

Afdeling Organische Contaminanten/
Bestrijdingsmiddelen 1984-07-19

RAPPORT 84.65 Pr.nr. 404.0400

Onderwerp: Oriënterend onderzoek naar het
voorkomen van polycyclische
aromaten (PAH) in brood.

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, sektorhoofd, afdeling OCON (4x),
Normalisatie (Humme), projektbeheer, projektleider.

Datum: 1984-07-19

RAPPORT 84.65

Pr.nr. 404.0400

Project: Onderzoek naar het voorkomen, gehalte en stapeling van diverse organische contaminanten in landbouw- en visserijprodukten.

Onderwerp: Oriënterend onderzoek naar het voorkomen van polycyclische aromaten (PAH) in brood.

Doel:

Het vaststellen van een eventuele besmetting met polycyclische aromaten van brood in samenhang met een mogelijke localisatie van de besmettingsbron.

Samenvatting:

Van een aantal warme bakkers zijn een tiental halve witte en bruine broden onderzocht op PAH. Daarnaast is nog een vijftal volkoren broden onderzocht van onbekende origine. Het bleek dat in het brood van de warme bakkers nauwelijks tot geen PAH zijn aangetroffen.

Conclusies:

- De geconstateerde gehalten aan PAH geven op dit moment geen directe aanleiding tot verontrusting.
- PAH in wit en bruin brood zijn voornamelijk in de vorm van fluorantheen (0,2-1,1 µg/kg) en benzo(a)pyreen (0,05-0,2 µg/kg) aanwezig.
- Het onderzochte volkorenbrood bevatte tevens benzo(b)fluorantheen (ca. 0,5 µg/kg), benzo(k)fluorantheen (ca. 0,3 µg/kg), indeno (1,2,3-c,d)pyreen (ca. 0,5 µg/kg), benzo(g,h,i)peryleen (ca. 0,5 µg/kg). Het benzo(a)pyreen gehalte varieerde van 0,1 tot 0,2 µg/kg.
- Witbrood en bruinbrood van de warme bakker geven zesmaal een gehalte aan benzo(a)pyreen tussen 0,05 en 0,2 µg/kg (gem. 0,1 µg/kg), tienmaal een gehalte < 0,02 µg/kg. Andere PAH waren niet of nauwelijks aanwezig.
- De gebleken homogene verdeling van PAH in brood suggereert dat de PAH reeds aanwezig waren in de ingrediënten (graan, gist).

Verantwoordelijk: ir L.G.M.Th. Tuinstra

Medewerker/samensteller: J.M.P. van Trijp

Projectleider: ir L.G.M.Th. Tuinstra

✓ 

Inleiding

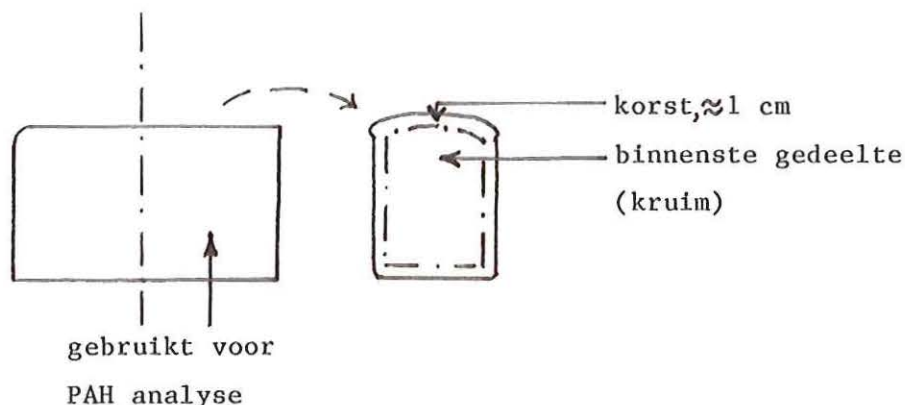
Het is reeds enige tijd bekend dat verbindingen aanwezig in fossiele brandstoffen en verbindingen die ontstaan tijdens de verbranding van organisch materiaal, in staat zijn carcinomen te veroorzaken bij muizen (4). Verder blijkt dat arbeiders die blootgesteld worden aan dampen van "synfuels" (b.v. uit kool gedestilleerde vloeistoffen) een toegenomen kans hebben op kanker (5). De voornamelijk verantwoordelijke verbindingen zijn o.a. geïdentificeerd als polycyclische aromaten (PAH). De PAH kunnen door de mens op verschillende manieren opgenomen worden: via het voedsel, via de lucht en door absorptie door de huid. PAH worden vanaf de bron naar de mens getransporteerd via lucht en water. Als bronnen kunnen vooral aangemerkt worden de industrie, het wegverkeer en de olievervuiling op zee.

Om het effect van PAH op de mens te kunnen nagaan is het belangrijk dat het gehalte aan PAH in lucht, water en biologisch materiaal zo nauwkeurig mogelijk gevolgd wordt.

In het kader van dit oriënterend onderzoek is de aandacht op het brood gericht. Het vermoeden bestaat dat zich tijdens het bakproces PAH zouden kunnen vormen of door verbrandingsgassen kunnen worden achtergelaten.

Aard van de monsters en monstervoorbehandeling

Van vijf warme bakkers in Wageningen is van elk een half wit en een half bruin, beide ongesneden, betrokken. Deze halve broden zijn gedeeltelijk gebruikt voor de PAH analyse.



Figuur 1

Dit gedeelte is opgesplitst in een binnenste gedeelte (kruim) en de korst, zie figuur 1.

Voor opsplitsen is het gewicht bepaald en na opsplitsen is het gewicht bepaald van de korst. Het verschil levert het gewicht op van de kruim (tabel 1). Na verkleining van het brood tot stukjes van één tot twee centimeter is een vochtbepaling uitgevoerd volgens het Broodbesluit uit de Warenwet (tabel 2).

De PAH zijn bepaald volgens Intern Analysevoorschrift F 64, d.d.

1983-09-01: het monster wordt na malen, homogeniseren en verzeppen, geëxtraheerd met cyclohexaan. Na een vloeistof-vloeistofverdeling en een reiniging over zure aluminiumoxide wordt het eluaat drooggedampt en het residu opgenomen in acetonitril. Dit extract wordt door middel van reversed phase HPLC geanalyseerd met behulp van fluorescentie en UVdetectie. Voor de PAH-analyse is zoveel gedroogd brood geanalyseerd als overeenkomt met tien gram vers produkt. Eind 1983 is een aantal volkorenbroodmonsters geanalyseerd op PAH. Deze monsters waren op het instituut aanwezig in het kader van een algemeen onderzoek.

Deze monsters waren al gemalen en gedroogd. Ze bestaan uit het volledige brood, zonder onderscheid te maken tussen de diverse broodgedeelten. De monsters zijn betrokken bij diverse warme bakkers, grootwinkelbedrijven en het zgn. "alternatieve circuit". Exakte informatie hieromtrent is niet bekend. Deze monsters zijn op dezelfde wijze opgewerkt en geanalyseerd als de monsters van de warme bakker.

Resultaten en conclusies

Er zijn PAH analyses uitgevoerd op alle kruimen van de monsters 4/4/1243 t/m 4/4/1252. Van de korsten zijn de monsternummers 4/4/1243 t/m 4/4/1249 onderzocht. Gezien de analyseresultaten is het niet nodig geacht de korstgedeelten van de monsters 4/4/1250 t/m 4/4/1252 ook te analyseren, het blijkt namelijk dat de PAH uniform verdeeld zijn over zowel korst als kruim.

In tabel 2 zijn de gevonden gehalten aan PAH vermeld. Over het algemeen worden er weinig PAH aangetroffen bij een gemiddelde recovery van 74%. Eén witbrood van bakker B springt eruit in negatieve zin: het benzo(a)pyreengehalte bedraagt 0,20 µg/kg, tevens is naast fluorantheen ook benzo(b)- en benzo(k) fluorantheen aangetroffen. Dit geldt voor zowel de korst als de kruim.

Dit is temeer opvallend omdat verwacht werd eventuele PAH in de korst aan te treffen (hogere bruiningsgraad door sterkere verhitting). Het bruinbrood van dezelfde bakker (4/4/1246) vertoont echter geen verhoging van het PAH-gehalte.

Om een eventuele oorzaak te achterhalen is nagegaan welk type verhitting de bakkers gebruiken voor het verwarmen van de broodoven.

Bakker A past een gasgestookte oven toe met indirecte verhitting. Bakker B een oliegestookte oven met indirecte verhitting. Bakker C een gasgestookte oven met indirecte verhitting evenals bakker D. Bakker E blijkt een gasgestookte oven met directe verhitting te gebruiken.

De termen directe en indirecte verhitting slaan op het volgende (1): Bij directe verhitting staat het bakprodukt in kontakt met de hete verbrandingsgassen. Bij indirecte verhitting worden de hete verbrandingsgassen via pijpen door de oven geleid. De warmte wordt nu door convector en straling aan de oven afgegeven.

Van de getoetste bakkers is er slechts één (E) die het principe van directe verhitting toepast. Zijn bakprodukt geeft echter geen verhoogd PAH gehalte te zien.

Bakker B met oliestook echter wel. Door het indirecte proces kan het brood echter in principe niet besmet worden. Misschien is een gering gedeelte van de verbrandingsgassen toch in kontakt gekomen met het brood. Mede gezien het feit dat het bruinbrood, van dezelfde bakker, een veel lager PAH-gehalte bezit kan dit een incident zijn geweest. Grimmer (2) en Souci (6) geven nog enige mogelijkheden aan via welke weg brood met PAH besmet kan worden: De gebruikte tarwe kan, afhankelijk van de plaats waar ze verbouwd is, maximaal 3,5 µg/kg benzo(a)pyreen bevatten (2). Tijdens het malen blijkt het benzo(a)pyreen over te gaan in het meel. Ook gist kan een bijdrage leveren: max. 55 µg benzo(a)pyreen per kilo gedroogde gist (2).

Het drogen van graan kan, afhankelijk van het type droger, nog een bijdrage leveren van ca. 0,13 µg/kg (6) aan benzo(a)pyreen, voornamelijk veroorzaakt door verbrandingsgassen.

Indien de laatstgenoemde mogelijkheden van toepassing zijn, zou dat een verklaring kunnen geven voor het feit dat de enkele geconstateerde PAH zo homogeen verdeeld over het brood zijn aangetroffen.

Het is interessant een vergelijking te maken met de resultaten van een oriënterende analyse op PAH uitgevoerd in november 1983 op een vijftal gemalen volkorenbroodmonsters.

Aangezien deze broden in hun geheel gemalen en gedroogd waren kon geen onderscheid gemaakt worden naar de verdeling van PAH binnen het brood. Het blijkt (zie tabel 3) dat al deze monsters meer PAH bevatten dan de onderzochte wit- en bruinbroodmonsters. Gezien het feit dat alle monsters benzo(a)pyreen bevatten (0,1-0,2 µg/kg) kan er mede op wijzen dat de besmetting met PAH aan het begin van de keten plaatsvindt n.l. besmetting van het graan met luchtstof.

Omtrent invloeden vanuit het bakproces kan geen uitspraak gedaan worden omdat deze gegevens niet bekend zijn.

Omdat in volkorenbrood volledige graankorrels verwerkt worden mag aangenomen worden dat een eventuele PAH bijdrage vanuit het graan volledig doorwerkt. Dit geldt in mindere mate voor wit- en bruinbrood vanwege de gedeeltelijke raffinage van de graankorrels.

In tegenstelling tot ons land waar voor de maximum gehalten van PAH geen wettelijke regeling getroffen is, is in de Bondsrepubliek Duitsland voor gerookte vleeswaren een maximumgehalte voor benzo(a)pyreen van 1 µg/kg gesteld (3). Andere levensmiddelen zijn echter ook hier nog niet wettelijk geregeld. Uitgaande van 1 µg/kg benzo(a)pyreen in brood betekent dat de door ons gevonden gehalten beduidend lager liggen (faktor 5). Daarom geven de gevonden gehalten geen aanleiding tot verontrusting.

Conclusies:

- De geconstateerde gehalten aan PAH geven op dit moment geen directe aanleiding tot verontrusting.
- PAH in wit en bruin brood zijn voornamelijk in de vorm van fluorantheen (0,2-1,1 µg/kg) en benzo(a)pyreen (0,05-0,2 µg/kg) aanwezig.
- Het onderzochte volkorenbrood bevatte tevens benzo(b)fluorantheen (ca. 0,5 µg/kg), benzo(k)fluorantheen (ca. 0,3 µg/kg), indeno (1,2,3-c,d)pyreen (ca. 0,5 µg/kg), benzo(g,h,i)peryleen (ca. 0,5 µg/kg). Het benzo(a)pyreen gehalte varieerde van 0,1 tot 0,2 µg/kg.

- Witbrood en bruinbrood van de warme bakker geven zesmaal een gehalte aan benzo(a)pyreen tussen 0,05 en 0,2 µg/kg (gem. 0,1 µg/kg), tienmaal een gehalte < 0,02 µg/kg. Andere PAH waren niet of nauwelijks aanwezig.
- De gebleken homogene verdeling van PAH in brood suggereert dat de PAH reeds aanwezig waren in de ingrediënten (graan, gist).

Aanbevelingen

- Het lijkt zinvol na te gaan in hoeverre de baktechniek (oven e.d.) nog van invloed kan zijn op het PAH-gehalte. Hierbij dient vooral gedacht te worden aan (industriële) ovens met directe verhitting.

Literatuuroverzicht

1. W.R. Mowbray
Food Manufacture; 56 (10), 27-30 (1981).
2. G. Grimmer
Luftqualitätskriterien für ausgewählte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), Berichte 1/79 Umwelt Bundesamt. pag. 107 (1979), Erich Schmidt Verlag, Berlin (W).
3. C. Gertz
Z. Lebensm. Unters. Forsch.; 173, 208-212 (1981).
4. M.L. Lee et al.
Intern. J. Environ. Anal. Chem.: 11, 251-262 (1982).
5. H.M. Braunstein et al.
Environmental, Health and Control Aspects of Coal Conversion: An Information Overview (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1979) vol. 2.
6. S.W. Souci
Deutsche Lebensm.-Runds.; 64 (8), 235-241 (1968).

Tabel 1. Overzicht basisgegevens van de geanalyseerde broden

RIKILT nummer	Bakker	Soort brood	Totaal versgew. (g)	Gewicht korst (g)	% Vocht korst	Gewicht kruim (g)	% Vocht kruim
4/4/1243	A	wit	176	77	25	99	38
4/4/1244	A	bruin	184	79	28	105	38
4/4/1245	B	wit	168	84	27	84	34
4/4/1246	B	bruin	176	90	27	86	37
4/4/1247	C	wit	168	78	25	90	41
4/4/1248	C	bruin	174	85	25	89	42
4/4/1249	D	wit	180	86	30	94	38
4/4/1250	D	bruin	179	71	31	108	45
4/4/1251	E	wit	181	82	21	99	38
4/4/1252	E	bruin	191	104	26	87	38

Tabel 2. Analyseresultaten Wageningse warme bakkers (µg/kg op produktbasis)

B = kruim, K = korst

RIKILT nummer	Bakker	fluoran- theen	Benzo(j)- fluoran- theen	Benzo(b)- fluoran- theen	Benzo(e)- pyreen	Benzo(k)- fluoran- theen	Dibenz(a,c)- anthraceen	Benzo(a)- pyreen	Dibenz(a,h)- anthraceen	Indeno (1,2,3- c,d)pyreen	Benzo (g,h,i)- peryleen
4/4/											
1243 B	A	0,2	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	0,10	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1244 B	A	0,2	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	0,10	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1245 B	B	0,9	< 1,0	0,6	< 1,0	0,2	< 0,6	0,20	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1246 B	B	0,3	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1247 B	C	< 0,05	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1248 B	C	0,2	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	0,10	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1249 B	D	0,3	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1250 B	D	0,4	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1251 B	E	0,8	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1252 B	E	0,9	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1243 K	A	0,8	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1244 K	A	0,7	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1245 K	B	0,8	< 1,0	0,6	< 1,0	0,3	< 0,6	0,20	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1246 K	B	1,1	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1247 K	C	0,6	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	< 0,02	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1248 K	C	0,6	< 1,0	0,3	< 1,0	0,1	< 0,6	0,05	< 0,2	< 0,2	< 0,3
1249 K	D	0,3	< 1,0	< 0,1	< 1,0	< 0,05	< 0,6	0,05	< 0,2	< 0,2	< 0,3

Tabel 3. Analyseresultaten volkorenbrood (µg/kg op produktbasis)

RIKILT nummer	fluoran- theen	Benzo(j)- fluoran- theen	Benzo(b)- fluoran- theen	Benzo(e)- pyreen	Benzo(k)- fluoran- theen	Dibenz(a,c) anthraceen	Benzo(a)- pyreen	Dibenz(a,h)- anthraceen	Indeno (1,2,3- c,d)pyreen	Benzo (g,h,i)- peryleen
47476	2,4	< 1,0	0,5	< 1,0	0,3	0,8	0,10	< 0,2	0,6	0,6
47477	3,0	< 1,0	0,7	< 1,0	0,4	< 0,6	0,20	< 0,2	0,6	0,6
47478	2,4	< 1,0	0,6	< 1,0	0,3	< 0,6	0,20	< 0,2	0,5	0,5
47479	2,8	< 1,0	0,6	< 1,0	0,4	< 0,6	0,20	< 0,2	0,5	0,5
47480	2,0	< 1,0	0,4	< 1,0	0,2	< 0,6	0,10	< 0,2	0,4	0,4