

Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV

Postbus 68
1970 AB IJmuiden
Tel.: 0255 564646
Fax.: 0255 564644
E-mail: visserijonderzoek.asg@wur.nl
Internet: www.rivo.wageningen-ur.nl

Centrum voor
Schelpdier Onderzoek
Postbus 77
4400 AB Yerseke
Tel.: 0113 672300
Fax.: 0113 573477

Rapport

Nummer: C015/05

Het bepalen van hexabroomcyclododecaan in tomaten (vruchten en planten)

H.A. Leslie, J.M. van Hesselingen, M. Hoek-van Nieuwenhuizen, A.W. Kruijt en P.E.G. Leonards

Opdrachtgever: Wageningen UR
Agrotechnology and Food Innovations BV
Postbus 17
6700 AA Wageningen

Contactpersoon: dhr. A. Braaksma

Project nummer: 3461228507

Contract nummer: 04.089

Akkoord: prof. dr. Jacob de Boer
Hoofd Milieu en Voedselveiligheid

Handtekening: _____

Datum: 12 april 2005

Aantal exemplaren: 10
Aantal pagina's: 6
Aantal tabellen: 1
Aantal figuren: -
Aantal bijlagen: -

In verband met de
verzelfstandiging van de
Stichting DLO, waartoe tevens
RIVO behoort, maken wij sinds 1
juni 1999 geen deel meer uit van
het Ministerie van Landbouw,
Natuur en Voedselkwaliteit. Wij
zijn geregistreerd in het
Handelsregister Amsterdam nr.
34135929
BTW nr. NL 811383696B04.

De Directie van het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV is niet aansprakelijk voor gevolgschade, alsmede voor schade welke voortvloeit uit toepassingen van de resultaten van werkzaamheden of andere gegevens verkregen van het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV; opdrachtgever vrijwaart het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) BV van aanspraken van derden in verband met deze toepassing.

Dit rapport is vervaardigd op verzoek van de opdrachtgever hierboven aangegeven en is zijn eigendom. Niets van dit rapport mag weergegeven en/of gepubliceerd worden, gefotokopieerd of op enige andere manier zonder schriftelijke toestemming van de opdrachtgever.

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
1. Inleiding	3
2. Doel	3
3. Materialen en Methoden.....	4
4. Resultaten en Discussie	5
5. Conclusie	5
6. Literatuur.....	6

Samenvatting

De tomatenplanten van HBCD-trays bevatten twee keer zoveel HBCD als tomatenplanten van HBCD-vrije trays (resp. 2,0 en 2,6 µg/kg t.o.v. 1,2 en 0,9 µg/kg). In alle tomatenvruchten monsters waren de HBCD gehalten zeer laag (<0,5 µg/kg). Geen HBCD werd gedetecteerd in HBCD-vrij piepschuim (<120 en <130 µg/g). In HBCD-bevattend piepschuim, zat wel HBCD rond de 6000 µg HBCD/g.

De data wijzen erop dat HBCD niet uitsluitend voorkomt in plantenmateriaal dat gekweekt wordt op HBCD-trays. De blootstelling in plantenweefsel wordt wel vergroot door het kweken op HBCD-trays ten opzichte van "HBCD-vrije trays". HBCD concentraties zijn naar ons weten nooit eerder gerapporteerd in groenten, wel in andere voedingsmiddelen waarin vergelijkbare gehalten als in de tomatenplanten zijn gevonden.

1. Inleiding

Commerciële telers in Nederland gebruiken EPS trays ('moulded expanded polystyrene') voor het telen van tomaten in kassen.

De wortels van de planten doorgroeien de glaswolplug. De platen liggen op een betonnen vloer en regelmatig wordt water met groeimedium toegediend. Na ca. 3 weken worden de steenwolpluggen met plantje uit de tray gehaald en in een potje met potgrond overgezet. Een paar weken daarna worden de opgegroeide plantjes van het opkweekbedrijf naar de teler gebracht om verder uit te groeien tot grote, vruchtdragende planten.

Voor het begin van het project was het onbekend of tomaten(planten) die gekweekt zijn op piepschuim trays waarin een vlamvertrager (hexabromocyclododecaan, HBCD) zit deze stof kunnen opnemen. Om dit te onderzoeken, heeft Agrotechnology and Food Innovations B.V. (A&F B.V.) van Wageningen UR tomaten gekweekt op trays met en zonder HBCD, en zorgde vervolgens voor het vriesdrogen, malen en homogeniseren van de monsters. Dit rapport beschrijft de resultaten van de bepaling van HBCD in tomaten(planten) en piepschuim, dat uitgevoerd werd door het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek (RIVO) in IJmuiden.

2. Doel

Doel van het project is een screening te doen op de aanwezigheid van HBCD in tomatenplanten en vruchten die gekweekt zijn op HBCD-bevattend en op HBCD-vrij piepschuim. Ook wordt piepschuim waarmee tomatenplanten in contact komen tijdens de kweek gescreend op aanwezigheid van HBCD.

3. Materialen en Methodes

Voorbehandelingen. Gevriesdroogde, gemalen en gehomogeniseerde tomaten- en tomatenplanten monsters, een interne referentie materiaal (IRM) en een stuk piepschuim van zowel HBCD-bevattende als HBCD-vrije trays zijn door AFI b.v. naar RIVO gestuurd. Het tomatenvruchtenmonster werd samengesteld uit minimaal 10 tomaten en het tomatenplantenmonster uit min. 10 planten (beide ca. 100 g). Deze voorbehandelingsstappen zijn vooraf besproken door RIVO en A&FI (cf. RIVO offerte 04.089).

HBCD analyse op het RIVO. Tomatenplanten en tomatenvruchten (van HBCD-tray and HBCD-vrije trays) werden opgewerkt en in duplo geanalyseerd op HBCD.

Gevriesdroogde en gehomogeniseerde samengestelde monsters van tomaat (2) en tomatenplanten (2) werden in plastic monsterpotjes aangeleverd op het RIVO (zie tabel). Van elk monsterpotje werd twee keer een submonster (50 g per monster) genomen om deze apart van elkaar te analyseren (duplo opwerking van elk monster).

Monsters werden met een Soxhlet opstelling geëxtraheerd met hexaan:aceton (3:1, v:v) als oplosmiddel volgens de methode voor sediment en biota beschreven door De Boer e.a. [2001]. Aan het begin van de Soxhlet extractie werd een interne standaard toegevoegd (¹³C-HBCD). De concentraties bepaald in de tomatenmonsters werden gecorrigeerd aan de hand van het gehalte van de interne standaard. Dit is om te compenseren voor bijvoorbeeld HBCD verlies tijdens de opwerking of kleine variaties in de gevoeligheid van de GC-MS tijdens het meten van de serie.

Twee blanco's en een intern referentiemateriaal (IRM) (aal) werden op dezelfde wijze behandeld als de monsters gedurende het extractie- en opzuiveringsproces. Ook werd een recovery standard (zonder matrix) geanalyseerd als extra check op verlies van HBCD tijdens de opwerking. De IRM heeft een bekend HBCD gehalte en de concentratie van HBCD in dit monster werd vergeleken met het referentiegehalte om te controleren of het HBCD gehalte bij het vriesdrogen verandert.

De Soxhletextracten werden opgezuiverd met gelpermeatie-chromatografie (GPC). De methode zoals beschreven in de Boer e.a. [2001] werd gevolgd. Zwavelzuur werd toegevoegd en de organische fase werd vervolgens ingedampt tot 200 µL.

Hexabroomcyclododecaan (HBCD) werd in de geconcentreerde extracten gemeten met behulp van gaschromatografie/massa spectrometrie in de negatieve chemische ionisatie 'mode' (GC/MS-NCI). De GC/MS-NCI methode is ook beschreven in het gecertificeerde werkvoorschrift A-102 (Sterlab L097) [Hesselingen en Brandsma, 2003] voor biota en sediment.

Ook werd een extractie van een monster van het piepschuim met en zonder HBCD geëxtraheerd en gemeten om na te gaan of de HBCD daar aanwezig is. Stukjes piepschuim van 2 g zijn opgelost in 50 ml dichloormethaan, 1000 keer verdund en geïnjecteerd in de GC-MS.

De analyse van vlamvertragers met de GC/MS-NCI methode kent een lage variatie (max. 10%) tussen injecties van hetzelfde monster, waardoor dubbele injecties overbodig zijn.

4. Resultaten en Discussie

Bij de opwerking van de monsters kwam veel chlorofyl vrij. Een zwavelzuur stap bleek daarom handig te zijn bij het opzuiveren. De HBCD gehalten in tomatenplanten waren hoger dan in tomaten (tabel 1). De op HBCD-tray gekweekte plantjes bevatten twee keer zo veel HBCD als de plantjes van de HBCD-vrije trays (tabel 1). De HBCD concentraties in tomatenvruchten van zowel de HBCD-trays als de HBCD-vrije trays lagen onder de detectiegrens (0.5 µg HBCD/kg). Sommige HBCD contaminatie lijkt niet afkomstig te zijn van de directe blootstelling aan de HBCD-trays tijdens het kweken, omdat ook de HBCD-vrije tray tomatenplanten in alle gevallen detecteerbare gehalten bevatten. Dit zou kunnen wijzen op blootstelling aan HBCD via deeltjes in de lucht bijvoorbeeld.

Tabel 1. Hexabromocyclododecaangeltes in tomatenplanten en -vruchten (µg HBCD/kg).

	duplo 1	duplo 2	gemiddeld	s.d.
Tomatenplanten (HBCD tray)	2,6	2,0	2,3	0,4
Tomatenplanten	1,2	0,9	1,1	0,2
Tomatenvruchten (HBCD tray)	<0,5	<0,5		
Tomatenvruchten	<0,5	<0,5		

Kwalitatieve bepaling van HBCD in piepschuim monsters gaf concentraties van 5700 en 6500 µg /g in HBCD-trays en <120 en <130 µg /g in HBCD-vrije trays.

De concentratie HBCD in gevriesdroogde aal IRM werd gemeten als controle voor mogelijke HBCD achtergrond als gevolg van de vriesdroogstap. Achtergrond besmetting naar aanleiding van de vriesdroogstap is onwaarschijnlijk, omdat de concentratie HBCD in aal in de verwachte range viel.

5. Conclusie

Een voordeel van samengestelde monsters is dat in een beperkt aantal analyses, veel individuele planten en vruchten op de aanwezigheid van HBCD gescreend kunnen worden. Doordat elk monster uit meerdere individuen bestaat, kon de variatie tussen planten met deze experimentele opzet echter niet worden nagegaan.

Omdat de concentratie HBCD in de op HBCD-tray gekweekte tomatenplanten twee keer hoger is dan de controles gekweekt op HBCD-vrije trays is het redelijk om te stellen dat de HBCD die zich geaccumuleerd heeft in de planten afkomstig is uit de trays. Voor tomatenvruchten waren de HBCD pieken onder de grens waarbij gehalten betrouwbaar zijn te kwantificeren. Een verschil in HBCD concentraties tussen de behandelingen is daardoor niet aantoonbaar. HBCD concentraties zijn naar ons weten nog nooit gerapporteerd in groenten, wel in andere typen voedsel bij vergelijkbare gehalten als in de tomatenplanten zijn gevonden [b.v. de Winter-Sorkina e.a. 2003].

Kwaliteitscontrole

Het Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek participeert in de internationale ringtesten voor vlamvertrager analyse georganiseerd door QUASIMEME, tot nu toe met goede resultaten [de Boer e.a. 2002]. RIVO is geaccrediteerd voor HBCD analyse in biota (dierlijk) en sediment.

6. Literatuur

de Boer, J., C. Allchin, R. Law, B. Zegers en J.P. Boon. 2001. Method for the analysis of polybrominated diphenylethers in sediments and biota. TRAC-Trends Anal Chem 20, 591-599.

de Boer, J., D.E. Wells en K. Noren. 2002. BSEF/QUASIMEME interlaboratory study on brominated flame retardants. Organohalog Compd 58, 197-200.

Hesselingen, J.M. en S.H. Brandsma. 2003. Biota: Bepaling van het gehalte aan gebromeerde vlamvertragers (polybroomdifenylethers, polybroombifenylen en hexabroomdodecaan) met behulp van GC/NCI-MS. Standard Operating Procedure A.102, RIVO, Nederlands Instituut voor Visserij Onderzoek, Afd. Milieu Voedselveiligheid, 22 blz.

Winter-Sorkina, R de, MI Bakker, G van Donkersgoed en JD van Klaveren. 2003. Dietary intake of brominated flame retardants by the Dutch population RIVM rapport 310305001. 25 p in English