

Måling af dioxinmission fra industrianlæg

Ole Schleicher

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Indhold

FORORD	5
1 BAGGRUND	7
2 DIOXINDATABASE	9
3 PLANLÆGNING	11
3.1 HVORNÅR ER DET RELEVANT AT MÅLE PÅ ET INDUSTRIANLÆG.	11
3.2 DANNELSE AF DIOXINER.	12
3.3 OVERVEJELSER I FORBINDELSE MED KRAV OM DIOXINMÅLINGER	13
3.4 VALG AF PARALLEL ELLER SERIEL PRØVETAGNING	14
3.5 HVOR SKAL DER MÅLES	14
3.6 FRAVIGELSE AF KRAV OM 2 MÅLINGER OVER 6 TIMER	15
3.7 MÅLING PÅ BATCH PROCESSER OG ANLÆG MED STORE DRIFTSVARIATIONER	16
4 MÅLEMETODE OG RAPPORTERING	17
4.1 KRAV TIL MÅLEMETODE	17
4.2 MÅLESTEDETS INDRETNING.	18
4.3 SAMTIDIG MÅLING AF ANDRE PARAMETRE.	19
4.3.1 Registrerede driftsparametre	19
4.3.2 Registrering af anlægsdata.	19
4.4 ANALYSE	19
4.5 KRAV TIL RAPPORTERING	20
5 VURDERING AF MÅLERESULTATER	23
5.1 I-TEQ PROCENTER OG DIOXINPROFILER	23
5.2 EKSEMPLER PÅ VURDERING AF DIOXINPROFILER	23
5.2.1 En måling er større end normalt, og overskrider grænseværdien.	23
5.2.2 Forskelle i dioxinprofiler ved forskellige driftsforhold	24
5.2.3 Identifikation af outliers	25
5.2.4 Konklusion og anbefaling	26
6 EMISSIONSKONTROL	27
6.1 KONTROLREGLER	27
6.2 DRIFTSKONTROL OG DRIFTSVILKÅR	28
6.3 REFERENCEILTPROCENT	29
6.4 FORTYNDING	30
6.5 EMISSIONSGRÆNSEVÆRDIEN	30
6.6 OVERHOLDELSE AF VILKÅR	31
6.7 FOR LAVE GENFINDINGER FOR PRØVETAGNINGSTANDARDEN	31
7 LITTERATURLISTE	33
8 BILAG	35

Forord

Miljøstyrelsens reviderede Luftvejledning nr. 2 fra 2001, fastsætter en nye grænseværdi for emissionen af dioxin fra industrielle anlæg, på 0,1 ng I-TEQ/m³, mod 1 ng I-TEQ/Nm³ i den tidligere Luftvejledning.

Det forventes at medføre en forøget opmærksomhed fra tilsynsmyndighedernes side på emissionen af dioxiner fra industrielle anlæg. Derfor forventes også et større behov for emissionsmålinger, for at afgøre om et givent anlæg skal pålægges vilkår med emissionsgrænse og kontrolmålinger.

Denne rapport er udarbejdet for at hjælpe tilsynsmyndighederne til at vurdere og afgøre om der skal udføres emissionsmålinger på givne industrielle anlæg, samt hjælpe med at stille de rigtige vilkår, så kontrolmålinger udføres korrekt og resultaterne vurderes rigtigt.

Rapport beskriver derfor retningslinier for planlægning, samt udførelse og rapportering af dioxinmålinger. Kapitlet "Planlægning" rettes mest mod myndighederne i forbindelse med fastlæggelse af krav til målinger, mens "Målemetoder og rapportering" rettes til virksomheden og målefirmaet.

Kapitlet om "Vurdering af måleresultater" har til formål at bidrage til en bedre kontrol af målingerne, som tilsynsmyndigheden nemt kan vurdere, og derved medvirke til en god kvalitet og større sikkerhed på målinger af dioxin.

Sidste kapitel om "Emissionskontrol" er en samlet gennemgang og kommentering af de regler der findes i Luftvejledningen.

Det er også håbet, at rapporten vil bibringe læseren en større forståelse for hvordan dioxiner dannes og hvordan mængden kan begrænses, og at det vil indgå i fremtidige overvejelser omkring eventuelle proces- eller produktionsændringer.

1 Baggrund

Miljøstyrelsen udsendte i 1986 en vejledning om begrænsning af forurening fra affaldsforbrændingsanlæg (nr. 3/1986), hvori det var nævnt, at der formentlig pr. 1. juni 1991 ville blive fastsat en grænseværdi for dioxin på ikke over 1 ng/Nm³ ved 10% ilt efter Eadon-metoden, for danske affaldsforbrændingsanlæg. Allerede ved udsendelsen var det forudsat, at vejledningen skulle revideres inden for en kort årrække.

I 1986 blev et undersøgelsesarbejde igangsat til belysning af bl.a. sammenhængen mellem driftsbetingelser og dioxinmission fra affaldsforbrændingsanlæg. Undersøgelsen skulle endvidere give det fornødne grundlag for fastsættelsen af en eventuel grænseværdi for dioxin fra affaldsforbrændingsanlæg. Undersøgelsen blev afrapporteret i 1989 som miljøprojekt nr. 117: Dioxinmission ved affaldsforbrænding.

Endelig blev der i 1989 vedtaget to EF-direktiver for affaldsforbrændingsanlæg: Et for nye anlæg og et for bestående anlæg. EF-kommissionen nedsatte i forbindelse med disse direktiver en arbejdsgruppe, som skulle udarbejde en rapport med baggrund i videnskabelige data for at fastsætte en grænseværdi for dioxin. Rapport skulle forelægges for Rådet inden 31. dec. 1990, men arbejde blev forsinket.

Miljøstyrelsen ville afvente resultaterne af denne arbejdsgruppe, før styrelsen ville tage stilling til spørgsmålet om fastsættelse af en eventuel grænseværdi for dioxin for danske affaldsforbrændingsanlæg.

I den første Luftvejledning, Nr. 6 fra 1990, stod der om dioxin:
”Udsendelse af dioxiner bør begrænses mest muligt. Ifølge Miljøstyrelsens vejledning nr. 3/1986 om begrænsning af forurening fra affaldsforbrændingsanlæg forventes der at være teknisk basis for at fastsætte en grænseværdi på ikke over 1 ng 2,3,7,8-tetrachlordibenzodioxin ækvivalenter/norm. m³ i forbindelse med affaldsforbrænding. Denne værdi bør derfor også overholdes ved dioxinmission fra industrianlæg.”

Det er opfattelse at denne formulering i en vis udstrækning er blevet tolket eller forstået sådan, at grænseværdien for industrianlæg først skulle gælde, når den tilsvarende grænseværdi var blevet fastsat for affaldsforbrændingsanlæg. En række virksomheder har dog grænseværdien indarbejdet i deres miljøgodkendelse, men det har formentlig ikke direkte medført etablering af nogen anlæg til rensning for dioxin. Det menes at flere har etableret bedre filtrering for at overholde emissionskrav for støv, hvilket samtidigt har nedbragt dioxinmissionen. I nogle tilfælde har det formentlig betydet, at egentlig dioxinrensning ikke har været nødvendig.

Med bekendtgørelse nr. 660 af 11. august 1997 om godkendelse m.v. af anlæg, der forbrænder farligt affald, blev der entydigt fastsat en grænseværdi for emissionen af dioxiner på 0,1 ng I-TEQ/normal m³(11% O₂), hvilket dog kun berørte få anlæg i Danmark.

Med implementering af det nye EU direktiv om forbrænding af affald, er der kun en fælles emissionsgrænseværdi for alle anlæg til forbrænding af alle typer affald på 0,1 ng I-TEQ/normal m³ ved 11% O₂. Som følge af en frivillig aftale mellem Miljøstyrelsen og affaldsforbrændingsanlæggene, så er implementeringen allerede startet og en stor del af de danske affaldsforbrændingsanlæg har installeret dioxinrensning eller har projekteret det, således at alle forventes at overholde grænseværdien inden udgangen af 2004. Ifølge direktivet, gælder kravene til dioxin fra den 28. december 2005, mens de ifølge den danske bekendtgørelse gælder fra den 28. december 2004.

Grundlaget for regulering af udledningen af dioxiner til luften er i dag:

1. Luftvejledningen. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder. Miljøstyrelsens Vejledning nr. 2/2001.
2. Bekendtgørelse om anlæg, der brænder affald. Bekendtgørelse nr. 162 af 11/3-2003. Bekendtgørelsen implementerer af EU direktiv 2000/76/EF af 4. december 2000 om forbrænding af affald.

Med den nye luftvejledning er der kommet nye krav til udledning af dioxiner fra industrianlæg. I luftvejledningens kapitel 5, side 35 står:

”3.2.3.5.4 Industrianlæg

På industrianlæg bør der foretages emissionsbegrænsning for at nedbringe dioxinudledningen, hvis den årlige massestrøm af dioxiner er større end 0,01 g I-TEQ.

Emissionsgrænseværdien bør fastsættes til 0,1 ng I-TEQ/normal m³. I nogle tilfælde kan det på grund af tekniske og økonomiske forhold være nødvendigt for nogle virksomhedstyper at acceptere en emissionsgrænseværdi på 0,2 ng I-TEQ/normal m³.

Dette forventes at medføre en øget opmærksomhed på emissionen af dioxiner fra industrianlæg, samt at der i amter kommuner skal tage stilling til, om der skal gennemføres målinger på en række industrianlæg. Der vil blive behov for svar på en række spørgsmål, som f.eks.:

- hvilken type anlæg skal der måles på?
- hvordan afgøres det om det er relevant at måle på et anlæg?
- skal der måles før rensning for at bestemme massestrømmen?
- eller efter rensning for at bestemme emissionen?
- eller både før og efter rensning?
- Osv.

Denne rapport vil dels direkte give svarene på nogle spørgsmål, og dels give baggrundsviden så læseren selv kan svare på andre spørgsmål.

2 Dioxindatabase

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften har opbygget en database for målinger af emissionen af dioxiner. Database opbygges primært omkring registrering af målinger på forbrændingsanlæg til affald og farligt affald, men der er mulighed for at registrere emissionsmålinger fra andre typer anlæg.

Databasen gør det muligt at trække nødvendige data ud for f.eks. at beregne emissionsfaktorer, årsemissioner, dioxinmønstre eller I-TEQ procenter. Det vil således blive nemt at beregne og følge udviklingen i den samlede emissionen fra de danske affaldsforbrændingsanlæg.

For at gøre indberetningen nem og ensartet, er der udarbejdet et Excel regneark der udfyldes og mailes til Referencelaboratoriet. Regnearket kan enten udfyldes af virksomheden eller af målefirmaet, som også kan anvende det som en del af afrapporteringen af emissionsmålingen, og derved minimere arbejdet med indrapporteringen. Virksomhedens arbejde med indberetning kan derved reduceres til kun at levere oplysninger om virksomheden og anlægget, samt årligt at indberette nogle få produktionsdata.

Det anbefales, at tilsynsmyndighederne i alle godkendelser og påbud, der involverer emissionsmålinger af dioxin, angiver, at egenkontrolmålinger af dioxinmissionen skal indberettes med udfyldelse af indberetningsregnearket, som enten direkte, eller via tilsynsmyndigheden, sendes til Referencelaboratoriet, helst med e-mail til adressen: dioxin@ref-lab.dk

Målinger af dioxinmissionen som myndighedskontrol indberettes på samme måde.

Regnearket kan downloades fra Referencelaboratoriets hjemmeside, på adressen <http://www.ref-lab.dk>

3 Planlægning

3.1 Hvornår er det relevant at måle på et industrianlæg.

Der er ingen tvivl om hvornår der skal måles på anlæg til forbrænding af affald eller farligt affald, for det er fastlagt i EU direktivet. Der kan heller ikke være nogen tvivl om hyppigheden af målinger på industrianlæg, hvor det er konstateret, at massestrømmen på 0,1 mg I-TEQ/h er overskredet. Det er straks vanskeligere at afgøre, hvilke industrianlæg der bør og skal måles på, for at afgøre om de er over massestrømsgrænsen for dioxiner på 0,01 g I-TEQ/år, så der skal stilles vilkår med emissionsgrænseværdi og emissionskontrol.

Der skal selvfølgelig ikke forlanges målinger på alle industrianlæg for at få dokumentation for massestrømmens størrelse. Der bør kun stilles krav om målinger på industrianlæg, som med rimelighed kan forventes er i nærheden af, eller over massestrømsgrænsen.

Det bør derfor undersøges og overvejes hvilken massestrøm det pågældende industrianlæg kan forventes at have. En sådan undersøgelse bør indeholde:

1. Erfaringstal fra målte emissioner fra andre tilsvarende anlæg (litteraturundersøgelse)
2. Overvejelser omkring muligheden for dannelse af dioxiner, ud fra mængderne af chlor, kobber og precursors i processen.
3. Processens forbrændingsforhold mht. stabilitet og temperaturforhold frem til røggassen er blevet nedkølet til mindre end 250°C.

Miljøstyrelsen har udgivet flere rapporter som indeholder en lang række opgørelser over emissionen af dioxin fra en lang række forskellige processer og anlæg. I bilag 1 findes en liste over alle rapporter og undersøgelser om dioxin, som Miljøstyrelsen har gennemført. Alle undtagen en kan findes og downloades fra Miljøstyrelsens hjemmeside. I bilag 1 findes yderligere en oversigt over internetadresser, hvor der kan findes værktøjer og lister over emissionsfaktorer for en lang række processer, som kan være en stor hjælp til at vurdere den potentielle emission fra en virksomhed.

Opmærksomheden henledes på, at der ved litteraturundersøgelser kan findes mange relativt gamle referencer, mere end 5 - 10 år, og de kan derfor ikke umiddelbart betragtes som værende repræsentative for emissionen fra nutidens fyringsanlæg med den teknologi og drift, der er almindelig i dag. Desuden er ældre målinger typisk udført som gruppespecifikke analyser, som medtager væsentlig flere congenere end de 17, der er standard i dag. En måling med gruppespecifik analyse kan give op til 5 - 10 gange højere værdier end en congenerspecifik analyse for de 17 congenere, der i dag anvendes til bestemmelse af I-TEQ.

I Danmark har der i mange år været et stort incitament til at optimere energiudnyttelsen pga. høje energipriser og -afgifter, hvilket bl.a. er sket ved en bedre styring og overvågning af fyringsanlæggene. Bedre forbrænding giver

mindre CO og mindre uforbrændt stof (sod), og det vil normalt medføre en mindre dioxinmission.

Stigende miljøkrav har også medført bedre rensning for partikler, og da dioxinerne i høj grad findes på eller i partiklerne, vil det også have medført en reduktion i dioxinmissionen.

Der er også sket en væsentlig forbedring i analysemetoderne for dioxin, så der i dag rutinemæssigt udføres congenerspecifikke analyser med højopløselig GC/MS (High Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry), og resultaterne opgives normalt altid i både vægt og I-TEQ. Den nuværende teknik har betydet en bedre oprensning og adskillelse af kongenerne, og dermed en mere sikker bestemmelse på et lavere niveau i forhold til tidligere.

Det menes derfor, at ældre referencer bør betragtes med stor skepsis og ikke ukritisk overføres og anvendes til beskrivelse af den danske emission af dioxiner uden en forudgående sikring af, at de på alle punkter, specielt forbrændingsforhold og partikelemission, svarer til de nuværende danske forhold. Desuden er det vigtigt at være meget bevist om hvilke kongener analysen dækker over, så eventuelle sammenligninger bliver foretaget på det rigtige grundlag.

Dioxiner dannes og emitteres i princippet fra enhver form for forbrændingsanlæg, men afhængigt af brændslets sammensætning, specielt indholdet af chlor og kobber samt forbrændingsforholdene, vil emissionen variere fra ubetydelig til væsentlig. Det er derfor muligt til en vis grad at forudsige, eller vurdere, dioxinmissionen ud fra viden om brændslets sammensætning og forbrændingsanlæggets udformning og drift.

Dioxiner kan dog også emitteres fra andre typer anlæg, som ikke er forbrændingsanlæg. Processer der involverer temperaturer over ca. 300°C, og hvor der forekommer chlor og kobber, eller precursors (PCP, PCB mf.) kan emitte relativt store mængder dioxiner, fx stålvalseværker og støberier.

Katalytisk (og termisk) forbrænding af chlorerede opløsningsmidler menes også at kunne medføre dannelse af dioxiner, måske også i større mængder, men der savnes undersøgelser der dokumenterer dette.

3.2 Dannelselse af dioxiner.

For at kunne vurdere om det er rimeligt at kræve måling af dioxinmissionen fra et givent industrianlæg, er det nødvendigt at vide noget om de mulige dannelsesmekanismer for dioxin. Efterfølgende gives en overordnet introduktion til dannelsesmekanismerne, som gerne skulle gøre det muligt at vurdere om der bør måles på et givent anlæg, eller om der eventuelt skal indhentes yderligere oplysninger om chlor og kobber, samt driftsforhold.

Følgende forhold kan have betydning for hvor store koncentrationer af dioxiner, der dannes ved en forbrændingsproces.

Brændslets sammensætning

Indholdet af chlor er en meget vigtig parametre for dannelsen af dioxin. Dioxiner indeholder chlor, så uden chlor kan der simpelthen ikke dannes dioxin. Der er dog vanskeligt at undgå chlor fuldstændigt, men som en meget grov tommelfingerregel er dioxindannelsen proportional med chlorindholdet,

for en given processtype. Undersøgelser har vist, at der ikke er signifikant forskel på, om chlorkilden er organisk, som PVC eller uorganisk som NaCl.

Det er dog ikke nok at chlor ionerne kommer på dampform, de skal også omdannes til Cl_2 , hvilket kobber vides at være en god katalysatorer for. En høj kobberkoncentration i brændslet eller processen kan derfor medvirke til at der dannes væsentlig mere dioxin. En indikator for indholdet af kobber i brændslet kan findes i analyser på flyveasken. Et lavt indhold af kobber i flyveasken fra halmfyring, ca. 50 mg/kg, kunne være en medvirkende årsag til de lave dioxinmissioner, der er målt på mange anlæg. I modsætning hertil er affaldsforbrændingsanlæg, der har relativt høje dioxinmissioner (før rensning), og her er indholdet af kobber i flyveasken ofte er i størrelsesordenen 1-2.000 mg/kg flyveaske.

Der er andre meget vigtige kilder til chlor og dermed dioxindannelse. Selve brændslet kan indeholde dioxiner, der ikke destrueres under forbrændingen, og derfor direkte emitteres som dioxiner. De kan også delvist blive nedbrudt i forbrændingsprocessen, og efterfølgende kunne danne andre dioxiner i anlæggets koldere dele. Brændslet kan også indeholde PCB, PCF eller andre chlorerede cycliske forbindelse, som ved forbrændingsprocesser meget nemt indgår i dannelsen af dioxiner.

Anlægget udformning:

Det er i mange tidligere undersøgelser vist, at dioxiner dannes i de koldere dele af et forbrændingsanlæg, nærmere betegnet ved røggastemperaturer mellem 450 og 250 °C, ved en heterogen kemisk proces (reaktioner mellem partikel- og gasfase stoffer). Derfor er forhold som røggassens opholdstid i dette temperaturvindue samt støvbelastning og støvaflejring af stor betydning for dannelsen af dioxiner.

Forbrændingens kvalitet:

Den generelle forbrændingskvalitet har betydning for mængden af dioxiner der kan dannes ud fra et givet brændsel i et givet anlæg. En dårligere forbrænding medfører flere uforbrændte bestanddele i røggassen, som transporteres gennem temperaturvinduet, hvor dioxiner kan dannes. Det er specielt de uforbrændte bestanddele der indeholder de nødvendige byggestene (precursors) der skal til for at danne dioxiner, og jo mere uforbrændt jo mere dioxin kan der dannes.

Forbrændingens stabilitet:

En forbrændingsproces er ikke en ideelt opblandet proces, hvor alle røggasser har været udsat for den opholdstid der beregnes, og det luftoverskud der måles. Der vil altid være lokale områder (i både sted og tid), hvor forholdene er anderledes. Dermed kan der forekomme uforbrændte bestanddele, der transporteres gennem temperaturvinduet, hvor dioxiner kan dannes. Ved ustabile forbrændingsforhold øges antallet af lokale områder med afvigende forbrændingsbetingelser, og dermed øges også mængden af uforbrændte bestanddele.

3.3 Overvejelser i forbindelse med krav om dioxinmålinger

Når det overvejes at indføre krav om måling af dioxinmissionen fra et givet anlæg, bør relevante dele af de ovennævnte forhold indgå i overvejelserne. Selvom flere målefirmaer i dag tilbyder måling af dioxinmissionen som

standardydelse, er prisen for målinger stadig høj, sammenlignet med måling af andre parametre.

Hvis der på den samme virksomhed findes flere (næsten) ens processer med separate afkast, kan det overvejes at bestemme dioxinemissionen på det procesanlæg, hvor den højeste dioxinemission må forventes ud fra de frø nævnte betragtninger. Ud fra målingens resultat skal det vurderes om massestrømsgrænsen, som gælder for alle virksomhedens processer til sammen, er overskredet. Hvis det ikke tydeligt fremgår om massestrømsgrænsen er overskredet, bør der udføres målinger på flere af processerne, også selvom emissionsgrænsen er overholdt, fordi massestrømmen skal anvendes til at fastlægge den fremtidige emissionskontrol på virksomheden.

3.4 Valg af parallel eller seriel prøvetagning

Luftvejledningen giver mulighed for, at den dobbeltbestemmelse af dioxin der forlanges, enten kan udføres som parallelle eller serielle prøver. Parallel prøvetagning kan normalt udføres på en lang arbejdsdag, mens serielle prøver vil vare 2 dage, fordi prøvetagningstiden er mellem 6 og 8 timer. Selve prøvetagningen vurderes derfor at være ca. 50% dyrere ved seriel prøvetagning i forhold til parallel prøvetagning, og der er således et vist økonomisk incitament til at vælge parallelle prøver.

Til bestemmelse af massestrømmen før rensning, kan det ved nogle anlægstyper være en fordel at udføre serielle prøver, fordi det kan give oplysning om anlæggets dag til dag variation i dioxinemissionen. Der tænkes specielt på anlæg med inhomogene råvarer eller brændsler, som kan medføre større variationer i dioxinemissionen, end ved anvendelsen af homogene råvarer eller brændsler.

Fordelene ved parallelle prøver er udover den lavere omkostning til udførelse, at parallelle prøver anses for at give en statistisk bedre og mere sikker bestemmelse af emissionen. En dobbeltbestemmelse giver en større sikkerheden på bestemmelsen, og med ægte dobbeltbestemmelser kan usikkerhed på de samtidige bestemmelser beregnes.

Med serielle prøver, der normalt vil blive udtaget på to på hinanden følgende dage, vil målingen være i orden, hvis der kun er lille forskel på de to resultater. Hvis der er stor forskel på resultaterne, kan det være yderst vanskeligt at afgøre, om det skyldes anlægsvariationer, driftsforhold, driftsproblemer, eller fejl/uheld ved en prøvetagning eller analyse.

På anlæg med dioxinrensning forventes variationerne i dioxinemissionen at være lille, og der anbefales parallelle prøver til de årlige kontrolmålinger, fordi det anses for vigtigere at få en sikker bestemmelse af emissionen, end at få oplysninger om mulige dag til dag variationer.

3.5 Hvor skal der måles

For at afgøre om massestrømsgrænsen er overskredet skal der ifølge Luftvejledningen måles "inden egentlig rensningsanlæg men efter procesanlæg". Det betyder at massestrømmen på et almindeligt fyringsanlæg

skal bestemmes før rensningsforanstaltningen, dvs. før elektrofilteret eller posefilteret, der udskiller flyveasken.

Som hovedregel skal målinger altid udføres et sted, hvor temperaturen er faldet til mindre end 250 °C, fordi dioxiner stadig kan dannes ned til denne temperatur. Er temperaturen højere på målestedet, er der mulighed for at der kan dannes dioxiner efter målestedet, så emissionen reelt er højere. Er der ikke mulighed for at opfylde dette, hvilket fx kan forekomme på krematorier, bør der laves en vurdering af muligheden for dannelse af dioxiner efter målestedet, og den mulige mængde.

Man vil ofte være mere interesseret i størrelsen af dioxinemissionen til omgivelserne, og da der på mange anlæg ikke findes ordentligt målestedet før rensningsforanstaltningen, så kan massestrømmen måles og beregnes således:

- Dioxinkoncentrationen måles i afkastet efter rensningsforanstaltningen.
- Der udtages en repræsentativ prøve af restproduktet fra rensningen i prøvetagningsperioden, og indholdet af dioxin bestemmes ved analyse.
- Mængden af restprodukt i måleperioden bestemmes, evt. ved vejning af den totale mængde.
- Massestrømmen beregnes som massestrømmen af dioxin i afkastet plus massestrømmen i restproduktet.

Denne metode kan kun anvendes direkte, hvis der ikke sker nogen ændringer af dioxinerne gennem rensprocessen. Der er eksempler fra vådskrubberanlæg på, at der kan ske en chlorering eller de-chlorering af nogle dioxiner, således at den samlede toksicitet (I-TEQ) ændres enten opad eller nedad. Hvis de målte værdier giver en beregnet massestrøm der er meget større eller meget mindre end massestrømsgrænsen, kan der dog ses bort fra dette.

Efterfølgende målinger til kontrol af om emissionsgrænsen overholdes, skal selvfølgelig altid foretages i afkastet fra anlægget.

3.6 Fravigelse af krav om 2 målinger over 6 timer

Kravet om at prøvetagningstiden skal være mindst 6 timer og højest 8 timer begrundes med at der skal opsamles over så lang tid, af hensyn til analysens detektionsgrænse. I dag er detektionsgrænsen så lav, at der uden problemer kan måles over kun en time, når en emissionsgrænseværdi på 0,1 ng I-TEQ/m³ skal dokumenteres overholdt.

Prøvetagningstiden på 6 timer, er alligevel både rimelig og fornuftig, specielt når der er tale om anlæg med inhomogene brændsler og dermed varierende forbrændingsforhold, som der netop er tale om på forbrændingsanlæg, som standarden EN 1948 er beregnet til. En prøvetagningstid på 6 timer giver en mere repræsentativ måling, end en kortere prøvetagningstid. Der findes endnu ikke nogen modeller der kan forudsige dannelsen af dioxiner og der er heller ikke megen viden om hverken korttids- eller langtidsvariationer i dannelsen og dermed emissionen af dioxiner. Der er derfor gode grunde til at fastholde prøvetagningstiden på 6 timer, da den giver en større sikkerhed for en rigtig bestemmelse af emissions størrelse.

På anlæg med homogene brændsler og meget stabile forbrændings- og driftsforhold anses den lange prøvetagningstid for mindre væsentlig, fx ved måling på en oliefyret kedel med konstant belastning.

Det anbefales at der altid udføres målinger over 6 timer de første gange der måles på et anlæg. Hvis processen er meget stabil og brændsel og/eller råvarer er meget homogene, og de målte emissioner er væsentlig mindre end grænseværdien, kan det overvejes at udføre de to prøver som to serielle prøver á 3 timers varighed, hvorved målingen stadig kan foretages indenfor en arbejdsdag. Derved bliver den samlede prøvetid 6 timer, og de to prøver vil give en vigtig information om forskellen i emissionen af dioxiner i de to prøveperioder. Er der stor overensstemmelse mellem de to prøver, både den beregnede emission i I-TEQ enheder, dioxinprofilerne og I-TEQ procenten, kan prøvetagningstiden overvejes nedsat til 3 timer.

Det anbefales dog at prøvetagningstiden på 6 timer så vidt muligt fastholdes, med mindre der er andre vægtige grunde til at fravige, som f.eks. omtalt i næste afsnit.

3.7 Måling på batch processer og anlæg med store driftsvariationer

Måling på batchprocesser bør altid udføres på et helt antal batches.

Er varigheden af en batch lidt kortere end 6 timer (4 – 6 timer), kan det vælges at udføre målinger på flere batches, med en prøve fra hver, selvom prøvetiden for hver prøve derved bliver mindre end 6 timer.

Er varigheden af en batch meget kort, mindre end 6 timer (0 – 4 timer), f.eks. et krematorium hvor en kremering typisk varer 1½ time, anbefales det at måle over 3 – 4 kremeringer lige efter hinanden, således at prøvetiden bliver omkring 6 timer (5 – 8 timer).

Er varigheden af en batch længere end 8 timer og mindre end 16 timer, bør de to prøver udtages efter hinanden, således at de hver dækker halvdelen af batchens varighed.

Prøvetagning på batchprocesser bør inkludere opstarts og nedlukningsperioder, da emissionen af dioxiner kan være størst i disse perioder. Opvarmning af en krematorieovn eller en anden forbrændingsovn med naturgas eller andet homogent brændsel skal ikke regnes med til opstartsperioden. Målingen bør startes før indsættelse af kiste eller indføring af det der skal forbrændes i brændkammeret.

På anlæg med hyppige opstarter, f.eks. anlæg der starter op mandag morgen og lukker ned igen fredag aften, bør målingen også omfatte opstarten, da det ofte er i den fase at den største dioxin dannelse findes sted.

Anlæg der startes op om morgenen og lukker ned igen om aftenen, skal betragtes som batchprocesser.

For batch processer og anlæg med hyppige opstarter, kan det være nødvendigt at udføre flere målinger, for at bestemme hvornår den største massestrøm og emission af dioxin forekommer.

4 Målemetode og rapportering

4.1 Krav til målemetode

Luftvejledningen henviser til at metoderne i standarden EN 1948 skal anvendes ved prøvetagning og analyse for dioxiner.

I luftvejledningens kapitel 5, om Vilkår og kontrolregler, på side 34 står.

”3.2.3.5 Dioxiner

Udsendelse af dioxiner (polychloreerede dibenzodioxiner og polychloreerede dibenzofuraner) bør begrænses mest muligt.

3.2.3.5.1 CEN-metoden

Emissionsgrænseværdier for dioxiner bør gælde ved måling efter CEN-målemetoden med anvendelse af de internationale toksicitetsfaktorer, som nu er indarbejdet i Danmark. CEN-metoden er anvist som målemetode i EU’s affaldsforbrændingsdirektiv. Der henvises til CEN-standarderne EN 1948-1, EN 1948-2 og EN 1948-3.”

Standarden EN 1948 er opdelt i 3 dele, som oversat fra engelsk er:

- EN 1948-1: Prøvetagning
- EN 1948-2: Ekstraktion og oprensning
- EN 1948-3: Identifikation og kvantificering

Standarden er udviklet til måling af dioxiner i koncentrationer omkring 0,1 ng I-TEQ/m³ fra stationære kilder. Metoden er valideret på et affaldsforbrændingsanlæg.

Det generelle princip for prøvetagning af dioxiner, som beskrevet i standarden er, at en gasprøve udsuges isokinetisk fra kanalen, og at dioxinerne opsamles både på et filter, i en kondensatflaske og på en fast adsorbent. Alle dele af prøvetagningssystemet til og med adsorbenten, der er i kontakt med gassen, skal være lavet af glas (og/eller titan).

Standarden tillader brug af 3 forskellige principper for prøvetagning:

- Filter/kondenser metoden
- Kølet sonde metoden
- Fortyndingsmetoden

der alle er tilladt i forskellige variationer. Der tillades f.eks. forskellige opbygninger af prøvetagningsudstyret og valg af forskellige filtre og adsorbenter.

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

Yderligere oplysninger om måling af dioxin, kan findes i metodebladet MEL-15, Bestemmelse af koncentrationen af dioxin i strømmende gas, på referencelaboratoriets hjemmeside www.ref-lab.dk.

For at sikre så ensartede prøvetagningsbetingelser som muligt, så resultaterne med større sikkerhed kan sammenlignes, ønskes frihedsgraderne ved prøvetagningen begrænset mest muligt. Følgende specifikationer er dels valgt ud fra at flere dansk prøvetagningsfirmaer anvender de pågældende metoder og udstyr, og dels ud fra de angivne begrundelser.

- Filter/kondenser metoden skal anvendes.
Denne metode anbefales primært fordi det er den metode de førende danske målefirmaer altid har anvendt til prøvetagning for dioxin.
- Der skal anvendes kvartsuldfilter eller planfilter.
- Der skal anvendes XAD eller PU-skum som adsorbent.
Det skal dog bemærkes, at der ved måling på afkast med høje koncentrationer af HCl eller andre sure gasser kan være problemer med nedbrydning af PU skummet. Det anbefales derfor at anvende XAD-2 hvis der er risiko for højere koncentrationer af HCl eller andre sure gasser.
- Hver måling skal bestå af to parallelle eller serielle prøver.
Miljøstyrelsens Luftvejledning angiver, at en måling for dioxin skal bestå af minimum 2 parallelle eller serielle prøver. En dobbeltbestemmelse giver en større sikkerheden på bestemmelsen, og med ægte dobbeltbestemmelser kan usikkerhed på de samtidige bestemmelser beregnes.
- Prøvetagningstiden sættes til 6 timer, som det normale. Dog kan der på visse anlæg være aktuelt at anvende en kortere prøvetagningstid.
Minimum 6 timers prøvetagningstid er krævet i EU affaldsforbrændingsdirektiv og maksimalt 8 timer er fastsat i CEN standarden EN 1948, og begge tidsgrænser er optaget i Luftvejledning.
- Der udtages en blindprøve for hver måleserie.
Blindprøven skal monteres i prøvetagningsudstyret og varmes op til driftstemperaturen, men skal ikke indføres i kanalen. Blindprøven skal også indeholde efterfølgende skylleprocedure. De målte værdier skal ikke korrigeres for blindprøvens værdi.
- Efter prøvetagningen skylles glasudstyret med Acetone og Toluen.
Skyllvæsken på minimum 2 x 50 ml af hver opløsningsmiddel analyseres sammen med de øvrige fraktioner.

4.2 Målestedets indretning.

Målestedet skal være indrettet, og prøvetagningen skal foretages, i overensstemmelse med anvisningerne i luftvejledning side 95-98.

Afvigelse fra anvisningerne for indretning af målesteder, betyder en større usikkerhed på målingerne, som er meget vanskelig at fastsætte størrelsen af. Det anbefales, at tilsynsmyndigheden inden gennemførelse af målinger udbeder sig oplysninger om målestedets indretning, med dokumentation for om det overholdes anvisningerne i Luftvejledningen, samt hvilken forøgelse af usikkerheden på målingerne eventuelle uoverensstemmelser medfører. Hvis målestedet ikke lever op til anvisningerne, bør det overvejes at forlange, at

virksomheden om muligt forbedrer målestedet eller indretter et nyt, så der kan udføres målinger i overensstemmelse med Luftvejledningens anvisninger.

Det er også vigtigt at målestedets omgivelser er rene, for at undgå forurening af prøven eller prøvetagningsudstyret med dioxinholdigt støv eller flyveaske fra processen.

4.3 Samtidig måling af andre parametre.

Under målingerne registreres en række andre parametre, ligesom der skal indhentes en række oplysninger om anlægget og driften under målingerne. Det følgende er forslag og anbefalinger til parametre og data, der bør medtages ved måling af dioxin.

4.3.1 Registrerede driftsparametre

- Kontinuert måling af O₂, CO og temperatur med registrering på datalogger med f.eks. 10 sekunders aflæsninger og 2 minutters middelværdier.
- Trendkurver og måleperiodens middelværdier opgives.
- Volumenstrøm og vandindhold bestemmes manuelt.
- Ved store variationer i volumenstrømmen, f.eks. krematorier, måles gashastigheden kontinuert i et punkt i hele prøvetagningsperioden, og middelhastigheden beregnes. Volumenstrømmen beregnes efter forholdet mellem den målte middelhastighed under prøvetagningen og gashastigheden i det samme punkt målt ved den manuelle bestemmelse af volumenstrømmen.

4.3.2 Registrering af anlægsdata.

For fyringsanlæg:

- Kedlens nominelle ydelse.
- Indfyret effekt og leveret effekt i måleperioden.
- Brændselstype, kvalitet (eks. brændværdi og vandindhold) og mængde i måleperioden.
- Eventuelt: Temperaturforløb og opholdstid i fyrrum, specielt for nedkøling i området 550°C til 250°C.

For ikke fyringsanlæg:

- Råvaretype og mængde i måleperioden, samt mængden af produkt(er).
- Beskrivelse af processen, med oplysninger om temperaturer og variationer i temperaturen.
- Processens energikilde med oplysning om forbrug i måleperioden.

4.4 Analyse

Ekstraktion, oprensning og analyse skal ske efter retningslinierne i standarden EN 1948 del 2 og 3. Selve analyse bør foretages på højopløselig GC/MS på 2 forskellige kolonner.

4.5 Krav til rapportering

Ud over rapportering af de almindelige måletekniske forhold og resultater, som angivet i Luftvejledningen afsnit 8.2.4.1 på side 99, bør rapporten indeholde:

- En beskrivelse af virksomheden og det anlæg der måles på.
- En beskrivelse af prøvetagningsmetoden.
- Summen af koncentrationerne af dioxiner og furaner opgivet i I-TEQ ækvivalenter, det vil sige med enheden ng I-TEQ/normal m³ ved referenceiltprocent.
- Hvis der forekommer resultater under analysemetodens detektionsgrænse for en eller flere kongenerer, skal der opgives to koncentrationer, eventuelt som et interval, hvis yderpunkter er:
 - Summen af alle kongenerer i I-TEQ ækvivalenter, hvor værdien af kongenerer under detektionsgrænsen sættes til 0, og
 - Summen af alle kongenerer i I-TEQ ækvivalenter, hvor værdien af kongenerer under detektionsgrænsen sættes lig med detektionsgrænsen.
- Hvis der er kongenerer under detektionsgrænsen, bør det positivt fremgå af rapporten.
- Blindprøvens koncentration i I-TEQ enheder beregnet ved anvendelse af samme prøvevolumen som prøvens (gennemsnit af de to prøver). Koncentrationen skal være mindre end 10 % af den emissionsgrænseværdi der kontrolleres.
- De målte koncentrationer skal være større end den beregnede koncentration for blindprøven. Hvis de målte koncentrationer er mindre end blindprøvens, skal værdierne rapporteres som værende mindre end eller lig med blindprøvens værdi.
- Inden prøvetagningen er filter og/eller XAD/PU-skum påført en prøvetagningsstandard, som er en kendt mængde af 3 isotopmærkede dioxiner/furaner. Mængden bestemmes ved analysen, og den fundne mængde beregnes i forhold til den tilsatte mængde som genfindingsprocenten (SA%). Denne genfinding skal for hver enkelt af de tre komponenter være større end 50%. Det bør tydeligt fremgå af rapporten, hvorvidt standardens krav til genfinding for prøvetagningsstandard er overholdt. Genfindingsprocenterne er forklaret yderligere i bilag 2.
- Før ekstrahering af prøven i laboratoriet tilsættes en ekstraktionsstandard, som er en kendt mængde af 13 isotopmærkede dioxiner/furaner, og som anvendes til koncentrationsbestemmelse af de opsamlede dioxiner/furaner. Genfindingen af disse isotopmærkede dioxiner beregnes (EX%), og skal være indenfor intervallerne: 50 % til 130 % for tetra- til hexa-chlorerede kongenerer og 40 % til 130 % for hepta- og octa-chlorerede kongenerer. Hvis disse intervaller overskrides, er det acceptabelt, hvis de kongenerer der overskrider, samlet udgør mindre end 10 % af den totale I-TEQ, og de ligger inden for intervallerne: 30 % til 150 % for tetra- til hexa-chlorerede

congenerer og 20 % til 150 % for hepta- og octa-chlorerede congenerer.

Det bør tydeligt fremgå af rapporten, hvorvidt standardens krav til genfinding for ekstraktionsstandarden er overholdt.

Genfindingsprocenterne er forklaret yderligere i bilag 2.

- Analyserapporter for både prøver og blindprøven med målte værdier for hver enkelt congener, samt genfindinger bør være vedlagt målerapporten som bilag.

Det anbefales at regnearket til indberetning af måleresultaterne til Referencelaboratoriets dioxindatabase anvendes ved udarbejdelse af rapporten, og at resultatarkene herfra vedlægges som bilag.

5 Vurdering af måleresultater

5.1 I-TEQ procenter og dioxinprofiler

I rapporten Måling af dioxinmissionen fra udvalgte sekundære kilder/8/ er der vist I-TEQ procenter og dioxinprofiler for alle de målinger der refereres.

I-TEQ procenten er forholdet mellem vægten af de 17 congenere før og efter omregningen med TEF faktorerne.

Dioxinprofilen er en grafisk visning af koncentrationen eller mængden af hver enkelt, eller hver enkelt gruppe, af de 17 congenere, der indgår i koncentrationen i I-TEQ.

I rapporten er det vist, at I-TEQ procenten kan bruges til det første og hurtige tjek af målingerne, om de svarer til det normale niveau for anlægget, eller anlægs- og brændselstypen. Gentagne målinger på et anlæg vil give erfaringer med variationsbredden for I-TEQ procenten. Kontrollen kan anvendes både til kontrol af de to samtidige målinger mod hinanden og i forhold til tidligere målinger på samme anlæg.

En god måling vil have stor overensstemmelse mellem dioxinmønstre og I-TEQ procenterne for de to samtidige prøver. Hvis der også er overensstemmelse med mønstre og procenter fra tidligere målinger, underbygger det at brændsel og driftsforhold er sammenlignelige.

I-TEQ procenten er vægtet efter toksicitetsfaktorerne, og det betyder at en stor afvigelse på en congener med en lille TEF faktor (Toxicity Equivalence Factor) ikke får så stor betydning for I-TEQ procenten, som den kan have på mønsteret.

Afviger I-TEQ procenten fra det normale, er der grund til at undersøge mønstrene nærmere, og hvis de afviger markant fra tidligere målinger, vil det enten indikere, at der har været fejl på målingerne, eller at anlægget under målingen har kørt med væsentligt ændrede driftsparametre eller en anden type eller sammensætning af brændslet

Der vises tre eksempler på anvendelse af I-TEQ procenterne og dioxinprofiler til at vurdere måleresultater. I alle tre eksempler er der udført parallel prøvetagning to gange.

5.2 Eksempler på vurdering af dioxinprofiler

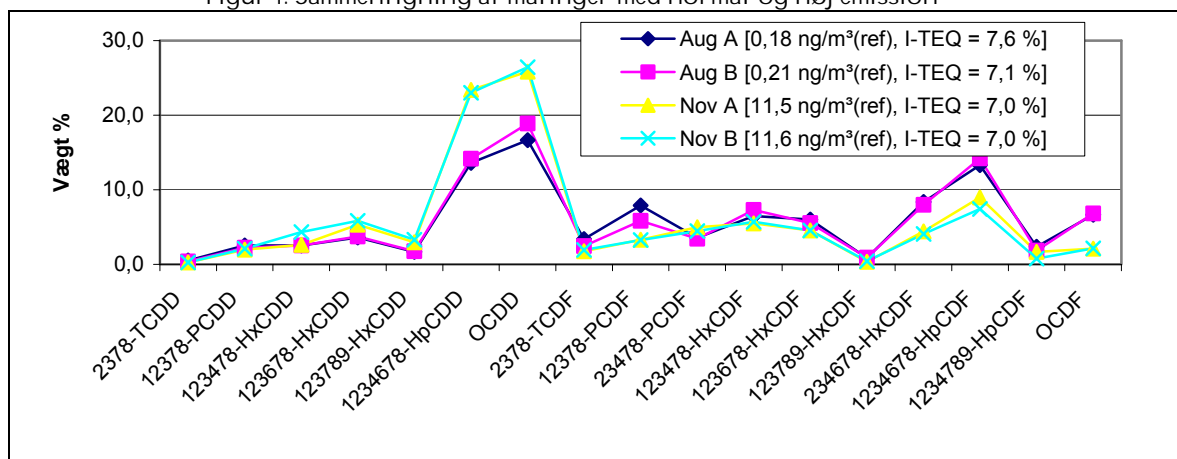
5.2.1 En måling er større end normalt, og overskrider grænseværdien.

Emissionen af dioxiner fra et affaldsforbrændingsanlæg med dioxinrensning har ved flere målinger været væsentligt under grænseværdien, men den sidste måling viste en emission på omkring $0,8 \text{ ng I-TEQ/m}^3 \text{ (n,t,10\%O}_2\text{)}$.

For at finde årsagen blev I-TEQ procenterne beregnet og dioxinprofilerne vist grafisk, for at kunne udføre de foreslåede sammenligninger og vurderinger.

I-TEQ procenterne er meget ens, idet de kun varierer fra 7,0 til 7,6. Selvom de målte koncentrationer er meget forskellige, tyder I-TEQ procenterne umiddelbart på at målingerne er i orden, men på grund af de store målte værdier undersøges dioxinprofilerne, der vises i Figur 1, nærmere.

Figur 1. Sammenligning af målinger med normal og høj emission



Profilerne viser, at de parallelle prøver er parvist næsten identiske, hvilket indikerer at der ikke har været fejl ved hverken prøvetagning eller analyse. Profilerne for de to målinger er overordnet meget ens, men med tydelig forskel i den procentvise andel for enkelte kongener. Det tages som tegn på, at årsagen til de høje værdier, skal findes i anlæggets drift. Den specifikke årsag kan ikke læses i profilerne, men det kunne være ændringer i affaldssammensætningen, forbrændingsforholdene eller driftsforholdene i røggasrensningen.

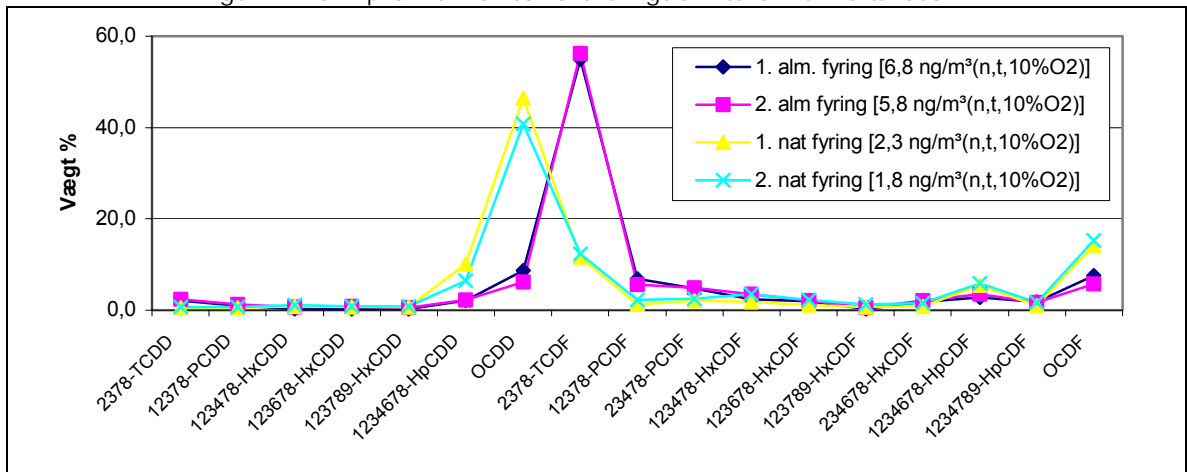
Årsagen viste sig efterfølgende at være problemer med utætheder i dioxinfilterets by-pass ventiler.

5.2.2 Forskelle i dioxinprofiler ved forskellige driftsforhold

Målinger på en brændeovn med to forskellige driftsformer, almindelig fyring med høj temperatur og rigelig lufttilførsel og natfyring, hvor der er skruet ned for lufttilførslen så forbrændingen sker langsommere og ved en lavere temperatur, har givet væsentligt forskellige emissioner.

I-TEQ procenterne er henholdsvis 11,7 og 12,5 for normal fyring, samt 4 og 5,1 for natfyring. Der er god overensstemmelse mellem dobbeltbestemmelserne, og den store forskel mellem de to driftsformer indikerer, at der er en reel forskel i emissionen forårsaget af driftsbetingelserne.

Figur 2. Dioxinprofiler for to forskellige driftsformer i brændeovn



Dioxinprofilerne der ses i Figur 2 viser meget stor indbyrdes overensstemmelse mellem de to prøver fra hver driftsform, og det må konkluderes, at målingerne er helt i orden og af god kvalitet.

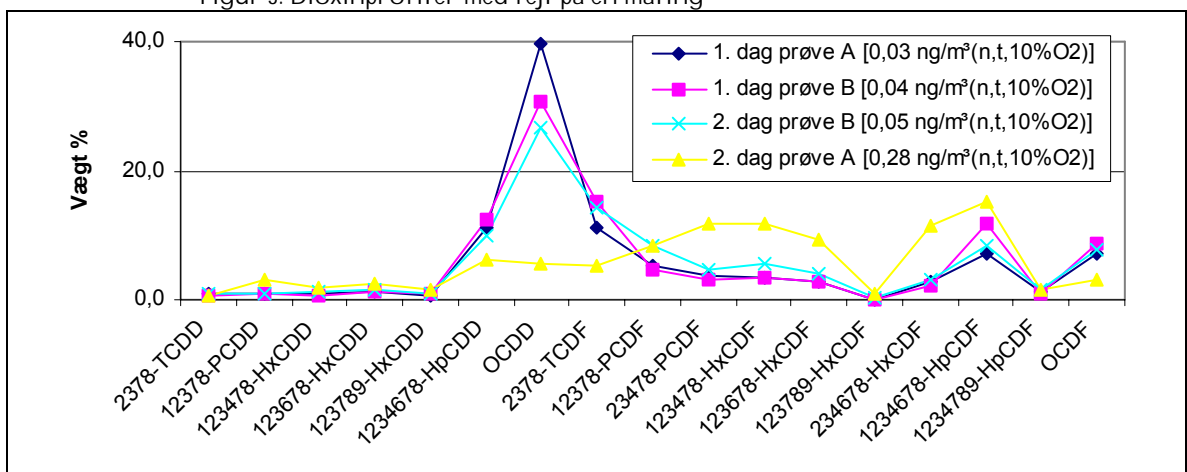
Disse målinger viser tydeligt, at dioxinmissionens størrelse kan være stærkt afhængig af driftsformen, hvilket derfor skal inddrages i forberedelser og vurderinger før måling på anlæg med meget varierende driftsforhold.

5.2.3 Identifikation af outliers

Der er udført 2 parallelle målinger på to følgende dage på et fjernvarmeværk fyret med spånpladeflis. En af de 4 målinger var 6 til 10 gange større end de andre 3 målinger.

I-TEQ procenterne er 5,9 - 5,8 - 7,4 - 13,3. Den sidste værdi afviger voldsomt fra de andre, og da den målte værdi også er 6 til 10 gange større end de øvrige, vil man umiddelbart antage, at der er tale om en måle eller analysefejl.

Figur 3. Dioxinprofiler med fejl på en måling



Profilerne viser en stor overensstemmelse mellem de tre målinger, mens den sidste måling er tydeligt anderledes. Målingen forkastes derfor, med begrundelsen afvigende og atypisk profil. Årsagen kan ikke identificeres, men mistanken henledes på en kontaminering af prøven før eller under

analysearbejdet. Hvis profilen havde lignet de andre, kunne årsagen til den høje værdi være en kontaminering af prøven med flyveaske fra anlægget, som formodes at have samme dioxinprofil.

5.2.4 Konklusion og anbefaling

En kontrol af I-TEQ procenterne og dioxinprofiler, med sammenligning med tidligere målinger, kan således medvirke til at sikre gode og pålidelige målinger. Nogle typer målefejl kan identificeres og frasorteres, og i nogle tilfælde forventes forhøjede emissioner at kunne relateres til anlæggets driftsforhold.

Det anbefales derfor, at man beregner I-TEQ procenter og dioxinprofiler for nye målinger, og de sammenlignes med tilsvarende fra tidligere målinger. Erfaringsmaterialet der derved opbygges, vil dels bidrage til at en bedre kvalitet af målingerne og dels kunne anvendes aktivt i tilfælde af afvigende måleresultater.

6 Emissionskontrol

6.1 Kontrolregler

Luftvejledningen indeholder en speciel anvisning for kontrol af overholdelse af emissionsgrænsen for dioxiner på industrielle anlæg. Det er et almindeligt princip i Luftvejledningen, at der skal udføres årlige kontrolmålinger for at eftervise at emissionsgrænseværdien overholdes, når massestrømsgrænsen er overskredet. For dioxiner er der defineret en ekstra massestrømsgrænse, og kontrolmålinger skal kun udføres når den er overskredet.

Luftvejledningen angiver på side 60:

"5.3.3.2 Virksomheder med luftforurening af nogen betydning

Virksomheder med luftforurening af nogen betydning er virksomheder, hvor massestrømmen (stofmængde før rensning) er større end massestrømsgrænsen men mindre end AMS-kontrolgrænsen, der er nævnt under punkt 5.3.3.3.

Der bør ved godkendelsen af sådanne virksomheder stilles krav om, at der dagligt eventuelt flere gange dagligt gennemføre kontrol af, om de driftsforskrifter, der er af betydning for begrænsning af luftforureningen, overholdes, og at væsentligt forureningsbegrænsende foranstaltninger er i korrekt drift. Ligeledes bør der stilles krav om, at der gennemføres emissionsmålinger normalt i form af præstationskontrol en gang om året, hvis der er fastsat en emissionsgrænse. Hvis resultatet af en præstationsmåling er under 60% af emissionsgrænseværdien dog kun hvert andet år.

Ved normale driftsbetingelser udtages minimum 2 (parallelle eller serielle) enkeltprøver til dioxinanalyse 2 gange årligt for nye anlæg og 1 gang årligt herefter, hvis emissionsgrænseværdien er overholdt. Hvis emissionen er overholdt over en periode på 2 år, kan frekvensen af målingerne nedsættes yderligere. Måletiden for enkeltprøver skal være 6-8 timer for at sikre tilstrækkelig lav detektionsgrænse."

Der introduceres således en helt ny massestrømsgrænse for hvornår der skal udføres emissionskontrol. Det er en grænse, der for de fleste anlæg er meget lempeligere end den årlige massestrømsgrænse. Hvis der regnes med, at anlæg der altid er i drift kører 8.000 timer ud af årets 8.760 timer, så svarer massestrømsgrænsen for præstationskontrol på 0,1 mg I-TEQ/h til 0,8 g I-TEQ/år. Det er 80 gange mere end massestrømsgrænsen på 0,01 g I-TEQ/år. Kun for ved en årlig driftstid på 100 timer vil de to massestrømsgrænser svare til hinanden ($100 \text{ timer} \times 0,1 \text{ mg I-TEQ/h} = 0,01 \text{ g I-TEQ/år}$).

Det betyder at anlæg med en massestrøm mellem 0,01 og 0,8 g I-TEQ/år skal overholde emissionsgrænsen, men de skal ikke udfører kontrolmålinger til at dokumentere det. Kun anlæg med en massestrøm større end 0,1 mg I-TEQ/h, som svarer til 0,8 g I-TEQ/år ved 8.000 driftstimer om året, skal udføre præstationskontrol med årlige målinger.

Anlæg med en massestrøm mellem de to massestrømsgrænser skal overholde emissionsgrænseværdien, som bør dokumenteres med minimum en præstationskontrolmåling. Derudover bør der stilles vilkår om driftskontrol,

samt eventuelt skærpede krav til andre parametre, som har betydning for dioxinmissionen.

Vilkår om driftskontrol skal tage udgangspunkt i at sikre, at anlægget kører optimalt i forhold til at minimere dioxindannelsen, samt at rensningsforanstaltninger kører optimalt i forhold til at reducere dioxinmissionen.

Eksempler på skærpede krav til andre emissionsparametre er CO emissionen, som er en god parameter til at vurdere effektiviteten af en forbrændingsproces. Det er ikke kun den gennemsnitligt CO emission der er væsentlig, men i høj grad stabiliteten. Hvis CO-koncentrationen fluktuere meget, kan det betyde ustabile forbrændingsforhold, som kan give store dioxindannelse.

For anlæg med posefilter eller elektrofilter til rensning af røggassen for partikler, vil dioxinmissionen afhænge af partikelemissionen størrelse, idet en væsentlig del af dioxinerne normalt findes på partiklerne. Det betyder, at emissionen af dioxiner ved en større støvemission kan beregnes, hvis dioxinkoncentrationen i flyveasken kendes. Den potentielle dioxinmission ved en støvemission svarende til anlæggets emissionsgrænseværdi kan dermed danne baggrund for krav til overvågning af støvemissionen, evt. med krav om AMS til måling af støvemissionen.

Det foreslås at der også indføres vilkår om information til og uddannelse af virksomhedens driftsoperatører om formål og effekt af de stillede driftsvilkår, således at der via en større forståelse og indsigt, opnås en accept af vigtigheden af, at vilkårene følges og overholdes.

6.2 Driftskontrol og driftsvilkår

Emissionskontrol bør aldrig stå alene. Der bør altid følges op med driftsvilkår, til at sikre, dels at den emissionen der måles ved emissionskontrollen er repræsentativ for anlæggets normale drift, og dels sikre at anlægget generelt drives på en måde, som tilstræber den lavest mulige dioxinmission.

Årlige kontrolmålinger af emissionsmålinger for dioxin, er en dokumentation til myndighederne om, at anlægget fungerer og at emissionsgrænsen overholdes, men den er ikke beregnet på at opdage fejl og mangler på anlægget eller rensningsudstyret. Ifølge luftvejledningen /6/ bør der i miljøgodkendelse også stilles driftsvilkår, som har til formål at sikre at rensningssystemer altid fungerer og renses optimalt. Der findes en række metoder til at kontrollere om et anlæg kører optimalt i forhold til minimering af dioxinmissionen.

- Daglig kontrol af at systemer til dosering af aktivt kul fungerer, samt jævnlig, dvs. f.eks. ugentlig opgørelse over forbruget af aktivt kul, og beregning af nøgletal for forbrugt pr. ton affald brændt. Falder dette nøgletal, doseres for lidt aktivt kul, og der er risiko for forhøjet dioxinmission.
- Dioxinerne er hovedsageligt knyttet til partikler, så ved forhøjet partikelemission er der stor risiko for at dioxinmissionen også er forhøjet. Den kontinuerte støvmåler, kan derfor bruges til advarsel om forhøjet støvemission og dermed også risiko for forhøjet

dioxinmission. Selvom emissionsgrænseværdien for støv ikke overskrides, bør der reageres på enhver forøgelse i forhold til det normale niveau.

- Den almindelige overvågning af parametre ved forbrændingen og den efterfølgende røggasrensning, og den vurdering af driften, som driftsoperatørerne dagligt foretager, kan ofte også forudsige risikoen for forhøjede dioxinmissioner. Anvendes dosering af aktivt kul til dioxinjernelse sammen calcium til SO₂ rensning i skrubbere eller tør og semitør rensningssystemer, kan den kontinuerede måling af SO₂ advare om manglende rensning, som kunne skyldes tilstoppede dyser eller lignende, hvilket ikke vil kunne ses på kemikalieforbruget.
- Overvågning af by-pass funktion. Der vil normalt være en alarm, som aktiveres ved by-pass kørsel, og der bør også være en rutine for kontrol af, at ventilerne lukker helt tæt til, efter at de har været aktiveret.
- En vedligeholdelsesplan med forebyggende vedligehold kan reducere risikoen for svigt i anlæg og udstyr, som kan medføre forhøjet dioxinmission.

Der bør altid suppleres med en løbende driftskontrol og vedligeholdelse, som er målrettet mod at reducere risikoen for forhøjet dioxinmission.

Driftsvilkår bør fastsættes i miljøgodkendelsen, og bør udarbejdes i tæt samarbejde mellem tilsynsmyndigheden, anlæggets driftsledelse, eksterne konsulenter der er eksperter på området, samt eventuelt leverandører af anlæggets dioxinrensningsudstyr. Det er vigtigt, at driftsvilkårene er rimelige og gennemførlige, og at driftsoperatørerne forstår vigtigheden i at det udføres korrekt, således at der ved enhver afvigelse, som kan indikere en forhøjet dioxinmission, sættes ind med de rigtige foranstaltninger. Driftsvilkår kan med fordel indarbejdes i et miljøledelsessystem, så det bliver kontrolleret ved den løbende auditeringen.

En effektiv driftskontrol udført af erfarne og samvittighedsfulde driftsoperatører, som er bekendt med vigtigheden af altid at overholde emissionsgrænseværdierne, vil i de fleste tilfælde være den mest effektive måde at sikre konstant lave emissioner.

6.3 Referenceil tprocent

For anlæg til forbrænding af affald eller farligt affald gælder grænseværdien for dioxin ved en referencetilstande 11% O₂. Luftvejledningen angiver ikke direkte ved hvilken referencetilstand grænseværdien gælder, når der er tale om industrianlæg.

I Luftvejledningens afsnit 3.1.2 Emission og referencetilstand på side 25 står:

”Ved emission fra forbrændingsprocesser benyttes referencetilstanden (0 °C, 101,3 kPa, tør røggas ved 10% O₂), hvor intet andet er angivet.

I visse brancher kan der benyttes andre referencetilstande ved forbrændingsprocesser. Der tages da udgangspunkt i det realistiske O₂-indhold i røggassen for branchens procesudstyr og driftsforhold.”

Ifølge dette må grænseværdien for dioxin generelt gælde ved referencetilstanden 10% O₂, når der er tale om forbrændingsprocesser, som ikke er dækket af bekendtgørelsen om forbrænding af affald og farligt affald, med mulighed for at benytte den reelle O₂ koncentration for visse brancher. Det skal dog respekteres, hvis det specifikt er angivet i en af Miljøstyrelsens bekendtgørelser eller vejledninger, at grænseværdien for dioxin gælder ved en anden referenceiltprocent. Det er fx tilfældet for forbrænding af spildolie, hvor der i den nye bekendtgørelse om affaldsforbrændingsanlæg/7/, i §28 og Bilag 4 angives, at grænseværdien for dioxin gælder ved referencetilstanden 3% O₂ med virkning fra den 27/12-2005.

For industrianlæg som ikke har forbrændingsprocesser, må grænseværdien gælde for den aktuelle luftmængde, under hensyntagen til princippet om fortynding, som er omtalt næste afsnit.

6.4 Fortynding

I Luftvejledningens afsnit 3.1.2 om Emission og referencetilstand på side 26 står der om fortynding:

”Den enkelte virksomheder bør ikke kunne overholde emissionsgrænseværdierne ved ”fortynding”, dvs. ved brug af uforholdsmæssig stor luftmængde, f.eks. ved fortynding med rumluft eller afkastluft fra andre processer i virksomheden.”

I nogle tilfælde bør en fortynding dog accepteres, hvis den er en naturlig og/eller nødvendig del af processen, dvs. at den ikke kan køre eller fungere uden denne fortynding, fx hvis den har til formål at sænke temperaturen så meget, at den samlede luftstrøm kan renses i et posefilter.

6.5 Emissionsgrænseværdien

Luftvejledningen angiver emissionsgrænseværdien for industrianlæg til 0,1 ng I-TEQ/normal m³, med mulighed for en fordobling til 0,2 ng I-TEQ/normal m³ for nogle ikke nærmere angivet virksomhedstyper. En virksomhedstype kunne være et anlæg der overskrider massestrømsgrænsen, og har en emission på mellem 0,1 og 0,2 ng I-TEQ/normal m³, og som ikke kan overholde en emissionsgrænseværdi på 0,1 ng I-TEQ/normal m³, uden uforholdsmæssigt store investeringer. Her kunne det være rimeligt at anvende emissionsgrænsen på 0,2 ng I-TEQ/normal m³.

6.6 Overholdelse af vilkår

Luftvejledningen skriver på side 61 kort om reglerne for afgørelse om emissionsgrænsen er overholdt:

”5.4 Hvornår er vilkårene overholdt

Nedenfor er beskrevet, hvornår vilkårene er overholdt. Dette bør indføres direkte i vilkår i godkendelse og påbud af hensyn til bevisbyrden i eventuelle senere retssager.

5.4.1 Præstationskontrol

Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkeltmålingerne udført ved præstationskontrollen er mindre end eller lig med kravværdien.”

Det skal bemærkes, at emissionsgrænseværdien på 0,1 ng I-TEQ/normal m³ er opgivet med et betydende ciffer. Det betyder at måleresultater skal afrundes til et betydende ciffer inden sammenligning med grænseværdien. Et måleresultat på 0,14 skal derfor afrundes til 0,1 og dermed er emissionsvilkåret overholdt, idet den målte værdi er lig med kravværdien.

6.7 For lave genfindinger for prøvetagningsstandard

Ifølge standarden EN 1948, skal genfindingerne for prøvetagningsstandard være mindst 50 % for hver enkelt congener, ellers skal prøven ifølge standarden kasseres. I metodebladet for måling af dioxin er der indført følgende lempeligere fortolkning af dette krav.

Analyseresultaterne kompenseres ikke for genfindingsprocenten, fordi undersøgelser har vist, at det ville medføre en overestimering af resultaterne. Den eneste grund til at tilsætte en standard inden prøvetagningen, er at identificere unormaliteter under prøvetagningen og analysen. Genfindingerne er således et udtryk for kvaliteten af prøvetagningen og analysen, og de har ikke nogen entydig sammenhæng med usikkerheden på måleresultatet. F.eks. vil en ukorrekt delprøve under laboratoriarbejdet intet betyde for koncentrationsbestemmelsen, men udelukkende medføre en forkert genfinding.

Det anbefales derfor, at hvis kravet til genfindingerne for prøvetagningsstandard ikke overholdes, så kompenseres prøvens resultat for den laveste genfindingsprocent, og hvis resultatet stadig er mindre end grænseværdien, og prøvetagning og analyse i øvrigt er udført korrekt, og anlægget har kørt forskriftsmæssigt, så bør målingen accepteres som dokumentation for, at grænseværdien er overholdt. Det anbefales, at dokumentationen også omfatter en dioxin profilanalyse, som sammenligner målingen med tidligere målinger, som foreslået i afsnit 5 om Vurdering af måleresultater.

7 Litteraturliste

1. Begrænsning af forurening fra affaldsforbrændingsanlæg. Vejledning fra Miljøstyrelsen. Nr. 3, 1986.
2. Dioxinmission ved affaldsforbrænding. Miljøprojekt nr. 117. 1989.
3. Luftvejledningen. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder. Vejledning fra Miljøstyrelsen. Nr. 6, 1990.
4. Godkendelse m.v. af anlæg der forbrænder farligt affald. Bekendtgørelse nr. 660 af 11. august 1997.
5. EU direktiv 2000/76/EF af 4. december 2000 om forbrænding af affald.
6. Luftvejledningen. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder. Vejledning fra Miljøstyrelsen. Nr. 2, 2002.
7. Bekendtgørelse om anlæg, der forbrænder affald. Bekendtgørelse nr. 162 af 11/03/2003
8. O. Schleicher, A.A. Jensen, P. Blinksbjerg. Måling af dioxinmissionen fra udvalgte sekundære kilder. Miljøprojekt 649/2001.
www.mst.dk/default.asp?sub=/udgiv/publikationer/2001/87-7944-868-2/html/
9. EN 1948. Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. Part 1. Sampling.
10. EN 1948. Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. Part 2. Extraction and clean-up
11. EN 1948. Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs. Part 3. Identification and quantification.

8 Bilag













































Bilag A. Supplerende litteratur








Bilag B. Isotopmærkede standarder og genfindingsprocenter

Bilag C. Fysiske og kemiske data for dioxiner og furaner

Supplerende dansk dioxin litteratur

Liste over alle publicerede projekter og undersøgelser omkring dioxin, som Miljøstyrelsen har deltaget i eller har igangsat. De fleste kan downloades fra Internettet, og de er forsynet med internetadressen, som samtidigt er en Hyperlink.

Hyperlink	Årstal	Titel
  	2003	Substance Flow Analysis for dioxins Environmental Project No. 811, 2003.
		Langtidsprøvetagning for dioxin. Ref-Lab rapport nr. Ole Schleicher, Allan A. Jensen og Peter Blinksbjerg, dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ http://www.ref-lab.dk/teknisk_info/rapporter/Longterm_dioxin_240603.asp
  	2001	Måling af dioxinmissionen fra udvalgte sekundære kilder. Miljøprojekt nr. 649, 2001. O. Schleicher, A.A. Jensen, P. Blinksbjerg. dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ www.mst.dk/default.asp?sub=/udgiv/publikationer/2001/87-7944-868-2/html/
  	2001	Økonomisk konsekvensvurdering af ny luftvejledning, 2001
  	2000	Substance Flow Analysis for dioxins in Denmark Environmental Project No. 570, 2000
	1999	Baggrundsdokument for fastsættelse af luftemissionsgrænseværdi for dioxin. www.dk-teknik.dk/ref-lab/Rapporter/dioxin-okt99.asp
 	1997	Dioxins, 1997
 	1997	Soil quality criteria for selected compounds, 1997
 	1997	Økotoksikologiske jordkvalitetskriterier, 1997
 	1996	Dioxin fra affaldsforbrænding, 1996
 	1996	Dioxindannelse ved affaldsforbrænding, 1996
 	1996	Emissioner fra halm- og flisfyre : Bilagsrapport, 1996
 	1996	Emissioner fra halm- og flisfyre : Hovedrapport, 1996
 	1995	Kilder til dioxinforurening og forekomst af dioxin i miljøet, 1995
 	1995	Nationale og industrielle emissioner af 38 stoffer, 1995
 	1994	Emission af dioxiner fra pejse og brændeovne, 1994
 	1993	PVC and alternative materials, 1993
 	1990	Emissionsundersøgelse for pejse og brændeovne, 1990
 	1990	Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer, 1990
 	1989	Dioxinmission ved affaldsforbrænding, 1989
 	1989	Klorkilders betydning for dioxindannelse ved forbrænding, 1989
 	1988	Sammenhæng mellem dioxinmission og driftsforhold, 1988

Hyperlink		Årstal	Titel
		1987	Dioxinmålinger på Amagerforbrændingen, 1987
		1986	Om dioxinhandlingsplan, tilsyn og andet, 1986
		1984	Dannelse og spredning af dioxiner især i forbindelse med affaldsforbrænding, 1984
		1977	Dioxiner, 1977

Isotopmærkede standarder, genfindinger og blindprøve

Isotopmærket prøvetagningsstandard:

Inden prøvetagningen tilsættes filteret en kendt mængde af tre ^{13}C -mærkede dioxiner.

De isotopmærkede congenere der anvendes til denne prøvetagningsstandard, udsættes ikke for de samme forhold som de opsamlede dioxiner.

1. De udsættes for prøvetagningsgasflowet i hele måleperioden, mens de opsamlede dioxiner i gennemsnit kun gør det i den halve tid.
2. De sidder på det opvarmede filter i hele måleperioden, men de opsamlede dioxiner i gennemsnit kun sidder der i den halve tid.
3. En væsentlig del af de opsamlede dioxiner er bundet til partikler, mens prøvetagningsstandarder er en opløsning af rene stoffer, og der kan derfor være meget stor forskel på følsomheden overfor de reaktioner og mekanismer, der kan medføre tab.

Analyseresultaterne kompenseres ikke for genfindingsprocenten, fordi undersøgelser har vist, at det ville medføre en overestimering af resultaterne. Den eneste grund til at spike før prøvetagningen, er derfor at identificere unormaliteter under prøvetagningen.

Genfindingen for prøvetagningsstandarder (SA%) skal være større end 50 % for hver af de tre congenere.

Isotopmærket ekstraktionsstandard:

En kendt mængde af tretten ^{13}C -mærkede dioxiner tilsættes prøven før ekstraktion. Skal fordeles på de prøvedele (filter, adsorbent og kondensat) som vides at indeholde mere end 20 % af den samlede prøve. Hvis en prøvedel vides at indeholde mere end 75 % af den totale I-TEQ, kan hele ekstraktionsstandarder tilsættes den. I praksis er dette krav vanskeligt at leve op til, da det i princippet forudsætter at hver delprøve først analyseres, for at ekstraktionsstandarder kan fordeles på prøvedelene. Ekstraktionsstandarder fordeles derfor normalt efter den erfaringsmæssige fordeling af de opsamlede dioxiner på prøvedelene. Normalt vil de opsamlede dioxiner hovedsagelig findes på filteret og XAD'en ved anvendelse af filter-kondenser metoden.

Genfindingen for ekstraktionsstandard (EX%) skal være inden for intervallerne:

50% til 130% for tetra- til hexa-chlorerede kongenerer

40% til 130% for hepta- og octa-chlorerede kongenerer

Hvis disse intervaller overskrides, er det acceptabelt, hvis de kongenerer der overskrider samlet udgør mindre end 10% af den totale I-TEQ, og de ligger inden for intervallerne:

30% til 150% for tetra- til hexa-chlorerede kongenerer

20% til 150% for hepta- og octa-chlorerede kongenerer

Årsager til for lave genfindinger for begge tilsatte standarder kan være:

1. Utilstrækkelig ekstraktion, ved specielle typer partikler, hvoraf nogle kan være meget vanskelige at ekstrahere dioxinerne fra. Standarderne kan optages i partiklerne, og være ligeså vanskelig at ekstrahere som de opsamlede kongenerer. Vil både give for lave genfindinger og for lave koncentrationer for de opsamlede dioxiner. Der vil dog ikke være tale om et fast forhold mellem fejlene, så genfindingerne kan ikke anvendes til kompensering af koncentrationsbestemmelsen.
2. Mange urenheder som medfører ekstra oprensningsprocesser, kan medføre større tab af både standarder og opsamlede kongenerer, specielt for kongenerer med de laveste kogepunkter, som passerer sidst gennem oprenningskolonnerne. Tabet vil kun betyde lavere genfindinger og det vil ikke påvirke koncentrationsbestemmelsen af de opsamlede dioxiner.
3. Udtagning af en forkert delprøve af den samlede prøve efter ekstraktion og før oprensning, vil medføre fejl i beregningen af genfindingerne, men det vil ikke påvirke koncentrationsbestemmelsen af de opsamlede dioxiner.
4. Tab af en ukendt mængde af den samlede prøve ved uheld i laboratoriet, vil påvirke beregningen af genfindingerne, men det vil ikke påvirke koncentrationsbestemmelsen af de opsamlede dioxiner.
5. Fejl i den tilsatte mængde standard. Vil medføre for høj eller for lav genfinding, i samme forhold som fejlen i den tilsatte mængde. Er der fejl i tilsætningen af ekstraktionsstandard, vil koncentrationsbestemmelsen af de opsamlede dioxiner også blive tilsvarende forkert.
6. Et forkert forhold mellem de tilsatte standarder og de opsamlede dioxiner, dvs. hvis koncentrationen i målingen er meget større end det område på op til omkring 0,1 ng I-TEQ/m³ som standarden dækker, kan påvirke genfindingerne, fordi der kan komme interferens mellem målingerne af de enkelte kongenerer. Fejlen vil oftest være størst for kongenerer der afviger mest fra området.

Isotopmærket kalibreringsstandard:

En kendt mængde af to ¹³C-mærkede dioxiner tilsættes prøven før indsprøjtning i GC/MS. Tilsættes efter den sidste volumenreduktion af

prøven. Forudsættes tilsat uden tab, så målingerne kan bruges til at beregne genfindingerne for prøvetagnings- og ekstraktionsstandarderne, og de bruges kun til beregning af disse genfindingsprocenter.

Koncentrationsbestemmelse:

Koncentrationen af de opsamlede congenere beregnes alene ud fra de absolutte mængder der er tilsat som ekstraktionsstandard, samt forholdet mellem dem og de opsamlede congenere. Målingen på GC/MS giver forholdet mellem spike og opsamlet congener, og sammen med en kalibreringskurve, som angiver forholdet mellem aktuel koncentration og registreret signal på GC/MS'en beregnes mængderne af de opsamlede congenere.

Genfindingsprocenterne er en beregnet kvalitetskontrol af analysearbejdet, og de siger ikke med sikkerhed noget om kvaliteten af de fundne koncentrationer. F.eks. vil en ukorrekt delprøve eller fortynding under analysearbejdet ikke betyde noget for koncentrationsbestemmelsen, men udelukkende medføre en forkert genfindning.

Blindprøve:

Blindprøvens koncentration i I-TEQ enheder beregnes med anvendelse af samme prøvevolumen som prøvens, og for den koncentration gælder:

1. Blindprøven skal være mindre end 10 % af grænseværdien.
2. Den målte koncentration skal være større end blindprøven.
3. Hvis den målte koncentration er mindre end blindprøven, skal værdien rapporteres som værende mindre end eller lig med blindprøvens værdi ("blindprøvens værdi").

Fysiske og kemiske data for dioxiner

Fysisk/kemiske data for de 17 dioxin congenere emissionsgrænseværdien gælder for.

CAS nr.	Congener	Formel	Cl-atomer antal	Molvægt gram/mol	Smelte- punkt °C	Koge- Punkt °C	I-TEF faktor
1746-01-6	2.3.7.8-Tetra-CDD	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	4	322	305 – 306	446,5	1
40321-76-4	1.2.3.7.8-Penta-CDD	$C_{12}H_3Cl_5O_2$	5	356,4	240 – 241		0,5
39227-28-6	1.2.3.4.7.8-Hexa-CDD	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	6	390,9	273 – 275		0,1
57653-85-7	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDD				243 – 244		0,1
19408-74-3	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDD				238 – 240		0,1
35822-46-9	1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDD	$C_{12}H_1Cl_7O_2$	7	425,3	265	507,2	0,01
3268-87-9	OCDD	$C_{12}Cl_8O_2$	8	459,8	330 – 332	485 – 510	0,001
51207-31-9	2.3.7.8-Tetra-CDF	$C_{12}H_4Cl_4O$	4	306			0,1
57117-41-6	1.2.3.7.8-Penta-CDF	$C_{12}H_3Cl_5O$	5	340			0,5
57117-31-4	2.3.4.7.8-Penta-CDF						0,05
70648-26-9	1.2.3.4.7.8-Hexa-CDF	$C_{12}H_2Cl_6O$	6	375	243 - 244		0,1
57117-44-9	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDF						0,1
72918-38-8	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDF						0,1
60851-34-5	2.3.4.6.7.8-Hexa-CDF						0,1
67562-39-4	1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDF	$C_{12}HCl_7O$	7	409			0,01
55673-89-7	1.2.3.4.7.8.9-Hepta-CDF						0,01
39001-02-0	OCDF	$C_{12}Cl_8O$	8	444			0,001

Data for smeltepunkter og kogepunkter er vanskelige at finde, og de kan variere væsentligt mellem forskellige referencer. De opgivne værdier er derfor kun vejledende.