



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Dioxin i bioaske

Dioxinmåleprogram 2001-2003.
Viden om kilder og emissioner

Faglig rapport fra DMU, nr. 464

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Dioxin i bioaske

Dioxinmåleprogram 2001-2003.
Viden om kilder og emissioner

***Faglig rapport fra DMU, nr. 464
2004***

*Asger B. Hansen
Jørgen Vikelsøe
Jørgen Avnskjold
Elsebeth Johansen*

Datablad

Titel:	Dioxin i bioaske
Undertitel:	Dioxinmåleprogram 2001-2003. Viden om kilder og emissioner
Forfattere:	¹ Hansen, A.B., ² Vikelsøe J., ³ Avnskjold, J., ⁴ Johansen, E.
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi & Mikrobiologi
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 464
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	Januar 2004
Redaktionen afsluttet:	September 2003
Redaktion:	Hansen, A. B., Vikelsøe, J.
Faglig kommentering:	Pia Lassen
Finansiel støtte:	Miljøstyrelsen
Bedes citeret:	Hansen, A. B., Vikelsøe J., Avnskjold, J. & Johansen, E. 2003: Dioxin i bioaske. Dioxinmåleprogram 2001-2003. Viden om kilder og emissioner. Danmarks Miljøundersøgelser. 40 s. - Faglig rapport fra DMU, nr.464. http://faglige-rapporter.dmu.dk
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) har i 2002 i forbindelse med Miljøstyrelsens Dioxinmåle-program 2001-2003 gennemført en række målinger af dioxinindholdet i bioaske fra halmfyr, min-dre varmekærter samt flisfyr. I alt er der målt treogtyve askeprøver fra hhv. mindre gårdfyr, min-dre varmekærter og flisfyr. Undersøgelsen viser, at aske fra gårdfyrene har et gennemsnitligt indhold af dioxin på 3,7 ng/kg I-TEQ varierende fra 0,2-12 ng/kg I-TEQ. Denne variation er over-raskende stor, og kan næppe alene skyldes forskelle i halm eller fyr. Aske fra de mindre varme-kærter har et betydeligt lavere gennemsnitligt indhold af dioxin, 0,6 ng/kg I-TEQ og varierer fra 0,03-1,4 ng/kg I-TEQ, end aske fra halmfyrene, mens aske fra flisfyrene har et gennemsnitligt indhold af dioxin på 18 ng/kg I-TEQ; det er betydeligt højere end i aske fra halmfyrene, ligesom det udviser langt større variationer. I Danmark produceres anslået 1 mio. tons aske årligt fra halmfyr, hvilket giver en samlet emission på omkring 3,7 g I-TEQ/år på landsbasis. Resultaterne fra undersøgelsen bidrager med data til en massestrømsanalyse for dioxin, kilder og emissioner.
Layout:	Hansen, A. B., Vikelsøe J.
Tegninger:	Hansen, A. B., Vikelsøe J.
ISBN:	87-7772-765-7
ISSN:	1600-0048
Sideantal:	40
Internet-version:	Rapporten findes kun som pdf-fil på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR464.pdf
Købes hos:	Miljøministeriet Frontlinien Strandgade 29 1401 København K Tlf.: 32 66 02 00 frontlinien@ frontlinien.dk www.frontlinien.dk

Indhold

Resumé 7

Summary 9

1 Indledning 11

2 Eksperimentelt 15

- 2.1 Indsamling af prøver 15
- 2.2 Ekstraktion af askeprøver 15
- 2.3 Oprensning af ekstrakter 15
- 2.4 GC-MS analyser 15
- 2.5 Beregninger 16

3 Resultater og diskussion 17

- 3.1 Halmfyr på landbrugsejendomme (gårdfyr) 17
 - 3.1.1 Årlig emission 19
 - 3.1.2 Congener profiler 20
- 3.2 Varmeværker og brændeovn 23
- 3.3 Flisfyr 25
- 3.4 Oversigt 26

4 Konklusion 29

5 Referencer 31

Appendiks I 33

- Toxicitets-ækvivalenter (TEQ) 33

Appendiks II 35

- Forkortelser 40

Danmarks Miljøundersøgelser
Faglige rapporter fra DMU

[Tom side]

Resumé

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) har i forbindelse med Miljøstyrelsens Dioxinmåleprogram 2001-2003 i 2002 gennemført en række målinger af dioxinindholdet i bioaske fra halmfyr, mindre varmeværker samt flisfyr.

Formålet med undersøgelsen har været at bidrage med data til en massestrømsanalyse for dioxin, kilder og emissioner. I alt er der målt 23 askeprøver. Heraf er syv prøver fra mindre halmfyrede gårdfyr, fire prøver fra mindre varmeværker - to halmfyrede og to flisfyrede - samt tolv prøver fra flisfyr, hvor der udelukkende er fyret med træflis; endelig er en prøve medtaget fra en privat brændeovn fyret med brænde. Geografisk set er gårdfyrene placeret i Århus-området, mens de øvrige fyr er fordelt over det meste af landet; to af flisfyrene er placeret i Sverige.

Resultaterne af undersøgelsen viser, at asken fra de halmfyrede gårdfyr har et gennemsnitligt indhold af dioxin på 3,7 ng/kg I-TEQ varierende fra 0,2-12 ng/kg I-TEQ. Denne variationen er overraskende stor, og kan næppe skyldes forskelle i halmen eller fyrene, som er meget ensartede. Der produceres i Danmark anslået 1 mio. tons aske årligt fra sådanne halmfyr, hvilket svarer til en samlet emission på omkring 3,7 g I-TEQ/år på landsbasis. Ifølge Miljøstyrelsen har ingen af de medvirkende landmænd i denne undersøgelse udbragt aske fra halmfyr på deres landbrugsjorde.

Asken fra de mindre varmeværker har et betydeligt lavere gennemsnitligt dioxinindhold, 0,6 ng/kg I-TEQ og varierer fra 0,03-1,4 ng/kg I-TEQ. Asken fra flisfyrene har et gennemsnitligt indhold af dioxin på 18 ng/kg I-TEQ, hvilket er betydeligt højere end halmfyrene, og den udviser langt større variationer, idet de målte værdier varierer fra 0,02-74 ng/kg I-TEQ. Den enlige prøve fra en privat brændeovn har et meget lavt indhold, 0,03 ng/kg I-TEQ.

[Tom side]

Summary

The Danish National Environmental Research Institute (NERI) have carried out a series of measurements of dioxin in bio-ash from straw fired stoves, smaller straw- or wood-chip fired district heating plants and smaller wood chip fired stoves. The study has been conducted in 2002 in connection with the Danish Dioxin Monitoring Program 2001-2003, sponsored by the Danish Environmental Protection Agency (DEPA).

The purpose of the investigation has been to contribute with data for the mass flow analysis for dioxin, sources and emissions. A total of twenty-three samples has been analysed, comprising ash from seven smaller straw-fired stoves on farms, two straw-fired and two chip-fired district heating plants, twelve chip-fired stoves and a one small wood-fired stove. The straw-fired stoves are geographically located in the region of Århus, whereas the other types of stoves are located at other sites around the country; two of the chip-stoves are located in Sweden.

The results of the study show that the average dioxin content in the ash from straw-fired farm stoves is 3.7 ng/kg I-TEQ, varying from 0.02 to 12 ng/kg I-TEQ. The variation is surprisingly large and can hardly be ascribed to differences in the straw or the stoves, which are very similar. The annual production in Denmark of ash from such stoves is estimated to 1 million tons, corresponding to a national emission of 3.7 g I-TEQ per year. According to the DEPA none of the participating farmers in this study have spread out bio-ash from straw-fired stoves on their fields.

The ash from the smaller district heating plants contains considerably less dioxin with an average of 0.6 ng/kg I-TEQ, varying from 0.03 to 1.4 ng/kg I-TEQ. The average content in ash from the wood chip-fired stoves is 18 ng/kg I-TEQ, which is considerably higher than the straw-fired stoves, and they display significantly higher variation, the values ranging from 0.02 to 74 ng/kg I-TEQ. The single ash sample from the small wood stove contains very little dioxin, 0.03 ng/kg I-TEQ.

[Tom side]

1 Indledning

Opgørelsen over dioxin massebalancen for Danmark udført af COWI A/S for Miljøstyrelsen (Hansen, 2000) pegede på at dioxin (dvs. polychlorede dibenzo-p-dioxiner, PCDD, og polychlorede dibenzofuraner, PCDF) i aske fra biobrændsler - især halmfyr - kunne indebære en risiko for at dioxin blev optaget i landbrugsprodukter. Som følge heraf har Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) i forbindelse med det danske dioxinmåleprogram 2001-2003 for Miljøstyrelsen undersøgt dioxinindholdet i bioaske fra mindre halm- og flisfyr, halm- og flisfyrede varmekærter samt en brændeovn.

Baggrunden for undersøgelsen er en formodning om at dioxin kan dannes ved forbrænding af disse biobrændsler under forhold, som ikke er optimalt regulerede, hvilket ikke kan undgås at forekomme i praksis. Dette kan især tænkes at være tilfældet med de mindre halmfyr som anvendes på en hel del landbrugsejendomme. Endvidere kunne det ikke på forhånd udelukkes at biobrændsler via deposition fra luften kan have opsamlet dioxin, som ved en efterfølgende forbrænding mere eller mindre uforandret ender i asken. At bioaske indeholder dioxin bekræftes af udenlandske undersøgelser; således gennemgår Chagger et al. (1998) dannelsen af dioxin og andre semi-flygtige organiske forbindelser ved afbrænding af forskellige typer af biomasse, bl.a. træ og halm. Deres undersøgelse viser at der ved afbrænding af halm primært emitteres dioxin via røggassen (> 99 %) og at kun en forsvindende del findes i asken, mens der ved afbrænding af træ er op til 20 % dioxin i asken.

I en tysk undersøgelse fra 1994 (Pohlandt & Marutzky) har man også undersøgt dioxinindholdet i forskellige typer af bioaske fra afbrænding af træ, bl.a. fra træforarbejdningsindustrien. Resultaterne for bundaske viste et meget lavt indhold af dioxin (PCDD/F), < 1 ng/kg I-TEQ¹ aske. I en norsk-schweizisk undersøgelse fra 1995 (Oehme & Müller) er det fundet at indholdet af dioxin i bundaske fra afbrænding af naturtræ (træfyr, 600-850 kW) er omkring 1 ng/kg I-TEQ, mens det var betydeligt højere i div. affaldstræ, 1-10 µg/kg I-TEQ.

I en anden tilsvarende undersøgelse fra 1996 har Someshwar samlet data fra bl.a. en række amerikanske undersøgelser, og han finder ligeledes at indholdet af PCDD/F i bundaske fra afbrænding af træflis/bark er meget lavt, typisk 0,5-2,5 ng/kg I-TEQ. Derimod er indholdet i den tilsvarende flyveaske flere størrelsesordener større. I en nyere schweizisk undersøgelse fra 2000 finder Wunderli et al. et gennemsnitligt indhold på omkring 7 ng/kg I-TEQ i bundaske fra afbrænding af naturtræ; i denne undersøgelse synes indholdet i affaldstræ imidlertid ikke at være højere end i naturtræ.

Tame et al. (2003) har i en ny undersøgelse påvist at dioxinindholdet i aske fra afbrænding af fyrretømmer (radiata pine timber) stiger fra

¹ For en definition af toksicitetsækvivalenter (I-TEQ og WHO-TEQ), se Appendix I.

0,05 ng/kg WHO-TEQ¹ i ubehandlet træ til omkring 78 ng/kg WHO-TEQ i træ imprægneret med Cr(IV), Cu(II) og As(V) oxider.

I tilfælde af at asken fra afbrænding af disse biobrændsler bliver bragt ud på dyrkede arealer på grund af dens gødningsværdi, foreligger muligheden for at få spredt dioxin i det omgivende miljø. Den største risiko foreligger hvis asken bliver bragt ud på landbrugsjord, hvorved dioxinen kan spredes til afgrøderne og på denne måde overføres til landbrugsprodukter til konsum. Det må forventes at være et mindre problem hvis asken anvendes f.eks. i skovbruget, og risikoen for at det spredes herfra til det omgivende miljø vil formodentlig være ringe. Udbringningen af bioaske har dog ikke været undersøgt nærmere i nærværende projekt, og ingen af de deltagende landmænd har oplyst at have udbragt halmfyrsaske på deres jorder². Heller ikke i den tilsvarende undersøgelse af komælk under dioxinmåleprogrammet har nogen af de deltagende mælkeproducenter oplyst at have udbragt bioaske på deres græsningsarealer.

DMU har i forbindelse med projektet analyseret syv askeprøver fra private gårdfyre installeret på landbrugsejendomme i Århus-området med bistand fra Miljøcenter Østjylland, Hornslet. Alle disse prøver bestod af bundaske fra mindre halmfyre af meget ensartet konstruktion og størrelse. Der blev i fyrene udelukkende fyret med halm, bortset fra et enkelt fyr, hvor der også lejlighedsvis blev brugt tilskud af mindre mængder papiraffald. Det var oprindeligt hensigten at gennemføre en mere landsdækkende undersøgelse for evt. at afsløre regionale forskelle, men dette rationale blev forladt ud fra en betragtning om, at driftsforhold så som brændslets (halmens) fugtighed, forbrændingstemperaturen og tilførslen af forbrændingsluft formentlig spiller en væsentlig større rolle for askens indhold af dioxin end landbrugets geografiske beliggenhed. Desuden har DMU, som det fremgår af nedenstående, også fået adgang til andre prøver af bioaske, der til en vis grad kompenserer for den geografisk relativt begrænsede indsamling af askeprøver fra halmfyre.

Udover aske fra mindre halmfyrede gårdfyre indgår fire askeprøver fra mindre varmegærker, hvor der er fyret med halm og træflis; disse askeprøver stammer fra en anden undersøgelse DMU har udført for MST i forbindelse med udvikling og validering af en analysemetode til bestemmelse af polycykliske aromatiske kulbrinter (PAH'er) i bioaske (Lassen et al., 2002). Desuden indgår aske fra en mindre privat brændeovn fyret med rent træ i undersøgelsen.

Endelig indgår i undersøgelsen 12 askeprøver fra mindre flisfyre, 10 fra Jylland og to fra Sverige. Det drejer sig om analyser rekvireret af Forskningscenter for Skov & Landskab (FSL) som en del af deres normale aktivitet. Efter anmodning har FSL indvilget i at lade DMU anvende resultaterne (med kildeangivelse) herfra i den nærværende rapport.

DMU har tidligere deltaget i projekter for Miljøstyrelsen vedr. bestemmelse af emission af dioxin i røggas fra pejse og brændeovne

² Miljøstyrelsen har oplyst at der i 2000 blev udbragt 20.000 tons bioaske, mens 12.000 tons blev deponeret (MST, 2003).

(Miljøprojekterne nr. 149, 1990 og nr. 249, 1994). I sidstnævnte projekt (K.J. Hansen et al., 1994) er der også bestemt indholdet af chlorid i udvalgte træsorter. Undersøgelsen viste at der er mellem 60-110 mg/kg chlorid i de undersøgte træsorter, og at der emitteres dioxin i røggas ved forbrænding i pejse og brændeovne, mest fra grantræ - og med et landsgennemsnit på 0,33 g dioxin/år, hovedsageligt som TCDF (tetrachlor-dibenzofuran). I disse undersøgelser indgik imidlertid ikke analyse af aske.

[Tom side]

2 Eksperimentelt

2.1 Indsamling af prøver

Efter aftale med de enkelte gårdejere er askeprøverne indsamlet direkte i bunden af halmfyrene. Prøverne (½-1 kg) er udtaget med rengjort skovl af flere omgange og sammenstukket i rengjort og rensed syltetøjs-/henkogningsglas med skruelåg (solvents skyllet og opvarmet til 105°C). Herefter er prøverne bragt til DMU, hvor de opbevares i kølerum indtil tidspunktet for analyse.

Hvad angår askeprøverne fra henholdsvis varmeværker og prøverne indsamlet af FSL er der ikke oplyst detaljerne vedr. indsamling.

2.2 Ekstraktion af askeprøver

Forud for ekstraktion er askeprøven konditioneret ved stuetemperatur. Omkring 15-20 g af prøven er afvejet (med 10 mg nøjagtighed). Prøven er dernæst tilsat en blanding af ekstraktions-spikes indeholdende fjorten udvalgte ¹³C-mærkede PCDD/F congenere (spikes) opløst i toluen. De anvendte spikes er anført i resultattabellerne under genfindning (Appendiks II). Spike'ne anvendes til identifikation af congenere, kontrol af massespektrometrets funktion, og til udregning og korrektion af resultaterne for tab sket under laboratorieopbevaringen (korrektion for laboratoriegenfindning). Den spike'de prøve er derefter Soxhlet-ekstraheret med 700 mL toluen i 48 timer. Sammen med hver batch af askeprøver er der også ekstraheret en laboratorieblind prøve (dvs. et tomt Soxhlet hylster).

2.3 Oprensning af ekstrakter

Ekstraktet er inddampet på rotationsinddamper (under vacuum) og oprenset ved søjlekromatografi (fastfase/væske) på en multilayer søjle indeholdende kiselgel/NaOH, kiselgel/H₂SO₄ og neutral kiselgel; derefter på søjle med aluminiumoxid. Efter inddampning er ekstraktet genopløst i en blanding af injektionsspikes indeholdende to ¹³C-mærkede congenere.

2.4 GC-MS analyser

Den oprensede prøve (*i.e.* ekstraktet) er analyseret for indhold af en række PCDD/F congenere ved kombineret højtopløsende gaskromatografi/massespektrometri (HR-GC/MS) ved resolution 10.000. Til den kromatografiske separation er anvendt en 60 m x 0,25 mm ID fused silica kapillarkolonne af mærket J&W Scientific DB-5MS med 0,15 µm filmtykkelse. Forud for analysen af askeprøverne men i samme analyseserie er der analyseret en standarddrække indeholdende alle relevante PCDD/F congenere i forskellige koncentrationer og tilføjede med de anvendte spikes.

2.5 Beregninger

PCDD/F resultaterne udregnes for hver af de substituerede kongener, korrigeret for laboratoriegenfinding, i ng/prøve. Den fundne blindværdi fratrækkes, hvorefter analyseresultaterne udregnes for hver kongener i ng/kg tørstof (ts). Derefter beregnes de såkaldte WHO toxicitets-ækvivalenter (WHO-TEQ; TEQ = Toxic Equivalents) og de internationale toxicitets-ækvivalenter (I-TEQ) i ng/kg ts som beskrevet i Appendiks I. Desuden udregnes genfindingen i % ud fra de tilsatte ekstraktionsspikes.

Detektionssgrænser for hver enkelt kongener udregnes ved nominal prøvemængde som summen af blind og den massespektrometriske detektionsgrænse (DL). Sidstnævnte beregnes af massespektrometrets software ud fra signal/støj-forholdet, og gennemsnittet af analyseserien anvendes.

3 Resultater og diskussion

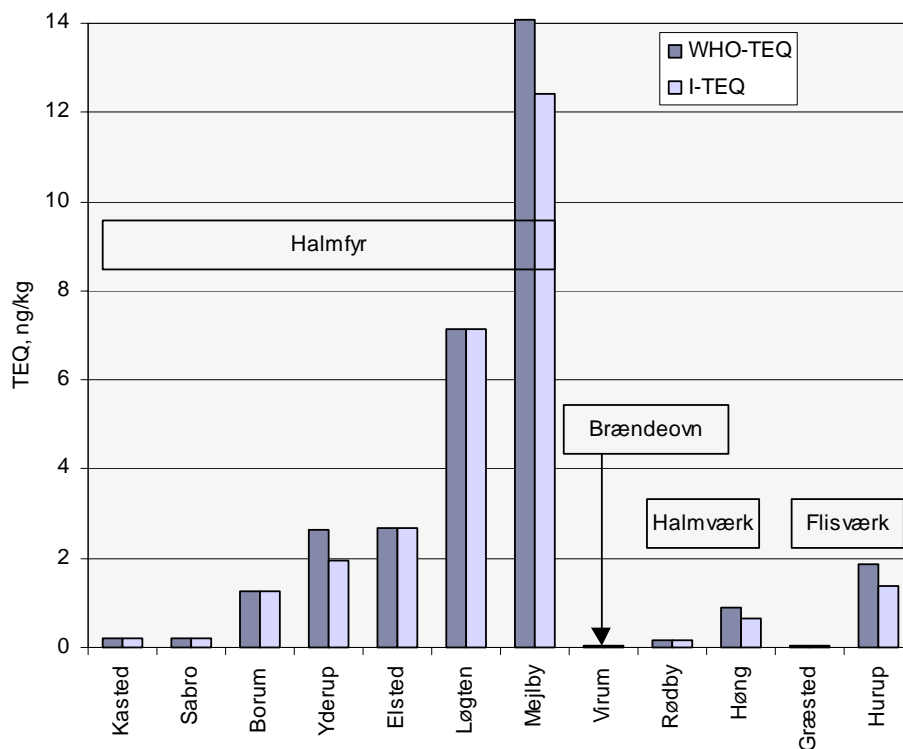
Resultaterne af de gennemførte enkelte analyser er anført i Appendiks II, Tabel 1 til 3, og en oversigt med gennemsnit for de forskellige asketyper findes i Tabel 4. Resultaterne er angivet dels som koncentration (ng/kg aske tørstof) af de enkelte PCDD/F kongenerer og dels som den samlede sum af toxicitets-ækvivalenter ng TEQ/kg tørstof (tørstof betegnelsen er underforstået i det flg.). Internationale Toxicitets-ækvivalenter (I-TEQ) anvendes normalt til aske og røggas, og til sammenligning er tillige anført WHO Toxicitets-ækvivalenter (WHO-TEQ) i alle tabeller og visse figurer. Beregning og angivelse af TEQ er uddybende beskrevet i Appendiks I.

3.1 Halmfyr på landbrugsejendomme (gårdfyr)

Tabel 1 i Appendiks II angiver resultaterne for de syv bioaskeprøver indsamlet fra mindre halmfyr på landbrugsejendomme omkring Århus.

Fyrenes konstruktion

Alle gårdfyr var af samme konstruktion, idet forbrændingskammeret var udformet som en vandret cylinder der passede til en enkelt rundballe halm. Indfyringen sker gennem en stor frontlåde, og aftrækket er placeret bagest. Der anvendes naturligt aftræk; dog brugtes i et tilfælde forceret lufttilførsel. Der er i alle tilfælde indsamlet bundaske, idet ingen af fyrene var udstyret med cyklon eller røgfiltere.



Figur 1. Samlet indhold af PCDD/F i aske fra halmfyr, varmeværker (halm el. træflis) og brændeovn, ng/kg WHO-TEQ og I-TEQ.

TEQ indhold

Figur 1 viser I-TEQ og WHO-TEQ for halmfyrsaske sorteret i stigende orden, samt resultater for brændeovnen og varmekærerne. Det fremgår af figuren, at der ikke er stor forskel på I-TEQ og WHO-TEQ for nogen af prøverne. I visse tilfælde ligger WHO-TEQ lidt højere, hovedsageligt pga. et større bidrag fra 1,2,3,7,8-PeCDD. To prøver skiller sig ud med høje værdier på hhv. 7 og 12 ng/kg I-TEQ, mens de øvrige ligger under 3 ng/kg I-TEQ. Man kunne forestille sig at dette var udtryk for en systematisk højere værdi for de to fyr, men det kunne lige så godt være en tilfældig variation. Denne problemstilling er imidlertid ikke undersøgt nærmere. Det ses endvidere af Figur 1, at såvel halm- som flisfyrede varmekærere generelt ligger lavere end halmfyrene, samt at de laveste TEQ-værdier for alle typer fyr er af samme størrelsesorden. Flisværket i Græsted og brændeovnen i Virum ligger lavest og på samme niveau, hvilket vil blive omtalt i det følgende afsnit. Som det ses i Appendix II, Tabel 4 er det gennemsnitlige indhold af PCDD/F for halmfyr 3,7 ng/kg I-TEQ, og koncentrationsområdet går fra 0,2-12 ng/kg I-TEQ, hvilket er en variation som spænder over en faktor 60. Som nævnt i indledningen er denne værdi i samme størrelsesorden som i udenlandske undersøgelser, mens den til sammenligning er lidt højere end i slam og jord fra parker i danske byer (Vikelsø & Johansen, 2004).

Forbrændingsbetingelserne

Det kan ikke ud fra de foreliggende oplysninger siges hvilke forbrændingsbetingelser der evt. kan have forårsaget de høje værdier, eller de lave for den sags skyld. De lave værdier svarer meget godt til en række publicerede resultater fra målinger på bioaske fra især forbrænding af træ (Polandt & Marutzky, 1994; Ohme & Müller, 1995; Somshwar, 1996; Wunderli et al., 2000). Det blev under prøvetagningen konstateret, at der var stor forskel på forbrændingens karakter, som varierede fra svag osende forbrænding til kraftig ild. Desuden bidrager det til den tilfældige variation at prøverne er udtaget på tilfældige tidspunkter under forbrændingsforløbet. En anden forskel ligger i indfyringsintervallerne, idet driften nogen steder nærmede sig det kontinuerlige, mens der andre steder var så lange mellemrum mellem indfyringerne at fyret kunne køle af. Der var synlig forskel på kulindholdet i de forskellige askeprøver, hvilket sikkert også influerer på dioxinindholdet. Det ligger imidlertid uden for denne undersøgelse at foretage egentlige registreringer af forbrændingsforholdene, eller bestemmelse af kulindholdet i asken.

Brændslets indflydelse

Variationen dækker som nævnt en faktor 60 I-TEQ, hvilket er betydeligt større end de forventede forskelle i halmens indhold af chlorid, der ganske vist ikke er målt, men som anslås til være væsentligt mindre end 60. Hertil kommer at indflydelsen af chloridindholdet formodentlig ikke stor. Således blev der ikke fundet nogen signifikant korrelation mellem chloridindholdet i brændet og dioxinindholdet i røggassen i en undersøgelse af dioxin fra brændeovne (Vikelsø et al., 1994). En anden mulighed kunne eventuelt være et indhold af PCDD/F i halmen stammende fra deposition; dette må imidlertid formodes at være forholdsvis konstant i den samme egn, og kan derfor næppe forårsage en variation af den observerede størrelsesorden. Det er desuden et spørgsmål om der er en sammenhæng mellem deposition og indholdet i asken, hvilket bliver diskuteret i afsnittet om brændeovn. Derimod kunne halmens fugtindhold tænkes at have

Geografiske forskelle

indflydelse på PCDD/F dannelsen, hovedsageligt ved at dæmpe forbrændingen og sænke temperaturen, men også gennem en direkte indvirkning af vand på de kemiske processer.

Ud fra resultaterne for det relativt lave antal prøver, der alle stammer fra Århus-området, er det ikke muligt at drage konklusioner mht. eventuelle geografiske forskelle. Ud fra en forbrændingsteknisk vurdering vil det dog umiddelbart være usandsynligt at variationen i forbrændingsforhold fra egn til egn skulle være væsentlig større end den fundne variation indenfor Århus-området, fordi der i andre dele af landet anvendes halmfyr af samme eller lignende konstruktion, ligesom fyringsbetingelserne og driftsforholdene i andre regioner må antages at være nær ved de samme. En eventuel variation i brændslet ser som omtalt ovenfor ud til at være af mindre betydning for PCDD/F indholdet end forbrændingsbetingelserne.

Konklusion

Konklusionen, under ovennævnte forudsætninger, er derfor at forskelle i forbrændings- og driftsforholdene betyder mere for PCDD/F indholdet i asken end forskelle i halmens beskaffenhed (muligvis bortset fra fugtindholdet), fordi denne indenfor det undersøgte geografisk begrænsede område næppe kan være af samme størrelsesordenen som den fundne variation i PCDD/F indholdet.

3.1.1 Årlig emission

Hovedformålet med undersøgelsen har som omtalt været at finde en gennemsnitlig værdi for PCDD/F indholdet i halmfyrkasse med henblik på at få et indtryk af størrelsen af denne dioxinkilde under de bestående forhold, hvorimod forbrændingsbetingelsernes indflydelse på PCDD/F dannelsen er et sekundært mål. Den ret store variation må tages som udtryk for, at det er lykkedes at indsamle prøver af passende forskellig beskaffenhed, hvilket også var hensigten med at anvende et stikprøve-princip ved prøveudtagningen for at sikre mod systematisk afvigende resultater (bias). Under disse forudsætninger vil gennemsnittet på 3,7 ng/kg I-TEQ være rimeligt repræsentativt for aske fra danske halmfyr. Lægges dette til grund, kan den samlede årlige emission beregnes ud fra halmforbruget og askedannelsen. Ifølge massestrømsrapporten (Hansen & Hansen, 2003) produceres der i Danmark anslået 1 mio. tons aske årligt fra denne type halmfyr. Dette indeholder således ca. 3,7 g I-TEQ, hvilket svarer til den danske årlige emission fra denne kilde. En sammenligning med andre kilder viser, at denne værdi for bioaske er omkring fire gange lavere end den skønnede årlige emission på ca. 16 g I-TEQ fra røggas til luft fra kommunale affaldsforbrændingsanlæg, men til gengæld ca. dobbelt så stor som det skønnede årlige bidrag på ca. 2 g I-TEQ fra spildevandsslam (Hansen & Hansen, 2003).

3.1.2 Congener profiler

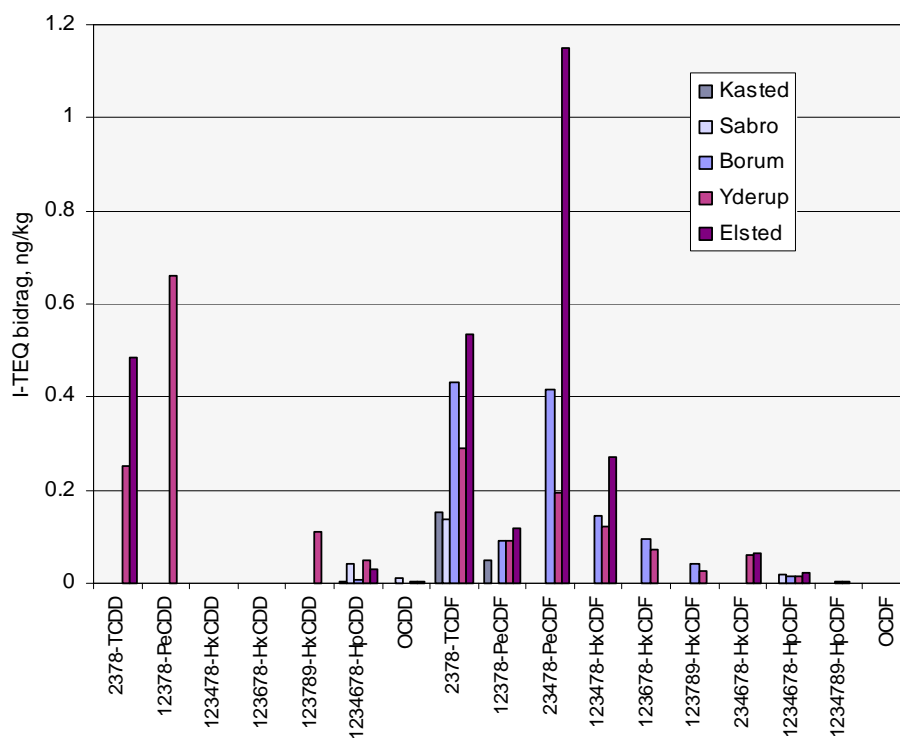
Fordelingen af congenerer (dvs. enkelte PCDD/F forbindelser) i halmfyrasken - den såkaldte congener profil - er illustreret i Figur 2 til 4 og viser, hvor meget hver congener bidrager til I-TEQ. Denne måde at fremstille congener profilen på har den fordel fremfor en direkte afbildning af koncentrationerne, at den vægter de mest betydende (dvs. giftigste) congenerer højest, således at søjlehøjden bliver udtryk for den miljømæssige betydning af hver congener. Samtidig opnås et mere overskueligt søjlediagram uden at OCDD congeneneren, der forekommer i højest koncentration, dominerer over de mere giftige, lavere congenerer.

Figur 2 viser en sådan congener profil for de fem laveste og Figur 3 for de to højeste prøver mht. I-TEQ indhold. Som det fremgår af Figur 2 og 3, er der stor variation mellem congener profilerne for de enkelte prøver. Gennemgående stammer de største TEQ-bidrag fra de lavere PCDF congenerer, dvs. 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF og 1,2,3,4,7,8-HxCDF. I enkelte tilfælde er de mest TEQ-bidragende dog de lavere PCDD-congenerer 2,3,7,8-TCDD og 1,2,3,7,8-PeCDD. Tilsyneladende er der ikke væsentlig forskel mellem de fem lave og de to høje prøver, idet disse bemærkninger gælder for begge. I undersøgelsen af røggas fra brændeovne blev det konstateret at TCDF var den højest forekommende komponent (Hansen et al., 1994; Vikelsøe et al. 1994). Dette resultat stemmer for så vidt med nærværende undersøgelse, når det tages i betragtning at røggas indeholder væsentlig mere af de flygtige komponenter sammenlignet med aske, hvor de tungt-flygtige stoffer er tilbøjelige til at kondenseres. I Miljøprojekt 249 (Hansen et al., 1994) blev der fyret med træ, men som omtalt i afsnittet om varmeværker tyder det ikke på at træ og halm adskiller sig væsentligt mht. dioxindannelsen.

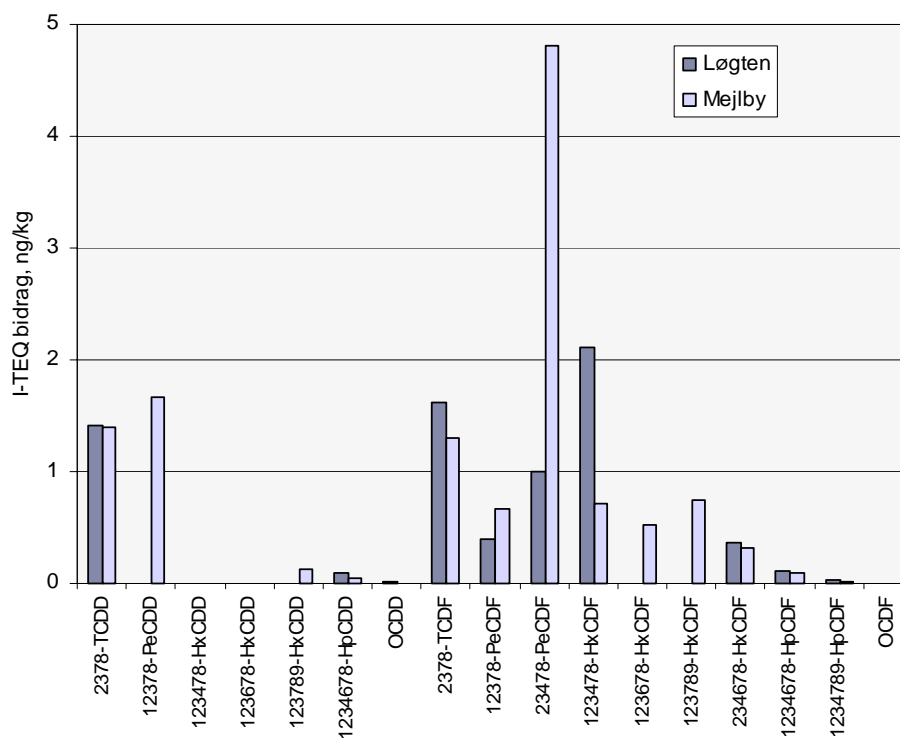
Figur 4 viser congener profil for det samlede gennemsnit og spredning for halmfyr. Den store variation mellem prøverne ses af de høje spredninger, som i de fleste tilfælde overstiger gennemsnittene. Den mest TEQ-bidragende congener er 2,3,4,7,8-PeCDF, som gennemsnitligt bidrager med 1 ng/kg, fulgt af 2,3,7,8-TCDF med 0,6 ng/kg og 1,2,3,4,7,8-HxCDF og 2,3,7,8-TCDD med hver 0,5 ng/kg I-TEQ. Dette er i overensstemmelse med de allerede anførte bemærkninger, men Figur 4 sammenfatter resultaterne på en mere overskuelig måde.

Figur 5 viser ligesom Figur 4 samlet gennemsnit og spredning for halmfyrasken, men i normeret form, idet bidragene fra hver congener er udtrykt i % af det samlede I-TEQ indhold, en såkaldt relativ congener profil. Denne type profil viser alene de indbyrdes forhold mellem TEQ bidragene uafhængigt af I-TEQ niveauet, og den er derfor velegnet til at sammenligne profiler fra prøver med meget forskellige niveauer. Det ses af figuren, at 2,3,4,7,8-PeCDF bidrager med 30% af det samlede I-TEQ.

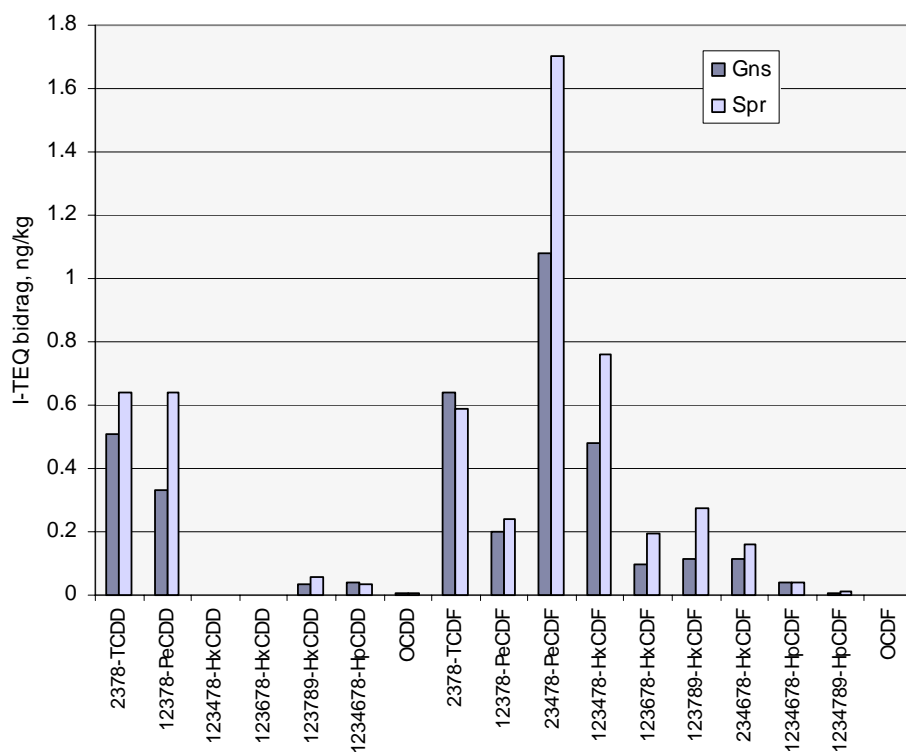
Samlet må siges, at PCDF dominerer bidragene til TEQ, mens PCDD står for en mindre del. Det er et karakteristisk træk ved congener profilen for halmfyr, at PCDD congenenerne højere end penta-CDD næsten ikke bidrager.



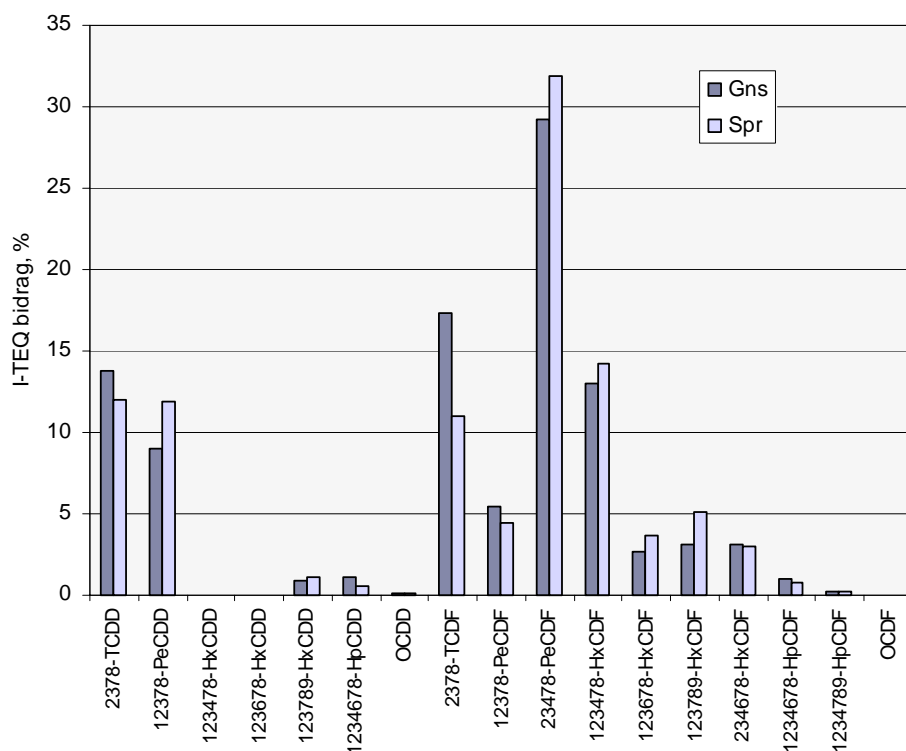
Figur 2. Congenerprofil for de fem prøver af halmfyrkasse med laveste I-TEQ, vist som I-TEQ bidrag for hver congener.



Figur 3. Congenerprofil for to prøver af halmfyrkasse med højest I-TEQ, vist som I-TEQ bidrag for hver congener.



Figur 4. Congenerprofil for gennemsnit og spredning af alle syv prøver af halmfyrkasse, I-TEQ bidrag for hver congener.



Figur 5. Relativ congener profil (% I-TEQ bidrag for hver congener), samlet gennemsnit og spredning for halmfyrkasse.

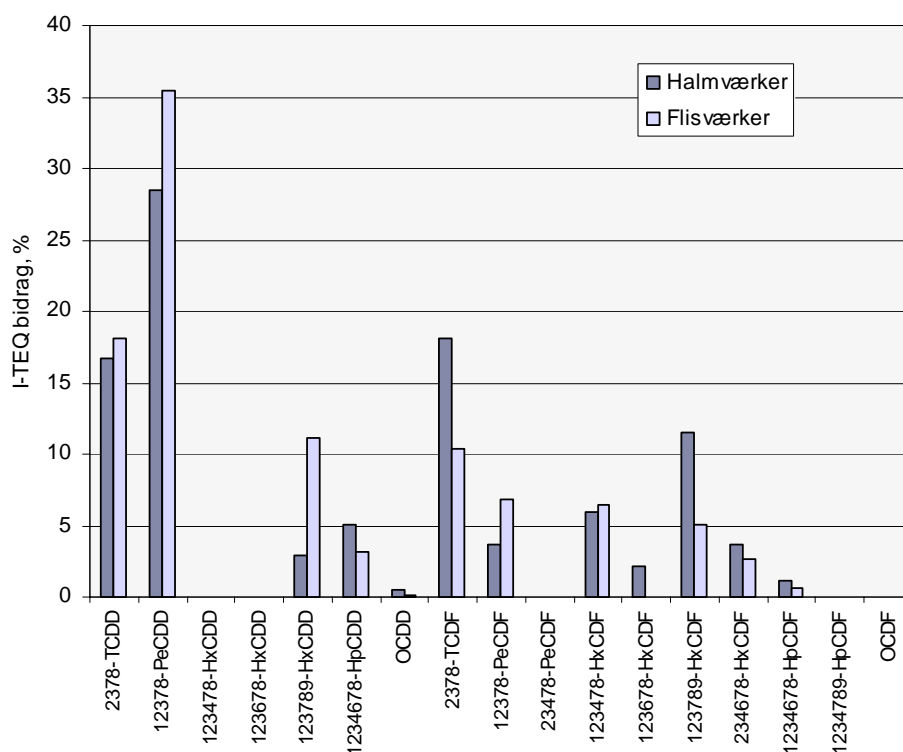
3.2 Varmeværker og brændeovn

For at kunne foretage en sammenligning med halmfyr inddrager nærværende undersøgelse også andre typer af bioaske. Dels fra en privat brændeovn og dels fra fire varmekværker beliggende forskellige steder i landet, fyret med halm eller træflis. Disse resultater findes i Appendiks II, Tabel 2, og er vist i Figur 1 som TEQ-værdier sammen med resultaterne fra halmfyr. Gennemsnit, minimum og maksimum er vist i Appendiks II, Tabel 4, sammen med de tilsvarende data for halm- og flisfyr.

Varmekværker

Rødby og Høng halmfyrede fjernvarmekværker er på 5-6,3 MW og producerer 600-1100 tons fugtig aske årligt. Græsted og Hurup flisfyrede fjernvarmekværker er på 5-6,8 MW og producerer 50 og 70 tons hhv. fugtig og tør aske årligt. Det fremgår af Tabel 1, Appendiks II, at gennemsnittet for halm- og flisfyrede varmekværker er hhv. 0,4 og 0,7 ng/kg I-TEQ. Dette er noget lavere end for halmfyr, hvilket formodentlig afspejler de mere ensartede og optimale driftsbetingelser, der er mulige i varmekværker som følge af bedre overvågning, styring og regulering af brændsel- og lufttilførsel, temperaturer osv., samt kontinuerlig drift og professionel pasning. Forskellen mellem halm- og flisfyrede værker er ikke stor, hvorfor brændslets indflydelse (indenfor de variationer der forekommer i praksis) på PCDD/F dannelsen ser ud til at være forholdsvis behersket, hvilket også blev konkluderet for halmfyr. Halm kan derfor sammenlignes med træflis hvad PCDD/F indholdet i asken angår.

Figur 6 viser de relative congener profiler (dvs. % I-TEQ bidrag) for varmekværker. Som det ses, er der kun mindre forskelle mellem halm- og flisfyrede værker. Det ses endvidere, at profilen for varmekværker adskiller sig fra halmfyr ved at bidraget fra 2,3,4,7,8-PeCDF helt mangler og at 2,3,7,8-TCDD og 1,2,3,7,8-PeCDD congenerene dominerer.



Figur 6. Relativ congener profil, % I-TEQ bidrag for hver congener. Gennemsnit for aske fra halm- og flisfyrede varmekværker.

Brændeovn

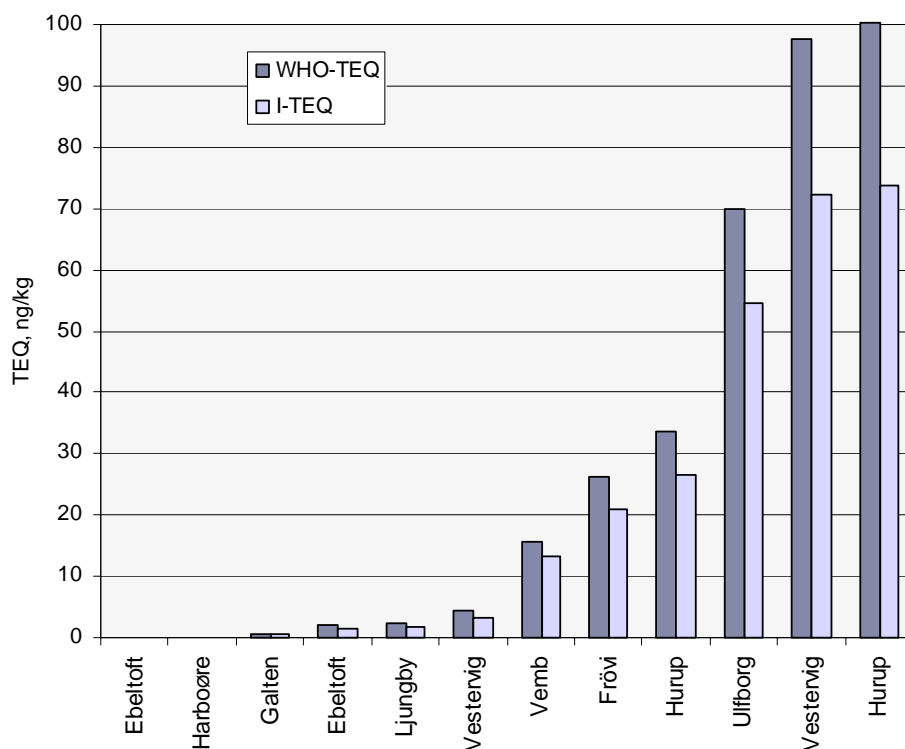
Asken fra villa-brændeovnen indeholder 0,03 ng/kg WHO-TEQ, hvilket er det lavest fundne indhold i aske fra et af varmekværkerne (Græsted), og lavere end for de undersøgte halmfyr. Denne brændeovn er fyret udelukkende med træ fra samme villa-grund. Komposteret haveaffald fra samme villagrund havde et indhold på 4,8 ng/kg I-TEQ, hvilket er betydeligt højere end indholdet i asken. Andre undersøgelser tyder på, at indholdet i komposten hovedsageligt stammer fra deposition over området, og at den til en vis grad er partikelbundet (Vikelsøe, 2003). Dette kunne tyde på, at selvom der findes en ret høj PCDD/F deposition over et område medfører det ikke umiddelbart et højt indhold i asken fra forbrænding af biomasse produceret på samme område. På grund af det lave niveau, der medfører at mange kongener ikke kan påvises, og fordi der kun er foretaget en enkelt måling, er det ikke meningsfuldt at vise nogen congener profil.

3.3 Flisfyr

Resultaterne fra forbrænding af træflis i mindre flisfyr fra forskellige danske og svenske lokaliteter er vist i Appendiks II, Tabel 3. Disse data er velvilligt stillet til rådighed for nærværende undersøgelse af Forskningscenter for Skov & Landskab (FSL).

TEQ-værdier

Figur 7 viser PCDD/F koncentration for alle prøver i ng/kg I-TEQ og WHO-TEQ. Det ses at også for flisfyr er WHO-TEQ noget højere end I-TEQ, også her pga. 1,2,3,7,8-PeCDD indholdet som har en højere WHO-toxicitetsfaktor (1) end I-toxicitetsfaktor (0,5). Ellers adskiller flisfyr sig på flere måder fra de mindre halmfyr og varmekærker. Dels ved at gennemsnitsværdien, 18 ng/kg I-TEQ, er betydeligt højere, og dels ved at udvise langt større variationer, idet de målte værdier varierer fra 0,02-74 ng/kg I-TEQ svarende til en faktor 4500. Minimumsværdien er sammenlignelig med halmfyr/varmekærker, mens den maksimale værdi langt overstiger ikke alene værdierne for halmfyr, men også for de publicerede resultater omtalt tidligere (Polandt & Marutzky, 1994; Ohme & Müller, 1995; Someshwar, 1996; Wunderli et al., 2000).



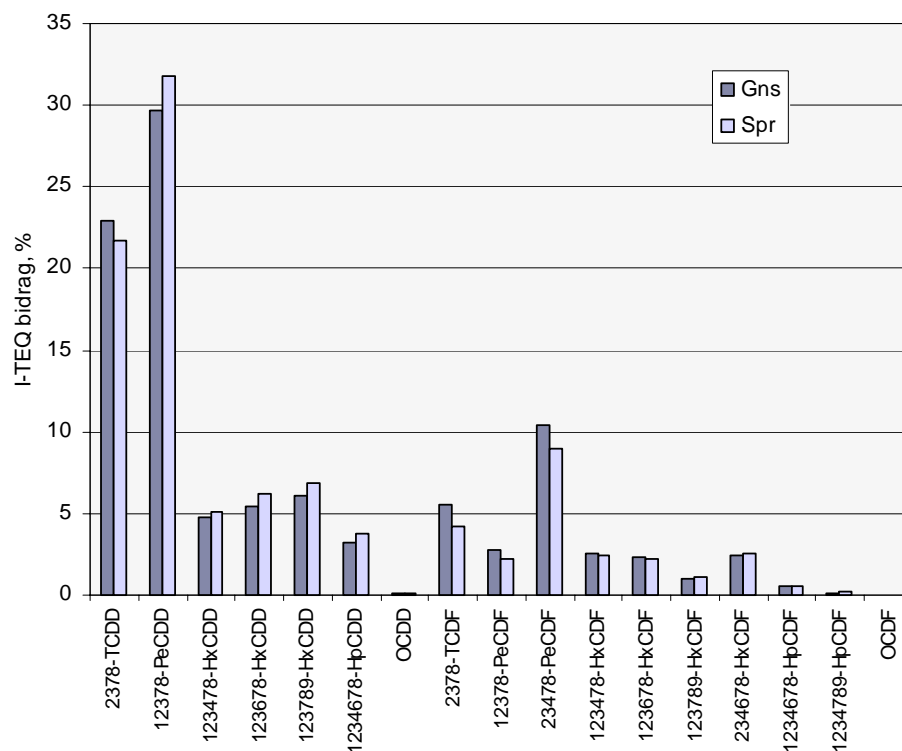
Figur 7. PCDD/F i aske fra flisfyr, ng/kg WHO-TEQ og I-TEQ

Den overraskende store variation er bemærkelsesværdig og vanskelig at forklare. Det er usandsynligt at årsagen er variationer i det anvendte træflis, som er et ret ensartet brændsel. Dette viser sig også i den ringe forskel mellem danske og svenske værdier, idet sidstnævnte (Ljungby og Frövi) ligger helt inden for det danske koncentrationsområde. Dette antyder, at variation i brændslet betyder mindre end andre forhold. Disse forhold kan kun være driftsforholdene og for-

brændingsbetingelserne, og muligvis fyrenes konstruktion. Der er to prøver fra Ebeltoft, hvoraf den med højeste indhold er cyklonaske som forventeligt er højere end bundaske, ligesom det er tilfældet for affaldsforbrændingasanlæg, hvor flyveasken altid har højere indhold af dioxin end slagger (bundaske). Der er også stor forskel på de to prøver fra Vestervig, som dog begge er bundaske.

Congener profil

Figur 8 viser den relative congener profil for gennemsnit og spredning af flisfyrsasken. Som det ses, betyder de lavere dioxiner mest, idet 1,2,3,7,8-PeCDD bidrager med 30%, og 2,3,7,8-TCDD med 23 %, mens furanerne bidrager med under 11%. Dette er til forskel fra halmfyr, hvor furanerne bidrog mest. De indbyrdes furan-forhold er dog sammenlignelig med de tilsvarende for halmfyr, idet 2,3,4,7,8-PeCDF er mest betydende fulgt af 2,3,7,8-TCDF. Desuden udgør hexa- og hepta dioxiner (HxCDD og HpCDD) en kendelig andel, hvilket også er anderledes end for halmfyrene.



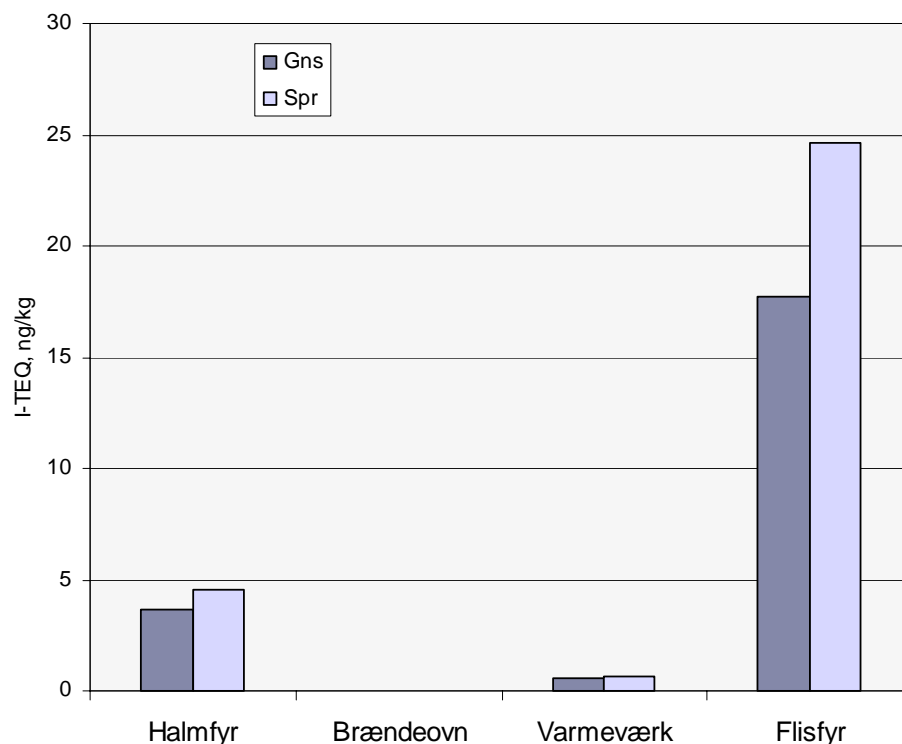
Figur 8. Relativ congenerprofil (% I-TEQ bidrag for hver congener). Gennemsnit og spredning for 12 askeprøver fra flisfyr.

3.4 Oversigt

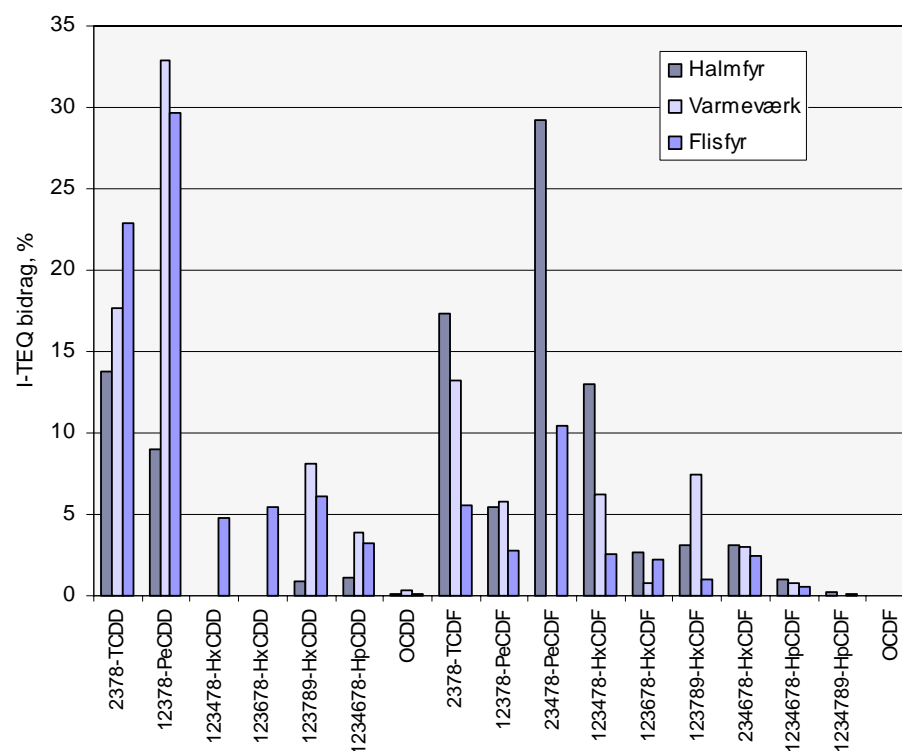
De vigtigste resultater af undersøgelsen er sammenfattet i Figur 9 og Figur 10.

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

Figur 10 viser en oversigt over relative congenerprofiler af gennemsnit for hver asketype, og den giver et overblik over ligheder og forskelle.



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



Figur 10 Relativ congenerprofil, % I-TEQ bidrag for hver congener. Samlet gennemsnit for aske fra halmfyr, varmekværker og flisfyr.

[Tom side]

4 Konklusion

Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) har i forbindelse med Miljøstyrelsens Dioxinmåleprogram 2001-2003 i 2002 gennemført målinger af dioxinindholdet i 23 prøver af bioaske fra mindre halmfyrede gårdfyre (7 prøver), fra en række mindre varmekærter, hvor der overvejende er anvendt træflis (2 prøver) eller halm (2 prøver), samt en række flisfyre, hvori der udelukkende er anvendt træflis (12 prøver). Geografisk set er prøverne fordelt over det meste af landet. Formålet med undersøgelsen har været at bidrage til en fastlæggelse af massebalancen for dioxin, kilder og emissioner.

Undersøgelsen viser, at mens resultaterne fra de halmfyrede gårdfyre (af stoker typen) giver ret store variationer (RSD = 125%) med et gennemsnitligt indhold af dioxin på 3,7 ng/kg I-TEQ, hvilket er sammenligneligt med udenlandske undersøgelser, så giver de mindre varmekærter et betydeligt lavere gennemsnitligt indhold, 0,6 ng/kg I-TEQ. Varmekærter som kun anvender træflis giver derimod et betydeligt højere gennemsnitligt indhold, 24,0 ng/kg I-TEQ, ligeledes med store variationer (RSD = 145%). Den eneste prøve fra en privat brændeovn har et meget lavt indhold, 0,03 ng/kg I-TEQ.

For halmfyrene formodes det, at forskelle i forbrændings- og driftsforholdene betyder mere for PCDD/F indholdet i asken end forskelle i halmens beskaffenhed (muligvis bortset fra fugtindholdet). Med en årlig produktion på anslået 1 mio. tons aske fra fyre af denne type svarer det til en årlig emission på ca. 3,7 g I-TEQ. Denne værdi er ca. fire gange lavere end den skønnede årlige emission på omkring 16 g I-TEQ fra røggas til luften fra kommunale affaldsforbrændingsanlæg, men til gengæld omkring to gange højere end det skønnede årlige bidrag fra spildevandsslam og lidt højere end i byjord fra parker.

Resultatet af undersøgelser af prøver fra de halm- og flisfyrede varmekærter viser et noget lavere niveau (gennemsnitligt 0,6 ng/kg I-TEQ) end for halmfyrene, hvilket formodentlig i højere grad skyldes mere optimale driftsforhold end egentlige forskelle i brændslet.

Resultaterne for de flisfyrede værker viser meget store variationer og en gennemsnitlig værdi (18 ng/kg I-TEQ) som ligger betydeligt højere end for halmfyre og øvrige undersøgte varmekærter. Der er ikke fundet nogen direkte årsag til den store variation, men den formodes at skyldes forskelle i såvel driftsforhold som i fyrenes konstruktion. Også kongener profilen for disse fyre er forskellig fra de tilsvarende for halmfyrene.

[Tom side]

5 Referencer

Chagger, H.K., Kendall, A., McDonald, A., Pourkashanian, M., Williams, A. Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion. *Applied Energy* 60, 101-114, 1998.

Dyrnum, O., Warnø, K., Manscher, O., Vikelsøe, J., Grove, A., Hansen, K.J., Aagaard Nielsen, P., Madsen, H. Miljørapport nr. 149. Emissionsundersøgelser for pejse og brændeovne. Miljøministeriet, 1990.

Hansen E., Hansen, C.L. Substance Flow Analysis for Dioxin 2002. Environmental project no. 811, Danish EPA (electronic edition www.mst.dk, chemistry), 2003.

Hansen, K.J., Vikelsøe, J., Madsen, H. Miljøprojekt nr. 249. Emission af dioxiner fra pejse og brændeovne. Miljøstyrelsen, 68 pp, 1994.

Lassen, P., Jacobsen, C., Pécseli, M. Metodeudvikling/-validering af analysemetode for udvalgte polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH'er) i bioaske. DMU rapport, under trykning.

Petersen, H. Privat kommunikation. Miljøstyrelsen, 2003.

Oehme, M., Müller, M.D. Levels and congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid residues from wood-fired boilers. Influence of combustion conditions and fuel type. *Chemosphere* 30(8), 1527-1539, 1995.

Pohlandt, K., Marutzky, R. Concentration and distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDF) in wood ash. *Chemosphere* 28(7), 1311-1314, 1994.

Someshwar, A.V. Wood and combination wood-fired boiler ash characterization. *Journal of Environmental Quality* 25, 962-972, 1996.

Tame, N.W., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M. Assessing influence of experimental parameters on formation of PCDD/F from ash derived from fires of CCA-treated wood. *Environmental Science & Technology* 37 (18), 4148-4156, 2003.

Vikelsøe, J., Madsen, H., Hansen, K. Emission of dioxins from Danish wood-stoves. *Chemosphere* 29, 2019-2027, 1994.

Vikelsøe, J. Det Danske Dioxin Monitorings Program. Mere viden om kilder og emissioner. Statusrapport for dioxinmåleprogrammet på DMU, april 2003.

Vikelsøe, J., Johansen, E. The Danish Dioxin Monitoring Programme I. Dioxin in Danish Soil: A Field Study of Selected Urban and Rural Locations. NERI Technical Report, in press (2004).

Wunderli, S., Zennegg, M., Doležal, I.S., Gujer, E., Moser, U., Wolfensberger, M., Hasler, P., Noger, D., Studer, C., Karlaganis, G. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in solid residues from wood combustion by HRGC/HRMS. *Chemosphere* 40, 641-649, 2000.

Appendiks I

Toxicitets-ækvivalenter (TEQ)

Antallet af toxicitets-ækvivalenter er et mål for prøvens samlede giftighed, der normalt anvendes til en miljømæssig vurdering. Den beregnes ud fra koncentrationen af de enkelte kongenerer, som hver har meget forskellig giftighed (toxicitet). Der findes flere forskellige systemer til dette formål, og i dag er WHO toxicitets-ækvivalenter (WHO-TEQ) det mest anerkendte. Til sammenligning med tidligere resultater anføres her tillige de internationale toxicitets-ækvivalenter (I-TEQ) som normalt anvendes til aske og røggas. Toxicitets-ækvivalenterne udtrykker giftigheden af de enkelte kongener i forhold til giftigheden af 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin), der er den giftigste ("Seveso" dioxin). Toxicitets-ækvivalenter beregnes ved at multiplicere koncentrationen af hver kongener med en tilsvarende toxicitets-ækvivalentfaktor (TEF = Toxic Equivalent Factor), hhv. WHO-TEF og I-TEF, og derefter addere bidragene efter formlen:

$$\text{TEQ} = \sum C_i \cdot \text{TEF}_i \text{ (ng/kg ts)}$$

hvor

TEQ = toxicitets-ækvivalent koncentration i prøven (ng/kg ts)

C_i = koncentration af i 'te kongener i prøven (ng/kg ts)

TEF_i = toxicitets-ækvivalentfaktor for den i 'te kongener (ubenævnt tal)

Resultatet af beregningen er WHO-TEQ eller I-TEQ afhængigt om der anvendes WHO-TEF eller I-TEF. TEQ er i begge tilfælde i samme enhed som for de enkelte kongener, d.v.s. ng/kg ts og svarer i princippet til den koncentration af 2,3,7,8-TCDD, der ville have samme toxicitet som prøven.

Tabel 1. Toxicitets-ækvivalent faktorer

	Toxicitetsækvivalent faktorer (TEF)	
	WHO-TEF	I-TEF
2378-TCDD	1	1
12378-PeCDD	1	0,5
123478-HxCDD	0,1	0,1
123678-HxCDD	0,1	0,1
123789-HxCDD	0,1	0,1
1234678-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,001
2378-TCDF	0,1	0,1
12378-PeCDF	0,05	0,05
23478-PeCDF	0,5	0,5
123478-HxCDF	0,1	0,1
123678-HxCDF	0,1	0,1
123789-HxCDF	0,1	0,1
234678-HxCDF	0,1	0,1
1234678-HpCDF	0,01	0,01
1234789-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,0001	0,001

Appendiks II

Tabel 1. Indhold af PCDD/F i bioaske (bund) fra mindre halmfyr på gårde ved Århus.

DMU-nr.	1-1533	1-1534	1-1535	1-1536	1-1537	1-1538	1-1539
Asketype	bund	bund	bund	bund	bund	bund	bund
Lokalitet	Yderup	Borum	Sabro	Kasted	Eldsted	Mejlby	Løgten
Brændselstype	halm	halm	halm	halm	halm	halm	halm
Fyr	gårdfyr	gårdfyr	gårdfyr	gårdfyr	gårdfyr	gårdfyr	gårdfyr
Fabrikat	Faust	Skelhøje	Faust	Pilevang	Faust	Faust	Brd. Beck
Mængde (g tørst.)	20,14	20,01	20,19	20,42	20,24	20,26	20,02
Congener (ng/kg ts)							
2378-TCDD	0,3	i.d.	i.d.	i.d.	0,5	1,4	1,4
12378-PeCDD	1,3	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	3,3	i.d.
123478-HxCDD	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
123678-HxCDD	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.
123789-HxCDD	1,1	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	1,2	i.d.
1234678-HpCDD	4,8	0,9	4,2	0,4	2,9	4,1	10
OCDD	3,0	0,6	9,8	i.d.	2,8	2,2	22
2378-TCDF	2,9	4,3	1,4	1,5	5,4	13	16
12378-PeCDF	1,8	1,9	i.d.	1,0	2,3	13	7,8
23478-PeCDF	0,4	0,8	i.d.	i.d.	2,3	9,6	2,0
123478-HxCDF	1,2	1,5	i.d.	i.d.	2,7	7,2	21
123678-HxCDF	0,7	0,9	i.d.	i.d.	i.d.	5,3	i.d.
123789-HxCDF	0,3	0,4	i.d.	i.d.	i.d.	7,4	i.d.
234678-HxCDF	0,6	i.d.	i.d.	i.d.	0,7	3,1	3,7
1234678-HpCDF	1,6	1,3	1,9	i.d.	2,2	8,9	11
1234789-HpCDF	0,3	0,5	i.d.	i.d.	i.d.	1,2	2,4
OCDF	0,9	0,9	i.d.	i.d.	0,8	1,4	i.d.
WHO-TEQ	2,6	1,3	0,2	0,2	2,7	14	7,1
I-TEQ	2,0	1,3	0,2	0,2	2,7	12	7,2
Ref.-fil: 5770-11							

i.d.: ikke detekteret (under detektionsgrænsen, se Tabel 2)

Table 2. Indhold af PCDD/F i bioaske (bund) fra brændeovn og varmekærker.

DMU-nr.	2-0426	1-1033	1-1036	1-1039	1-1042	Blind 10	
Prøvetype	bundaske	bundaske	bundaske	bundaske	bundaske	lab.-blind	
Lokalitet	Virum	Rdb	Hng	Gst	Hrp		
Brændsel	træ	halm	halm	træflis	træflis		
Fyr	brændeovn	varmekærk	varmekærk	varmekærk	varmekærk		
Mængde (g tørst.)	10,05	10,08	20,12	19,96	19,97		
Congener (ng/kg ts)							Detektions grænser
2378-TCDD	i.d.	i.d.	0,1	i.d.	0,3	0,1	0,2
12378-PeCDD	i.d.	i.d.	0,5	i.d.	1,0	i.d.	0,1
123478-HxCDD	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	0,02
123678-HxCDD	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	0,01
123789-HxCDD	i.d.	i.d.	0,2	i.d.	1,6	i.d.	0,2
1234678-HpCDD	2,1	2,4	1,7	i.d.	4,5	i.d.	0,2
OCDD	4,1	2,0	2,3	i.d.	2,0	1,0	1,4
2378-TCDF	0,1	0,5	1,0	0,3	1,1	0,1	0,2
12378-PeCDF	i.d.	i.d.	0,6	i.d.	1,9	0,1	0,2
23478-PeCDF	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	0,4	0,4
123478-HxCDF	i.d.	i.d.	0,5	i.d.	0,9	i.d.	0,3
123678-HxCDF	i.d.	i.d.	0,2	i.d.	i.d.	i.d.	0,1
123789-HxCDF	i.d.	0,8	0,2	i.d.	0,7	i.d.	0,1
234678-HxCDF	i.d.	i.d.	0,3	i.d.	0,4	i.d.	0,1
1234678-HpCDF	i.d.	i.d.	0,9	i.d.	0,9	i.d.	0,4
1234789-HpCDF	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	i.d.	0,6
OCDF	i.d.	i.d.	0,5	i.d.	i.d.	i.d.	1,8
WHO-TEQ	0,03	0,1	0,9	0,03	1,9	0,3	
I-TEQ	0,03	0,1	0,7	0,03	1,4	0,3	
Ref.-fil: 5770-11							

i.d.: ikke detekteret (under detektionsgrænsen)

Table 3. Indhold af PCDD/F i bioaske (bundaske) fra mindre flisfyre.[§]

DMU-nr.	2-0143	2-0144	2-0145	2-0146	2-0147	2-0148	2-0152
Asketype	bund	bund	bund	bund	bund	bund	bund
Lokalitet	Hrp-1	Hrp-2	Vtv-1	Vtv-2	Hbø	Veb	Ubg
Brændsel	træflis	træflis	træflis	træflis	træflis	træflis	træflis
Fyr	flisfyre	flisfyre	flisfyre	flisfyre	flisfyre	flisfyre	flisfyre
Mængde, g tørstof	9,36	20,07	12,19	20,06	20,34	20,02	20,70
Congener (ng/kg ts)							
2378-TCDD	9,3	18	17	0,8	0,0	2,4	8,1
12378-PeCDD	14	53	5	1,9	i.d.	4,9	31
123478-HxCDD	9,9	34	37	1,1	i.d.	2,0	29
123678-HxCDD	9,3	43	39	2,0	i.d.	2,8	44
123789-HxCDD	9,9	50	42	2,7	i.d.	3,1	50
1234678-HpCDD	37	180	200	12	2,1	13	290
OCDD	8,8	55	85	5,2	3,0	4,4	110
2378-TCDF	15	27	32	2,1	0,3	19	20
12378-PeCDF	13	29	30	2,7	0,2	14	31
23478-PeCDF	6,2	12	13	0,2	i.d.	5,4	10
123478-HxCDF	5,3	11	14	1,2	i.d.	6,6	18
123678-HxCDF	4,6	11	12	1,0	i.d.	5,0	18
123789-HxCDF	2,0	5,0	5,1	0,5	i.d.	2,0	8,6
234678-HxCDF	4,4	13,	13	1,2	0,3	5,8	20
1234678-HpCDF	9,8	28	30	3,0	0,9	10	49
1234789-HpCDF	1,4	5,2	7,1	0,7	i.d.	2,0	14
OCDF	3,1	9,8	14	1,7	i.d.	2,9	29
WHO-TEQ	34	100	98	4,3	0,1	16	70
I-TEQ	27	74	72	3,3	0,1	13	55
Ref.-fil: 5762-23							

[§]Data velvilligt stillet til rådighed af Forskningscenter for Skov & Landskab, Hørsholm.

Table 3 (continued). Indhold af dioxin (PCDD/F) i bioaske (bund- og flyveaske) fra mindre flisfyr.[§]

DMU-nr.	2-0149	2-0150	2-0151	2-0153	2-0154	Blind		
Asketype	bund	bund	flyve	bund	bund	Lab.-blind		
Lokalitet	Glt	Ebt-1	Ebt-2	Lgb	Frv			
Brændsel	træflis	træflis	træflis	træflis	træflis			
Fyr	flisfyr	flisfyr	flisfyr	flisfyr	flisfyr			
Mængde, g tørstof	20,18	20,15	20,65	20,49	20,33			
Congener, ng/kg						Detektionsgrænser		
2378-TCDD	0,0	i.d.	0,3	0,4	6,0	0,1	0,1	
12378-PeCDD	0,2	i.d.	0,9	1,2	10,9	i.d.	0,0	
123478-HxCDD	0,2	i.d.	0,4	0,5	13,7	i.d.	0,1	
123678-HxCDD	0,1	i.d.	0,3	0,8	8,1	i.d.	0,0	
123789-HxCDD	0,1	0,1	0,3	1,0	9,3	i.d.	0,1	
1234678-HpCDD	0,9	0,2	1,7	5,2	58,2	i.d.	0,1	
OCDD	1,1	i.d.	0,5	2,0	18,9	1,0	1,0	
2378-TCDF	1,1	i.d.	3,2	1,4	12,5	0,1	0,3	
12378-PeCDF	1,3	i.d.	2,8	1,3	12,4	0,1	0,1	
23478-PeCDF	i.d.	i.d.	0,3	0,0	5,6	0,4	0,5	
123478-HxCDF	0,4	i.d.	0,5	0,6	3,7	i.d.	0,3	
123678-HxCDF	0,2	0,05	0,4	0,5	3,1	i.d.	0,1	
123789-HxCDF	0,1	i.d.	0,2	0,1	0,9	i.d.	0,1	
234678-HxCDF	0,2	i.d.	0,5	0,5	2,6	i.d.	0,0	
1234678-HpCDF	0,4	i.d.	0,5	1,1	5,2	i.d.	0,2	
1234789-HpCDF	i.d.	i.d.	0,2	0,2	0,6	i.d.	0,2	
OCDF	0,3	i.d.	i.d.	0,6	1,2	i.d.	0,9	
WHO-TEQ	0,6	0,02	2,0	2,3	26,3	0,3		
I-TEQ	0,5	0,02	1,6	1,7	20,9	0,3		
Ref.-fil: 5762-23								

i.d.: ikke detekteret (under detektionsgrænsen)

[§]Data velvilligt stillet til rådighed af Forskningscenter for Skov & Landskab, Hørsholm.

Table 4. Dioxin i bioaske (bundaske). Gennemsnit, minimum og maksimum, ng/kg

Fyr	Gårdfy				Ovn	Varmeværker		Mindre flisfy		
Brændsel	Halm				Brænde	Halm	Træflis	Træflis		
Statistik	Gns	Gns	Min	Maks	Enkelt	Gns	Gns	Gns	Min	Maks
n	7	5	7	7	1	2	2	11	11	11
Kommentar	alle	laveste								
Congener, ng/kg										
2378-TCDD	0,5	0,1	0,3	1,4	i.d.	0,1	0,1	5,7	0,01	18
12378-PeCDD	0,7	0,3	1,3	3,3	i.d.	0,2	0,5	15	0,21	53
123478-HxCDD	0,0	0,0	0,0	0,0	i.d.	0,0	0,0	12	0,16	37
123678-HxCDD	0,0	0,0	0,0	0,0	i.d.	0,0	0,0	14	0,10	44
123789-HxCDD	0,3	0,2	1,1	1,2	i.d.	0,1	0,8	15	0,09	50
1234678-HpCDD	3,9	2,6	0,4	10	2,1	2,0	2,2	73	0,22	290
OCDD	5,8	3,2	0,6	22	4,1	2,2	1,0	27	1,1	110
2378-TCDF	6,4	3,1	1,4	16	0,1	0,7	0,7	12	0,31	31
12378-PeCDF	4,0	1,4	1,0	13	i.d.	0,3	1,0	12	0,22	31
23478-PeCDF	2,2	0,7	0,4	9,6	i.d.	0,0	0,0	4,8	0,05	13
123478-HxCDF	4,8	1,1	1,2	21	i.d.	0,2	0,5	5,5	0,35	18
123678-HxCDF	1,0	0,3	0,7	5,3	i.d.	0,1	0,0	5,0	0,05	18
123789-HxCDF	1,2	0,1	0,3	7,4	i.d.	0,5	0,4	2,2	0,07	9
234678-HxCDF	1,2	0,3	0,6	3,7	i.d.	0,1	0,2	5,5	0,22	20
1234678-HpCDF	3,8	1,4	1,3	11	i.d.	0,5	0,4	12	0,39	49
1234789-HpCDF	0,6	0,2	0,3	2,4	i.d.	0,0	0,0	2,8	0,22	14
OCDF	0,6	0,5	0,8	1,4	i.d.	0,2	0,0	5,6	0,28	29
WHO-TEQ	4,0	1,4	0,2	14	0,03	0,5	1,0	32	0,02	100
I-TEQ	3,7	1,3	0,2	12	0,03	0,4	0,7	24	0,02	74

i.d.: ikke detekteret (under detektionsgrænsen)

Gns: Gennemsnit. Min: Minimum værdi. Maks: Maksimum værdi. n: Antal

Forkortelser

2378-TCDD	2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin
12378-PeCDD	1,2,3,7,8-pentachlordibenzo-p-dioxin
123478-HxCDD	1,2,3,4,7,8-pentachlordibenzo-p-dioxin
123678-HxCDD	1,2,3,6,7,8-hexachlordibenzo-p-dioxin
123789-HxCDD	1,2,3,7,8,9-hexachlordibenzo-p-dioxin
1234678-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-heptachlordibenzo-p-dioxin
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-octachlordibenzo-p-dioxin
2378-TCDF	2,3,7,8-tetrachlordibenzofuran
12378-PeCDF	1,2,3,7,8-pentachlordibenzofuran
23478-PeCDF	2,3,4,7,8-pentachlordibenzofuran
123478-HxCDF	1,2,3,4,7,8-hexachlordibenzofuran
123678-HxCDF	1,2,3,6,7,8-hexachlordibenzofuran
123789-HxCDF	1,2,3,7,8,9-hexachlordibenzofuran
234678-HxCDF	2,3,4,6,7,8-hexachlordibenzofuran
1234678-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-heptachlordibenzofuran
1234789-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-heptachlordibenzofuran
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-octachlordibenzofuran
g	gram, 10 ³ kg
Gns	gennemsnit
HR-GC/MS	kombineret højtopløsende gaskromatografi-massespektrometri
i.d.	ikke detekteret
I-TEQ	international toxicitetsækvivalenter
Maks	maksimumsværdi
Min	minimumsværdi
mio.	million(er)
n	antal
µg	mikrogram, 10 ⁻⁹ kg
ng	nanogram, 10 ⁻¹² kg
PCDD	polychlorerede dibenzo-p-dioxiner
PCDF	polychlorerede dibenzofuraner
PCDD/F	PCDD og/eller PCDF
Spr	spredning
TEF	toxicitetsækvivalent faktor
t	tons, 10 ³ kg
ts	tørstof
WHO-TEQ	WHO toxicitetsækvivalenter

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser – DMU – er en forskningsinstitution i Miljøministeriet.
DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

*Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings- og Udviklingssektion
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø*

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejlsøvej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

*Overvågningssektionen
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Ferskvandsøkologi
Afd. for Marin Økologi
Projektchef for det akvatiske område*

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12-14, Kalø
8410 Rønne
Tlf.: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 15

Afdeling for Vildtbiologi og Biodiversitet

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger.
Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.
I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2002

- Nr. 426: Statistisk optimering af monitoringsprogrammer på miljøområdet. Eksempler fra NOVA-2003. Af Larsen, S.E., Jensen, C. & Carstensen, J. 195 s. (elektronisk)
- Nr. 427: Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2001. By Kemp, K. & Palmgren, F. 32 pp. (electronic)

2003

- Nr. 428: Vildtbestande, jagt og jagttider i Danmark 2002. En biologisk vurdering af jagtens bæredygtighed som grundlag for jagttidsrevisionen 2003. Af Bregnballe, T. et al. 227 s. (elektronisk)
- Nr. 429: Movements of Seals from Rødsand Seal Sanctuary Monitored by Satellite Telemetry. Relative Importance of the Nysted Offshore Wind Farm Area to the Seals. By Dietz, R. et al. 44 pp. (electronic)
- Nr. 430: Undersøgelse af miljøfremmede stoffer i gylle. Af Schwærter, R.C. & Grant, R. 60 s. (elektronisk)
- Nr. 432: Metoder til miljøkonsekvensvurdering af økonomisk politik. Af Møller, F. 65 s. (elektronisk)
- Nr. 433: Luftforurening med partikler i København. En oversigt. Af Palmgren, F., Wåhlin, P. & Loft, S. 77 s. (elektronisk)
- Nr. 434: Forsøgsprojekt Døstrup Dambrug. Resultater og konklusioner. Af Fjordback, C. et al. 270 s., 150,00 kr.
- Nr. 435: Preliminary Assessment based on AQ Modelling. Ploiesti Agglomeration in Romania. Assistance to Romania on Transposition and Implementation of the EU Ambient Air Quality Directives. By Jensen, S.S. et al. 53 pp. (electronic)
- Nr. 436: Naturplanlægning - et system til tilstandsvurdering i naturområder. Af Skov, F., Buttenschøn, R. & Clemmensen, K.B. 101 s. (elektronisk)
- Nr. 437: Naturen i hverdagslivsperspektiv. En kvalitativ interviewundersøgelse af forskellige danskeres forhold til naturen. Af Læssøe, J. & Iversen, T.L. 106 s. (elektronisk)
- Nr. 438: Havterne i Grønland. Status og undersøgelser. Af Egevang, C. & Boertmann, D. 69 s. (elektronisk)
- Nr. 439: Anvendelse af genmodificerede planter. Velfærdsøkonomisk vurdering og etiske aspekter. Af Møller, F. 57 s. (elektronisk)
- Nr. 440: Thermal Animal Detection System (TADS). Development of a Method for Estimating Collision Frequency of Migrating Birds at Offshore Wind Turbines. By Desholm, M. 25 pp. (electronic)
- Nr. 441: Næringsstofbalancer på udvalgte bedrifter i Landovervågningen. Af Hansen, T.V. & Grant, R. 26s. (elektronisk)
- Nr. 442: Emissionsfaktorer og emissionsopgørelse for decentral kraftvarme. Eltra PSO projekt 3141. Kortlægning af emissioner fra decentrale kraftvarmeværker. Delrapport 6. Af Nielsen, M. & Illerup, J.B. 113 s. (elektronisk)
- Nr. 443: Miljøøkonomisk analyse af skovrejsning og braklægning som strategier til drikkevandsbeskyttelse. Af Schou, J.S. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 444: Tungmetaller i tang og musling ved Ivittuut 2001. Af Johansen, P. & Asmund, G. 32 s. (elektronisk)
- Nr. 445: Modeller til beskrivelse af iltsvind. Analyse af data fra 2002. Af Carstensen, J. & Erichsen, A.C. 60 s. (elektronisk)
- Nr. 447: Modelanalyser af mobilitet og miljø. Slutrapport fra TRANS og AMOR II. Af Christensen, L. & Gudmundsson, H. 114 s. (elektronisk)
- Nr. 448: Newcastle Disease i vilde fugle. En gennemgang af litteraturen med henblik på at udpege mulige smittekilder for dansk fjerkræ. Af Therkildsen, O.R. 61 s. (elektronisk)
- Nr. 449: Marin recipientundersøgelse ved Thule Air Base 2002. Af Glahder, C.M. et al. 143 s. (elektronisk)
- Nr. 450: Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2002. By Kemp, K. & Palmgren, F. 36 pp. (electronic)
- Nr. 451: Effekter på havbunden ved passage af højhastighedsfærger. Af Dahl, K. & Kofoed-Hansen, H. 33 s. (elektronisk)
- Nr. 452: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2002/03 i Danmark. Wing Survey from the 2002/03 Hunting Season in Denmark. Af Clausager, I. 66 s.
- Nr. 453: Tålegrænser for kvælstof for Idom Hede, Ringkøbing Amt. Af Nielsen, K.E. & Bak, J.L. 48 s. (elektronisk)
- Nr. 454: Naturintegration i Vandmiljøplan III. Beskrivelse af tiltag der, ud over at mindske tilførsel af næringsstoffer fra landbrugsdrift til vandområder, også på anden vis kan øge akvatiske og terrestriske naturværdier. Af Andersen, J.M. et al. 67 s. (elektronisk)
- Nr. 455: Kvantificering af næringsstoffers transport fra kilde til recipient samt effekt i vandmiljøet. Modeltyper og deres anvendelse illustreret ved eksempler. Nielsen, K. et al. 114 s. (elektronisk)
- Nr. 456: Opgørelse af skadevirkninger på bundfaunaen efter iltsvindet i 2002 i de indre danske farvande. Af Hansen, J.L.S. & Josefson, A.B. 32 s. (elektronisk)
- Nr. 457: Kriterier for gunstig bevaringsstatus. Naturtyper og arter omfattet af EF-habitatdirektivet & fugle omfattet af EF-fuglebeskyttelsesdirektivet. Af Søgaard, B. et al. 2. udg. 460 s. (elektronisk)
- Nr. 458: Udviklingen i Vest Stadil Fjord 2001-2002. Af Søndergaard, M. et al. 25 s. (elektronisk)
- Nr. 459: Miljøøkonomiske beregningspriser. Forprojekt. Af Andersen, M.S. & Strange, N. 88 s. (elektronisk)
- Nr. 460: Aerosols in Danish Air (AIDA). Mid-term report 2000-2002. By Palmgren, F. et al. 92 pp. (electronic)

[Tom side]

Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

ISBN 87-7772-765-7
ISSN 1600-0048