgængelige teknologi. Derfor må det forventes, at emissionsgrænser for industrivirksomheder, der omfattes af IPPC-direktivet, først vil blive givet, når BAT-noterne foreligger.

Ud over at anbefale og beskrive en målemetode svarende til den Europæiske Standard for måling af dioxiner, gives også et forslag til omfanget af kontrolmålinger. Der gives *et forslag* til den massestrømsgrænse, der bestemmer på hvilke kilder, der løbende skal foretages kontrolmålinger for dioxiner. Massestrømsgrænsen på $10 \mu\text{g dioxin (I-TEQ)/time}$ inden rensning svarer til 0,1% af den p.t. estimerede landsemission ved 7000 timers drift af anlægget årligt.

Til sidst beskrives meget generelt principperne for at reducere dannelsen af dioxiner. Primære tiltag (ændringer i "input" og/eller driftsforhold) bidrager til at mindske mængden af de dioxiner der dannes, hvorved der skal fjernes og håndteres en mindre mængde dioxin i de efterfølgende røgrænseanlæg (sekundære tiltag). Det understreges, at en emissionsgrænseværdi på $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3 \text{ (n,t)}$ normalt ikke kan overholdes udelukkende ved primære tiltag.

Summary and conclusions

This environmental report to the Danish EPA is primarily a background documentation for setting limit values for dioxin emissions from various sources.

The report contains among others short overviews of what dioxins are, toxicity equivalency factors, exposures and intakes of dioxins, air levels, pollution sources, measurement methods and regulations.

The review of Danish sources of dioxin air pollution concluded that the present knowledge was very limited, because of only few recent investigations. Thus, it is difficult to assess, if a general emission limit value of $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3 \text{ (n,t)}$ can be respected by the Danish industry without considerable new investments in plant/process changes.

A measurement method identical to the CEN standard is described and recommended. The extent of control measurements is described, and a mass flow of $10 \text{ } \mu\text{g dioxin (I-TEQ)/hour}$ before cleaning is proposed as limit for requiring regular measurements after gas cleaning. Based on an operation time of 7000 hrs/year, this limit corresponds to 0,1% of the estimated emission in the whole country.

The last part of the report describes the general principles for reducing the formation and emission of dioxins. Primary actions, such as optimisation of the combustion processes, will reduce the amount of dioxins formed leading to less dioxins to be handled by the secondary flue gas cleaning process. It is concluded that an emission limit of $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3 \text{ (n,t)}$ will not be achievable by primary actions only.

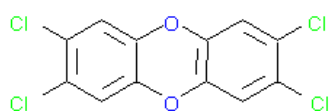
1 Hvad er dioxin?

1.1 Kemi

210 dioxin-bestanddele

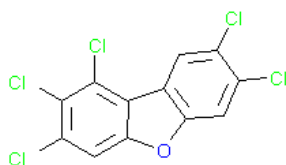
“Dioxin” er en populær, kort samlebetegnelse for to grupper af cycliske organiske chlorforbindelser, henholdsvis med navnene polychlorerede dibenzo-*p*-dioxiner (PCDD) og polychlorerede dibenzofuraner (PCDF). Der er 75 forskellige medlemmer af PCDD-stofgruppen (congenerer) og 135 forskellige medlemmer af PCDF-stofgruppen – ialt 210 forskellige dioxinbestanddele (PCDD/F). Af praktiske grunde bruges i det følgende overvejende den korte betegnelse *dioxin*, som synonymt med PCDD/F.

Den kemiske struktur af to udvalgte dioxinbestanddele er vist i Figur 1 and 2:



Kemiske formler

Figur 1: 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD, 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-T₄CDD)



Figur 2: 2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran (2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-P₅CDF)

Forskellige mønstre

I emissioner og miljøprøver optræder dioxin som forskellige blandinger af snesevis af disse bestanddele i forskelligt forhold. Dette ses i spektrogrammer som forskellige mønstre eller profiler, der har en karakter af fingeraftryk. Disse karakteristiske mønstre kan indikere, hvorfra dioxinen stammer, og dermed bruges til kildeopsporing/vurdering.

1.2 Egenskaber

Unedbrydelige stoffer

Dioxiner er generelt ikke-flygtige, yderst stabile stoffer, som normalt næsten ikke nedbrydes i naturen af hverken mikroorganismer eller sollys. Stofferne har dermed en ekstrem lang leve-/opholdstid i miljøet. Der er forskel på de forskellige bestanddeles egenskaber, og persistensen er normalt direkte proportional med chlorindholdet. Fuldstændig destruktion af dioxiner kræver normalt en meget høj temperatur (over 1000°C).

Lipofile stoffer

Dioxinerne er uopløselige i vand, men opløselige i fedtstoffer. Ude i naturen har dioxinerne en stor tendens til at opkoncentrere igennem fødekæder og blive accmuleret i fedtvævet i fisk, pattedyr og mennesker. Populært kan man sige, at hvad vi spreder i naturen, samler naturen sammen igen og sender tilbage gennem fødekæden!

2,3,7,8-substitution

En snes dioxin-bestanddele med chlor-substitution i 2,3,7,8-positionerne har vist størst tendens til bioaccumulering og dominerer derfor i miljøprøver.

Resultater på fedtbasis

De lipofile egenskaber betyder, at dioxiner (og PCB) i organismer især vil forekomme i fedtholdige medier. På grund af forekomsten af dioxin i fedtfasen og fedtindholdets variation mellem forskellige individer, så afrapporteres dioxindata ofte på fedtbasis for at lette sammenligninger.

1.3 Dannelse

Forbrændingsprocesser

Dioxiner har ingen teknisk produktion eller anvendelse udover som analysestandarder. De dannes, normalt i meget små mængder, som biprodukt eller forurening ved diverse kemiske reaktioner og ved naturlige såvel som menneskeskabte forbrændingsprocesser, hvori der indgår chlorforbindelser og organiske stof (se senere). Denne dannelse katalyseres af visse metaller, bl.a. kobber.

PCDF-blandinger forekommer som forurening i PCB-olie (se senere), og mere i brugt olie, idet det allerede kan dannes ved opvarming af PCB til 200-300°C. I transformerolie blev der tidligere anvendt PCB i blanding med chlorbenzener. Chlorbenzenerne kan ved opvarmning danne PCDD-blandinger. Brugt transformerolie, der ikke forskaffes, som lovgivningen tilsiger, kan derfor være en væsentlig dioxinkilde, som det var tilfældet i forbindelse med episoden med dioxin i dyrefoder i Belgien i foråret 1999.

1.4 Dioxin toksicitetsækvivalenter

Ekstremt giftige stoffer

TCDD er kendt som "Seveso dioxin" fra forureningsulykken i Norditalien i 1976. Det er et ekstremt giftigt stof, idet indtagelse af nogle få milligram regnes for dødelig for en voksen person. Det er dog urealistisk, at personer kan blive udsat for så meget dioxin på en gang. Imidlertid kan langvarig, daglig udsættelse for få nanogram (10^{-9}) eller picogram (10^{-12}) TCDD påvirke enzym- og hormonsystemet, give fosterskader og sandsynligvis fremkalde kræftsygdom.

De øvrige dioxinbestanddele har ikke helt samme ekstreme giftighed som TCDD, selvom fx. 1,2,3,7,8-PeCDD nærmer sig. Det er specielt dioxiner med lavt chlorantal i 2,3,7,8-substitution, der er mest giftige. De er ligeledes lettere nedbrydelige end de højtchlorerede bestanddele.

TEF og TEQ

De forskellige dioxin-bestanddele har som nævnt forskellig toksicitet med TCDD som det værste. For at få et overblik over og et simpelt mål for den samlede effekt af et dioxinindhold i en prøve, er der internationalt blevet udarbejdet diverse systemer for beregning af dioxin toksicitetsækvivalenter (TEQ). Systemerne er alle baseret på et relativt rangordningssystem med toksicitetsækvivalensfaktorer (TEF), hvor TCDD har fået faktoren 1.

$$TEQ = \sum_i (PCDD_i \cdot TEF_i) + \sum_i (PCDF_i \cdot TEF_i) + \sum_i (PCB_i \cdot TEF_i)$$

I de fleste tilfælde medregnes PCB-bidraget ikke, da PCB'erne ikke kan bestemmes i samme analysegang og normalt rapporteres separat som en sum uden hensyn til toksicitetsfaktorer, idet hovedparten af PCB-bestanddelene ingen dioxin-effekt har. Det er iøvrigt mest relevant at medtage PCB-bidraget, når der er tale om indhold i madvarer og i humane prøver.

Nogle af de mest brugte systemer for PCDD/F er vist i Tabel 1. De fleste systemer giver kun 2,3,7,8-substituerede en toksicitetsækvivalensfaktor.

Resultater i I-TEQ

Afhængig af prøvetype kan de forskellige systemer give meget forskellige resultater. Derfor er det vanskeligt direkte at sammenligne resultater opgjort i forskellige systemer. De fleste måleresultater er i de sidste ti år blevet opgjort som internationale toksicitetsækvivalenter (I-TEQ). CEN standarden for målemetoder bruger ligeledes I-TEQ som enhed (se afsnit 4.3).

Nye WHO TEF

Det nyeste system fra WHO har nogle få men væsentlige ændringer. TEF-værdien for 1,2,3,7,8,-PeCDD er fordoblet, så den svarer til for TCDD, og OCDD og OCDF har nu 10 gange lavere faktorer.¹ Dette betyder, for prøver med det samme indhold, at resultater opgjort i I-TEQ normalt vil afvige fra resultater opgjort i WHO-TEQ.

Tabel 1: Nogle vigtige TEF systemer til beregning af dioxin toksicitetsækvivalenter (TEQ).

Congener	International	Nordic	German	USA	USA	International
	I-TEF 1989	N-TEF 1988	BGA-TEF 1985	EPA-TEF 1989	Eadon-TEF 1982	WHO-TEF 1997/98
2378-TCDD	1	1	1	1	1	1
Andre TCDD'er	0	0	0.01	0	0	0
12378-PeCDD	0.5	0.5	0.1	0.5	1	1
Andre PeCDD'er	0	0	0.01	0	0	0
123478-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.04	0.03	0.1
123678-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.04	0.03	0.1
123789-HxCDD	0.1	0.1	0.1	0.04	0.03	0.1
Andre HxCDD'er	0	0	0.01	0	0	0
1234678-HpCDD	0.01	0.01	0.01	0.001	0	0.01
Andre HpCDD'er	0	0	0.001	0	0	0
OCDD	0.001	0.001	0.001	0	0	0.0001
2378-TCDF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.33	0.1
Andre TCDF'er	0	0	0.01	0	0	0
12378-PeCDF	0.05	0.01	0.1	0.1	0.33	0.05
23478-PeCDF	0.5	0.5	0.1	0.1	0.33	0.5
Andre PeCDF'er	0	0	0.001	0	0	0
123478-HxCDF	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1
123678-HxCDF	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1
123789-HxCDF	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1
234678-HxCDF	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	0.1
Andre HxCDF'er	0	0	0.0001	0	0	0
1234678-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.001	0	0.01
1234789-HpCDF	0.01	0.01	0.01	0.001	0	0.01
Andre HpCDF'er	0	0	0.00001	0	0	0
OCDF	0.001	0.001	0	0	0	0.0001

I-TEF værdierne i første kolonne har haft stigende anvendelse i de sidste ti år og dominerer nu i alle lande. I-TEF er desuden brugt i CEN standarden for luftemissionsmålinger. Derfor er I-TEF brugt som reference i denne rapport.

Det nye WHO-TEF system er blevet anvendt i forbindelse med EU's forslag til foderstofgrænseværdier. Dette er logisk, fordi WHO's nye TDI-værdier (se side 25) er baseret på WHO-TEF.

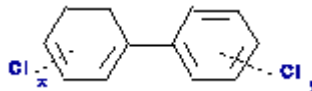
Forskellen mellem de to systemer baserer sig kun på de 3 congenere: 1,2,3,7,8-PeCDD, OCDD og OCDF. Det vil nok tage en del år, inden det nye system får overtaget generelt.

¹ Van den Berg M et al. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and Wildlife. Environ Health Perspec 1998;106 (12):775-792.

PCB

1.5 PCB

PCB er acronyemet for polychlorerede biphenyler. Biphenyleringene har plads til op til 10 chloresubstituenten (se figur 3).²



Figur 3: Generel formel for PCB hvor x og y er tal fra 1-5.

209 congenere

Dette betyder, at der teoretisk vil være 209 forskellige chlorbiphenyler og med forskellige egenskaber. Teknisk fremstilles PCB ved chlorering af biphenyl. Afhængigt af procesbetingelser fås PCB-blandinger med forskelligt chlorindhold og over 100 enkelte PCBbestanddele. Desuden kan der forekomme spor af PCDF (se ovenfor).

Aroclor

Disse PCB blandinger er blevet markedsført under forskellige handelsnavne suppleret med en talbetegnelse til beskrivelse af chlorindholdet, fx. Aroclor 1254. I miljøprøver forekommer PCB normalt som en blanding af mere end 50 af disse bestanddele i forskelligt forhold. Ved analyse af PCB kvantificeres imidlertid oftest kun et mindre antal bestanddele (2-12)

Meget stabile

PCB er som dioxiner svært nedbrydelige i naturen og opkoncentreres i mennesker og dyrs fedtvæv. Destruktion er vanskelig og kræver også forbrænding ved >1000 °C.

Co-planare

De enkelte PCB bestanddele har forskellig toksicitet (type, potens). De mest farlige er de såkaldte co-planare, non-ortho-PCB (nr. 77, 126 og 169), som sammen med mono-ortho-PCB har tilsvarende virkning som dioxiner og har fået WHO-TEF-værdier. Se Tabel 2:

Tabel 2: TEF værdier for PCB bestanddele.³

PCB bestanddel	PCB nr.	WHO-TEF værdi
3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	81	0,0001
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	77	0,0001
3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	126	0,1
2,3,3',4,4'- Pentachlorbiphenyl	105	0,0001
2,3,4,4',5- Pentachlorbiphenyl	114	0,0005
2,3',4,4',5- Pentachlorbiphenyl	118	0,001
2',3,4,4',5- Pentachlorbiphenyl	123	0,001
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	169	0,01
2,3,3',4,4',5- Hexachlorbiphenyl	156	0,0005
2,3,3',4,4',5'- Hexachlorbiphenyl	157	0,0005
2,3',4,4',5,5'- Hexachlorbiphenyl	167	0,00001
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	189	0,0001

² Kimbrough RD, Jensen AA, eds. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam: Elsevier, 1989. IPCS Environmental Health Criteria 140. Polychlorinated biphenyls and terphenyls (Second edition). WHO, 1993.

³ Van den Berg M et al. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and Wildlife. Environ Health Perspec 1998;106 (12):775-792.

TEF-værdier

Nogle af disse TEF værdier er meget lave, men da koncentrationsniveauet for disse PCB-congenerer er en del højere end for dioxiner, kan bidraget til dioxin-effekten være meget betydeligt. Dette betyder, at for at få den totale dioxin-effekt skal man medtage PCB, men dette er endnu ikke særligt almindelig, specielt ikke i luftprøver. I forslaget til emissionsgrænseværdi for dioxin er PCB bidraget indtil videre ekskluderet.

1.6 Bromerede dioxiner*Bromanaloge*

I de senere år har man i stigende omfang påvist de analoge bromerede dioxiner (PBDD) og furaner (PBDF) i miljøprøver.⁴ De har egenskaber som er tæt på de chlorerede dioxiner. Some tider kan blandinger af chlor- og bromdioxiner forekomme. Dette er bl.a. konstateret i emission fra biler, der kørte på blyholdigt benzin. De bromerede dioxiner forekommer som urenhed i visse flammehæmmere og kan derudover dannes ved forbrænding af flammehæmmede materialer. Der er endnu ikke fastsat internationale toksicitetsfaktorer for de bromerede dioxiner.

1.7 Dibenzothiophener*Svovlanaloge*

I nogle tilfælde har man kunnet påvise små mængder af chlorerede dibenzothiophener (PCDT) i luftemissioner, bl.a. fra affaldsforbrænding.⁵ PCDT'er synes at være meget persistente i naturen, men er mindre giftige end O-analoge. Alkylerede PCDT findes naturligt i råolie.

⁴ IPCS Environmental Health Criteria 205. Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. Geneva: WHO, 1998.

⁵ Sinkkonen S. Sources and environmental fate of PCDTs. Toxicol Environ Chem 1998;66:105-112.

2 Forureningskilder til luft

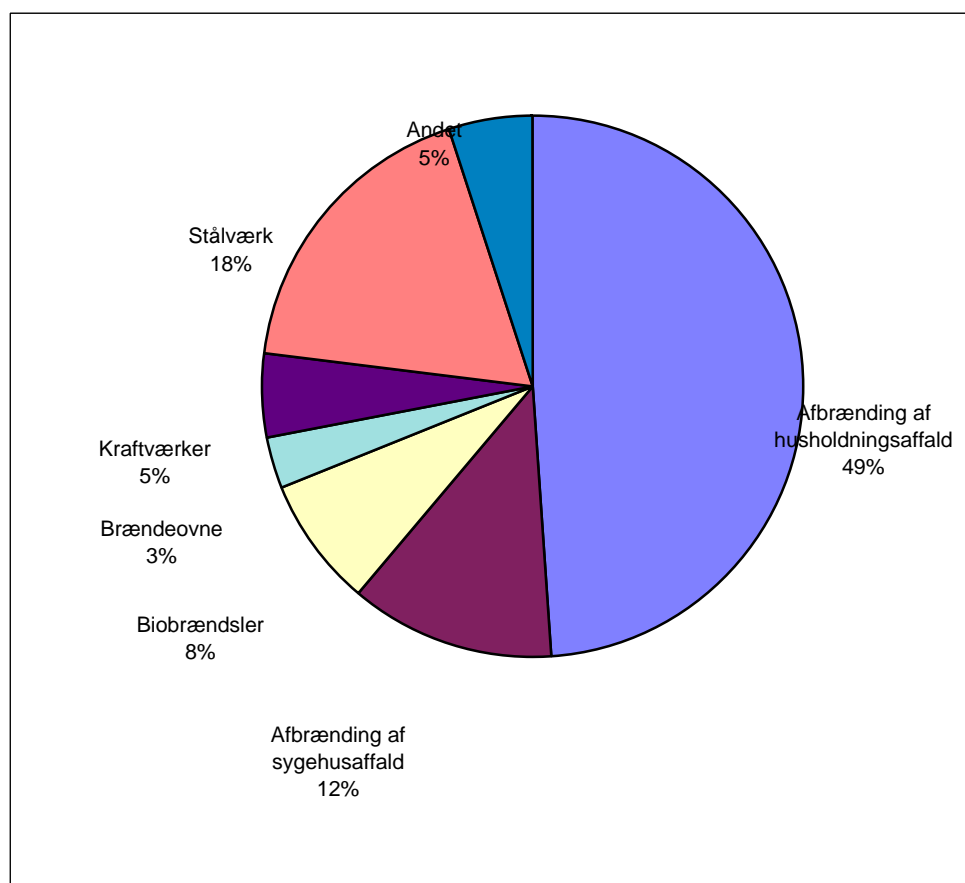
2.1 Oversigt over kilder

Forbrænding

De vigtigste kendte forureningskilder af dioxin *til luft* er forbrændingsprocesser af forskellig art, som resulterer i udledninger til luften og nedfald på jord, vegetation og vandområder. Vi kender ikke alle kilder til den diffuse dioxinforurening.

Emission til luft

Den seneste landsopgørelse over dioxinkilder er fra 1995.⁶ Den samlede årlige luftemission fra danske kilder blev anslået til ca. 40 gram I-TEQ eller 8 µg per dansker. Dette estimat er usikkert, idet alle diffuse kilder ikke er kendte og opgjort. De data, som er kendt og brugt i opgørelsen, er ligeledes meget usikre og delvist forældede, som det diskuteres i det følgende. Den relative kildefordeling ses i Figur 3.



Figur 3: Dioxinkilder til luft i Danmark 1995.

2.2 Affaldsforbrænding

Forbrænding af husholdningsaffald var i 1995 med en emission på 20 gram I-TEQ årligt den største kilde til forurening af luft. Forbrænding af sygehusaffald udsendte derudover 5 gram I-TEQ, mens bidraget fra

⁶ Jensen AA. Working Report nr. 50. Dioxins. Miljøstyrelsen, 1997.

forbrænding af kemikalieaffald og spildolie var relativt ubetydeligt. Emissionen fra en moderne kemikalieforbrændingsanlæg som Kommunekemi vil normalt være $<0,3$ ng I-TEQ/m³ (n,t).

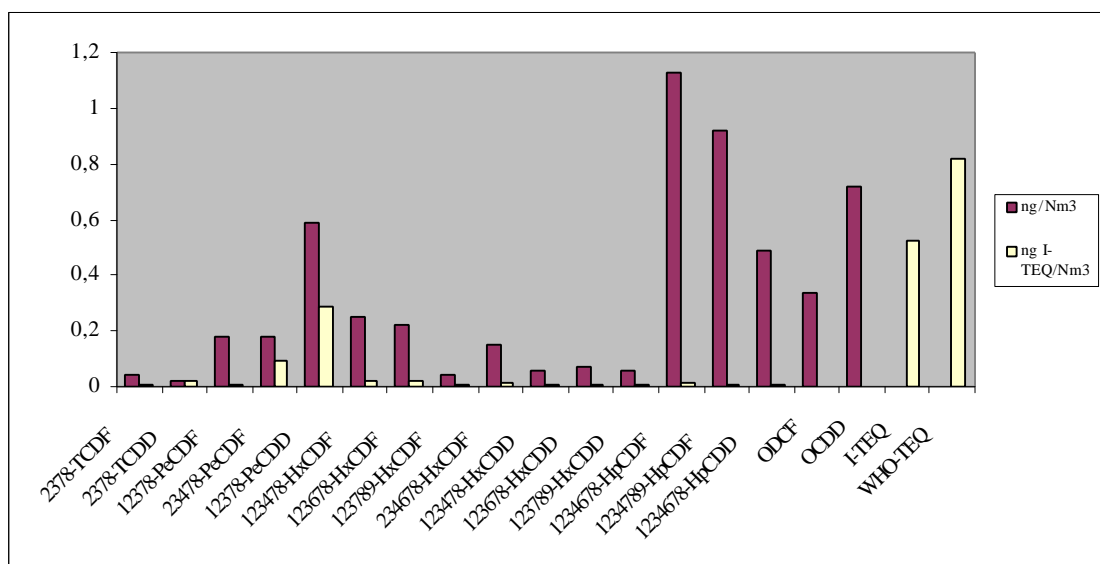
Faldende emissioner

Siden 1995 er der sket en øget rensning af afkast fra mange almindelige forbrændingsanlæg med dertil faldende emissionskoncentrationer. Den anslåede gennemsnitsværdi på 2 ng I-TEQ/m³ (n,t/11% O₂) i 1995 er formentlig i hvert fald halveret. Der sker desuden en øget samforbrænding af husholdnings- og sygehusaffald. En ny dansk undersøgelse tyder imidlertid ikke på, at samforbrænding skulle påvirke dioxinmissionerne fra affaldsforbrændingsanlæg.⁷

Dioxinmønstre for affald

Dioxin ”mønstret/profilen” for affaldsforbrænding er vist i Figur 4. Det er interessant i forbindelse med grænseværdifastsættelse, at summen af WHO-TEQ er 35% større end summen af I-TEQ.⁸ Af congenererne dominerer hepta- og octa-congenerne mængdemæssigt, mens penta-congenerne dominerer med hensyn til toksicitet.

Figur 4: Dioxin mønstre for affaldsforbrænding fra et dansk anlæg i 1999.



2.3 Slamforbrænding

Slam

Slam kan indeholde spor af dioxin, i gennemsnit 10 ng I-TEQ/kg tørvægt. Dioxinindholdet vil ikke nødvendigvis destrueres under de anvendte forbrændingsbetingelser. Desuden kan dioxin nydannes ved forbrændingsprocessen. Luftemissionen er anslået til <1 gram/år, men det er baseret på gamle og utidsvarende undersøgelser, hvor den gennemsnitslige luftemission var anslået til omkring 0,4 ng N-TEQ/m³ (n,t).

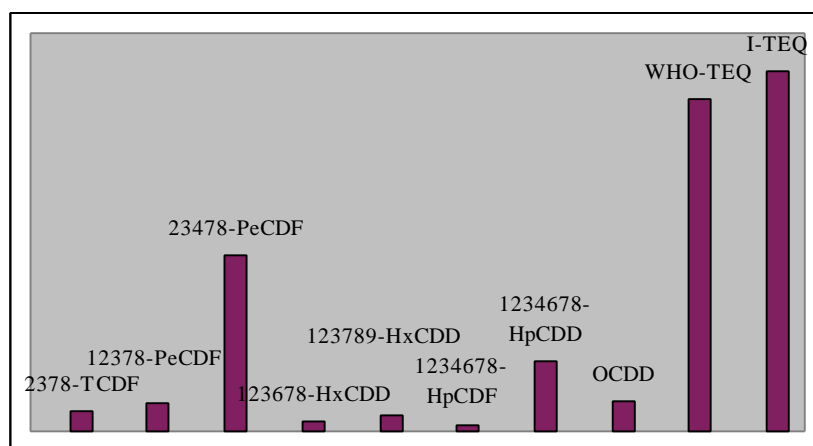
Dioxinmønstre for slam

Dioxin ”mønstret” i slam fra Avedøre er vist i figur 5 og 6. Der findes ingen tilgængelige, nye, gode data for emissionen af dioxin fra slamforbrænding i Danmark.

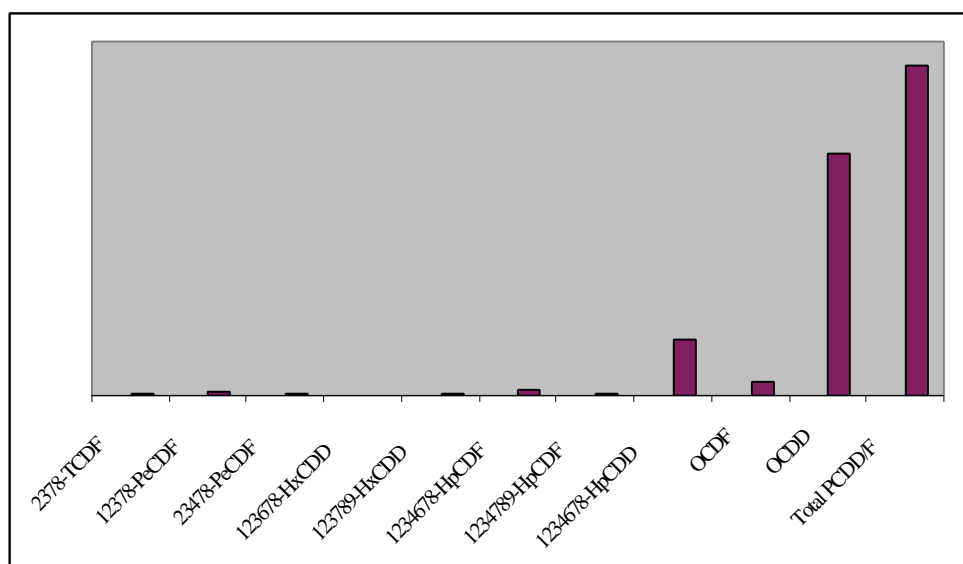
⁷ Vikelsøe et al. Rapport til EU-projekt koordinatør, 1999.

⁸ For denne undersøgelse er N-TEQ identisk med I-TEQ.

Figur 5: Dioxin ”mønster” for spildevandsslam beregnet som ng I-TEQ.



Modsat affaldsforbrænding er summen af WHO-TEQ ca. 10% mindre end summen af I-TEQ (summen af N-TEQ er ca. 6% mindre end I-TEQ). Den dominerende congener er 2,3,4,7,8-PeCDF.



Figur 6: Dioxin mønster i spildevandsslam beregnet i ng PCDD/F.

Når der ikke korrigeres for toksicitet dominerer de højtchlorerede congenere, specielt OCDD.

2.4 Halmafbænding

Halm

Emissionen af dioxin fra halmafbænding afhænger af halmfyrets størrelse og type. Den årlige emission i Danmark er meget usikkert anslået til 0,07-6,6 g I-TEQ. De målte luftemissioner var op til 16 ng N-TEQ/m³ (n,t). Der savnes tidsvarende congener-specifikke analyseresultater.

2.5 Træafbrænding

Brændeovne

2.5.1 Brændeovne

Brændeovne blev tidligere i 80'erne anset som en meget betydelig kilde med emissionskoncentrationer i røggassen angivet urealistisk høj som 1,2 mg

PCDD+PCDF/Nm³ (6x koncentrationen fra affaldsforbrænding på den tid!?) og med en årlig emission på 10 - 50 g N-TEQ. Dioxinmønsteret med HpCDD og OCDD som de dominerende congenere blev efterfølgende tydet som en kontaminering med pentachlorphenolbehandlet træ eller fejlagtige analyser. (I udenlandske undersøgelser af røggas fra forbrænding af rent træ dominerer de højtchlorerede congenere imidlertid også!)

Utilstrækkelige analyser

En nyere undersøgelse konkluderede en meget lavere emission på 1,1 g I-TEQ baseret på rent træ. Emissionskoncentrationen var i den nyeste undersøgelse mellem 2 og 200 ng PCDD+F/Nm³ ved 10% O₂ (laveste emission fra hårdt træ som bøg) og med et gennemsnit på 12 ng PCDD+F/Nm³ eller 0,18 ng N-TEQ/Nm³. Analyserne var gruppespecifikke med TCDF som den dominerende congener. Den manglende tilstedeværelse af de højt chlorerede, mindre flygtige congenere kan tyde på selektion i prøveopsamling, således at flyveasken/partikler ikke er medtaget.

Der savnes tidsvarende congener-specifikke analyseresultater. I virkelighedens verden med co-forbrænding af diverse brugte emner er emissionen måske et sted midt imellem den ny og gamle undersøgelse, og i så fald vil brændeovne igen være den mest betydende forureningskilde herhjemme.

Større træfyrede anlæg

2.5.2 Træ til energiproduktion

Udenlandske undersøgelser viser, at afbrænding af rent træ i større anlæg med elektrostatiske filtre kun giver en lille dioxinmission (<0,1 ng I-TEQ/Nm³), men uden rensning kan 100 gange så høje koncentrationer forekomme. Den samlede emission af dioxin fra centrale og decentrale fyringsanlæg i Danmark er anslået til 0,25 gram per år, men der savnes tidsvarende congener-specifikke analyseresultater.

Grillkul og -briketter

2.5.3 Grillkul og -briketter

Anvendelse af grilltrækul og -briketter, som også kan være fremstillet af affald, er en potentiel kilde til dioxinmission, men der er ingen tilgængelige undersøgelser.

Kraftværker

2.6 Kraftværker

Dioxinmission fra olie- og gaskraftværker anses for ubetydelig. Kulkraftværker emitterer mere, men ifølge udenlandske undersøgelser er koncentrationen formentlig mindre end 0,2 ng I-TEQ/m³ (n,t) og nok nærmere 0,02 ng I-TEQ/m³ (n,t). Den betydelige mængde kul, der forbrændes, betyder en emission årligt på omkring 2 g I-TEQ. Der savnes dog tidsvarende congener-specifikke analyseresultater.

Kraft-varmeværker

2.7 Kraft-varmeværker

Afbrænding af spildolie i decentrale kraft-varmeværker kan give anledning til dioxinmission. I en ældre dansk undersøgelse fra 1988 blev målt koncentrationer på 5-131 pg I-TEQ/Nm³, men mange congenere var ikke bestemt pga. den relativt høje detektionsgrænse på den tid.

Boliger

2.8 Husopvarmning

Emission af dioxin fra olie- og gasfyr i beboelsejendomme anses for ubetydelig. (For brændeovne se ovf.)

2.9 Brande

Bygningsbrande

2.9.1 Bygninger og inventar

Der er ingen danske undersøgelser af dioxinmission fra bygningsbrande. Fra udlandet er der erfaring for en sådan emission, bl.a. hvor der er kemikalieoplag, PVC materialer, kabler eller imprægneret træ involveret. Elektronik med bromerede flammehæmmere kan ligeledes ved brand afgive bromerede dioxiner. Dette var bl.a. tilfældet ved den omfattende brand i Düsseldorf Lufthavn i april 1996, hvor der bagefter branden på bygningsflader blev målt op til 334 ng I-TEQ/m².⁹ Den Europæiske Dioxin Opgørelse anslår den danske emission fra brande så højt som til 25 g I-TEQ per år.¹⁰ Brande i transformatorer placeret indenfor eller udenfor bygninger kan være en meget stor dioxinkilde. Der findes mange eksempler, hvoraf branden i 1984 i en regeringsbygning i Binghampton, N.Y., nok er den mest kendte.¹¹

Skovbrande

2.9.2 Skove

Skovbrande er mere eller mindre naturlige. Det antages, at der sker en dioxin emission herfra, men der findes ingen gode undersøgelser.

Lossepladsbrande

2.9.3 Lossepladser

Brande på lossepladser afgiver dioxin. Omkring 5 meter fra en sådan brand var der i en finsk undersøgelse op til 0,4 ng N-TEQ/m³ i indåndingszonen.

Kabelskrot

2.9.4 Kabler

Fra udlandet vides det, at både legal og illegal forbrænding af kabelskrot kan være en af de vigtigste kilder til dioxinforurening. Herhjemme har vi ingen legal forbrænding af kabelskrot.

Køretøjer

2.9.5 Køretøjer

Udenlandske eksperimenter tyder på, at brande i biler og togvogne (og fly?) afgiver betydelige mængder dioxin. Brand i en enkelt togvogn kan afgive flere mg I-TEQ.

2.10 Metalindustri

Metalværker

2.10.1 Metalværker

Den største industrikilde er Stålvalseværket med 7,5 g dioxin per år. Koncentrationen i emissionsluften i nogle stikprøvemålinger var i 1995 i gennemsnit 0,9 ng I-TEQ/Nm³ – altså lavere end de fleste affaldsforbrændingsanlæg på den tid. Opgørelsen er behæftet med en betydelig usikkerhed.

I udlandet er fx. aluminium- og magnesiumindustrier betydelige dioxinkilder.

Sønderdelingsanlæg (shredders)

2.10.2 Sønderdelingsanlæg

Sønderdelingsanlæg (shredders) behandler biler, hårde hvidevarer, kontorudstyr mv., som kan indeholde PVC, bromerede og chlorerede flammehæmmere samt andre materialer, der kan danne dioxin allerede ved

⁹ Lindert M, Fiedler H. Auftreten von PCDD/PCDF in Brandfällen. UWSF – Z. Umweltchem Ökotox 1999;11:39-47.

¹⁰ Materialien No. 43. Identification of relevant industrial sources of dioxins and furans in Europe. Essen: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 1997.

¹¹ O'Keefe PW, Smith RW. PCB capacitor/transformer accidents. I: Kimbrough RD, Jensen AA (eds). Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Amsterdam: Elsevier, 1989.

250-300 °C. Høje emissioner af PCB er konstateret fra flere danske sønderdelingsanlæg, mens dioxin ikke har været målt. Sammen med PCB vil der imidlertid altid forekomme chlorede dibenzofuraner i mindre koncentration. Udenlandske undersøgelser tyder på, at dioxinmission forekommer fra shredder-processerne.

2.11 Asfaltindustrien

Asfaltindustri

Hollandske undersøgelser tyder på at asfaltfremstilling kan emitere lidt dioxin, specielt ved genbrug af gammelt asfalt. Der er ingen danske undersøgelser.

2.12 Cementindustrien

Cementindustri

Cementovne fyret med kul emitterede i USA op til 0,6 ng I-TEQ/m³. Med en blanding af kul og kemikalieaffald som brændsel var emissionen op til 1 ng I-TEQ/m³. I undersøgelser fra Tyskland var emissionen fra cementovne 25 gange lavere. Der er ingen tilgængelige danske undersøgelser. I fald de amerikanske undersøgelser svarer til danske forhold, vil den årlige emission være 1,5 g I-TEQ. Anvendelsen af cementovne til destruktion af chlorholdigt kemikalieaffald skal betragtes.

2.13 Papirindustrien

Papirindustri

Papirindustrien har i udlandet været en af de største dioxinkilder til vandmiljøet. Dioxinerne opstår ved chlorblegning af papirmassen, men denne proces er forældet og afskaffet de fleste steder. Der vil formentlig ikke forekomme målelige dioxinmissioner til luften fra danske papirindustrier.

2.14 Tekstilindustrien

Tekstilindustri

Der er formentlig andre dioxinkilder, som fx. tekstilindustrien, der bruger bomuld som råvare. Bomuld kan være konserveret med pentachlorphenol og indeholder dermed spor af dioxin. Der foreligger danske undersøgelser af dioxin i tekstiler, men ingen undersøgelser af luftemissioner fra tekstilindustrien.

2.15 Kemiindustrien

Kemiindustri

Mange dioxinproblemer i udlandet er opstået i forbindelse med fremstilling af chlor, PVC, chlorphenoler og afledede produkter. Da Danmark ikke har en chlorkemisk industri af betydning vil væsentlige luftemissioner af dioxin herfra ikke forekomme.

2.16 Fiskeindustrien

Fiskeindustri

Fiskeindustrien fremstiller fiskeolie og fiskemel, der "fra naturens hånd" indeholder relativt meget dioxin (op til 50 pg I-TEQ/g). Ved processerne kan der formentlig emitere dioxin med støv og dampe, men dette er endnu ikke undersøgt. Emissioner til luften vil sandsynligvis kunne reguleres gennem krav til produkterne.

2.17 Foderstofindustrien

Foderstofindustri

Erfaringer fra Belgien og USA tyder på, at dele af denne industri til foderfedt anvender genbrugte olier, som kan være kontamineret med PCB og dioxin. Under forarbejdningen kan der muligvis ske en emission af disse

kontaminanter. Emissioner til luften vil sandsynligvis kunne reguleres gennem krav til råvarerne.

2.18 Grøntørringsanlæg

Grøntørringsanlæg

Kul- og oliefyrede grøntørringsanlæg kan være en dioxinkilde, men der er endnu ikke foretaget danske undersøgelser. Det dannede dioxin kan delvist forlade anlægget med det færdige foder.¹²

2.19 Krematorier

Krematorier

Der er ingen danske undersøgelser af krematoriens emission af dioxin, men fra udlandet vides det, at krematorier uden røggasrensning kan udsende dioxin i samme koncentration som for affaldsforbrændingsanlæg (koncentrationer op til 3-4 ng I-TEQ/Nm³).

¹² Jensen AA, Grove A, Hoffmann L. Kilder til dioxinforurening og forekomst af dioxin i miljøet. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 81, 1995.

3 Eksposering for dioxin

3.1 Tolerabel daglig indtagelse (TDI)

TDI

Verdenssundhedsorganisationen WHO har ved et ekspertmøde i maj 1998 fastsat den foreløbige maksimalt tolerable daglige indtagelse (TDI) af dioxin til 4 picogram WHO-TEQ /kg legemsvægt, men betonede samtidig, at det endelige mål er at nedsætte menneskers udsættelse til under 1 picogram WHO-TEQ /kg legemsvægt.

TDI-værdien er baseret på, at den laveste daglige udsættelse, som har vist en effekt i dyreforsøg (LOAEL) er 14-37 pg TCDD/kg legemsvægt. (U)sikkerhedsfaktoren for disse TDI-værdier er således 10 gange.¹³

3.2 Eksposering i Danmark

Dioxin i føden vigtigst

Den vigtigste kilde (90%) til vor baggrundsbelastning med dioxin er fødevarer og specielt indtagelse af kød, fisk og mejeriprodukter. Den *gennemsnitslige* daglige dioxin-indtagelse med levnedsmidler i Danmark er i den tidligere rapport¹⁴ på et begrænset datagrundlag anslået til omkring 170 picogram dioxin/person eller 2,4 picogram dioxin (I-TEQ)/kg legemsvægt for en voksen person. Den *gennemsnitslige* danske indtagelse er derfor tilsyneladende lidt under den maksimale TDI-værdi, hvorfor personer med særlig høj dioxinindtagelse formentlig har en betydelig overskridelse.

Andre eksposeringer

Hertil kommer, ifølge den tidligere rapport, en *anslået* gennemsnitslig eksposering via indånding af 5 pg dioxin/dag/person fra udeluften og 10 pg dioxin/dag/person fra indeluften samt eventuelt 20 pg dioxin/pakke cigaretter.

I ovennævnte tal blev bidraget fra co-planare PCB (og bromerede dioxinanaloge) ikke indregnet. Indregning af bidraget fra co-planare PCB ville formentlig have fordoblet indtagelsen af dioxintoksicitetsækvivalenter.

Ny vurdering af indtagelsen

Fødeveddirektoratet har i september 1999 foretaget en omfattende revurdering af befolkningens dioxinindtagelse.¹⁵ Her kommer man på baggrund af udenlandske data frem til en gennemsnitslig indtagelse på 1,52 pg WHO-TEQ/kg/dag/kg legemsvægt uden PCB og 5 pg WHO-TEQ/kg/dag/kg legemsvægt med PCB. Det skal dertil bemærkes, at der ikke blev taget hensyn til, at WHO-TEQ'er for levnedsmidler typisk er 20-30% højere end I-TEQ på grund af betydelig forekomst af 1,2,3,7,8-PeCDD, der også er vigtig ved emissioner fra affaldsforbrænding og industrier. Hollandske forskere¹⁶ har direkte påvist, at dioxinmønstret fra komælk ret nøje kan svare til dioxinmønstret for emissioner fra affaldsforbrænding.

¹³ Executive Summary. Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). WHO Consultation, May 25-29, 1998, Geneva, Switzerland. (findes på WHO's hjemmeside: www.who.org.)

¹⁴ Miljøstyrelsens Arbejdsrapport no. 50 1997.

¹⁵ http://www.vfd.dk/diverse/dioxin_1/dioxin_a1.htm

¹⁶ Liem AKD, Theelen RMC. Dioxins: Chemical Analysis, Exposure and Risk Assessment. Thesis, RIVM, 1997.

4 Måling af dioxinmissioner til luft

4.1 Krævende analysemetoder

Ultra lave koncentrationer

Koncentrationer af dioxin i luftemissioner er ultra-lave, ofte i ppt. (10^{-12}) størrelsesorden. Dette betyder behov for længere prøveopsamlingsstid, end det er normalt for andre luftforureningsstoffer, samt nødvendiggør tilsætning af isotopmærkede (^{13}C) indre standarder til filtre og det opsamlede prøvemateriale for at verificere genfindingen. Samtidig er det ved den kemiske analyse nødvendigt at adskille de enkelte blandingskomponenter (congenerer) og bestemme dem hver for sig, fordi de har forskellige TEF-faktorer. Dette er meget tidskrævende, og der er behov for meget veluddannet og erfarent personale og behov for de mest avancerede kemiske analysemetoder og analyseinstrumenter. Officiel akkreditering og deltagelse i interkalibreringsaktiviteter laboratorier imellem, og med godt udfald, understreger kvaliteten af de enkelte laboratorier.

Kostbare analyser

Alt i alt betyder disse krav, at analyseudgifterne er betydelige (>5.000 kr. pr. prøve). Der vil samtidig typisk være en forskel ($\pm 20\%$) på de enkelte laboratoriers analyseresultater, - også selvom de følger samme analysemetode. I Danmark er der begrænset kapacitet for dioxinanalyser. Kun DMU har pt. erfaring på området. Danske prøver bliver iøvrigt sendt til analyse i udlandske laboratorier, fx. i Sverige, Tyskland og Holland.

4.2 PCB som indikator for dioxin

PCB som indikator

Forekomst af PCB i miljøprøver følger somme tider dioxinforekomsten, og et forhøjet PCB niveau vil indikere et forhøjet dioxinindhold. Da PCB-analyser er hurtigere, nemmere og billigere, bliver PCB-bestemmelser derfor til tider foretaget istedet for dioxin-bestemmelser. Dette er fx. sket i forbindelse med den aktuelle dioxin-episode i Belgien, hvor antallet af prøver til dioxinanalyse var uoverkommeligt indenfor de økonomiske og tidsmæssige rammer, og hvor dioxinkilden forekom at være PCB-holdig olie.

Det må understreges, at dioxinkilder oftest ikke er relateret til PCB. I sådanne tilfælde kan der i prøver være forhøjede dioxin-niveauer, uden at der er forhøjede PCB-niveauer. Derfor vil PCB-analyser ikke generelt kunne anvendes som indikation af dioxin.

4.3 CEN standard

CEN standard fra 1996

Den europæiske standardiseringsorganisation CEN har udarbejdet en metodestandard for måling af dioxin i luftemissioner fra stationære kilder, og denne standard er også implementeret som dansk standard. Standarden bør være basis for danske luftemissionsmålinger, fordi EU-direktivet om forbrænding af affald kræver, at denne standard følges.

4.3.1 Prøvetagning

Det generelle princip for prøvetagning af dioxiner, som beskrevet i CEN metoden er, at en gasprøve udsuges isokinetisk fra kanalen, og at dioxinerne opsamles både på et filter, i en kondensatflaske og i en fast eller flydende adsorbent (afhængigt af det valgte prøvetagningssystem). Alle dele af

prøvetagningssystemet til og med adsorbenten, der er i kontakt med gassen, skal være lavet af glas (og/eller titan).¹⁷

Tre prøvetagningsprincipper

EN-standarden tillader brug af 3 forskellige principper:

1. Filter/køler metoden.
2. Fortyndningsmetoden.
3. Kølet sonde metoden.

der alle er tilladt i forskellige variationer. Som variationer kan der være tale om valg mellem flydende eller faste adsorbenter og om "flowdeling"- det vil sige der suges en større luftstrøm gennem filteret end gennem adsorbenten.

Der stilles ingen krav til prøvetagningsflowet, men flow og mængde af adsorbent skal afstemmes indbyrdes. Den maksimale prøvetagningstid er 8 timer, og mens standarden foreskriver, at korteste prøvetagningstid bestemmes af den nødvendige detektionsgrænse, så fastlægger EU-direktiver om forbrænding af affald, at prøverne skal udtages over mindst 6 timer.

Filter/køler metoden sammen med den faste adsorbent XAD er i nær overensstemmelse med den nordiske metode tidligere brugt i Danmark.

Spiking med mærkede dioxiner

Fælles for alle metoder er, at det er påkrævet at anvende "felt spike", det vil sige at en given mængde af definerede isotopmærkede (400 pg af hver af ¹³C₁₂-1,2,3,7,8 PeCDF og ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9 HxCDF, samt 800 pg af ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9 HpCDF) dioxiner skal placeres i beskrevne dele af prøvetagningsudstyret (spike). Mængden bør justeres i forhold til den forventede mængde af opsamlede dioxiner. Hermed kan det undersøges, hvor stor en mængde, der genfindes ved analysen (feltgenfindning). For hver af de påførte isotopmærkede dioxiner, skal feltgenfindingen være større end 50% (korrigeret for tab under analyse, se afsnit 4.3.3). Der skal ikke korrigeres for feltgenfindingen, men dens værdi skal fremgå af rapporten.

Blindværdi

EN-standarden foreskriver hvilke oplysninger med videre der skal rapporteres, herunder også at der i rapporten skal gives oplysninger om hvorvidt:

1. Blindværdien er mindre end 10% af den aktuelle grænseværdi,
2. Den målte værdi er større end blindværdien, samt
3. Den efterfølgende målte koncentration er større end grænseværdien.

Ekstraktion

4.3.2 Ekstraktion og oprensning

Hovedformålet med ekstraktion og oprensning er at overføre prøvens indhold af dioxiner til væskeform og fra denne væskeprøve at fjerne komponenter, der ville kunne forstyrre analysen. Ydermere kan oprensningen gennemføres således, at der sker en opkoncentrering af dioxiner i den endelige analyseprøve.¹⁸

Ingen specifik ekstraktionsmetode

EN-standarden giver ikke nogen specifik metode til ekstraktion og oprensning, fordi principielt alle metoder, der giver et tilfredsstillende resultat, vil kunne anvendes. Derfor giver standarden rammer for metodevalidering og kvalitetskrav, der skal opfyldes, for at standarden skal kunne bruges.

¹⁷ DS/EN 1948-1: Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 1: Sampling.

¹⁸ DS/EN 1948-2: Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 2: Extraction and clean-up.

<i>Oprensning</i>	<p>Ekstraktionsprocedurerne baseres normalt på soxhlet ekstraktion af filtre og (faste) adsorbenter, og væskeekstraktion af kondensater. I et informativt bilag til standarden foreslås toluen som ekstraktionsmiddel. Oprensningen foretages normalt ved brug af multi-kolonne væskechromatografi med forskellige adsorbenter.</p>
<i>Genfinding</i>	<p>EN-standardens stiller som kvalitetskrav til ekstraktion og oprensning, at genfindingen af spike med isotopmærkede 2,3,7,8-substituerede dioxiner og furaner tilsat prøven umiddelbart inden ekstraktion og oprensning skal være indenfor (korrigeret for tab under analyse, se afsnit 4.3.3):</p> <p style="margin-left: 40px;">50% til 130% for tetra- og hexa-substituerede isomere 40% til 130% for hepta- og octa-substituerede isomere</p> <p>Der stilles lidt lempeligere krav til genfindingerne for de isomere, der bidrager til den totale I-TEQ med mindre 10%. På grund af forskel i påvirkninger af dioxiner fra prøvegassen og dioxiner fra spike skal der ikke korrigeres for genfindingerne, men deres værdi skal fremgå af rapporten.</p>
<i>GC-MS</i>	<p>4.3.3 Analyse/bestemmelse</p> <p>Sker ved brug af høj-opløselig gaschromatografi/massespektrometri (HRGC/MS, high-resolution gas chromatography/mass spectrometry) kombineret med en isotop-fortyndingsteknik, der muliggør separation, detektion og kvantifikation af dioxiner i luftemissionsprøver, der er udtaget og behandlet, som beskrevet i de 2 ovenstående afsnit.¹⁹</p>
<i>Spiking</i>	<p>Umiddelbart inden injektionen af prøven i gaschromatografen tilsættes en spike. Genfindingen af denne spike bruges til at korrigere for:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Værdien af dioxiner fra prøvegassen, 2. Genfindingen for ekstraktion og oprensning, 3. Genfindingen for prøvetagning. <p>Gaschromatografien giver information til identifikation af isomere (positionen af chloratomer), mens massespektrometrien giver information til at skelne mellem congenere med forskelligt antal chloresubstitutioner samt mellem dioxiner og furaner.</p>
<i>Kvalitetskrav</i>	<p>Denne del af EN-standardens stiller en række (kvalitets)krav til selve analysen, som er vanskelige at forstå for ikke-kemikere. Disse krav gengives ikke her, men det må forventes, at velrenomerede laboratorier overholder disse krav.</p>
<i>I-TEQ systemet bruges af CEN</i>	<p>Hvis der forekommer resultater under analysemetodens detektionsgrænse for en eller flere isomere/congenere, skal I-TEQ-koncentrationen opgives som et interval, hvis yderpunkter bestemmes af</p> <ol style="list-style-type: none"> a) I-TEQ summen af alle congenere, hvor værdien af congenere under detektionsgrænsen sættes til 0 (nul), og b) I-TEQ summen af alle congenere, hvor værdien af congenere under detektionsgrænsen sættes lig med detektionsgrænsen.

¹⁹ prEN 1948-3: Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 3: Identification and quantification.

5 Hvad er koncentrationerne i luften?

5.1 Baggrundskoncentrationer

Baggrunden

Der foreligger endnu ingen undersøgelser af dioxinkoncentrationer i luften over Danmark. Undersøgelser fra vore nabolande tyder på, at baggrundskoncentrationen i landområder er omkring 0,01-0,05 pg I-TEQ/m³, mens koncentrationen i de større byer er omkring 0,1-0,5 pg I-TEQ/m³. Koncentrationen er generelt højere i vinterhalvåret end om sommeren.

5.2 Forhøjede koncentrationer

Forurening

WHO's Europakontor estimerer den normale luftkoncentration i byområder til omkring 0,1 pg I-TEQ/m³, og WHO vurderer, at luftkoncentrationer på 0,3 pg I-TEQ/m³ og derover tyder på lokale forureningskilder, der bør identificeres og begrænses.²⁰

²⁰ Updating and revision of the air quality guidelines for Europe. Report on a WHO Working Group on PCBs, PCDDs and PCDFs. Maastricht 8-10 May 1995. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 1995.

6 Fastsættelse af grænseværdi

6.1 EU's Direktivforslag for affaldsforbrænding

EU Direktivforslag

Den 29. oktober 1998 forelagde EU-Kommissionen et forslag til Rådskonvention om forbrænding af affald.²¹ På EU Rådsmødet den 24-25. juni 1999 blev der enighed om en ændret tekst.²² Direktivforslaget fastsætter driftsvilkår og emissionsgrænseværdier for affaldsforbrændingsanlæg, kombinerede anlæg og cementovne.

Høj temperatur

Formålet er at nedsætte emissionen mest muligt. Der skal installeres støttebrændere, og forbrændingstemperaturen skal bl.a. være mindst 850 °C, - dog 1100 °C, hvis der er tale om afbrænding af farligt affald med et indhold på 1% organiske halogenforbindelser beregnet som chlor.

Målinger

Der forlanges bl.a. kontinuerte målinger af støv og de almindelige forbrændingsgasser samt mindst to målinger årligt af dioxinemissionen (4 årlige målinger for nye anlæg).

Grænseværdi for luftemission

Emissionsgrænseværdien for dioxin er fastsat til 0,1 ng I-TEQ/m³ (n,t/11% O₂) for nye anlæg fra 2001 (eller 2 år efter offentliggørelse af endeligt direktiv) og for eksisterende anlæg fra 2004 (eller fem år efter offentliggørelse af det endelige direktiv). Opsamlingsperioden skal være 6-8 timer i modsætning til ½ - 8 timer for de fleste andre forureninger, der bestemmes på stikprøvebasis. Kontrolanalyser af dioxin skal følge CEN standarder.

Grænseværdi for spildevand

Der er ligeledes foreslået en emissionsgrænseværdi på 0,3 ng I-TEQ/l for udledninger af spildevand fra rensning af skorstensudledninger.

6.2 Bekendtgørelse om forbrænding af farligt affald.

Forbrænding af farligt affald

Miljøministeriets bekendtgørelse om forbrænding af farligt affald²³ trådte i kraft 1. september 1997. For eksisterende anlæg gælder bekendtgørelsen krav først fra 1. juli 2000. Bekendtgørelsen opstiller en grænseværdi for dioxiner på 0,1 ng I-TEQ/m³ (n,t, 11% O₂).

Bekendtgørelsen er baseret på et EU-direktiv, der nu er under revision og ved at blive indarbejdet i det direktivforslag, der omtales i kapitel 6.1.

6.3 IPPC Direktivet

IPPC-direktivet

Ingen andre forureningskilder er (endnu) så kraftigt reguleret med hensyn til dioxiner som affaldsforbrændingsanlæg, men i forbindelse med

²¹ Forslag til Rådets direktiv om forbrænding af affald. KOM (1998) 558 endelig udgave – 98/0289(SYN). EF Tidende Nr. C372 af 02/12/1998, 11 sider.

²² Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the incineration of waste – common position. 9635/99 ENV 248 CODEC 385. Brussels 30 June 1999.

²³ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 660 af 1997-08-11 om godkendelse m. v. af anlæg der forbrænder farligt affald.

implementeringen af IPPC-direktivet i hele EU, vil der blive udarbejdet såkaldte BAT-noter for forskellige industrisektorer.

BAT-noter

BAT-noterne beskriver den bedst opnåelige teknologi til reduktion af alle typer af emissioner (ikke kun til luften) for de enkelte industrisektorer. Med beskrivelsen af teknologierne vil det også være muligt at fastlægge, hvilke emissionskrav der kan stilles til de enkelte industrier indenfor den aktuelle sektor.

I skrivende stund foreligger der endnu ingen vedtagne BAT-noter, og der derfor heller ingen oplysninger om mulige grænseværdier indenfor forskellige industrisektorer.

6.4 Andre relevante regler og grænseværdier for dioxin i luft

Gamle regler

Luftvejledningen²⁴ foreskriver, at industrianlæg bør overholde en emissionsgrænseværdi på 1 ng TCDD/Nm³, idet der i 1986 var teknisk basis for at fastsætte en sådan grænseværdi for affaldsforbrændingsanlæg. For PCB gælder der en emissionsgrænseværdi på 0,0001 mg/Nm³ = 0,1 µg/Nm³ = 100 ng/Nm³.

I staten Connecticut i USA er der fastsat en grænseværdi for luftkvalitet på 1,0 pg TEQ/m³.²⁵

6.5 Forslag til generel grænseværdi for luftemissioner

Emissionen af dioxin bør begrænses mest muligt

Udsendelse af dioxiner bør ifølge Luftvejledningen begrænses mest muligt. Erfaringer fra affaldsforbrændingsområdet tyder på, at det her nu er teknisk og økonomisk muligt at begrænse luftemissionen til under 0,1 ng I-TEQ/m³ luft (n,t/11% O₂), således at den i EU Direktivet foreslåede grænseværdi kan overholdes uden de store problemer. PCB og bromerede dioxiner er ikke inkluderet.

Generel grænseværdi

IPPC-direktivet og BAT-noterne vil med tiden omfatte (næsten) alle danske industrier. For de resterende kilder, der emitterer dioxiner, er det Miljøstyrelsens ønske, at der stilles et generelt krav på 0,1 ng I-TEQ/m³ (n,t) og omregnet til 11% O₂, hvis relevant.

Lave emissioner i Tyskland

Et omfattende måleprogram i Tyskland har vist, at de fleste industriemissioner her allerede er under 0,1 ng I-TEQ/m³ (n,t).²⁶ Situationen i Danmark er mere uklar, idet der ikke er foretaget særligt mange målinger med tidsvarende metoder.

Kan den danske industri overholde en grænseværdi på 0,1 ng/Nm³?

Som det fremgår af oplysningerne i Kapitel 2, så vil der ud fra de begrænsede tilgængelige data være meget få af de kendte danske industrikilder, der i dag umiddelbart har mulighed for at overholde en grænseværdi på 0,1 ng I-TEQ/m³ (n,t,11% O₂). Med de foreliggende oplysninger vil et sådant generelt krav påvirke halmfyrede fjernvarmeværker og krematorier mest. Imidlertid er den aktuelle situation formentlig langt bedre, end de gamle undersøgelser tyder på. Sikkerhed for dette kræver imidlertid nye og bedre undersøgelser.

²⁴ Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 6 1990. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.

²⁵ Source: Lugar RM et al. Environ Sci Technol 1996;30:555-561.

²⁶ Materialien No. 30. Results of measurements of the emissions of dioxins by industrial plants in North Rhine-Westphalia. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 1996.

Udarbejdelsen af BAT-noter i forbindelse med IPPC-direktivet, vil give bedre viden til fastlæggelse af en grænseværdi for forskellige industriprocesser, baseret på den bedst tilgængelige teknologi. Derfor må det forventes, at emissionsgrænser for industrivirksomheder, der omfattes af IPPC-direktivet, først vil blive givet, når BAT-noterne foreligger.

CEN-metoden bør bruges

Det er praktisk at henføre en dioxinmissionsgrænseværdi til målinger efter CEN målemetoden med anvendelse af de internationale toksicitetsfaktorer, som nu er indarbejdet i Danmark og foreslået i EU's affaldsforbrændingsdirektiv. Anvendelse af de nye WHO-faktorer istedet for I-TEF vil i de fleste tilfælde betyde skrapere krav.

Forslag til kontrolmålinger

Der findes ikke automatisk målende systemer (AMS) til brug for dioxinbestemmelse, derfor skal stikprøvevilkår anvendes. Som kontrol bør der ved normale driftsbetingelser udtages minimum 3 (parallele eller serielle) enkeltprøver til dioxinanalyse fire gange årligt for nye anlæg og to gange årligt herefter. Før en kilde overholder grænseværdien skal gennemsnitsværdien af de tre prøver være indenfor grænseværdien (+40% for laboratorieforskel/analyseusikkerhed). Hvis grænseværdien er overskredet med mere end 40%, skal der som kontrol udtages minimum 3 nye erstatningsprøver, hvis gennemsnit skal overholde grænseværdien +40%. Midlingstiden skal være 6-8 timer for at sikre lav detektionsgrænse og sammenlignelighed til affaldsforbrændingsanlæg. Andre forhold kan også have indflydelse på midlingstiden, her tænkes specielt på batch-vise presser, hvor emissionen bestemmes over et helt antal batch. Ligeledes kan BAT-noterne foreskrive andre midlingstider.

Forslag til massestrømsgrænse

For ethvert afkast med en massestrøm på 10 µg dioxin (I-TEQ)/time og derover inden rensning skal der indføres rensning og foretages stikprøvekontrol (3 prøver) 2 gange årligt. Ved 7000 timers drift årligt svarer denne massestrøm til en emission før rensning på 70 mg dioxin per afkast eller omkring 0,1% af den estimerede nuværende landsemissionen.

7 Forebyggelse af emissioner

7.1 Emissionsforhold

Dioxins oprindelse

Emissioner af dioxiner kan enten stamme fra:

1. De anvendte råvarer og additiver, der kan indeholde spor af dioxin,
2. Dannelse under processer udfra forstadier (precursors), så som chlorbenzener, chlorphenoler, PCB og halogenerede diphenylethere, eller
3. Dannelse fra grunden af (*de novo*) under processerne udfra organisk stof, en chlordonor (køkkensalt, chlorerede opløsningsmidler, PVC etc.) og en katalysator (fx. kobber).

7.2 Primære foranstaltninger

Emissionsreduktion

Metoder til at nedbringe dioxinemissionen er primært

- Substitution af råvarer eller additiver (regulering af "input")
- Ændringer i anlæggets daglige drift (regulering af dannelse)
- Ændringer i anlæggets processer (regulering af input og dannelse)

Substitution

Substitution af råvarer, så der undgås dioxiner, precursors eller katalysatorer, vil ofte være relativt simpel, hvis der er tale om jomfruelige materialer, men ikke hvis der er tale om genanvendte materialer og affald. Eksempelvis er plastmaterialet PVC normalt den vigtigste chlorkilde i husholdningsaffald, så en formindskelse/udelukkelse vil have stor betydning i den forbindelse. Nedsættelse af kobberindhold vil ligeledes kunne være af betydning. Tilsætning af kalk, svovldioxid (SO₂) eller aminer med affaldet har i laboratorieforsøg hæmmet dioxindannelsen.

Regulering af forbrændingsprocessen

Den vigtigste dannelse af dioxiner sker ved forbrændingsprocesser. Undersøgelser på affaldsforbrændingsanlæg har vist, at regulering af temperatur, opholdstid, lufttilførsel, opblanding og andre forbrændingsbetingelser har afgørende betydning for dioxindannelsen i et forbrændingskammer.²⁷

Temperaturafhængighed

Den optimale temperatur for dannelse af dioxiner er ved 250-500 °C, og ved højere temperaturer begynder nedbrydningen at få overvægt, og specielt ved temperaturer over 1000 °C destrueres dioxin næsten fuldstændigt. Det vil sige, at ved nøje driftskontrol og overvågning samt stabil høj temperatur kan dioxindannelsen og dioxinemissionen mindskes. Dioxindannelsen sker fortrinsvis i forbrændingsanlæggets "koldere" dele.

Dannelse i røggassen

I nogle tilfælde vil hovedparten af dioxinemissionen skyldes dannelse af dioxin på flyveasken under afkølingen af røggasserne.²⁸ Hvis dioxinemissionen skal begrænses mest muligt fra et anlæg, så er det derfor også nødvendigt, at røgen lynhurtigt afkøles til under 200 °C. Dette kan nødvendiggøre installering af nyt ekstra udstyr.

²⁷ Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 3 1996. Dioxindannelse ved affaldsforbrænding.

²⁸ Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 14 1996. Dioxin fra affaldsforbrænding.

*Rensningsforanstaltninger***7.3 Sekundære foranstaltninger**

De primære foranstaltninger er sjældent nok, hvis en lav dioxingrænseværdi skal overholdes. Det vil være nødvendigt til slut at rense røggasserne ved at installere et eller flere effektive filtre. Der findes forskellige rensningsteknologier, som især er afprøvet i affaldsforbrændingsanlæg.

DeNOx anlæg og kulfiltre

En almindelig støvfanger, vådskrubber eller et elektrostatisk filter er ikke særligt effektive for rensning af dioxin i røggasser. Dioxiner vil endda i nogle tilfælde kunne gendannes ved de høje temperaturer i et elektrostatisk filter. For at komme ned på emissionskoncentrationer under den foreslåede grænseværdi skal der mere radikale metoder til. Det er formentligt nødvendigt med installering af katalytiske DeNOx-anlæg eller specialfiltre med aktivt kul. Sådanne rensningsanlæg vil i tilgift reducere emissioner af andre forureninger.