

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne  
Bilthoven

Rapport nr 648112 001

ENKELE POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN (PAH)  
EN STIKSTOFHOUDENDE ANALOGA (N-PAH) IN  
LEVENS MIDDELEN EN ANDER BIOLOGISCH MATERIAAL

H.A.M.G.Vaessen, A.A.M.M.Wilbers en A.A.Jekel.

februari 1986

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van de Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Levensmiddelen en de Keuring van Waren en is beschreven in de projektbeschrijvingen 648112 en 648203, opdrachtbrieven 185.163 Sch/LR d.d. 810922 en 282.189 Sch/LR d.d. 820604.

Verzendlijst bij rapport nr 648112 001

- 1-5 Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Levensmiddelen en de Keuring van Waren
- 6 Secretaris-Generaal van het Ministerie van Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur
- 7 Directeur-Generaal van de Volksgezondheid
- 8 Plv.Directeur-Generaal van de Volksgezondheid, tevens Hoofddirecteur Financiering en Planning
- 9 Hoofddirecteur van de Gezondheidsbescherming
- 10 Hoofddirecteur van de Gezondheidszorg
- 11 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
- 12 Dr.R.Kroes
- 13 Drs.C.A.van der Heijden
- 14 Dr.R.W.Stephany
- 15 Ir.H.P.van Egmond, Dr.G.Ellen, Drs.L.A.van Ginkel, Dr.G.de Groot
- 16-18 Auteurs
- 19-20 Projecten- en Rapportenregistratie
- 21-26 Reserve

Ter vertrouwelijk informatie aan:

- 27 Directeur van de Rijkskeuringsdienst van Waren voor het gebied Haarlem
- 28 Directeur van de Rijkskeuringsdienst van Waren voor het gebied Maastricht
- 29 Directeur van de Rijkskeuringsdienst van Waren voor het gebied Friesland
- 30 Directeur van de Rijkskeuringsdienst van Waren voor het gebied Amsterdam
- 31 Directeur van de Rijkskeuringsdienst van Waren voor het gebied Goes

INHOUDSOPGAVE

pagina

SAMENVATTING	1
1. INLEIDING	2
2. ANALYSEMETHODEN EN KWALITEITSBEWAKING VAN HET ONDERZOEK	3
2.1 Werkwijze	3
2.2 Kwaliteitsbewaking	4
3. MEETRESULTATEN EN DISCUSSIE	6
3.1 Margarine en halvarine	6
3.2 Rundernieren, maïskiemen en "vet" uit overstortputjes	8
3.3 Spinazie en boerenkool	10
3.4 Mosselen	11
3.5 Brood	13
3.6 Duplicaten van 24-uurs voeding	13
4. CONCLUSIE	15
5. LITERATUUR	16
TABELLEN 1 T/M 16	
METHODE VAN ONDERZOEK	

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE  
BILTHOVEN

ENKELE POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN (PAH) EN STIKSTOFHOUDENDE  
ANALOGA (N-PAH) IN LEVENSMIDDELEN EN ANDER BIOLOGISCH MATERIAAL

H.A.M.G.Vaessen, A.A.M.M.Wilbers en A.A.Jekel

SAMENVATTING

In dit verslag worden de resultaten beschreven van het onderzoek op gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH's) van margarine en halvarine (N=28), rundernieren (N=6), maïskiemen (N=1), "vet" uit overstortputjes (N=1), spinazie (N=5), boerenkool (N=8), mosselen (N=10), brood (N=4) en duplicaten van 24-uurs voeding (N=6). Tijdens deze studie werd de bestaande methode vervangen door een werkwijze waarmee naast PAH's ook stikstofhoudende polycyclische aromatische koolwaterstoffen of N-PAH's kunnen worden bepaald. In een deel van de monsters zijn dan ook zowel de PAH's als de N-PAH's bepaald.

De kwaliteit van het onderzoek werd bewaakt door het uitvoeren van opbrengstexperimenten en door enkele monsters meerdere malen te analyseren. Per afzonderlijke verbinding gezien ligt de herhaalbaarheid binnen een marge van 15% van het gemiddelde meetresultaat. Van de toegevoegde PAH's en N-PAH's werd 75 tot 125% teruggevonden. Een duidelijke uitzondering vormt benz(a)acridine waarvoor aan opbrengst 36 tot 48% wordt gemeten.

Het PAH-gehalte in margarine en halvarine verschilt sterk per monster. In 6 van de 28 onderzochte produkten werd aan totaal PAH's méér gemeten dan  $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ; hoogste meetresultaat:  $92 \mu\text{g.kg}^{-1}$  voor een margarine. Een betere keuze en kwaliteitsbewaking van de grondstoffen kan hier ongetwijfeld uitkomst bieden.

Rundernieren en brood zijn met totaalwaarden van minder dan  $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  laag in gehalte aan polycyclische aromatische verbindingen. Onderzocht werden spinazie en boerenkool gekweekt op proefvelden gelegen vlakbij één der startbanen van de nationale luchthaven. Het blijkt dat intensief vliegverkeer géén meetbare extra bijdrage levert aan de "normale" besmetting van deze groenten.

Mosselen zijn met gehalten aan PAH's van in totaal 124 tot  $384 \mu\text{g.kg}^{-1}$

relatief hoog besmet. Uit toxicologische evaluatie van de meetresultaten blijkt dat regelmatige consumptie van mosselen een niet te verwaarlozen bijdrage levert aan de totale carcinogene PAH-belasting via de voeding. Vermoedelijk kan langer verwateren mede bijdragen aan het verlagen van het PAH- en N-PAH-gehalte van mosselen.

Vriesdrogen blijkt géén invloed te hebben op het PAH- en N-PAH-gehalte van duplicaten van 24-uurs voeding. De PAH-gehalten van de nu onderzochte monsters stemmen wat betreft de orde van grootte goed overeen met die uit eerder onderzoek. Voor het eerst werden in deze monsters ook N-PAH's gemeten; voor deze groep van verbindingen werd in géén van de monsters meer dan  $0.2 \mu\text{g.kg}^{-1}$  aangetroffen.

Met een totaalgehalte van  $1600 \mu\text{g.kg}^{-1}$  is "vet" uit overstortputjes van slagerijen en horecabedrijven het zwaarst besmet van alle monsters. Maïskiemens gedroogd met "direct gasfiring" bevatten met  $22 \mu\text{g.kg}^{-1}$  méér aan totaal PAH's dan het onderzochte brood dat werd gebakken in een oven gestookt met "direct gasfiring".

## 1. INLEIDING

Begin tachtiger jaren werd binnen het laboratorium voor Chemisch Levensmiddelenonderzoek (LCLO), sinds 1985 laboratorium voor Analytisch Residu-Onderzoek (ARO), een aanvang gemaakt met het ontwikkelen van analytisch-chemische methoden voor polycyclische aromatische verbindingen en het onderzoek van levensmiddelen en ander biologisch materiaal op deze verbindingen. Aanvankelijk lag hierbij het accent vrijwel uitsluitend op de polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) \* , pas in een later stadium werd ook aandacht besteed aan enkele stikstofhoudende analoge; N-PAH of azaarenen. De belangrijkste redenen voor deze volgorde waren de grotere belangstelling binnen en buiten het RIV(M) voor PAH en het feit dat er voor PAH een lijst was van toxicologisch belangrijk geachte verbindingen.

Eerste resultaten van het onderzoek zijn beschreven in rapport no. 648203 001 (5.1) en gepubliceerd in Toxicological and Environmental Chemistry (5.2). Aldaar wordt uitvoerig beschreven hoe en waarom dit onderzoek tot stand kwam, wat de doelstellingen zijn en welke opzet voor

-----  
\* Ook bekend als Nederlandse afkorting PAK; in dit rapport is gekozen voor de internationaal bekende afkorting "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons": PAH.

het onderzoek werd gekozen. Bovendien wordt in beide publicaties uitgebreid ingegaan op de meest gangbare methoden van onderzoek beschreven in de literatuur en de voor PAH gepubliceerde meetresultaten. Sindsdien zijn er geen belangrijke ontwikkelingen geweest zodat wat de genoemde aspecten aangaat wordt volstaan met verwijzen naar genoemd rapport en publicatie.

Over de voortgang van het eigen onderzoek en de resultaten die hierbij werden verkregen wordt navolgend bericht.

## 2. ANALYSEMETHODEN EN KWALITEITSBEWAKING VAN HET ONDERZOEK

### 2.1 Werkwijzen

In de verslagperiode werden produkten onderzocht die onderling sterk uiteenlopen wat betreft hun samenstelling. Vooral van belang zijn de verschillen in gehalte aan vet, aangezien de eerste stap van de werkwijze de hydrolyse met alcoholische kaliloog is. Vetrijke produkten als margarine zullen dus een véél zwaardere belasting voor de werkwijze vormen dan rundernieren of praktisch vet-vrije produkten als spinazie. Dit aspect speelde een duidelijke rol bij het onderzoek van margarine, halvarine en "vet" uit overstortputjes met de werkwijze beschreven in 5.1. Mogelijk bleek dit alleen wanneer de analyseportie werd verminderd van 40 naar 20 gram en gelijktijdig het gehalte aan kaliumhydroxyde van de alcoholische loog verhoogd van 0.5 naar 1.0 mol.l<sup>-1</sup>. Nadeel van halvering van de analyseportie is dat hierdoor de ondergrens van bepaalbaarheid wordt verlegd van 0.03 µg/kg<sup>-1</sup> (tabellen 5 en 7). Om deze reden werd voor rundernieren en maïskiemen wederom 40 gram in bewerking genomen (tabel 8). Na het onderzoek van de eerste serie margarines (tabel 5) werd benz(a)anthraceen toegevoegd toegevoegd aan de op retentietijd geïdentificeerde PAH's.

Parallel aan het onderzoek van de monsters werd gewerkt aan de verdere verbetering van de analysemethode en met name ook aan de uitbreiding van de toepasbaarheid hiervan voor stikstofhoudende analoga van PAH: de azaarenen of N-PAH. Dit werd bereikt door het opnemen van chromatografie over een XAD-2. Door XAD-2 chromatografie van het extract na de DMF/water-partitatie wordt een nog betere scheiding van polaire en a-polaire bestanddelen bereikt terwijl de

PAH- en N-PAH-scheiding wordt verwezenlijkt op gedeactiveerd silicagel.

Eveneens van belang bleek het toevoegen van keukenzoutoplossingen ( $2 \text{ mol.l}^{-1}$ ) na het ontsluiten van de analyseportie met methanolische kaliloog. Hierdoor wordt de fasescheiding bij de extractie met cyclohexaan van de PAH en N-PAH uit de gehydrolyseerde analyseportie vergemakkelijkt. In de bijlage is de ontwikkelde werkwijze in detail beschreven. Een stapsgewijs overzicht van de analysegang is weergegeven in het stroomdiagram van de bijlage.

Afhankelijk van de in bewerking genomen hoeveelheid monstermateriaal (testportie) varieert de ondergrens van bepaalbaarheid van 0.1 tot  $0.03 \mu\text{g.kg}^{-1}$  per verbinding of analyt. Met de ontwikkelde methode kunnen 15 PAH en 7 N-PAH in één analysegang worden bepaald; dibenz(a,h) en (a,c)acridine elueren echter samen van de capillaire kolom. Als interne standaarden worden gebruikt indeno(1,2,3-cd)fluorantheen voor de PAH's en 10-aza-benzo(a)pyreen voor de N-PAH's.

Toegepast werd de werkwijze voor het onderzoek van o.a. mosselen, spinazie, brood en duplicaten van 24-uurs voeding. Onverwacht hoog was het gehalte aan benz(a)acridine dat werd gemeten in mosselen (tabel 14). Omdat de gehalten van de overige N-PAH in deze monsters duidelijk lager waren, werd vermoed dat het hier een interferentie betrof. Dit vermoeden kon worden bevestigd door één van de mosselextracten te onderzoeken met hoogoplossende vloeistofchromatografie (HPLC) in combinatie met fluorimetrische detectie. Doordat verdere adequate identificatie mogelijkheden, zoals gaschromatografie-massaspectrometrie (GCMS), niet toegankelijk waren kon géén informatie worden verzameld over de aard van deze interferentie.

## 2.2 Kwaliteitsbewaking

Naast kwantitatieve kwaliteitsaspecten als herhaalbaarheid van de meetresultaten en opbrengst voor toegevoegde hoeveelheden van polycyclische aromatische verbindingen, zijn voor het soort onderzoek zoals beschreven in dit rapport van groot belang de mate van zekerheid waarmee een verbinding kan worden geïdentificeerd: het kwalitatieve kwaliteitsaspect.

Identificatie van verbindingen in dit onderzoek steunt op drie hoofdpeilers:

- (i) selectieve isolatie van PAH's en N-PAH's door opwerking afgestemd op specifieke chemische groepeigenschappen zoals: aromatisch karakter, molecuulgrootte en verschillen in polariteit tussen PAH's en N-PAH's.
- (ii) de hoge mate van herhaalbaarheid van retentietijd van analyten en interne standaarden bij de meting van de extracten met capillaire gaschromatografie (GCGC).
- (iii) het piekenpatroon van het chromatogram; duidelijke herkenningspunten hierin zijn de piekprofielen van de benzfluorantheen isomeren, benz(e)pyreen en benz(a)pyreen.

Toch blijft identificatie een punt van zorg. Soms kan hier HPLC ten dele uitkomst bieden zoals vermeld in 2.1 voor mosselextracten.

De herhaalbaarheid van de meetresultaten werd voor beide onderzoeksmethoden (2.1) bepaald voor boerenkool, brood, mosselen en margarine. Het monster mosselen werd hiertoe driemaal onderzocht; de overige monsters tweemaal. In tabel 1 zijn de resultaten vermeld. Ondanks de grote verschillen in niveau van besmetting blijkt de herhaalbaarheid, gezien per verbinding en soort monster, goed te zijn over het hele concentratiegebied en te liggen binnen een marge van 15% t.o.v. het gemiddelde van de afzonderlijke meetresultaten.

Opbrengstexperimenten werden uitgevoerd voor boerenkool, spinazie en duplicaten voor 24-uurs voeding. De resultaten voor boerenkool en spinazie zijn vermeld in tabel 2, die voor de duplicaten van 24-uurs voeding in tabel 3. Per verbinding en monster zijn in beide tabellen zowel vermeld het gemeten gehalte, het niveau waarop werd toegevoegd als de opbrengst. Reden hiervoor zijn de aanzienlijke verschillen in gehalte per monster in verbinding en het hieruit voortvloeiende dilemma voor de keuze van het meest geschikte verrijkniveau. Op grond van praktische overwegingen werd niet gekozen voor toevoegen van de afzonderlijke standaarden maar werd een oplossing toegevoegd waarin alle standaarden aanwezig zijn in ongeveer gelijk gehalte. Nadeel hiervan is dat voor een monster het niveau van verrijken per verbinding sterk uiteenloopt. Sprekend voorbeeld hiervan is boerenkool (tabel 2) waarvoor het verrijkniveau voor chryseen 53% bedraagt en voor dibenzo(a,i)pyreen méér dan 6000% ten opzichte



van de reeds in monsters aanwezige analyt.

Een typisch ander uiterste is spinazie; het hier gekozen compromis maakte het onmogelijk opbrengstpercentages op te geven voor fluorantheen en chryseen (tabel 2).

Ondanks deze handicaps zijn de opbrengsten in de meeste gevallen verrassend goed en bedragen gewoonlijk 75 tot 125%. Een duidelijke uitzondering vormt benz(a)acridine. Voor deze verbinding is de opbrengst voor alle monsters laag en loopt van 36% voor de duplicaat voedingen tot 48% voor spinazie; tabellen 2 en 3.

Voor géén van de analyten werden de meetresultaten gecorrigeerd voor de opbrengst zoals bepaald in de voornoemde opbrengstexperimenten.

### 3. MEETRESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 3.1 Margarine en halvarine

Onderzocht werden 13 monsters margarine en 5 monsters halvarine van de Nederlandse markt op gehalte aan PAH's met de methode van onderzoek beschreven in 5.1 die was aangepast zoals beschreven in 2.1. De omschrijving van de monsters is vermeld in tabel 4; de merkaanduiding is hierbij bewust weggelaten. Alle monsters zijn ondubbelzinnig geïdentificeerd via hun monsternummer. Aanleiding voor het onderzoek waren berichten uit Engeland (5.3) dat aldaar oliën en vetten voor ongeveer één derde zouden bijdragen aan de dagelijkse PAH-opneming via de voeding. In Nederland vormen margarine en halvarine ca. 60% van de geconsumeerde oliën en vetten (incl. boter). Reden dus om deze produkten nader onder de loupe te nemen. De resultaten (tabel 5) waren verrassend; de besmetting met PAH's - som der afzonderlijke verbindingen - bedroeg voor 6 van de 18 monsters méér dan  $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$  hetgeen hoger is dan werd verwacht. Interessant is het resultaat voor het monster margarine 83656 (ca. 80% vet) en de halvarine 83738 (ca. 40%). Deze monsters zijn van hetzelfde merk (tabel 4) en de besmetting met PAH's is veruit het hoogst van alle monsters. Bovendien valt op dat, per verbinding gezien, het gehalte aan PAH's in de margarine ongeveer tweemaal hoger is dan in de halvarine; een opvallende parallel met het vetgehalte. Het vermoeden is dan ook dat beide zijn geproduceerd in dezelfde produktperiode en uit dezelfde grondstoffen.

Het hoge besmettingsniveau was aanleiding voor de Hoofdinspectie van

de Volksgezondheid voor de Levensmiddelen en de Keuring van Waren (HIL) voor overleg met het Produktschap voor Margarine, Vetten en Oliën (MVO) en de betrokken industrie. Hierbij werd aandacht gevraagd voor de mogelijkheid om de PAH-besmetting terug te dringen door periodieke contrôle en adequate selectie evenals aangepaste bewerking van grondstoffen.

Voorts werd medewerking gevraagd om, vooruitlopende op nadere wettelijke regelingen, de besmetting met PAH's van margarine en halvarine terug te dringen tot ten hoogste 10 µg per kg berekend op olie- of vetbasis.

Twee maanden na het eerste onderzoek werden enkele merken opnieuw bemonsterd en op PAH's onderzocht. De hernieuwde bemonstering betrof met name die produkten uit het eerste onderzoek waarvan de PAH-besmetting relatief hoog was; tabellen 4, 5 en 6. Ook deze tien monsters werden onderzocht met de werkwijze gebruikt in het eerste onderzoek. De uitkomsten hiervan zijn samengevat in tabel 7 en laten een duidelijk lagere graad van besmetting zien; nu wordt in alle monsters minder dan 10 µg.kg<sup>-1</sup> aan PAH's gemeten. Niet alleen het totaal aan PAH's is lager in de 2<sup>e</sup> serie maar dit geldt evenzeer voor de afzonderlijke verbindingen zoals blijkt uit het navolgende overzicht.

Verbinding	Besmettingsgraad in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	1 <sup>e</sup> onderzoek (N=18)	2 <sup>e</sup> onderzoek (N=10)
Fluorantheen	0.4 - 4.0	0.4 - 1.4
Pyreen	0.4 - 10.1	0.4 - 1.9
Benzo(c)phenanthreen	<0.06 - 1.6	<0.06 - 0.07
Benz(a)anthraceen	<0.06 - 5.8	<0.06 - 0.5
Chryseen	0.1 - 9.9	0.2 - 1.5
Benzo(b)fluorantheen		
Benzo(j)fluorantheen *	0.1 - 19.6	<0.06 - 1.8
Benzo(k)fluorantheen		
Benzo(e)pyreen	<0.06 - 10.6	<0.06 - 0.9
Benzo(a)pyreen	<0.06 - 12.6	<0.06 - 0.7
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	<0.06 - 9.5	<0.06 - 3.8
Dibenz(a,h)anthraceen	<0.06 - 2.5	<0.06 - 0.1
Benzo(ghi)peryleen	<0.06 - 11.6	<0.06 - 1.0
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.06 - 2.3	<0.06
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.06	<0.06

\* Somgehalte

Omdat de termijn tussen het 1<sup>e</sup> en 2<sup>e</sup> onderzoek relatief kort is wordt betwijfeld dat de lagere besmetting reeds de weerspiegeling vormt van maatregelen door producenten. Meer waarschijnlijk is dat het toeval hier een bepalende rol heeft gespeeld.

Duidelijk is hoe dan ook dat er grote verschillen zijn in gehalte aan PAH's van margarine en halvarine. Alle reden dus om het onderzoek van deze produkten in de nabije toekomst te herhalen.

### 3.2 Rundernieren, maïskiem en "vet" uit overstortputjes

Op verzoek van de Veterinaire Hoofdinspectie van de Volksgezondheid (VHI) werd in 6 rundernieren het gehalte aan PAH's bepaald. Eén nier was van een dier afkomstig van een bedrijf gelegen vlak naast een betonfabriek in de provincie Zeeland. Het vermoeden was dat dit dier chronisch aan een verhoogde PAH-belasting was blootgesteld geweest via het gras. Niet uitgesloten kon namelijk worden dat dit gras met

teer was besmet tijdens het teren van betonnen rioleringsbuizen op de betonfabriek. De overige monsters waren van onverdachte dieren en dienden als referentie.

Onderzocht werden de nieren op dezelfde wijze als beschreven voor margarine en halvarine; in plaats van 20 gram werd echter 40 gram materiaal in bewerking genomen waardoor de ondergrens van bepaalbaarheid op  $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  komt te liggen. In tabel 8 zijn de meetresultaten weergegeven. Zoals verwacht is het gehalte aan PAH's in alle nieren zèer laag. Toch is het gehalte in de nier van het verdachte dier iets hoger dan dat in de overige monsters en wordt in dit monster voor méer verbindingen een meetbare hoeveelheid geregistreerd. Overigens is dit ons inziens niet een duidelijke aanwijzing voor een verhoogde PAH-blootstelling van dit dier.

Van de Rijkskeuringsdienst van Waren voor het gebied Goes werd een monster maïskiem en ontvangen. Bekend was dat deze maïskiem en waren gedroogd met zogenaamde "direct gasfiring"; een techniek waarbij het produkt in rechtstreeks contact kan komen met verbrandingsgassen. Bij niet optimale afstelling van de branders is het denkbaar dat onvolledige verbranding plaats vindt; een proces waarbij in principe PAH's gevormd kunnen worden. Ook dit monster werd onderzocht op de wijze toegepast voor rundernieren; de resultaten zijn vermeld in tabel 8.

Vrijwel alle verbindingen werden in meetbare hoeveelheden aangetroffen en het totaal aan PAH's is  $23 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Gegevens over het PAH-gehalte van maïskiem en die op andere wijze zijn gedroogd zijn niet bekend zodat hier géen uitspraak over de graad van besmetting kan worden gedaan.

Op verzoek van het Laboratorium voor Afvalstoffen en Emissies (LAE) van het instituut werd een monster "vet" onderzocht. Afkomstig was dit materiaal van overstortputjes ("vet"-vangputjes) in rioleringsystemen van horecabedrijven en slagerijen. De resultaten verkregen met de methode eveneens gebruikt voor rundernieren en maïskiem en zijn vermeld in tabel 8. De totale PAH-besmetting bedraagt  $1587 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  hetgeen veruit het hoogst is van alle onderzochte monsters. Mocht het de bedoeling zijn dit materiaal als voedergrondstof te gebruiken dan is zuivering in ieder geval noodzakelijk.

### 3.3 Spinazie en boerenkool

Door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Haren (G.) werden monsters verse spinazie en boerenkool beschikbaar gesteld afkomstig van vijf (spinazie) resp. vier (boerenkool) proefvelden gelegen vlakbij één der startbanen van de luchthaven Schiphol. Achtergrond van onze belangstelling was de vraag of deze monsters zwaarder met PAH zouden zijn besmet in verband met de hoge vliegactiviteiten, of er verschillen in besmettingspatroon zouden zijn in vergelijking met monsters elders uit Nederland en of de besmetting ook N-PAH's zou omvatten.

Voor onderzoek waren beschikbaar vijf monsters spinazie en acht monsters boerenkool. De vier proefvelden met boerenkool werden in een tijdsbestek van enkele weken tweemaal bemonsterd. Alle monsters werden vóór het onderzoek ontdaan van niet eetbare delen, gewassen op de wijze zoals dit gebruikelijk is in huishoudingen en na het verwijderen van het waswater in vloeibare stiftstof gehomogeniseerd. Direct na deze voorbereiding werden de monsters ingevroren tot het onderzoek kon worden uitgevoerd.

Voor het onderzoek werd de werkwijze gebruikt die is toegelicht in 2.1 en uitvoerig beschreven in de bijlage bij dit verslag. De resultaten zijn beschreven voor spinazie in tabel 9 en voor boerenkool in de tabellen 10 en 11.

Het gehalte aan N-PAH's in spinazie is laag en overschrijdt, gezien per verbinding, gewoonlijk niet de grens van bepaalbaarheid. Door Tuinstra et al (5.4) wordt het gehalte aan PAH's in spinazie van normale landbouwgronden vermeld. De besmetting gemeten in de monsters van Schiphol is hieraan gelijk zowel wat betreft patroon als niveau.

Overeenkomstig de verwachting is boerenkool zwaarder besmet dan spinazie. Redenen hiervoor zijn ongetwijfeld de langere tijd dat dit gewas gewoonlijk te velde staat alsmede de vorm van het blad en de hierop aanwezige laag was. Het niveau van de PAH-besmetting en het patroon hiervan (tabel 10) passen geheel in het beeld geschetst in 6.1 voor diepvries en handelsmonsters boerenkool. Opnieuw blijkt het belang van de factor tijd voor de graad van besmetting; in een bestek van 2 à 3 weken kan het PAH en N-PAH-gehalte aanmerkelijk toenemen: tabellen 10 en 11.

Voor de PAH's en N-PAH's loopt de toename in gehalte tussen de beide bemonsteringstijdstippen globaal parallel hetgeen een gemeenschappelijke besmettingsbron doet vermoeden.

In 5.4 worden voor boerenkool van normale landbouwgronden PAH-gehalten vermeld. Deze blijken goed vergelijkbaar met de resultaten beschreven in dit verslag.

Samenvattend kan voor spinazie en boerenkool worden geconstateerd dat het drukke vliegverkeer op Schiphol kennelijk géén meetbare extra bijdrage levert aan de "normale" besmetting van deze groenten met PAH's.

### 3.4 Mosselen

Uit de literatuur is bekend (5.5 en 5.6) dat mosselen een goede indicator kunnen zijn voor de verontreiniging van zeewater met PAH's. Recent werd dit nog eens bevestigd door Iosifidou et al. (5.7). Gewoonlijk is men primair geïnteresseerd in de relatie met de vervuiling van het oppervlaktewater en worden de opgeviste mosselen zonder verdere voorbereiding onderzocht.

Voor consumptie bestemde mosselen moeten echter eerst worden verwaterd, d.w.z. opgeslagen in helder water waar zij zich van bodemmateriaal kunnen ontdoen dat is binnengedrongen tijdens het opvissen. Uit onderzoek van Lee et al. (5.8) is gebleken dat, wanneer dit één à twee weken duurt, hierbij 80 tot 90% van de PAH's wordt uitgescheiden. Behalve de duur van het verwateren zal echter ook de hoogte van de oorspronkelijke besmetting een belangrijke rol spelen bij het PAH-gehalte van consumptiemosselen.

Omdat over het gehalte van PAH's en N-PAH's van Nederlandse consumptiemosselen nog weinig bekend is werden begin 1985 tien monsters getrokken op de lokale markt; tabel 12. Verse mosselen werden gewassen en zondig gekookt; vervolgens werd het mosselweefsel verzameld en gehomogeniseerd.

Van geconserveerde produkten werd uitsluitend het mosselweefsel gehomogeniseerd en onderzocht met de methode eveneens gebruikt voor groenten en brood. De resultaten voor PAH's zijn samengevat in tabel 13 en voor N-PAH's in tabel 14.

Mosselen blijken in het algemeen hoger besmet met PAH dan verse boerenkool (tabel 10) die tot nu toe gold als één van de sterkst

besmette levensmiddelen. Bovendien is deze besmetting hoger dan door het RIKILT gerapporteerd (5.9) voor niet-verwaterde verse mosselen uit de Westerschelde, Oosterschelde en uit de Westelijke en Oostelijke Waddenzee. In het navolgende overzicht zijn naast elkaar gezet de PAH-gehalten van niet- verwaterde verse mosselen (5.9) en die van consumptiemosselen.

Verbinding	Gehalte in $\mu\text{g.kg}^{-1}$ mosselweefsel		
	RIKILT- onderzoek (5.9)	KvW-Amsterdam onderzoek (5.10)	Dit onderzoek
Fluorantheen	5.7 - 34	28 - 233	20 - 109
Pyreen	---	19 - 212	18 - 100
Benz(a)anthraceen	---	2.8 - 20.4	6.8 - 38
Chryseen	---	6.0 - 41	16 - 82
Benzo(b+j+k)fluorantheen	5.7 - 34*	7.9 - 31.3**	20 - 71
Benzo(e)pyreen	4.5 - 38	---	14 - 53
Benzo(a)pyreen	0.7 - 22	1.0 - 5.8	2.7 - 14
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.9 - 4.4	0.8 - 3.4	2.1 - 6.7
Dibenz(a,h)anthraceen	<0.7	0.1 - 0.9	1.3 - 3.6
Benzo(ghi)peryleen	0.7 - 5.3	1.8 - 6.1	4.7 - 13.7

\* Alle benzo(j)fluorantheengehalten waren  $<2.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ .

\*\* Benzo(j)fluorantheen werd niet gemeten.

--- Niet bepaald.

Verondersteld mag worden dat oorspronkelijk het PAH-gehalte van de consumptiemosselen nog hoger zal zijn geweest omdat bij het wettelijk verplichte verwateren PAH's worden uitgescheiden.

Interessant is de verhouding van de benzo(e)pyreen/benzo(a)pyreen-gehalten. Gezien per monster wordt ca. 3 tot 6-maal méér benzo(e)pyreen gemeten dan benzo(a)pyreen, hetgeen opmerkelijk hoger is dan in alle andere monsters waarin voor beide verbindingen meetbare hoeveelheden werden aangetroffen. De indruk bestaat dat de geregistreeerde verschillen moeten worden herleid tot verschillen in bron(nen) van besmetting en/of PAH-metabolisme.

Moeilijkheden deden zich voor bij de bepaling van de N-PAH's. Hier werden voor benz(a)acridine gehalten gemeten die vele malen hoger waren dan de overige N-PAH's. Omdat dit zéér ongebruikelijk is werd gedacht aan een artefact. Door het extract eveneens te onderzoeken met de combinatie hoogoplossende vloeistofchromatografie (HPLC) fluorescentie detectie kon worden aangetoond dat deze veronderstelling juist was.

De gemeten PAH- en N-PAH-gehalten werden toxicologisch geëvalueerd (5.11). Geconcludeerd werd dat regelmatige mosselconsumptie een niet te verwaarlozen bijdrage levert aan de totale carcinogene PAH-belasting via de voeding.

### 3.5 Brood

In overleg met de HIL werden vier monsters brood onderzocht, gebakken in een oven die wordt gestookt via "direct gasfiring". Op deze wijze gebakken brood kan in direct contact zijn gekomen met verbrandingsgassen, hetgeen de vraag deed rijzen naar het gehalte aan PAH's en N-PAH's van deze produkten. Onderzocht werden de monsters met de methode beschreven in 2.1 en in de bijlage.

In tabel 15 zijn de resultaten voor de PAH's en de N-PAH's weergegeven. Géén van de monsters bevat een meetbare hoeveelheid N-PAH's; het gehalte aan PAH's is eveneens zéér laag en bedraagt, per verbinding gezien, minder dan  $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Het gehalte aan PAH's en N-PAH's samen is in géén van de monsters groter dan  $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 3.6 Duplicaten van 24-uurs voeding

In 1976/1978 en 1984/1985 werden twee duplicaatvoedingen studies uitgevoerd waarin door een aantal vrijwilligers duplicaten werden verzameld van alles wat zij in één etmaal aten en dronken. Deze verzamelmonsters werden per deelnemer gemengd en gehomogeniseerd waarna een deelportie werd gevriesdroogd. Reeds eerder werden uit de 1976/1978-studie 25 monsters geselecteerd en op gehalte aan PAH's onderzocht (5.1).

Sinds kort is de methode operationeel voor het bepalen van N-PAH's naast PAH's; zie bijlage. Besloten werd dan ook de nieuwe serie duplicaatvoedingen met deze werkwijze te onderzoeken. Omdat van de voedingen uit de 1976/1978-studie nog géén N-PAH-gehalten bekend



waren werden hiervan allereerst drie monsters onderzocht.

Ook bij de tweede duplicaatvoedingen studie is vriesdrogen toegepast ter conservering van de verzamelmonsters. Nagegaan werd of vriesdrogen van invloed is op de gemeten gehalten; verzamelmonster 84228. Dit blijkt niet het geval; tabel 16. Vermeld in tabel 16 zijn verder de resultaten voor de drie monsters uit de 1976/1978-studie (69417-69423 en 69455) alsmede van drie monsters uit 1984/1985-studie.

Gezien per afzonderlijke verbinding is het gehalte aan N-PAH in de zes duplicaten van 24-uurs voeding erg laag en in géén geval hoger dan  $0.1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Daarnaast is er géén verschil tussen het N-PAH-gehalte van de drie monsters uit beide studies.

Grote verschillen in gehalte aan PAH zijn er evenmin tussen de 25 monsters reeds eerder onderzocht (5.1) en dat van de zes nu onderzochte monsters. Ter verduidelijking zijn in het navolgende overzicht de resultaten van beide populaties naast elkaar gezet.

Verbinding	Gehalte in $\mu\text{g.kg}^{-1}$	
	Eerder onderzoek (5.1) (N=25)	24-uurs voeding Dit rapport (N=6)
Fluorantheen	0.8 - 6.3	0.5 - 5.5
Pyreen	0.3 - 3.3	0.3 - 3.3
Benzo(c)fenanthreen	<0.03 - 0.4	<0.03 - 0.3
Chryseen	0.1 - 2.5	0.1 - 2.8
Benzo(b+j+k)fluorantheen	<0.03 - 1.1	0.1 - 1.4
Benzo(e)pyreen	<0.03 - 0.5	0.03 - 0.3
Benzo(a)pyreen	<0.03 - 0.2	<0.03 - 0.1
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	<0.03 - 0.5	<0.03 - 0.3
Dibenz(a,h)anthraceen	<0.03 - 0.2	<0.03 - 0.05
Benzo(ghi)peryleen	<0.03 - 0.4	0.04 - 0.3
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.03	<0.03
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.03 - 0.04	<0.03

Véél interessanter dan het gehalte aan PAH's en N-PAH's in de

duplicaten van 24-uurs voeding zal de opname per persoon en per etmaal aan deze verbindingen zijn. Omdat echter pas van zes monsters het gehalte aan PAH en N-PAH bekend is, is de opname per etmaal nog niet berekend uit het gehalte en de voedingsopname.

#### 4. CONCLUSIE

De graad van de PAH- en N-PAH-besmetting is afhankelijk van het soort monster en de wijze waarop de besmetting heeft plaats gevonden. Hoge PAH- en N-PAH-gehalten werden gemeten in mosselen; per monster varieert het gehalte aan PAH's en N-PAH's van in totaal 124 tot 384  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Bepalend voor de hoogte van de besmettingsgraad zijn zowel de plaats van herkomst als de tijd van verwateren van de opgeviste mosselen. Regelmatige consumptie van mosselen levert een niet te verwaarlozen bijdrage aan de totale carcinogene PAH-belasting via de voeding.

Intensief vliegverkeer blijkt géén meetbare extra bijdrage te leveren aan de "normale" besmetting met PAH's en N-PAH's van spinazie en boerenkool afkomstig van normale landbouwgronden. Ook het besmettingspatroon verschilt niet met hetgeen gebruikelijk is voor deze monsters.

Rundernieren en brood zijn laag in gehalte aan polycyclische aromatische verbindingen; per monster bedraagt het totaalgehalte minder dan 5  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Groot zijn de verschillen per monster in gehalte aan PAH's van margarine en halvarine. Van de onderzochte 28 monsters was voor 6 monsters het totaalgehalte aan PAH's hoger dan 10  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Voor één monster werd als totaalgehalte zelfs 92  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  gemeten. Door een betere grondstoffen keuze is dit probleem oplosbaar.

Vriesdrogen blijkt géén invloed te hebben op het gehalte aan PAH's en N-PAH's van duplicaten van 24-uurs voeding. De PAH-gehalten gemeten in de zes duplicaat voedingen zijn van dezelfde orde van grootte als die eerder voor dit type monster gerapporteerd in 5.1. Voor het eerst werd in deze monsters ook het gehalte aan N-PAH's gemeten; géén monster (N=6) bevatte méér dan 0.2  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  aan totaal N-PAH's. "Vet" uit overstortputjes van horecabedrijven en slagerijen is met een totaalgehalte van 1600  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  aan totaal PAH's ongetwijfeld het zwaarst besmet. Voor een eveneens onderzocht monster maïskiemen gedroogd met "direct gasfiring" bedraagt het totaal aan PAH's 22  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .

5. LITERATUUR

- 5.1 Vaessen, H.A.M.G., Wilbers, A.A.M.M. en Jekel A.A.; "Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen van enkele levensmiddelen en duplicaten van 24-uurs voeding". RIVM-rapport nr. 648203 001 - februari 1984.
- 5.2 Vaessen, H.A.M.G., Schuller, P.L., Jekel, A.A. en Wilbers A.A.M.M.; Tox. and Env. Chem. 7 (1984) 297.
- 5.3 Dennis, M.J., Massey, R.C., McWeeny, D.J., Knowles, M.E. and Watson D.; Fd. Chem. Toxic. 21 (1983) 569.
- 5.4 Tuinstra, L.G.M.Th., Traag, W.A., van Trijp, J.M.P., van Lune P., Wiersma, D. en van Goor, B.J.; "Onderzoek over gehalten aan polycyclische aromaten in Nederlandse land- en tuinbouwprodukten". Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Nota 142 - 1985.
- 5.5 Dunn, B.P. en Stich, H.F.; Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 150 (1975) 49.
- 5.6 Howard, J.W. en Fazio, T.; J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63 (1980) 1077.
- 5.7 Iosifidou, H.G., Kilikidis, D.S. en Kamarianos, A.P.; Bull. Environm. Contam. Toxicol. 28 (1982) 535.
- 5.8 Lee, R.F., Sauerkeber, R. en Benson, A.; Science 177 (1972) 344.
- 5.9 Tuinstra, L.G.M.Th.; RIKILT brief nr. 42 dd. 1985-01-08 aan de LAC (Landbouw Advies Commissie) Stuurgroep "Visverontreinigingen".
- 5.10 Kaandorp, H.D. en Welling, P.L.M.; "Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in mosselen en oesters". Keuringsdienst van Waren voor het gebied Amsterdam, rapport van februari 1986.
- 5.11 Heijden, van der C.A.; RIVM brief U 151/85 DCT dd. 1985-06-24 aan de Hoofdinspectie van de Volksgezondheid voor de Levensmiddelen en de Keuring van Waren (HIL).

Tabel 1: Herhaalbaarheid van de meetresultaten verkregen voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) en sommige van hun stikstof analoge (N-PAH) in verse boerenkool, brood, mosselen en margarine

Verbinding Monsternummer	Gehalte in $\mu\text{g.kg}^{-1}$ vers produkt									
	Boerenkool		Natuurbrood		Mosselen			Margarine		
	84052		83756		84145			83656		
Fluorantheen	82	81	0.80	0.81	66	67	74	3.9	4.0	
Pyreen	44	44	0.48	0.51	59	59	66	4.5	4.7	
Benzo(c)fenanthreen	5.0	5.0	0.07	0.07	7.4	6.7	6.9	0.6	0.7	
Benz(a)anthraceen	11	12	0.21	0.20	17	16	16	5.8	5.8	
Chryseen	35	37	0.44	0.45	43	39	40	9.9	9.9	
Benzo(b)fluorantheen	11	12	0.22	0.21						
Benzo(j)fluorantheen	4.3	4.8	0.12	0.10	36	33	36	19.1	20.1	
Benzo(k)fluorantheen	3.4	3.5	0.12	0.11						
Benzo(e)pyreen	5.7	6.5	0.16	0.15	24	22	22	10.4	10.9	
Benzo(a)pyreen	3.8	5.3	0.22	0.18	5.1	4.8	5.0	11.9	13.4	
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	4.2	4.7	0.19	0.15	3.3	4.1	4.3	8.2	7.8	
Dibenz(a,h)anthraceen	0.9	1.0	0.05	<0.03	1.5	1.6	1.7	2.5	2.5	
Benzo(ghi)peryleen	5.1	4.3	<0.03	<0.03	6.9	6.9	7.6	11.5	11.6	
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.1	<0.1	<0.1	2.5	2.1	
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.1	<0.1	<0.1	<0.06	<0.06	
Benz(c)acridine	1.2	1.4	<0.1	<0.1	0.9	0.8	0.7	--	--	
Benz(a)acridine	1.0	1.0	<0.1	<0.1	30*	22*	20*	--	--	
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	--	--	
Dibenz(c,h)acridine	0.3	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	--	--	
Dibenz(a,h)acridine <sup>1)</sup>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	--	--	
Dibenz(a,j)acridine	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	--	--	

- Niet bepaald; gebruikte onderzoekmethode: zie 6.1 en 2.1.

\* Door hoogoplossende vloeistofchromatografie (HPLC) werd bevestigd dat deze "hoge" gehalten interferenties zijn.

\*\* Door kleine verschillen (dagfluctuaties) in resolutie zijn de benzofluoranthenen soms wel en soms "net" niet gescheiden.

1) Dibenz(a,h) en (a,c)acridine elueren samen van de capillaire kolom.

Tabel 2: Gehalte (G), niveau van toevoegen (T) en opbrengst (%) voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) en enkele stikstofhoudende analoga (N-PAH) in verse boerenkool (84051) en spinazie (83826).

Monsternummer	84051			83826			
	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		Opbrengst	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		Opbrengst %	
	G	T	%	G	T	1	2
Fluorantheen	2.3	5.9	85	21	0.8	--	--
Pyreen	9.9	5.9	80	7.1	1.0	--	--
Benzo(c)fenanthreen	1.4	5.7	76	0.2	1.4	92	85
Benzo(a)anthraceen	2.6	5.9	88	0.4	1.0	95	85
Chryseen	11	5.8	86	1.9	0.9	83	53
Benzo(b)fluorantheen	2.4	5.4	94	0.5	0.8	104	99
Benzo(j)fluorantheen	2.4	5.7	82	0.3	1.0	88	80
Benzo(k)fluorantheen	0.8	4.9	100	0.2	1.1	106	92
Benzo(e)pyreen	1.4	5.1	91	0.3	0.8	99	88
Benzo(a)pyreen	0.8	6.0	91	0.2	0.8	105	95
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	1.3	5.8	94	0.3	1.0	96	99
Dibenz(a,h)anthraceen	0.2	5.5	99	0.07	0.8	96	93
Benzo(ghi)peryleen	1.1	6.1	94	0.4	1.1	101	103
Dibenzo(a,i)pyreen	0.1	6.5	95	<0.03	1.0	99	124
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.03	5.5	93	<0.03	1.1	83	107
Benz(c)acridine	0.3	5.2	89	0.09	0.8	104	101
Benz(a)acridine	0.4	5.0	47	<0.03	0.9	34	48
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.1	4.8	81	0.06	0.8	98	103
Dibenz(c,h)acridine	0.1	4.8	95	<0.03	0.9	115	111
Dibenz(a,h)acridine	0.2	5.1	102	<0.03	0.9	127	117
Dibenz(a,j)acridine	<0.1	5.2	96	<0.03	0.9	91	88

- Niet gemeten

Tabel 3: Gehalte (G), niveau van toevoegen (T) en opbrengst (%) voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) en enkele stikstofhoudende analoga (N-PAH) in duplicaten van 24-uurs voeding.

Monsternummer	69417			69423			69455			
	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		Opbrengst	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		Opbrengst	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		Opbrengst %	
	G	T	%	G	T	%	G	T	1	2
Fluorantheen	1.0	0.8	87	5.5	0.7	104	0.5	0.9	79	82
Pyreen	0.5	1.0	82	3.3	1.0	98	0.3	1.1	76	76
Benzo(c)fenanthreen	0.05	1.4	76	0.3	1.4	80	<0.03	1.6	74	73
Benzo(a)anthraceen	0.1	1.0	101	0.4	0.9	95	<0.03	1.1	92	92
Chryseen	0.3	0.9	93	2.8	0.9	100	0.2	1.0	93	93
Benzo(b)fluorantheen	0.2	0.9	97	0.7	0.8	103	0.09	1.0	97	99
Benzo(j)fluorantheen	0.1	1.0	80	}0.7 }	}2.1 }	}92 }	0.04	1.1	101	105
Benzo(k)fluorantheen	0.06	1.2	80				<0.03	1.3	83	86
Benzo(e)pyreen	0.1	0.8	98	0.3	0.8	96	0.06	1.0	92	96
Benzo(a)pyreen	0.1	0.8	98	<0.03	0.8	104	<0.03	0.9	92	96
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.1	1.0	96	0.3	1.0	109	0.03	1.1	99	98
Dibenz(a,h)anthraceen	0.03	0.8	101	0.05	0.8	102	<0.03	0.9	102	100
Benzo(ghi)peryleen	0.2	1.2	96	0.3	1.1	104	0.06	1.3	94	99
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.03	1.1	78	<0.03	1.0	103	<0.03	1.2	101	99
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.03	1.1	71	<0.03	1.0	79	<0.03	1.2	86	83
Benz(c)acridine	0.05	0.9	104	0.1	0.8	72	<0.03	1.0	98	96
Benz(a)acridine	0.07	1.1	36	<0.03	1.0	38	0.04	1.2	39	43
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.03	0.9	95	<0.03	0.9	74	<0.03	1.0	84	90
Dibenz(c,h)acridine	<0.03	1.0	114	<0.03	1.0	95	<0.03	1.1	104	110
Dibenz(a,h)acridine	<0.03	1.0	118	<0.03	0.9	99	<0.03	1.1	115	121
Dibenz(a,j)acridine	<0.03	1.0	91	<0.03	0.9	73	<0.03	1.1	93	100

Tabel 4: Monsternummer en produktaanduiding van de monsters margarine en halvarine waarvan de onderzoekresultaten zijn vermeld in tabel 5.

<u>Monsternummer</u>	<u>Produktaanduiding</u>
83429*	Halvarine, plantaardig en ongezouten
83430	Plantaardige margarine
83431*	Margarine
83432	Halvarine
83433	Dieet margarine
83653	Margarine
83654*	Halvarine
83655*	Veredelde margarine
83656*	Margarine
83657	Plantaardige margarine, ongezouten
83725	Margarine
83736	Keukenmargarine
83737	Halvarine
83738*	Halvarine
83757	Margarine
83758	Plantenmargarine, ongezouten
83818*	Plantenmargarine
83819	Margarine

\* Na 2 maanden zijn deze merken nogmaals bemonsterd en onderzocht (tabel 6).

Tabel 5: Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen in achttien monsters margarine en halvarine van de Nederlandse markt; alle meetresultaten zijn in  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

		Monsternummer en gehalte in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$																	
Verbinding		83429	83430	83431	83432	83433	83653	83654	83655	83656	83657	83725	83736	83737	83738	83757	83758	83818	83819
Fluorantheen		0.6	0.7	1.3	0.4	0.7	0.9	2.1	1.0	4.0	1.2	2.5	2.5	1.3	1.7	1.0	1.1	0.6	0.6
Pyreen		0.4	0.7	2.0	0.5	0.9	0.8	2.2	2.1	4.6	0.8	2.2	10.1	0.8	2.1	1.4	1.1	1.1	0.5
Benzo(c)fenantreen		<0.06	<0.06	1.6	<0.06	0.2	0.1	0.3	0.08	0.6	<0.06	0.2	1.4	<0.06	0.4	0.2	<0.06	0.2	<0.06
Benz(a)anthraceen		0.07	0.06	<0.06	0.09	<0.06	0.7	1.2	<0.06	5.8	0.1	0.8	<0.06	0.07	3.1	0.4	0.4	0.4	<0.06
Chryseen		0.2	0.3	1.0	0.2	0.1	1.6	3.4	0.9	9.9	0.5	1.7	2.0	0.3	5.4	0.9	1.0	1.4	0.4
Benzo(b)fluorantheen		0.3													7.1				
Benzo(j)fluorantheen	*	0.1	0.4	0.3	0.1	0.2	2.0	4.9	0.7	19.6	0.3	2.0	1.9	0.4	1.5	1.7	0.9	2.1	0.4
Benzo(k)fluorantheen		0.4													2.2				
Benzo(e)pyreen		0.08	<0.06	0.3	<0.06	0.08	1.2	3.2	<0.06	10.6	0.3	0.9	1.0	<0.06	6.1	0.5	0.7	1.9	0.2
Benzo(a)pyreen		<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.9	2.2	<0.06	12.6	<0.06	0.7	0.2	0.1	5.8	0.4	0.3	0.6	<0.06
Indeno(1,2,3-cd)pyreen		<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	1.5	<0.06	8.0	1.3	0.7	0.1	2.6	4.6	0.2	<0.06	9.5	<0.06
Dibenz(a,h)anthraceen		<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.6	<0.06	2.5	<0.06	0.2	<0.06	<0.06	1.6	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Benzo(ghi)peryleen		<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	1.1	3.2	<0.06	11.6	0.1	<0.06	<0.06	0.3	6.8	0.3	<0.06	1.1	0.2
Dibenzo(a,i)pyreen		<0.06	<0.06	0.1	<0.06	0.1	<0.06	<0.06	<0.06	2.3	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Dibenzo(a,h)pyreen		<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06

\* Door kleine verschillen (dagfluctuaties) in resolutie zijn de benzofluoranthenen soms wel en soms "net" niet gescheiden.



Tabel 6: Monsternummer en produktaanduiding van die merken margarine en halvarine uit tabel 4 die 2 maanden na het eerste onderzoek opnieuw werden bemonsterd.

Monsternummer	Produktaanduiding	Verpakkingsvorm en gewicht	Eerder onderzocht onder monsternummer
83913	Veredelde margarine	Pakje, 250 gram	83655
83914	Halvarine, plantaardig en ongezoeten	Kuipje, 250 gram	93429
83915	Margarine	Pakje, 250 gram	83431
83916 <sup>1)</sup>	Margarine	Pakje, 250 gram	83656
83917 <sup>2)</sup>	Margarine	Pakje, 250 gram	83656
83918 <sup>2)</sup>	Halvarine	Kuipje, 500 gram	83738
82919 <sup>2)</sup>	Halvarine	Kuipje, 500 gram	83738
83942 <sup>3)</sup>	Planten margarine	Kuipje, 500 gram	83818
83943 <sup>3)</sup>	Planten margarine	Pakje, 250 gram	83818
83960	Halvarine	Kuipje, 500 gram	83654

1) Resp. 2) duplo monsters van dezelfde productiecharge.

3) Zelfde merk, verschillende verpakking.

Tabel 7: Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen in tien monsters margarine en halvarine van de Nederlandse markt; alle gehalten in  $\mu\text{g}$  per kg produkt. De monsters 83916 en 83917 zijn deelmonsters margarine van de productiecharge E 200 en 83918 en 83919 zijn deelmonsters van de halvarine productiecharge E 199.

Verbinding	Monsternummer en gehalte in $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$									
	83913	83914	83915	83916	83917	83918	83919	83942	83943	83960
Fluorantheen	1.4	0.4	1.1	0.7	1.2	0.7	0.5	0.5	1.1	0.6
Pyreen	1.9	0.5	1.6	0.6	0.9	0.4	0.5	1.2	1.2	0.5
Benzo(c)fenanthreen	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.07	<0.06
Benz(a)anthraceen	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.5	0.2
Chryseen	0.4	0.2	0.5	1.4	1.5	0.4	0.3	0.5	1.2	0.5
Benzo(b)fluorantheen	0.7	0.3	0.6	1.6	1.8	0.6	<0.06	0.9	1.6	0.8
Benzo(j)fluorantheen										
Benzo(k)fluorantheen										
Benzo(e)pyreen	<0.06	0.06	<0.06	0.8	0.9	<0.06	0.2	0.5	0.8	0.3
Benzo(a)pyreen	<0.06	<0.06	0.1	0.5	0.6	<0.06	0.2	0.4	0.7	0.2
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	<0.06	<0.06	<0.06	0.3	<0.06	<0.06	<0.06	3.8	1.3	<0.06
Dibenz(a,h)anthraceen	<0.06	<0.06	<0.06	0.1	0.1	<0.06	<0.06	0.1	<0.06	0.06
Benzo(ghi)peryleen	<0.06	<0.06	<0.06	0.8	1.0	<0.06	<0.06	<0.06	0.9	0.4
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06

\* Door kleine verschillen (dagfluctuaties) in resolutie zijn de benzofluorantheen soms wel en soms "net" niet gescheiden.



**Tabel 9:** Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) en enkele van hun stikstofhoudende analoge (N-PAH) in verse spinazie afkomstig van vijf proefvelden gelegen vlakbij één van de startbanen van de luchthaven Schiphol. Alle gehalten zijn in  $\mu\text{g}$  per kg eetbare deel van het verse produkt. Datum monstername voor alle monsters gelijk.

Verbinding	Monsternummer en gehalte in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$				
	83824	83825	83826	83827	83828
Fluorantheen	3.9	5.5	20.7	11.4	5.0
Pyreen	1.3	1.9	7.1	3.7	1.5
Benzo(c)fenanthreen	0.05	0.2	0.2	0.2	0.07
Benzo(a)anthraceen	0.1	0.4	0.4	0.5	0.2
Chryseen	0.5	1.5	1.9	1.7	0.9
Benzo(b)fluorantheen		0.5	0.5	0.7	
Benzo(j)fluorantheen	0.4	0.3	0.3	0.4	0.8
Benzo(k)fluorantheen		0.1	0.2	0.4	
Benzo(e)pyreen	0.2	0.3	0.3	0.5	0.3
Benzo(a)pyreen	0.09	0.1	0.2	0.5	0.2
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.1	0.2	0.3	0.4	0.3
Dibenz(a,h)anthraceen	0.03	0.04	0.07	0.08	0.03
Benzo(ghi)peryleen	0.1	0.2	0.4	0.4	0.3
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	0.1	<0.03
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Benz(c)acridine	0.1	0.1	0.09	0.1	0.03
Benz(a)acridine	--	--	<0.03	--	--
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.03	<0.03	0.06	0.05	<0.03
Dibenz(c,h)acridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(a,h)acridine **	<0.03	0.07	<0.03	0.09	<0.03
Dibenz(a,j)acridine	<0.03	0.07	<0.03	<0.03	<0.03

\* Door kleine verschillen (dagfluctuaties) in resolutie zijn de benzo-fluoranthenen soms wel en soms "net" niet gescheiden.

\*\* Dibenzo(a,h) en (a,c)acridine elueren samen van de capillaire kolom.

-- Door een intern misverstand werd het gehalte aan deze component niet gemeten.

Tabel 10: Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) in verse boerenkool afkomstig van vier proefvelden gelegen vlakbij één van de startbanen van de luchthaven Schiphol. Alle gehalten zijn in µg per kg vers produkt (eetbare deel).  
 Monster 84052 werd tweemaal geanalyseerd; afzonderlijke resultaten in tabel 1.

Proefveld en monster- nummer	Veld 2		Veld 3		Veld 4		Veld 5	
	84047	84052	84048	84053	84049	84050	84051	84054
Datum monstername (1984)	15-10	08-11	15-10	08-11	15-10	31-10	15-10	08-11
Fluorantheen	18	81	31	70	17	59	23	46
Pyreen	7.7	44	13	35	7.8	27	9.9	23
Benzo(c)fenanthreen	1.3	5.0	1.3	3.7	1.0	3.2	1.4	2.1
Benz(a)anthraceen	2.7	12	2.6	6.2	1.9	5.1	2.6	3.9
Chryseen	11	36	11	29	8.2	24.6	11	13
Benzo(b)fluorantheen	2.3	12	3.0	5.1		5.6	2.4	3.1
Benzo(j)fluorantheen	1.8	4.6	2.1	3.1	4.8	3.7	2.4	1.9
Benzo(k)fluorantheen	0.8	3.5	1.1	2.1		2.1	0.8	1.1
Benzo(e)pyreen	1.2	6.1	1.7	3.0	1.3	2.8	1.4	1.7
Benzo(a)pyreen	0.6	4.5	1.3	2.0	1.0	1.3	0.8	1.3
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	1.0	4.5	1.8	2.2	1.5	2.5	1.3	1.5
Dibenz(a,h)anthraceen	0.1	1.0	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3
Benzo(ghi)peryleen	0.9	4.7	1.6	2.2	1.2	2.1	1.1	1.5
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	0.1	<0.03	<0.03	0.1	0.2
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03

\* Door kleine verschillen (dagfluctuaties) in resolutie zijn de benzofluoranthenen soms wel en soms "net" niet gescheiden.

Tabel 11: Gehalte aan stikstofhoudende polycyclische aromatische koolwaterstoffen (N-PAH) in verse boerenkool afkomstig van vier proefvelden gelegen vlakbij één van de startbanen van de luchthaven Schiphol. Alle gehalten zijn in µg per kg vers produkt (eetbare deel). Monster 84052 werd tweemaal geanalyseerd; afzonderlijke resultaten in tabel 1.

Proefveld en monster- nummer	Veld 2		Veld 3		Veld 4		Veld 5	
	84047	84052	84048	84053	84049	84050	84051	84054
Datum monstername (1984)	15-10	08-11	15-10	08-11	15-10	31-10	15-10	08-11
Benz(c)acridine	0.3	1.3	0.4	0.7	0.3	0.7	0.3	0.7
Benz(a)acridine	0.4	1.0	0.4	0.6	0.3	0.7	0.4	0.7
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.1	<0.1	0.2	0.4	<0.1	0.3	<0.1	0.4
Dibenz(c,h)acridine	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Dibenz(a,h)acridine *	0.1	<0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.4
Dibenz(a,j)acridine	0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	0.1	<0.1	0.3

\* Dibenz(a,h) en (a,c)acridine elueren samen van de capillaire kolom.

Tabel 12: Monsternummer en produktgegevens van de onderzochte verse en geconserveerde mosselen; verzamelperiode: januari/februari 1985.

<u>Monsternummer</u>	<u>Produktinformatie</u>
84145	Echte Zeeuwse mosselen.
84290	Verse Zeeuwse mosselen; "Solidair".
84291	Verse Zeeuwse mosselen; "Adri-mosselen" - Yerseke
84365	Mosselen in azijn; "Roem van Yerseke".
84366	Mosselen in natuurazijn met uien; "Roem van Zeeland".
84367	Mosselen; gekookt op de kwekerij, zonder toevoeging.
84368	Mosselen; gekookt in de winkel met mossel- kruiden.
84375	Verse mosselen - Yerseke.
84376	Mosselen; gekookt op de kwekerij, zonder toevoeging.
84377	Mosselen in azijn; "de Zeeuwse Banier".

Tabel 13: Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) in mosselen, vers en geconserveerd, van de Nederlandse markt. Alle gehalten zijn in microgrammen per kg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) eetbare deel; van geconserveerde producten werd uitsluitend het mosselweefsel onderzocht. Monster 84145 werd driemaal onderzocht; afzonderlijke resultaten in tabel 1.

Verbinding	Monsternummer en gehalte in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$									
	84145	84290	84291	84365	84366	84367	84368	84375	84376	84377
Fluorantheen	69	109	104	49	103	100	107	86	20	48
Pyreen	61	84	85	34	100	68	82	61	18	27
Benzo(c)fenanthreen	7.0	9.3	9.4	5.0	14	8.2	9.1	8.7	3.8	4.5
Benz(a)anthraceen	16	23	22	9.6	38	16	17	18	6.8	7.6
Chryseen	41	57	55	28	82	50	57	47	16	24
Benzo(b)fluorantheen	35	47	47	29	71	34	37	39	27	20
Benzo(j)fluorantheen										
Benzo(k)fluorantheen										
Benzo(e)pyreen	23	28	31	20	53	25	25	28	18	14
Benzo(a)pyreen	5.0	8.5	7.0	3.3	14	4.7	5.4	6.2	3.6	2.7
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	3.9	6.2	4.8	3.0	6.7	3.3	3.6	4.0	2.1	3.1
Diberz(a,h)anthraceen	1.6	2.5	2.3	1.3	3.6	2.3	2.5	2.7	1.6	1.6
Benzo(ghi)peryleen	7.1	7.3	9.6	6.3	13.7	7.1	7.8	8.0	6.1	4.7
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

\* De isomeren benzo(b), (j) en (k)fluorantheen zijn in het gaschromatogram soms wel en soms niet onderling gescheiden. Om deze reden wordt hier volstaan met hun somsignaal.



Tabel 14: Gehalte aan stikstofhoudende polycyclische aromatische koolwaterstoffen (N-PAH; aza-arenen) in mosselen, vers en geconserveerd, van de Nederlandse markt. Alle gehalten zijn in microgrammen per kg ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) eetbare deel; van geconserveerde produkten werd alleen het mosselweefsel onderzocht. Monster 84145 werd driemaal onderzocht; afzonderlijke resultaten in tabel 1.

Verbinding	Monsternummer en gehalte in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$									
	84145	84290	84291	84365	84366	84367	84368	84375	84376	84377
Benz(c)acridine	0.8	1.2	1.0	0.8	1.3	1.0	0.9	0.9	0.5	0.9
Benz(a)acridine *	24	21	25	33	29	20	15	19	14	36
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dibenz(c,h)acridine	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.5
Dibenz(a,h)acridine **	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dibenz(a,j)acridine	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
7-H-dibenzo(c,g)carbazol	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

\* Door hoog oplossende vloeistofchromatografie (HPLC) werd bevestigd dat deze "hoge" gehalten artefacten zijn.

\*\* Dibenz(a,h) en (a,c)acridine elueren samen van de capillaire kolom.

Tabel 15: Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) en enkele stikstofhoudende analoga (N-PAH) in brood, gebakken in een oven waarin het deeg in direct contact kan komen met verbrandingsgassen. Alle gehalten in  $\mu\text{g}$  per kg brood.

Verbinding	Type brood en gehalte in $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$			
	Tarvo-volkoren	Tarwebrood	Volkorenbrood	Natuurbrood
Fluorantheen	0.92	1.07	0.75	0.81
Pyreen	0.64	0.65	0.48	0.50
Benzo(c)fenanthreen	<0.03	0.08	0.05	0.07
Benzo(a)anthraceen	0.22	0.34	0.24	0.21
Chryseen	0.77	0.67	0.57	0.45
Benzo(b)fluorantheen	0.12	0.31	0.26	0.22
Benzo(j)fluorantheen	0.15	0.19	0.13	0.11
Benzo(k)fluorantheen	0.12	0.16	0.20	0.12
Benzo(e)pyreen	0.19	0.25	0.19	0.16
Benzo(a)pyreen	0.24	0.24	0.21	0.20
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	<0.03	0.21	0.18	0.17
Dibenz(a,h)anthraceen	<0.03	<0.03	0.05	<0.03
Benzo(ghi)peryleen	0.19	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(a,i)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(a,h)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Benz(c)acridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Benz(a)acridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(c,h)acridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(a,h)acridine *	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(a,j)acridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03

\* Dibenz(a,h) en (a,c)acridine elueren samen van de capillaire kolom.

Tabel 16: Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH) en enkele stikstofhoudende analoga (N-PAH) in duplicaten van 24-uurs voeding. Alle gehalten in  $\mu\text{g}$  per kg duplicaat van 24-uurs voeding.

Verbinding	Monsternummer en gehalte in $\mu\text{g}$ per kg duplicaat in 24-uurs voeding						
	69417	69423	69455	84191	84233	84228	84228**
Fluorantheen	1.0	5.5	0.5	0.5	1.1	1.1	1.0
Pyreen	0.5	3.3	0.3	0.3	0.8	0.6	0.5
Benzo(c)fenanthreen	0.05	0.3	<0.03	<0.03	<0.03	0.04	0.04
Benzo(a)anthraceen	0.1	0.4	<0.03	0.04	0.1	0.2	0.2
Chryseen	0.3	2.8	0.2	0.1	0.2	0.4	0.4
Benzo(b)fluorantheen	0.2	0.7	0.09			0.3	0.3
Benzo(j)fluorantheen	0.1	} 0.7	0.04	0.1	0.1	0.1	0.1
Benzo(k)fluorantheen	0.06		<0.03			0.07	0.07
Benzo(e)pyreen	0.1	0.3	0.06	0.03	0.03	0.2	0.2
Benzo(a)pyreen	0.1	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	0.1	0.1
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.1	0.3	0.03	<0.03	<0.03	0.1	0.1
Dibenz(a,h)anthraceen	0.03	0.05	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	0.03
Benzo(ghi)peryleen	0.2	0.3	0.06	0.04	0.05	0.2	0.2
Dibenzo(a,i)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenzo(a,h)pyreen	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Benzo(c)acridine	0.05	0.1	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Benzo(a)acridine	0.07	<0.03	0.04	<0.03	<0.03	0.1	0.1
8.10-Dimethylbenzacridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(c,h)acridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Dibenz(a,h)acridine *	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	<0.03
Dibenz(a,j)acridine	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.05	0.04

\* Zie voetnoten tabellen 10 en 11.

\*\* Voor onderzoek werd uitgegaan van het niet gevriesdroogde verzamelmonster 84228.

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE  
BILTHOVEN

Bijlage bij RIVM-rapportnummer 648112 001

ENKELE POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN (PAH) en  
STIKSTOFHOUDENDE ANALOGA (N-PAH) IN LEVENSMIDDELEN EN ANDER  
BIOLOGISCH MATERIAAL

H.A.M.G.Vaessen, A.A.M.M.Wilbers en A.A.Jekel

mei 1985

Laboratorium voor Analytisch Residu-Onderzoek  
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne  
Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
Nederland

LEVENSMIDDELEN EN BIOLOGISCH MATERIAAL - GASCHROMATOGRAFISCHE BEPALING  
VAN HET GEHALTE AAN POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN (PAH)  
EN STIKSTOFHOUDENDE POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN (N-PAH)

1. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode van onderzoek beschrijft de bepaling van de PAH; fluorantheen, pyreen, benzo(c)fenanthreen, benzo(a)anthraceen, chryseen, benzo(b)fluorantheen, benzo(j)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo(e)pyreen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenz(a,h)anthraceen, benzo(ghi)peryleen, dibenzo(a,i)pyreen, dibenzo(a,h)pyreen, alsmede de N-PAH; benz(c)acridine, benz(a)acridine, 8,10-dimethyl-benz(a)acridine, dibenz(c,h)acridine, dibenz(a,c)acridine, dibenz(a,h)acridine en dibenz(a,j)acridine in levensmiddelen en ander materiaal van biologische herkomst.

De methode is toegepast voor duplicaten van 24-uurs voeding, groenten (boerenkool, andijvie, spinazie), gerookte vleeswaren, margarine en halvarine, vis, rundernieren, mosselen evenals bakkerijprodukten. Afhankelijk van de in bewerking genomen hoeveelheid monstermateriaal (testportie) varieert de ondergrens voor bepaalbaarheid van 0,1 tot 0,03  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  per verbinding.

2. DEFINITIE

Onder het gehalte aan PAH en N-PAH wordt verstaan de hoeveelheid van deze verbindingen (analyten) in de waar, ongeacht de bindingsvorm, bepaald volgens de beschreven methode en uitgedrukt als  $\mu\text{g}$  per kg analysemonster.

3. BEGINSEL

Van het analysemonster wordt een afgewogen hoeveelheid (testportie) met alcoholische loog gehydrolyseerd en na verdunnen met een keukenzout-oplossing met cyclohexaan geëxtraheerd.

De PAH en de N-PAH worden uit het extract geïsoleerd met behulp van dimethylformamide(DMF)/water-partitie en de verkregen oplossing

gechromatografeerd over een XAD-2 kolom. De PAH en de N-PAH worden hierna gescheiden op een silicagel kolom en de PAH- en N-PAH-eluatens verder gezuiverd door chromatografie over een Sephadex LH-20 kolom. Hierbij worden de laag moleculaire koolwaterstoffen, waaronder de PAH en de N-PAH met 2- en 3-ringen, verwijderd. De fracties met de PAH en de N-PAH van méér dan 3-ringen worden verzameld en geconcentreerd tot 15 µl eindvolume (meetoplossing). Het gehalte aan PAH en N-PAH in de meetoplossingen wordt bepaald met capillaire gaschromatografie met vlamionisatie als detectie (FID). De FID-meetsignalen worden vertaald in een gehalte aan PAH en N-PAH van het analysemonster door te relateren aan de interne standaard indeno(1,2,3-cd)fluorantheen voor de PAH en aan 10-aza-benzo(a)pyreen voor de N-PAH. Beide standaarden worden aan de analyseportie toegevoegd.

De analysegang is schematisch weergegeven in het stroomdiagram (Bijlage I).

#### 4. REAGENTIA EN HULPSTOFFEN \*

- Tenzij anders is vermeld moeten alle reagentia en hulpstoffen van analyse-kwaliteit zijn. Oplosmiddelen moeten van de kwaliteitsaanduiding "geschikt voor residu-analyse" zijn voorzien.

Opmerking: In de analyse worden grotere hoeveelheden methanol, cyclohexaan, DMF en propanol-2 gebruikt. De zuiverheid van deze oplosmiddelen moet worden gecontroleerd door 100 ml te concentreren tot een klein volume aan de rotatieverdamer (5.11), vervolgens in een puntbuisje (7.4.5) tot droog af te dampen en het residu op te nemen in 15 µl toluen. Bij injectie van 2 1/2 µl van deze oplossing op de capillaire kolom mogen in het chromatogram géén pieken verschijnen waarvoor het gehalte, berekend voor een denkbeeldig monster, overeenkomt met 0,05 µg PAH of N-PAH per kg analyse-monster. Destilleer indien nodig de oplosmiddelen in een geheel glazen apparaat (5.18).

- Gebruik water dat twee keer gedestilleerd is in een geheel glazen apparaat of water van gelijkwaardige kwaliteit.

---

\* Het vermelden van specifieke handels- en/of merknamen dient uitsluitend ter identificatie en vormt géén aanbeveling.

- Voer regelmatig blanco-bepalingen, analyses zonder monster, uit. De PAH en N-PAH-gehalten die hierbij worden gemeten moeten lager zijn dan 0,05 µg PAH of N-PAH per kg analysemonster equivalent.
- 4.1 Methanol.
- 4.2 Cyclohexaan.
- 4.3 Dimethylformamide (DMF).
- 4.4 Butanol-1.
- 4.5 Ethanol.
- 4.6 n-Pentaaan.
- 4.7 Toluëen.
- 4.8 Propanol-2.
- 4.9 Aceton.
- 4.10 Cyclohexaan/propanol-2 (95+5; v/v).
- 4.11 Kaliumhydroxyde.
- 4.12 Natriumchloride.
- 4.13 Natriumsulfaat, watervrij.
- 4.14 XAD-2, deeltjesgrootte 200-250 µm. Serva of gelijkwaardig.
- 4.15 Silicagel met 10% water gedeactiveerd, deeltjesgrootte 100-200 µm, Woelm Pharma of gelijkwaardig. Gloei de silicagel, na wassen met methanol en drogen, overnacht bij ca. 500°C alvorens te deactiveren met 10% water.
- 4.16 Sephadex LH-20, deeltjesgrootte 25-100 µm. Pharmacia Fine Chemicals of gelijkwaardig. Laat 10 gram Sephadex LH-20 gedurende 3 uren zwellen in ca. 100 ml propanol-2.
- 4.17 Kaliumhydroxyde-oplossing in methanol,  $c(\text{KOH}) = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 4.18 Natriumchloride-oplossing in water,  $c(\text{NaCl}) = 2 \text{ mol.l}^{-1}$ .
- 4.19 PAH interne standaard: indeno(1,2,3-cd)fluorantheen (INF).
- 4.20 N-PAH interne standaard: 10-aza-benzo(a)pyreen (ABP).
- 4.21 PAH standaarden: fluorantheen, pyreen, benzo(c)fenanthreen, benz(a)anthraceen, chryseen, benzo(b)fluorantheen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenz(a,h)anthraceen, benzo(ghi)peryleen, dibenzo(a,i)pyreen en dibenzo(a,h)pyreen.
- 4.22 N-PAH standaarden: benz(c)acridine, benz(a)acridine, 8,10-dimethylbenz(a)acridine, dibenz(c,h)acridine, dibenz(a,h)acridine en dibenz(a,j)acridine.
- 4.23 PAH interne standaardoplossing. Los een afgewogen hoeveelheid

- (5.12) interne standaard (4.19) op in tolueen; het gehalte van de oplossing moet ongeveer  $1 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$  bedragen.
- 4.24 N-PAH interne standaardoplossing. Los een afgewogen hoeveelheid (5.12) interne standaard (4.20) op in tolueen; het gehalte van de oplossing moet ongeveer  $1 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$  bedragen.
- 4.25 PAH standaardoplossing. Los van elk der onder 4.21 en 4.19 genoemde PAH een afgewogen hoeveelheid (5.12) op in tolueen; het gehalte aan PAH in de oplossing moet per standaard ongeveer  $2,5 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$  bedragen.
- 4.26 N-PAH standaardoplossing. Los van elk onder 4.20 en 4.22 genoemde N-PAH een afgewogen hoeveelheid (5.12) op in tolueen; het gehalte aan N-PAH in de oplossing moet per standaard ongeveer  $2,5 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$  bedragen.

#### Waarschuwingen

Van sommige PAH en N-PAH is bekend dat zij een carcinogene werking hebben, andere zijn nog onvoldoende onderzocht. Bij alle handelingen met PAH of N-PAH moeten dan ook wegwerphandschoenen (vinyl) worden gedragen; resten van oplossingen moeten worden verzameld in een hiervoor speciaal gereserveerde restenfles. Bovendien verdient het aanbeveling zoveel mogelijk te werken in een goed geventileerde zuurkast. Sommige PAH en N-PAH zijn lichtgevoelig; bewaar alle oplossingen daarom donker en koel en voer alle bewerkingen uit bij gedempt licht.

#### 5. TOESTELLEN, GLASWERK EN HULPMIDDELEN \*

Op een analytisch-chemisch laboratorium normaal aanwezige apparatuur en hulpmiddelen en in het bijzonder:

- 5.1 Kooksteentjes van carborundum, enige uren gegloeid bij  $500^{\circ}\text{C}$ .
- 5.2 Tweehals rondbodempkolf met slijpstuk, 500 ml.
- 5.3 Spiraalkoeler met slijpstuk voor tweehals rondbodempkolf (5.2).
- 5.4 Scheitrechters geheel van glas, 250 ml en 500 ml.
- 5.5 Chromatografiekolommen geheel van glas en voorzien van een gesinterd glazen bodem (porositeit 1) en kraan. Lang 300 mm, inwendige diameter 14 mm.
- 5.6 Chromatografiekolom met voorraadvat voor elutievloeistof, geheel van glas (zie Bijlage II).

-----  
\* Zie voetnoot pagina 2.



- 5.7 Puntbuisjes voor het concentreren van oplossingen (zie Bijlage III).
- 5.8 Glaswol, reinig de glaswol vlak voor het gebruik door te spoelen met cyclohexaan (4.2).
- 5.9 Maal- en mengapparaat, geschikt voor het homogeniseren in vloeibare stikstof. Waring-Blendor of gelijkwaardig.
- 5.10 Maal- en mengapparaat, geschikt voor het homogeniseren van vlees en/of vleeswaren. Moulinex of gelijkwaardig.
- 5.11 Roterende vacuümverdamer, Büchi type RE of gelijkwaardig. Waterbad temperatuur ca. 45°C. De stijgbuis moet na elke bepaling worden gereinigd (zie opmerking) en in de aanzuigleiding voor de lucht moet een metalen stoffilter worden geplaatst met een doorlaat kleiner dan 5 µm.  
Het verdient aanbeveling dit apparaat voor het onderzoek te reserveren.
- 5.12 Microbalans, Cahn type 29 of gelijkwaardig.
- 5.13 Stoof met natuurlijke luchtcirculatie en instelbaar op 175°C. Heraeus type T 5042 E of gelijkwaardig. Aanbevolen wordt een stoof voor dit onderzoek te reserveren.
- 5.14 Gaschromatograaf, voorzien van een capillaire SE-52 kolom en een vlamionisatiedetector (FID). Het apparaat is voorzien van een spitless injector. Carlo Erba type 4160 HRGC of gelijkwaardig.
- 5.15 Electronische integrator, bij voorkeur van het type "printer plotter". Spectra Physics type 4270 of gelijkwaardig.
- 5.16 Injectiespuit, SGE type 5A-GP of gelijkwaardig. Lengte van de naald is 70 mm.
- 5.17 Stikstofcilinder voorzien van een gasfilter gevuld met molecuulzeef 5Å en anhydrisch calciumsulfaat voorzien van een vochtindicator (Drierite); de stikstof dient van een zo zuiver mogelijke kwaliteit te zijn.
- 5.18 Destillatie-apparaat, geheel van glas.

Opmerkingen: - Al het glaswerk moet voor het gebruik worden gereinigd door het overnacht ondergedompeld te laten staan in chroomzwavelzuur, vervolgens grondig met dubbel gedestilleerd water te spoelen en overnacht te drogen bij 175°C (5.13). Vlak voor het gebruik wordt het glaswerk bovendien nog voorgespoeld met oplosmiddel. Gedroogd

glaswerk dient zo goed mogelijk beschermd tegen stof uit de laboratoriumlucht te worden bewaard.

- Slijpstukken mogen niet ingevet worden.
- Contact van oplossingen met kunststof moet tijdens de analyse worden voorkomen. De meeste van deze kunststoffen bevatten weekmakers die in de meetoplossing terecht kunnen komen.

## 6. MONSTERS EN MONSTERVOORBEHANDELING

- 6.1 Laboratoriummonster. Zorg voor een zodanige opslag dat de samenstelling van het monster niet verandert.
- 6.2 Analysemonster. Neem, indien mogelijk, een representatief deelmonster van 100 gram van het laboratoriummonster en bewerk deze hoeveelheid zonodig volgens huishoudelijk gebruik. Homogeniseer het zo verkregen materiaal en bewaar het analysemonster zodanig dat verandering van samenstelling wordt voorkomen.
- 6.3 Testportie. Deelportie van het analysemonster dat voor onderzoek wordt ingewogen; zie 7.1.1.

## 7. WERKWIJZE

Opmerking: Stofdeeltjes kunnen PAH en/of N-PAH bevatten; contact hiermee van glaswerk, oplossingen etc. moet dan ook zoveel mogelijk worden vermeden.

### 7.1 Hydrolyse

7.1.1 Weeg 10-40 gram testportie af op 10 mg nauwkeurig in een tweehals rondbodemkolf van 500 ml (5.2). Voeg toe enkele kooksteentjes (5.1), 100 ml kaliumhydroxyde-oplossing (4.17) en zoveel van de interne standaardoplossingen (4.23) en (4.24) dat het gehalte van deze verbindingen in de meetoplossingen (7.6.1.4 en 7.6.2.3) van dezelfde grootteorde is als dat der overige PAH en N-PAH.

7.1.2 Plaats de tweehals rondbodemkolf in een verwarmingsmantel, voorzie de kolf van een spiraalkoeler (5.3) en blaas stikstof door via de tweede hals teneinde alle zuurstof uit de kolf te verdrijven en sluit de tweede hals hierna af met een glazen stop. Kook de kolfinhoud gedurende 30 minuten onder terugvloeiing.

## 7.2 Extractie

- 7.2.1 Voeg via de koeler aan de nog warme kolfinhoud (7.1.2) toe 100 ml natriumchloride-oplossing (4.18) en 100 ml cyclohexaan (4.2) en kook nog 5 minuten.
- 7.2.2 Verwijder de verwarmingsmantel, laat afkoelen, verwijder de koeler en decanteer de cyclohexaanlaag over een trechter met in de hals een weinig glaswol (5.8). Vang de cyclohexaanoplossing op in een scheitrechter van 500 ml en decanteer zo min mogelijk van de waterige laag mee.
- 7.2.3 Spoel de hals van de kolf met 100 ml cyclohexaan, plaats een glazen stop op de kolf en schud onder regelmatig ontluchten gedurende 5 minuten. Laat de fasen scheiden, decanteer opnieuw en vang ook deze cyclohexaan op in de scheitrechter.
- 7.2.4 Voeg aan de kolfinhoud nogmaals cyclohexaan toe, gebruik nu 50 ml, zwenk even en laat de fasen scheiden, decanteer en vang de cyclohexaan op in de scheitrechter.
- 7.2.5 Laat de waterige laag (7.2.4) af, en verwerp deze. Voeg toe een mengsel van 70 ml methanol (4.1) en 30 ml water, schud zèer voorzichtig om emulsies zoveel mogelijk te voorkomen en verwerp de methanol/water-laag.
- 7.2.6 Was de cyclohexaanoplossing (7.2.5) nog tweemaal met 100 ml methanol/water (7 + 3; v/v); schud nu krachtiger en verwijder telkens de methanol/water-laag.

## 7.3 Dimethylformamide/water-partitie

- 7.3.1 Leg een weinig glaswol (5.8) boven in de hals van een trechter en hierop een schepje natriumsulfaat (4.13). Spoel de trechter met een weinig cyclohexaan en filtreer de cyclohexaanoplossing (7.2.6) door de trechter. Vang op in een rondbodemkolf van 500 ml, en spoel de trechter na met een weinig cyclohexaan, vang ook de spoelvoeistof op in de rondbodemkolf. Concentreer de oplossing onder vacuüm tot minder dan 100 ml aan een rotatieverdamer (5.11).
- 7.3.2 Breng de oplossing (7.3.1) kwantitatief over in een scheitrechter van 250 ml (5.3) en breng het volume op 100 ml met cyclohexaan. Voeg toe een mengsel van 90 ml DMF (4.3) en 10 ml water, schud gedurende 5 minuten en laat de fasen scheiden. De fasenscheiding kan aanmerkelijk worden versneld

door de grenslaag te verwarmen met een heteluchtpistool.

7.3.3 Laat de DMF/water-laag (de onderlaag) af in een scheidtrechter van 500 ml (5.4) en voeg toe 100 ml water evenals 200 ml cyclohexaan. Schud gedurende 5 minuten, laat de fasen scheiden, verwerp de onderlaag en was de bovenlaag met 50 ml water door enkele minuten te schudden. Laat de fasen scheiden en verwerp de waterige laag.

7.3.4 Filtreer de cyclohexaanoplossing (7.3.3) door een trechter met glaswol en natriumsulfaat (7.3.1) en vang het filtraat op in een rondbodemkolf van 500 ml. Concentreer onder vacuüm tot een volume van enkele milliliters aan de rotatieverdamer. Voeg aan de kolfinhoud toe 2 ml butanol-1 (4.4) en damp opnieuw in onder vacuüm tot een volume van ca. 2 ml (butanoloplossing).

#### 7.4 Chromatografie over XAD-2

7.4.1 Bereid een XAD-2 kolom (4.14) door een suspensie van XAD-2 in methanol te gieten in een chromatografiekolom (5.5) tot, na bezinken, de hoogte van het XAD-2 10 cm bedraagt.

Elueer achtereenvolgens met: 100 ml methanol, 100 ml ethanol (4.5), 100 ml n-pentaan (4.6), 100 ml ethanol, 100 ml toluen (4.7), 100 ml ethanol en 100 ml methanol. Verwerp de eluaten.

Opmerking: De XAD-2 kolom kan, mits onder methanol bewaard, telkens opnieuw worden gebruikt. Was de kolom hiertoe vóór het gebruik op de wijze zojuist beschreven; gebruik echter van alle oplosmiddelen 25 ml in plaats van 100 ml.

7.4.2 Spoel een Pasteurpipet met ethanol en breng de butanoloplossing (7.3.4) op de kolom. Spoel de rondbodemkolf tweemaal met 1 ml ethanol en breng ook de spoelvloeistof op de kolom. Open de kraan en elueer met een snelheid van ca. 1 druppel per seconde tot het vloeistofoppervlak en de bovenkant van het XAD-2 samenvallen.

7.4.3 Elueer met 20 ml methanol, voeg deze toe in porties en schenk hierbij voorzichtig langs de wand van de kolom. Elueer

achtereenvolgens met 10 ml ethanol, verwerp alle eluaten. Elueer nu met 12 ml toluen en 10 ml ethanol, vang deze eluaten op in een rondbodemkolf van 150 ml.

7.4.4 Concentreer de toluen/ethanoloplossing (7.4.3) onder vacuüm aan de rotatieverdamer tot een volume van enkele milliliters. Spoel een Pasteurpipet met aceton (4.9) en breng vervolgens de geconcentreerde oplossing in de rondbodemkolf kwantitatief over in een puntbuisje (5.7). Gebruik ten hoogste 3 ml aceton als spoelvloeistof.

7.4.5 Plaats het puntbuisje in een waterbad van 70°C en concentreer onder stikstof (5.17) tot het vloeistofniveau de vernauwing in het buisje heeft bereikt. Verwijder nu het waterbad en damp onder stikstof in tot droog. Neem het residu op in ca. 2 ml cyclohexaan.

## 7.5 Chromatografie over silicagel

7.5.1 Weeg 4 gram silicagel (4.15) af in een bekersglas van 150 ml en suspendeer deze in 40 ml cyclohexaan.

Giet de suspensie in een chromatografiekolom (5.5); de kraan is gesloten. Laat de silicagel bezinken en open de kraan tot het vloeistofniveau en de bovenkant van het silicagel samenvallen. Spoel de wand van kolom voorzichtig met een weinig cyclohexaan, open de kraan opnieuw tot het vloeistofniveau wederom met de bovenkant van het silicagelbed samenvalt en elueer vervolgens met 50 ml cyclohexaan. Verwerp het eluaat.

7.5.2 Spoel een Pasteurpipet met cyclohexaan en breng met deze pipet de cyclohexaanoplossing (7.4.5) kwantitatief op de kolom. Spoel het puntbuisje tweemaal met telkens 2 ml cyclohexaan. Open de kraan en elueer tot het vloeistofniveau samenvalt met de bovenkant van het silicagel.

7.5.3 Elueer met 55 ml cyclohexaan, voeg deze toe in porties en schenk hierbij langs de wand. Vang het eluaat op in een rondbodemkolf van 150 ml en concentreer onder vacuüm aan een rotatieverdamer tot enkele milliliters. Voeg toe ca. 10 ml propanol-2 (4.8) en concentreer opnieuw tot enkele milliliters. Deze oplossing bevat de PAH.

7.5.4 Elueer vervolgens met 100 ml cyclohexaan/propanol-2 mengsel

(4.10), voeg deze toe in porties en schenk hierbij telkens langs de wand. Vang het eluaat op in een rondbodempkolf van 250 ml en concentreer onder vacuüm aan een rotatieverdamer tot enkele milliliters. Voeg toe ca. 10 ml propanol-2 en concentreer opnieuw tot enkele milliliters. Deze oplossing bevat de N-PAH.

## 7.6 Chromatografie over Sephadex LH-20

### 7.6.1 PAH-fractie

7.6.1.1 Breng 10 gram gesuspenseerd Sephadex LH-20 (4.16) in een chromatografiekolom (5.6). Dek de Sephadex LH-20 af met een rond stukje filtreerpapier om opwarrelen van de kolomvulling te voorkomen. Vul het voorraadvat geheel met propanol-2 (ca. 300 ml) en elueer in porties van ca. 100 ml telkens tot het vloeistofniveau samenvalt met de Sephadex LH-20, verwerp deze eluaten.

7.6.1.2 Spoel een Pasteurpipet met propanol-2 en breng vervolgens de propanoloplossing (7.5.3) kwantitatief op de kolom (7.6.1.1). Spoel de kolf met twee porties van elk ca. 1 ml propanol-2, breng de spoelvloeistof eveneens op de kolom en elueer tot het vloeistofniveau de bovenkant van het Sephadex LH-20 bereikt. Vul het voorraadvat van de chromatografie-opstelling met 220 ml propanol-2, elueer met 35 ml hiervan en verwerp dit eluaat; dit bevat de laag moleculaire verbindingen waaronder de PAH met 2- en 3-ringen. Elueer vervolgens met de rest van de propanol-2 en vang dit eluaat, hierin bevinden zich de PAH met méér dan 3-ringen, op in een 250 ml rondbodempkolf.

7.6.1.3 Concentreer de oplossing 7.6.1.2 onder vacuüm aan de rotatieverdamer tot een volume van enkele milliliters. Spoel een Pasteurpipet met aceton en breng de geconcentreerde oplossing kwantitatief over in een puntbuisje (5.7). Gebruik hiervoor ten hoogste 3 ml aceton als spoelvloeistof.

7.6.1.4 Damp de oplossing 7.6.1.3 in onder stikstof zoals

beschreven in 7.4.5 en neem het residu op in 15 µl toluen (4.7; PAH-meetoplossing).

#### 7.6.2 N-PAH-fractie

7.6.2.1 Spoel de Sephadex LH-20 kolom gebruikt in 7.6.1 met ca. 300 ml propanol-2 op de wijze beschreven in 7.6.1.1.

7.6.2.2 Breng de N-PAH-oplossing (7.5.4) met een Pasteurpipet, voorgespoeld met propanol-2, kwantitatief op de Sephadex LH-20 kolom; gebruik als spoelvoeistof twee porties van elk ca. 1 ml propanol-2. Elueer tot het vloeistofniveau de bovenkant van het Sephadex LH-20 bereikt. Vul het voorraadvat van de chromatografie-opstelling met 140 ml propanol-2. Elueer eerst met 40 ml propanol-2 en verwerp deze fractie; hierin bevinden zich de laag moleculaire verbindingen.

Elueer vervolgens met de overige propanol-2 en vang deze op in een 250 ml rondbodempkolf; in deze fractie bevinden zich de N-PAH met méér dan 3-ringen.

7.6.2.3 Concentreer de N-PAH-fractie op de wijze beschreven onder 7.6.1.3 en 7.6.1.4 en neem het residu op in 15 µl toluen (4.7; N-PAH-meetoplossing).

7.7 Meetomstandigheden voor de capillaire gaschromatografie. Voor het onderzoek van standaard- en meetoplossingen op gehalte aan PAH en N-PAH zijn de hierna beschreven voorzieningen en meetomstandigheden geschikt gebleken.

- Capillaire kolom: 25 m lang en 0,3 mm inwendige diameter. De kolom is belegd met een SE-52 film ter dikte van 0,10-0,15 µm.
- Draaggas: helium, ingangsdruk 0,9 atm.
- Injector: splitloos; injector temperatuur 280°C.
- Detector: vlamionisatie detector (FID), 280°C.
- Injectie: splitloos; 1,9 min. na injectie wordt de split geopend.
- Temperatuurprogramma kolommen:

20°C/min. 1,8°C/min.  
Voor de PAH; 125°C (2 min.) -----> 145°C ----->  
3,0°C/min.  
230°C -----> 300°C (25 min.)  
20°C/min. 2,0°C/min.  
Voor de N-PAH; 125°C (2 min.) -----> 190°C ----->  
280°C (25 min.)

7.8 Meting van de PAH-standaardoplossing. Zuig op in een injectiespuit (5.16) 2,5 µl PAH-standaardoplossing (4.25) en vervolgens 1,5 µl lucht. Breng de naald van de injectiespuit in het injectiestuk, wacht 5 seconden, injecteer dan snel en programmeer zoals voor PAH aangegeven in 7.7. Bereken de relatieve retentietijdfactor (RRTF) alsmede de relatieve responsiefactor (RRF; 8.1) van de PAH-standaarden ten opzichte van de interne standaard indeno(1,2,3-cd)fluorantheen (INF). Onder de beschreven meetomstandigheden elueert de interne standaard na ongeveer 59,1 min. en worden de volgende waarden gemeten voor de relatieve retentietijdfactoren (RRTF):

	<u>RRTF</u>		<u>RRTF</u>
fluorantheen	0,321	benzo(e)pyreen	0,854
pyreen	0,353	benzo(a)pyreen	0,863
benzo(c)fenanthreen	0,551	indeno(1,2,3-cd)fluor- antheen (INF)	1,000
benz(a)anthraceen	0,590	indeno(1,2,3,-cd)pyreen	1,031
chryseen	0,598	dibenz(a,h)anthraceen	1,042
benzo(b)fluorantheen	0,808	benzo(ghi)peryleen	1,058
benzo(j)fluorantheen	0,810	dibenzo(a,i)pyreen	1,232
benzo(k)fluorantheen	0,813	dibenzo(a,h)pyreen	1,238

7.9 Meting van de N-PAH-standaardoplossing. Breng 2,5 µl N-PAH-standaardoplossing in een injectiespuit op de wijze aangegeven in 7.8, injecteer zoals eveneens daar aangegeven en programmeer vervolgens zoals beschreven voor N-PAH in 7.7. Bereken de relatieve retentietijdfactor (RRTF) alsmede de relatieve responsiefactor (RRF, 8.2) van de N-PAH-standaarden ten opzichte van de interne standaard 10-aza-benzo(a)pyreen (ABP). Onder de meetomstandigheden elueert de interne standaard na ongeveer 29,4 minuten en worden de



volgende waarden gemeten voor de relatieve retentietijdfactoren (RRTF):

	<u>RRTF</u>
benz(c)acridine	0,566
benz(a)acridine	0,604
8,10-dimethyl-benz(a)acridine	0,869
10-aza-benzo(a)pyreen (ABP)	1,000
dibenz(c,h)acridine	1,225
dibenz(a,c)acridine	1,277
dibenz(a,h)acridine	1,277
dibenz(a,j)acridine	1,291

7.10 Onderzoek van de PAH-meetoplossing. Breng 2,5 µl PAH-meetoplossing (7.6.1.4) in een injectiespuit op de wijze aangegeven in 7.8 en chromatografeer deze zoals aldaar eveneens vermeld. Identificeer de interne standaard INF op retentietijd en de andere PAH met behulp van de RRTF's (7.8).

Bereken met de RRF's (8.1) het gehalte aan PAH in het analysemonster zoals aangegeven in 8.3.

7.11 Onderzoek van de N-PAH-meetoplossing. Breng 2,5 µl N-PAH-meetoplossing (7.6.2.3) in een injectiespuit op de wijze aangegeven in 7.9 en chromatografeer deze zoals aldaar eveneens vermeld. Identificeer de interne standaard ABP op retentietijd en de andere N-PAH met behulp van de RRTF's (7.9). Bereken met de RRF's (8.2) het gehalte aan N-PAH in het analysemonster zoals aangegeven in 8.4.

## 8. BEREKENINGEN

8.1 Relatieve responsiefactoren voor de PAH. Bereken voor elke standaard in het chromatogram (7.8) de relatieve responsiefactor (RRF) ten opzichte van de interne standaard INF met de formule:

$$RRF_i = \frac{M_i}{O_i} \times \frac{O_{INF}}{M_{INF}}$$

waarin:

$RRF_i$  - de responsiefactor voor de verbinding i relatief ten opzicht van de interne standaard INF.

$M_i$  - de massaconcentratie van de standaard i in  $ng \cdot \mu l^{-1}$  in de

standaardoplossing (4.25).

$M_{INF}$  - de massaconcentratie INF in  $ng.\mu l^{-1}$  in de standaardoplossing (4.25).

$O_i$  - het oppervlak in integratoreenheden voor de piek van de verbinding i (7.8).

$O_{INF}$  - het oppervlak in integratoreenheden voor de piek van INF (7.8).

8.2 Relatieve responsiefactoren voor de N-PAH Bereken voor elke standaard in het chromatogram (7.9) de RRF ten opzichte van de interne standaard ABP met de formule:

$$RRF_i = \frac{M_i}{O_i} \times \frac{O_{ABP}}{M_{ABP}}$$

waarin:

$RRF_i$  - de responsiefactor voor de verbinding i relatief ten opzicht van de interne standaard ABP.

$M_i$  - de massaconcentratie van de standaard i in  $ng.\mu l^{-1}$  in de standaardoplossing (4.26).

$M_{ABP}$  - de massaconcentratie van ABP in  $ng.\mu l^{-1}$  in de standaardoplossing (4.26).

$O_i$  - het oppervlak in integratoreenheden voor de piek van de verbinding i (7.9).

$O_{ABP}$  - het oppervlak in integratoreenheden voor de piek van ABP (7.9).

8.3 Gehalte aan PAH in het analysemonster. Bereken het gehalte aan PAH in het analysemonster met de formule:

$$g_i = \frac{O_i \times RRF_i \times C_{INF}}{O_{INF}}$$

waarin:

$g_i$  - het gehalte aan de analyt i als massafractie in  $\mu g.kg^{-1}$  van het analysemonster.

$O_i$  - het oppervlak in integratoreenheden voor de piek van de analyt i in de meetoplossing 7.10.

$RRF_i$  - de relatieve responsiefactor voor de verbinding i berekend

in 8.1.

$O_{INF}$  - het oppervlak in integratoreenheden voor INF in de meetoplossing 7.10.

$C_{INF}$  - de massafractie INF toegevoegd aan de testportie (7.1.1) en uitgedrukt als  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  analysemonster.

8.4 Gehalte aan N-PAH in het analysemonster. Bereken het gehalte aan N-PAH in het analysemonster met de formule:

$$g_i = \frac{O_i \times \text{RRF}_i}{O_{ABP}} \times C_{ABP}$$

waarin:

$g_i$  - het gehalte aan de analyt i als massafractie in  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  van het analysemonster.

$O_i$  - het oppervlak in integratoreenheden voor de piek van de analyt i in de meetoplossing 7.11.

$\text{RRF}_i$  - de relatieve responsiefactor voor de verbinding i berekend in 8.2.

$O_{ABP}$  - het oppervlak in integratoreenheden voor ABP in de meetoplossing 7.11.

$C_{ABP}$  - de massafractie ABP toegevoegd aan de testportie (7.1.1) en uitgedrukt als  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  analysemonster.

Opmerkingen: - Benz(a)acridine heeft ten opzichte van de interne standaard een opbrengst van ca. 40%. Het gehalte van deze in het analysemonster dient dan ook gecorrigeerd te worden door te vermenigvuldigen met de factor 2,5.  
- Dibenz(a,c)acridine en dibenz(a,h)acridine elueren samen van capillaire GC-kolom (7.9). Het gehalte van beide verbindinge analysemonster dient derhalve als som opgegeven te worden.

## 9. LITERATUUR

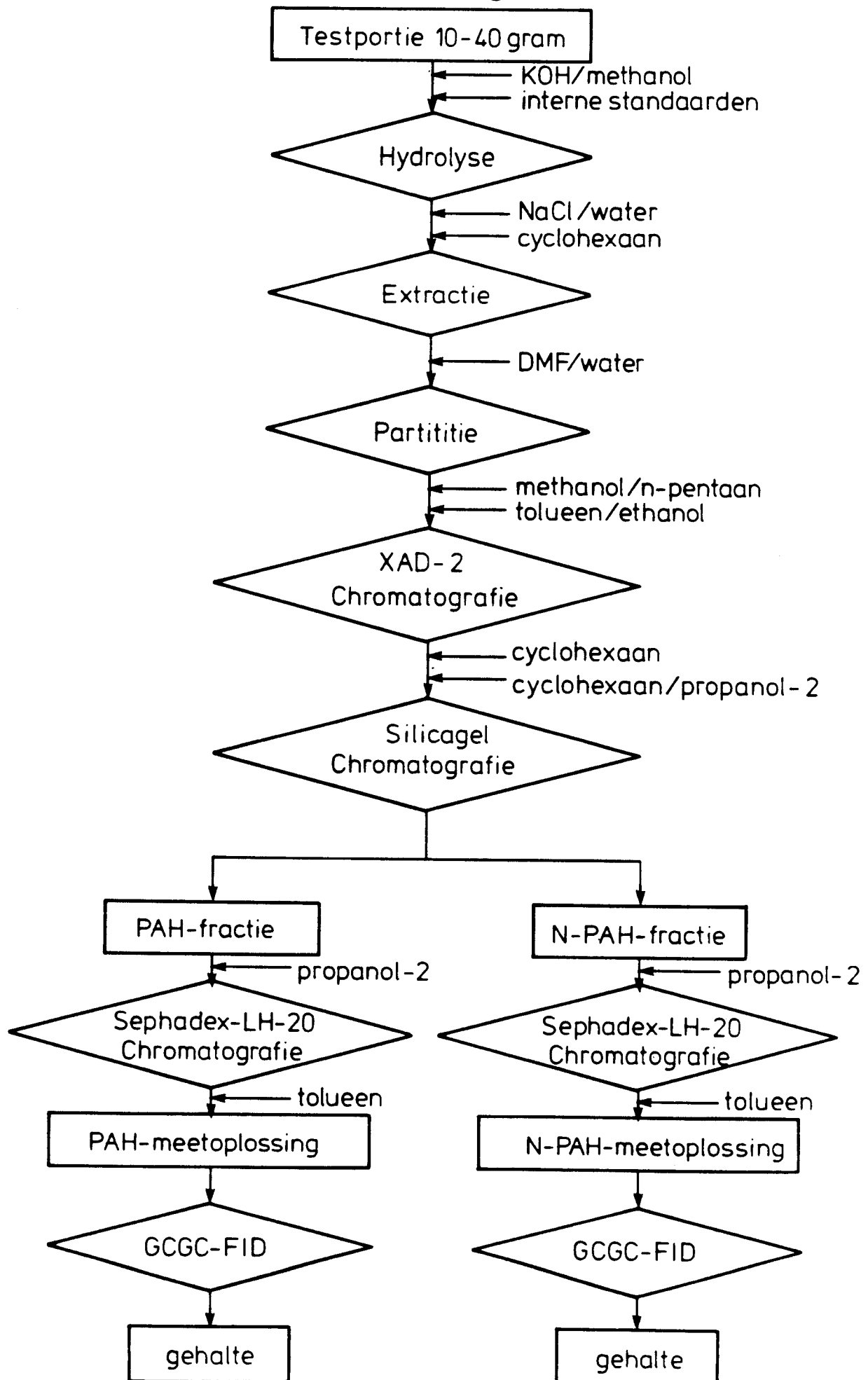
- Grimmer G. "A TLC-screening method for benzo(a)pyrene, and a GCGC-profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in food".  
Methode van onderzoek ter discussie gesteld in de Commission on Food Chemistry van IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry).
- Grimmer G. en Böhnke H. in: Environmental Carcinogens, Selected

Methods of Analysis - Volume 3: Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples; IARC publications No. 29, 163-173 (1979).

International Agency for Research on Cancer/World Health Organization  
- Lyon (Frankrijk). ISBN 92 8 321129 4

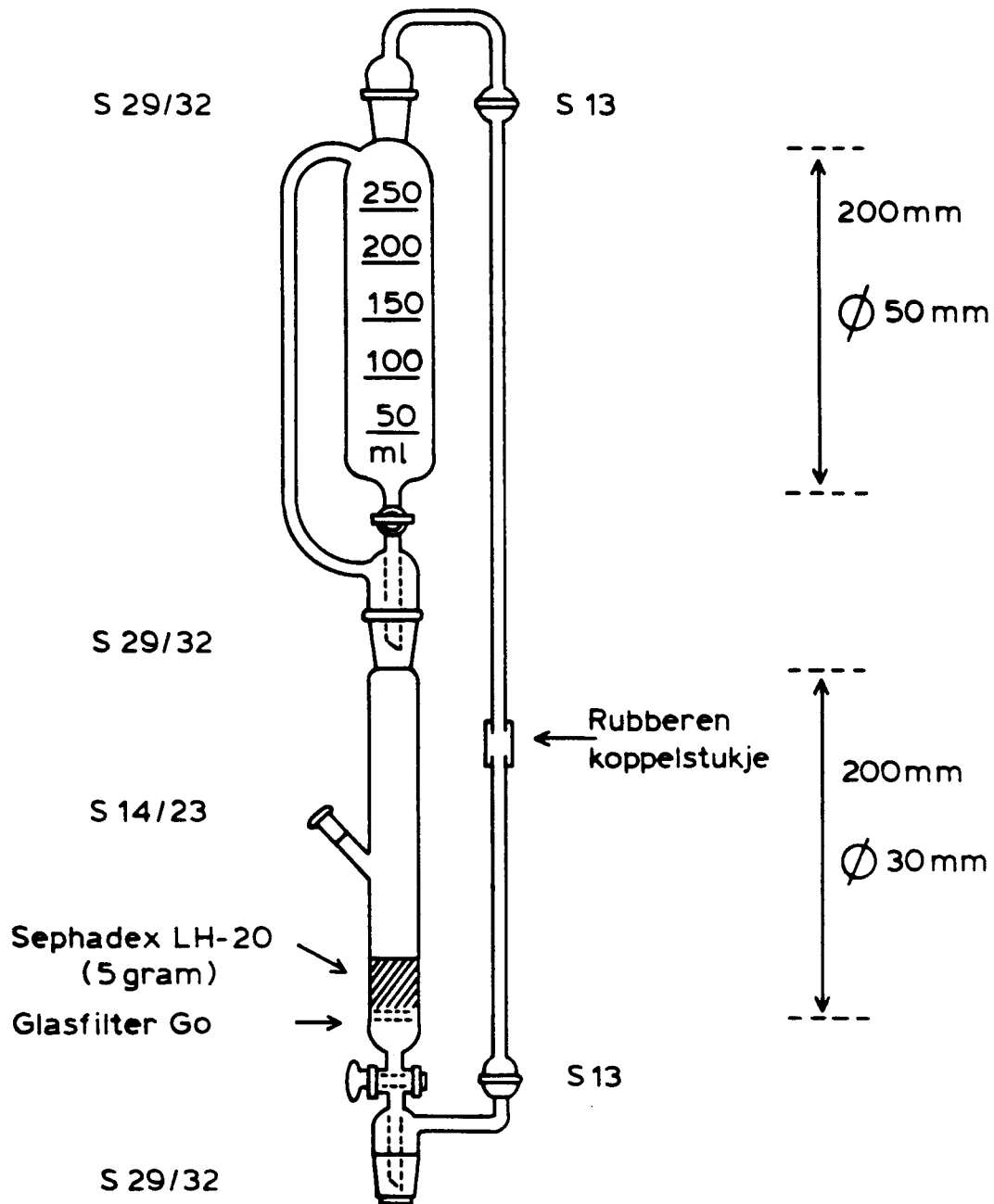
- Vaessen H.A.M.G., Schuller P.L., Jekel A.A. en Wilbers A.A.M.M.; "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Selected Foods-Analysis and Occurrence", Toxicological and Environmental Chemistry 7, 297-324 (1984).
- Vaessen H.A.M.G., Wilbers A.A.M.M. en Jekel A.A.; "Gehalte aan polycyclische, aromatische koolwaterstoffen van enkele levensmiddelen en duplicaten van 24-uurs voeding". RIVM-rapport nr. 648203 001 - februari 1984.

# Bijlage I: Stroomdiagram



BIJLAGE II

Opstelling voor Sephadex LH-20 chromatografie



BIJLAGE III

Puntbuisje voor het concentreren van meetoplossingen

