

**RESIDUEN VAN P-TSA EN QUATERNAIRE
AMMONIUMVERBINDINGEN IN LEVENSMIDDELEN
IN DE PERIODE 2003/2004**

**Voedsel en Waren Autoriteit
Afdeling Signalering VP**

**Project nr. OT03H003.7
Maart 2005**

INHOUD

SAMENVATTING.....	3
SUMMARY.....	3
TREFWOORDEN.....	3
1. INLEIDING.....	4
2. MATERIALEN EN METHODEN.....	4
2.1 MATERIALEN.....	4
2.2 METHODEN.....	4
3. RESULTATEN.....	5
4. DISCUSSIE.....	5
5. CONCLUSIE.....	7
6. LITERATUUR.....	7
BIJLAGE I.....	8
BIJLAGE II.....	8

SAMENVATTING

In levensmiddelenbedrijven wordt regelmatig gebruik gemaakt van desinfectiemiddelen, zoals chlooramine-T, quaternaire ammoniumverbindingen (quats) en chloor-isocyanuurzuur. Na het desinfecteren dient grondig nagespoeld te worden met schoon water om het desinfectiemiddel te verwijderen en zo te voorkomen dat restanten in eetwaren komen. Residuen van desinfectiemiddelen kunnen bij inname door de mens schadelijk zijn voor de gezondheid. In de Europese regelgeving zijn derhalve eisen gesteld aan het gehalte van residuen van desinfectiemiddelen, waaronder quats en p-TSA (het omzettingsproduct van chlooramine-T) in voedingsmiddelen.

In 2003 en 2004 zijn door de Voedsel en Waren Autoriteit/Keuringsdiensten van Waren 7851 monsters genomen voor onderzoek op quaternaire ammoniumverbindingen en 23588 monsters voor onderzoek op p-TSA.

In ruim 30 procent van de 7851 monsters werden quats aangetoond, terwijl in ruim 8 procent van de monsters de norm van 0,5 mg/kg werd overschreden. Overschrijdingen van meer dan 10 x de norm werden gevonden in garnalen (10,2%), geslagen room (4,8%) en ijs (0,3%). Voor deze overschrijdingen werd een boeterapport opgemaakt.

In 10 procent van de 23588 monsters werd p-TSA aangetoond, terwijl in bijna 2 procent van de monsters de norm van 0,1 mg/kg werd overschreden. Overschrijdingen van meer dan 10 x de norm werden gevonden in vlees (0,1%), geslagen room (0,6%), slagroomgebak (0,3%) en ijs (0,3%).

De verschillen in overschrijdingen van quats en p-TSA moeten verklaard worden door onvoldoende reinigen (naspoeien) na het desinfecteren met quats. Betere gebruiksvoorschriften en optreden tegen overschrijdingen van de norm zullen moeten leiden tot minder residuen van desinfectiemiddelen, waaronder quats in levensmiddelen.

SUMMARY

Disinfectants, like chloramine-T, quaternary ammonium compounds and isocyanuric acid are frequently used in companies that produce foodstuffs. After disinfecting thorough rinsing with clean water is needed to remove the disinfectant in order to prevent the occurrence of residues in the foods. These residues if consumed by humans can be harmful to health. Therefore, in the European legislation there are requirements for maximum levels of residues of quats and p-TSA (the reactant of chloramine-T) in foodstuffs.

In 2003 and 2004, the Food and Consumer Product Safety Authority/ Inspectorate for Health Protection and Veterinary Public Health (VWA/KvW) sampled foodstuffs for laboratory analysis. 7851 samples for the examination on quaternary ammonium compounds were taken and 23588 samples for the examination on p-TSA.

In more than 30 percent of the 7851 samples quats were found, while in more than 8 percent of the samples the legal limit of 0,5 mg/kg was exceeded. In 10,8% of the shrimps, 4,8% of whipped cream and 0,3% of ice cream this limit was exceeded more than 10 times. As a result administrative penalties were given.

In 10 percent of the 23588 samples p-TSA was found, while in almost 2 percent of the samples the limit of 0,1 mg/kg was exceeded. More than 10 times the allowed level was found in meat (0,1%), whipped cream (0,6%), cream cake (0,3%) and ice cream (0,3%).

The differences between the found levels of quats and p-TSA should be explained by insufficient cleansing (rinsing) after disinfecting with quats. Better user manuals and governmental enforcement against the exceedings of legal limits have to lead to less residues of disinfectants, among them quats in foodstuffs.

TREFWOORDEN

Quaternaire ammoniumverbindingen, p-TSA, ijs, garnalen, geslagen room, vleesproducten.

1. INLEIDING

Voor een goede hygiënische bedrijfsvoering is het ontsmetten van bereidplaats en apparatuur beslist noodzakelijk. Hiervoor staat een aantal desinfectiemiddelen zoals chlooramine-T, quaternaire ammoniumverbindingen (quats) en chloor-isocyanuurzuur ter beschikking. Na het desinfecteren dient grondig nagespoeld te worden met schoon water om het desinfectiemiddel te verwijderen en zo te voorkomen dat restanten in eetwaren komen. Het in of op eetwaren aanwezig zijn van restanten van desinfectiemiddelen is strafbaar gesteld en daarom wordt door de Voedsel en Waren Autoriteit/Keuringsdienst van Waren (VWA/KvW) onderzoek verricht naar de aanwezigheid van residuen van de eerder genoemde desinfectiemiddelen.

Quaternaire ammoniumverbindingen zijn kationogene stoffen, die door hun oppervlakte actieve eigenschappen diep in spleten en poriën kunnen doordringen. De actieve bestanddelen zijn didecyldimethylammoniumchloride of een mengsel van alkyldimethylbenzylammoniumchloriden, ook wel bekend als benzalkoniumchloride. Uit semi-chronische toxiciteitstudies blijkt dat het kritisch effect van quats irritatie van het maagdarmkanaal is. Quats, waarin een benzylgroep is ingebouwd, veroorzaken daarnaast ook effecten op lever en nieren. Het RIVM heeft in 1994 na uitvoerige studies ADI's (Acceptable daily Intakes) voorgesteld van respectievelijk 0.04 en 0.05 mg per kg lichaamsgewicht per dag. Omdat het toxische effect primair concentratie-gerelateerd was i.p.v. dosis-gerelateerd, drukte het RIVM de ADI ook per kg eet- en drinkwaren uit: 0.8 mg/kg en 1.0 mg/kg. Overschrijding van deze waarden betekent mogelijke schade voor de gezondheid. In de Regeling residuen van bestrijdingsmiddelen is een norm vastgesteld voor de som van de quaternaire ammoniumverbindingen van 0,5 mg/kg, omgerekend naar cetyltrimethylammoniumchloride.

Voor 2002 waren er vrijwel geen analysemethoden beschikbaar om levensmiddelen te controleren op residuen van quaternaire ammoniumverbindingen. In 2002 kwam een gevoelige methode beschikbaar en werd begonnen met het onderzoek naar residuen van deze stoffen. Bij het onderzoek is gebleken dat residuen van quaternaire ammoniumverbindingen in geslagen room, ijs en vleesproducten vaak in te hoge gehalten voorkomen (6.2, 6.4). Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt door onvoldoende naspoelen na desinfectie. Omdat voorheen niet gecontroleerd werd, waren de nu gecontroleerde bedrijven er eerder niet van op de hoogte dat de norm overschreden werd. Door deze bedrijven werd veelal aangevoerd, dat zij de quaternaire ammoniumverbindingen volgens voorschrift gebruikten en dat de overschrijding van de norm daarom niet verwijtbaar was. Een belangrijke fabrikant van het desinfectiemiddel doet nog onderzoek naar de correctheid van het gebruiksvoorschrift.

Besloten werd om de resultaten voor 2003 en 2004 te bundelen en zo een overzicht te krijgen van het aantal onderzochte monsters en van het aantal en de grootte van de overschrijdingen van de norm en het effect van het handhaven in 2003 op de resultaten in 2004. Ter vergelijking is over deze periode een zelfde overzicht gemaakt van het onderzoek naar residuen van p-TSA, het reactieproduct van chlooramine-T, waarop reeds lange tijd gecontroleerd wordt. In dit rapport worden deze resultaten nader uitgewerkt.

2. MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Materialen

In 2003 en 2004 zijn door de VWA/Keuringsdiensten van Waren 7851 monsters genomen en onderzocht op quaternaire ammoniumverbindingen. In dezelfde periode werden 23588 monsters genomen voor onderzoek op p-TSA.

2.2 Methoden

Voor onderzoek op quaternaire ammoniumverbindingen werd de eerder gepubliceerde, gevalideerde methode gebruikt (6.3, 6.6). De monsters werden geëxtraheerd met aangezuurde acetonitril.

Vervolgens werden de extracten onderzocht op quaternaire ammoniumverbindingen met behulp van vloeistofchromatografie met massaspectrometrische detectie (LC/MS).

Voor onderzoek op p-TSA werd gebruik gemaakt van de LC-MS methode (6.5) of van een continuous flow-HPLC methode, waarbij overschrijdingen van de norm werden bevestigd met behulp van GC-MS of LC-MS.

3. RESULTATEN

Bijlage I en II geven een uitgebreid overzicht van de resultaten. Deze resultaten zijn samengevat in tabel 1, waarin een overzicht wordt gegeven van het aantal onderzochte monsters, het aantal monsters boven de norm en het percentage afwijkingen voor quaternaire ammoniumverbindingen en p-TSA. Voor quats geldt een norm van 0,5 mg/kg, voor p-TSA van 0,1 mg/kg (6.1).

Tabel 1. Resultaten onderzoek van levensmiddelen op quaternaire ammoniumverbindingen en p-TSA

	Quaternaire ammonium verbindingen			p-TSA		
	onderzocht	boven de norm		onderzocht	boven de norm	
	aantal	aantal	percentage	aantal	aantal	percentage
Garnalen	49	13	26,5%	58	0	0,0%
Geslagen room	1280	295	23,1%	3076	70	2,3%
IJs	2701	127	4,7%	6346	142	2,2%
Slagroomgebak	317	36	11,4%	1381	42	3,0%
Vlees	3504	176	5,0%	12727	206	1,6%
Totaal	7851	647	8,2%	23588	460	2,0%

4. DISCUSSIE

In ruim 30 procent van de monsters werden residuen van quats gevonden, terwijl dit voor p-TSA ruim 10 procent was. Omdat gehalten ruim onder de norm voor p-TSA, in tegenstelling tot de gehalten voor quats, niet altijd gemeten konden worden en daarom niet geregistreerd zijn, wil dit niet zeggen dat quats en p-TSA in deze verhouding gebruikt worden.

Uit de resultaten van dit onderzoek blijkt dat in ruim 8 procent van de op quats onderzochte monsters de norm werd overschreden. Voor p-TSA was dit bijna 2 procent. Als quats meer gebruikt worden dan p-TSA zou dit het verschil gedeeltelijk kunnen verklaren. Het hogere percentage voor quats ten opzichte van p-TSA wordt echter waarschijnlijk veroorzaakt doordat resten van quats moeilijker te verwijderen zijn dan resten van p-TSA, dus ten gevolge van onvoldoende naspoelen. Opvallend is het hoge percentage quats in garnalen (zowel Hollandse als tropische) en geslagen room. Het hoge percentage in slagroomgebak kan verklaard worden door de aanwezigheid van geslagen room.

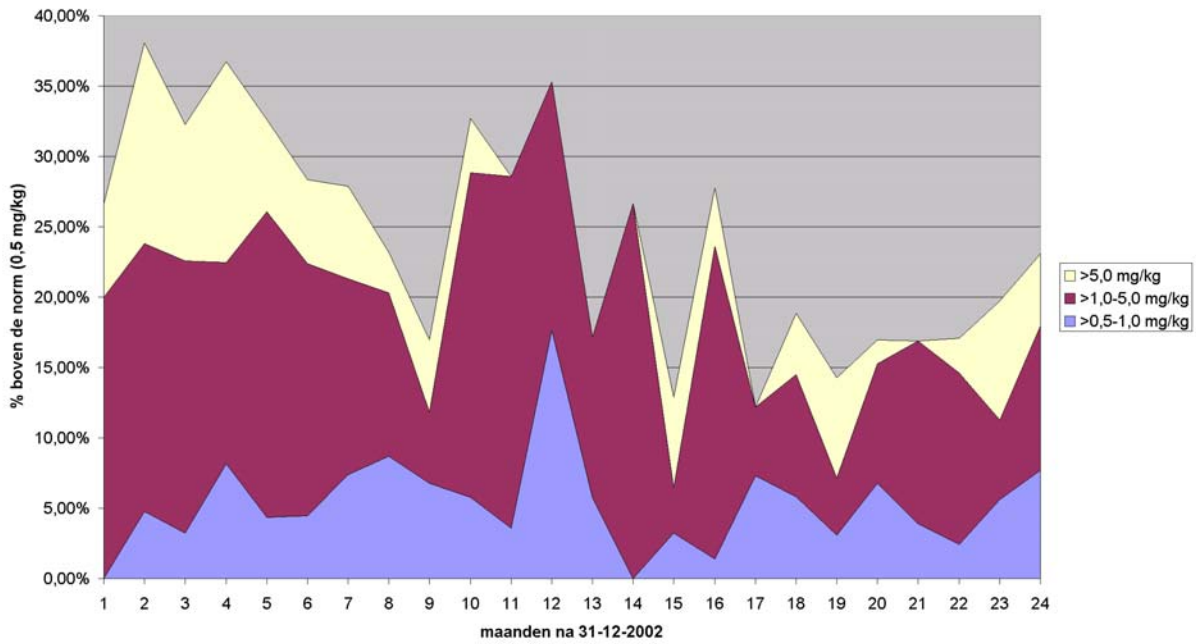
Bij dit onderzoek naar quats werden gehalten boven 5 mg/kg (10 x de norm) gevonden in ijs (0,3%), garnalen (10,2%) en geslagen room (4,8%). Voor deze overschrijdingen werd een boeterapport opgemaakt. Voor p-TSA werden gehalten boven 10 x de norm gevonden voor ijs (0,3%), geslagen room (0,6%), slagroomgebak (0,3%) en vlees (0,1%).

Van de onderzochte monsters in de verschillende productgroepen waarin wel quats konden worden aangetoond was ongeveer 60 tot 80 procent op een niveau onder de norm. Dit wijst erop dat het gebruik van quats voor desinfectie niet hoeft te leiden tot overschrijding van de norm.

Figuur 1 geeft een indruk van het verloop van het percentage overschrijdingen van de norm voor quats in geslagen room en van de hoogte van de overschrijdingen. Hieruit blijkt dat, waarschijnlijk als gevolg van genomen maatregelen, het percentage in 2004 lager is dan in 2003. Het percentage in 2004 was 18,5 %, dat in 2003 28,7 %. Hoewel hier dus een verbetering is opgetreden is het aantal overschrijdingen van de norm nog steeds erg hoog.

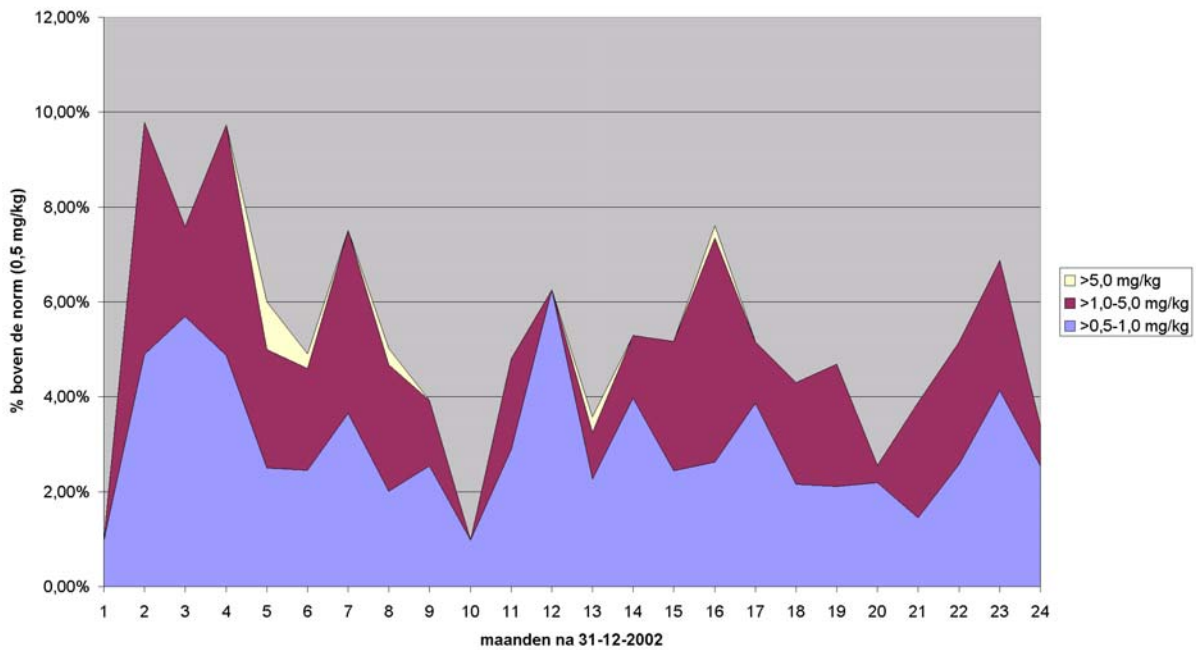
Figuur 2 geeft een indruk van het verloop van het percentage overschrijdingen van de norm voor quats in de onderzochte producten met uitzondering van garnalen en geslagen room. In deze producten is enige daling te constateren. De percentages in 2003 en 2004 waren respectievelijk 5,6 en 4,9 procent.

Verloop quats in geslagen room



Figuur 1. Percentage overschrijdingen tot 2 x de norm, 10 x de norm en meer dan 10 x de norm in geslagen room.

Verloop quats in ijs, vlees en slagroomgebak



Figuur 2. Percentage overschrijdingen tot 2 x de norm, 10 x de norm en meer dan 10 x de norm in ijs, vlees en slagroomgebak.

5. CONCLUSIE

Er is een groot verschil tussen het percentage monsters waarin quats gevonden worden (ruim 8 %) en waarin p-TSA gevonden wordt (bijna 2 %). Bij deze onderzoeken zijn monsters van dezelfde waarsoorten onderzocht, zodat de verschillen niet verklaard kunnen worden doordat geen soortgelijke monsters zijn onderzocht. De verschillen moeten verklaard worden door onvoldoende reinigen (naspoelen) na het desinfecteren met quats. Uit dit onderzoek is niet duidelijk of quats meer gebruikt worden dan p-TSA. Als dit het geval is zou dit hogere gebruik het verschil gedeeltelijk kunnen verklaren. Gebruikers zullen door de leverancier van quats moeten worden voorzien van een correct gebruiksvoorschrift. Betere gebruiksvoorschriften en optreden tegen overschrijdingen van de norm zullen moeten leiden tot minder residuen van desinfectiemiddelen, waaronder quats in levensmiddelen.

6. LITERATUUR

- 6.1 *Regeling residuen van bestrijdingsmiddelen, Bijlage II*. Staatscourant 54, 31 januari 1984.
- 6.2 Jonker, K.M., Rooselaar, J. en Ottink, S.J.M. 2003. *Onderzoek naar quaternaire ammoniumverbindingen in ijs en geslagen room*. De Ware(n)-Chemicus 33: 53-55.
- 6.3 Jonker, K.M. en Rooselaar, J. 2003. *Bepaling van quaternaire ammoniumverbindingen in ijs, melk en gehakt met behulp van vloeistofchromatografie met tandem massa spectrometrie*. De Ware(n)-Chemicus 33: 45-52.
- 6.4 Jonker, K.M., Rooselaar, J. en Ottink, S.J.M. 2003. *Onderzoek naar quaternaire ammoniumverbindingen in vlees en vleesproducten*. De Ware(n)-Chemicus 33: 249-252.
- 6.5 SOP CHE01-WV102. 2004. *Bepaling van quaternaire ammoniumverbindingen en p-tolueensulfonamide in ijs, geslagen room, pudding, babyvoeding en gehakt met behulp van LC-MS/MS*. VWA/Keuringsdienst van Waren.
- 6.6 M. van Bruijnsvoort, J. Rooselaar, A.G. Stern and K.M. Jonker. 2004. *Determination of quaternary ammonium disinfectants in food products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. J. AOAC Int. 87: 1016-1020.

BIJLAGE I												
Onderzoek quats 2003 en 2004 VVA/Keuringsdienst van Waren												
	onderzocht	aanwezig		0	>0 - 0,1	>0,1 - 0,3	>0,3 - 0,5	>0,5 - 1,0	>1,0 - 5,0	> 5,0	Totaal afwijkend	
				mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
IJs	2143	489	22,8%	1654	256	97	45	42	43	6	91	4,2%
IJsmix	4	1	25,0%	3	0	0	0	1	0	0	1	25,0%
Melkijs	90	32	35,6%	58	15	8	4	3	2	0	5	5,6%
Milkshake	263	60	22,8%	203	26	13	1	9	11	0	20	7,6%
Roomijs	120	37	30,8%	83	17	8	6	4	2	0	6	5,0%
Sorbet	6	1	16,7%	5	1	0	0	0	0	0	0	0,0%
Waterijs	47	2	4,3%	45	2	0	0	0	0	0	0	0,0%
Yoghurtijs	28	7	25,0%	21	2	1	0	3	1	0	4	14,3%
Totaal ijs	2701	629	23,3%	2072	319	127	56	62	59	6	127	4,7%
Garnalen	49	21	42,9%	28	3	4	1	3	5	5	13	26,5%
Geslagen room	1280	640	50,0%	640	141	149	55	67	166	62	295	23,0%
Slagroomgebak	317	120	37,9%	197	16	57	11	14	22	0	36	11,4%
Filet americain	112	11	9,8%	101	6	0	1	2	2	0	4	3,6%
Gehakt	1402	389	27,7%	1013	114	165	43	45	22	0	67	4,8%
Gehakt, gekruid	92	44	47,8%	48	27	11	3	2	1	0	3	3,3%
Gehakt, gekruid, gepaneerd	14	4	28,6%	10	2	1	0	1	0	0	1	7,1%
Gehakte biefstuk	6	1	16,7%	5	0	1	0	0	0	0	0	0,0%
Overige vlees en vleesproducten	17	11	64,7%	6	1	3	3	2	2	0	4	23,5%
Product met x % vlees	62	17	27,4%	45	3	8	2	1	3	0	4	6,5%
Product met x % vlees, y% vr.eiwit	2	0	0,0%	2	0	0	0	0	0	0	0	0,0%
Tartaar	597	148	24,8%	449	35	53	21	22	17	0	39	6,5%
Verse worst, saucijs, braadworst	502	145	28,9%	357	27	61	28	14	15	0	29	5,8%
Vlees	271	86	31,7%	185	45	28	3	10	0	0	10	3,7%
Vlees, gapanoord	132	24	18,2%	108	4	14	2	2	2	0	4	3,0%
Vleesproduct	161	58	36,0%	103	16	22	10	6	4	0	10	6,2%
Vleesproduct, gepaneerd	31	6	19,4%	25	2	3	1	0	0	0	0	0,0%
Vleeswaar	103	27	26,2%	76	7	15	4	1	0	0	1	1,0%
Totaal vlees	3504	971	27,7%	2533	289	385	121	108	68	0	176	5,0%
Totaal	7851	2381	30,3%	5470	768	722	244	254	320	73	647	8,2%

BIJLAGE II												
Onderzoek p-TSA 2003 en 2004 VVA/Keuringsdienst van Waren												
	onderzocht	aanwezig		0	>0 - 0,1	>0,1 - 0,2	>0,2 - 1,0	>1,0	Totaal afwijkend			
				mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg				
IJs	4713	710	15,1%	4003	598	50	46	16	112	2,4%		
IJsmix	15	5	33,3%	10	5	0	0	0	0	0,0%		
Melkijs	255	44	17,3%	211	35	3	5	1	9	3,5%		
Milkshake	695	115	16,6%	580	106	3	2	4	9	1,3%		
Roomijs	367	72	19,6%	295	64	3	5	0	8	2,2%		
Sorbet	11	3	27,3%	8	3	0	0	0	0	0,0%		
Waterijs	244	18	7,4%	226	14	2	2	0	4	1,6%		
Yoghurtijs	46	5	10,9%	41	5	0	0	0	0	0,0%		
Totaal ijs	6346	972	15,3%	5374	830	61	60	21	142	2,2%		
Garnalen	58	3	5,2%	55	3	0	0	0	0	0,0%		
Geslagen room	3076	392	12,7%	2684	322	28	24	18	70	2,3%		
Slagroomgebak	1381	221	16,0%	1160	179	20	18	4	42	3,0%		
Filet americain	657	41	6,2%	616	34	4	3	0	7	1,1%		
Gehakt	4949	351	7,1%	4598	267	37	43	4	84	1,7%		
Gehakt, gekruid	393	26	6,6%	367	20	3	3	0	6	1,5%		
Gehakt, gekruid, gepaneerd	34	3	8,8%	31	2	0	1	0	1	2,9%		
Gehakte biefstuk	89	5	5,6%	84	3	1	1	0	2	2,3%		
Overige vlees en vleesproducten	20	0	0,0%	20	0	0	0	0	0	0,0%		
Product met x % vlees	137	10	7,3%	127	6	0	4	0	4	2,9%		
Product met x % vlees, y% vr.eiwit	2	0	0,0%	2	0	0	0	0	0	0,0%		
Tartaar	2441	137	5,6%	2304	97	8	26	6	40	1,6%		
Verse worst, saucijs, braadworst	1676	91	5,4%	1585	54	13	23	1	37	2,2%		
Vlees	848	67	7,9%	781	55	8	4	0	12	1,4%		
Vlees, gapanoord	201	9	4,5%	192	5	0	4	0	4	2,0%		
Vleesproduct	606	29	4,8%	577	22	4	2	1	7	1,2%		
Vleesproduct, gepaneerd	58	4	6,9%	54	4	0	0	0	0	0,0%		
Vleeswaar	616	16	2,6%	600	14	2	0	0	2	0,3%		
Totaal vlees	12727	789	6,2%	11938	583	80	114	12	206	1,6%		
Totaal	23588	2377	10,1%	21211	1917	189	216	55	460	2,0%		