

Gehalten van gebromeerde vlamvertragers (PBDE's) in mengmonsters van Nederlandse voedingsmiddelen

RIVM briefrapport

M.J. Zeilmaker
C.W. Noorlander
A.A. Jekel
R.C. Schothorst

Contact: M.J. Zeilmaker
Centrum voor Stoffen en Integrale Risicoschatting
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM)
E-mail: MJ.Zeilmaker@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van de Voedsel en Waren Autoriteit, in het kader van het project 320100, 'Vlamvertragers in de voedselketen' (Kennisvraag 9.1.12).

PORS nummer: 11021

Samenvatting

In Nederland wordt de blootstelling aan PolyBroom DifenylEthers (PBDE's) uit voeding berekend door metingen te combineren met voedselconsumptiegegevens (de Mul *et al.*, 2005; Winter-Sorkina *et al.*, 2006; Bakker *et al.*, 2008). Daartoe zijn in 2006 voedingsmiddelen als vis, zuivel, groenten, etc. verzameld en op PBDE's onderzocht. Vraag hierbij was of de toegepaste analytisch-chemische methode, die eigenlijk voor 24-uurs duplicaat voeding ontwikkeld is (Zeilmaker *et al.*, 2008), ook op deze specifieke voedingsmiddelen toegepast kan worden.

Specificiteit

Van de twaalf onderzochte PBDE's konden PBDE-47, -99 en -209 in het merendeel van de voedingsmiddelen gekwantificeerd worden. In een enkel geval was dit ook voor PBDE-28, -100 of -154 het geval. Hiermee voldoet de analysemethode aan de door de EFSA gestelde eis voor de monitoring van PBDE's in voedingsmiddelen.

Gevoeligheid

Met uitzondering van zeer vette voedingsmiddelen als boter, oliën en vetten voldoet de analysemethode aan de door de opdrachtgever (VWA/BuR) gestelde eis van gevoeligheid ("Limit of Detection": 2-5 pg/g product voor lager gebromeerde PBDE's en 50-100 pg/g product voor hepta-, octa-, nona- en deca-PBDE).

PBDE-metingen in zeer vette voedingsmiddelen bleken een "Limit of Detection" van 50-100 ng/g product te hebben. Het gebruik van deze hoge detectielimiet kan in blootstellingsberekeningen een onnodig grote onzekerheid introduceren (Winter-Sorkina *et al.*, 2006).

Aanbevelingen

Aanbevolen wordt om de gevoeligheid van de analysemethode in zeer vette voedingsmiddelen tot het gewenste niveau te verbeteren, zodat de analyseresultaten ervan als betrouwbare invoer in blootstellingsberekeningen gebruikt kunnen worden.

Inleiding

Gebromeerde vlamvertragers als PolygeBromeerde DifenylEthers (PBDE's) zijn vanuit het milieu in het voedsel terechtgekomen. Hoewel er op dit moment geen aanwijzingen zijn dat de blootstelling aan PBDE's uit de voeding een risico voor de volksgezondheid oplevert kan dit wel gebeuren wanneer het gehalte van deze stoffen toeneemt (Bakker *et al.*, 2008). Monitoring van PBDE's in voedsel, gevolgd door het berekenen van de blootstelling, is daarom nodig om vast te stellen of een dergelijke toenemende trend plaatsvindt. Om deze reden is besloten om in de periode 2004 t/m 2010 monitoring- en blootstellingonderzoek naar PBDE's in Nederlandse voedingsmiddelen uit te voeren. Wat betreft de langdurige blootstelling wordt hierbij uitgegaan van de zogenaamde "totaal dieet methode". Deze methode bestaat uit een combinatie van metingen in specifieke (meng)monsters van voedingsmiddelen(categorieën), voedselconsumptiegegevens en statistische modellering. In 2003/2004 is deze methode voor het eerst op PBDE's toegepast (de Mul *et al.*, 2005; Winter-Sorkina *et al.*, 2006; Bakker *et al.*, 2008).

Aansluitend aan het in 2003/2004 uitgevoerde onderzoek zijn door het RIVM in 2006 opnieuw (meng)monsters van voedingsmiddelen genomen en op PBDE's onderzocht. De hierbij toegepaste analytisch-chemische methode is echter in eerste instantie ontwikkeld voor zogenaamde 24-uurs duplicaatvoeding, een homogene menging van alle in 24 uur door een individu gegeten voeding (Zeilmaker *et al.*, 2008). Door deze vermenging ontstaat een matrix met een relatief laag vetgehalte. Een aantal voedingsmiddelen die de basis vormen voor PBDE blootstellingsberekeningen bestaan echter voor een groot deel, en soms in het geheel, uit voedingsvet (vette vis, boter, plantaardige oliën en vetten, etc.). Vraag is dan ook of de toegepaste analysemethode geschikt is voor PBDE metingen in deze matrices. Gezien het lipofiele karakter van PBDE's is het noodzakelijk om een methode te hebben waarmee goed, dus met een lage LOD, gemeten kan worden in vet/olie rijke matrices.

Deze rapportage beschrijft de toepassing van de meetmethode voor PBDE's in 24-uurs duplicaatvoeding op (meng)monsters van specifieke voedingsmiddelen anno 2006. Voor de volledigheid zijn de gehalten zoals die in 2003/2004 in vergelijkbare mengmonsters gemeten zijn (de Mul *et al.*, 2005) als aparte bijlage in deze rapportage opgenomen.

Materiaal en Methoden

Mengmonsters 2006

Op basis van de Voedsel Consumptie Peiling 3 (VCP-3) zijn gehalten in de volgende voedingsmiddelen representatief voor de blootstelling aan PBDE's: vette vis, magere vis, schaal en schelpdieren, kaas, halfvolle melk, boter, kip/gevogelte, rundvlees, varkensvlees, groenten, boerenkool, fruit, graanproducten (brood), bakkersproducten (koekjes, cake, etc.), eieren, plantaardige en industriële oliën en vetten (frituur vet, margarine, etc)(de Mul *et al.*, 2005). Ieder van deze voedingsmiddelencategorieën is op zich uit 5 producten samengesteld. Zo bestaat rundvlees uit rundergehakt, hamburger, rundersucadelappen, runderriblappen en rundertartaar. Ieder van deze producten is in 15-voud bemonsterd. De bemonstering is door vrijwilligers bij plaatselijke/landelijke levensmiddelenbedrijven verspreid over Nederland uitgevoerd. Door deze producten op basis van de VCP-3 in verhouding tot hun consumptiehoeveelheden te mengen werd het mengmonster rundvlees verkregen (voorbeeld: 15 x 18.1 g rundergehakt te mengen met 15 x 6.0 g hamburger, 15 x 3.5 gram sucadelappen, 15 x 2.4 g riblappen en 15 x 3.3 g tartaar, in totaal 500 gram). Appendix 3 geeft een volledig overzicht van de samenstelling van de verschillende mengmonsters. Merk op dat er voor de verschillende voedingsmiddelencategorieën steeds maar 1 mengmonster gemaakt is.

Analytisch chemische bepalingmethode voor PBDE's in 24-uurs duplicaat voeding

De analytisch chemische bepalingmethode voor PBDE's in 24-uurs duplicaatvoeding is omschreven in RIVM SOP ARO/495, versie 1, dd. 11 april 2007. Zoals in de SOP aangegeven heeft de bepalingmethode de volgende prestatiekenmerken:

Uitgangsmateriaal

Gevriesdroogd materiaal, overeenkomend met 200 mg vet.

PBDE-identificatie

GC-MS: GC retentietijd t.o.v. een interne standaard PBDE -190, MS detectie van broommassa.

Specificiteit (congeneren die onderscheiden kunnen worden)

2,2',4-triBDE (PBDE-17)
2,4,4'-triBDE (PBDE-28)
2,2',4,4'-tetraBDE (PBDE-47)
2,3',4,4'-tetraBDE (PBDE-66)
2,2',3,4,4'-pentaBDE (PBDE-85)
2,2',4,4',5-pentaBDE (PBDE-99)
2,2',4,4',6-pentaBDE (PBDE-100)
2,2',3,4,4',5'-hexaBDE (PBDE-138)
2,2',4,4',5,5'-hexaBDE (PBDE-153)
2,2',4,4',5,6'-hexaBDE (PBDE-154)
2,2',3,4,4',5',6-heptaBDE (PBDE-183)
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaBDE (PBDE-209).

Gevoeligheid ("Limit of Detection")

De "Limit of Detection" (LOD) is dat niveau waarbij een stof als waargenomen boven de achtergrondruis beschouwd wordt. In de regel wordt voor de LOD 3 maal het niveau van de achtergrondruis genomen.

Voor PBDE's anders dan PBDE-209 geldt een LOD van 5 ng/kg product (nat gewicht). Voor PBDE-209 geldt een LOD van 2.5 ng/kg product (nat gewicht).

Waarden boven de LOD gelden als een kwantificeerbaar niveau.

Meetonzekerheid (binnen laboratorium variatie)

De meetonzekerheid wordt weergegeven als *onzekerheid in terugwinning* en *onzekerheid in reproduceerbaarheid*.

De *onzekerheid in terugwinning* geeft de variatie aan waarmee een bepaalde hoeveelheid van een stof in een monster bepaald kan worden. Om deze onzekerheid vast te stellen wordt een nauwkeurig bekende hoeveelheid van een stof aan een monster toegevoegd (uiteraard op een niveau dat enkele malen groter is dan het gehalte van de stof in het monster). In het geval van 24-uurs duplicaat voedingen zijn (in 5-voud) verschillende PBDE's op een niveau van 50 ppt (ng/kg) aan voedingen toegevoegd, waarna (t.o.v. de interne standaard PBDE-190) bepaald is hoeveel hiervan na opwerking en GC-MS analyse teruggevonden werd. Dit leidde tot het volgende percentages terugwinning:

| | PBDE | | | | | | | | | | | |
|------------|------|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 17 | 28 | 47 | 66 | 85 | 99 | 100 | 138 | 153 | 154 | 183 | 209 |
| Gemiddelde | 78 | 72 | 99 | 65 | 72 | 79 | 77 | 68 | 79 | 70 | 71 | 41 |
| SD | 31 | 27 | 36 | 16 | 9 | 19 | 17 | 5 | 12 | 6 | 7 | 3 |
| CV% | 39 | 37 | 36 | 25 | 13 | 24 | 22 | 7 | 15 | 9 | 10 | 8 |

De *onzekerheid in terugwinning* geeft maar een deel van de totale onzekerheid in een gemeten PBDE waarde weer. Immers, de terugwinning wordt b.v. op een bepaalde dag onder bepaalde condities (kamertemperatuur, GC-MS instellingen, enz.) door een bepaalde analist uitgevoerd. Om het effect van dergelijke factoren op de variatie in gemeten PBDE gehalten vast te stellen wordt de terugwinning of een in een monster aangetroffen hoeveelheid herhaald vastgesteld. In het geval van 24-uurs duplicaatvoedingen is deze *onzekerheid in reproduceerbaarheid* vastgesteld door het PBDE gehalte van 6 duplicaatvoedingen in tweevoud vast te stellen. Dit leidde tot de volgende reproduceerbaarheid:

| | |
|----------|--|
| PBDE-47 | 50.4–36.1, 34.8–35.5, 23.9-43.2, 64.6-46.5, 92.0-96.8, 15.9-42.4 |
| PBDE-99 | 28.1-23.5, 17.5-17.6, 18.5-18.7, 29.0-18.7, 32.7-38.5, 11.4-13.2 |
| PBDE-100 | 0-4.8, 4.4-4.5, 5.5-8.8, 10.1-0, 24.5-27.3, 4.9-8.9 |
| PBDE-209 | 108.0-52.1, 43.9-8.7, 44.4-18.1, 13.8-16.1, 9.2-4.1, 6.0-6.7 |

95% onzekerheden in terugwinning of reproduceerbaarheid kunnen dan weergegeven worden als gemeten gemiddelde waarden ± 2 CV% x gemeten gemiddelde waarde, met de CV% zoals bepaald in de terugwinning- of reproduceerbaarheid-experimenten. Merk op dat de twee waarnemingen die voor de reproduceerbaarheid beschikbaar zijn niet volstaan om de CV% vast te stellen. Voor de terugwinning zijn hiervoor metingen in 5-voud beschikbaar.

Referentiemonster

Referentiemonster voor PBDE bepalingen in een vette voedingsmatrix is NIST SRM (1588b) monster 'Cod Liver Oil'.

| | | |
|----------|---------------------|------------------------|
| PBDE 28 | certificaatswaarde: | 1080 \pm 230 ng/kg |
| | gevonden waarde: | 2817 ng/kg |
| PBDE-47 | certificaatswaarde: | 17800 \pm 2000 ng/kg |
| | gevonden waarde: | 23293 ng/kg |
| PBDE-100 | certificaatswaarde: | 1890 \pm 450 ng/kg |
| | gevonden waarde: | 1987 ng/kg |
| PBDE-99 | certificaatswaarde: | 560 \pm 200 ng/kg |
| | gevonden waarde: | 312 ng/kg |
| PBDE-154 | certificaatswaarde: | 495 \pm 69 ng/kg |
| | gevonden waarde: | 530 ng/kg |

Resultaten

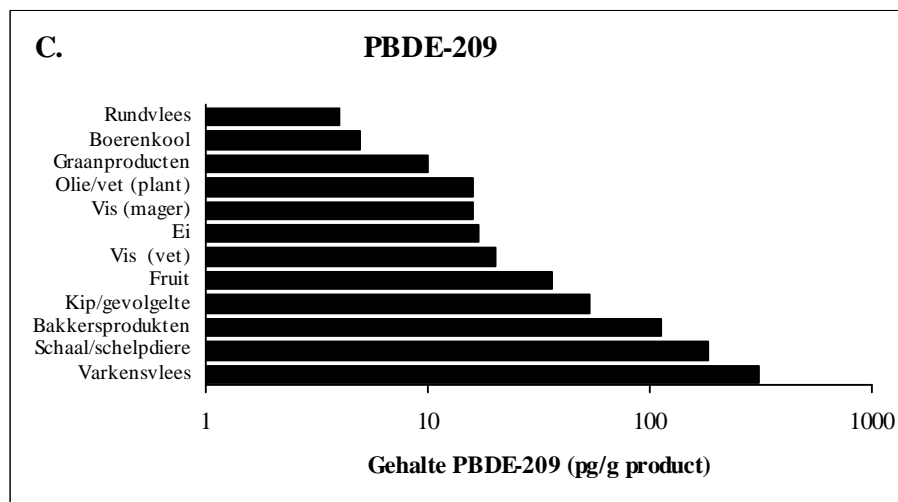
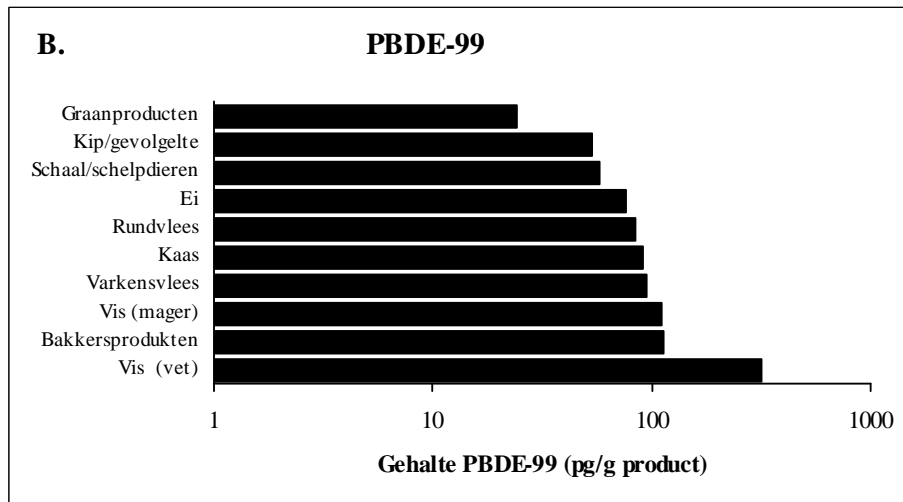
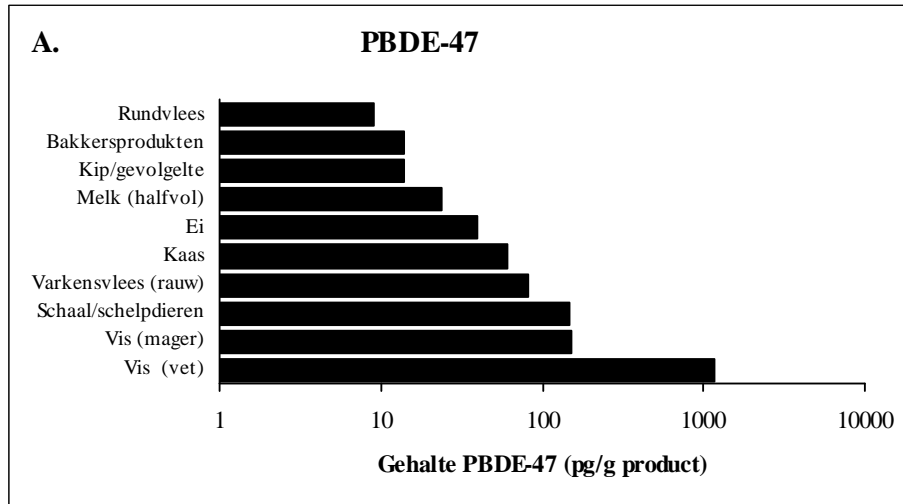
De aangetroffen hoeveelheden PBDE's in mengmonsters anno 2006 zijn weergegeven in Appendix 1. Van de 12 onderzochte PBDE's konden er zes gekwantificeerd worden, namelijk PBDE-28, -47, -99, -100, -154 en -209. PBDE-47 en -99 konden in 10 van de 17 mengmonsters gekwantificeerd worden (Figuren 1A en 1B) en -209 in 12 monsters (Figuur 1C). In een enkel mengmonster kon PBDE-28, -100 of -154 gekwantificeerd worden.

Met uitzondering van vette vis bleken PBDE-99 gehalten t.o.v. PBDE-47 en -209 het hoogst. In 3 van de 10 mengmonsters werd een gehalte van PBDE-99 boven de 100 pg/g product aangetroffen en in 6 van de 10 een gehalte tussen de 50 en 100 pg/g product. In slecht één mengmonster lag het gehalte onder de 50 pg/g product. Voor PBDE-47 bedroegen deze frequenties 3/10, 2/10 en 5/10 en voor PBDE-209 3/12, 1/12 en 8/12.

Uiteraard zijn de detectielimieten van PBDE's in de verschillende mengmonsters verschillend van de in de sectie Materiaal en Methodes genoemde waarden voor 24-uurs duplicaatvoedingen. Voor tri-, tetra-, penta- en hexabroom PBDE's gelden de volgende detectielimieten (pg/g): vette vis (15), magere vis (5), schaal en schelpdieren (12), graanproducten (5), bakkersproducten (8), varkensvlees (8), rundvlees (4), kip/gevogelte (5), ei (7), boerenkool (3), fruit (3), groenten (2), halfvolle melk (5), kaas (8), boter (100 voor PBDE-99 en 50 voor de overige PBDE's), plantaardige oliën/vetten (100 voor PBDE-99 en 50 voor de overige PBDE's) en industriële oliën/vetten (100 voor PBDE-99 en 50 voor de overige PBDE's). Voor PBDE-209 gelden aparte detectielimieten die in voorkomende gevallen lager lijken te zijn dan die van lager gebromeerde PBDE's. Zo is de LOD voor PBDE-209 in boter en industriële olie < 2 pg/g product, terwijl de LOD voor lager gebromeerde PBDE's in deze producten 50-100 pg/g product is.

Opvallend zijn hierbij de hoge detectielimieten van 50-100 pg/g product voor PBDE-47 en -99 (maar niet PBDE-209!) in zeer vette matrices als boter, oliën en vetten. Deze hoge detectielimieten kunnen het gevolg zijn van een (te) inefficiënte ontsluiting/opwerking van deze PBDE's uit zeer vette voedingsmatrices.

Figuur 1. Gehalten van PBDE-47 (A), PBDE-99 (B) en PBDE-209 (C) zoals gemeten in mengmonsters van voedingsmiddelen anno 2006



Conclusies en aanbevelingen

- PBDE-47, -99 en -209 konden in het merendeel van de mengmonsters gekwantificeerd worden (gehalten boven de LOD).
- In een enkel mengmonster konden PBDE-28, -100 of -154 gekwantificeerd worden (gehalten boven de LOD).
- PBDE-17, -66, -85, -138, -153 en -183 konden niet aangetoond worden.
- De toegepaste analysemethode voldoet aan de door de EFSA gestelde eis voor de specificiteit van de monitoring van PBDE's die in voedingsmiddelen (PBDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 en -209).
- Met uitzondering van zeer vette mengmonsters als boter, oliën en vetten voldoet de toegepaste analysemethode aan de door de opdrachtgever (VWA/BuR) gestelde eis van gevoeligheid (2-5 pg/g product (nat gewicht) voor lager gebromeerde PBDE's en 50-100 pg/g product (nat gewicht) voor hepta-, octa-, nona- en deca-PBDE (PBDE-209).
- Met uitzondering van de zeer vette mengmonsters kunnen de gerapporteerde gehalten voor een blootstellingberekening gebruikt worden, waarbij wel rekening gehouden moet worden met een relatief hoge meetonzekerheid.
- Gezien de hoge LOD van de metingen in zeer vette mengmonsters kan het gebruik van deze LOD's een grote onzekerheid in blootstellingsberekeningen introduceren. Immers, bij dergelijke berekeningen wordt aan gehalten beneden de LOD meestal de helft van de LOD toegekend. Gezien de hoogte van de LOD's in zeer vette mengmonsters (50-100 ng/g product) en de relatief lage gemeten gehalten in een groot aantal van de andere mengmonsters (veelal onder de 100 pg/g product) kan gebruik van een halve LOD voor de PBDE-gehalten in zeer vette mengmonsters een onnodige, en misschien zelfs overheersende, onzekerheid in de berekeningen introduceren (Winter-Sorkina *et al.*, 2006). Wat betreft de bruikbaarheid voor blootstellingsberekeningen voldoet de huidige analysemethode dus (nog) niet voor voedingsmiddelen categorieën als boter, oliën en vetten.
- Ten aanzien van de in dit rapport gepresenteerde analysemethode voor PBDE's kunnen de volgende aanbevelingen gedaan worden:
 - Een verbetering van de gevoeligheid van de PBDE-meting in zeer vette voedingsmiddelen. Van deze meting zal de LOD minimaal met een factor 25-50 omlaag moeten voordat de analyseresultaten ervan als betrouwbare invoer in blootstellingsberekeningen gebruikt kunnen worden.
 - Aanloog aan de in de sectie Materiaal en Methodes genoemde experimenten voor 24-uur duplicaatvoedingen, het uitvoeren van terugwinning- en herhalingsexperimenten in de diverse mengmonsters, zodat de meetonzekerheid in gemeten waarden bepaald kan worden.
- In het algemeen kunnen ten aanzien van analysemethoden voor PBDE's in voedingsmiddelen de volgende aanbevelingen gedaan worden:
 - Zoals ook uit het hier gerapporteerde onderzoek blijkt, zijn PBDE's moeilijk in voedingsmiddelen aantoonbaar. Een reden hiervoor kan zijn dat sommige PBDE's wel in voedingsmiddelen voorkomen maar dat de gevoeligheid van de huidige analysemethode(n) niet groot genoeg is om de aanwezige gehalten aan te tonen (daadwerkelijke gehalten lager dan LOD). Zoals de resultaten met de wel aantoonbare

PBDE's -47, -99 en -209 laten zien gaat deze redenering voor deze PBDE's in ieder geval niet op. En ook de, weliswaar zeldzame, aantoonbare gehalten van andere PBDE's laten zien dat de gehalten van deze PBDE's in ieder geval veel lager zijn dan die van PBDE-47, -99 en -209. Verder biedt het verlagen van LOD's natuurlijk niet de garantie dat gehalten aantoonbaar zullen zijn (in het geval een stof daadwerkelijk niet aanwezig is).

Om de bruikbaarheid van analyseresultaten voor blootstellingsberekeningen te verbeteren wordt daarom aanbevolen bij de rapportage van PBDE meetresultaten het volgende format aan te houden:

- Een LOD aan te geven als dat niveau waarboven een PBDE als aangetoond, maar nog niet gekwantificeerd, beschouwd wordt. In de regel is de LOD gedefinieerd als enkele, bv. 3, malen het ruisniveau.
- Naast de LOD een Limit of Quantification (LOQ) aan te geven als dat niveau waarboven een PBDE niet alleen als aangetoond maar ook als gekwantificeerd beschouwd wordt. In de regel is de LOQ enkele, bv. 3, malen de LOD.
- Gegeven een LOD en een LOQ kunnen niveaus boven de LOQ direct voor blootstellingsberekeningen gebruikt worden. Van waarden tussen de LOD en de LOQ wordt aangenomen dat een PBDE weliswaar aangetoond is, maar het onzeker is op welk niveau. In blootstellingsberekeningen kan deze onzekerheid tot uitdrukking komen door aan een dergelijk gehalte een waarde tussen de LOD en LOQ toe te kennen. Evenzo geldt voor gehalten onder de LOD dat een PBDE niet aangetoond is. Omdat dit niet betekent dat een PBDE in een dergelijk product niet voor kan komen (omdat de LOD eenvoudig niet laag genoeg is om de PBDE aan te kunnen tonen) kan aan zo'n product een waarde van 0 of een halve LOD worden toegekend, afhankelijk of de contaminant met enige redelijkheid is te verwachten in het product of niet.

Referenties

Bakker MI, Winter-Sorkina R de, Mul A de, Boon PE, Donkersgoed G van, Klaveren JD van, Baumann BA, Hijman WC, Leeuwen SPJ, Boer J de, Zeilmaker MJ (2008) Dietary intake and risk evaluation of polybrominated diphenyl ethers in The Netherlands. *Mol Nutr Food Res* 52, 204-216.

Mul A de, Winter-Sorkina R de, Boon PE, Donkersgoed G van, Bakker MI, Klaveren JD van (2005) Dietary intake of brominated diphenyl ether congeners by the Dutch population. Report 2005.006, RIKILT Institute of Food Safety, Wageningen.

Winter-Sorkina R de, Bakker MI, Wolterink G, Zeilmaker MJ (2006) Brominated flame retardants: occurrence, dietary intake and risk assessment. Report no. 320100002, available at <http://www.rivm.nl/en/>, National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven Zeilmaker, 2008

Zeilmaker, M.J., Bokkers, B.G.H., Noorlander, C.W., Biesebeek, J.D. te, Jekel, A.A., Schothorst, R.C. (2008) Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence in Dutch duplicate diets and comparison with exposure from European house dust. RIVM Report 320100003/2008 (in druk)

**Appendix 1. PBDE-gehalten in mengmonsters van voedingsmiddelen in 2006
(pg/g product)**

| Congeneer | 17 | 28 | 47 | 66 | 85 | 99 | 100 | 138 | 153 | 154 | 183 | 209 | Vet % |
|---------------------|-----|-----------|-------------|-----|-----|------------|------------|-----|-----|-----------|-----|------------|-------|
| Vis (vet) | <15 | <u>89</u> | <u>1157</u> | <15 | <15 | <u>317</u> | <u>394</u> | <15 | <15 | <u>77</u> | <15 | <u>20</u> | 9.4 |
| Vis (mager) | <5 | <5 | <u>150</u> | <5 | <5 | <u>111</u> | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <u>16</u> | 1.2 |
| Graanproducten | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <u>24</u> | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <u>10</u> | 0.7 |
| Varkensvlees | <8 | <8 | <u>81</u> | <8 | <8 | <u>95</u> | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <u>311</u> | 16.3 |
| Rundvlees | <4 | <4 | <u>9</u> | <4 | <4 | <u>84</u> | <4 | <4 | <4 | <4 | <4 | <u>4</u> | 15.4 |
| Kip/gevogelte | <5 | <5 | <u>14</u> | <5 | <5 | <u>53</u> | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <u>54</u> | 6.6 |
| Ei | <7 | <7 | <u>40</u> | <7 | <7 | <u>77</u> | <7 | <7 | <7 | <7 | <7 | <u>17</u> | 7.7 |
| Melk (halfvol) | <5 | <5 | <u>24</u> | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <1 | 0.9 |
| Schaal/schelpdieren | <12 | <u>43</u> | <u>147</u> | <12 | <12 | <u>58</u> | <12 | <12 | <12 | <12 | <12 | <u>184</u> | 1.4 |
| Bakkersproducten | <8 | <8 | <u>14</u> | <8 | <8 | <u>114</u> | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <u>113</u> | 18.7 |
| Boerenkool | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <u>5</u> | 0.6 |
| Kaas | <8 | <8 | <u>61</u> | <8 | <8 | <u>91</u> | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | <8 | 14.7 |
| Fruit | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <u>36</u> | 0.1 |
| Groenten | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <1 | 0.2 |
| Boter | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 | <100 | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 | <2 | 87 |
| Olie/vet (plant) | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 | <100 | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 | <u>16</u> | 67.9 |
| Olie/vet (indust.) | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 | <100 | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 | <2 | 83.1 |

Vet onderstreepte getallen geven gehalten boven de LOD weer. < : < LOD.

**Appendix 2. PBDE-gehalten in mengmonsters van voedingsmiddelen in 2004
(pg/g product)**

| Congeneer | 17 | 28 | 47 | 66 | 85 | 99 | 100 | 138 | 153 | 154 | 183 | Vet % |
|--------------------|----------|----------|------------|------|------|------------|-----------|------|-----------|------|------------|-------|
| Tonijn uit blik | <1 | <u>1</u> | <u>5</u> | <2 | <3 | <1 | <2 | <2 | <u>3</u> | <2 | <u>11</u> | 1.2 |
| Graanproducten | <u>1</u> | <u>1</u> | <u>10</u> | <2 | <3 | <u>4</u> | <1 | <2 | <2 | <1 | <3 | 1.1 |
| Varkensvlees | <10 | <10 | <u>37</u> | <30 | <200 | <u>36</u> | <30 | <30 | <20 | <30 | <50 | 26 |
| Rundvlees | <9 | <7 | <u>18</u> | <20 | <100 | <u>20</u> | <20 | <20 | <10 | <20 | <30 | 15.8 |
| Kip | <5 | <4 | <u>17</u> | <9 | <100 | <u>19</u> | <10 | <10 | <8 | <9 | <20 | 9.2 |
| Gemengd vlees | <10 | <10 | <10 | <20 | <200 | <20 | <30 | <20 | <20 | <20 | <40 | 22.4 |
| Ei | <4 | <3 | <u>22</u> | <10 | <10 | <u>22</u> | <u>13</u> | <10 | <u>10</u> | <10 | <u>24</u> | 9.8 |
| Melk (halfvol) | <1 | <1 | <u>28</u> | <1 | <10 | <1 | <2 | <1 | <1 | <1 | <2 | 1.4 |
| Kaas | <10 | <10 | <u>65</u> | <20 | <40 | <u>57</u> | <u>24</u> | <20 | <20 | <20 | <30 | 31.1 |
| Fruit | <1 | <1 | <u>4</u> | <3 | <4 | <2 | <2 | <3 | <2 | <2 | <4 | 0 |
| Boter | <30 | <20 | <u>125</u> | <60 | <90 | <u>90</u> | <40 | <60 | <50 | <40 | <90 | 81.4 |
| Olie/vet (plant) | <20 | <20 | <20 | <40 | <70 | <u>27</u> | <30 | <40 | <30 | <30 | <u>857</u> | 56.8 |
| Olie/vet (indust.) | <30 | <30 | <30 | <70 | <100 | <40 | <50 | <60 | <50 | <50 | <u>119</u> | 35.3 |
| Rundvet | <50 | <40 | <u>189</u> | <100 | <800 | <u>183</u> | <100 | <100 | <80 | <100 | <200 | 100 |
| Varkensvet | <50 | <40 | <u>79</u> | <100 | <800 | <u>158</u> | <100 | <100 | <80 | <90 | <200 | 100 |
| Kippenvet | <50 | <40 | <u>79</u> | <100 | <800 | <u>158</u> | <100 | <100 | <80 | <100 | <200 | 100 |

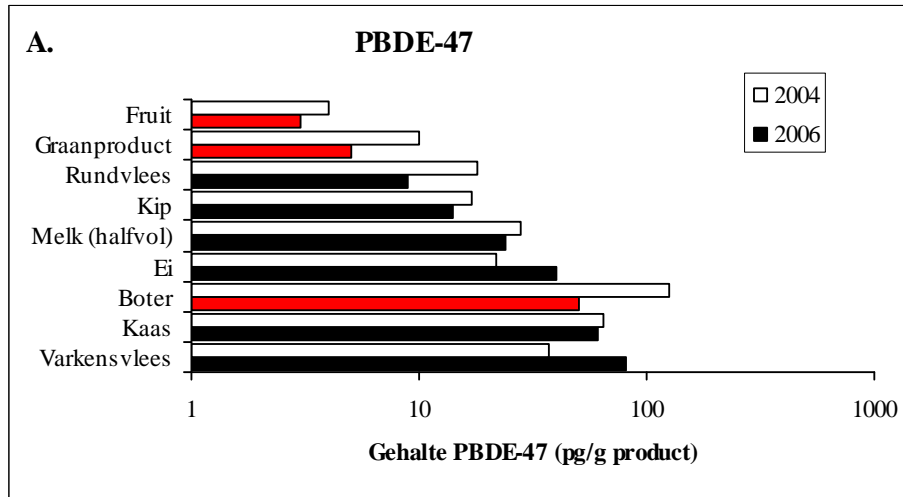
Vet onderstreepte getallen geven gehalten boven de LOD weer. < : < LOD.

Van de 11 onderzochte PBDE's konden er zeven aangetoond worden in mengmonsters van voedingsmiddelen, namelijk PBDE-17, -28, -47, -99, -100, -153 en -183. PBDE's -47 en -99 konden in 13 resp. 11 van de 16 mengmonsters aangetoond worden (PBDE-209 is in 2004 niet onderzocht). In een enkel mengmonster werd PBDE-17, -28, -100, -153 en -183 aangetroffen.

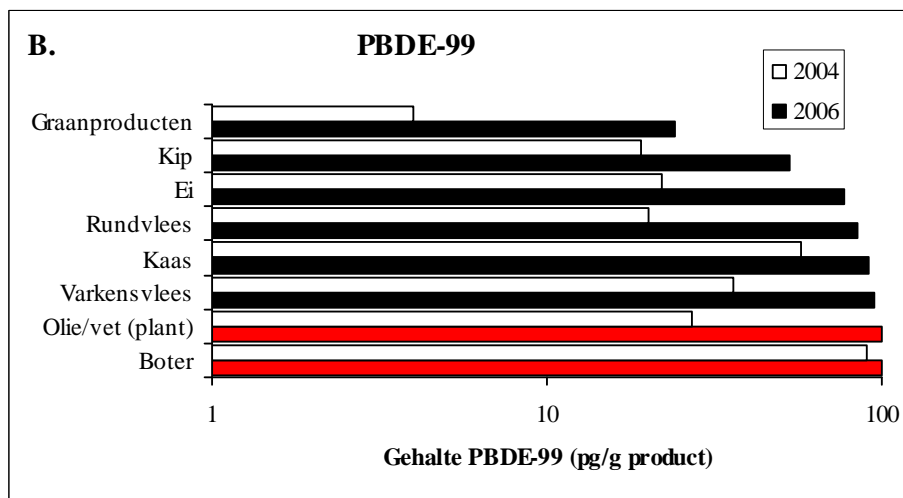
Voor PBDE-99 bleek het gehalte in 3 van de 11 mengmonsters boven de 100 pg/g product aangetroffen en in 2 van de 13 een gehalte tussen de 50 en 100 pg/g product. In 6 mengmonsters lag het gehalte onder de 50 pg/g product. Voor PBDE-47 bedroegen deze frequenties 2/13, 3/13 en 8/13.

Hoewel de metingen van 2004 en 2006 met verschillende analytisch-chemische bepalingsmethoden uitgevoerd zijn bleken, enkele uitzonderingen daargelaten, de PBDE-99 en -47 gehalten goed overeen te komen. Wel lijkt het erop dat de in 2006 gemeten waarden voor PBDE-99 systematisch hoger zijn dan in 2004. Daarentegen zijn in 2006 voor oliën, vetten en boter geen waarden boven de LOD gemeten (rode balken, figuur 2) terwijl dit in 2004 wel zo was.

Figuur 2. Gehalten van PBDE-47 (A) en PBDE-99 (B) in mengmonsters van voedingsmiddelen gemeten in 2006 (zwart/rood) en 2004 (wit)



Rode balken representeren waardes onder de LOD



Rode balken representeren waardes onder de LOD

Appendix 3. Samenstelling van mengmonsters

| | | | | |
|----------------------------|--|---------------------|---|----------------|
| Vette vis | Haring | 9.1 g x 15 | = | 136.5 g |
| | Paling | 0.6 g x 15 | = | 9.0 g |
| | Makreel | 1.3 g x 15 | = | 19.5 g |
| | <u>Zalm</u> | <u>5.6 g x 15</u> | = | <u>84.0 g</u> |
| | Totaal | | | 249.0 g |
| Graanproducten | Brood, tarwe | 15 x 15 | = | 225.0 g |
| | Brood, volkoren | 10.2 x 15 | = | 153.0 g |
| | <u>Brood, wit-water</u> | <u>8.1 x 15</u> | = | <u>121.5 g</u> |
| | Totaal | | | 500.0 g |
| Varkensvlees | Varkensbraadworst | 4.3 x 15 | = | 64.5 g |
| | Speklap, mager, zonder zwoerd | 6.1 x 15 | = | 91.5 g |
| | Varkenshals/schouderkarbonade | 4.8 x 15 | = | 72.0 g |
| | Spek, vers, vet | 0.5 x 15 | = | 7.5 g |
| | <u>Slavink</u> | <u>1.0 x 15</u> | = | <u>15.0 g</u> |
| | Totaal | | | 250.5 g |
| Eieren | <u>Ei, kip</u> | <u>2 stuks x 15</u> | = | <u>250.0 g</u> |
| | Totaal | | | 250.0 g |
| Schaal/schelpdieren | Mosselen (zonder schaal) | 17.7 x 15 | = | 265.5 g |
| | Garnalen (gepeld) | 14.2 x 15 | = | 213.0 g |
| | <u>Krab</u> | <u>1.3 x 15</u> | = | <u>19.5 g</u> |
| | Totaal | | | 498.0 g |
| Bakkersproducten | Cake | 4.0 x 15 | = | 60.0 g |
| | Koek (gevuld) | 4.0 x 15 | = | 60.0 g |
| | Koekjes | 2.8 x 15 | = | 42.0 g |
| | Speculaas | 2.9 x 15 | = | 43.5 g |
| | <u>Taart (slagroom)</u> | <u>2.9 x 15</u> | = | <u>43.5 g</u> |
| | Totaal | | | 249.0 g |
| Groenten | Aardappel | 16.4 x 15 | = | 246.0 g |
| | Ui, wortel, biet, witlof of prei | 5.3 x 15 | = | 79.5 g |
| | Tomaat, komkommer, paprika of champignon | 5.2 x 15 | = | 78.0 g |
| | Bloemkool of broccoli | 1.7 x 15 | = | 25.5 g |
| | Spinazie, andijvie of kropsla | 2.0 x 15 | = | 30.0 g |
| | Witte kool, rode kool of spruitjes | 1.4 x 15 | = | 21.0 g |
| | <u>Sperziebonen</u> | <u>1.3 x 15</u> | = | <u>19.5 g</u> |
| | Totaal | | | 500.0 g |

| | | | | |
|----------------------|--|-----------|-----------|-----------|
| Boerenkool | Boerenkool | 33.3 x 15 | = | 499.5 g |
| | Totaal | | | 499.5 g |
| Kaas | Goudse kaas, 48+ | | 14.2 x 15 | = 213.0 g |
| | Edammer kaas, 40+ | | 0.8 x 15 | = 12.0 g |
| | Kaas, 48+, minder zout (b.v. Maaslander) | | 0.5 x 15 | = 7.5 g |
| | Kaas, 30+ (b.v. Milner) | | 0.8 x 15 | = 12.0 g |
| | Brie | | 0.4 x 15 | = 6.0 g |
| | Totaal | | | 250.5 g |
| Fruit | Appel | 12.6 x 15 | = | 189.0 g |
| | Sinasappel | 12.3 x 15 | = | 184.5 g |
| | Banaan | 3.3 x 15 | = | 49.5 g |
| | Druiven | 4.0 x 15 | = | 60.0 g |
| | Perzik of nectarine | 1.1 x 15 | = | 16.5 g |
| | Totaal | | | 499.5 g |
| Rundvlees | Rundergehakt | 18.1 x 15 | = | 271.5 g |
| | Hamburger | 6.0 x 15 | = | 90.0 g |
| | Rundersucadelappen | 3.5 x 15 | = | 52.5 g |
| | Runderriblappen | 2.4 x 15 | = | 36.0 g |
| | Rundertartaar | 3.3 x 15 | = | 49.5 g |
| | Totaal | | | 499.5 g |
| Kip/gevogelte | Kip (met vel) | 9.6 x 15 | = | 144.0 g |
| | Kip (bout zonder vel) | 4.7 x 15 | = | 70.5 g |
| | Kipfilet | 15 x 15 | = | 225.0 g |
| | Kipburger/nugget | 2.5 x 15 | = | 37.5 g |
| | Kiprollade | 1.5 x 15 | = | 22.5 g |
| | Totaal | | | 499.5 g |
| Boter | Boter (ongezouten) | 10.7 x 15 | = | 160.6 g |
| | Boter (gezouten) | 4.4 x 15 | = | 66.0 g |
| | Halfvolle boter (kuip) | 1.6 x 15 | = | 24.0 g |
| | Totaal | | | 250.6 g |
| Mager vis | Kabeljauw | 20.7 x 15 | = | 310.5 g |
| | Schol | 5.1 x 15 | = | 76.5 g |
| | Koolvis | 4.7 x 15 | = | 70.5 g |
| | Tonijn (naturel in water, blik) | 2.8 x 15 | = | 42.0 g |
| | Totaal | | | 499.5 g |

| | | | | |
|-------------------------------|---|----------------|----------|---------------|
| Plant. oliën en vetten | Margarine vast/vloeibaar (kuipje/fles) ¹ | 14.2 x 11 | = | 156.2 g |
| | Halvarine ² | 2.5 x 15 | = | 37.5 g |
| | Vet, bak en braad (fles) ³ | 1.4 x 8 | = | 11.2 g |
| | Frituurolie | 4.2 x 7 | = | 29.4 g |
| | <u>Zonnebloemolie</u> | <u>3.0 x 5</u> | <u>=</u> | <u>15.0 g</u> |
| | Totaal | | | 249.3 g |

1. vast: Bona, AH Bewust,(2x), Becel Dieet (light)
vloeibaar: AH Culinair (2x), Becel Multi voor koken, Bertoli voor koken, braden en bakken
2. o.a. AH lekker op brood, Zonnepond, Bertoli voor op brood, Blue Band halvarine, Bona halfvol, Zeeuws meisje
3. o.a. AH Bakken en Braden (vloeibaar), AH Bewust Bakken en Braden (vloeibaar), Becel Vlees en Jus (vloeibaar), Croma (vloeibaar) (92% vet)

| | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------|----------|---------------|
| Indust. oliën en vetten | Margarine en halvarine ¹ | 8.4 x 17 | = | 142.8 g |
| | Vet, bak en braad ² | 9 x 6 | = | 54.0 g |
| | <u>Vet, frituur/olie³</u> | <u>4.4 x 12</u> | <u>=</u> | <u>52.8 g</u> |
| | | Totaal | | |

1. o.a. AH margarine (pakje), AH plantenmargarine (pakje), Blue Band margarine (pakje), Gouda's Glorie margarine (pakje), Wajang (pakje), Zeeuws meisje margarine (pakje/kuipje).
2. o.a. AH Bakken en Braden, Becel Vlees en Jus, Croma Bak en Braad
3. o.a. Ossewit, AH frituurvet, Diamant frituurvet

| | | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------|
| Halfvolle melk | <u>Halfvolle melk 33.3 x 15</u> | <u>500 ml</u> |
| | Totaal | 500 ml |