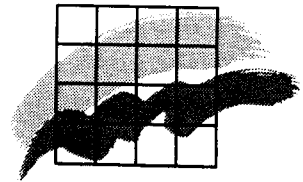


Analyse af dioxin og pentachlor- phenol i nye textiler

Faglig rapport fra DMU, nr 166
1996

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser



Analyse af dioxin og pentachlor- phenol i nye textiler

Faglig rapport fra DMU, nr 166

Jørgen Vikelsøe
Elsebeth Johansen
Afdeling for Miljøkemi

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
August 1996

Datablad

Titel: Analyse af dioxin og pentachlorphenol i nye tekstiler

Forfattere: Jørgen Vikelsøe, Elsebeth Johansen
Afdeling: Afdeling for Miljøkemi

Serietitel og nummer: Faglig rapport fra DMU, nr. 166

Udgiver: Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser©

Udgivelsesmåned og år: August 1996

Laboratoriemålinger: Elsebeth Johansen

ETB: Majbritt Pedersen-Ulrich

Bedes citeret: Vikelsøe, J. & Johansen, E. (1996): Analyse af dioxin og pentachlorphenol i nye tekstiler. Danmarks Miljøundersøgelser. 46 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 166

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Emneord: Dioxin, pentachlorphenol, nye tekstiler

ISBN: 87-7772-273-6

ISSN: 0905-815X

Tryk: Glostrup Offsettryk

Oplag: 100

Sideantal: 46

Pris: kr. 40,- (incl. moms, excl. forsendelse)

Købes hos: Danmarks Miljøundersøgelser Miljøbutikken
Afdeling for Miljøkemi Information & bøger
Frederiksborgvej 399 Læderstræde 1
Postboks 358 DK-1201 København K
DK-4000 Roskilde Tel.: +45 33 93 92 92
Tel.: +45 46 30 12 00 Fax.: +45 33 92 76 90
Fax.: +45 46 30 11 14

Indholdsfortegnelse

Forord 5

Sammendrag 7

Summary 8

1 Indledning 11

2 Prøver 13

3 Analysemetode for dioxin og pentachlor-phenol i
textiler 15

3.1 Forbehandling af tekstilprøve 15

3.2 Ekstraktion 15

3.2.1 Oprensning ved væskekromatografi til PCDD/F
analyse 16

3.2.2 Ekstern standard 16

3.2.3 Gaschromatografi ved tetra- til hexa-chloreret PC-
DD/F 17

3.2.4 Massespektrometri ved tetra- til hexa-chloreret
PCDD/F 18

3.2.5 Gaskromatografi ved hepta- og octa-chlorerede PC-
DD/F 19

3.2.6 Massespektrometri ved hepta- og octa-chloreret
PCDD/F 20

3.3 Påvisning og identifikation af isomere 20

3.4 Beregninger ved ekstern PCDD/F standard 21

3.5 Beregning af koncentration i den ukendte prøve 22

3.6 Beregning af Tox-ækvivalenter 22

4 Analyse af Pentachlorphenol (PCP) 25

4.1 Basisk og sur udvaskning af råekstrakt 25

4.2 Gaschromatografi ved PCP analyse 26

4.3 Massespektrometri ved PCP-analyse 26

4.5 Beregninger ved PCP analyse 27

5 Resultater 29

6 Referencer 43

7 Forkortelser m.m. 45

Danmarks Miljøundersøgelser 46

Forord

Gennemførelsen af denne undersøgelse er finansieret af midler fra Miljøstyrelsen.

Projektet har været fulgt af en styregruppe bestående af

Elisabeth Paludan, Miljøstyrelsen 10. kontor

Anne Nielsen, Miljøstyrelsen 10. kontor

Anders Carlsen, Miljøstyrelsen 12. kontor

Jørgen Vikelsøe, Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi

Elisabeth Paludan, senere Anne Nielsen, har under projektets forløb været formand for styregruppen og projektkoordinator.

Sammendrag

I 1993 offentliggjordes en undersøgelse udført ved Bayreuth Universitet i Tyskland (*Horstmann & McLachlan, 1993*), der påviste dioxiner (dibenzo-p-dioxiner (PCDD), polychlorerede dibenzofuraner (PCDF)) og pentachlorphenol (PCP) i beklædningsgenstande. Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), Afdeling for Miljøkemi blev af Miljøstyrelsen anmodet om at udføre en lignende undersøgelse i Danmark og at vurdere om evt. fundne dioxiner kan stamme fra PCP anvendelse. PCP indeholder dioxin fra fremstillingen, og anvendes bl.a. til imprægnering af bomuld.

Der blev i alt analyseret 24 T-shirts indkøbt i forskellige lavpris-warehuse, alle af bomuld, både med og uden farve, og nogle forsynet med PVC-tryk. Antallet af undersøgte prøver svarer til Bayreuth-undersøgelsen, som dog omfattede flere typer af tekstiler.

Dioxinindholdet i de undersøgte prøver varierede fra 0,02 til 2,6 ng/kg Nordiske tox-ækvivalenter med et gennemsnit på 0,35 ng/kg. Octa-dioxin (OCDD) indholdet, der betragtes som en indikator for PCP, varierede fra 4 til 35 ng/kg tekstil med et gennemsnit på 13 ng/kg. 15 af prøverne udviser OCDD-indhold over 10 ng/kg, mens de resterende 8 indeholder under 10 ng/kg.

Forholdet mellem de forskellige PCDD og PCDF enkeltstoffer (congenerer) i en prøve udgør en profil ("congener-profilen"), en slags fingeraftryk, der kan være et indicium for kilden til dioxinindholdet. Denne profil er for alle prøverne karakteriseret ved en høj OCDD- og OCDF-koncentration, mens de øvrige stoffer findes i meget lavere koncentrationer. Inden for datamaterialet kan skelnes 3 forskellige karakteristiske profiler.

Atten prøver har en congenerprofil karakteriseret ved høj OCDD. PCP der som nævnt indeholder PCDD/F fra fremstillingen, udviser en lignende profil.

To prøver har en congenerprofil som ligner den foregående med tilføjelse af visse tetra- og pentachlorerede congenere. Kilden til disse er ukendt.

Fire prøver (heraf 3 blå eller grønne) udviser en profil karakteriseret ved forholdsvis høj OCDF. Chloranil-farvestoffer (som er blå eller grønne og som ligeledes kan indeholde PCDD/F fra fremstillingen) udviser en lignende profil.

Disse resultater er i overensstemmelse med Bayreuth-undersøgelserne, hvor de fundne profiler kunne opdeles i chloranil- og PCP-type.

De fem prøver med blå eller grøn farve udviser en svag men statistisk signifikant tendens til forhøjet dioxinindhold sammenlignet med de øvrige prøver.

Pentachlorophenol (PCP) indholdet i prøverne varierer fra 0,5 til 17 ng/g (~ ppb) tekstil med et gennemsnit på 3 ng/g. Der er ingen signifikant korrelation mellem PCP indholdet og dioxinindholdet i prøverne, hvilket man heller ikke fandt ved Bayreuth-undersøgelserne.

Ikke desto mindre formodede man ved nævnte undersøgelse, at imprægnering med PCP var hovedkilden til PCDD og PCDF i tekstilerne, idet PCP kan være udvasket eller fordampet efter imprægneringen.

Ved Bayreuth-undersøgelsen bemærkede man endvidere en lighed mellem congener-profilen i PCP og congener-profilen i spildevandsslam. Dette er i overensstemmelse med datamaterialet i nærværende undersøgelse, idet den gennemsnitlige profil i tekstilerne kan sammenlignes med profilen fundet i spildevandsslam.

Generelt stemmer nærværende undersøgelse overens med Bayreuth undersøgelsen. Dog må det fremhæves, at der i nævnte undersøgelse blev rapporteret en del dioxin-værdier, der langt overstiger de højeste niveauer i nærværende undersøgelse.

Dioxinindholdet i de to prøver med PVC-tryk lå nær eller under det samlede gennemsnit

Summary

In 1993 an investigation carried out by Bayreuth University, Germany, was published, detecting dioxins (polychlorinated dibenzop-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)) and pentachlorophenol (PCP) in clothes. The Danish National Environmental Research Institute was requested by the Danish Environmental Protection Agency to carry out a similar study in Denmark, and to estimate if dioxins which may be found in textiles could be ascribed to the use of PCP. PCP contains dioxins from the manufacture and is used for the impregnation of cotton.

In total 24 T-shirts purchased in discount-warehouses were analyzed, all cotton, including as well coloured as uncoloured specimens some of which had PCV-prints. The number of samples corresponds to the investigation in Bayreuth, which however included more types of textiles.

The dioxin levels in the 24 samples ranged from 0,02 to 2,6 ng/kg Nordic tox-equivalents with an average value of 0,35 ng/kg. The OCDD content, regarded as indicative of PCP, ranged from 4 to 35 ng/kg with an average value of 13 ng/kg. In 15 samples the OCDD content were above 10 ng/kg, the remaining 8 were below 10 ng/kg.

The ratio between the individual PCDDs and PCDFs in a sample forms a profile (the "congener profile"), a fingerprint which may indicate the source of the dioxins. The profiles for all the samples were characterized by a high OCDD or OCDF content, whereas the other congeners were found in much lower concentrations. Within the set of data, 3 different characteristic profiles could be discerned.

In the profiles for 18 of the samples OCDD were predominant. PCP, which as mentioned contains PCDD/F from the manufacturing process, display a similar pattern.

In 2 samples, the profile is reminiscent of the previous one with addition of some tetra- and penta-chlorinated congeners. The source of these is unknown.

4 samples (3 of which were green or blue) displayed a profile characterized by a comparatively high OCDF-level. Chloranil dyes (which are blue or green and which also can contain PCDD and PCDF from the manufacturing process), display a similar profile.

These results generally agree with the investigations carried out by Bayreuth University, as the profiles were found to be of either PCP-type or chloranil-type.

The 5 samples with blue or green colour showed weak but statistically significant a tendency for elevated PCDD and PCDF levels compared with the others.

The PCP concentrations in the samples ranged from 0,5 ng/g to 17 ng/g with an average value of 3 ng/g. No significant correlation between PCP and dioxin concentrations was found, in agreement with the findings in the Bayreuth investigation.

Nevertheless, in that study it was believed that impregnation with PCP was the main source for PCDD /F in textiles, since PCP is more soluble and volatile and may be washed out or evaporate after the impregnation.

Furthermore, in the Bayreuth study a similarity between the PCP like profile and the profile found in sewage sludge was reported. This is in agreement with the data in the present study, as the average profiles for textiles are comparable with profiles for sewage sludge.

Generally the findings in the present study agree with the Bayreuth investigation. However, in that study some very high dioxin concentrations were reported, far exceeding the highest levels found in the present study.

The PCDD and PCDF levels in the two samples with PVC-printing were near or below the total average value.

1 Indledning

Det har længe været kendt, at spildevand og spildevandsslam indeholder dioxin, uden at man har været klar over årsagen. Ved Bayreuth Universitet, Tyskland, blev det undersøgt, om vask af tekstiler, som var forurenede med dioxin fra visse imprægneringsmidler eller farvestoffer kunne være en mulig kilde (*Horstmann & McLachlan, 1993, A*).

Især pentachlorphenol (PCP), et syntetisk svampedræbende middel, der indeholder dioxin som et biprodukt fra fremstillingen, var mistænkt for at bidrage til dioxinindholdet. PCP anvendes bl.a. til imprægnering af bomuld for at undgå mug ved transport og lagring under tropiske og subtropiske klimaforhold. Desuden var chloranilfarvestoffer under mistanke, idet disse ligeledes kan indeholde dioxin fra fremstillingen.

Der udførtes derfor en række analyser af dioxin-indholdet i nye og brugte beklædningsgenstande (*Horstmann & McLachlan, 1993, B, Horstmann & McLachlan, 1994, A & B, Horstmann & McLachlan, 1995*). Man fandt dioxin-indhold helt op til 290000 ng/kg tekstil. De fleste prøver havde dog et dioxin indhold på under 50 ng/kg. Undersøgelsen antydede, at PCP og chloranilfarvestoffer kunne være ansvarlige for indhold af dioxin i tekstiler, og at vask af tekstiler mængdemæssigt kunne være den mest betydende kilde til dioxin i spildevandsslam. Endelig fandt man, at dioxin kunne overføres fra tøj til hud, og derfra til andre organer, ved normalt brug af tøjet.

Dioxin er ikke et enkelt stof, men betegner en hel familie af stoffer (i alt 210), hvis enkelte medlemmer har forskellig giftighed (toxicitet), og hvis indbyrdes mængdeforhold kan variere fra prøve til prøve.

De indbyrdes mængdeforhold af disse stoffer danner et mønster, congener-profilen, der er karakteristisk for forskellige dioxin-kilder, og som giver et slags fingeraftryk.

Giftigheden af de enkelte dioxiner kan udtrykkes i såkaldte TCDD-toksicitets-ækvivalenter (tox-ækvivalenter), der sætter giftigheden af de enkelte congenere i forhold til 2,3,7,8-TCDD, der er den giftigste. En dioxin blandings samlede giftighed udtrykkes derpå som summen af de enkelte congeners bidrag. I Danmark anvendes Nordiske tox-ækvivalenter, i det følgende forkortet tox Nord, til udregning af toxiciteten.

2 Prøver

Alle prøver var T-shirts af bomuld, indkøbt december 1994 i forskellige lavprisvarehuse, Tabel 1

Tabel 1.

Nr	DMU-nr.	Leverandør	Farve	PVC tryk	g analyse	g total
1	4-1440	1	natur	-	55,77	211,38
2	4-1441	1	grå beige	-	52,52	354,64
3	4-1442	1	vinrød	-	50,51	363,76
4	4-1443	1	rød	-	41,62	206,84
5	4-1444	2	hvid	-	48,50	157,45
6	4-1445	2	beige/blå	-	41,63	227,80
7	4-1446	2	beige/blå	-	42,10	214,62
8	4-1447	2	mørkeblå	-	47,47	162,67
9	4-1448	2	grøn	-	46,32	161,03
10	4-1449	3	hvid	-	40,52	96,59
11	4-1450	3	grå	-	50,69	172,70
12	4-1451	3	grå	-	58,48	209,06
13	4-1452	3	grøn	-	51,11	148,27
14	4-1453	3	mørkeblå	-	50,92	125,23
15	4-1454	3	rød	-	51,63	225,60
16	4-1455	4	hvid/blå	blå	46,42	163,81
17	4-1456	4	grå	-	50,88	281,26
18	4-1457	4	grågrøn	-	47,98	284,38
19	4-1458	4	sort	blålilla	50,92	173,79
20	4-1459	4	blå	-	50,70	239,80
21	4-1460	5	hvid	-	51,07	125,82
22	4-1461	5	beige	-	52,60	278,10
23	4-1462	5	gråblå	-	50,99	273,93
24	4-1463	5	lilla	-	52,44	111,12

3 Analysemetode for dioxin og pentachlorphenol i tekstiler

3.1 Forbehandling af tekstilprøve

Af hver tekstil klippes en prøve på ca. 16 cm bredde og 30-80 cm længde, der i sammenrullet tilstand passer ned i et 250 ml soxh-lethylster. For tekstiler med PVC-tryk klippes således at prøven indeholder mest muligt af trykket.

Prøven vejes (ca. 40 g, de aktuelle mængder er anført i tabel 1) og tilsættes 50 µl laboratoriespike-mix (tabel 2). Denne indeholder isotopmærkede PCDD/F standarder, der på grund af højere masser kan skelnes massespektrometrisk fra de umærkede stoffer i prøven. Denne såkaldte spikning tillader senere identifikation af isomere samt korrektion for tab sket under laboratorie-oparbejdningen af prøven.

Tabel 2. Laboratoriespike-mix til PCDD/F analyse.

Stof	Isotop mærkning	Konc.
2,3,7,8-TCDF 2,3,4,7,8-PeCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF OCDF	$^{13}\text{C}_{12}$	10 ng/ml
2,3,7,8-TCDD 1,2,3,7,8-PeCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$	10 ng/ml
Opløsningsmiddel	Toluen	

3.2 Ekstraktion

Prøven soxhlet ekstraheres 20 timer i 750 ml toluen i apparatur forsynet med vandudskiller. Toluen-ekstraktet filtreres gennem papirfilter, tilsættes 1 ml n-dodecan som keeper og inddampes til ca. 1 ml på vakuum-rotationsinddamper.

Filtratet tilsættes hexan til i alt 50 ml. 5 ml udtages til analyse af pentachlorphenol (PCP), resten anvendes til analyse af dioxin (PCDD/F).

3.2.1 Oprensning ved væskechromatografi til PCDD/F analyse

Ekstraktet udtaget til PCDD/F analyse (45 ml) påsættes den første af to serieforbundne søjler, indeholdende

1 g vandfri Na₂SO₄.
1 g kiselgel (Merck, Kieselgel 60, aktiveret ved 150 °C),
4 g kiselgel modificeret med 33% NaOH
1 g Kiselgel
4 g kiselgel modificeret med 44% H₂SO₄

1 g vandfri Na₂SO₄.
6 g sur Al₂O₃ (ICN Biomedicals, Alumina S aktiveret ved 250°C).

Der elueres med 45 ml n-hexan, hvorefter anden søjle alene elueres med 20 ml n-hexan. Begge eluater indeholder forskellige urenheder, og kasseres. PCDD/F fraktionen, der er adsorberet på Al₂O₃, elueres derefter med 20 ml dichlormethan/n-hexan 20/80.

Derefter påsættes eluatet en søjle pakket med

0,5g Carbopack C/Celite 20/80

Der elueres med 2 ml n-hexan fulgt af 4 ml dichlormethan/methanol/toluen 70/20/5, eluaterne kasseres. Til slut elueres med 30 ml toluen.

Dette eluat, der indeholder den oprensede PCDD/F fraktion, inddampes under vakuum og N₂ og genopløses i 50 µl intern standardmix (tabel 3). Herefter er prøven klar til analyse ved gaschromatografi/massespektrometri (GC/MS).

Tabel 3. Intern standard mix (Volumen spike) til PCDD/F analyse.

Stof	Isotop mærkning	Konc. ng/ml
2,3,7,8-TCDD	³⁷ Cl ₄	10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂	
Opløsningsmiddel	n-Dodecan	

Den interne standardmix anvendes også til fortynding af prøven samt til præparation af extern standard. Den tillader kontrol af injektioner, samt udregning af genfindning.

3.2.2 Ekstern standard

Der anvendes en ekstern standard-mix til identifikation og kvantificering af de enkelte isomere (tabel 4). Denne standardblanding indeholder alle de særlig giftige 2,3,7,8-substituerede isomere, foruden de isotopmærkede spike-isomere.

Tabel 4. Ekstern Standardmix.

Stof	Konc. ng/ml
2,3,7,8-TCDF	0,960
1,2,3,7,8-PeCDF	0,876
2,3,4,7,8-PeCDF	1,025
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,987
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,074
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,091
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,438
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,906
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,165
OCDF	0,964
2,3,7,8-TCDD	1,326
1,2,3,7,8-PeCDD	1,303
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,188
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,275
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,285
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,299
OCDD	1,039
Lab.spike-isomere (tabel 2)	1
Vol.spike-isomere (tabel 3)	1
Opløsningsmiddel	n-Dodecan

3.2.3 Gaschromatografi ved tetra- til hexa-chloreret PCDD/F
Til isomerspecifik bestemmelse af de særlig giftige 2,3,7,8-substituerede isomere anvendes en speciel polær kolonne med høj adskillelsesevne.

Gaschromatograf: Hewlett-Packard HP 5890 serie II

Injektion: 2 µl + 1 µl n-dodecan split/splitless 290°C
purge lukket 40 sek. CTC autoinjector

Forkolonne: Chrompack 2.5 m kvartsglas 0.3 mm indre diameter

Kolonne: Supelco SP2330 60 m kvartsglas kapillar 0,25 mm i.Ø 0,20 µm filmtykkelse

Bæregas: Helium, tryk 150 Kpa

Temp.program: 1 min ved 200°C
4°C/min til 250°C
70 min ved 250°C

3.2.4 Massespektrometri ved tetra- til hexa-chloreret PCDD/F

Instrument:	Kratos Concept 1S højt opløsende magnetisk sektor massespektrometer.
Opløsningsevne:	10.000
Ionisering:	Elektron impact 40 elektronvolt 290°C.
Interface:	250°C direkte til ionkilde.
Kalibreringsgas:	PFK (perfluoro-kerosene)
Scan:	1 scan/sek i Multiple Ion Detektion (MID) mode, d.v.s. massespektrometret er indstillet til at detektere på forhånd udvalgte masser (tabel 5). Der anvendes 4 retentionstids-vinduer med hver sin masse-kombination. Tetragruppens masser findes i 1. vindue, og penta-gruppens i 2. På grund af gruppe-overlap under gaskromatografien optræder forskellige stoffer fra penta- og hexagrupperne i 3. og 4. vindue . - Der detekteres 2 masser for hvert stof svarende til de mest intense linier i molekylær-ion gruppen i massespektret, såvel for isotopmærkede som umærkede stoffer, dog kun 1 masse for $^{37}\text{Cl}_4\text{-TCDD}$. I alle vinduer anvendes desuden en såkaldt lockmasse til at korrigere for tilfældig drift af magnetisk felt, samt en checkmasse til at dokumentere korrekt masselock, begge fremtrædende linier i kalibreringsgas (PFK) spektret.

Tabel 5. MID masser for tetra- og hexa-chloreret PCDD/F.

Vindue min:sek	Stof	Masse 1	Masse 2	%Isotop forhold m1/m2
15:00-29:25	TCDF	303,9016	305,8987	77,3/100
	¹³ C ₁₂ -TCDF	315,9424	317,9395	77,2/100
	TCDD	319,8965	321,8936	77,3/100
	³⁷ Cl ₄ -TCDD	327,8847	-	-
	¹³ C ₁₂ -TCDD	331,9373	333,9344	77,2/100
	PFK lock/check	330,9792	330,9792	-
29:25-36:00	PeCDF	339,8597	341,8567	154,3/100
	¹³ C ₁₂ -PeCDF	351,9005	353,8976	154,3/100
	PeCDD	355,8546	357,8517	154,3/100
	¹³ C ₁₂ -PeCDD	367,8954	369,8925	154,3/100
	PFK lock/check	354,9792	354,9792	-
36:00-41:20	PeCDF	339,8597	341,8567	154,3/100
	¹³ C ₁₂ -PeCDF	351,9005	353,8976	154,3/100
	HxCDF	373,8207	375,8178	123,5/100
	¹³ C ₁₂ -HxCDF	385,8615	387,8586	123,5/100
	PFK lock/check	330,9792	330,9792	-
41:20-60:00	HxCDF	373,8207	375,8175	123,5/100
	¹³ C ₁₂ -HxCDF	385,8615	387,8586	123,5/100
	HxCDD	389,8157	391,8127	123,5/100
	¹³ C ₁₂ -HxCDD	401,8565	403,8535	123,5/100
	PFK lock/check	380,9760	380,9760	-

1,5 sek /scan. Scantid pr. masse omkring 120 msek.

3.2.5 Gaskromatografi ved hepta- og octa-chlorerede PCDD/F

Kolonnen anvendt ved tetra- til hexa-chlorerede isomere er uegnet til de hepta- og octa-chlorerede isomere på grund af meget lange retentionstider. Der udføres derfor en særlig kromatografi for disse isomere under anvendelse af en kortere, upolær kolonne.

Gaschromatograf: Hewlett-Packard HP 5890 serie II

Injektion: 2 µl prøve +1 µl n-dodecan split/splitless
290°C purge lukket 40 sek. CTC autoinjector

Forkolonne: Chrompack 2,5 m kvartsglas 0,3 mm i.Ø.

Kolonne: Hewlett-Packard HP-5 25 m kvartsglas kapillar
0,2 mm i.Ø tværbundet 5% phenyl-methyl silicone 0,33 µm filmtykkelse

Bæregas: Helium, tryk 120 Kpa.

Temp.program: 1 min ved 200°C
10°C/min til 270°C
3°C/min til 290°C
20 min ved 290°C

3.2.6 Massespektrometri ved hepta- og octa-chloreret PCDD/F

Som ved tetra- til hexa-chlorerede isomere med følgende ændringer:

Interface: 290°C direkte til ionkilde.

Scan: Multiple iondetektion (MID) ifølge tabel 6. Der anvendes 3 vinduer, et for hexa-gruppens volumenspike, et for hepta-gruppen og et for octa-gruppen. Hvert vindue indeholder 2 masser for hvert stof samt lock- og checkmasse.

Tabel 6. MID masser for hepta- og octa-chloreret PCDD/F.

Vindue min:sek	Stof	Masse 1	Masse 2	%Isotop forhold m1/m2
11:40-14:30	¹³ C ₁₂ -HxCDD	401,8565	403,8535	123,5/100
	PFK lock/check	380,9760	380,9760	-
14:30-18:40	HpCDF	407,7818	409,7788	102,9/100
	¹³ C ₁₂ -HpCDF	419,8226	421,8196	102,9/100
	HpCDD	423,7767	425,7737	102,9/100
	¹³ C ₁₂ -HpCDD	435,8175	437,8145	102,9/100
	PFK lock/check	442,9729	442,9729	-
18:40-25:00	OCDF	441,7428	443,7398	88,2/100
	¹³ C ₁₂ -OCDF	453,7836	455,7806	88,2/100
	OCDD	457,7377	459,7348	88,2/100
	¹³ C ₁₂ -OCDD	469,7785	471,7756	88,2/100
	PFK lock/check	454,9729	442,9729	-

1 sek/scan. Scantid pr. masse omkring 80 msek.

3.3 Påvisning og identifikation af isomere

Der optages et kromatogram der viser signalet for hver masse (ion-kromatogrammer eller massespor) ifølge MID-tabellerne.

For at påvise en dioxin- eller furan- isomer i den ukendte prøve, skal en veldefineret top med signal/støjforhold på mindst 3 findes på begge de tilhørende massespor.

Toppenes retentionstider skal stemme overens og passe med en 2,3,7,8-substitueret dioxin- eller furan isomer. Dette konstateres ved at sammenligne med retentionstiderne for de tilsvarende isotopmærkede spikes, eller med den eksterne standard.

De toppe, der opfylder ovenstående betingelser, kvantificeres på begge massespor. Forholdet mellem arealerne af toppene på de to massespor udregnes, og det skal svare til det naturlige chlor isotop forhold som er anført i tabel 5 og tabel 6.

Til de følgende beregninger anvendes summen af begge arealerne.

3.4 Beregninger ved ekstern PCDD/F standard

For hver top for en umærket isomer på såvel tetra-hexa som hepta-octa GC/MS kørslerne af ekstern standard udregnes en faktor efter formlen:

$$F_{is} = \frac{C_{is}}{C_{rs}} \cdot \frac{A_{rs}}{A_{is}}$$

hvor

F_{is} = Faktor for den i'te isomer

C_{is} = Koncentration af den i'te isomer i ekstern standard (tabel 4)

C_{rs} = Konc. af den tilhørende r'te lab.spike isomer i ekstern standard (tabel 4)

A_{rs} = Areal for den tilhørende r'te spike isomer i ekstern standard 1)*)

A_{is} = Areal for den i'te isomer *)

*) sum af toppe på begge massespor

1) $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF anvendes for begge PeCDF isomere, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF for alle 4 HxCDF isomere, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD for de 3 HxCDD isomere og $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF for begge HpCDF isomere.

På denne måde fås 12 faktorer for hver GC/MS analyse af eksterne standard for tetra- til hexa-chlorerede isomere, og 5 faktorer for hver GC/MS analyse af den eksterne standard for hepta til octa-chlorerede isomere.

For at opnå yderligere præcision ved beregningen, anvendes gennemsnittet af op til 10 af disse faktorer.

3.5 Beregning af koncentration i den ukendte prøve

Koncentrationen af den i'te isomer i den ukendte prøve ved udtagelsen, som er det endelige analyseresultatet, beregnes efter formlen:

$$C_{ip} = F_{is} \cdot \frac{A_{iu}}{A_{ru}} \cdot \frac{C_r \cdot V_s}{M_p}$$

hvor

C_{ip} = Koncentration af i'te isomer i prøve ved udtagelsen korrigeret for tab

F_{is} = Gennemsnitsfaktor for i'te isomer beregnet fra ekstern standard

A_{iu} = Areal for i'te isomer i ukendt *)

A_{ru} = Areal for tilhørende laboratoriespike isomer i ukendt 1)*)

C_r = Koncentration af tilhørende spike i laboratoriespikemix (her 10 ng/ml) 1)

V_s = Volumen af lab.spike mix tilsat før ekstraktion (her 0,05 ml)

M_p = Mængde af prøve ved udtagelsen (her ca 40 g)

*) sum af toppe på begge massespor

1) se under beregning af standard og tabel 2

3.6 Beregning af Tox-ækvivalenter

Til en vurdering af prøvens samlede giftighed, beregnes antallet af tox-ækvivalenter. Der findes flere forskellige systemer til dette formål. Disse udtrykker giftigheden af de enkelte congenere i forhold til giftigheden af 2,3,7,8-TCDD, der er den giftigste (den såkaldte Seveso-dioxin). Officielt anvendes i Danmark Nordiske tox-ækvivalenter, internationalt anvendes NATO eller internationale ækvivalenter (tabel 7). De to systemer giver stort set samme resultat.

Toxiciteten i prøven beregnes efter formlen:

$$E_{tox} = \sum C_{ip} \cdot T_i$$

hvor

E_{tox} = Tox-ækvivalent koncentration i prøven ved udtagelsen

C_{ip} = Koncentration af i'te isomer i prøven ved udtagelsen

T_i = Tox-ækvivalentfaktor for den i'te isomer iflg. tabel 7.

Tabel 7. Tox-ækvivalentfaktorer.

Isomer	Nord	International*
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,01	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,001
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,001

* Tidligere kaldt NATO.

4 Analyse af Pentachlorphenol (PCP)

4.1 Basisk og sur udvaskning af råekstrakt

De 5 ml hexan-råekstrakt udtaget til PCP-analyse tilsættes 25 ml CH_2Cl_2 og 50 ml H_2O og udrystes ved Ph 10. H_2O fasen udrystes derefter med 3 x 25 ml CH_2Cl_2 , som kasseres. Ph justeres til 2, hvorefter H_2O fasen udrystes med 3 x 25 ml CH_2Cl_2 .

De samlede CH_2Cl_2 -faser tørres med vandfri Na_2SO_4 og filtreres gennem glasuld. Prøven inddampes og methyleres med diazometan. Reaktionsblandingen inddampes under N_2 og genopløses i 1 ml intern standard (tabel 8).

Tabel 8. Intern standard til PCP analyse.

Stof	Isotop mærkning	Konc ng/ml
3,3',4,4'- Cl_4 -biphenyl	D_6	10
Opløsningsmiddel	n-hexan	

Den interne standard bruges til genopløsning og fortynding af prøve samt til preparation af extern standard. Isotopmærkningen (her med 6 deuterium-atomer) er nødvendig for at stoffet massespektrometrisk kan skelnes fra eventuel tilfældig forekommende tetrachloreret biphenyl i prøven.

Der anvendes en ekstern standardblanding til identifikation og kvantificering af PCP, tabel 9.

Tabel 9. Ekstern standardblanding.

Stof	Konc. ng/ml
PCP-methylether 1)	9,97
D_6 -3,3',4,4'- Cl_4 -biphenyl *	10
Opløsningsmiddel	n-hexan

1) methyleret pentachlorphenol

* intern standard

Ved preparation methyleres PCP som beskrevet ovenfor og opløses i intern standard.

4.2 Gaschromatografi ved PCP analyse

Gaschromatograf:	Hewlett-Packard HP 5890 serie II
Injektion:	2 µl prøve +1 µl n-hexan split/splitless 290°C purge lukket 30 sek. CTC autoinjector
Forkolonne:	Chrompack 2,5 m kvartsglas 0,3 mm i.Ø
Kolonne:	Hewlett-Packard HP-5 25 m kvartsglas kapillar 0,2 mm i.Ø tværbundet 5% phenylmethyl silicone 0,33 µm filmtykkelse
Bæregas:	Helium, tryk 120 Kpa
Temperaturprogram:	30 sek ved 60°C 10°C/min til 290°C 20 min ved 290°C

4.3 Massespektrometri ved PCP-analyse

Som ved analyse af hepta- og octa-chlorede PCDD/F med følgende ændring.

Scan: 1 scan/sek i Selected Ion Monitoring (SIM)-mode. Der scannes for 2 molekylarion-masser for hvert stof samt lock- og checkmasse som anført i tabel 10.

Tabel 10. MID masser ved GC/MS analyse af PCP.

Vindue min:sek	Stof	Masse 1	Masse 2	%Isotop forhold m1/m2
5:00-20:00	PCP-methylether	279,8597	281,8568	77,2/100
	D ₆ -Cl ₄ -biphenyl	295,9600	297,9571	154,3/100
	lock/check	292,9824	292,9824	-

1 sek/scan. Scantid pr. masse omkring 140 msek.

Identifikation og kvantificering sker efter samme fremgangsmåde som omtalt under PCDD/F analyse.

4.5 Beregninger ved PCP analyse

For hver GC/MS kørsel af ekstern standard udregnes en faktor efter formlen:

$$F = \frac{A_{vs}}{A_{as}}$$

hvor

F = Faktor for PCP standard

A_{vs} = Areal for intern standard (D₆-Cl₄-biphenyl) i ekstern standard *)

A_{as} = Areal for PCP i ekstern standard *)

Der anvendes også her et gennemsnit af flere standardfaktorer til prøveberegningen.

Koncentrationen af PCP i prøven ved udtagelsen, som er det endelige analyseresultatet, beregnes efter formlen:

$$C_p = F \cdot \frac{A_{au}}{A_{vu}} \cdot \frac{50}{M_p \cdot 5}$$

hvor

C_p = Koncentration af PCP i prøve ved udtagelsen

F = Gennemsnitsfaktor beregnet fra ekstern standard

A_{au} = Areal for PCP i ukendt *)

A_{vu} = Areal for intern standard i ukendt *)

M_p = Mængde af prøve ved udtagelsen (her ca 40 g)

5/50 = Brøkdelen af råextrakt udtaget til PCP-analyse

*) Sum af toppe på begge massespor

5 Resultater

Resultaterne er anført i tabel 11 til 15. Der er angivet koncentrationen af hver af de 17 særlig giftig congenere. Forneden i tabellerne er resultaterne udregnet i Nordiske tox-ækvivalenter. Denne værdi anvendes ofte til en samlet vurdering. Enheden er ng/kg (nanogram pr. kilogram, d.s.s. parts per trillion = ppt = pg/g = picogram pr. gram). Alle dioxinresultater er korrigeret for tab sket under laboratorie-oparbejdningen af prøverne. Resultater anført som 0 betyder, at stoffet ikke har kunnet påvises.

Nederst er resultaterne for pentachlorphenol (PCP) anført i enheden ng/g (nanogram pr. gram, d.s.s. parts per billion = ppb = µg/kg).

Prøve 1 og 2 er brugt til metodeudvikling for analysen, hvorfor de ikke er analyseret for pentachlorphenol.

Sidst i tabel 15 er anført blindværdi; denne er ikke fratrukket resultaterne fordi den kan variere en del fra prøve til prøve. Det ses, at blindværdien for de fleste af stofferne ligger under detektionsgrænsen. Dog er der en vis blindværdi for hepta-og octa-isomererne samt for PCP, men de ligger ret lavt sammenlignet med gennemsnittet af prøverne.

I tabel 15 findes foruden blindværdi minimum- og maximumværdi, gennemsnit (gns) og variationskoefficient i procent (CV%) for prøvematerialet og detektionsgrænser (d-gr).

Tabel 11.

Nr.	1	2	3	4	5	6
ng/kg						
2378-TCDF	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2
2378-TCDD	0,2	0,2	0,0	0,0	0,4	0,0
12378-PeCDF	0,0	0,5	0,0	0,3	0,4	0,1
23478-PeCDF	0,1	0,1	0,0	0,4	0,5	0,1
12378-PeCDD	0,0	0,2	0,0	0,0	0,4	0,0
123478-HxCDF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
123678-HxCDF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
123789-HxCDF	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
234678-HxCDF	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
123478-HxCDD	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
123678-HxCDD	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
123789-HxCDD	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1234678-HpCDF	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	1,7
1234789-HpCDF	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0
1234678-HpCDD	0,5	1,2	0,8	1,0	1,7	1,0
ODCF	0,4	0,5	0,5	0,8	2,3	8,1
OCDD	5,3	10,6	5,4	6,3	10,4	15,5
Tox Nord	0,34	0,38	0,02	0,21	0,85	0,11
PCP ng/g	ia	ia	2,4	4,0	2,1	0,9

ia: Ikke analyseret.

Tabel 12.

Nr.	7	8	9	10	11	12
ng/kg						
2378-TCDF	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,0
2378-TCDD	0,0	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0
12378-PeCDF	0,2	0,3	0,2	0,0	0,1	0,0
23478-PeCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
12378-Pecdd	0,0	0,0	1,4	0,0	0,1	0,0
123478-HxCDF	0,0	0,4	0,2	0,0	0,1	0,0
123678-HxCDF	0,0	0,3	0,1	0,0	0,1	0,0
123789-HxCDF	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
234678-HxCDF	0,0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0
123478-HxCDD	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
123678-HxCDD	0,0	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0
123789-HxCDD	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
1234678-HpCDF	1,0	1,8	1,1	0,3	0,2	0,2
1234789-HpCDF	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1234678-HpCDD	1,2	1,0	3,8	0,7	2,8	1,1
ODCF	3,7	26,6	7,8	0,6	0,4	0,8
OCDD	15,8	12,5	20,7	4,4	8,6	5,9
Tox Nord	0,12	0,21	2,55	0,10	0,17	0,02
PCP ng/g	0,5	1,5	8,2	3,0	1,4	1,0

Tabel 13.

Nr.	13	14	15	16	17	18
ng/kg						
2378-TCDF	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
2378-TCDD	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0
12378-PeCDF	0,2	0,4	0,1	0,2	0,3	0,1
23478-PeCDF	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,1
12378-PeCDD	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
123478-HxCDF	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1
123678-HxCDF	0,0	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1
123789-HxCDF	0,5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
234678-HxCDF	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
123478--HxCDD	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0
123678-HxCDD	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
123789-HxCDD	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
1234678-HpCDF	4,9	2,3	4,5	1,8	1,4	0,3
1234789-HpCDF	0,5	0,3	0,5	0,3	0,3	0,1
1234678-HpCDD	2,9	3,3	1,7	1,1	1,3	0,5
ODCF	21,5	5,9	34,2	13,3	7,1	0,9
OCDD	20,3	22,4	35,4	13,7	11,8	4,0
Tox Nord	0,29	0,16	0,52	0,27	0,50	0,15
PCP ng/g	1,2	3,0	7,8	17,3	0,8	0,7

Tabel 14.

Nr.	19	20	21	22	23	24
ng/kg						
2378-TCDF	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2
2378-TCDD	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1
12378-PeCDF	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
23478-PeCDF	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0
12378-PeCDD	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
123478-HxCDF	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
123678-HxCDF	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
123789-HxCDF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
234678-HxCDF	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
123478-HxCDD	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
123678-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0
123789-HxCDD	0,1	0,1	0,0	0,3	0,2	0,0
1234678-HpCDF	0,3	1,0	0,4	0,5	0,4	0,5
1234789-HpCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
1234678-HpCDD	0,6	1,0	1,3	4,7	3,2	2,1
ODCF	1,0	5,9	1,2	0,5	0,9	1,4
OCDD	3,9	31,6	9,7	14,0	16,0	11,3
Tox Nord	0,11	0,44	0,27	0,18	0,16	0,17
PCP ng/g	1,9	1,1	0,9	1,0	0,9	1,8

Tabel 15.

ng/kg	Min.	Max.	gns.	cv%	Blind	d-gr.
2378-TCDF	0,0	0,4	0,2	67	0,0	0,002
2378-TCDD	0,0	1,6	0,1	259	0,0	0,003
12378-PeCDF	0,0	0,5	0,2	78	0,0	0,002
23478-PeCDF	0,0	0,5	0,1	96	0,0	0,002
12378-PeCDD	0,0	1,4	0,1	258	0,0	0,003
123478-HxCDF	0,0	0,4	0,1	117	0,0	0,002
123678-HxCDF	0,0	0,4	0,1	155	0,0	0,002
123789-HxCDF	0,0	0,5	0,0	281	0,0	0,010
234678-HxCDF	0,0	0,3	0,0	176	0,0	0,010
123478-HxCDD	0,0	0,4	0,0	206	0,0	0,020
123678-HxCDD	0,0	0,3	0,1	156	0,0	0,020
123789-HxCDD	0,0	0,3	0,0	161	0,0	0,030
1234678-HpCDF	0,2	4,9	1,1	112	0,1	0,002
1234789-HpCDF	0,0	0,5	0,1	134	0,0	0,004
1234678-HpCDD	0,5	4,7	1,7	67	0,1	0,001
OCDF	0,4	34,2	6,1	146	0,4	0,001
OCDD	3,9	35,4	13,1	62	1,1	0,001
Tox Nord	0,02	2,55	0,35	142	0,00	-
PCP ng/g	0,5	17,3	2,9	130	0,2	0,002

Det fremgår af tabel 15, at indholdet af tox-ækvivalenter varierer fra 0,02 til 2,55 ng/kg (tox Nord) med et gennemsnit på 0,35 ng/kg .

OCDD varierer fra 3,9 til 35,4 ng/kg med gennemsnit 13,1 ng/kg. PCP fra 0,5 til 17,3 ng/g med gennemsnit 2,9 ng/g .

Variationskoefficienterne (CV%), som er udtryk for den forholds- mæssige variation i datamaterialet, er omkring 140% for tox.Nord og OCDF, og ca. 130% for PCP, altså af samme størrelsesorden. Det meget forskelligartede prøvemateriale taget i betragtning, er der ikke tale om nogen voldsom stor variation. For nogle af de lavere chlorerede isomere er CV% ganske vist væsentlig højere, men det skyldes alene at gennemsnittet for disse er meget lavt.

OCDD resultaterne kan direkte sammenlignes med Bayreuth- undersøgelsen (Horstmann & McLachlan, 1994), tabel 16. Her er vist antallet af prøver med OCDD-værdier mellem de anførte grænser.

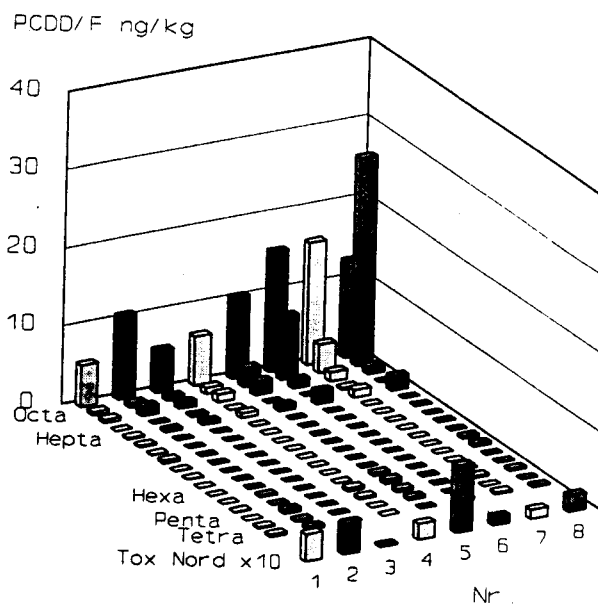
Tabel 16. Sammenligning af OCDD værdier med Bayreuth.

OCDD interval ng/kg	n DMU	n Bayreuth
0 - 10	8	17
10 - 100	15	8
100 - 1000	0	7
1000 - 10000	0	1
10000 - 100000	0	1
100000 - 1000000	0	1

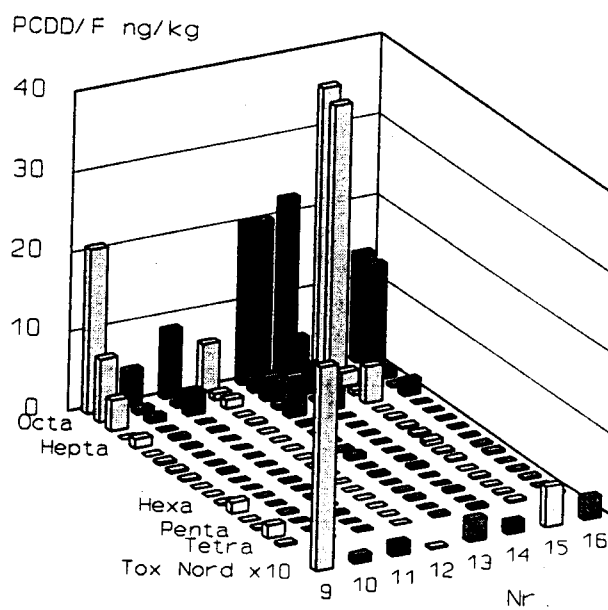
I nærværende undersøgelse udviser ingen prøver OCDD værdi over 40 ng/kg. Det ses af tabel 16, at koncentrationsområdet under 100 ng/kg har en lignende fordeling som Bayreuth-undersøgelsen. De ekstremt høje Bayreuth-værdier i området over 100 ng/kg er ikke fundet i nærværende undersøgelse.

Prøverne med PVC tryk (nr 16 og 19) ses at ligge nær eller lavere end gennemsnittet. Der kan altså ikke konstateres forøget dioxin-indhold som følge af PVC-tryk.

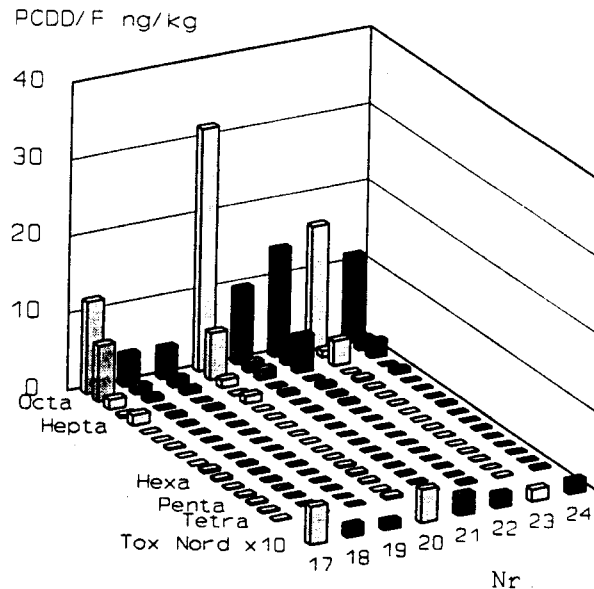
I figur 1 til 3 er dioxinresultaterne vist som søjlediagrammer. Forrest i diagrammerne ses koncentrationer udregnet i Nordiske tox-ækvivalenter, multipliceret med 10 for at tydeliggøre figuren, bag denne de 17 analyserede isomere vist i samme rækkefølge som anført i tabellerne (dvs 2,3,7,8-TCDF forrest, derefter 2,3,7,8-TCDD o.s.v, og OCDD bagest). For overskuelighedens skyld er kun chloreringsgraden anført, idet der ikke er plads til individuelle navne. F.eks. betyder "Tetra" de to tetra-chlorede congenere 2,3,7,8-TCDF og 2,3,7,8-TCDD, "Penta" de tre penta-chlorede congenere o.s.v.). Alle 3 søjlediagrammer er lodret normeret ens, således at søjler i forskellige figurer umiddelbart kan sammenlignes.



Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.

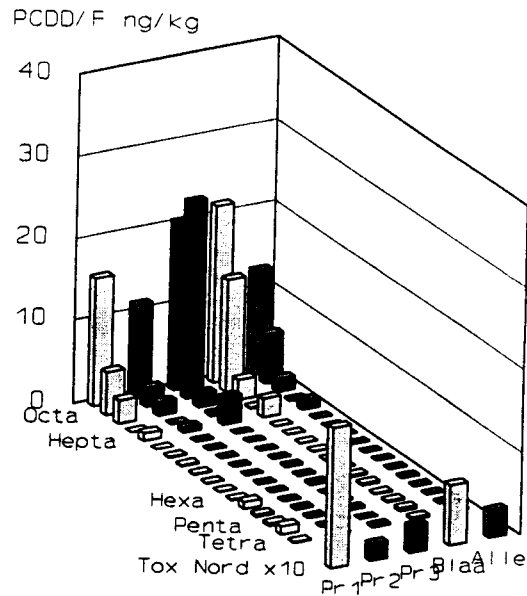
Det ses, at OCDD i bageste kolonne for de fleste prøver er den højeste, hvad man skulle forvente ud fra Bayreuth-resultaterne.

Det ses endvidere, at 4 af prøverne (nr. 8, 13, 15 og 16) har høj OCDF (næstbageste søjle) i forhold til OCDD, og at dette er mest udtalt for prøve 8. Et højt OCDF/OCDD forhold findes også i chloranil-farvestoffer, som er blå eller grønne. Dette passer for disse prøver bortset fra nr. 15, som er rød. Der er altså ingen entydig sammenhæng.

Det ses endvidere, at prøve 9 og til en vis grad prøve 5 skiller sig markant ud med høj tox-værdi (prøve 5 var hvid og prøve 9 grøn).

For at tydeliggøre forskellen mellem disse forskellige prøve-typer, er der i fig. 4 vist søjlediagrammer for udvalgte gennemsnit af data-materialet.

Gennemsnittet af de 2 prøver med høj tox-værdi er vist som profil 1 (Pr1), de 4 prøver med højt OCDF/OCDD forhold er vist som Profil 3 (Pr3), mens gennemsnittet af de øvrige 17 prøver kaldes Profil 2 (Pr2). Tilsammen indeholder Profil 1, 2 og 3 derfor hele datamaterialet. Gennemsnittet af de 5 prøver, hvor hele prøven har blå eller grøn farve, kaldes "Blå" (nr. 8,9,13,14 og 20), to af disse (nr. 8 og 13) er her sammenfaldende med profil 3. "Alle" er det samlede gennemsnit. Diagrammet er lodret normeret ens med de 3 foregående diagrammer for at lette sammenligningen.



Figur 4: Udvalgte gennemsnitsværdier.

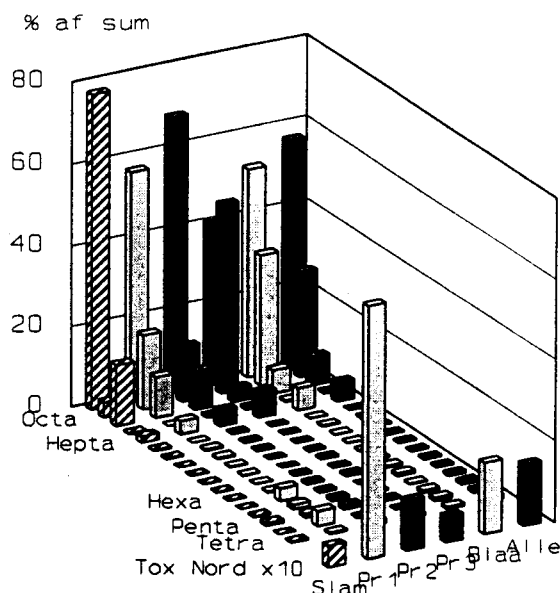
Profil 1 ses, bortset fra den høje tox-værdi, at ligge nær gennemsnittet for de højere chlorerede congenere OCDD og OCDF.

Profil 2 har meget lavere OCDD og især OCDF koncentration end profil 3. Profil 2 og 3 har omtrent samme tox-niveau som det samlede gennemsnit. Den højere OCDD og OCDF koncentration afspejler sig altså ikke umiddelbart i tox-nord-værdien.

Profil 3 og de blå/grønne ses at have betydeligt højere gennemsnitlige OCDD- og OCDF-værdier end Profil 2. Forskellene er statistisk signifikante ved T-test.

De blå/grønne udviser den højeste tox-nord-værdi, hvilket dog skyldes at prøve 9 med den højeste tox-værdi indgår. Dennes høje tox-værdi stammer ikke nødvendigvis fra dens grønne farvestoffer; prøve 5 med lignende isomerfordeling var hvid.

For at tydeliggøre selve congener-profilerne er resultaterne i fig. 5 normeret således, at hver søjle angiver koncentrationen i procent af den samlede sum af alle congenere for hver profil. Denne normering gør det endvidere muligt at sammenligne profilerne med spildevandsslam, idet niveauet i dette er for højt til at kunne indpasses naturligt i fig. 4.



Figur 5: Gennemsnits normerede profiler.

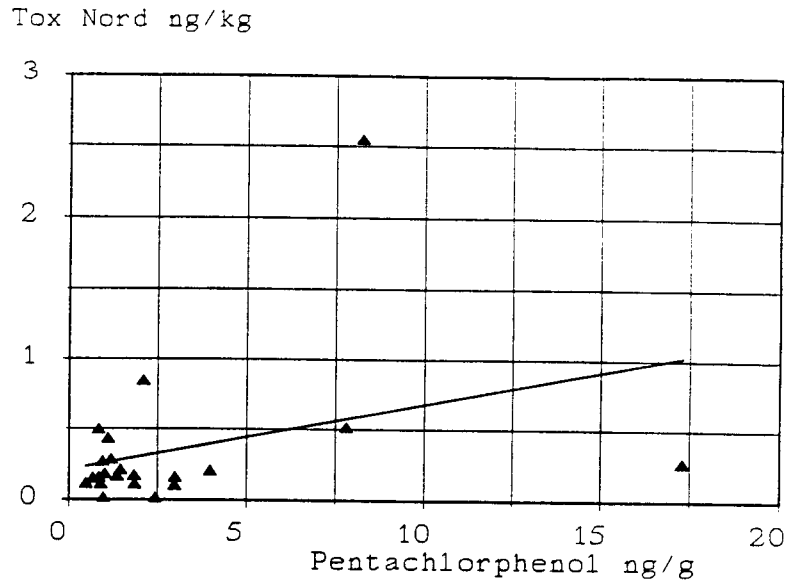
Profil 1 ses som den eneste at have kendelige koncentrationer i Tetra- og Penta-isomergrupperne. Bortset herfra er den næsten identisk med profil 2. Det kunne derfor se ud som om der er en særlig kilde til de lavere isomere, mens de højere formentlig stammer fra samme kilde som profil 2.

Profil 2 er kendetegnet ved høj OCDD-% og lav OCDF-%. Den ligner profilen for PCP (ikke vist på figuren), hvorfor det er muligt at den skyldes dette stof. Det ses, at den har stor lighed med profilen for spildevandsslam. Dog har slam noget lavere OCDF-%, og større 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD-%.

Profil 3 ses at skille sig klart ud med højeste OCDF-%, mens de blå/grønne prøver indtager en mellemstilling i forhold til det samlede gennemsnit med en noget lavere, men dog tydeligt forhøjet OCDF-%.

Profil 2 og 3 er også fundet ved Bayreuth-undersøgelsen, idet profil 2 ifølge denne undersøgelse svarer til PCP og profil 3 til chloranilfarvestoffer. Resultaterne synes også at være i overensstemmelse med teorien om, at blå og grønne farvestoffer kan være årsag til dioxin med en karakteristisk isomerprofil. Dog må det bemærkes, at der ikke er analyseret for farvestoffer, hvorfor det ikke kan vides med sikkerhed, om det drejer sig om chloranilfarvestoffer.

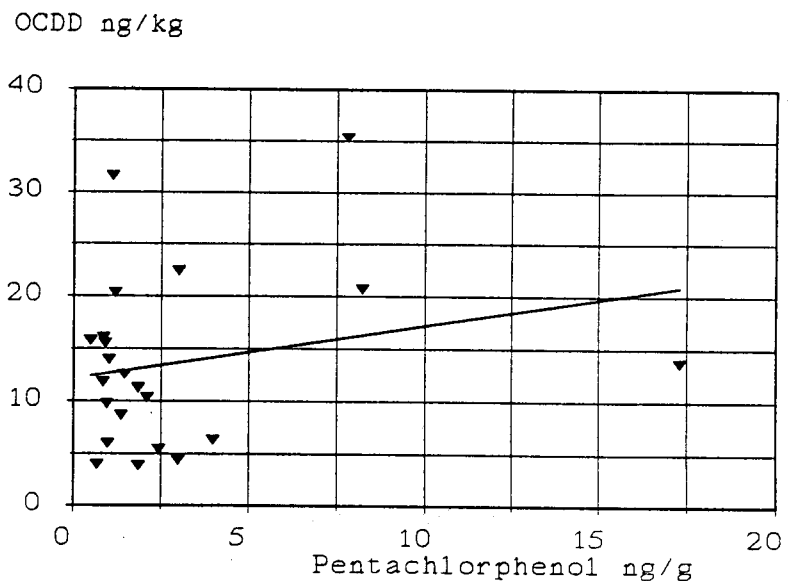
Et interessant spørgsmål er, om der er en sammenhæng mellem dioxin indholdet og PCP indholdet i prøverne. I fig. 6 er vist et plot af tox nord-værdien mod PCP sammen med en regressionslinie.



Figur 6.

Det ses, at punkterne ikke er jævnt fordelt over diagrammet, men klumper sig sammen i nederste venstre hjørne. Den fundne korrelationskoefficient ($r = 0,34$) er ikke signifikant forskellig fra 0, hvilket betyder, at der ikke kan påvises nogen statistisk signifikant sammenhæng.

Imidlertid kunne man måske forvente en tydeligere sammenhæng mellem OCDD og PCP i betragtning af at OCDD er hovedforureningen i PCP. Det tilsvarende plot er vist i fig. 7, idet der også her er indtegnet en regressionslinje.



Figur 7.

Korrelationen er i dette tilfælde imidlertid endnu ringere, hvilket kan aflæses af figuren, hvor punkterne ligger mere tilfældigt spredt. Korrelationskoefficienten ($r= 0,23$) er noget lavere end i foregående tilfælde, og ikke signifikant forskellig fra 0.

Det er derefter undersøgt, om der skulle være signifikante korrelationer mellem andre af congenerene og PCP i data materialet, men det er ikke tilfældet.

Heller ikke ved Bayreuth-undersøgelserne kunne påvises en korrelation mellem dioxin og PCP, men der havde man kun analyseret 3 prøver for PCP hvoraf to under 10 ng/g og en på 2000 ng/g.

Såfremt dioxinindholdet stammede fra urenheder i PCP, skulle man umiddelbart forvente en korrelation, som altså ikke kan påvises. En mulig forklaring på dette kunne være, at PCP er lettere opløselig i vand end dioxin og derfor udvaskes lettere. Desuden er det betydelig mere flygtigt og fordamper derfor lettere. Endelig kan man måske ikke se helt bort fra, at dioxin indholdet kunne skyldes andre kilder end PCP.

6 Referencer

1. *Horstmann, Michael; McLachlan, Michael S & Reissinger, M. (1993, A): Investigations of the Origin of PCDD/F in Municipal Sewage Sludge. Chemosphere, Vol. 27, pp 113-120.*
2. *Horstmann, Michael; McLachlan, Michael S.; Reissinger, M. & Morgenroth, M. (1993, B): An investigations of PCDD/F Formation during Textile Production and Finishing. Organohalogen Compounds, Vol. 11, pp 417-420.*
3. *Horstmann, Michael & McLachlan, Michael S. (1994, A): Textiles as a source of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/F) in Human Skin and Sewage Sludge. Environ. Sci. & Pollut. Res. 1 (1), pp 15-20.*
4. *Horstmann, Michael & McLachlan, Michael S. (1994, B): Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Textiles and their Transfer to Human Skin, Sewage Sludge and other Matrice. Organohalogen Compounds, Vol. 20, pp 251-254.*
5. *Horstmann, Michael & McLachlan, Michael S. (1995): Results of an Initial Survey of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD) and Dibenzofurans (PCDF) in Textiles. Chemosphere, Vol. 31 No. 2, pp 2579-2589.*
6. *Miljøstyrelsen (1994): Miljøfremmede stoffer i renseanlæg. Miljøprojekt nr. 278.*

7 Forkortelser m.m.

TCDD:	Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
PeCDD:	Pentachlorodibenzo-p-dioxin
HxCDD:	Hexachlorodibenzo-p-dioxin
HpCDD:	Heptachlorodibenzo-p-dioxin
OCDD:	Octachlorodibenzo-p-dioxin
TCDF:	Tetrachlorodibenzofuran
PeCDF:	Pentachlorodibenzofuran
HxCDF:	Hexachlorodibenzofuran
HpCDF:	Heptachlorodibenzofuran
OCDF:	Octachlorodibenzofuran
PCDD:	Polychlorerede dibenzo-p-dioxiner
PCDF:	Polychlorerede dibenzofuraner
PCDD/F:	PCDD og/eller PCDF
Congener:	Medlem af stofgruppe med samme grundstrukturformel. Således er alle PCDD indbyrdes congenere, og PCDF er indbyrdes congenere. I nærværende rapport desuden anvendt i betydningen PCDD/F enkeltstof.
Isomer:	Medlem af stofgruppe med samme sumformel. Således er alle TCDD indbyrdes isomere, alle PeCDD er indbyrdes isomere o.s.v.
Isomerspecifik analyse:	Analyse, der kan adskille enkelte isomere fra hinanden. F.ex. 2,3,7,8-TCDD fra de øvrige TCDD-isomere.
CG:	Gaschromatografi
MS:	Massespektrometri
GC/MS:	GC kombineret med MS
Tox Nord:	Analyseresultatet for PCDD/F udregnet i Nordiske 2,3,7,8-TCDD toxicitets-ækvivalenter.
Opløsnings- evne:	Massespektrometrets evne til at adskille tætliggende masser.
Dioxiner:	PCDD/F
PCP:	Pentachlorphenol

Danmarks Miljøundersøgelser

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

Henvendelse kan rettes til:

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Direktion og Sekretariat</i>
Postboks 358	<i>Forsknings- og Udviklingssektion</i>
Frederiksborgvej 399	<i>Afd. for Systemanalyse</i>
4000 Roskilde	<i>Afd. for Atmosfærisk Miljø</i>
Tlf. 46 30 12 00	<i>Afd. for Miljøkemi</i>
Fax. 46 30 11 14	<i>Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi</i>

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Terrestrisk Økologi</i>
Postboks 314	<i>Afd. for Vandløbsøkologi</i>
Vejlsøvej 25	<i>Afd. for Sø- og Fjordøkologi</i>
8600 Silkeborg	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax. 89 20 14 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Landskabsøkologi</i>
Grenåvej 12, Kalø	<i>Afd. for Kystzoneøkologi</i>
8410 Rønde	
Tlf. 89 20 14 00	
Fax. 89 20 15 14	

Danmarks Miljøundersøgelser	<i>Afd. for Arktisk Miljø</i>
Tagensvej 135, 4.	
2200 København N	
Tlf. 35 82 14 15	
Fax. 35 82 14 20	

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, særtryk af videnskabelige og faglige artikler samt årsberetninger.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer. Årsberetning samt en opdateret oversigt over årets publikationer fås ved henvendelse til telefon: 46 30 12 00.

