

VU Research Portal

Fluorinated, Chlorinated and Brominated Contaminants in Fish for Human Consumption

van Leeuwen, S.P.J.

2009

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

van Leeuwen, S. P. J. (2009). *Fluorinated, Chlorinated and Brominated Contaminants in Fish for Human Consumption: Methods and Measurements*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam]. S.P.J. van Leeuwen.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Gefluoreerde, gechloreerde en gebromeerde contaminanten in vis voor humane consumptie

Methodes en metingen

Stefan van Leeuwen, Vrije Universiteit, Amsterdam, 2009

Samenvatting

Vis is een belangrijk onderdeel van onze voeding. Het bevat waardevolle voedingsstoffen en is daarnaast een belangrijke bron voor bijvoorbeeld selenium en omega-3 en omega-6 vetzuren. Dit betreffen essentiële nutriënten, en daarvan wordt aangenomen dat ze gezondheidsbevorderende eigenschappen hebben.

Helaas kunnen ook diverse contaminanten in vis voorkomen. Bekende voorbeelden hiervan zijn zware metalen en gehalogeneerde (organische) contaminanten zoals polychloorbifenylen (PCBs), polychloor-dibenzo-*p*-dioxines en -furanen ('dioxines') en DDT. Productie van PCBs en DDT is (ver) voor de 2^e wereld oorlog gestart en ze zijn in het verleden in grote hoeveelheden gebruikt in o.a. industriële en consumenten toepassingen en in de landbouw. PCBs en DDT zijn op diverse wijzen in het milieu gekomen (tijdens de productie van deze stoffen, product formulering, product toepassing en als afval) en ze worden verspreid over de hele wereld aangetroffen. Dioxines zijn nooit geproduceerd met een specifiek gebruik als doel, maar het zijn (ongewenste) bijproducten van verbrandingsprocessen en chemische synthese (*hoofdstuk 1*). Residuen van deze stoffen zijn in de late 1960-er jaren aangetroffen in het milieu. Sindsdien is er veel onderzoek verricht naar deze contaminanten. Deze stoffen zijn toxisch, persistent en bioaccumuleren en zijn daarom in het kader van de Stockholm Conventie aangemerkt als persistente organische verontreinigingen (Persistent Organic Pollutants, POPs). Deze stoffen hopen zich op in vis en daarom is de consumptie van vis een belangrijke blootstellingsroute voor mensen.

Recent zijn er nieuwe contaminanten gevonden in het milieu (o.a. vis), zoals polybroom difenylethers (PBDEs), hexabroomcyclododecaan (HBCD) en perfluorooctaansulfonaat (PFOS). Deze stoffen worden nog steeds geproduceerd en toegepast in diverse industriële en consumenten toepassingen. Er is reden voor bezorgdheid vanwege de toxische eigenschappen van deze stoffen. Er is inmiddels bekend dat deze stoffen diverse toxische eigenschappen hebben. Hun eigenschappen lijken sterk op die van de huidige POPs. Zo zijn deze stoffen persistent en accumuleren ze in vissen. Door consumptie van gecontamineerde vis worden mensen

blootgesteld aan deze contaminanten, hetgeen een mogelijke bedreiging kan vormen voor de humane gezondheid. Diverse studies hebben reeds aangetoond dat vis een belangrijke bijdrage levert aan de humane blootstelling aan bijvoorbeeld dioxines, PCBs, organochloor pesticiden (OCPs) en PBDEs. Er is nauwelijks informatie beschikbaar over de blootstelling aan HBCD en PFCs vanuit voeding. Die informatie is snel nodig om een accurate risicoinschatting te kunnen maken. Helaas waren er nog geen goed gevalideerde meetmethodes beschikbaar om HBCD en PFCs te kunnen meten. Daarom moesten methodes ontwikkeld en gevalideerd worden. Voor dioxines en dioxine-achtige PCBs (dl-PCBs) zijn wel goede methodes beschikbaar, maar deze zijn ingewikkeld en duur. Daarom is er de noodzaak om goedkopere en eenvoudiger methodes te ontwikkelen.

Deze studie is ondernomen met de volgende doelen:

- De ontwikkeling van betrouwbare methodes voor analyse van contaminanten, inclusief de validatie (binnen het laboratorium en tussen laboratoria onderling);
- Het meten van contaminanten in, voor de humane consumptie relevante soorten, wilde en gekweekte vis, schaal en schelpdieren;
- Het schatten van de blootstelling van mensen aan een brede reeks contaminanten.

Aan de hand van de resultaten van deze studie kunnen mogelijke gezondheidsrisicos als gevolg van blootstelling ingeschat worden alsmede het relatieve belang van de diverse contaminanten en de diverse soorten vis. Dit kan beleidsmakers en wetenschappers helpen te bepalen waar hun focus op gericht moet worden.

Analytische methodeontwikkeling

De huidige methodes voor de extractie van gehalogeneerde lipofiele (vetminnende) contaminanten in vis starten vaak met de klassieke Soxhlet extractie, hoewel nieuwe technieken zoals vloeistofextractie onder verhoogde druk (Pressurised Liquid Extraction, PLE) steeds populairder worden (*hoofdstuk 2.1*). De typische opzuivering van het extract bestaat uit het verwijderen van de geëxtraheerde lipiden (bv. door Gel Permeation Chromatography, GPC), zwavelzuur behandeling of chromatografie over een kolom met alumina oxide). Verdere opzuivering van het extract (fractionering) gebeurt vaak met chromatografie over een silica kolom, waarna het extract gereed is voor analyse met gaschromatografische technieken (GC). Electronenvangst detectie (Electron Capture Detection, ECD) wordt nog steeds veelvuldig gebruikt omdat het goedkoop en eenvoudig in gebruik is, maar interferenties kunnen identificatie en goede kwantificering bemoeilijken. Massaspectrometrische (MS) technieken worden

in toenemende mate gebruikt vanwege de ondubbelzinnige identificatie en vanwege de goede gevoeligheid. In recente jaren is multidimensionele GC (GCxGC) ontwikkeld. De kracht van deze techniek is dat het erg complexe mengsels in één enkele analyse kan scheiden en meten. Vanwege de lage gehalten in vis is voor de analyse van dioxines en dl-PCBs nog een extra opzuivering nodig over een kolom met bv. actieve kool. Voor de analyse van dioxines en dl-PCBs is tot op heden GC gekoppeld met hoge resolutie MS (GC-HRMS) de gouden standaard omdat het de invloed van interferenties kan minimaliseren, de gevoeligheid hoog en de detectie ondubbelzinnig is. Helaas is de investering in deze apparatuur hoog en daarom wordt GC-HRMS voornamelijk in een beperkt aantal laboratoria gebruikt. Daarnaast is ook de extractie en opschoning bewerkelijk hetgeen de kosten per analyse verder verhoogt. In het kader van het EU-DIFFERENCE project zijn de mogelijkheden voor een geïntegreerde extractie en opschoning onderzocht. Hiervoor is gekeken naar extractie op basis van PLE, aangevuld met verwijdering van lipiden en fractionering in de extractiecel. Voor de meting van de dioxines en dl-PCBs in het extract zijn eveneens alternatieven ontwikkeld en gevalideerd (GC-ion trap MS/MS, GCxGC gekoppeld met ECD en de DR-CALUX bioassay). Deze technieken zijn internationaal gevalideerd, waarbij gevoeligheid, juistheid en precisie onderzocht zijn (*hoofdstuk 3.1*). GC-ion trap MS/MS is de meest veelbelovende techniek vanwege goede prestaties en de lage kosten per analyse. GCxGC-ECD presteerde ook goed, maar een belangrijk minpunt op dit moment is de nog bewerkelijke handmatige integratie van pieken, in het bijzonder vanwege de erg lage contaminantgehalten die normaliter in voedsel gevonden worden. DR-CALUX is gevoelig maar de juistheid en precisie waren beperkt. Niettemin kan DR-CALUX een goede screeningstechniek zijn om hoog gecontamineerde monsters op te sporen (bv. tijdens een crisis). Daarnaast kunnen met DR-CALUX onbekende stoffen opgespoord worden die (net als dioxines) aangrijpen op de Ah receptor. Niettemin voldeden zowel de DR-CALUX als GC-ion trap MS/MS en GCxGC-ECD aan de criteria die door de EU zijn gesteld aan screeningstechnieken voor dioxines en dl-PCBs. Extractie met PLE en opschoning en fractionering in de extractiecel is veelbelovend, maar verdere ontwikkeling en optimalisatie zijn vereist.

Voor de analyse van HBCD zijn GC technieken beschikbaar, alsmede technieken gebaseerd op vloeistofchromatografie (LC) gekoppeld aan MS (bv. tandem massa spectrometrie, MS/MS). Echter, behoorlijke verschillen zijn gevonden tussen de resultaten verkregen met GC-electronen vangst negatieve ionisatie (Electron Capture Negative Ionisation, ECNI)-MS en die met LC-Electrospray Ionisatie (ESI)-MS/MS, waarbij de resultaten van GC-ECNI-MS gemiddeld een factor 4.4 hoger waren dan die van LC-ESI-MS/MS (*hoofdstuk 3.2*). Hoewel dit verschil niet volledig kan worden verklaard, heeft LC-ESI-MS/MS de voorkeur vanwege (i) de specifieke detectie van de drie belangrijkste diastereomeren; (ii) de mogelijkheid tot gebruik van ¹³C-

gelabelde interne standaarden resulterend in een accuratere analyse en (iii) geen thermische degradatie of interconversie van individuele diastereo-meren plaats vindt.

Voor PFCs waren de methodes aanvankelijk gebaseerd op ion paar extractie (Ion Pair Extraction, IPE) zonder verdere opschoning. In recente jaren is het aantal gemeten PFCs toegenomen en zijn er diverse methodes ontwikkeld. Zo zijn er voor vis methodes beschikbaar gebaseerd op extractie met methanol of acetonitril en een opschoning met gesuspenseerd actief kool, of verzeping van het monster gevolgd door vaste fase extractie (Solid Phase Extraction, SPE) voor preconcentratie en opschoning (*hoofdstuk 2.2*). Chromatografische scheiding wordt meestal verkregen met een reversed phase kolom (bv C18) en de beste detectiemethode is MS/MS of time-of-flight MS, welke beide ondubbelzinnige identificatie en detectie mogelijk maken. Het gebrek aan goede kwaliteit standaarden, massa gelabelde interne standaarden, geschikte opzuiveringsmethodes en de aanwezigheid van interferenties heeft de kwaliteit (juistheid) van de wereldwijd gerapporteerde data onder druk gezet. Dit werd duidelijk uit de eerste wereldwijde interlaboratorium studie (ILS) die georganiseerd is in het kader van het EU PERFORCE project (*hoofdstuk 3.3*). De onderlinge vergelijkbaarheid van de resultaten van de deelnemende laboratoria voor een monster vis en water was slecht. Dit toonde de noodzaak voor verbetering van de methodes en de noodzaak voor de beschikbaarheid van goede kwaliteit (interne) standaarden. Op beide terreinen is de laatste jaren veel vooruitgang geboekt. Een brede selectie goede kwaliteit (interne) standaarden is (commercieel) beschikbaar gekomen. Daarnaast zijn er diverse analytische methodes beschikbaar gekomen die ieder goede kwaliteit data opleveren (*hoofdstuk 2.2*). Dit bleek ook uit de resultaten van een tweede wereldwijde ILS, waarbij de vergelijkbaarheid tussen de laboratoria aanzienlijk is verbeterd (*hoofdstuk 3.4*). De reden hiervoor is het gebruik van goede kwaliteit (interne) standaarden door alle deelnemers. Uit deze studie bleek ook dat de meestal routinematig toegepaste calibratie (i.e. de calibratiecurve in een oplosmiddel) herhaalbare en reproduceerbare (tussen-lab) resultaten oplevert indien het wordt gecombineerd met een massa gelabelde analoog (interne standaard) voor ieder te kwantificeren PFC. Daarnaast is een kwantificering ook onderzocht met behulp van standaard additie, maar de resultaten hiervan hadden een grotere spreiding (i.e. een slechtere tussen-lab reproduceerbaarheid). De standaardadditie methode is wel bijzonder geschikt voor kwantificering van de PFCs waarvoor geen massa gelabelde analoog beschikbaar is in monsters met aanzienlijke matrix effecten.

Contaminantgehalten in vis

Diverse contaminanten (dioxines, dl-PCBs, OCPs, PBDEs, HBCD en PFCs) zijn gemeten in een brede selectie vis, schelpdieren en garnalen. De nadruk is gelegd op de soorten die regelmatig door de Nederlandse consument worden geconsumeerd, of op soorten waarvan uit eerder onderzoek bekend is dat deze hoge PCB-gehalten hadden (bv aal uit de benedenstroomse gebieden). De volgende soorten zijn in deze studie onderzocht: zalm (gekweekt), aal (wild en gekweekt), forel (gekweekt), snoekbaars, haring, makreel, kabeljauw, koolvis, schelvis, bot, tong, garnalen (van de Nederlandse kust en gekweekt uit Azië) en mosselen. Daarnaast zijn ook recent geïntroduceerde nieuwe gekweekte soorten zoals tilapia en pangasius in het onderzoek betrokken. De meeste vis is gevangen in de Nederlandse binnenwateren (aal, snoekbaars), de Noordzee (o.a. tong, bot, garnalen) of de Atlantische oceaan. De gekweekte soorten zoals forel, zalm en aal waren voornamelijk afkomstig uit Europa, pangasius uit Vietnam (Mekong delta) en tilapia en garnalen voornamelijk uit Azië. Gehalten van dioxines en dl-PCBs waren het hoogst in aal uit de delta van de Maas en de Rijn. Het totaal van dioxines en dl-PCBs (uitgedrukt als het totaal van 2,3,7,8-tetrachloordibenzo-*p*-dioxine toxiciteits equivalenten, totaal-TEQ) lag in deze monsters tot 4.5 keer de door de EU toegestane maximum gehalte (maximum level, ML) in aal van 12 pg totaal-TEQ/g natgewicht (wet weight, ww) (*hoofdstuk 4.1*). De gehalten in vis van andere locaties waren (veel) lager en lager dan de EU ML van 8 pg totaal-TEQ/g ww. Gehalten in mariene soorten zoals haring, bot, makreel, tong, zalm, garnalen etc. waren ook lager en altijd beneden de EU ML. Pangasius en tilapia onderscheidden zich vanwege hun bijzonder lage totaal-TEQ-gehalten (*hoofdstuk 4.4*). In bijna alle pangasius en tilapia monsters waren de meeste dioxine en dl-PCB congenere onder de kwantificeringslimiet (limit of quantification, LOQ). Het verschil tussen deze monsters en de hoogst gecontamineerde aal monsters bedroeg een factor 250. Deze factor zou nog veel groter zijn (ca. 2.400.000) wanneer de gehalten op lowerbound basis zouden worden uitgedrukt (i.e. gehalten lager dan de LOQ worden op nul gesteld). De door de wereld gezondheidsorganisatie (World Health Organisation, WHO) herziene toxiciteits equivalentie factoren (TEFs) van 2005 resulteren in 10-20% lagere TEQ-waarden in vergelijking met de TEFs van 1998 omdat de mono-ortho PCBs lagere TEF-waarden toegekend hebben gekregen in de 2005 TEF herziening. Dit effect is het meest uitgesproken in aal (40% lagere TEQs) vanwege de relatief hoge mono-ortho PCB-gehalten in aal (*hoofdstuk 4.1*).

De indicator-PCBs volgen een vergelijkbaar patroon zoals hierboven besproken voor de dioxines en dl-PCBs. Aal uit de Nieuwe Merwede is het hoogst gecontamineerd (1740 ng/g ww voor de som van 7 PCBs) (*hoofdstuk 4.1*) terwijl de gehalten in tilapia en pangasius wederom het laagst waren (*hoofdstuk 4.4*). Het laagste gehalte bedroeg 0.034 ng/g ww en is gemeten in een pangasius, hetgeen 50.000 keer lager is dan het gehalte in aal uit de

Nieuwe Merwede. De aalmonsters uit de Nieuwe Merwede, Hollands-Diep en de Maas bij Keizersveer kwamen boven de Nederlandse ML voor PCBs in aal. Aal van andere locaties en andere soorten vis lagen (ver) onder deze norm. In alle gevallen is PCB 153 de dominante congener.

De keuze van de geanalyseerde PBDEs is gebaseerd op de selectie die voor monitoring is voorgesteld door de Europese autoriteit voor de voedselveiligheid (European Food Safety Authority, EFSA): BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 en 209. BDE 49 is toegevoegd aan de selectie omdat deze regelmatig in monsters is aangetroffen in gehalten vergelijkbaar met BDE 99. Deze selectie BDEs is in bijna alle monsters aangetroffen. BDE 183 is ook voorgesteld door de EFSA, maar deze is in bijna geen van de monsters aangetroffen. De som van BDEs (28, 47, 49, 99, 100, 153, 154, 183 en 209) is 0.01-0.15 ng/g ww in gekweekte garnalen, pangasius en tilapia, 0.34-3.9 ng/g ww in gekweekte forel, zalm en aal, 0.1-9.3 ng/g ww in mosselen en mariene soorten en 0.2-220 ng/g ww in wilde aal (*hoofdstuk 4.2 en 4.4*). BDE 209 is niet gedetecteerd in de meeste wilde vissoorten. Lange tijd werd het als niet aannemelijk beschouwd dat BDE 209 kon accumuleren. Anderzijds waren de gerapporteerde gehalten lange tijd twijfelachtig vanwege diverse analytische problemen bij de analyse van BDE 209 (bv. blanco problemen). Vanwege een erg lage en goed gecontroleerde blanco is het mogelijk om BDE 209 te detecteren in de meeste gekweekte garnalen (8-17 pg/g ww) en pangasius (7-70 pg/g ww). BDE 209 is niet aangetroffen in de tilapia monsters, slechts in twee zalm monsters (45 en 59 pg/g ww). Het is niet bekend of BDE 209 in het vlees aanwezig is vanwege opname vanuit de voeding, of dat het vlees gecontamineerd is geraakt tijdens verwerking, transport en opslag. Een hoog BDE 209 gehalte is gevonden in een forelmonster (3600 pg/g ww) (*hoofdstuk 4.4*). De reden van deze hoge concentratie in dit monster is onbekend. Heranalyse bevestigde de bevinding en het gehalte wordt daarom toegeschreven aan het monster en niet aan een mogelijke analysefout. De meest dominante congenen betroffen BDE 47>49≈99≈100, behalve voor pangasius en gekweekte garnalen waar BDE 209 ca. 50% van het totaal bedroeg.

HBCD is aangetroffen in ca. 50% van de monsters (*hoofdstuk 4.2 en 4.4*). In bijna alle monsters is α -HBCD de enige diastereomeer die is aangetroffen, in gehalten van 0.01 ng/g (pangasius, gekweekte garnalen) tot 41 ng/g ww (aal), hetgeen een factor 4000 verschil is. β - en γ -HBCD zijn aangetroffen in aal, maar op veel lagere gehalten (bv. γ -HBCD is ongeveer 21% van α -HBCD). In andere soorten is dit verschil veel groter: β - en γ -HBCD zijn alleen aangetroffen in enkele gekweekte forel en garnalen monsters (0.01-0.05 ng/g ww).

Binnen de groep van PFCs is PFOS de dominante contaminant (*hoofdstuk 4.3*). Korte keten PFCs (C4 t/m C7) accumuleren nauwelijks in vis en ook perfluorooctanoaat (PFOA), perfluorononanoaat (PFNA) en perfluorododecanoaat (PFDoA) zijn maar in 1-2 van de 70 geanalyseerde monsters

gevonden. Perfluordecanoaat (PFDCa) en de oneven ketenlengtes perfluorundecanoaat (PFUnA) en perfluortridecanoaat (PFTrA) zijn wat vaker aangetroffen (10-20% van de monsters). Er is geen duidelijke relatie tussen de gevonden gehalten enerzijds en de soort of herkomst van het monster anderzijds. Het is niet duidelijk waarom PFUnA en PFTrA zo regelmatig zijn aangetroffen, omdat er geen gebruik of toepassing van deze stoffen bekend is. Mogelijk speelt de degradatie van precursors tot deze stabiele eindproducten een rol. In wilde vis (marien en zoetwater) zijn PFOS gehalten aangetroffen van 2-150 ng/g ww. Gehalten in bot uit de Westerschelde waren hoger, wat veroorzaakt kan zijn door een (historische) PFOS productie en toepassing van PFOS op producten in het Schelde stroomgebied. PFOS-gehalten in levers waren gemiddeld 5.3 keer hoger dan in de filets van de bijbehorende vissen. In gekweekte vis is PFOS slechts gedetecteerd in 4 van de 37 onderzochte monsters (*hoofdstuk 4.3 en 4.4*). Verrassenderwijs is PFOS niet aangetroffen in zalm, terwijl in deze vis juist de meeste andere contaminanten wel waren aangetroffen (in vergelijking tot de andere gekweekte soorten). Mogelijk houdt dit verband met de hogere detectielimiet (limit of detection, LOD) voor PFOS (ca. 0.5 ng/g ww) in vergelijking tot bv. de PCBs (LOD 0.005 tot 0.1 ng/g ww). Echter, de specifieke milieuvervuiling en accumulatie van PFOS spelen hier waarschijnlijk ook een rol.

Wanneer de gehalten van de diverse contaminanten met elkaar vergeleken worden, dan lopen de gehalten af in de volgorde: som van de indicator PCBs > PFOS \approx som van 3 DDTs (p,p'-DDT, p,p'-DDD en p,p'-DDE) > som van 8 PBDEs > hexachloorbenzeen (HCB) \approx HBCD \gg totaal TEQ. Dit is slechts een indicatieve volgorde omdat dit kan afwijken per soort en per contaminant.

Humane blootstelling door visconsumptie

Er is een inschatting gemaakt van de humane blootstelling (door vis consumptie) aan dioxines en dl-PCBs, de som van de indicator PCBs, som van 3 DDTs, HCB, som van 8 PBDEs, α -HBCD en PFOS. De blootstelling is berekend aan de hand van vis consumptie gegevens uit de Nederlandse voedselconsumptiepeiling, vermenigvuldigd met de gemiddeldes van de contaminantgehalten per soort. De voedselconsumptiepeiling stamt uit 1997/1998 en is enigszins gedateerd. Het bevat wel de consumptiegegevens van o.a. haring, zalm, kabeljauw, aal, makreel, mosselen en wilde garnalen, maar gegevens van de nieuwere soorten als pangasius en tilapia zijn niet beschikbaar in deze peiling. Omdat de consumptie van deze soorten snel toeneemt, zijn verkoopgegevens uit 2006 gebruikt om toch een redelijke inschatting te kunnen maken van de consumptie van deze soorten. Hetzelfde geldt voor gekweekte garnalen en forel. Contaminant data die voornamelijk uit <LOD/LOQ waarden bestond is niet in beschouwing genomen. Dit geldt voor bv BDE 183 (wel opgenomen in de EFSA selectie, maar nauwelijks

aangetroffen – zie boven), PFOA en β - en γ -HBCD. Aan de andere kant is BDE 49 wel meegenomen omdat het in deze studie in bijna elk vismonster is aangetroffen.

De in deze studie gemaakte schattingen zijn gebaseerd op de blootstelling door consumptie van vis. Andere blootstellingsroutes (bv. zuivel, vlees, groenten etc) zijn buiten beschouwing gelaten. De absolute blootstelling neemt af in de volgende volgorde: som van de indicator PCBs (1.1 ng/kg lichaamsgewicht (bodyweight, bw) per dag) > PFOS (1.0 ng/kg bw per dag) > som van 3 DDTs (0.45 ng/kg bw per dag) > som van 8 PBDEs (0.27 ng/kg bw per dag) > HCB (0.09 ng/kg bw per dag) \approx α -HBCD (0.06 ng/kg bw per dag) >> dioxines en dl-PCBs (0.26 pg totaal-TEQ/kg bw per dag) (*hoofdstuk 4.5*). Hoewel de blootstelling aan dioxines en dl-PCBs het laagst is komt deze wel het dichtst bij de door de WHO afgeleide toelaatbare dagelijkse inname (tolerable daily intake, TDI) van 2 pg/kg bw per dag. De veiligheidsmarge (als margin of exposure, MOS) is dus erg klein. Deze marge wordt zelfs kleiner wanneer blootstelling uit andere voedingsmiddelen eveneens worden meegenomen in deze inschatting. De humane toxiciteit van niet dl-PCBs wordt momenteel geëvalueerd, en daarom is geen vergelijking met een referentiewaarde gemaakt. De blootstelling aan PFOS is 150 keer lager dan een recente inschatting gemaakt door EFSA voor de Nederlandse bevolking (2008). De twee redenen voor deze lagere inschatting zijn (*hoofdstuk 4.3*): (i) EFSA gebruikte hogere visconsumptie schattingen (5-voud hoger) en (ii) EFSA gebruikte een generieke en hoge inschatting van het PFOS-gehalte in vis in het algemeen (68 ng/g ww), hetgeen veel hoger is dan de gehalten gevonden in deze studie. In de onderhavige studie is specifieke data beschikbaar voor zowel de visconsumptie alsook de PFOS-gehalten per vis, waardoor een meer accurate inschatting gemaakt kon worden van de blootstelling van de Nederlandse bevolking. Wanneer per soort naar de blootstelling van het totaal van contaminanten wordt gekeken, dan domineert haring (41%), gevolgd door zalm (21%) en kabeljauw en soortgelijken (Gadidae) (14%). De andere soorten tezamen dragen 24% bij.

Conclusies en vooruitblik

Deze studie laat zien dat er veelbelovende technieken voor de detectie van dioxines en dl-PCBs beschikbaar zijn (GC-ion trapMS/MS) die een alternatief kunnen vormen voor de huidige gouden standaard GC-HRMS. DR-CALUX en GCxGC-ECD zijn waardevolle screeningstechnieken, maar verdere ontwikkeling is nodig zoals verbetering van juistheid (DR-CALUX) en vermindering van de benodigde tijd voor de manuele piek integratie (GCxGC-ECD). Voor de analyse van HBCD heeft LC-ESI-MS/MS de voorkeur boven GC-ECNI-MS vanwege de betere juistheid en omdat met deze techniek de diastereomeren van elkaar gescheiden kunnen worden. De kwaliteit van de PFC analyses in water en vis heeft erg veel baat gehad bij de

groeïende kennis van het gedrag van de PFCs, de grotere verscheidenheid van analytische methodes en de sterk gegroeide (commerciële) beschikbaarheid van goede kwaliteit standaarden en interne standaarden. Contaminantgehalten gemeten in deze studie waren het hoogst in aal uit vervuilde locaties (bv Haringvliet en Nieuwe Merwede) en het laagst in gekweekte vis monsters (o.a. tilapia en pangasius). Wanneer de contaminanten gerangschikt worden, dan nemen de gehalten als volgt af: som van 7 PCBs > PFOS \approx som van 3 DDTs > som van 8 PBDEs > HCB \approx HBCD \gg totaal-TEQ. Hoewel de gehalten in aal het hoogst waren, wordt de humane blootstelling gedomineerd door haring en zalm. De bijdrage van nieuwe gekweekte soorten als pangasius en tilapia en garnaal is minder dan 1%. De blootstelling van PFOS wijkt af van die van lipofiele contaminanten. Toekomstige analytische ontwikkelingen richten zich op (i) de reductie van tijd en arbeid die nodig is voor monstervoorbewerking (extractie en opzuivering van het extract), (ii) het verder verbeteren van de gevoeligheid en selectiviteit van detectietechnieken (veelal gebaseerd op MS), (iii) miniaturisering van analytische technieken, en (iv) verhogen van de snelheid en capaciteit van analytische methodes. Op deze wijze kunnen honderden componenten in een enkele analyse gemeten worden. Aan de andere kant zullen bio-analytische technieken verder ontwikkeld worden omdat deze complementair zijn aan de chemisch analytische technieken. Met deze technieken kunnen onbekende contaminanten opgespoord worden. Nieuwe contaminanten worden continu ontdekt. De PFCs, nano materialen en siloxanen zijn een recent voorbeeld van contaminanten die de aandacht van wetenschappers en beleidsmakers hebben gekregen. De blootstelling aan traditionele lipofiele contaminanten verloopt voornamelijk via de voeding (i.e. voedsel van dierlijke oorsprong). Deze nieuwe stoffen hebben dermate afwijkende eigenschappen in vergelijking tot de hier behandelde stoffen dat het vraagt om andere analytische benaderwijzen. De afwijkende eigenschappen betekenen ook dat humane blootstelling via diversere wegen kan verlopen zoals voedsel, drinkwater, lucht, stof en via de huid. Dit maakt dat de karakterisering van blootstelling via al deze routes erg bewerkelijk is. De analyse van humane vloeistoffen (bv bloed, melk, urine) kan een geïntegreerd beeld geven van alle blootstellingsroutes en is een waardevolle complementaire aanpak.