

Totale depositie aan PCDD's, PCDF's en dioxine-achtige PCB's met neerslagkruiken

INHOUD

1	Doel en Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Definities	4
4	Materiaal en voorbereiding	4
4.1	Materiaal	4
4.2	Vorbereiding	5
5	Monsternemingsprocedure	6
5.1	Plaatsing van het statief met houders voor kruiken en vogelscherm	6
5.2	Start monsterneming	7
5.3	Tussentijdse controle halverwege de monsternemingsperiode	7
5.4	Einde monsterneming	7
6	Analyseprocedure	8
6.1	Procedure	8
6.2	Houdbaarheid van depositiestalen	10
7	Meetfrequentie	10
7.1	Maandgemiddelde depositie	10
7.2	Jaargemiddelde depositie	10
8	Berekeningen en rapportage	11
9	Detectielimieten	13
10	Prestatiekenmerken en meetonzekerheid	15
11	Referenties	16

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de meetmethode voor dioxines en dioxineachtige PCB's in totale depositie geïncubeerd met neerslagkruiken.

2 PRINCIPE

De totale depositie wordt verzameld met een set van 3 neerslagkruiken die telkens gedurende een maand (30 ± 2 d) op het veld geplaatst wordt en vervolgens voor analyse naar het labo wordt gebracht. De inhoud van deze 3 kruiken wordt beschouwd als 1 staal. In het labo wordt de inhoud van de kruiken geëxtraheerd en worden de toxische PCDD/F's en dioxineachtige PCB's in het extract geanalyseerd met GC-HRMS (gaschromatografie gekoppeld aan hoge resolutiemassaspectrometer) of APGC-MS/MS (Atmospheric Pressure Gas Chromatography – Tandem Mass Spectrometry). De kwantificering gebeurt met ^{13}C -gelabelde standaarden die vóór de extractie aan het staal worden toegevoegd. De geanalyseerde componenten zijn in Tabel 1 weergegeven.

Op basis van het oppervlak van de opening van de kruik, het aantal kruiken, de bemonsterde periode en de hoeveelheid in het extract kan de depositie in $\text{pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ berekend worden. Door vermenigvuldiging van het gehalte van elk van de 17 dioxines en 12 dioxine-achtige PCB's met hun overeenkomstige toxische equivalentiefactor (TEF) wordt een resultaat in $\text{pg TEQ}/(\text{m}^2 \cdot \text{dag})$ bekomen.

Tabel 1: Overzicht van de geanalyseerde dioxines en dioxine-achtige PCB's

Dioxines (PCDD/PCDF's*) in depositie	Dioxine-achtige PCB's* in depositie
2,3,7,8-Tetra-CDD	3,3',4,4'-tetraCB (77)
1,2,3,7,8-Penta-CDD	3,4,4',5-TetraCB (81)
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	3,3',4',4',5-PentaCB (126)
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	3,3',4,4',5,5'-HexaCB (169)
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	2,3,3',4,4'-PentaCB (105)
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	2,3,4,4',5-PentaCB (114)
Octa-CDD	2,3',4,4',5-PentaCB (118)
2,3,7,8-Tetra-CDF	2',3,4,4',5-PentaCB (123)
1,2,3,7,8-Penta-CDF	2,3,3',4,4',5-HexaCB (156)
2,3,4,7,8-Penta-CDF	2,3,3',4,4',5'-HexaCB (157)
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	2,3',4,4',5,5'-HexaCB (167)
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (189)
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	
Octa-CDF	

* PCDD: polychloordibenzo-*p*-dioxine

PCDF: polychloordibenzofuraan

PCB: polychloorbifenyl

3 DEFINITIES

Depositie:	Neerslag of afzetting van luchtverontreinigende stoffen op bodem, water, planten, dieren of gebouwen. Gebeurt deze neerslag in droge vorm dan spreken we van droge depositie; worden stoffen door de neerslag afgezet, dan spreken we van natte depositie. Wordt zowel de droge als de natte depositie gecollecteerd, dan spreken we van totale depositie.
Neervallend stof:	Stofdeeltjes die onder invloed van de zwaartekracht neervallen op het aardoppervlak. Voornamelijk grotere stofdeeltjes die vrij snel neervallen in de buurt van de bron.
Dioxines en PCB's:	Een groep van honderden organische verbindingen met 2 aromatische ringen. 17 dioxines en 12 dioxine-achtige PCB's zijn toxisch en carcinogeen.
DL-PCB's:	Dioxine-achtige PCB's/ 'Dioxine-like' PCB's
PCDD's:	Polychloordibenzo-p-dioxines
PCDF's:	Polychloordibenzofuranen
TEF:	Toxische equivalentiefactor Elk van de 17 toxische dioxines en 12 dioxineachtige PCB's krijgt een zeker gewicht toegekend, de TEF of toxische equivalentiefactor;
TEQ:	Toxisch equivalent
IDL:	Instrumentele detectielimiet
IS:	Interne standaard; ¹³ C ₁₂ -gemerkte PCDD/F's of DL-PCB's die vóór extractie toegevoegd worden en gebruikt worden voor de berekening van de concentraties van de natieve componenten
LLE:	Liquid liquid extraction (vloeistof/vloeistof extractie)
GC-HRMS:	Gas Chromatography – High Resolution Mass Spectrometry
APGC-MS/MS:	Atmospheric Pressure Gas Chromatography – Tandem Mass Spectrometry

4 MATERIAAL EN VOORBEREIDING

4.1 MATERIAAL

- Statief met houders voor 3 neerslagkruiken en vogelscherm (ringen);
- Neerslagkruik: per meetpunt wordt een set van 3 glazen kruiken, type Bergerhoffkruik, geplaatst. Volgende type kruiken kunnen gebruikt worden:
 - Glazen kruiken die voldoen aan de specificaties van norm VDI 2090 Blatt 1: 2001 voor PCDD/F depositie: cilindrische glazen kruiken met een nominale diameter van

10 cm ($\pm 10\%$), een capaciteit van ongeveer 1,5 liter en een hoogte/diameter verhouding van 2:1 (bv een huishoudelijke weckbokaal)

- Glazen kruiken die voldoen aan de specificaties volgens de recentere norm voor stofdepositie VDI 4320 Blatt 2; de norm stelt dat de kruik een voldoende capaciteit moet hebben om de verwachte hoeveelheid neerslag tijdens de bemonsteringsperiode op te vangen.

Voor de bemonstering van PCDD/F's en PCB's zijn enkel glazen kruiken toegelaten.

Aangezien de interne diameter van de kruik in de berekeningen van de depositie gebruikt wordt, dient de gemiddelde diameter van een reeks kruiken (minstens 6) bepaald/gecontroleerd te worden door deze nauwkeurig met een schuifmaat op te meten.

- Gedemineraliseerd water
- NaCl pro analyse (analytische kwaliteit);
- Plastic zakjes met ZIP-sluiting;
- Transportbakken met beschermmateriaal (tussenschot);
- Wegwerphandschoenen;

4.2 VOORBEREIDING

De kruiken en bijhorende deksels worden voorafgaandelijk door het labo gereinigd en gedurende minimum 4 uur uitgedroogd op een temperatuur van 450°C om alle organische contaminatie te vernietigen. De uitdroogperiode wordt gerekend vanaf het tijdstip dat de gewenste temperatuur is bereikt, omdat de inbreng van de koude kruiken een temperatuurdaling tot gevolg heeft. De temperatuur van de oven wordt continu geregistreerd om zekerheid te hebben over de volledigheid van de decontaminatie.

Alle kruiken en deksels worden gemerkt en elk staal wordt voorzien van een uniek monsternummer. Per kruik wordt ongeveer 100 ml zoutoplossing toegevoegd. Deze zoutoplossing bestaat uit gedemineraliseerd water en pro analyse NaCl (ongeveer 50 g/l demi-water). De zoutoplossing wordt toegevoegd om:

- het barsten van de kruiken door bevriezen van het water bij periodes met vorst te vermijden;
- controle op vandalisme (uitgieten van kruiken);

De controle op het uitgieten van kruiken gebeurt door het meten van de geleidbaarheid van de vloeistof in iedere kruik aan het eind van de bemonsteringsperiode; er dient een onderbouwd criterium vastgelegd te worden i.f.v. de geleidbaarheid en de hoeveelheid van het initieel toegevoegde zout en het type kruik (volume en maximale verdunning bij hevige regenval).

Zwarte kunststoffolie schermt de stalen af van direct zonlicht. Zowel de kruiken als de deksels worden voorzien van een gepaste identificatie (bv voorgedrukt identificatie-etiket) en in transportbakken geplaatst.

5 MONSTERNEMINGSPROCEDURE

De montage van de kruiken in het veld gebeurt op een statief van 1,5 meter hoogte met houders en vogelscherm (voorbeeld zie Figuur 1). Gedurende de bemonstering worden de stalen afgeschermd tegen de invloed van direct zonlicht d.m.v. zwarte kunststoffolie. Bij de start van de bemonstering wordt elke kruik gevuld met +/- 100 ml zoutoplossing gevuld (zie 4.2).



Figuur 1: Voorbeeld van een opstelling voor de monsterneming van de totale depositie aan PCDD/F's en dioxine-achtige PCB's

5.1 PLAATSING VAN HET STATIEF MET HOUDERS VOOR KRIUKEN EN VOGELSCHERM

Aan volgende vereisten voor plaatsing van de depositie-meetopstelling moet conform VDI 4320 Blatt 2 voldaan zijn:

- Een vrije en ongehinderde luchtstroom naar de meetopstelling moet verzekerd zijn;
- De opstelling mag niet onder bomen of te dicht bij gebouwen geplaatst worden. De norm VDI 4320 Blatt 2 stelt dat de afstand van de kruiken tot individuele objecten bij voorkeur groter is dan de hoogte van het object of in het geval van grote obstructies, groter dan 2 keer de hoogte van de obstructie;
- De metingen worden uitgevoerd op een zekere hoogte boven de grond (1 à 2 m) om de vangst van heropwaaiend materiaal dat geen component is van atmosferische depositie en dus verontreiniging van het staal zou veroorzaken, te vermijden. Er moet gestreefd worden naar een collectiehoogte van 1,5 m boven de grond;
- Om contaminatie van vogeluitwerpselen te vermijden, moet een vogelscherm (ringen zie Figuur 1) voorzien worden.

5.2 START MONSTERNEMING

- Gebruik steeds wegwerphandschoenen om contaminatie te voorkomen;
- Verwijder de deksels van de nieuwe kruiken en plaats deze in de daarvoor voorziene plastic zakjes; plaats deze deksels bij een volgend bezoek op de bemonsterde kruiken. Gebruik steeds nieuwe rubberen afdichtingsringen;
- Vul iedere kruik met +/- 100 ml zoutoplossing (50 g NaCl/l), PCDD/F en PCB-vrij
- Plaats de drie kruiken in de houders van het statief (zie Figuur 1); zorg ervoor dat de meetopening van iedere kruik horizontaal uitgelijnd is.
- Plaats een koker van zwarte plastic rond de kruiken;
- Noteer voor iedere meetlocatie de datum en het starttijdstip van de monsterneming;

5.3 TUSSENTIJDSE CONTROLE HALVERWEGE DE MONSTERNEMINGSPERIODE

Halverwege de monsternemingsperiode wordt een bezoek aan elk monsternemingspunt gebracht om een tussentijdse controle uit te voeren. De kruiken worden gewisseld wanneer deze voor meer dan de helft gevuld zijn bij periodes met hevige regenval. Achteraf worden de volumes uit beide sets kruiken samengevoegd en als 1 staal behandeld. Alle abnormaliteiten of veranderingen in de omgeving die bij deze tussentijdse controle vastgesteld worden, worden geregistreerd.

5.4 EINDE MONSTERNEMING

- Na de blootstellingsperiode van typisch 30 ± 2 dagen worden de bemonsterde kruiken uit de houders van het statief verwijderd en worden de deksels op de bemonsterde kruiken geplaatst. Er dient voor gezorgd te worden dat er geen vloeistof uit de kruiken vloeit.
- De bemonsterde kruiken worden in de transportbak geplaatst. De opstelling moet steeds rechtop getransporteerd worden om verlies van staal te voorkomen.
- Alle abnormaliteiten (kruik omver; vreemd voorwerp in de kruik; kruik(en) leeg; statief niet meer recht; barst in de kruik(en) ...) of veranderingen in de omgeving dienen genoteerd te worden.

Bij aanvang, tussentijdse controle en einde van iedere monsterneming moet de meetplaats en de onmiddellijke omgeving geïnspecteerd worden: grashoogte, vandalisme, aanwezigheid van zwerfvuul... Alle onregelmatigheden moeten geregistreerd worden, het is sterk aanbevolen om foto's bij plaatsing, tussentijdse controle en ophaling te nemen en bij het meetdossier te bewaren. Indien het vloeistofniveau in de kruiken bij ophaling op minder dan 2 cm van de rand van de kruiken staat, dient een melding in het rapport opgenomen te worden. Dit geldt eveneens voor kruiken die tussentijds vervangen werden tijdens periodes met hevige regenval.

Ondanks de aanwezigheid van een bescherming (ringen) tegen vogels, kunnen individuele kruiken met vogeluitwerpselen gecontamineerd zijn. Kruiken die besmet zijn met vogeluitwerpselen of relatief grote bladeren bevatten, moeten verworpen worden.

Per reeks stalen die samen voorbereid, geplaatst en opgehaald worden dient minstens per kwartaal een veldblanco meegenomen te worden die mee gerapporteerd wordt.

De waarde moet beneden de detectielimiet van de meetmethode liggen (zie ook 9 in verband met minimaal te halen detectielimieten). Een veldblanco is een afgesloten set kruiken die dezelfde bemonsteringsprocedure doorloopt als de stalen met inbegrip van de plaatsing: de kruiken ondergaan eenzelfde reinigingsprocedure, worden eveneens met NaCl-oplossing gevuld, gaan mee

ten velde en worden daar opgesteld en na een maand afgehaald en worden samen met de bemonsterde kruiken bewaard, opgewerkt en geanalyseerd.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 PROCEDURE

Een immissiemonster bestaat uit een set van drie Bergerhoff kruiken. Vanaf binnenkomst van de kruiken in het laboratorium tot aan de eigenlijke analyse worden een aantal stappen doorlopen die weergegeven zijn in Figuur 2.

De bepaling van PCDD's en PCDF's en dioxineachtige PCB's (DL-PCB's) gebeurt met behulp van GC-HRMS en ¹³C-gelabelde interne standaarden. Voor de toe te passen methode wordt verwezen naar ISO 18073 of EPA 1613 (PCDD/F) met volgende aanpassingen:

- Het depositiestaal wordt over een glasvezelfilter gefiltreerd; het filtraat wordt vloeistof-vloeistof geëxtraheerd met toluen. Aan de filter worden isotoopgemerkte interne standaarden (IS) toegevoegd en deze wordt Soxhlet geëxtraheerd, waarbij het extract van het filtraat als extractiemiddel gebruikt wordt. De glasvezelfilter dient een poriëndiameter van 0,7 µm te hebben, bv Whatman GF/F.
- In plaats van GC-HRMS mag eveneens APGC-MS/MS gebruikt worden.
- Er dient geen zure of basische wassing van het extract uitgevoerd te worden. Het extract kan rechtstreeks onderworpen worden aan kolomzuivering. De kolomzuivering kan bv gebeuren met silica, zure silica, basische silica, zilvernitraat silica, alumina, florisil, koolstofkolom.
- Het meetbereik en de ondergrens van de analysemethode moeten zodanig zijn dat voldaan wordt aan de detectielimieten vermeld in Tabel 3.
- Wat de kwaliteitscontrole bij de opwerking en meting betreft, dienen er bij elke analysereeks minstens een procedureblanco, controlestaal en controlestandaard meegenomen te worden.
- De terugvinding (recovery) van de interne standaarden in het staal moet tussen 40% en 130% liggen. Voor componenten die samen minder dan 10% bijdragen aan de TEQ gelden ruimere grenzen: 30%-150% (Te-HxCDD/F) en 20%-150% (Hp en OCDD/F).

De bepaling van de dioxine-achtige PCB's gebeurt volgens ISO 17858, eveneens met bovenstaande aanpassingen. Het 10%-criterium vanuit het laatste lijstitem, geldt resp. t.o.v. de totale TEQ aan PCDD/F's en DL-PCB's afzonderlijk.



Figuur 2: Voorbereiding, extractie, opzuivering en analyse van de depositiekruiken

6.2 HOUDBAARHEID VAN DEPOSITIESTALEN

De kruiken worden goed afgesloten en donker getransporteerd. Vanaf aankomst in het labo dienen de kruiken donker en koel bewaard te worden om het risico op de groei van micro-organismen (bijvoorbeeld schimmels en algen) te beperken. De kruiken zijn gedurende 1 maand houdbaar bij 1-5°C.

7 MEETFREQUENTIE

7.1 MAANDGEMIDDELDE DEPOSITIE

De bemonsteringsduur ter bepaling van de maandgemiddelde depositie bedraagt typisch 30 ± 2 dagen.

7.2 JAARGEMIDDELDE DEPOSITIE

Om een jaargemiddelde depositie te bekomen wordt gedurende iedere maand een staal bemonsterd volgens 7.1 en zijn er verder twee mogelijkheden:

- Ieder staal wordt binnen de maand opgewerkt en geanalyseerd en de jaargemiddelde depositie wordt berekend op basis van de 12 analyseresultaten
- Extracten van verschillende maanden worden gepoold volgens onderstaande werkwijze.

Bij ontvangst van de kruiken, worden stappen 1 tem 3 zo snel mogelijk en alleszins binnen 1 maand uitgevoerd:

- inspectie kruiken en verwijderen insecten/bladeren
- filtratie van de inhoud van de kruiken door een glasvezelfilter
- vloeistof/vloeistof extractie op de waterfase (zonder toevoeging gelabelde componenten)

De deextracten worden tijdelijk koel en donker bewaard. De filter wordt aan de lucht gedroogd en koel bewaard.

Na telkens 3 maanden worden de filters van de 3 maandstalen (incl die van uitwrijven kruiken) samen in een voldoende grote soxhlet (met spiking gelabelde componenten) geëxtraheerd, gebruik makend van de gepoolde extractievloeistoffen van de waterfases (eventueel na voorzichtig deels indampen) en gebeurt er een analyse op het gepoolde staal. Dit betekent per meetlocatie 4 analyses per kalenderjaar. De jaargemiddelde depositie wordt berekend op basis van de 4 analyseresultaten.

Aftoetsing van de som van PCDD/F's + DL-PCB's gebeurt aan de door VMM afgeleide drempelwaarde(n); zie hiervoor <https://www.vmm.be/lucht/meer-polluenten/dioxines-en-pcbs-in-depositie>.

8 BEREKENINGEN EN RAPPORTAGE

Voor rapportering is de algemene procedure LUC/0/006 van toepassing. Alle abnormaliteiten die bij tussentijdse controle of ophaling vastgesteld en geregistreerd werden (zie 5.4) en impact op het eindresultaat (kunnen) hebben, dienen eveneens gerapporteerd te worden.

De resultaten van zowel dioxines/furanen als dioxine-achtige PCB's in totale depositie worden gerapporteerd in pg/(m².dag) en in pg TEQ/(m².dag). De omrekening van pg naar pg TEQ gebeurt door de absolute gemeten hoeveelheid van ieder congeneer (in pg) te vermenigvuldigen met de resp. WHO-TEF-factor (zie Tabel 2). Een rapportering van de TEQ van de individuele congenen en de som van PCDD/F's + DL-PCB's met de WHO-TEF 2005 is verplicht, op vraag van de opdrachtgever kan een rapportering met de WHO-TEF 1998 of 2022 gewenst zijn om een toetsing aan drempelwaarden mogelijk te maken of ter vergelijking met voorgaande meetwaarden.

In Tabel 2 zijn de WHO-factoren van 1998, 2005 en 2022 opgenomen. De verschillen zijn in deze tabel in het vetgedrukt weergegeven.

De totale depositie in pg TEQ/(m².dag) wordt dan berekend als:

$$Depositie \left(\frac{pg \text{ TEQ}}{m^2 \cdot d} \right) = \frac{\sum (Q_{i \ 12C} \times WHO - TEF_i)}{n \times S \times t}$$

Waarbij

Q _{i 12C}	massa van het PCDD/F of DL-PCB-congeneer i (in pg/staal)
WHO-TEF _i :	toxische equivalentiefactor van congeneer i (WHO-TEF 2005)
TEQ:	toxisch equivalent, bekomen door de massa te vermenigvuldigen met de individuele WHO-TEF
n:	aantal kruiken (=3)
S:	oppervlakte van de opening van een kruik (m ²) - $S = \pi r^2 = \frac{\pi D^2}{4}$ met D= inwendige diameter van de opening van de kruik; voor een glazen Bergerhoffkruik met 9,5 cm effectieve binnendiameter is de oppervlakte van 1 kruik 0,0071 m ² . De oppervlakte van de opening moet steekproefsgewijze geverifieerd worden door opmeting van de diameter van een aantal kruiken (zie 4.1)
t:	bemonsteringsduur in aantal dagen (bemonsteringsduur typisch 30 ± 2 dagen)

In het meetrapport dient voor ieder individueel congeneer de absolute hoeveelheid in pg/staal, de TEQ-waarde in pg TEQ/(m².dag) met de WHO-TEF 2005 alsook een sommering van alle congenen in pg TEQ/(m².dag) opgenomen te zijn. Wat betreft deze laatste som moet zowel de lower, medium als upper bound opgenomen worden, dit is resp. zonder inbegrip van meetwaarden beneden de DL, met inbegrip van deze meetwaarden als 0,5 x de DL-waarde en met inbegrip van deze meetwaarden als de DL-waarde.

Tabel 2: WHO-TEF 1998, WHO-TEF 2005 (bron EN 1948-4) en WHO-TEF 2022 (DeVito M., et al, 2024)

Dioxines (PCDD/PCDF)	WHO-TEF 1998*	WHO-TEF 2005*	WHO-TEF 2022*
Gechloreerde dibenzo-p-dioxines			
2,3,7,8-Tetra-CDD	1	1	1
1,2,3,7,8-Penta-CDD	1	1	0,4
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0,1	0,1	0,09
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,1	0,1	0,07
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,1	0,1	0,05
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	0,01	0,01	0,05
Octa-CDD	0,0001	0,0003	0,001
Gechloreerde dibenzofuranen			
2,3,7,8-Tetra-CDF	0,1	0,1	0,07
1,2,3,7,8-Penta-CDF	0,05	0,03	0,01
2,3,4,7,8-Penta-CDF	0,5	0,3	0,1
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,3
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,09
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,2
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0,01	0,01	0,02
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,01	0,01	0,1
Octa-CDF	0,0001	0,0003	0,002
Dioxine-achtige PCB's in Depositie			
Non-ortho gesubstitueerde PCB's			
3,3',4,4'-TetraCB (77)	0,0001	0,0001	0,0003
3,4,4',5-TetraCB (81)	0,0001	0,0003	0,006
3,3',4,4',5-PentaCB (126)	0,1	0,1	0,05
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (169)	0,01	0,03	0,005
Mono-ortho gesubstitueerde PCB's			
2,3,3',4,4'-PentaCB (105)	0,0001	0,00003	0,00003
2,3,4,4',5-PentaCB (114)	0,0005	0,00003	0,00003
2,3',4,4',5-PentaCB (118)	0,0001	0,00003	0,00003
2',3,4,4',5-PentaCB (123)	0,0001	0,00003	0,00003
2,3,3',4,4',5-HexaCB (156)	0,0005	0,00003	0,00003
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (157)	0,0005	0,00003	0,00003
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (167)	0,00001	0,00003	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-HptaCB (189)	0,0001	0,00003	0,00003

*Verschillen in **vetgedrukt**

9 DETECTIELIMIETEN

Volgende detectielimieten (berekend op basis van de WHO-TEF 1998) moeten minimaal gehaald kunnen worden:

- 4 pg TEQ/(m².dag) voor de som van de 17 PCDD/F congenen
- 0,4 pg TEQ/(m².dag) voor PCB126

In Tabel 3 zijn streefwaarden voor instrumentele detectielimieten (IDL) en overeenkomstige detectielimieten voor de depositie opgenomen.

Tabel 3: IDL van de analysemethode voor PCDD/F's en depositie-detectielimieten

PCDD/F	Instrumentele detectielimiet (in pg/μl)	Detectielimiet PCDD/F-depositie (gebaseerd op 25 μl eindextract, 1 μl injectievolumen, een bemonsteringsoppervlak van 0,0213 m ² en een periode van 30 dagen)	
		pg/(m ² .dag)	pg WHO- TEQ/(m ² .dag) WHO-TEF 1998
2,3,7,8-TCDD	0,025	0,98	0,98
1,2,3,7,8-PeCDD	0,025	0,98	0,98
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,025	0,98	0,098
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,025	0,98	0,098
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,025	0,98	0,098
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,050	1,96	0,020
OCDD	0,050	1,96	0,00020
2,3,7,8-TCDF	0,025	0,98	0,098
1,2,3,7,8-PeCDF	0,025	0,98	0,049
2,3,4,7,8-PeCDF	0,025	0,98	0,49
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,025	0,98	0,098
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,025	0,98	0,098
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,025	0,98	0,098
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,025	0,98	0,098
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,050	1,96	0,020
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,050	1,96	0,020
OCDF	0,050	1,96	0,00020
			Totaal: 3,3

Tabel 4: IDL van de analysemethode voor DL-PCB's en depositie-detectielimieten

PCB	Instrumentele detectielimiet pg/μl	Detectielimiet DL PCB-depositie (gebaseerd op 25 μl eindextract, 1 μl injectievolumen, een bemonsteringsoppervlak van 0,0213 m ² en een periode van 30 dagen)	
		pg/(m ² .dag)	pg WHO- TEQ/(m ² .dag) WHO-TEF 1998
Non-ortho-gesubstitueerde PCB's			
3,3',4,4'-tetraCB (77)	0,100	4	0,0004
3,4,4',5-TetraCB (81)	0,100	4	0,0004
3,3',4,4',5-PentaCB (126)	0,100	4	0,4
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (169)	0,100	4	0,04
Mono-ortho-gesubstitueerde PCB's			
2,3,3',4,4'-PentaCB (105)	0,500	20	0,002
2,3,4,4',5-PentaCB (114)	0,100	4	0,002
2,3',4,4',5-PentaCB (118)	0,500	20	0,002
2',3,4,4',5-PentaCB (123)	0,100	4	0,0004
2,3,3',4,4',5-HexaCB (156)	0,100	4	0,002
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (157)	0,100	4	0,002
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (167)	0,100	4	0,00004
2,3,3',4,4',5,5'-HptaCB (189)	0,100	4	0,0004
			Totaal: 0,5

10 PRESTATIEKENMERKEN EN MEETONZEKERHEID

Een evaluatie van de prestatiekenmerken vanuit procedure WAC/VI/A/001 dient uitgevoerd te worden voor bemonstering en aansluitende analyse, rekening houdend met de specifieke eisen die in deze procedure gesteld worden aan detectielimieten van de meetmethode.

Om depositie-metwaarden ten opzichte van de vooropgestelde drempelwaarde te kunnen toetsen, moet de onzekerheid op de totale meetmethode (bemonstering + analyse) gekend zijn. De meetonzekerheid kan bepaald worden volgens procedure WAC/VI/A/002. De bijdrage van de monsterneming moet tenminste in rekening worden gebracht door het uitvoeren van duplobemonsteringen op een aantal meetlocaties.

Bij depositiemetingen kunnen volgende bronnen van onzekerheid tijdens monsterneming, transport en bewaring optreden die zoveel mogelijk dienen geëlimineerd te worden:

Tijdens monsterneming

- Toevallige fouten bij het collecteren van de afzettingen (meteorologische invloeden zoals wind, regen, temperatuur)
- Contaminatie (bv door vogeluitwerpselen of insecten)
- Onnauwkeurigheden in de berekening van de blootstellingsperiode
- Onzekerheid op de inwendige diameter en dus oppervlakte van de opening van de kruiken

Tijdens transport en bewaring

- Contaminatie of verliezen tijdens transport en bewaring;
- Biologische omzettingen van stoffen (bv veroorzaakt door algengroei)
- Verliezen of contaminatie tijdens staaloverdracht van de kruiken;

11 REFERENTIES

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)

Methode LUC/0/006

Voorwaarden voor rapportering van monsternaminggegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/compendium-luc>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/VI/A/001

Prestatiekenmerken

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/VI/A/002

Meetonzekerheid

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/IV/A/023

Bepaling van dioxines en dioxineachtige verbindingen in water

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

DeVito, M., et al, 2024

The 2022 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for polychlorinated dioxins, dibenzofurans and biphenyls, Regul. Toxicol. Pharmacol. 146, 105525.

<https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2023.105525>.

EN 1948-4: 2010+A1

Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs

Gestandaardiseerde procedure VMM/IML/GP/4.302

Procedure voor de monsterneming van neerslagkruiken

Bruyndonckx P.

Gestandaardiseerde beproevingsmethode VMM/IML/GBM/4.329

Beproevingsmethode voor het meten van dioxines en PCB's in depositie

Fierens T.

ISO 17858: 2007

Water quality – Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls -Method using gas chromatography/mass spectrometry

ISO 18073: 2004

Water quality – Determination of tetra-to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS

VDI 2090 Part 1

Ambient Air measurement

Deposition measurement of low volatile organic compounds

Determination of PCDD/F deposition

Bergerhoff sampling device and GC/HRMS analysis

VDI 4320 Part 2: Measurement of atmospheric depositions – determination of the dust deposition according to the Bergerhoff method

VMM website

<https://www.vmm.be/lucht/meer-polluenten/dioxines-en-pcbs-in-depositie>