299930

COÖRDINATIE-COMMISSIE VOOR DE METINGEN
VAN
RADIOACTIVITEIT EN XENOBIOTISCHE STOFFEN

POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN IN HET NEDERLANDSE MILIEU

INSTITUUT VOOR
VISSERIJPRODUKTEN T.N.O.
1 DEC. 1987
IJMUIDEN

W.G.H. VAN DER NAALD
W. TAMIS
M.M.H.E. VAN DEN BERG

Eerder verschenen rapporten in deze reeks zijn

Cholinesterase remmende stoffen in Nederland
Cadmium, de belasting van het Nederlandse milieu
Kwik in het Nederlandse milieu
PCB's in Nederland
De radioactieve besmetting in Nederland ten gevolge van het kernreactorongeval in Tsjernobyl (ook in Engelse versie)
Broom en broomverbindingen
Betekenis van de Sandoz-calamiteit voor de Bewaking van de kwaliteit van de Rijn

In voorbereiding zijn rapporten over stikstof en stikstofverbindingen, lood, koper en arseen. De genoemde rapporten, alsmede de jaarverslagen van de CCRX zijn verkrijgbaar bij het secretariaat van de commissie, postbus 450, 2260 MB Leidschendam.

TEN GELEIDE

In Nederland worden onder andere door verschillende rijksinstituten op systematische wijze metingen verricht ter bewaking van de aanwezigheid van schadelijke stoffen in het biologische milieu. De meetprogramma's van deze instituten zijn in de eerste plaats afgestemd op de behoefte van het eigen ministerie en als zodanig op verschillende onderdelen van het milieu gericht. Tussen deze onderdelen (water, bodem, lucht, voedingsmiddelen en organismen) bestaat echter een nauwe onderlinge relatie, waarbij stoffen kunnen overgaan van het ene naar het andere compartiment. Voor een doelmatige bewaking van de situatie dient het milieu daarom als geheel te worden bekekebn en moeten de meetprogramma's ook onderling op elkaar worden afgesteld. Ten einde te voorzien in deze behoefte en te komen tot een samenhangend overzicht van de verspreiding van stoffen door het gehele biologische milieu, is door de betrokken ministers (Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur, Landbouw en Visserij, Sociale Zaken en Werkgelegenheid, Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer en Verkeer en Waterstaat) op 1 november 1974 de Coördinatie-commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen (CCRX) ingesteld.

De commissie vervult haar taak door het verzamelen en jaarlijks rapporteren van de uitkomsten van de metingen die door de samenwerkende instituten (RIVM, RIKILT, RIVO, DBW/RIZA en KNMI) in de CCRX worden ingebracht. Met ingang van 1982 heeft de commissie gekozen voor een beknopt jaarverslag waarin een beperkt aantal feitelijke gegevens op overzichtelijke wijze worden gepresenteerd. Hiermee wordt beoogd het jaarverslag toegankelijk te maken voor een breder publiek en het regelmatig opnieuw publiceren van nauwelijks veranderende beschouwingen te vermijden. Voor een diepergaande evaluatie van de beschikbare gegevens is gekozen voor rapportage in de vorm van overzichtrsrapporten, waarin eens in de vier a vijf jaar de situatie met betrekking tot één van de stoffen uitvoerig wordt geanalyseerd.Voor u ligt het rapport "Polycyclische aromatische koolwaterstoffen in het Nederlandse milieu'.

Ir. drs. R.B.J.C. van Noort

Verantwoording

Op 18 februari 1986 heeft het Centrum voor Miieukunde van de Rijksuniversiteit Leiden (CML) van het ministerie van VROM opdracht gekregen voor het samenstellen van het evaluatierapport met betrekking tot polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) ten behoeve van de Coördinatie-commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen (CCRX). Het rapport is op het CML samengesteld dooor drs. W.G.H. van der Naald. Verder hebben drs. M.M.H.E. van den Berg en drs. W. Tamis (beiden van het CML) een bijdrage geleverd aan respectievelijk hoofdstuk 6 (expositie van de mens) en paragraaf 1.5 (effecten van PAK's op aquatische en terrestrische systemen). Hoofdstuk 4 (PAK-gehalten in oppervlaktewater, waterbodems en organismen) is voor een deel in opdracht van DBW/RIZA in een eerder stadium door drs. W.G.H. van der Naald (CML) en dr. W.A. Bruggeman (DBW/RIZA) opgesteld. De projectleiding bestond uit ir. W.T. de Groot en drs. G. Huppes van het CML, de projektcoördinatie is door ir. W.J.M. Sprong van het ministerie van VROM gedaan.
De begeleidingscommissie bestond uit vertegenwoordigers van een aantal bij de CCRX betrokken ministeries en is in december 1986 twee maal bij elkaar gekomen. Aan de begeleidingscommissie hebben deelgenomen drs. A.P.M. Blom (VROM), drs. A.W. van den Wielen (VROM), drs. L.J. Schuddeboom (WVC) en dr. W.A. Bruggeman (DBW/RIZA). Na te zijn besproken in de begeleidingscommissie is het concept-rapport in de plenaire vergadering van de CCRX van 10 juni 1987 goedgekeurd.

Lijst van afkortingen

ADI	Acceptable Daily Intake/aanvaardbare dagelijkse opname
CBS	Centraal Bureau voor de Statistiek
CIVO/TNO	Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
CML	Centrum voor Milieukunde van de Rijksuniversiteit Leiden
DBW/RIZA	Dienst Binnenwateren/RIZA
DCMR	Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond
DGW	Dienst Getijdewateren
EG	Europese Gemeenschappen
FAO	Food and Agricultural Ortganisation (Wereld Voedselorganisatie)
IMG/TNO	Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek van de Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
IMP-lucht	Indicatief Meerjaren Programma voor de bestrijding van luchtverontreiniging
IMP-milieubeheer	Indicatief Meerjarenprogramma voor het milieubeheer
IMP-water	Indicatief Meerjarenprogramma voor de bestrijding van oppervlaktewaterverontreinigig
KNMI	Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut
LAC	Landbouwadviescommissie Milieukritische stoffen van het Ministerie van Landbouw en Visserij
LUW	Landbouwuniversiteit Wageningen
PWNH	Provinciale Waterstaat Noord-Holland
RIN	Rijksinstituut voor Natuurbeheer
RIVO	Rijksinstituut voor Visserijonderzoek
RIKILT	Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land- en tuinbouwprodukten
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
UvU	Universiteit van Utrecht
VU	Vrije Universiteit Amsterdam
WHO	World Healt Organisation/Wereld Gezondheidsorganisatie

PAK's	Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen
Flu	Fluoranteen
BaP	Benzo(a)pyreen
BbF	Benzo(b)fluoranteen
BkF	Benzo(k)fluoranteen
IP	Indeno(1,2,3-cd)pyreen
BghiP	Benzo(g,h,i)peryleen

INHOUDSOPGAVE pag.

Samenvatting 1

1 MILIEUCHEMIE,TOXICOLOGIE EN NORMSTELLING VAN PAK'S 7
1.1 Nomenclatuur 7
1.2 Monstername en analyse van PAK's in het milieu 9
1.2.1 Monstername 9
1.2.2 Analysemethode 10
1.3 Vorming en voorkomen in het milieu 13
1.3.1 Natuurlijke bronnen 13
1.3.2 Antropogene bronnen 14
1.3.3 Voorkomen 15
1.4 Transport en transformaties 15
1.4.1 Transport 15
1.4.2 Transformaties 17
1.5 Effekten van PAK's op aquatische en terrestrische systemen 19
1.5.1 Effekten van PAK's op aquatische systemen 19
1.5.2 Effekten van PAK's op terrestrische systemen 21
1.5.3 Opname van PAK's door en effekten op gewassen 23
1.6 Humane toxicologie 25
1.6.1 Inleiding 25
1.6.2 Carcinogeniteit van PAK's bij proefdieren 26
1.7 Normen 29
Literatuur hoofdstuk 1 33

2 EMISSIES 40
2.1 Inleiding 40
2.2 Benzo(a)pyreen produktie en emissie in Nederland 40
2.3 Totaal PAK-emissieschattingen 44
2.3.1 Luchtemissie 44
2.3.2 Wateremissies 46
2.3.3 Totale emissies 49
2.4 Ontwikkelingen ten aanzien van PAK-emissies 49
2.5 Conclusies 52
Literatuur hoofdstuk 2 53

3 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN IN DE NEDERLANDSE BUITENLUCHT EN IN REGENWATER 55
3.1 Inleiding 55
3.2 PAK-gehalten in de buitenlucht 55
3.2.1 Achtergrondgehalten buitenlucht 55
3.2.2 Trends in de tijd 59
3.2.3 Ruimtelijke trends 65
3.3 PAK's in regenwater 75
3.4 Depositie 79
3.5 Conclusies 81
Literatuur hoofdstuk 3 84

4 PAK-GEHALTEN IN OPPERVLAKTEWATER, WATERBODEMS EN ORGANISMEN 85
4.1 Inleiding 85
4.2 PAK-gehalten in het Nederlandse oppervlaktewater 85
4.2.1 Totaalgehalten binnenwateren 85

4.2.2 Afzonderlijke PAK-gehalten binnenwateren 90
4.2.3 Normoverschrijdingen binnenwateren 92
4.2.4 Totaalgehalten getijdewateren 94
4.2.5 Normoverschrijdingen getijdewateren 99
4.3 PAK-gehalten in de waterbodems 101
4.3.1 Inleiding 101
4.3.2 Correlaties met sedimentkarakteristieken 101
4.3.3 Totaal PAK-gehalten en afzonderlijke gehalten waterbodems 102
4.3.4 Bespreking van de PAK-gehalten in de waterbodems 103
4.3.5 (Advies-)norm overschrijdingen 104
4.4 PAK-gehalten in aquatische organismen 112
4.4.1 Inleiding 112
4.4.2 PAK-gehalten in autochtone organismen 113
4.4.3 PAK-gehalten in Aktieve Biologische Monitoringprogramma's 117
4.4.4 Bespreking van de gehalten in aquatische organismen 124
4.5 Voorkomen andere PAK's dan de zes van Borneff in het Nederlandse aquatisch milieu 123
4.6 Conclusies 125
4.6.1 Trends in de tijd 125
4.6.2 Trends in de ruimte 125
4.6.3 Relatieve PAK-gehalten in water, waterbodem en mosselen 128
Literatuur hoofdstuk 4 130

5 PAK'S IN DE BODEM EN IN GEWASSEN 132
5.1 Inleiding 132
5.2 PAK-gehalten in de bodem 132
5.2.1 Analyse 132
5.2.2 Voorkomen van PAK's in de bodem 133
5.3 PAK-gehalten in gewassen 136
5.4 Conclusies 141
Literatuur hoofdstuk 5 142

6 EXPOSITIE VAN DE MENS 143
6.1 Expositie van de mens aan PAK's via de buitenlucht 143
6.2 Expositie van de mens aan PAK's via de voeding 145
6.2.1 Inleiding 145
6.2.2 PAK-gehalten in levensmiddelen; invloed van bereidingswijze 146
6.2.3 PAK-gehalten in levensmiddelen; invloed van het milieu 148
6.2.4 Opname van PAK's via de voeding 149
6.3 Expositie van de mens aan PAK's door het roken van tabaksartikelen 157
6.4 Expositie van de mens aan PAK's via het drinkwater 159
6.5 Totale expositie van de mens aan PAK's 159
Literatuur hoofdstuk 6 162

7 EVALUATIE 164
7.1 Voorkomen van PAK's in diverse Nederlandse milieucompartimenten 164
7.2 Stroomschema voor PAK's in het Nederlandse milieu 165
7.3 Expositie in relatie tot expositiebronnen 170
7.5 Evaluatie van de milieumetingen van PAK's 172
7.4.1 Algemene opmerkingen ten aanzien van de milieumetingen 172
7.4.2 Metingen van PAK's in de lucht 173
7.4.3 Metingen van PAK's in de bodem 173
7.4.4 Metingen van PAK's in het Nederlandse aquatische milieu 174
7.4.5 Metingen van PAK's in de voeding 174

Samenvatting

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) staan sterk in de belangstelling vanwege de (vermeende) carcinogeniteit voor de mens. De PAK-concentratie in het Nederlandse milieu neemt toe in de volgorde lucht - water - bodem - waterbodem. Voor zover er normen opgesteld zijn worden deze regelmatig overschreden. Vooral in de rivieren liggen de gehalten vaak boven de norm. Accumulatie in voedselketens komt nauwelijks voor omdat PAK's door de meeste hogere organismen snel afgebroken kunnen worden. De opname van PAK's door de mens kan vooral in verband gebracht worden met de emissie van PAK's naar de lucht. De directe opname via ingeademde lucht is klein, maar de indirecte opname na depositie van PAK's op groenten en gewassen kan na consumptie hiervan aanzienlijk zijn. Vooral in de nabijheid van emissiebronnen. Ook door actief en passief roken kunnen grote hoeveelheden PAK's opgenomen worden. De resorptie en carcinogeniteit van PAK's verschilt per opnameroute. Een evaluatie hiervan is in het kader van deze rapportage niet uitgevoerd.

Aanvoer, produktie en emissie van PAK's

De best onderzochte PAK is het carcinogene benzo(a)pyreen.
Door voornamelijk industriële activiteiten wordt jaarlijks in totaal ca. 1350 ton benzo(a)pyreen geproduceerd en/of ingevoerd. Voor zover bekend komt hiervan uiteindelijk ca. 10 ton direct in het milieu terecht. Een onbekend deel vindt toepassing in de wegenbouw etc., of wordt geëxporteerd. De benzo(a)pyreen emissies zijn voor ruim 65% van de industrie afkomstig. Andere bronnen zijn het kolenverbruik voor de verwarming van woonhuizen en afvalolie.
PAK's kunnen op grond van verschillen in het verspreidingspatroon in twee groepen worden ingedeeld, namelijk hogere PAK's (molecuulmassa groter dan circa 200-230) en lagere PAK's (molecuulmassa kleiner dan circa 200-230).
De lagere PAK's in de buitenlucht zijn voornamelijk afkomstig van lokale diffuse bronnen (verkeer en oliestook) en de hogere PAK's voornamelijk van (buitenlandse) grote bronnen (kolen- en oliever-

branding en het verkeer). In industrie en stedelijke gebieden kunnen de lokale invloeden groter zijn.
De totale PAK-emissie naar de lucht bedraagt naar schatting enkele duizenden tonnen per jaar. Deze emissies bestaan voor meer dan 90% uit lagere PAK's en zijn voor naar schatting 80% van de industrie afkomstig. De totale PAK-emissie op het oppervlakte- water bedraagt ca. 150 ton per jaar. Hiervan bestaat eveneens meer dan 90% uit lagere PAK's. Van de PAK-emissies op het water is meer dan 90% van diffuse bronnen afkomstig.
Voor de lucht- en de wateremissies gelden geen emissiegrenswaarden. Voor de emissie op het oppervlaktewater lijkt dit gerechtvaardigd gezien de hoge diffuse emissie. Bovendien is de industriële emissie de afgelopen jaren met behulp van het vergunningenstelsel met ca. 80% gereduceerd.
De aanvoer van hogere PAK's uit het buitenland via de lucht is van dezelfde grootte-orde als de emissie in Nederland. Het grootste deel van de aangevoerde en geëmitteerde PAK's wordt weer naar het buitenland afgevoerd of door foto- of chemische oxydatie getransformeerd.
De emissie van de lagere PAK's in Nederland is naar schatting een factor tien hoger dan de aanvoer uit het buitenland.

Van de hogere PAK's die in het oppervlaktewater terechtkomen, wordt ca. de helft weer afgevoerd naar de Noordzee. De andere helft wordt afgebroken of opgeslagen in het sediment. Van de lagere PAK's worden maar enkele procenten weer afgevoerd. Het grootste deel zal vermoedelijk worden afgebroken. Ook wordt een deel opgeslagen in het sediment.

PAK-gehalten in het Nederlandse milieu

In tabel 2 is een overzicht gegeven van het gemiddelde gehalte fluoranteen (lagere PAK) en benzo(a)pyreen (hogere PAK) in Nederland in een aantal milieucompartimenten. Uit de tabel blijkt dat de hoogste gehalten in waterbodems van de binnenwateren en de laagste gehalten in de lucht voorkomen.

Tabel 1 Stroomschema voor PAK's in water en lucht in tonnen per jaar; berekend voor de periode 1983-1985.

	Benzo(a)pyreen		hogere PAK's		lagere PAK's		totaal PAK's	
	lucht	water	lucht	water	lucht	water	lucht	water
emissie punt	6.5	0.2	110	1,8	4000	?	4110	> 2
diffuus	1.5	0.14	30	2.0	1000	>165	1030	>167
aanvoer	8.5	2.6	170	30	400	15	570	48
depositie nat	1.3		12		60		72	
droog	1.0		15		1270		1285	
resteert*	14	2.9	280	34	4070	185	4350	222
w.v. afvoer	1.6		15		5		21	

* resteert voor de lucht wil zeggen: afvoer naar het buitenland + afbraak;
voor het water: afvoer naar het buitenland, afbraak en accumulatie in waterbodem.

Tabel 2 Overzicht van gemiddelde fluoranteen en benzo(a)pyreengehalten in een aantal Nederlandse milieucompartimenten

		fluoranteen	benzo(a)pyreen
buitenlucht	(ng/m3)	5 - 40	0,2 - 3,1
regenwater	($\mu g/m^3$)	140 - 210	15 - 40
binnenwater	($\mu g/m^3$)	33 21	21 13
waterbodem	(mg/kg droge stof)	100 - 3800	30 - 1500
bodem	(mg/kg droge stof)	50 - 225	6 - 60
aquatische organismen*	(mg/kg produkt)	tot 278	tot 84
gewassen	(mg/kg produkt)	7,5 - 80	0,1 - 2,7

* in zoetwatermosselen uit de Maas

De PAK-gehalten in regenwater zijn hoog vergeleken met de gehalten in de grote rivieren. De normen voor de basiskwaliteit van het oppervlaktewater worden in regenwater ruim overschreden.
De gehalten in het regenwater zijn in de winter hoger dan in de zomer. Deze zelfde tendens wordt ook voor de PAK-gehalten in de buitenlucht waargenomen. Deze trend wordt algemeen aan de ruimteverwarming toegeschreven.
De compositie van de hogere PAK's in de buitenlucht en in het regenwater is zowel in de tijd als in de ruimte redelijk constant. Dit in tegenstelling tot de compositie van de lagere PAK's.

In alle onderzochte binnenwateren treedt in 1979 een sterke stijging in het PAK-gehalte op. Na 1979 daalt het gehalte weer geleidelijk. In de meeste wateren is het gehalte inmiddels weer gedaald tot op of onder het niveau van voor 1979. In sommige wateren zijn na 1979 nog incidentele pieken in de PAK-gehalten waar te nemen. Een verklaring voor de piek in 1979 kan niet gegeven worden.
De ruimtelijke verspreiding van de PAK's in het Nederlandse aquatisch milieu wordt voornamelijk door hydrodynamische factoren bepaald. In de rivieren nemen de gehalten stroomafwaarts geleidelijk en in de sedimentatiegebieden sterk af. Bij de Zuidhollandse kust neemt het gehalte door de instroming van water uit de rivieren toe, waarna het richting Waddenzee weer afneemt.
In de oostelijke Waddenzee is het PAK-gehalte veel hoger dan in de westelijke Waddenzee.
De PAK-gehalten in mosselen en sedimenten vertonen globaal dezelfde ruimtelijke trend als de PAK-gehalten in het water. In de Waddenzee neemt het gehalte van west naar oost in het sediment echter af, en in mosselen juist toe. In de Westerschelde zijn ruimtelijke trends in organismen en sediment moeilijk aan te geven.
De PAK's die door het RIZA gemeten worden, de zgn. zes PAK's van Borneff, komen in water, waterbodem en mosselen volgens een min of meer vast patroon voor. Dit patroon verschilt wel per compartiment.

Ten aanzien van de bodem vormen vooral voormalige gasfabrieksterreinen een probleem. Op een groot aantal van deze terreinen overschrijden de PAK-gehalten de C-waarde uit de Leidraad Bodemsanering, wat inhoudt dat tot sanering kan worden besloten. Besmetting van gewassen zal in deze situatie vooral via de wortels plaats moeten vinden. Er zijn tot nu toe geen aanwijzingen dat dit tot voor de volksgezondheid ontoelaatbare gehalten in gewassen leidt. Uit laboratorium- en veldonderzoek blijkt zelfs dat de opname van PAK's door gewassen op voormalige gasfabrieksterreinen minimaal is.
Een groter probleem m.b.t. de PAK-gehalten in gewassen vormt de atmosferische depositie. Door atmosferische depositie wordt niet

alleen de bodem, maar ook de bovengrondse delen van gewassen met PAK's gecontamineerd. Lokale emissies kunnen leiden tot een plaatselijk verhoogde contaminatie van de bovengrondse delen. Een deel van deze contaminatie wordt verwijderd door het wassen (en koken) van voor de consumptie bestemde gewassen. Dit is afhankelijk van de plantesoort, de verbinding, en het depositiemechanisme. Bij een aantal consumptiegewassen zoals b.v. boerenkool, heeft wassen echter nauwelijks effect.

Opname en effecten van PAK's

Een groot aantal PAK's zijn carcinogeen in dierproeven. De carcinogeniteit voor de mens is tot nu toe nog niet bewezen, maar aangenomen mag worden dat een aantal PAK's ook voor de mens carcinogeen zijn. Andere effecten van PAK's dan de carcinogeniteit zijn minder uitgebreid onderzocht. Informatie over mogelijke ecotoxicologische effecten is schaars. Mogelijk is de verhoogde toxiciteit in het aquatische milieu door fotochemische omzetting wel van enige betekenis. Verder zijn er aanwijzingen dat PAK's bij in het milieu voorkomende concentraties carcinogeen zijn voor een aantal diersoorten, met name voor vis.

De lucht is voor de mens de belangrijkste blootstellingsroute aan PAK's. De directe opname van PAK's via de buitenlucht door inhalatie is gering. Indirect is de opname echter veel groter omdat de opname van PAK's via het voedsel voornamelijk plaats vindt door via depositie met PAK's verontreinigde groenten en fruit. Verontreiniging van bodem en water is voor de blootstelling van de mens aan PAK's veel minder belangrijk. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat afwijkende milieusituaties van afzonderlijke (groepen van) personen niet in de beoordeling zijn betrokken (afwijkend consumptiegedrag, spelen van kinderen op verontreinigde grond etc.). De blootstelling aan PAK's via het maag-darmkanaal (voedsel en drinkwater) en via de longen (roken) kan van dezelfde grootteorde zijn, afhankelijk van plaatselijke omstandigheden en het rookgedrag van de afzonderlijke personen of van mensen in de directe omgeving van deze personen. Om tot een risikobeoordeling

te komen moet de relatieve carcinogeniteit en resorptie van de afzonderlijke stoffen per opnameroute bekend zijn.

Tabel 3 Totale dagelijkse opname van benzo(a)pyreen, vermoedelijk carcinogene PAK's en totaal PAK's in µg/dag.

		BaP	Carcinogene PAK's	Totaal PAK's
voeding	berekend	0,4 -5,3	1,3 -75 *	13 -300
	gemeten	0,1 -0,3	0,3 -4,2	2,9- 17
lucht	landelijk/stedelijk	0,004-0,007	0,04-0,07	0,6- 1,0
	industrie	0,007-0,04	0,1 -0,6	1,0- 6
roken	actief, 25 sigaretten	0,1 -2,5	0,5 -12,5	6,4-160
	passief	0,02 -0,4	0,1 - 2	1,3- 26

* gemiddelde systemisch carcinogene PAK's na orale toediening circa 0,4.

Algemene opmerkingen ten aanzien van de milieumetingen

Ten aanzien van de bestaande milieumetingen kan worden opgemerkt dat de lagere PAK's in de meeste milieucompartimenten te weinig gemeten worden. In ieder geval zouden fluoranteen, pyreen, fenantreen, en vanwege de carcinogeniteit benz(a)antraceen gemeten moeten worden. De genoemde lagere PAK's zijn met uitzondering van benz(a)antraceen en mogelijk fluoranteen niet carcinogeen, maar kunnen wel fototoxisch zijn (water) of mogelijk mutageen/carcinogeen na fotochemische omzetting (lucht).
Omdat de hogere PAK's in het algemeen volgens een min of meer vast patroon voorkomen hoeven niet alle hogere PAK's bepaald te worden. Gezien de hoeveelheid gegevens die van benzo(a)pyreen beschikbaar zijn, verdient het aanbeveling om benzo(a)pyreen in ieder geval in alle meetprogramma's te blijven meten. Benzo(a)pyreen is echter fotoreactief. Naast benzo(a)pyreen is het daarom aan te bevelen een aantal minder reactieve PAK's te meten zoals b.v. de benzofluorantenen.

1. MILIEUCHEMIE, TOXICOLOGIE EN NORMSTELLING VAN PAK'S

Met polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) wordt een grote groep organische stoffen bedoeld die zijn opgebouwd uit twee of meer aromatische ringen. Hiertoe behoren ook de polycyclische aromaten die andere atomen dan koolstof in de ring hebben, zoals furanen (bevatten zuurstof) en aza-arenen (bevatten stikstof). Aan de aromaatring kunnen bovendien diverse substituenten zitten, zoals methyl-, ethyl- of hydroxygroepen. De totale groep PAK's bestaat uit honderden verbindingen waarvan er veel carcinogeen zijn.
In de praktijk wordt met de aanduiding PAK's meestal die groep verbindingen bedoeld waarvan de aromaatringen alleen uit koolstof en waterstof zijn opgebouwd. In dit rapport wordt met de aanduiding PAK's verder dan ook alleen deze groep polycyclische aromaten bedoeld.

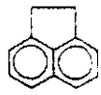
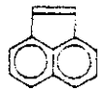
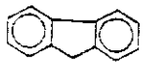
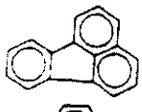
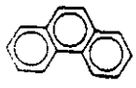
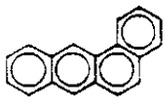
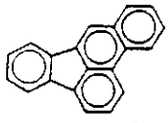
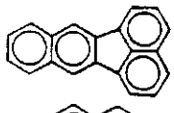
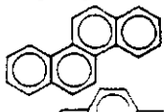
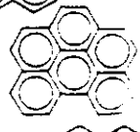
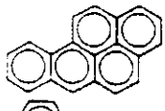
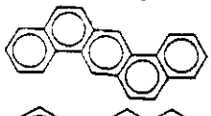
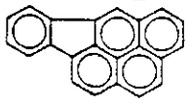
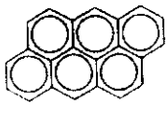
1.1 Nomenclatuur

Bij de benaming van PAK's wordt uitgegaan van een aantal basisstructuren. De benaming van de overige (gesubstitueerde en samengestelde) PAK's wordt hiervan afgeleid. Sommige samengestelde PAK's zijn onder verscheidene afgeleide namen bekend. Zo wordt benzo(a)pyreen, de bekendste PAK, ook vaak aangeduid als 3,4-benzopyreen.
In dit rapport wordt de nomenclatuur gebruikt zoals die is vastgesteld door de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Enkele belangrijke regels bij de benaming van PAK's zijn:

1. Het molecuul moet zodanig worden weergegeven dat zich
   - zoveel mogelijk ringen in een horizontale rij bevinden
   - rechtsboven een maximaal en linksonder een minimaal aantal ringen bevinden.

2. De koolstofatomen (cijfers) en zijden van het molecuul

Tabel 1.1 Naam en structuur van enkele veel onderzochte PAK's.

Naam	Structuur	Veel gebruikte alternatieve naam
Acenafteen		
Acenaphthyleen		
Fluoreen		
Naftaleen		
Antraceen		Paranaftaleen
Fluoranteen		Benzo(j,k)fluoreen
Fenantreen		
Benz(a)antraceen		1,2-benzantraceen 2,3-benzofenantreen
benzo(b)fluoranteen		2,3-benzofluoranteen
benzo(k)fluoranteen		11,12-benzofluoranteen
pyreen		
chryseen		
benzo(ghi)peryleen		1,12-benzoperyleen
benzo(a)pyreen		3,4-benzopyreen
dibenz(a,h)antraceen		1,2,5,6-dibenzantraceen
indeno(1,2,3-cd)pyreen		3,3-O-fenyleenpyreen
antantreen		dibenzo(cd,jk)pyreen

(letters) worden kloksgewijs benoemd, zodanig dat

- de nummering begint bij het koolstofatoom dat zich in de meest linksgedraaide positie van de meest rechtsboven gelegen aromaatring bevindt. De koolstofatomen die deel uitmaken van meer dan één aromaatring worden niet benoemd.
- de benoeming van de zijden gebeurt in alfabetische volgorde beginnend met "a" voor de zijde tussen de koolstofatomen 1 en 2. Zijden die deel uitmaken van twee ringen worden niet benoemd.

3. De plaats van een additionele aromatische ring wordt aangegeven door het voorvoegsel benz( ) of benzo( ), met tussen haakjes de lettercode van de zijde(n) waardoor de aromatische ring(en) met het molecuul verbonden is. Als de naam van de basisstructuur begint met een klinker (b.v. antraceen) dan wordt het voorvoegsel "benz( )" gebruikt (b.v. benz(a)antraceen). Begint de naam van de basisstructuur met een medeklinker, dan wordt het voorvoegsel "benzo( )" gebruikt (b.v. benzo(a)pyreen). Gesubstitueerde groepen worden aangegeven door het plaatsen van het nummer van het koolstofatoom waaraan de groep gesubstitueerd is voor de samengestelde molecuulnaam, b.v. 1-methylnaftaleen.

1.2 Monstername en analyse van PAK's in het milieu

1.2.1 Monstername

PAK's komen in het milieu in vrije vorm voor (gasvorm, in oplossing), met deeltjes geassocieerd (aerosolen, zwevend materiaal etc.) of opgeslagen in biologisch materiaal. Afhankelijk van de doelstelling van een meting en het compartiment waarin gemeten wordt, wordt vaak slechts een fractie van het totaal bemonsterd (b.v. alleen de aerosol-gebonden PAK's bij luchtmonsters) of kan achteraf geen differentiatie meer worden aangebracht naar de vorm waarin de PAK's voorkomen (b.v. aan zwevend materiaal gebonden of in oplossing bij watermonsters).

Tijdens en na de monstername kunnen bovendien nog interacties optreden tussen PAK's en monstername materiaal of meegemonsterde deeltjes.

Vooral bij de bepaling van PAK's in de lucht hangt de kwaliteit van de meetresultaten voor een belangrijk deel van de gebruikte monsternametechniek af. Meestal worden luchtmonsters over een filter geleid waardoor deeltjes met een diameter groter dan de poriëndiameter van het filter afgevangen worden. Vluchtige stoffen, zoals PAK's met een lage molecuulmassa (kleiner dan ca 230), komen grotendeels gasvormig voor. Deze stoffen worden met een filter nauwelijks afgevangen. Recent is een monsternametechniek ontwikkeld waarbij de aangezogen lucht eerst over een glasvezelfilter wordt gezogen en vervolgens over een polyurethaan foamplug. Deze methode is onder andere toegepast voor de bepaling van PAK's in de buitenlucht en rookgassen (2, 3, 4, 5). Uit de resultaten blijkt dat de gehalten aan met name de lagere PAK's veel hoger zijn dan tot nu toe verondersteld werd (zie ook hfdst. 3).

In watermonsters worden in de Nederlandse meetprogramma's alleen de totaal gehalten bepaald, dus niet gedifferentieerd naar 'in oplossing' en 'geadsorbeerd' etc. De meetresultaten zijn hierdoor veel minder afhankelijk voor de gebruikte monsternametechniek. De resultaten zijn echter wel afhankelijk van de meetstrategie en de analysemethode. Met meetstrategie wordt bedoeld waar wordt gemeten, op welke diepte, enkelvoudige monsters of mengmonsters, etc. Ook bij de bepalingen in de bodem en waterbodems is de meetstrategie erg belangrijk, omdat de PAK's over het algemeen niet homogeen verdeeld zullen zijn in een bodemlaag.
De kwaliteit van de resultaten van de bepaling van PAK's in biologisch materiaal is bovendien met name afhankelijk van de analysemethode.

1.2.2 Analyse-methoden

De analyse van PAK's bestaat in het algemeen uit een aantal stappen, namelijk:

1) extractie (isolatie);

2) zuivering van het monster met behulp van adsorptie- of kolom chromatografie;
3) scheiding van de componenten met behulp van dunnelaag of hogedruk vloeistof- of gaschromatografie;
4) detectie met behulp van ultraviolet absorptie of -fluorescentie, vlam-ionisatie of massaspectrometrie (1).

Door Borneff en Kunte is aan het eind van de jaren zestig een methode ontwikkeld om benzo(a)pyreen kwantitatief te bepalen. Bij deze methode worden de PAK's met behulp van dunnelaag chromatografie gescheiden en gedetecteerd met ultraviolet-fluorescentie (6). Met deze methode worden behalve benzo(a)pyreen nog vijf andere PAK's geanalyseerd, nl. fluoranteen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen en indeno (1, 2, 3-cd)pyreen. Deze zes PAK's, de zogenaamde zes van Borneff, zijn als representanten gekozen voor de kwaliteitsbewaking van drinkwater (7).
Tot 1980 werden door het RID (nu RIVM) met deze methode de PAK-gehalten in het drinkwater en het oppervlaktewater bepaald.

Bij het gebruik van dunnelaag chromatografie voor het bepalen van de zes PAK's van Borneff in oppervlaktewater en afvalwater is de scheiding slecht doordat andere verbindingen kunnen interfereren met de zes PAK's van Borneff (8).
Betere resultaten worden verkregen met hogedruk vloeistofchromatografie (reversed phase HPLC) (9). Rond 1980 zijn daartoe geschikte scheidingskolommen op de markt gekomen. De scheiding bij HPLC is afhankelijk van zowel het dragermateriaal als de samenstelling van het eluens. Het nadeel van deze methode is dat zelfs bij gebruik van twee identieke kolommen van dezelfde leverancier nog verschillen in het scheidend vermogen kunnen optreden (9). Bovendien is de scheiding niet altijd volledig. Bij de keuze van een geschikte eluenssamenstelling kan meestal wel een volledige scheiding tussen enkele PAK's verkregen worden, maar bij de bepaling van meer PAK's kan dit ten koste gaan van de scheiding van andere componenten en de elutietijd. PAK's hebben een karakteristieke excitatie- en emissiegolflengte zodat bij de bepaling met fluorescentie invloed op de selectiviteit en gevoeligheid uitge-

oefend kan worden. Hiervan kan gebruik gemaakt worden bij het optimaliseren van de kwantificering bij niet volledige scheiding. Bij het gebruik van fluorescentie met getrapte golflengte kunnen stoffen die niet volledig gescheiden zijn, maar waarvan de detectie bij een verschillende golflengte optimaal is, zonder onderlinge beinvloeding gekwantificeerd worden (9).
In Nederland zijn genormeerde bepalingsvoorschriften opgesteld voor de bepaling van de zes PAK's van Borneff in water met behulp van HPLC-ultravioletfluorescentie (NEN 6524) en dunnelaag chromatografie (NEN 6525).

Met behulp van capillaire gaschromatografie kan voor een aantal componenten een betere scheiding gekregen worden dan met HPLC. Ook bij deze techniek is de scheiding nog niet optimaal. Met deze techniek konden bijvoorbeeld door het RIVM de benzofluorantenen in voedselmonsters niet goed gescheiden worden (1). Een ander nadeel is dat de detectie met behulp van vlam-ionisatie niet stofspecifiek is. Hierdoor moeten hogere eisen aan de opwerking, met name de zuivering, gesteld worden. Bij het gebruik van een massaspectrometer moeten ook hoge eisen aan de opwerking gesteld worden. De massaspectra zijn relatief eenvoudig. De identificatie kan hierdoor bij de aanwezigheid van interfererende stoffen bemoeilijkt worden. Bovendien kunnen met massaspectrometrie niet alle PAK's ondubbelzinnig geidentificeerd worden.

Door de VU-Amsterdam zijn in samenwerking met de D.B.W./RIZA recent de PAK-gehalten in havenslibmonsters geanalyseerd met Shpol'skii spectroscopie (10). Met deze methode worden stofspecifieke spectra verkregen zodat deze methode geschikt is voor zowel kwalitatieve als kwantitatieve doeleinden. De selectiviteit is groot en de kwantificering nauwkeurig. De spectra zijn wel afhankelijk van de experimentele omstandigheden, zodat de methode empirisch gestandaardiseerd moet worden. Hierdoor kan de kwantitatieve reproduceerbaarheid beinvloed worden. Een voordeel van de Shpol'skii spectroscopie is dat de slibmonsters niet gezuiverd hoeven te worden. Op dit moment is de Shpol'skii spectroscopie nog niet geschikt voor de bepaling van PAK's in biologisch materiaal.

Mogelijk moeten de monsters voor de bepaling van PAK's in organismen wel gezuiverd worden.
Uit het voorgaande blijkt dat onderzoeksresultaten niet altijd zonder meer onderling vergeleken mogen worden. In dit rapport wordt bij de hoofdstukken waarin meetresultaten besproken worden een kort overzicht gegeven van de belangrijkste overeenkomsten c.q. verschillen in de gebruikte monstername en/of analysetechniek.

1.3 Vorming en voorkomen in het milieu

PAK's kunnen gevormd worden tijdens de verbranding van organisch materiaal bij hoge temperaturen (ca. 700 °C), tijdens langdurige verbranding bij lagere temperaturen (100-150 °C) en waarschijnlijk via synthese door planten en bacteriën (11).
PAK's worden niet industrieel geproduceerd en/of toegepast. Bij antropogene PAK-emissies zijn PAK's dan ook altijd als niet-bedoelde verontreiniging of rest-produkt aanwezig. In een aantal industrietakken worden destillaatfracties of reststoffen gevormd die hoge PAK-gehalten bevatten. Sommige van deze produkten worden wel grootschalig gebruikt, bijvoorbeeld creosootolie als houtverduurzamingsmiddel en koolteerpek in bijvoorbeeld de wegenbouw.

1.3.1 Natuurlijke bronnen

De grootste natuurlijke PAK-bronnen zijn vulkaanerupties en bos- en heidebranden. Beide bronnen zijn voor de Nederlandse situatie niet belangrijk en zullen in dit rapport verder buiten beschouwing worden gelaten.
Bij de biosynthese van PAK's door organismen kan een onderscheid worden gemaakt in een directe en een indirecte route.
De directe biosynthese van PAK's door organismen is niet met zekerheid vastgesteld. De gevonden gehalten zijn altijd erg laag en kunnen (voor een deel) afkomstig zijn van exogene verontreiniging (11).

De indirecte biosynthese van PAK's (met name peryleen) door microorganismen vindt plaats door chemische reductie van chinonen en

andere PAK-precursors. De indirecte biosynthese vindt onder anaerobe omstandigheden plaats in waterbodems en natte gronden. In het algemeen zijn de gevormde PAK's niet beschikbaar voor opname en translokatie door biota. De indirecte biosynthese kan lokaal misschien wel een rol in de milieubelasting spelen (bijvoorbeeld in vetrijke zuurstofarme sedimenten) maar draagt niet bij aan de milieubelasting aan PAK's op nationaal of mondiaal niveau. Mogelijk dat de indirecte biosynthese wel een rol speelt bij de vorming van PAK's in fossiele brandstoffen (11).

1.3.2 Antropogene bronnen

PAK's komen voor in fossiele brandstoffen en kunnen in principe bij alle processen gevormd worden waarbij organisch materiaal niet volledig verbrand wordt. De bij de verbranding gevormde PAK's zijn voor een groot deel gebonden aan (roet-)deeltjes die eveneens tijdens de verbranding gevormd worden (11).
Bij de verbranding van organisch materiaal worden grote moleculen 'gekraakt' waarbij kleine fracties overblijven. Een groot deel hiervan bestaat uit radikalen die uit verscheidene gecondenseerde ringen zijn opgebouwd (polybenzenoide radikalen). Door polymerisatie van deze radikalen kan roet gevormd worden. Roetdeeltjes zijn dan ook op te vatten als hoog gecondenseerde aromatische systemen. Door vroegtijdige beëindiging van de polymerisatie door waterstofatomen kunnen PAK's gevormd worden. De vorming van PAK's wordt dus bevorderd door een chemisch reductieve atmosfeer, zoals bijvoorbeeld bij onvolledige verbranding. PAK's die op deze manier gevormd worden, zullen voor een groot deel gebonden worden aan de inerte roetdeeltjes via waterstofbindingen (11).

De samenstelling van de gevormde PAK's hangt van een aantal factoren af. Bij een toename van de brandstof-luchtverhouding nemen bijvoorbeeld de gehalten pyreen, fluoranteen, benzo(a)pyreen en benzo(e)pyreen toe, en de gehalten benzo(ghi)peryleen, antanteen en coroneen af. Andere factoren waar de hoeveelheid en de distributie van de afzonderlijke PAK's van afhangen zijn onder andere de samenstelling van het organisch materiaal, de verbrandingstempera-

tuur, de expositietijd aan hoge temperaturen en de aanwezigheid van andere stoffen die met de radikalen kunnen reageren.
In het algemeen worden bij de verbranding PAK's gevormd die nauwelijks alkyl-gesubstitueerd zijn. In oliën met een petroleumoorsprong komen daarentegen voornamelijk alkylgesubstitueerde PAK's voor.

1.3.3 Voorkomen

PAK's komen over de gehele wereld verspreid voor in zowel de lucht, het water en de bodem als in drinkwater en voedselprodukten. In tabel 1.2 is een overzicht gegeven van de gehalten (spreiding) van een aantal PAK's in oppervlaktewater, regenwater, drinkwater en op open zee. Uit de tabel blijkt dat de spreiding in de gehalten erg groot is. In het algemeen worden de hogere gehalten in de nabijheid van bronnen gemeten. Uit de gehalten in open zee blijkt echter dat PAK's ook over grotere afstanden verspreid worden.

1.4 Transport en transformaties

1.4.1 Transport

De mobiliteit van PAK's wordt voornamelijk bepaald door fysisch-chemische eigenschappen van de verbindingen en door hydro- en aerodynamische processen in de verschillende milieucompartimenten. PAK's kunnen globaal ingedeeld worden in twee groepen, namelijk in hogere PAK's (met een molecuulmassa M groter dan ca. 200-225), en in lagere PAK's. Het betreft hier een graduele verandering, geen absolute tweedeling. In de praktijk betekent dit dat de overgang van 5 naar 4 ringen van groot belang is ten aanzien van het milieugedrag van PAK's. De hogere PAK's zijn in het algemeen lipofiel, slecht oplosbaar in water en hebben een lage dampspanning (weinig vluchtig). Deze PAK's komen zowel in water als in de lucht voornamelijk aan deeltjes gebonden voor. Het transport wordt daarom voor een groot deel door hydro- en aerodynamische processen bepaald. Partitie- en diffusieprocessen spelen bij het transport van de hogere PAK's nauwelijks een rol.

De lagere PAK's zijn beter in water oplosbaar, minder lipofiel en hebben een hogere dampspanning (vluchtiger). Deze PAK's zijn in het algemeen mobieler in een milieucompartiment waardoor de ver-

Tabel 1.2 PAK-gehalten in een aantal milieucompartimenten (in $\mu g/m^3$)

Verbinding	Oppervlakte-water	Regen-water	Drink-water	Open zee-water
Antraceen	1000		1,1-59,7	
Fenantreen	0-1300		24-90	
Fluoranteen	4,7-1200	5,6-1460	7,2-133	3,5-100
Pyreen	2,0-530	5,8-27,8		1,6-2,5
Benz(a)antraceen	1,9-30,6*	3,2-12,3	0,4-10,7	0-1,3
Fluoreen	300		4-16	
Chryseen	7,6-62,0*			
Benzo(e)pyreen	3,4-30,8			
Benzo(e)fenantreen	1,0-9,1			
Benzo(j)fluoranteen	0,6-1,2	2,6-11,1		
Peryleen	0,2-520	0-1,0	0,1-1,4	0-0,2
Benzo(b)fluoranteen	0-320	4,4-840	0,6-45	0,5-9,0
Benzo(k)fluoranteen	0-400	1,6-450*	0,9-8,0	
Benzo(a)pyreen	0-13000	10-1000	0-1000	0,1-6
Benzo(ghi)fluoranteen	1,0-11,2*			
Benzo(ghi)peryleen	0-390	0-275	0,8-130	
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	0-350	0-1020	0,3-75	0,2-5,0
Antantreen	0,2-10,9			

*De tabel is overgenomen uit ref. 14. Alle gegevens zijn afkomstig van de Commissie van de Europese Gemeenschappen (12), behalve de met een sterretje aangegeven waarden, deze zijn overgenomen van Grimmer e.a. (13).

blijftijd korter is dan van de hogere PAK's.
Voor de adsorptie van PAK's aan deeltjes is het organisch-koolstofgehalte van de deeltjes de belangrijkste adsorbaateigenschap. Onder natuurlijke omstandigheden ligt de PAK-concentratie in waterige milieus in het algemeen meer dan een factor twee onder de

oplosbaarheid van de PAK's. De hoeveelheid PAK's die dan aan organisch materiaal kunnen absorberen is recht evenredig met de hoeveelheid PAK's die in oplossing blijven. De verdeling kan beschreven worden met de water-organisch koolstofverdelingscoëfficient K_{oc}. Met deze parameter kan het gedrag van PAK's in zowel het oppervlaktewater als in de bodem voor een belangrijk deel beschreven worden. Bij in het milieu voorkomende concentraties van deze PAK's in de bodem zijn ze vrijwel immobiel.

PAK's kunnen tenslotte door (foto-)chemische oxydatie en door biodegradatie en -transformatie worden omgezet. De reactie produkten zijn afhankelijk van de aard van het omzettingsproces. Hoewel de meeste PAK's lipofiel zijn vindt bioaccumulatie en -magnificatie van PAK's nauwelijks plaats omdat ze door de meeste organismen snel worden afgebroken. Slechts een aantal organismen kunnen PAK's niet of nauwelijks metaboliseren zoals wormachtigen, en schaal- en schelpdieren. In deze organismen worden PAK's op beperkte schaal wel gestapeld.

1.4.2 Transformaties

Onder invloed van zonlicht en in aanwezigheid van zuurstof kunnen PAK's worden omgezet in onder andere chinonen en dionen (fig. 1). Deze kunnen weer verder reageren met stikstof en zwaveloxyden tot onder andere nitro-PAK's.
De fotoreactiviteit van de afzonderlijke PAK's varieert sterk. Resultaten van laboratoriumexperimenten kunnen niet zonder meer naar natuurlijke systemen geëxtrapoleerd worden, omdat de reactiviteit mede afhankelijk is van het gebruikte oplosmiddel. In natuurlijke systemen zal de reactiviteit bovendien door een aantal milieufactoren beinvloed worden. In water neemt de reactiviteit met de diepte af doordat water en zwevende stof het zonlicht absorberen. De reactiviteit kan bovendien beinvloed worden door binding aan deeltjes of door de aanwezigheid van andere stoffen. In het oppervlaktewater zijn particulair-gebonden PAK's bijvoorbeeld reactiever dan PAK's in oplossing (11), terwijl aan vliegas gebonden PAK's minder reactief zijn (15a,15b).

Door foto-oxydatie kunnen PAK's zowel gedetoxificeerd als geactiveerd worden. Zo blijkt uit een aantal experimenten met antraceen, fluoranteen en pyreen dat de toxiciteit voor aquatische organismen onder invloed van zonlicht veel groter is dan bij afwezigheid van zonlicht (16,17). De verhoogde toxiciteit wordt waarschijnlijk niet veroorzaakt door de eindprodukten van de foto-oxydatie (16) maar door foto-sensibilisatie waardoor de cellulaire membranen van de organismen beschadigd worden (17).

Micro-organismen kunnen PAK's zowel door directe als door co-oxydatie afbreken. In aanwezigheid van zuurstof kunnen twee hydroxylgroepen in een aromatische ring worden ingebouwd. De hydroxylering vindt bij micro-organismen plaats via een dioxyethaan intermediair. Uit dit intermediair wordt een cis-dihydrodiol gevormd, waarna de aromatische ring enzymatisch gesplitst wordt. Na de ringsplitsing kan het molecuul door andere enzymen verder worden afgebroken (ß-oxydatie). Micro-organismen zijn niet tot volledige oxydatie van PAK's tot CO_2 en H_2O in staat. De produkten die gevormd worden zijn fenolen en zuren.
De mate van afbreekbaarheid varieert zowel per stof als per micro-organisme en kan bovendien door omgevingsfactoren beinvloed worden (bijvoorbeeld door enzyminductie). Globaal geldt dat de afbreekbaarheid afneemt met toenemend aantal zijketens en met toenemend aantal ringen van de PAK's. De afbreekbaarheid wordt ook bepaald door de plaats van de zijketens (in verband met reactieplaatsen). Of er ook extracellulaire afbraak optreedt is niet duidelijk. Wel is gebleken dat bacteriën PAK's zowel kunnen adsorberen, accumuleren als degraderen (18).

Veel onderzoek naar de afbraak van PAK's in sedimenten en gronden wordt onder optimale laboratoriumomstandigheden uitgevoerd.
In het veld is de afbraak in de regel langzamer dan onder laboratoriumomstandigheden. In de bodem wordt b.v. onder laboratoriumomstandigheden globaal de helft van de benzo(a)pyreen afgebroken in 1-2 weken. Afbraak tot achtergrondwaarden vindt plaats in 10-15 weken. In het veld duurt de afbraak van benzo(a)pyreen langer, namelijk de helft in ca. 20 weken en afbraak tot achtergrondwaarden ca. 1-1,5 jaar (18).

Uit een onderzoek naar de biodegradatie van de zes PAK's van Borneff in Rijnwater bleek dat in het water alleen fluoranteen redelijk goed werd afgebroken (19).
De afbraak van PAK's door hogere organismen verloopt anders dan bij micro-organismen. Bij hogere organismen wordt uit een areen-oxyde intermediair een trans-dihydrodiol gevormd. Dit dihydrodriol wordt niet verder afgebroken zoals bij micro-organismen, maar wordt getransformeerd tot polairdere (beter uitscheidbare) metabolieten. Door de vorming van het areen-oxyde intermediair kan de carcinogenese en de mutagenese van PAK's bij hogere organismen worden ingezet.

Het belangrijkste enzymsysteem dat bij het metabolisme van PAK's in hogere organismen betrokken is, is het Mixed Function Oxydase (MFO) systeem. Bij een hoge MFO-activiteit kan de metabole omzettingssnelheid van PAK's van dezelfde grootte-orde zijn als de opnamesnelheid. Het PAK-gehalte in het organisme blijft hierdoor laag. Organismen met een hoge MFO-activiteit zijn daarom slechte bio-indicatoren voor de gehalten van biologisch beschikbare PAK's. Een aantal organismen zoals wormen en schaal- en schelpdieren hebben een lage MFO-activiteit waardoor ze wel geschikte bio-indicatoren zijn (20).

1.5 Effecten van PAK's op aquatische en terrestrische systemen

In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de opname van PAK's door, en de effecten van PAK's op planten en dieren, en van de mogelijke gevolgen hiervan voor ecosystemen. In afzonderlijke paragrafen worden resp. water- en terrestrische systemen besproken. Op de opname van PAK's door, en de effecten op planten wordt in een aparte paragraaf dieper ingegaan vanwege het landbouwkundig en vooral volksgezondheidsbelang van gewassen. De humane toxicologie, met name de carcinogeniteit wordt in paragraaf 1.6 besproken.

1.5.1 Effecten van PAK's op aquatische systemen

In het aquatische milieu worden met name de hogere PAK's geadsorbeerd aan zwevende deeltjes. Hierdoor neemt de beschikbaarheid van deze PAK's sterk af. Het belangrijkste verwijderingsmechanisme is sedimentatie. Voor de lagere PAK's kunnen foto-oxydatie en verdamping mogelijk ook een rol spelen.
Eenmaal gesedimenteerd kunnen zowel de lagere als de hogere PAK's jaren in het sediment aanwezig blijven. De hoogste PAK-gehalten worden in de toplaag van het sediment gevonden. Door bioturbatie vindt wel menging van de bovenste sedimentlaag plaats.

Aquatische organismen kunnen een stof direct opnemen uit het water (via de celwand, huid of kieuwen), na adsorptie aan deeltjes of via het voedsel (via het maagdarmkanaal). In het laatste geval spreekt men van biomagnificatie, en anders van bioconcentratie. Waarschijnlijk is de directe opname van PAK's uit water het belangrijkste opnameproces (11). Sommige onderzoekers vinden echter dat biomagnificatie het belangrijkste is, bv Lu e.a. (21).
Het PAK-gehalte in organismen hangt sterk af van het vermogen tot metaboliseren van PAK's. De meeste vissen (en hogere organismen) kunnen PAK's goed metaboliseren waardoor de gehalten in deze organismen laag zijn. Andere organismen, zoals b.v. mosselen en garnalen, kunnen PAK's minder goed metaboliseren waardoor de gehalten hoger kunnen zijn. Door het metabolisme kunnen een aantal PAK's bovendien geactiveerd worden, waardoor o.a. de carcinogenese wordt ingezet (zie ook par. 1.4.2 en 1.6).
De concentratiereeks van de verschillende te onderscheiden subcompartimenten in een watersysteem is globaal als volgt;

sediment > waterplanten > insekten > vissen >> water

Over effecten van PAK's op waterorganismen onder veldomstandigheden zijn weinig gegevens bekend. Bij de interpretatie van toxiciteitsgegevens is bovendien het belang van fototoxiciteit van met name de lagere PAK's lange tijd onderschat.

Er zijn aanwijzingen dat bij vissen, en ook bij algen en platwormen, al dan niet neoplastische woekeringen (hyperplasieën) door PAK's worden veroorzaakt. Uit veldonderzoek blijkt dat PAK-gehal-

ten in matig verontreinigde gebieden waarschijnlijk al tot een verhoging van tumoren en leveraandoeningen kunnen leiden (22, 23, 24, 25). (Het "totaal"-PAK gehalte van het sediment bedroeg ca. 9.8-33 mg/kg, het benzo(a)pyreen gehalte tot ca. 2,5 mg/kg).
In een laboratoriumexperiment met extreem verontreinigd sediment uit de Elizabethrivier, Virginia USA ("totaal"-PAK gehalte 2500-3000 mg/kg), werden bij spot (*Leiostomus xanthurus*), een groot aantal effecten waargenomen, waaronder aantasting van de huid, kieuwerosie, veranderingen aan de lever en pancreas, afname lichaamsgewicht, afname van het aantal bloedlichaampjes en na enkele weken sterfte van meer dan de helft van de vissen (26). De vinnen die tijdens het zwemmen en het voedsel zoeken het meest intensief met het sediment in contact kwamen werden het eerste aangetast. In een overflow experiment waarbij de vissen niet meer direct met het sediment in aanraking konden komen werden de vinnen ook aangetast. Bovendien kregen alle vissen in het overflowexperiment glazige ogen, vergelijkbaar met staar.
Bij bodembewonende vissen is bovendien het voorkomen van een verhoogd aantal lipgezwellen in verband gebracht met het voorkomen van PAK's in het sediment (27). Een verhoogde tumorincidentie is ook waargenomen bij salamanders in met PAK's verontreinigde vloeivelden (28). Met name de PAK's met een hogere molecuulmassa zijn (verdacht) carcinogeen (zie par. 1.7).
Over ecologische effecten van het voorkomen van een verhoogd aantal tumoren in populaties is niets bekend. Het voorkomen van een verhoogd aantal tumoren zal vermoedelijk geen of nauwelijks invloed op de reproduktiviteit hebben. Dit zou betekenen dat de carcinogeniteit alleen effect heeft op het niveau van individuen, en niet op het niveau van soorten of ecosystemen. Mogelijk zijn op ecosysteem niveau een aantal andere effecten zoals verminderde reproduktiviteit, groei etc. belangrijker. De sterke verhoging van de toxiciteit van PAK's onder invloed van zonlicht (fototoxiciteit) kan wat dat betreft wel belangrijk zijn, met name voor de lagere PAK's. Deze komen onder natuurlijke omstandigheden in relatief grotere concentraties voor, en hebben bovendien een grotere biobeschikbaarheid.

1.5.2 Effecten van PAK's op terrestrische systemen.

In het terrestrische milieu komen de PAK's voornamelijk in de bovenste laag van de bodem terecht, waarbij de voornaamste bron natte en droge depositie is. Verontreiniging van de bodem door stort of voormalig bodemgebruik zijn in het algemeen minder belangrijk.
De depositiesnelheid van PAK's is o.a. afhankelijk van de grootte van de deeltjes waaraan de PAK's gebonden zijn, de fysisch-chemische eigenschappen van de afzonderlijke verbindingen en van het bodemoppervlak.
De microbiologische afbraak van PAK's is in terrestrische systemen groter dan in aquatische systemen. Als de PAK's zich in een teer- of oliematrix bevinden is de biologische beschikbaarheid en ook de microbiologische afbraak echter vrijwel nihil (29).
Over voedselketeneffecten van PAK's in terrestrische systemen is niets bekend. Het contact van organismen in een terrestrisch systeem met de omgeving is veel minder intensief dan in een aquatisch systeem, zodat bioconcentratie van minder betekenis is. De meeste organismen in terrestrische systemen zijn in staat om PAK's snel te metaboliseren. Ophoping van PAK's in terrestrische systemen vindt dan ook nauwelijks plaats.

In hoge concentraties kunnen PAK's bij een aantal diersoorten tumoren veroorzaken. Gegevens over kankerincidentie bij terrestrische organismen ontbreken. Te verwachten is dat de incidentie bij gewervelde organismen in het terrestrisch milieu kleiner is dan bij organismen in het aquatisch milieu omdat de bioconcentratie en -magnificatie veel geringer is.

Uit gegevens van Tinkopii e.a. (30) blijkt dat PAK's een aantal effecten op processen en organismen in de bodem kunnen veroorzaken, zoals bij toenemend PAK-gehalte (tot ca. 10 mg benzo(a)pyreen per kg droge stof) een toename van de nitrificatie en de celluloseafbraak en een toename van het aantal adinomyceten, sporevormende bacteriën en schimmels. Verder namen na de toediening van benzo(a)pyreen de dehydrogenase activiteit en de CO_2-produktie af. In de fosfatase activiteit werd geen verandering geconstateerd. Dertig dagen na de benzo(a)pyreen toediening was de CO_2-produktie

weer op het oorspronkelijke niveau (31). De primaire produktie door hogere planten wordt slechts bij zeer hoge PAK-gehalten geremd.
Samenvattend kan geconcludeerd worden dat er geen aanwijzingen zijn dat diffuse verontreiniging van PAK's effecten veroorzaakt in terrestrische ecosystemen. Sterke verontreiniging veroorzaakt mogelijk remming van bodemprocessen. Verder ontbreekt informatie over effecten op ecosysteem kenmerken (diversiteit, soorten aantal,etc.). Informatie over effecten van PAK's op organismen op zwaar verontreinigde bodems ontbreekt eveneens.

1.5.3 Opname door en effecten op gewassen

Verontreiniging van PAK's is ook van belang i.v.m. de landbouw, en vooral de volksgezondheid. Daarom wordt in deze paragraaf dieper ingegaan op de opname van PAK's door, en de effecten op gewassen. Atmosferische depositie wordt als de belangrijkste PAK-bron voor planten gezien (30,32,33,34). De gehalten zijn bij de aanwezigheid van een bron hoger, en nemen af met de afstand tot de bron (zie bijvoorbeeld ref. 32,33,35).
Sommige planten zijn in staat PAK's te synthetiseren, zij het in zeer kleine hoeveelheden. Wat in "blanco"-situaties aan PAK's in planten wordt gevonden zal echter in belangrijke mate bepaald worden door de achtergrondgehaltes in de lucht.
Planten kunnen PAK's via de wortels en na depositie via de bladeren opnemen. De opname, de distributie en het metabolisme kunnen per plantensoort sterk variëren (36,37,38). Bovendien is de opname uit de bodem afhankelijk van de concentratie. Bij de achtergrondwaarden (ca 0,1-0,5 mg benzo(a)pyreen per kg grond) is het gehalte van benzo(a)preen in de bodem circa 1-100 maal hoger dan het gehalte in de plant. Bij een toename van de benzo(a)pyreengehalten in de bodem neemt het gehalte in de plant evenredig toe. De toename in de plant is wel minder sterk dan de toename in de bodem. Bij een benzo(a)pyreengehalte in de bodem boven de achtergrondwaarden (boven ca. 0,5 mg/kg grond) is het gehalte in de plant 100-10.000 maal lager dan het gehalte in de bodem. Beneden de 0,1 mg BaP/kg bodem is de opname van benzo(a)pyreen door de plant in

het algemeen niet meer aantoonbaar (39,40). De opname verschilt niet alleen per plantensoort, maar ook per verbinding (41,42). Naast de plantensoort en het type PAK zijn voor de opname de eigenschappen van de grond van belang, zoals bijvoorbeeld het gehalte aan organische koolstof. Op humusrijke gronden is de toename in de plant b.v. geringer dan op zandige gronden (43).
Met radioactief gemerkte PAK's is geconstateerd dat in geringe mate PAK's vanuit de wortel naar de rest van de plant worden getransporteerd. Het PAK-gehalte in de bovengrondse delen wordt echter voornamelijk bepaald door de depositie vanuit de lucht. Opname vanuit de bodem zal alleen in bodems met een laag absorptief vermogen een rol kunnen spelen in de PAK-gehalten van met name de ondergrondse delen van planten.

In het algemeen kan gesteld worden dat in groene delen de meeste PAK's aanwezig zijn. In meer zetmeelrijke delen (wortels, knollen, vruchten) is het gehalte vaak maar 1-10% van het gehalte van de groene delen. In bijvoorbeeld aardappels (44), wortels (45) en appels (33) is de PAK-verontreiniging sterk geconcentreerd in de schil. Het gehalte in het vruchtvlees is vaak een factor tien lager dan het gehalte in de schil. Waarschijnlijk hangt de accumulatie van PAK's in de schil samen met het duidelijk apolaire karakter van de schil.

Planten met brede bladeren, met bladeren in horizontale stand, met een lange expositieduur en met een dikke waslaag zullen hogere PAK-gehalten in de bladeren hebben dan planten die deze eigenschappen niet hebben. Een duidelijk voorbeeld is boerenkool die én een lange expositieduur én grote, platte bladeren en een dikke waslaag op het blad heeft. Afhankelijk van de plantensoort kan een belangrijk deel van de PAK's aan de plant geadsorbeerd zijn. Zo wordt bij het wassen van spinazie het PAK-gehalte met 20% verminderd, maar op het PAK-gehalte van boerenkool heeft wassen vrijwel geen effect (46). Shabad (47) vermeldt dat zelfs 14-94% van de PAK van de groente afwasbaar is (30 min).
PAK's worden door planten voor een belangrijk deel gemetaboliseerd, zoals onder andere uit onderzoek met radioactief gemerkte

benzo(a)pyreen blijkt (30,36,37). Een groot deel van de PAK's wordt ingebouwd in het plantenmateriaal zoals grote polymeren en aminozuren, of wordt omgezet tot CO_2 (48). Ook zijn er diverse metabolieten van benzo(a)pyreen gevonden zoals chinonen, fenolen en diolen (49,50,51). In het algemeen worden bij lage PAK-gehalten in de plant de PAK's vrijwel geheel gemetaboliseerd.
Het effect van PAK's op planten is afhankelijk van de eigenschappen van de verbindingen, de PAK-concentratie en de soort plant. Bij lage concentraties tot circa 20-50 µg benzo(a)pyreen per liter voedingsvloeistof treedt er vaak een stimulerend effect op groei, eiwitgehalte en dergelijke op. Dit geldt zowel voor algen als voor diverse groenten. Het groeistimulerende effect is tot nu toe nog niet verklaard. Gräf en Nowak (52) merkten op dat de groeibevorderende werking positief gecorreleerd is met de mate van carcinogeniteit. Bij zeer hoge concentraties, boven de 3000 µg benzo(a)pyreen/liter voedingsvloeistof gaan negatieve effecten op de groei duidelijk optreden.
Waarschijnlijk treden ook fototoxische effecten van PAK's op planten op. Onder invloed van licht kunnen op het blad gele en zwarte verkleuringen en misvormingen ontstaan, die zijn te voorkomen met anti-oxydantia (53).

1.6 Humane toxicologie

1.6.1 Inleiding

De PAK's staan sterk in de belangstelling vanwege de vermeende carcinogene werking voor de mens. Al enkele eeuwen geleden legde men verband tussen het voorkomen van scrotumkanker bij schoorsteenvegers en de beroepsmatige blootstelling aan teer en roet en later benzo(a)pyreen.
Sindsdien zijn er veel dierexperimenten uitgevoerd om de carcinogeniteit van PAK's aan te tonen. Bij carcinogene stoffen wordt een onderscheid gemaakt in stoffen die initiator zijn, en stoffen die promoter zijn. Initiators leiden na een langdurige blootstelling tot een verhoogde tumorincidentie. Een éénmalige toediening van een initiator gevolgd door een langdurige toediening van een promoter leidt eveneens tot een verhoogde tumorincidentie. Een

langdurige toediening van alleen een promoter leidt niet tot een verhoogde tumorincidentie. Voor initiators gelden geen drempelwaarden, voor promoters wel. De drempelwaarden zijn af te leiden uit dosis-effect relaties.
Uit de dierexperimenten blijkt dat PAK's initiator, promoter of niet-carcinogeen kunnen zijn. Dit is afhankelijk van de structuur van de PAK's. Directe bewijzen voor de carcinogeniteit van PAK's voor de mens zijn er tot nu toe niet.
Mutageniteit van PAK's is in een groot aantal experimenten met bacteriën en in celkweken van proefdieren aangetoond. Er bestaat een correlatie tussen de carcinogene en mutagene werking van PAK's (54). Over andere toxische effecten dan carcinogene en mutagene effecten van PAK's bij de mens is weinig bekend.

In de volgende paragrafen zal nader ingegaan worden op de carcinogeniteit van PAK's bij proefdieren en de mens.

1.6.2 Carcinogeniteit van PAK's bij proefdieren

In de IARC-monografieën (14) worden van 48 PAK's de carcinogeniteitsgegevens uit dierproeven besproken. PAK's zijn de eerste stoffen, waarvan de carcinogene werking in dierproeven is aangetoond. Benzo(a)pyreen en dibenz(a,h)antraceen veroorzaakten tumoren bij herhaalde toediening op de huid van muizen (55). Hoewel veel verschillende toedieningsroutes mogelijk zijn, richtten de meeste studies zich op de inductie van huidtumoren.
Er wordt gebruik gemaakt van twee typen muizehuid bio-assays nl. één met herhaalde toediening gedurende een lange periode en één met een enkele dosis gevolgd door langdurige toediening van een promoter. In de eerste test betekent een produktie van significante aantallen tumoren dat de stof tumorinitiator is. Bij de tweede test betekent dit, dat de stof tumorpromoter is.
Orale toediening van PAK's aan ratten kan resulteren in tumoren aan verschillende organen (o.a. longen, maag). Blootstelling aan PAK's via inhalatie of intratracheale injecties kan bij lage concentraties tumoren aan de ademhalingswegen veroorzaken. Hoewel benzo(a)pyreen bij orale of tracheale toediening minder effect heeft dan andere PAK's, vertoont benzo(a)pyreen bij muizehuid-

experimenten een hoge potentie voor tumorinductie (56). De inductie van huidtumoren door PAK's wordt gezien als een twee-stapsproces, waarbij een irreversibele initiatiestap gevolgd moet worden door een promotiestap. Sommige PAK's zijn alleen initiator (o.a. dibenz(a,c)antraceen, chryseen, benz(a)antraceen) of zowel initiator als promoter (benzo(a)pyreen, dibenz(a,h)antraceen, dibenzo(a,h)pyreen, dibenzo(i)pyreen). Enkele niet-carcinogene PAK's zoals pyreen en fluoranteen kunnen wel cocarcinogeen werken (56).
Duidelijk is, dat men voorzichtig moet zijn bij het evalueren van het carcinogeniteitsrisico indien men PAK beschouwt als één groep of als men benzo(a)pyreen neemt als representant voor de hele groep van PAK's.
Een belangrijk aspect bij het evalueren van carcinogeniteitsrisico's is het al of niet aanwezig zijn van een drempelwaarde (no-effect-level). Over het algemeen blijken er geen aanwijzingen te zijn voor het bestaan van een drempelwaarde voor PAK's. Dit betekent dat elke dosis, hoe laag ook, een carcinogene werking kan hebben. Tumorvorming door benzo(a)pyreen kan goed beschreven worden met een lineair twee-stapsmodel zonder drempelwaarde. Ook kan er sprake zijn van een "multi-hit" proces, waarbij verschillende stoffen, o.a. met cocarcinogene werking en andere omgevingsfactoren een rol spelen (56).

In tabel 1 is het resultaat weergegeven van de IARC-evaluatie van 48 PAK's op basis van carcinogeniteitsgegevens uit dierproeven. Omdat gegevens over carcinogeniteit bij de mens ontbreken wordt door de IARC voorgesteld om uit practische overwegingen stoffen met voldoende bewijs van carcinogeniteit in proefdieren te beschouwen als stoffen met een carcinogeniteitsrisico voor de mens. De carcinigeniteit van fluoranteen (volgens de IARC-evaluatie geen bewijs) staat momenteel ter discussie (57). De stof is tamelijk vluchtig en carcinogeniteitsstudies waarbij de stof op de huid wordt aangebracht zouden daarom minder geschikt kunnen zijn. Na de IARC-evaluatie werd fluoranteen positief bevonden in de "newborn mouse lung assay" (58) en in vrijwel alle mutageniteitstesten werd ook een positief resultaat gevonden.

Tabel 1.4 Mate van bewijs van de carcinogeniteit van PAK's in dierexperimenten (14)

Mate van bewijs (*)	Verbinding	Aantal ringen	Molecuul-gewicht	Opmerking
voldoende bewijs	benz(a)antraceen	4	228	
	benzo(b)fluoranteen	5	252	
	benzo(j)fluoranteen	5	252	
	benzo(k)fluoranteen	5	252	
	benzo(a)pyreen	5	252	
	dibenz(a,h)acridine	5	279	(N-bevattend)
	dibenz(a,j)acridine	5	279	(N-bevattend)
	dibenz(a,h)antraceen	5	278	
	7H - dibenzo(c,g)carbazol	5	267	(N-bevattend)
	dibenzo(a,e)pyreen	6	302	
	dibenzo(a,h)pyreen	6	302	
	dibenzo(a,i)pyreen	6	302	
	dibenzo(a,l)pyreen	6	302	
	indeno(1,2,3-cd)pyreen	6	276	
	5-methylchryseen	4	242	(gemethyleerd)
beperkt bewijs	antantreen	6	276	
	benz(c)acridine	4	229	(N-bevattend)
	carbazol	3	167	(N-bevattend)
	chryseen	4	228	
	cyclopenta(c,d)pyreen	5	226	
	dibenz(a,c)antraceen	5	278	
	dibenz(a,j)antraceen	5	278	
	dibenzo(a,e)fluoranteen	6	302	
	2,3,4- en 6-methylchrysenen	4	242	(gemethyleerd)
	2-methylfluoranteen	4	216	(gemethyleerd)
onvoldoende bewijs	benz(a)acridine	4	229	(N-bevattend)
	benzo(ghi)fluoranteen	5	226	
	benzo(a)fluoreen	4	216	
	benzo(b)fluoreen	4	216	
	benzo(c)fluoreen	4	216	
	benzo(ghi)peryleen	6	276	
	benzo(c)fenantreen	4	228	
	benzo(e)pyreen	5	252	
	coroneen	7	300	
	1,4-dimethylfenantreen	3	206	(gemethyleerd)
	fluoreen	3	166	
	1-methylchryseen	4	242	(gemethyleerd)
	3-methylfluoranteen	4	216	(gemethyleerd)
	1-methylfenantreen	3	192	(gemethyleerd)
	peryleen	5	252	
	fenantreen	3	178	
	trifenyleen	4	228	
geen bewijs	antraceen	3	178	
	fluoranteen**	4	202	
	pyreen	4	202	

*

1) Voldoende bewijs
Als er ten minste drie positieve resultaten behaald werden in minstens twee van de drie testsystemen waarin DNA-beschadiging, mutageniteit of chromosomale afwijkingen getoetst worden. Als twee positieve resultaten op hetzelfde biologische testsysteem betrekking hebben, moeten ze betrekking hebben op systemen met verschillende biologische complexiteit.

2) Beperkt bewijs
Als er ten minste twee positieve resultaten behaald werden, of voor verschillende testsystemen, of in systemen van verschillende biologische complexiteit.

3) Onvoldoende bewijs
Als er te weinig data, of tegenstrijdige data, bekend zijn.

4) Geen bewijs
Als er verscheidene negatieve resultaten behaald zijn in verschillende korte tests in verschillende testsystemen en op verschillende biologische complexiteitsniveau. Als bepaalde testsystemen niet voldoende onderzocht zijn, wordt dit aangegeven.

** Volgens de IARC-evaluatie zijn er geen bewijzen dat fluoranteen carcinogeen is. Dit staat momenteel echter sterk ter discussie. In hoofdstuk 6 e.v. wordt fluoranteen, in afwijking van de IARC-evaluatie, bij de categorie "onvoldoende bewijs" ingedeeld.

1.7 Normen

Ten aanzien van het voorkomen van PAK's in het oppervlaktewater gaat de regelgeving, zowel nationaal als in EG-verband, uit van de zes PAK's van Borneff. Door de WHO zijn de zes PAK's van Borneff in 1971 aangewezen als indicatoren voor de verontreiniging van het oppervlaktewater met PAK's (7). In 1975 is door de EG voor de som van de gehalten van de zes PAK's van Borneff in voor drinkwater bestemd oppervlaktewater een grenswaarde vastgesteld van 1000 $\mu g/m^3$, met een overschrijding van ten hoogste 5% van het aantal waarnemingen (EG-richtlijn 75/440/EEG). In 1980 is door de EG voor de zes PAK's van Borneff een grenswaarde van 200 $\mu g/m^3$ voor drinkwater vastgesteld (EG-richtlijn 80/778/EEG). Deze grenswaarden zijn door Nederland voor het drinkwater overgenomen (Waterleidingbesluit 1983) .
In het IMP-Water '80-'84 is voor de basiskwaliteit van de Nederlandse oppervlaktewateren een absoluut gehalte van 200 $\mu g/m^3$ voor

de som van de zes PAK's van Borneff als norm vastgesteld (59). In het IMP Water '85-'89 is voor de basiskwaliteit de norm voor de zes PAK's van Borneff herzien tot een jaarmediaan voor de gehalten van 100 $\mu g/m^3$ (60).
De waternormstelling is bovendien gekoppeld aan normvoorschriften voor de bepaling van PAK's. De normvoorschriften gelden alleen voor de bepaling van de zes PAK's van Borneff in water (NEN 6524 en NEN 6525).

Door de Werkgroep Normering van het onderwaterbodemoverleg tussen Rijkswaterstaat en het Directoraat Generaal voor de Milieuhygiëne zijn adviesnormen voor o.a. PAK's in de onderwaterbodem geformuleerd (61). Bij deze adviesnormen wordt van drie niveaus uitgegaan, nl. streefwaarden (aanvaardbaar voor de lange termijn), richtwaarden (voorlopig toelaatbaar maar verbetering gewenst), en grenswaarden (onacceptabel, terugdringen verontreiniging krijgt hoge prioriteit).
Voor de zes PAK's van Borneff zijn per PAK de volgende adviesnormen voorgesteld; nl. een streefwaarde van 50 $\mu g/kg$ droog materiaal, een richtwaarde van 100 $\mu g/kg$ en een grenswaarde van 3500 $\mu g/kg$. Het betreft hier mediaanwaarden gebaseerd op bodems met een organisch koolstof gehalte van 5%. Anders dan bij de normering van de PAK-gehalten in het oppervlaktewater wordt hier dus uitgegaan van de afzonderlijke zes PAK's van Borneff

In het IMP-lucht 1985-1989 wordt een interimgrenswaarde voor het benzo(a)pyreengehalte in de buitenlucht van 5 ng/m^3, en een interim streefwaarde van 0,5 ng/m^3 voorgesteld. De grens- en streefwaarden voor benzo(a)pyreen in de buitenlucht zullen in 1987 of later definitief worden vastgesteld (62). Bij de vaststelling van de interimstreefwaarde is rekening gehouden met het advies van de Gezondheidsraad (54) en het RIVM (62). Hierin wordt geadviseerd om ernaar te streven dat de achtergrondconcentratie van 1 ng/m^3 niet overschreden wordt. Hierbij wordt er impliciet van uitgegaan dat het benzo(a)pyreengehalte als indicatief voor het totale PAK-gehalte beschouwd mag worden.

Voor zowel water als lucht bestaan geen emissienormen. De bestrijding van de emissies is in beide gevallen via de vergunningverlening geregeld (zie par. 2.4).

Voor de bodem zijn in de Discussienotitie Bodemkwaliteit voor lopige referentiewaarden vastgesteld voor 13 PAK's (tabel 1.5). Voor de individuele PAK's geldt een referentiewaarde van 25 µg/kg d.s. bij een organisch koolstofgehalte van 10%. Voor de som van de individuele stoffen in deze groep geldt een waarde van 50 µg/kg d.s. (bij 10% organisch koolstof). Bij de beoordeling van de kwaliteit van een bodem kunnen de aangegeven waarden voor een standaardbodem geextrapoleerd worden naar de desbetreffende bodem door te delen door 10 en te vermenigvuldigen met het organisch stofgehalte. Deze streefwaarden zijn afgeleid uit de normen genoemd in het Waterleidingbesluit van 1984. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat de grondwaterkwaliteit moet voldoenaan de kwaliteitseisen voor drinkwater (63).
In de Leidraad Bodemsanering worden voor zes PAK's toetsingswaarden ten behoeve van de beoordeling van de concentratieniveaus van deze PAK's in de bodem gegeven. De toetsingswaarden gelden voor saneringsonderzoek en dienen te worden beschouwd in samenhang met het gebruik van de bodem en de lokale verontreinigingssituatie (64).
De referentiewaarden (A-waarden) uit de Leidraad Bodemsanering en de voorlopige referentiewaarde uit de Discussienotitie Bodemkwaliteit zijn nog niet op elkaar afgestemd. Dit zal op korte termijn wel gebeuren.
De Leidraad Bodemsanering bevat tevens indicatieve richtwaarden voor de grondwaterkwaliteit. In tabel 1.6 zijn deze indicatieve richtwaarden weergegeven
Voor consumptie-artikelen zijn geen normen opgesteld. Ook bestaan er voor PAK's geen ADI-waarden.

Tabel 1.5 Polycyclische aromatische koolwaterstoffen waarvoor in de Discussienotitie Bodemkwalieit 1986)een voorlopige referentiewaarde voor de bodem is vastgesteld.

acenatyleen	benz(a)antraceen
fluoreen	chryseen
fenantreen	benzo(k)fluoranteen
antraceen	benzo(a)pyreen
fluoranteen	benzo(ghi)peryleen
pyreen	

Tabel 1.6 Toetsingstabel voor de beoordeling van de concentratieniveaus van PAK's in de bodem bij saneringsonderzoek.*
(uit: Leidraad Bodemsanering 1983)

	Grond (mg/kg d.s.)			Grondwater (µg/l)		
	A	B	C	A	B	C
naftaleen	0,1	5	50	0,2	7	30
athraceen	0,1	10	100	0,1	2	10
fenantreen	0,1	10	100	0,1	2	10
fluoranteen	0,1	10	100	0,02	1	5
pyreen	0,1	10	100	0,02	1	5
benz(a)pyreen	0,05	1	10	0,01	0,2	1
totaal polycyclische koolwaterstoffen	1	20	200	0,2	10	40

A = referentiewaarde
B = toetsingswaarde t.b.v. (nader) onderzoek
C = toetsingswaarde t.b.v. sanerings(-onderzoek)

* De concentraties dienen te worden beschouwd in samenhang met het gebruik van de bodem en de lokale verontreinigingssituatie.

Literatuur hoofdstuk 1

1 Vaessen H.A.M.G., P.L. Schuller, A.A. Jekel, A.A.M. Wilbers
Polycyclic aromatic hydrocarbons in selected foods;analysis and occurence.
Toxicological and Environmental Chemistry, 7, 297-324, 1984

2 De Raat W.K., F.L. Schulting, E. Burghardt, F.A. de Meijere
Application of polyurethane foam (PUF) for sampling volatile mutagens from ambient air.
MT-TNO publicatie no P 86/21

3 De Raat W.K.(MT-TNO), persoonlijke mededeling

4 Evaluatie van de emissiemetingen aan de vijf vuilverbrandings-installaties in Zuid-Holland in 1983
PWZH, hoofdrapport + aanvullingen, 1985

5 Van IJssel F.W.
Emissiemetingen van polycyclische aromatische koolwatyerstoffen (PAK) aan met hout gestookte verbrandingsinstallaties.
IMG-TNO, rapport G 1239, oktober 1983

6 Borneff J., H. Kunte
Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden XXVI. Routinemethode zur Bestimmung von polyzyklischen Aromaten imm Wasser.
Arch. Hyg. Bakt., 153, 220-229, 1969

7 International standards for drinking water.
WHO, Geneva, third edition 1979.

8 Kunte H.
Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) nach der Trinkwasser-Verortnung; Untersuchung über mögliche Störungen durch andere PAK.
Z. Anal. Chem., 301, 287-289, 1980

9 Stober I., R. Reupert
Verfahren zur Routinebestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gewässern mittels der Hochleistungs-Flussigkeitschromatographie.
Vom Wasser, 56, 115-130, 1981

10 Hofstraat J.W., H.J.M. Jansen, G.Ph.Hoornweg, C. Gooijer, N.H. Velthorst, W.P. Cofino
Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in harbour sediment via high-resolution Shpol'skii spectroscopy.
Intern. J. of Environm. Anal. Chem., 21(4), 299-332, 1985.

11 Neff J.M.
Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment.
Sources, fates and biological effects.
AppliedPublishers Ltd. London, UK, 1979.

12 Commission of the European Communities
Concerted action.Analysis of organic micropollutants in water.

COST 64 b bis, 3rd ed., Vol 11, Luxembourg 1979.

13 Grimmer G., D. Schneider, G. Dettbarn
The load of different rivers in the Federal Republic of Germany by polycyclic aromatic hydrocarbons.
Vom Wasser, 56, 131-144, 1981

14 International Agency for Research on Cancer
IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans Vol 32
Polynuclear aromatic compounds, part 1.Chemical, environmental and experimental data.
WHO, France, 1983.

15a Korfmacher W.A., D.F.S. Natusch, D.R. Taylor, G. Mamantov, E.L. Wenry
Oxidative transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash.
Science 207, 763-765, 1980
Uit:P. Flohr Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in de bodem.Een literatuurstudie. IVM-rapport 82/15, Amsterdam, 1982. (zie ook ref. 18)

15b Korfmacher W.A., e.a.
Resistance to photochemical decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons vapor-adsorbed on coal fly-ash.
Environ. Sci. Technol. 14, 1094-1099, 1980.
Uit:zie ref.15a en 18

16 Allred P.M., J.P. Giesy
Solar radiation-induced toxicity of anthracene to Daphnia Pulex.
Environmental Toxicology and Chemistry, 4, 219-226, 1985

17 Kagan J., E.D. Kagan,I.A. Kagan, P.A. Kagan, S. Quigley
The phototoxicity of non carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms
Chemosphere, 14, 1829-1834, 1985

18 Horitsu H., M.Sugiura, M. Tomoeda
Studies on the adsorption of toxic organic compounds by microorganisms.1.Behaviour of yeast and bacteria with respect to the adsorption of benzo(a)pyrene.
Hakko Kogaku Kaishi 55 (1), 51-55, 1977
Uit:C.A.M. van Gestel;Polycyclische aromatische koolwaterstoffen: bronnen en verspreiding in het milieu;gedrag en afbraak in de bodem en opname in planten .
RIVM Doc/Tox 300/322, maart 1984

19 Hellman H.
Abbau Biogener Kohlenwasserstoffe
Vom Wasser 54, 81-92, 1980

20 Van der Naald W.G.H., W.A. Bruggeman
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen in het Nederlandse aquatische milieu
CML-DBW/RIZA, conceptrapport, Leiden/Lelystad, juni 1986

21 Lu P.-Y., R.L. Metcalf, N. Plummer, D. Mandel
The environmental fate of three carcinogens:Benzo(a)pyrene, benzidine and vinylchloride evaluated in laboratory model ecosystems.
Arch. Environ. Cont. Tox., 6, 129-142, 1977
Uit:zie ref. 15 en 18

22 Krahn M.M., M.S. Myers, D.G. Burrows en D.C. Malins
Determination of metabolites of xenobiotics in the bile of fisch from polluted waterways.
Xenobiotica, 14 (8), 633-646, 1984

23 Malins D.C., B.B. McCain, S-L. Chan, M.S. Myers, J.T. Landahl, P.G. Prohaska, A.J. Friedman, L.D. Rhodes, D.G. Burrows, W.D. Gronlund, H.O. Hodgins.
Chemical pollutants in sediments and diseases of bottomdwelling fish in Puget Sound, Washington.
Environ. Sci. Technol. 18, 705-713, 1884

24 Malins D.C., M.S. Myers en W.T. Roubal
Organic free radicals associated with iodopathic liver lesions of English Sole (Parophrys vetulus) from polluted marine environments.
Environ. Sci. Technol., 17, 679-685, 1985

25 Malins D.C., M.M. Krahn, D.W. Brown, L.D. Rhodes, M.S. Myers, B.B. McCain en S.L. Chan
Toxic metals in marine sediments and biota from Mukkiteo,Washington: Relationships with hepatic neoplasms and other hepatic lesions in English Sole (Parophrys vetulus).
National Cancer Institute, 74, 487-494, 1985

26 Hargis W.J. jr.,M.H. Roberts jr. en D.E. Werner
Effects of contaminated sediments and sediment-exposed effluent water on an estuarine fish: acute toxicity.
Marine Environmental Research, 14, 337-354, 1984

27 Sonstegardt R.A.
Environmental carcinogenesis. Studies in the fishes of the Great Lakes of North America
Ann. N. Y. Acad. Sci., 298, 261 - 264,1977

28 Rose F.L.
Tissue Lesions of tiger salamanders (*Amblystema tigrinuus*): Relationships to sewage effluents
Ann. N. Y. Acad. Sci., 298, 270 - 279, 1977

29 Fritz W.
Modeluntersugungen zum Verhalten von Benzo(a)pyren im Boden
Z. Ges. Hyg. 29, 7, 1983

30 Tonkopii N.I., V. Ya. Rozanova, Yu. Ya. Mazel
Experimental study of the possibility of benzo(a)pyrene uptake by plants.
Rast. Khim. Kantserogeny (Simp.) 1th, 1976, 97-99, 1979
Uit:zie ref 18

31 Vishenkova E.M. et all.
Effects of Benzo(a)pyrene on soil biological activity
Terr. Inst. Eksp. Metereol. , Ser. "Zagyryaz Prir. Soed.",10, 66 -71, 1980 (Chem. Abstract 94 ,1981, 151605-t)

32 Kolar L., e.a.
Contamination of soil, agricultural plants and vegetables by 3, 4-benzo(a)pyren in the surroundings of Ceske Budejovice.
Ceske Hyg., 20, 135-139, 1975
Uit:zie ref 18

33 Fritz W., R. Engst
Neue Ergebnisse zur umweltbedingten Kontamination von lebensmitteln mit Krebserregenden Kohlenwasserstoffen.
Techn. Umweltschutz 10, 148-172, 1975
Uit:zie ref. 15 en 18

34 Gao Z., e.a.
Carcinogenic Benzo(a)pyrene pollution in the soil-plant system.
Huanjing Kexue Xuebao 1 (1), 12-30, 1981
Uit:zie ref.18

35 Payer H.D., e.a.
Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in cultivated microalgae.
Naturwissenschaften, 62 (11), 536-537, 1975
Uit:zie ref. 18

36 Blum S.C., R.E. Swarbrick
Hydrophonic growth of crops in presence of ^{14}C-benzo(a)pyrene.
Preprs. Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc. 20, 869-875, 1975
Uit:zie ref. 18

37 Blum S.C., R.E. Schwarbrick
Hydrophonic growth of crops in solutions saturated with ^{14}C-benzo-(a)pyrene.
J. Agric. Food Chem. 25, 1093-1096, 1977
Uit:zie ref. 15 en 18

38 Harms H.
Metabolisierung von Benzo(a)pyren in pflanzenlichen Zellsuspensions kulturen und Weizenkeimpflanzen.
Landbouwforch. Volkenrode, 25 (2), 83-90, 1975
Uit:zie ref. 15 en 18

39 Perelygin V.M., e.a.
A proposed permisseble level for benzo(a)pyrene in soil.
Gig. Sanit. 8, 14-17, 1980
Uit:zie ref. 18

40 Gorska E., Gorski T.
Benzo(a)pyrene in the soil and potatoes
Bromatol. Chem. Toksykol., 13, 257-262, 1980
Uit:zie ref. 15 en 18

41 Wagner K.H., I. Siddiqi
Der stofwechsel von 3, 4-benzpyren und 3, 4-benzfluoranthen im Sommerweizen.
Z. Pflanzenernahr. Bodenkd., 127, 211-218, 1970
Uit:zie ref. 18

42 Wagner K.H., I. Siddiqi
Die Speicherung von 3, 4-benzfluoranthen in Sommerweizen und Sommerroggen.
Z. Pflanzenernahr. Bodenkd., 130, 241-243, 1971
Uit:zie ref. 15 en 18

43 Pavlova N.A., I.L. Donina
Importance of the solubility of benzo(a)pyrene on water on its transport from the soil into plants.
Rast. Khim. Kantserogeny (Simp.) 1th, 1976, 99-100, 1979
Uit:zie ref.18

44 Shabad L.M., Y.L. Cohan
The contents of benzo(a)pyrene in some crops.
Arch. Geschwulstforch., 40, 237-243, 1972
Uit:zie ref. 15 en 18

45 Siegfried R.
Einfluss von Mullkompost auf den 3, 4-benzpyren-Gehalt von Mohren und Kopfsalat.
Naturwissenschaften 62, 300, 1975
Uit:zie ref. 15 en 18

46 Unterholzner O.
Krebsauslosende Substanzen im Gemuse.
Der Erwerbsgartner 32, 1393-1395, 1972
Uit:zie ref.18

47 Shabed L.M.
On the distribution and fate of the carcinogenic hydrocarbon benzo-(a)pyrene in soil.
Fd. Cosm. Toxicol. 6, 568-569, 1968
Uit:zie ref 18

48 Durmishidze S.V., T.V. Devdariani, L.K. Kavtaradze, L.Sh. Kvarskhava
Assimilation and conversion of 3, 4-benzpyrene by plants under sterile conditions.
Doklady Akademi Nauk SSSR (Biochem. sect.), 218, 1468-1471, 1974
Uit:zir ref. 15

49 Muller H.
Aufnahme von 3, 4-benzpyren durch Nahrungspflanzen aus kunstlich ausgereicherten Substraten.
Z. Pflanzenernahr. Bodenkd. 6, 885-895, 1976
Uit:zie ref 15 en 18

51 Van der Trenck Th., H. Sandermann

Oxygenation of benzo(a)pyrene by plant microsomal fractions.
FEBS-Letteres 119, 227-231, 1980
Uit:zie ref. 15

52 Graf W., W. Nowak
Promotion of growth in lower and higher plants carcinogenic polycyclic aromatics.
Arch. Hyg. Bakt. 150, 513-528, 1966
Uit:zie ref 15

53 Halbwachs G.
Tar vapors as a cause of injuries to plants.
Proc. 1-st Eur. Congr. Air. Poll. Wageningen, 22-27 april 1968, 167-172
Uit:zie ref. 15

54 Advies inzake Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in de Buitenlucht. Advieswaarden voor de kwaliteit van de buitenlucht.
Gezondheidsraad, rapportno 40, 's-Gravenhage, 6 december 1984

55 International Agency for the Research on Cancer
Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man:Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds. Volume 3
WHO, 1973

56 Santodonato J., Ph. Howard, D. Basu
Health and ecological assesment of polynuclear aromatic hydrocarbons.
Journal of environmental pathology and toxicology, 5,(1), 1981

57 Van der Heijden C.A. (RIVM), persoonlijke mededeling.

58 Busby e.a.

Carcinogenisis 5, (10), 1311, 1984

59 Indicatief Meerjaren Programma water 1980-1984
Ministerie van Verkeer en Waterstaat, 1980

60 Concept Indicatief Meerjaren Programma water 1985-1989
Ministerie van Verkeer en Waterstaat, 1985

61 Onderwaterbodem Overleg RWS-DGMH
Interimrapport van de werkgroep:normering.
RWS-DGMH, november 1985

62 Indicatief Meerjaren Programma lucht 1095-1989
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, september 1984.

63 Discussienotitiwe bodemkwaliteit
Ministerie van VROM, 1986.

64 Leidraad Bodemsanering.

Staatsuitgeverij 1983

65 Tuinstra L.G.M., W.A. Traag, J.M.P. van Trijp, P. van Lune, D. Wiersma en B.J. van Goor
Onderzoek over gehalten aan polycyclische aromaten in Nederlandse land- en tuinbouwprodukten
RIKILT-rapport 85.64 d.d. 10 juni 1985, tevens verschenen als Nota 142, 1985, van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.

2. EMISSIES

2.1 Inleiding

PAK's worden voornamelijk gevormd bij de pyrolyse en de onvolledige verbranding van organisch materiaal en komen verder voor in fossiele brandstoffen en in sommig biologisch materiaal.
PAK's hebben geen eigenschappen op grond waarvan ze industrieel toegepast worden. Ze kunnen wel in grote hoeveelheden voorkomen in industriële produkten, met name in produkten uit de olie-industrie (creosootolie, teer, etc.), cokesfabrieken en de koolteerverwerking.

Een inventarisatie van PAK-emissies is moeilijk omdat het een grote groep verbindingen betreft, die bij emissie qua samenstelling zowel kwalitatief als kwantitatief kan fluctueren.
In dit hoofdstuk wordt aan de hand van een schatting van de benzo(a)pyreenemissie en gegevens over de samenstelling van PAK-emissies en PAK-concentraties een schatting van de totale PAK-emissie gegeven. Hierbij wordt een onderverdeling in hogere en lagere PAK's gemaakt (zie hst 1).
De geschatte emissies geven in het algemeen slechts een indikatie van de orde-grootte van de emissies.

2.2 Benzo(a)pyreenproduktie en -emissie in Nederland

Door MT-TNO is in 1980 een berekening van de benzo(a)pyreen-produktie en -emissie in Nederland gemaakt (1). Deze berekening is gebaseerd op een schatting van de Amerikaanse situatie. In tabel 2.1 zijn de resultaten van dit onderzoek weergegeven. De emissiegegevens zijn zover mogelijk geactualiseerd.
De totale bekende benzo(a)pyreen produktie in Nederland bedraagt volgens tabel 2.1 ruim 1350 ton/jaar. De totale bekende emissie bedraagt naar schatting ca. 10 ton/jaar.
De grootste hoeveelheid benzo(a)pyreen is afkomstig van de produktie en de invoer van koolteer (1250 ton). Hiervan wordt ca. 75% verwerkt tot andere produkten zoals koolteerpek (920 ton

benzo(a)pyreen) en zware olie (30 ton benzo(a)pyreen).
Het grootste deel van de koolteerpek wordt door de koolelektroden-en grafietindustrie gebruikt, en een kleiner deel voor de actieve-koolverwerking. Verder vindt een deel uiteindelijk toepassing in diverse industriële produkten zoals produkten voor de wegenbouw, bindmiddelen, dakbedekkingsmiddelen en coatings (totaal circa 145 ton benzo(a)pyreen). De zware olie wordt gebruikt voor de fabricage van roet.
De totale berekende (bekende) benzo(a)pyreenemissie bedraagt ongeveer 10 ton/jaar. Voor deze berekening is gebruik gemaakt van de emissiefactoren zoals die door TNO gebruikt zijn voor de benzo(a)pyreen emissieberekening voor 1980 (1). Voor zover mogelijk zijn de emissieschattingen geactualiseerd voor 1983-1984 met behulp van CBS-gegevens (2,3,4). De schatting van de industriële emissie is overgenomen uit de TNO-publikatie (1).

In tabel 2.1 is een onderscheid gemaakt in puntemissies en diffuse emissies. De voornaamste puntbronnen worden door een aantal industriële activiteiten gevormd, met name de koolelektrodenindustrie en de cokesproduktie. Hierbij moet wel bedacht worden dat deze getallen gebaseerd zijn op berekeningen en niet op metingen. Van een aantal industriële activiteiten zijn zelfs helemaal geen schattingen bekend.
Van de diffuse bronnen is het gebruik van kolen als brandstof in installaties voor de ruimteverwarming van woonhuizen de grootste bron. Sinds 1975 is de emissie door de daling van het kolenverbruik wel al gedaald van 3,7 tot 1,1 ton in 1983. De verbranding van kolen in elektriciteitscentrales en ten behoeve van de industriële warmteproduktie is veel efficiënter, zodat de benzo(a)pyreenemissie in deze sectoren slechts een fractie is van de emissie door huishoudelijk kolenverbruik. Dit ondanks het feit dat het kolenverbruik in deze sectoren respectievelijk 135 en 10 maal zo hoog is.

Een bron van toenemende zorg vormen de allesbranders, waarvan nog geen kwantitatieve gegevens over de benzo(a)pyreenuitstoot voorhanden zijn. Een andere grote diffuse bron vormt afvalolie. Waarschijnlijk wordt een groot deel hiervan verbrand. Exacte cijfers

Tabel 2.1: Benzo(a)pyreen produktie en emissie in Nederland in ton/jaar

Type bron	Benzo(a)pyreen producerende aktiviteit		B(a)P produktie	B(a)P emissie	belangrijkste compartimenten
punt-bronnen	industrieel[1]	aluminiumind.		0,02	BWL
		koolelektroden		1,6	L
		cokesproduktie		4,8	L
		koolteerproduktie	1000	?	
		koolteerinvoer	250	?	
		overige (carborundum, fosfor, naaldcokes, houtskool, actieve-kool, metaalgieterijen)	?	?	
	afval[2]	afvalverbranding	0,04	0,04	BWL
diffuse bronnen	brandstoffen	kolengebruik[3]	1,1	1,1	L
		aardgas[4]	0,03 - 0,3	0,03 - 0,3	L
		aardolie[1]	100	0,01	
	wegverkeer	personenauto's[5]	0,2	0,2	L
		vrachtvervoer[6]	0,02	0,02	L
		bromfietsen[7]	0,1	0,1	L
	afval	compost[1]		0,07	B
		bandenslijtage[1]		0,7	BW
		afvalolie[8]		1,5	BWL

B = bodem

W = water

L = lucht

1. Verhoeven en Compaan, ref 1.
2. Emissiefaktor 15,7 g/ton (ref. 1), hoeveelheid afval in VVI's $2,44 \times 10^6$ ton in 1983 (ref. 2).
3. Emissiefaktor huisverwarming 33,6 g/ton (ref. 1), kolenverbruik 34.000 ton (ref. 3).
   Emissiefaktor industriële warmteproduktie 64,8 mg/ton, kolenverbruik 323.000 ton (3).
   Emissiefaktor elektrische centrales 2,2 mg/ton, kolenverbruik $4,6 \times 10^6$ ton (ref. 3). Per catagorie resp. 1142; 21 en 10 kg/jr.
4. Emissiefaktor 0,7-70 mg/m^3 (ref. 1), gasverbruik 39×10^9 m^3 (ref. 4)
5. Emissiefaktor personenauto's 45 mg/l (benzine), (ref. 1), benzineverbruik 1983 $4,4 \times 10^9$ liter (ref. 4).
6. Emissiefaktor vrachtauto's 132 mg/l (benzine), (ref. 1), benzineverbruik 1983 22×10^6 liter (4).
   Emissiefaktor vrachtauto's 16,4 mg/l (diesel), (ref. 1), dieselverbruik 1983 $1,8 \times 10^9$ liter (4).
7. Emissiefaktor tweetaktmotoren 2.9 mg/l (ref. 1), benzineverbruik 33×10^6 l in 1983 (ref. 4).
8. Gehalte 14 ppm (ref. 1), hoeveelheid afvalolie die geproduceerd wordt 110.000 ton (ref. 5).

zijn echter niet bekend. Aangenomen mag worden dat het merendeel van de benzo(a)pyreen op de één of andere manier in het milieu terecht komt (8).
De totale benzo(a)pyreenemissie bedraagt 10 ton en is minder dan 1% van de totale produktie (ca. 1350 ton). Hierbij moet aangetekend worden dat de industriële benzo(a)pyreenemissie slecht gedocumenteerd is. Van een aantal industrietakken zijn geen gegevens bekend, en de schattingen van de overige emissies zijn zeer globaal.
Tenslotte wordt benzo(a)pyreen in diverse produkten toegepast (wegen, dakbedekking etc.). Over benzo(a)pyreenemissies uit deze produkten is niets bekend.

2.3 Totale PAK-emissieschattingen

2.3.1 Luchtemissie

Uit de benzo(a)pyreenemissie kan een globale schatting van de totale PAK-emissie gemaakt worden. Uit een TNO-RIVM onderzoek naar de achtergrondgehalten van onder andere PAK's in de Nederlandse buitenlucht (6) blijkt dat de PAK's in twee groepen in te delen zijn op basis van het voorkomen. De ene groep omvat de lagere PAK's (molecuulmassa kleiner dan 228), de andere groep de hogere PAK's (molecuulmassa groter dan 228). Het verschil in het voorkomen van de beide groepen wordt voornamelijk veroorzaakt door een verschillend verspreidingsgedrag. De onderlinge verhouding van de componenten van de beide groepen is zowel in de ruimte als in de tijd vrijwel constant (zie ook hoofdstuk 3).

Benzo(a)pyreen behoort tot de hogere PAK's. Uit het TNO-RIVM onderzoek blijkt dat het totaalgehalte van de 13 onderzochte hogere PAK's ca. een factor 17 hoger is dan het benzo(a)pyreengehalte.
In tabel 2.2 is van een drietal verbrandingsprocessen de emissieconcentraties in de rookgassen gegeven (7,8,9). De absolute gehalten kunnen onderling niet vergeleken worden (zie opmerking bij

tabel 2.2 Emissies* van lagere en hogere PAK's door een aantal typen verbrandingsinstallaties.

	lagere PAK's	hogere PAK's	lagere/ hogere PAK	lagere PAK/BaP	hogere PAK/BaP
Vuilverbranding (7)					
Leiden	18556	<1510	>12,3	3000	171-250
Den Haag	478	< 624	> 0,8	> 96	15-125
Gevudo	3872	<1090	> 3,5	194	11- 55
Kolengestookte centrale (8) Amer 8	4163	< 83,8	>49,7	6900	93-134
	689	< 23,2	>29,7	1378	8,8- 46
	699	< 51,4	>13,6	778	32- 57
Amer 4	204	< 16,6	>12,3	>408	5-134
	609	< 81,6	> 7,5	554	36- 74
	168	< 25,5	> 6,6	210	7,5- 32
Houtgestookte verbrandingsinstallatie (9)	81300	9100	8,9	116	10- 14
	20100	6000	3,3	67	9,7- 20
	55800	12400	4,5	51	11
	97900	14100	6,9	65	3,3-9,4
				31,7	48,2
				80	70

* De emissies zijn niet gestandaardiseerd, niet berekend voor de totale installatie etc., zodat de absolute gehalten onderling niet vergeleken kunnen worden.

** Gegeven is de minimale en de maximale verhouding als bij die PAK's waarvan de concentratie onder de detectiegrens ligt voor de concentratie resp. 0 en de detectiegrens is gebruikt. Het is dus geen spreiding.

tabel 2.2). De totaalgehalten hebben op dezelfde PAK's betrekking als in het TNO-RIVM-onderzoek zijn bepaald (zie tabel 3.2)
Uit de relatieve gehalten blijkt dat het gehalte van de geanalyseerde 13 hogere PAK's gemiddeld een factor 10-100 boven het benz(a)pyreengehalte ligt. De factor 17 uit het TNO-RIVM-onderzoek ligt binnen deze range en geeft dus waarschijnlijk wel een indicatie van de totaalemissie van de 13 hogere PAK's. De door TNO-RIVM gebruikte gegevens hebben betrekking op concentraties in de buitenlucht in voornamelijk landelijke gebieden. Een aantal PAK's is fotoreactief, o.a. benzo(a)pyreen, zodat de gehalten van deze PAK's na de emissie ten opzichte van de andere PAK's kunnen afnemen. Bij het gebruik van de TNO-RIVM-gegevens kan daardoor de werkelijke emissie worden onderschat. De emissie van de 13 hogere PAK's bedraagt dus minimaal ca. 140 ton/jaar (uitgaande van een benzo(a)pyreenemissie naar de lucht van ca. 8 ton, zie tabel 2.1).

De emissie van de lagere PAK's is gemiddeld ongeveer een factor 100-1000 hoger dan de benzo(a)pyreenemissie (zie tabel 2.2). De totale emissie bedraagt dus naar schatting ca. 100-1000 ton/jaar. Uit de TNO-RIVM-gegevens kan een factor van ca. 100-300 berekend worden. De lagere PAK's hebben een veel grotere depositiesnelheid dan de hogere PAK's (hoofdstuk 3). Hierdoor kan de TNO-RIVM-schatting lager zijn dan de schatting op grond van de emissiegegevens. Ook zal foto-oxydatie voor de lagere PAK's een veel grotere rol spelen. De gemeten 8 lagere PAK's bestaan grotendeels uit fenantreen, fluoranteen en pyreen (respectievelijk 65%, 18% en 9% in het TNO-RIVM-onderzoek).

2.3.2 Wateremissies

PAK's komen in het Nederlandse oppervlaktewater terecht via puntlozingen (industriële lozingen en effluenten van rioolwaterzuiveringsinstallaties) en via diffuse bronnen (depositie, uitspoeling, scheepvaart, gebruik PAK-houdende materialen in de waterbouw). Daarnaast wordt nog een grote hoeveelheid PAK's aangevoerd vanuit het buitenland via de grensoverschrijdende rivieren.

In het oppervlaktewater worden meestal de zes PAK's van Borneff

gemeten. Van deze zes PAK's kan fluoranteen tot de lagere PAK's gerekend worden. In deze paragraaf wordt een overzicht van de emissies van de zes PAK's van Borneff op het oppervlaktewater gegeven. In tabel 2.3 is een overzicht van de PAK-emissies gegeven. Van de puntbronnen zijn de cokesfabricage en de aluminiumindustrie de grootste emittenten. Door emissiebeperkende maatregelen is de PAK-emissie bij de cokesfabricage al teruggebracht van 4 ton in 1980 tot (naar schatting) 0,5 ton in 1985. Door filtratie van de deelstromen wordt in de fosfor- en de aluminiumindustrie een reductie van de emissie met 95% in de komende jaren verwacht (tot respectievelijk 0,05 en 0,005 ton/jaar) (11).

De grootste emissies op het oppervlaktewater zijn van diffuse bronnen afkomstig. Een grote diffuse bron vormt het met cresootolie geimpregneerd hout in de waterbouw. Momenteel lijkt het erop dat er de komende jaren geen verandering in het gebruik hiervan zal optreden.
Creosootolie bestaat voor ongeveer de helft uit lagere PAK's.
Van de zes PAK's van Borneff bevat creosootolie alleen fluoranteen in grote hoeveelheden. Door het RIZA is het uitlooggedrag van PAK's uit geimpregneerd hout onderzocht. Uit het onderzoek blijkt dat de flux van fluoranteen ca. 10 mg/ m^2 week bedraagt. Bovendien bleek dat de flux vrij snel op een constant niveau terecht komt en gedurende langere tijd (vermoedelijk tientallen jaren) op dat niveau blijft (16). De totale fluoranteenemissie wordt door het RIZA geschat op ca. 15 ton/jaar. De totale emissie aan (lagere) PAK's zal dus ca. 100 ton/jaar bedragen.
Een tweede grote diffuse bron vormt de atmosferische depositie. Met name de droge depositie van de lagere PAK's is erg groot. De depositie (nat + droog) van de zes PAK's van Borneff bedraagt ca. 10 ton/jaar. De depositie van de in tabel 3.11 gegeven PAK's zal in totaal bijna 250 ton/jaar bedragen.

Het overgrote deel van zowel de emissie uit puntbronnen als uit diffuse bronnen bestaat uit lagere PAK's. De directe industriële PAK-emissie op het oppervlaktewater is laag en neemt door emissiebeperkende maatregelen nog verder af.

Tabel 2.3 Schatting van de emissie van de zes PAK's van Borneff op het oppervlaktewater (ton/jaar).

puntbronnen	industrie	cokesfabricage	0,5	
		aluminiumindustrie	0,8	
		fosforfabrikage	0,1	
		teerverwerking	0,005	
		creosoteerbedrijven	0,01	
		raffinaderijen	0,01	
	RWZI [1]		0,008	
		subtotaal		1,4
diffuse bronnen	gebruik creosootolie		14	
	atmosferische depositie[2]	nat	1,6	
		droog	8,2	
	uitspoeling		0,7	
		subtotaal		24,5
		totaal		26

1 Schatting DBW/RIZA, ref. 11.

2 oppervlakte totale binnenwater 4.720 km^2 , depositie zes PAK's van Borneff nat 3,5 g/ha jr, droog 17,2 g/ha jr (zie tabel 3.11)

3 aangenomen is, dat 1% van de PAK's die via depositie op de bodem terechtkomt zal uitspoelen (oppervlakte totale bodem 33.394 km^2).

De emissie uit diffuse bronnen is echter vrij groot. De komende jaren zal hier ook geen verandering in komen. Met name de emissie van lagere PAK's is erg groot. In totaal zullen er per jaar meer dan 150 ton lagere PAK's uit diffuse bronnen in het oppervlaktewater terechtkomen, tegen maar enkele tonnen hogere PAK's. De totale PAK-emissie op het oppervlaktewater zal meer dan 160 ton/jaar bedragen.

2.3.3 Totale emissies

Uit de gegevens in paragraaf 2.3.1 en 2.3.2 kan een schatting van de totale emissie naar de lucht en het water gemaakt worden.
In tabel 2.4 is een schatting van de totale emissie gemaakt. De schattingen geven in het algemeen slechts de grootte-orde van de emissies aan. Uit de tabel blijkt wel duidelijk dat de emissie naar de lucht van zowel de lagere als de hogere PAK's erg groot is. Verder blijkt uit de tabel duidelijk dat deze emissies voornamelijk uit puntbronnen, en dan met name de industrie, afkomstig zijn (ca. 80%). De emissie op het oppervlaktewater is ongeveer een factor 10 lager, en is grotendels van diffuse bronnen afkomstig, ca. 90%. Hiervan is ca. 35% van atmosferische depositie afkomstig.

2.4 Ontwikkelingen ten aanzien van PAK-emissies

De bestrijding van de industriële PAK-emissies naar de lucht is via de vergunningverlening geregeld. De bestrijding via een Algemene Maatregel van Bestuur is niet gewenst door de grote verscheidenheid aan inrichtingen waar PAK's worden uitgeworpen (10).
Uit tabel 2.1 blijkt echter dat de grootste PAK-emissie plaats vindt bij een tweetal industriële activiteiten, namelijk de cokesproduktie en de koolteerelekltrodenindustrie. Het gaat hier slechts om een beperkt aantal bedrijven, zodat terugdringing van de PAK-emissie naar de lucht wel mogelijk is.
Bij het beleid ten aanzien van de PAK-emissie uit diffuse bronnen ligt de nadruk op een beperking van de PAK-emissie door het wegverkeer (10). De bestrijding van de uitworp van PAK's door het verkeer komt tot stand door de bestrijding van de koolwaterstofemissie door benzine-auto's en de bestrijding van de roetuitworp

Tabel 2.4: Geschatte totale PAK-emissie naar de lucht en het oppervlaktewater in Nederland. Gegeven zijn alleen de geschatte emissies. Er is geen rekening gehouden met processen waardoor de PAK's weer uit de respectievelijke compartimenten verdwijnen.

		punt-bronnen (%)	diffuse bronnen (%)	punt-bronnen ton/jr	diffuse bronnen ton/jr	totaal ton/jr
lucht[1]	lagere PAK's	80	20	$8x10^2$-$8x10^3$	$2x10^2$-$2x10^3$	10^3-10^4
	hogere PAK's	80	20	110	30	140
	totaal-PAK's			10^3-$8x10^3$	$2x10^2$-$2x10^3$	10^3-10^4
water	lagere PAK's	5	95	10	150	150
	hogere PAK's	(5)	(95)	1	1-10	1-10
	totaal-Pak's			11	150	160

1 Geschat uit de benzo(a)pyreenemissies (zie tekst).
2 De percentages zijn geschat uit tabel 2.3, nl. 1,5 ton (5%) uit puntbronnen en 24,5 ton (95%) uit diffuse bronnen. Bij deze schatting is er vanuit gegaan dat de fluoranteengehalten in beide schattingen relatief groot zijn, en de percentages representatief voor de emissie van laag molekulaire PAK's zijn. De totale diffuse emissie van lagere PAK's zal naar schatting ca 150 ton bedragen.
3 De emissie van hogere PAK's uit puntbronnen zal in de orde-grootte van 1 ton per jaar zijn. Door emissiebeperkende maatregelen zal deze emissie de komende jaren nog verder afnemen. De emissie uit diffuse bronnen zal enkele tonnen bedragen en is vnl. van de natte atmosferische depositie afkomstig. In de tabel is slechts een orde-grootte van 1-10 ton gegeven.

door dieselauto's volgens de bestaande EG-richtlijnen. Voortzetting van het huidige beleid zal waarschijnlijk tot een lichte daling van de emissie van koolwaterstoffen leiden. Een veel grotere reductie van de emissie mag worden verwacht door de invoering van oxydatiekatalysatoren of driewegkatalisatoren. De introductie van ongelode benzine kan dus mogelijk tot neveneffect een reductie van de koolwaterstofemissie hebben. Het accent ligt echter nog steeds op internationaal overeengekomen in EG-richtlijnen vastgelegde typekeuringseisen. De geschetste afname van de koolwaterstofemissie wordt door twee tendensen in het wegverkeer tegengewerkt, namelijk de relatieve toename van het stads- en het vrachtverkeer. De verwachting is dat er toch een lichte daling in de emissie zal optreden (10).

In het IMP-lucht 1985-1990 wordt gesignaleerd dat onder andere de PAK-emissie door het gebruik van vaste brandstoffen ten behoeve

van de huishoudelijke ruimteverwarming beperkt moet worden. Niet alleen met het oog op de kwaliteit van de buitenlucht, maar ook met betrekking tot de kwaliteit van de binnenlucht. Gebleken is dat de streefwaarde voor benzo(a)pyreen van 1 ng/m^3 door het stoken van hout en kolen overschreden kan worden.
Door de overheid wordt momenteel nog een terughoudend beleid ten aanzien van de reductie van deze emissies gevoerd. De Stichting Kachel en Schoorsteen heeft inmiddels initiatieven voor een vrijwillige typekeuring van kachels ontplooid. Indien deze vrijwillige typekeuring door de vakhandel niet tot het gewenste resultaat zal leiden, zal binnen het kader van de wet inzake de luchtverontreiniging een verplichte typekeuring tot stand worden gebracht. De totale emissie van PAK's door kachels voor vaste brandstoffen wordt in het IMP-lucht 1985-1990 voor 1984 op 45-90 ton geschat.

Voor de emissie van PAK's op het oppervlaktewater zijn in Nederland geen grenswaarden gesteld. Evenals voor de industriële luchtemissies wordt de beperking van de PAK-emissie op het oppervlaktewater via vergunningverlening geregeld. De emissie van de zes PAK's van Borneff is hierdoor gereduceerd van ca. 5 ton in 1980 tot ca. 1,5 ton in 1985. Voor 1990 wordt een verdere reductie tot minder dan een ton verwacht (11).
Door de Internationale Rijn Commissie (IRC) is in 1984 een aantal aanbevelingen met betrekking tot PAK-emissies op het oppervlaktewater gedaan (12). Deze aanbevelingen komen erop neer dat er op dit moment geen noodzaak is om grenswaarden voor PAK-lozingen op de Rijn vast te stellen. Deze aanbeveling is erop gebaseerd dat de gehalten aan de zes PAK's van Borneff in het Rijnwater en het daaruit bereide drinkwater de in EG-richtlijnen vastgestelde kwaliteitseisen van 1000 respectievelijk 200 $\mu g/m^3$ niet overschrijden. Bovendien wordt de Rijn volgens de IRC voornamelijk door die diffuse bronnen met PAK's belast, die nauwelijks in het kader van het Rijnchemieverdrag gesaneerd kunnen worden. Tenslotte beveelt de IRC aan om de PAK-gehalten in de Rijn wel te blijven monitoren.

In EG-verband is nog geen uitspraak over het wel of niet vaststellen van emissiegrenswaarden voor PAK's gedaan. Door de Commissie

van de Europese Gemeenschappen zijn benzo(a)pyreen, benzo(b)-fluoranteen, naftaleen en antraceen wel op de lijst van 129 prioritaire stoffen gezet die mogelijk in aanmerking voor de zwarte lijst komen. In 1978 werd al besloten om de carcinogene PAK's benzo(a)pyreen en benzo(b)fluoranteen in studie te nemen. Inmiddels zijn er wel al studierapporten over deze twee PAK's verschenen, maar de Commissie heeft deze (medio 1986) nog niet met de deskundigen besproken (13). Naftaleen en antraceen zijn nog niet in de studie opgenomen.

2.5 Conclusies

Door voornamelijk industriële activiteiten wordt jaarlijks in totaal ca. 1350 ton benz(a)pyreen geproduceerd en/of ingevoerd. Voor zover bekend komt hiervan uiteindelijk ca. 10 ton direct in het milieu terecht. Een onbekend deel vindt toepassing in de wegenbouw etc., of wordt geëxporteerd. De benzo(a)pyreen emissies zijn voor ruim 65% van de industrie afkomstig. Grote diffuse bronnen zijn het kolenverbruik voor de verwarming van woonhuizen en de afvalolie (resp. ca. 14% en 18%).

De totale PAK-emissie naar de lucht bedraagt naar schatting enkele duizenden ton per jaar. Deze emissies bestaan voor meer dan 90% uit lagere PAK's en zijn voor naar schatting 80% van de industrie afkomstig. De totale PAK-emissie op het oppervlakte- water bedraagt ca. 150 ton/jaar. Hiervan bestaat eveneens meer dan 90% uit lagere PAK's. Van de PAK-emissies op het water is meer dan 90% van diffuse bronnen afkomstig.
Voor zowel de lucht- als de wateremissies gelden geen emissiegrenswaarden. Voor de emissie op het oppervlaktewater lijkt dit gerechtvaardigd gezien de hoge diffuse emissie. Bovendien is de industriële emissie de afgelopen jaren met behulp van het vergunningenstelsel met ca. 80% gereduceerd. Emissiebeperkende maatregelen voor de luchtemissies lijken indien men hiervoor kiest wel mogelijk, gezien het feit dat het grootste deel van de luchtemissie van slechts enkele industrieën afkomstig is.

Literatuur hoofdstuk 2

1. Verhoeve P., H. Compaan
Polycylische aromatische koolwaterstoffen in het Nederlandse milieu. Een oriënterende literatuurstudie.
TNO-rapport CL 80/37, herziene uitgave, april 1980.

2. Centraal Bureau voor de Statistiek
Kwartaalbericht milieustatistieken 1986, jaargang 3 no.3.

3. Centraal Bureau voor de Statistiek
Kwartaalbericht milieustatistieken 1986, jaargang 3 no.2.

4. Centraal Bureau voor de Statistiek
Kwartaalbericht milieustatistieken 1985, jaargang 2 no.2.

5. Reynders L.
Verbranding van afvalolie gevaar voor de omgeving.
Natuur en Milieu 7-8, 8-9, 1986.

6. Thijsse Th.R., C. Huygen
Onderzoek naar de grootschalige achtergrondconcentraties van spoorelementen en -verbindingen in de Nederlandse buitenlucht.
PEO-rapport 20.70-012.50, november 1985.

7. Werkgroep emissiemetingen vuilverbrandingsinstallaties in Zuid-Holland.
Emissiemetingen vuilverbrandingsinstallaties in 1983.
Deelrapport 6 meetresultaten en immissieberekeningen, november 1984.

8. Huygen C., C. Veldt, L.H.J.M. Janssen, J. v.d. Kooij, R. Meij.
De emissie van luchtverontreinigende componenten door met kolen gestookte electriciteitscentrales; literatuuronderzoek en metingen.
PEO-rapport 20.70-012.40, maart 1986.

9. Van Issel F.W.
Emissiemetingen van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) aan een met hout gestookte verbrandingsinstallatie.
IMG-TNO rapport G1239, oktober 1983.

10. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer.
Indicatief Meerjaren Programma Lucht 1985-1989.

11. Knippenberg J.A.J. van
Schatting PAK-emissie t.b.v. IMP-water 85-90.
Intern rapport RIZA-AW, april 1984.

12. Aanbevelingen betreffende polycyclische aromatische koolwaterstoffen PAK (cf art. 12.2) aangenomen door de 49^{e} plenaire vergadering IRC.
Stuttgart, 10-11 juli 1984. Doc. PLEN 7/84.

13. Dekker, R.H.
Zwarte lijststoffen; stand van zaken in de Europese Gemeenschappen.
H_2O, 16(12), 274-279, 1983.

14. van Eyck, J.N.
Creosootolie en Milieu.
Inleiding gehouden op de door Markerink's houtbedrijf gehouden voorlichtingsdag te Zwolle op 29 januari 1986.

15 Berbee R. (DBW/RI2A) persoonlijke mededeling.

3 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN IN DE NEDERLANDSE BUITENLUCHT EN IN REGENWATER

3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden meetresultaten van PAK-metingen in de buitenlucht en in regenwater gepresenteerd. Voor de natte en droge depositie worden bovendien gemeten resp. gemeten en berekende fluxen gegeven. Omdat vooral de PAK's met een hoge molecuulmassa aan aerosolen gebonden voorkomen kunnen zowel de monstername methode als de extractiemethode de meetresultaten sterk beinvloeden. Hierdoor is het niet goed mogelijk om alle meetresultaten onderling te vergelijken. In de volgende paragrafen wordt daarom waar mogelijk aangegeven of resultaten vergelijkbaar zijn, en welke beperkingen bij de interpretatie gemaakt moeten worden. In hoofdstuk 1 is al uitvoeriger op analyse- en detectie-methoden ingegaan.

In tabel 3.1 wordt een overzicht gegeven van de meetmethoden die voor het verkrijgen van de meetresultaten die in dit hoofdstuk besproken worden gebruikt zijn.

3.2 PAK-gehalten in de buitenlucht

3.2.1 Achtergrondgehalten buitenlucht

In het kader van het Nationaal Onderzoeksprogramma Kolen (NOK) is door het RIVM en TNO een onderzoek naar de achtergrondgehalten aan onder andere 21 polycyclische aromaten in Nederland uitgevoerd (1). Het onderzoek is op vijf lokaties uitgevoerd, te weten Vlaardingen, Witteveen, Rekken, Bilthoven en Biest-Houtakker. De lokatie Vlaardingen wordt als representatief voor de Randstad beschouwd, de overige lokaties als representatief voor landelijke gebieden.
Voor de monstername is een glasfilter met polyurethaan foamplug gebruikt waardoor circa. 200 m^3 lucht per etmaal aangezogen werd. In de periode oktober 1982 - oktober 1983 is in totaal 74 dagen

Tabel 3.1 Meetmethoden voor PAK's in de buitenlucht en in regenwater waarmee de in dit rapport opgenomen meetresultaten verkregen zijn.

	Meet serie	Middelings-tijd	Aantal meetpunten	Monster-techniek	Analyse- en detectie-methode	Ref.
buiten-lucht	onder-broken	24-uur	5		HPLC-UVF	PWNH
	continu	3 maanden	1	autom. rookmeter	KC-UVF	DCMR
	continu	2 maanden (zomer 6 maanden)	3		HPLC-UVF	TNO
	onder-broken	24 uur	5	glasvezel-filter met polyuretaan schuimplug.	HPLC-UVF	TNO-RIVM
regen-water	continu	2 weken	4	open trechter	HPLC-UVF	RIVM
regen-water (depositie)	continu	2 weken	3	open trechter	HPLC-UVF	RIVM

HPLC = hoge druk vloeistofchromatografie
UVF = ultra violet fluorescentie
KC = kolom chromatografie
PWNH = Provinciale Waterstaat Noord-Holland
DCMR = Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond

gemonsterd.
Door RIVM-TNO zijn aan de hand van berekende gewogen gemiddelde concentraties, correlatie-, factor- en multiple regressie-analyse, meteorologische gegevens en fingerprints van emissiegegevens isopleten en de bijdrage van brongebieden berekend en in kaart gebracht (fig. 3.1 t/m 3.4).

In de literatuur ontbreken goede fingerprints voor PAK's. Bovendien is de compositie van een mengsel PAK's afhankelijk van de procesomstandigheden waarbij de PAK's gevormd worden. Hierdoor is het voor PAK's niet goed mogelijk gebleken om de bijdrage van de diverse broncategorieën aan de gemiddelde PAK-niveaus te bepalen.

Uit de dataverwerking blijkt wel dat de onderzochte PAK's in twee groepen in te delen zijn die elk onderling een grote mate van overeenkomst in de verspreiding vertonen.
De ene groep omvat de lagere PAK's zoals fenantreen, antraceen en fluoranteen. De andere groep omvat de hogere PAK's zoals benzo-(a)pyreen. De scheiding werd gevonden bij een molecuulmassa van circa 228 (zie tabel 3.2).

De verschillen in het verspreidingspatroon van de twee groepen PAK's worden veroorzaakt door verschillen in fysisch-chemische eigenschappen van de afzonderlijke PAK's, met name de dampspanning en oplosbaarheid (tabel 3.2).
De lagere PAK`s komen voor een groot deel in de gasfase voor. De concentratie in de lucht daalt door de snelle verticale en horizontale menging relatief snel met de afstand tot de bron.
De hogere PAK's komen gebonden aan stofdeeltjes en aerosolen voor. Menging treedt nauwelijks op, waardoor de concentratie veel minder snel daalt met de afstand tot de bron dan bij de lagere PAK's.

In het RIVM-TNO-onderzoek werd gevonden dat de lagere PAK's voor meer dan 70% van lokale bronnen afkomstig zijn (met name verkeer en oliestook).
De achtergrondgehalten van de hogere PAK's in Nederland worden door naar schatting 80-90% door grote, voornamelijk buitenlandse, brongebieden bepaald. In de Randstad (Vlaardingen) is de invloed van lokale bronnen op de achtergrondgehalten van de hogere PAK's groter.
Uit de factoranalyse blijkt dat de lagere PAK's met lood, broom, en in mindere mate met benzeen, ethylbenzeen en stikstofoxyden correleren. Dit duidt op een bijdrage van het verkeer aan de gehalten van de lagere PAK's. Ook werd een zwakke correlatie met vanadium en nikkel gevonden. Dit duidt op een bijdrage van oliestook.
Uit de verhoudingen van de afzonderlijke PAK's en literatuurgegevens blijkt verder dat de hogere PAK's waarschijnlijk voornamelijk van kolen- en olieverbranding afkomstig zijn, maar ook gedeeltelijk van het verkeer.

Tabel 3.2 Verdeling van PAK's in twee groepen op grond van verschillen in de verspreiding in de buitenlucht, enkele fysisch-chemische gegevens en de onderlinge verhoudingen per groep volgens welke de PAK's in de buitenlucht voorkomen.

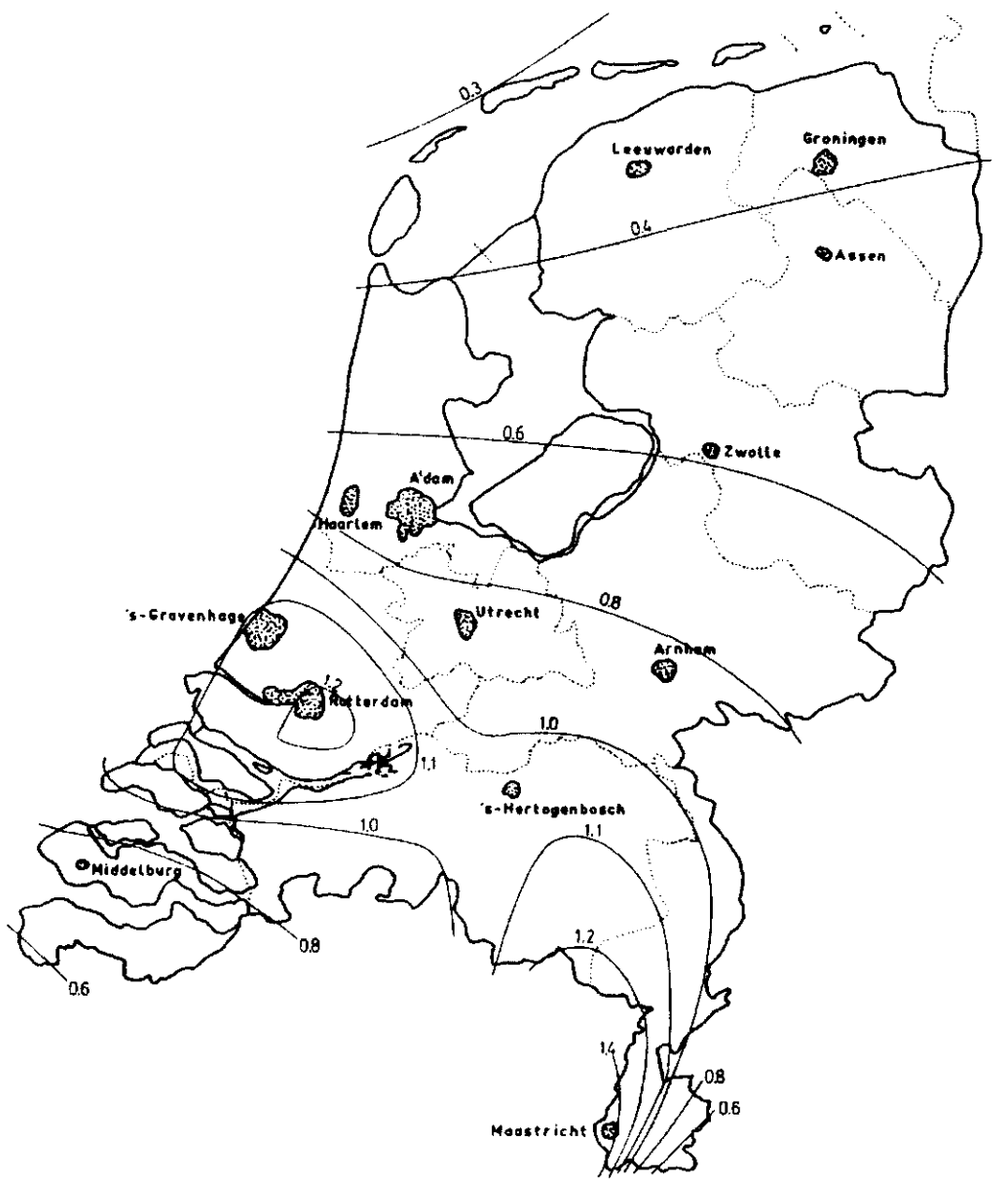
	Verbinding	Molecuul-massa	Damp-spanning	Oplosbaar-heid	Ver-houding*
Lagere PAK's	antraceen	176	0,026	0,05-1,3	1,9
	fenantreen	178	0,091	0,8-1,6	60
	fluoranteen	202	0,0006	0,02-0,3	17
	pyreen	202	0,0001	0,04-0,13	8,4
	3,6 dimethyl-fenantreen	206			0,6
	trifenyleen				2,5
	benzo(b)fluoreen	216			0,6
	benz(a)antraceen	228	0,00002	0,01-0,05	0,7
Hogere PAK's	chryseen	228	0,00008	0,002	2,0
	benzo(e)pyreen	252	0,000001	0,004	1,2
	benzo(j)fluoranteen	252			1,0
	peryleen	252		0,0005	0,08
	benzo(b)fluoranteen	252	0,00005	0,001	1,7
	benzo(k)fluoranteen	252	1×10^{-8}	0,0006	0,7
	benzo(a)pyreen	252	0,000001	0,004	0,6
	3-methylcholantreen	268		0,003	0,3
	benzo(ghi)peryleen	276	1×10^{-8}	0,0003	1,1
	indeno(1,2,3-c.d.) pyreen	276	1×10^{-8}	0,006	1,0
	antantreen	276			0,08
	dibenzo(a.j.)-antraceen	278			0,08
	dibenzo(a.i.)pyreen	302			0,2

* De verhouding tussen lagere en hogere PAK's kunnen wel per lokatie sterk verschillen.

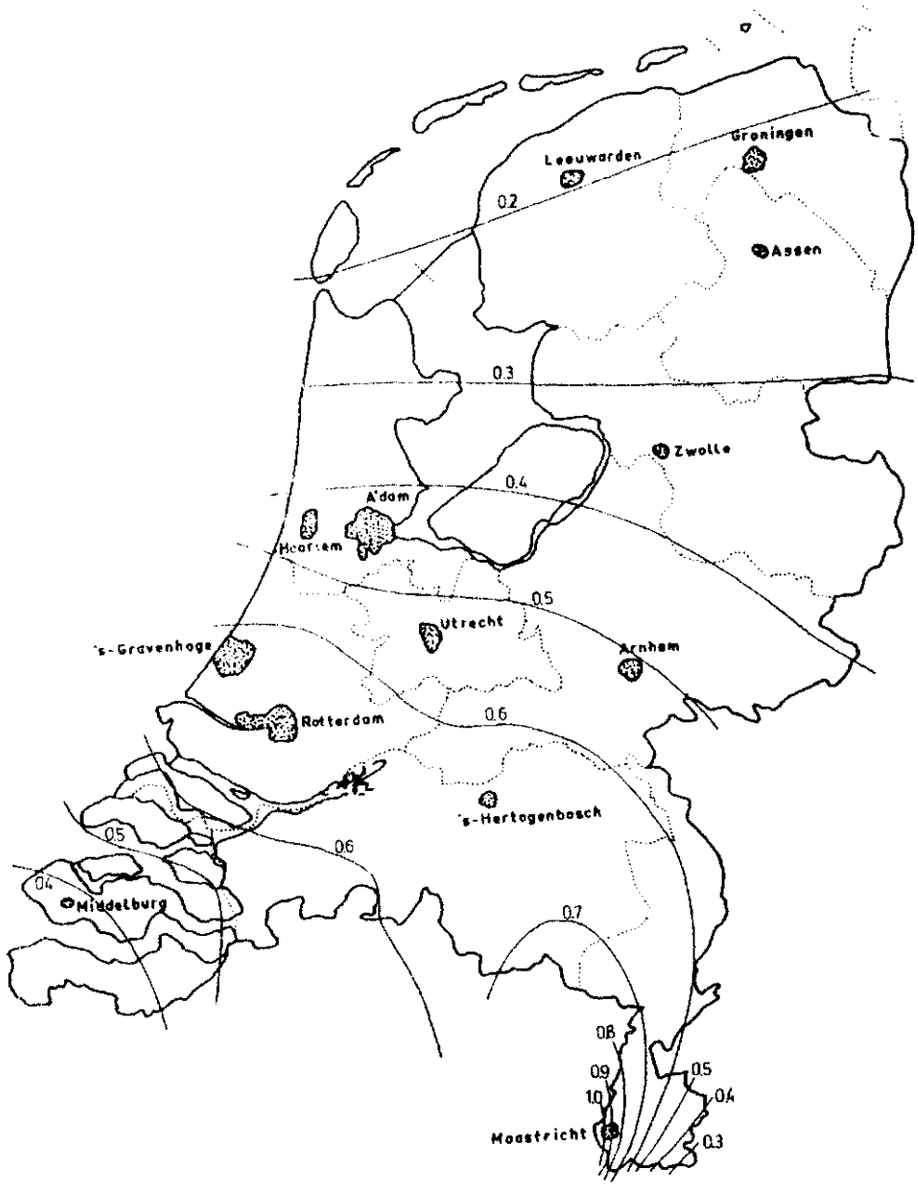
Met behulp van meteorologische gegevens zijn door RIVM-TNO voor de hogere PAK's de achtergrondgehalten door aanvoer uit het buitenland berekend.
Voor de hogere PAK's respectievelijk benzo(a)pyreen is de achtergrondconcentratie in fig. 3.1 en fig. 3.2 in de vorm van isopleten weergegeven. Om uit fig. 3.1 de concentratie van een bepaalde hogere PAK af te lezen, moeten de waarden bij de isopleten worden vermenigvuldigd met de in tabel 3.2 gegeven onderlinge verhoudingen van de afzonderlijke hogere PAK's.
De afwijking tussen de werkelijk op de meetpunten gemeten gemiddelde PAK-niveaus en de met de schalingsfactoren uit het relatieve groepsgemiddelde berekende concentraties bedragen dan maximaal 10-20%.
Het achtergrondgehalte aan de lagere PAK's bedraagt circa 30% van het totale gehalte. Voor het achtergrondniveau van de lagere PAK's zijn in fig. 3.3 de groepsgemiddelde gehalten in de vorm van isopleten weergegeven. De bijdrage van buitenlandse bronnen en van lokale bronnen aan de achtergrondgehalten van de lagere PAK's zijn in respectievelijk figuur 3.4 en 3.5 weergegeven. Met behulp van de in tabel 3.2 gegeven verhoudingen kunnen de absolute gehalten van de afzonderlijke PAK's berekend worden.
Bij de figuren 3.1 t/m 3.4 moet wel nog worden opgemerkt dat de frequentie zuid- en zuidwestenwind in de monsterperiode groter was dan gemiddeld over de afgelopen 20 jaar. De invloeden van de buitenlandse brongebieden wordt hierdoor mogelijk overschat. Bovendien zijn de isopleten voor Zuid-Limburg alleen geëxtrapoleerd en moeten dus met de nodige voorzichtigheid betracht worden.

3.2.2 Trends in de tijd

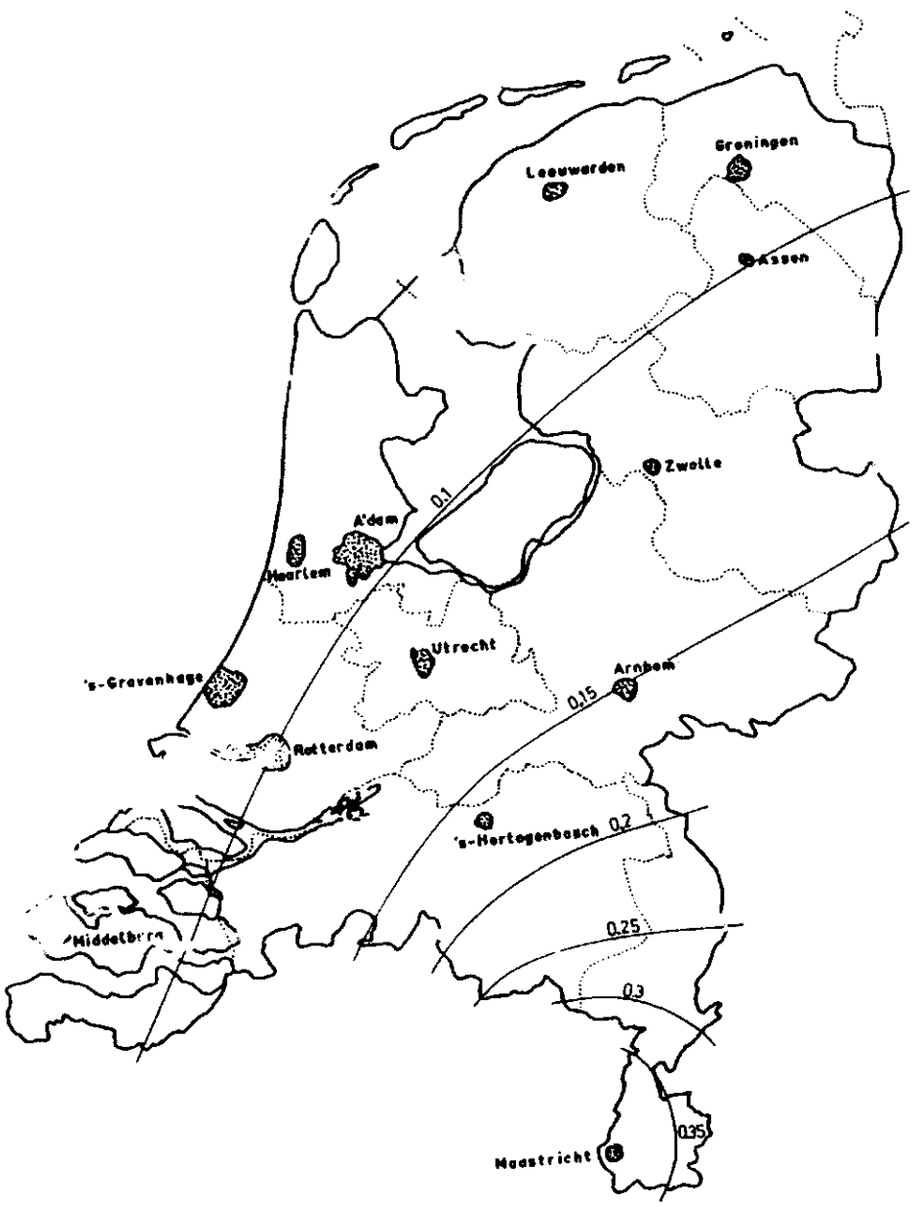
Voor het Rijnmondgebied zijn lange tijdreeksen van PAK-gehalten in de buitenlucht beschikbaar. In 1958 is de Keuringsdienst van Waren in Rotterdam begonnen met het meten van PAK's in het Rijnmondgebied. Sinds die tijd zijn zowel de analysemethode als het aantal meetpunten veranderd. Sinds 1974 worden de bepalingen door de Dienst Centraal Milieubeher Rijnmond (DCMR) uitgevoerd (2).
Tot 1979 worden PAK's op vier meetpunten bepaald, namelijk Hoogvliet, Maassluis-West, Schiedam en Rotterdam. Van 1979 tot 1983



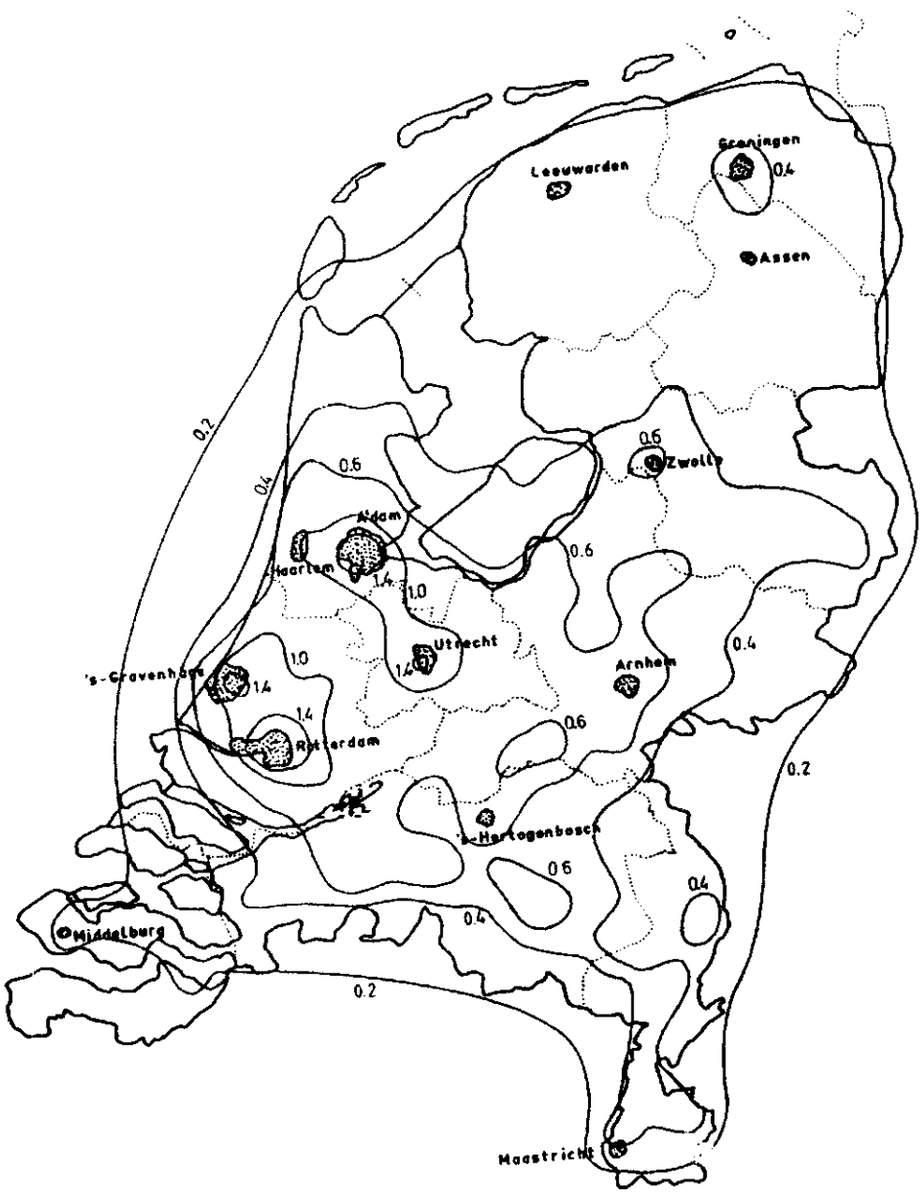
figuur 3.1 Isopleten (lijnen door punten met gelijke concentra ties voor de hogere PAK's. Gegeven zijn de isopleten zoals die berekend zijn uit de door TNO-gemeten achtergrondgehalten op vijf lokaties in de periode oktober 1982 - oktober 1983. De getallen bij de isopleten zijn relatieve groepsgemiddelden. De absolute gehalten van de afzonderlijke hogere PAK's kunnen hieruit berekend worden door te vermenigvuldigen met de in tabel 3.2 gegeven verhoudingen.
bron: RIVM-TNO ref 1



figuur 3.2 Achtergrondgehalten van benzo(a)pyreen in ng per m^3 buitenlucht in Nederland in de periode oktober 1982-oktober 1983.
bron:RIVM-TNO ref 1



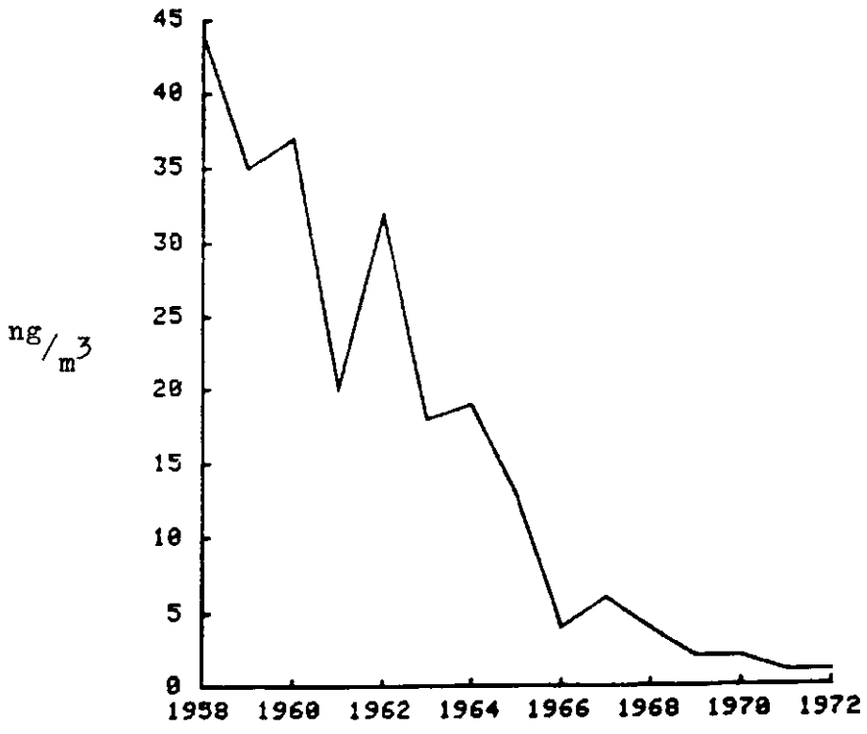
figuur 3.3 Bijdrage van buitenlandse brongebieden aan de achtergrondgehalten van de lagere PAK's in Nederland in de periode oktober 1982-oktober 1983.Gegeven zijn de relatieve groepsgemiddelden. Vermenigvuldigen met de onderlinge verhoudingen uit tabel 3.2 geeft de absolute gehalten (in ng/m^3).
bron:RIVM-TNO ref 1



figuur 3.4 Bijdrage van lokale bronnen (waarschijnlijk vooral verkeer) aan de achtergrongehalten van de lagere PAK's in Nederland in de periode oktober 1982-oktober 1983. Gegeven zijn de groepsgemiddelden. Vermenigvuldigen met de in tabel 3.2 gegeven onderlinge verhoudingen geeft de absolute bijdrage van lokale bronnen aan de gehalten van de lagere PAK's (in ng/m^3).
bron:RIVM-TNO ref 1

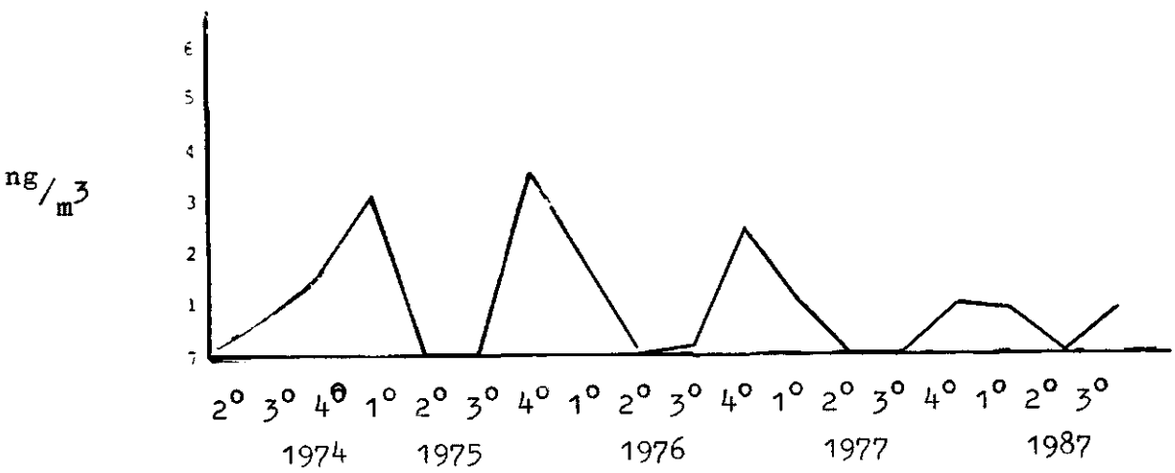
zijn de bepalingen in alleen Schiedam en sinds 1983 in alleen Rotterdam uitgevoerd.
In fig. 3.5 is het verloop van het benzo(a)pyreengehalte in de periode 1958-1972 in Rotterdam weergegeven. De grote afname in de periode 1958-1964 is waarschijnlijk het gevolg van de omschakeling in het begin van de jaren zestig van kolen naar aardgas voor de huisverwarming.

figuur 3.5 Verloop van de benzo(a)pyreen concentratie in Rotterdam in de periode 1958-1972. (bron:DCMR ref 2)



In fig. 3.6 is het kwartaalgemiddelde benzo(a)pyreengehalte in Rotterdam in de periode 1974-1978 grafisch weergegeven. In de wintermaanden zijn de gehalten duidelijk hoger dan in de zomermaanden, hetgeen aan de verwarming van woonhuizen wordt toegeschreven. Hieruit blijkt dat ook na de overschakeling van kolen op gas de invloed van de huisverwarming op de jaargemiddeldegehalten nog relatief groot is.

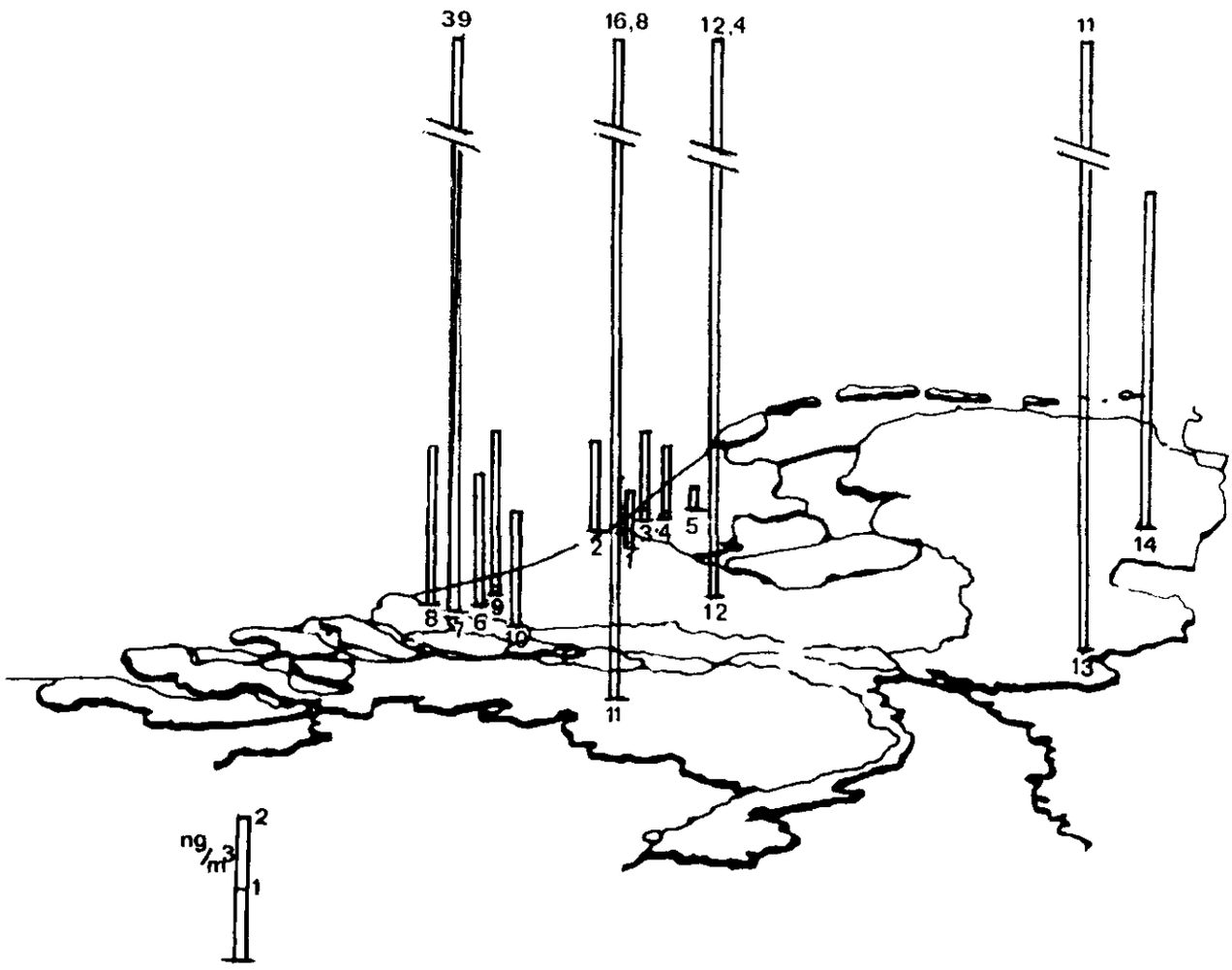
fig 3.6 Verloop van het kwartaalgemiddelde benzo(a)pyreen gehalte in Rotterdam (bron:DCMR ref 2)



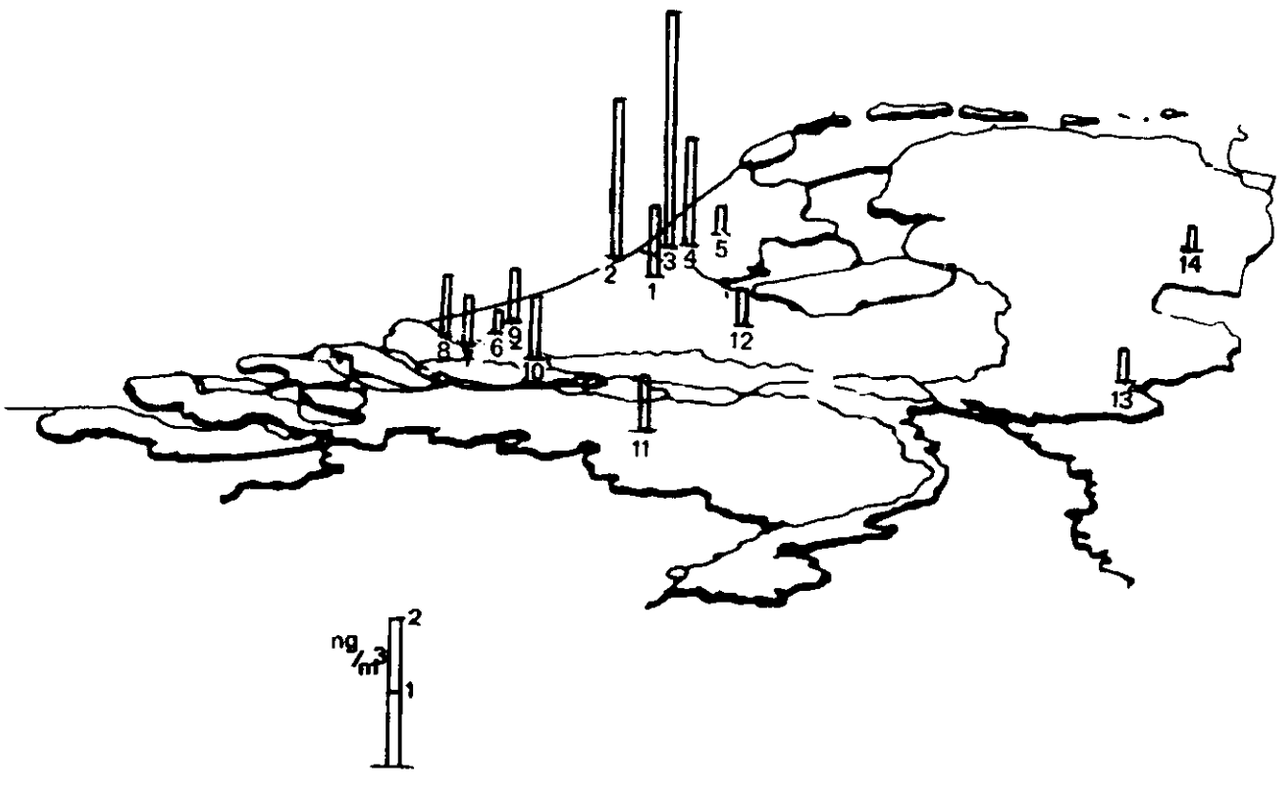
3.2.3 Ruimtelijke trends

In de periode 1980-1985 zijn op 14 locaties verspreid over Nederland polycyclische aromaten gemeten. Behalve het eerder beschreven onderzoek naar achtergrondconcentraties in Nederland en de routinebepalingen door de DCMR, zijn door de Provinciale Waterstaat Noord-Holland (PWNH) en door TNO PAK-bepalingen uitgevoerd. Door PWNH worden de bepalingen routinematig op vijf lokaties in Noord-Holland uitgevoerd, namelijk Haarlem, IJmuiden, Wijk aan Zee, Beverwijk en De Rijp (3). Door TNO zijn in de periode 1981-1984 PAK-bepalingen uitgevoerd op drie lokaties in Zuid-Holland, namelijk Naaldwijk, Delft en Rotterdam. Recent zijn door TNO metingen uitgevoerd op vijf andere lokaties in Zuid-Holland (Oostvoorne, Geulhaven, Schiedam, Lekhaven en Kralingen). De eindresultaten zijn ten tijde van de samenstelling van dit rapport nog niet gepubliceerd. Uit de voorlopige resultaten bleek wel dat de PAK-gehalten op de lokatie Geulhaven significant hoger waren dan op de overige lokaties. Het benzo(a)pyreen gehalte bedroeg daar gemiddeld ca. 2,5 ng/m^3 met een maximum van 13 ng/m^3. Deze hoge gehalten worden mogelijk veroorzaakt door een PAK-emiterende industriële activiteit op enkele kilometers afstand van het meetpunt (4).

In de tabellen 3.3 en 3.4 zijn de jaargemiddeldegehalten in de periode 1980-1984 weergegeven zoals die door respectievelijk PWNH, TNO en DCMR (alleen Schiedam) bepaald zijn. Uit tabel 3.3 en 3.4 blijkt dat de gehalten aan de lagere PAK's (waar onder fluoranteen) in deze onderzoeken beduidend lager zijn dan in het RIVM-TNO onderzoek. Dit wordt veroorzaakt door de gebruikte monstername-techniek. In het RIVM-TNO onderzoek werd een glaswolfilter met polyurethaan foamplug gebruikt, waardoor ook de PAK's die zich in de gasfase bevinden of die tijdens de monstername van het glaswolfilter verdampen afgevangen worden. In de overige onderzoeken zijn alleen de aan stofdeeltjes gebonden PAK's (binding voor of tijdens monstername) afgevangen en geanalyseerd. In fig. 3.8 zijn de over meerdere jaren berekende gemiddelde fluoranteengehalten grafisch weergegeven voor de periode 1980-1984. Duidelijk is dat de gehalten lagere PAK's in de buitenlucht, volgens de monsternamemethode met alleen een glaswolfilter genomen, sterk onderschat worden. De verschillen tussen de fluoranteengehalten in het Rijnmondgebied en in het IJmond gebied kunnen mede hierdoor beinvloed zijn. Aan deze verschillen mag daarom geen absolute waarde gehecht worden.



figuur 3.8 Meerjarige gemiddelde fluoranteen gehalten in ng/m^3 buitenlucht in Nederland in de periode 1980-1984.
(Voor de meetlokaties zie tabel 3.5)



figuur 3.9 Meerjarige gemiddelde benzo(a)pyreengehalten in ng/m^3 buitenlucht in Nederland in de periode 1980-1984. (Voor de meetlokaties zie tabel 3.5)

Tabel 3.3 Jaargemiddelde van de PAK-gehalten in ng/m^3 buitenlucht in het IJmondgebied in de periode 1980-1985. Bemonstering met alleen een filter (zie tekst).

		Lagere PAK's				Hogere PAK's							
Lokatie	Periode*	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chr	BeP	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	Cor
Haarlem	80-81	0,3	0,6	1,1	0,9	0,6	0,9			0,7	1,3		0,2
	81-82	0,9	0,8	0,8	0,8	1,6	1,7		0,9	1,0	2,8		2,0
	82-83		0,9	1,1	1,1	1,3	1,5		0,9	1,2	1,4		
	83-84	0,2	1,0	1,1	0,7	1,0	1,8	2,1	0,7	0,9	1,4	1,9	7,3
	84-85												
IJmuiden	80-81	0,5	0,9	0,7	2,9	2,1	2,6			2,8	2,6		0,8
	81-82	1,6	0,9	1,1	1,0	2,2	3,0		1,5	1,2	3,9		0,9
	82-83		1,6	1,4	1,5	2,1	1,9		2,7	3,0	1,9		
	83-84	0,4	1,6	1,5	1,3	1,9	2,7	3,4	1,3	1,5	2,4	4,1	0,9
	84-85												
Wijk aan Zee	80-81	0,9	1,1	0,6	3,2	2,7	3,5			4,2	5,1		0,9
	81-82*												
	82-83		1,3	1,1	1,8	2,8	3,9		2,6	3,3	3,8		
	83-84	0,4	1,4	1,6	1,3	1,7	2,8	3,9	1,6	1,7	2,5	4,1	0,8
	84-85												
Beverwijk	80-81	0,3	0,8	0,5	1,7	1,5	2,0			1,3	2,3		0,6
	81-82	3,3	1,2	1,5	1,6	3,0	4,5		1,9	2,1	4,5		1,4
	82-83		0,9	1,0	0,9	1,3	1,9		1,1	1,2	1,8		
	83-84	0,2	1,1	1,4	0,9	1,2	0,6	2,9	0,9	1,1	2,3	2,9	0,6
	84-85												
De Rijp	80-81		0,2	0,1	0,5	0,5	0,6			0,4	0,4		0,1
	81-82	0,7	0,5	0,7	0,8	1,0	1,0		0,6	0,5	1,3		0,8
	82-83		0,3	0,2	0,3	0,4	0,8		0,4	0,4	0,7		
	83-84												
	84-85												

* Perioden lopen van april tot maart.

Tabel 3.4 Jaargemiddelde PAK-gehalten in ng/m^3 buitenlucht in het Rijn mondgebied in de periode 1980-1985.

		Lagere PAK's			Hogere PAK's					
Lokatie	Periode*	Flu	Pyr	BaA	Chr	BeP	BkF	BaP	BghiP	Per
Schiedam	80-81	2,3	0,4	0,6	0,6	20,0	0,3	0,2	0,8	0,02
(DCMR)	81-82	1,8	<0,1	0,6	<0,3	1,3	0,3	0,2	0,9	<0,01
	82-83	1,2	n.d.	0,3	n.d.	1,3	0,3	0,3	0,8	
Rotterdam	83-84									
(DCMR)	84-85									
Naaldwijk	81-82	3,0	1,5	1,0	1,8	1,3	0,5	0,7	1,7	0,1
(TNO)	82-83	2,1	1,2	1,0	1,4	1,2	0,8	1,0	1,3	0,2
	83-84	1,5	0,9	0,9	1,2	1,3	0,7	0,8	1,5	0,1
Delft	81-82	2,9	1,0	1,3	1,7	1,5	0,8	0,8	1,2	0,1
(TNO)	82-83	2,4	3,1	1,0	1,2	1,2	0,7	0,7	1,2	0,1
	83-84	1,6	1,2	0,8	0,8	0,9	0,5	0,6	0,5	0,1
Rotterdam	81-82	1,9	0,8	0,8	1,1	1,2	0,6	0,4	1,3	0,1
(TNO)	82-83	1,2	0,6	0,6	1,0	1,0	0,7	0,6	1,2	0,1
	83-84	1,7	0,6	1,5	1,9	1,6	1,1	0,3	1,9	0,3

* Perioden DCMR-onderzoek van april tot maart, in TNO-onderzoek van mei tot april.

Bron: Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond, ref. 2.
TNO, ref. 3.

In tabel 3.5 zijn de meerjarige gemiddelde gehalten fluoranteen en benzo(a)pyreen behorende bij fig. 3.8 en 3.9 weergegeven. De nummering van de monsterlokaties correspondeert met die in de figuren 3.8 en 3.9.

De gehalten van de hogere PAK's zijn in veel mindere mate van de gebruikte monstername techniek afhankelijk. Uit fig. 3.9 blijkt dat de gehalten zoals die door verschillende instituten bepaald

zijn, onderling wel vergelijkbaar zijn. Uit fig. 3.9 en tabel 3.6 blijkt dat het benzo(a)pyreen gehalte in het IJmondgebied, met name bij IJmuiden en Wijk aan Zee, hoger is dan op de overige lokaties. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de aanwezigheid van de hoogovens.

Tabel 3.5 Monsterlokaties en meerjarige gemiddelde fluoranteen- en benzo(a)pyreengehalten in ng/m^3 buitenlucht in Nederland in de periode 1980-1985.

No	Lokatieplaats	Periode	Fluoranteen	Benzo(a)pyreen	Referentie
1	Haarlem	80-84	0,8	0,9	PWNH
2	IJmuiden	80-84	1,2	2,1	PWNH
3	Wijk aan Zee	80-84	1,2	3,1	PWNH
4	Beverwijk	80-84	1,0	1,4	PWNH
5	De Rijp	80-83	0,3	0,4	PWNH
6	Schiedam	80-83	1,8	0,2	DCMR
7	Vlaardingen*	82-83	39	0,6	TNO-RIVM
8	Naaldwijk	81-84	2,2	0,8	TNO
9	Delft	81-84	2,3	0,7	TNO
10	Rotterdam	81-84	1,6	0,8	TNO
11	Biest-Houtakker*	82-83	16,8	0,7	TNO-RIVM
12	Bilthoven*	82-83	12,4	0,5	TNO-RIVM
13	Rekken*	82-83	11	0,4	TNO-RIVM
14	Witteveen*	82-83	4,7	0,3	TNO-RIVM

* Bemonstering m.b.v. glasfilter met polyurethaan foamplug. Op de overige lokaties is alleen m.b.v. een glasfilter bemonsterd (zie ook de tekst).
PWNH = Provinciale Waterstaat Noord-Holland
DCMR = Dienst Centraal Milieubeheer Rijnmond

In tabel 3.6 zijn de relatieve jaargemiddelde gehalten van 1982-1983 vergeleken met de gehalten van benzo(a)pyreen (representeert hogere PAK's) en fluoranteen (representeert lagere PAK's) uit het RIVM-TNO onderzoek (zie voor de onderlinge verhoudingen tabel 3.2

en voor de vergelijkingsmethode de legenda bij tabel 3.6). Uit de tabel blijkt dat de gehalten van de hogere PAK's uit de verschillende onderzoeken qua samenstelling redelijk vergelijkbaar zijn. Dit illustreert de in hoofdstuk 1 gemaakte opmerking dat het onderscheid in lagere en hogere PAK's op een graduele en niet op een absolute tweedeling berust. De gehalten van de lagere PAK's zoals die in de verschillende onderzoeken bepaald zijn, zijn onderling niet vergelijkbaar.
Omdat de hogere PAK's voor een groot deel aan stof gebonden voorkomen, zijn de gehalten op dagen met een hoog stofgehalte hoger dan op dagen met een laag stofgehalte. Deze toename van de gehalten bij een toenemend stofgehalte blijkt duidelijk uit een steekproef van de DCMR in Rotterdam (tabel 3.7). De onderlinge verhouding van de verschillende componenten verandert praktisch niet.

Tabel 3.6 Verhoudingen van de afzonderlijke PAK's in de verschillende onderzoeken. De lagere PAK's zijn relatief t.o.v. fluoranteen, de hogere PAK's relatief t.o.v. benzo(a)pyreen berekend.

Stofgroep	Verbinding	Lokatie*									
		PWNH					DC MR	TNO			RIVM-TNO
		1	2	3	4	5	6	8	9	10	7, 11 t/m 14
Lagere PAK's	fluoranteen	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	pyreen	21	15	14	19	11	n,d.	10	22	8,2	8,4
	benz(a)antraceen	21	16	23	17	17	4,2	8,4	7	8,8	0,7
hogere PAK's	chryseen	0,6	0,4	0,5	0,6	0,6	n.d.	0,9	1	1	2,0
	benz(e)pyreen	0,7	0,4	0,7	0,8	1,2	2,6	0,7	1	1	1,2
	benzo(k)fluoranteen	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7	0,7
	benz(a)pyreen	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	benzo(ghi)peryleen	0,7	0,4	0,7	0,9	1,3	1,6	0,8	1	1,2	1,1

* Nummering lokaties zie tabel 3.5

Tabel 3.7 Relatie tussen gehalten aan hogere PAK's en het stofgehalte in de buitenlucht van Rotterdam in het eerste kwartaal 1984. Bron: DCMR (ref.2)

	Zondag 15/1	Maandag 16/1	Dinsdag 14/2	Woensdag 15/2	Donderdag 16/2	Vrijdag 16/3	Zaterdag 17/3	Detectiegrens
Pyreen	- *)	-	-	-	-	-	-	0,06
Benz(a)antraceen	-	0,70	-	-	-	-	-	0,03
Chryseen	0,46	-	1,80	0,90	3,05	2,00	1,30	0,07
Benz(b)fluoranteen	1,15	2,30	3,60	1,70	3,60	2,90	2,50	0,004
Benz(k)fluoranteen	0,36	0,85	1,35	0,68	1,40	1,25	0,95	0,002
Benzo(a)pyreen	0,07	0,49	1,40	0,45	1,10	0,39	0,85	0,002
Benzo(ghi)peryleen	0,24	3,30	4,40	1,80	3,00	2,05	2,10	0,01
diB(ah)antraceen	-	-	-	-	-	-	-	1,0
Indeno(1,2,3 cd)pyreen	0,12	0,25	3,60	1,90	4,05	3,85	2,80	0,1
Stofbelasting ($\mu g/m^3$)	27	38	99	96	128	146	97	

*) Niet aantoonbaar.

3.3. PAK's in regenwater

Uit onderzoek naar de depositiemechanismen van PAK's blijkt dat de (gasvormige) lagere PAK's onder de wolken worden uitgewassen door regen; de hogere aan aerosol gebonden PAK's voornamelijk na opname in waterdruppels in de wolken. De berekende evenwichtsverdeling van hogere PAK's tussen de water- en de luchtfase is hiermee in overeenstemming (5,6).
Lokale verontreiniging van regenwater kan dus wel optreden door met name de emissie van lagere PAK's, en in mindere mate door emissies van hogere PAK's (6).

Door het RIVM zijn in 1983 op 4 lokaties in Nederland, te weten Vlissingen, Biest-Houtakker, De Bilt en Witteveen de gehalten van 11 PAK's in het regenwater bepaald. Hiervoor is de zogenaamde open-trechtermethode gebruikt, waardoor niet alleen de natte maar ook een deel van de droge depositie bepaald wordt (6,7).
In tabel 3.8 zijn de gemiddelde concentraties, gewogen naar de hoeveelheid neerslag, de medianen en de maximumgehalten op de 4 lokaties gegeven. Bovendien is de som van de gehalten van de 6 PAK's van Borneff gegeven.

De gehalten bij Witteveen zijn circa een factor 1,5 à 2 lager dan op de overige lokaties. In absolute zin zijn de gehalten op alle 4 lokaties hoog (vergelijkbaar met de gehalten in de Maas bij Eijsden).
Voor PAK's in regenwater zijn geen normen opgesteld. De normen voor de basiskwaliteit voor PAK's in oppervlaktewater worden op alle 4 lokaties echter ruim overschreden. Dit geldt zowel voor de oude norm van een absoluut gehalte van de som van de zes PAK's van Borneff van 200 $\mu g/m^3$, als de in het IMP 85-89 herziene norm van een jaarmediaangehalte van 100 $\mu g/m^3$.

In tabel 3.9 zijn de op vier lokaties relatief ten opzichte van het totale PAK-gehalte per trimester gegeven. De relatieve gehalten van de hogere PAK's variëren zowel in de tijd als in de ruimte weinig. De relatieve gehalten van de lagere PAK's variëren wel

sterk in zowel de tijd als de ruimte. De relatieve bijdrage van de lagere PAK's is in de zomer veel groter dan in de winter. In absolute zin zijn de PAK-gehalten in regenwater in de wintermaanden hoger dan in de zomermaanden (7). Deze tendens wordt ook in de gehalten in de buitenlucht waargenomen (zie par. 3.2.2).

De compositie van de PAK's in regenwater verschilt wel duidelijk van de compositie van de PAK's in het oppervlaktewater. De relatieve fluoranteengehalten zijn in regenwater circa een factor 2 hoger, en de relatieve benzo(b)fluoranteen- en benzo(a)pyreengehalten zijn circa een factor 2 lager dan in het oppervlaktewater. De relatieve benzo(k)fluoranteen-, benzo(g,h,i)peryleen-, en indeno(1,2,3-cd)pyreen- gehalten zijn in regen- en oppervlaktewater van vergelijkbare grootte (tabel 3.10).

Tabel 3.10 Relatieve PAK-gehalten (zes PAK's van Borneff) in regenwater (4 lokaties) en in oppervlaktewater (9 lokaties) (Gegeven is het percentage ten opzichte van het totaalgehalte van de zes PAK's van Borneff.)

	regenwater (n=4)		Opp. water (n=9)
	gem.	mediaan	gem.
Fluoranteen	41	49	21
Benzo(b)fluoranteen	14	12	24
Benzo(k)fluoranteen	7	6	8
Benzo(a)pyreen	6	5	13
Benzo(ghi)peryleen	14	11	8
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	19	16	22

Tabel 3.8 PAK-gehalten in regenwater op vier lokaties in Nederland in 1983 in $\mu g/m^3$.
(22 waarnemingen per lokatie)

	Witteveen			De Bilt			Vlissingen			Biest-Houthakker		
	gem	med	max	gem	med	max	gem	med	max	gem	med	max
Fenantreen	98	79	635	139	97	357	108	84	357	178	113	650
Fluoranteen	138	87	257	209	189	429	185	165	388	180	152	608
Pyreen	75	36	238	136	108	322	67	36	456	144	77	784
Benz(a)antraceen	16	7	41	32	14	90	26	17	70	23	13	70
Chryseen	50	23	195	70	29	206	56	21	183	56	27	322
Benzo(b)fluoranteen	40	17	148	79	36	160	67	65	176	60	39	306
Benzo(k)fluoranteen	20	9	71	41	21	116	30	28	71	28	21	121
Benzo(a)pyreen	15	7	80	37	16	134	24	26	59	25	21	73
Dibenz(a,h)antraceen	10	3	60	13	12	34	12	11	31	12	6	54
Benzo(ghi)peryleen	39	15	125	68	37	245	82	56	142	55	33	241
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	54	24	188	97	48	179	94	72	270	85	58	429
Som 6 PAK's van Borneff	306	159		531	347		482	412		433	324	

gem: naar de hoeveelheid neerslag gewogen gemiddelde concentratie

med: mediaan

max: maximumconcentratie

bron: ref. 7

Tabel 3.9 Concentratieverloop van PAK's in regenwater per trimester in 1983 (in $\mu g/m^3$).

	Witteveen				De Bilt				Vlissingen				Biest-Houtakker			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Fenantreen	30	68	1386	27	15	53	574	34	36	32	133	52	22	53	426	31
Fluoranteen	75	84	402	76	51	68	209	75	67	61	93	83	56	70	143	63
Pyreen	59	57	121	21	42	48	95	27	28	24	22	20	47	69	100	27
Benz(a)antraceen	8	7	46	11	12	7	19	10	7	9	10	14	7	5	29	12
Chryseen	38	33	31	20	23	16	22	29	22	16	0	33	26	28	0	19
Benzo(b)fluoranteen	24	28	24	21	24	26	19	25	25	25	17	24	23	26	18	23
Benzo(k)fluoranteen	13	11	12	12	13	13	11	12	10	11	10	11	10	11	11	11
Benzo(a)pyreen	8	8	16	10	14	9	11	10	8	8	10	12	9	7	21	12
Dibenz(a,h)antraceen	11	3	6	4	4	4	9	3	6	3	4	5	10	3	4	3
Benzo(ghi)peryleen	24	18	27	27	20	21	32	22	24	20	29	23	26	20	23	22
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	32	35	21	31	28	31	28	31	33	36	34	30	33	36	28	32

1 = 1ste trimester

2 = 2de trimester

3 = 3de trimester

4 = 4de trimester

bron: ref. 7

3.4 Depositie

Het transport van PAK's door het grootste deel van de atmosfeer is vrijwel onafhankelijk van de eigenschappen van de verbinding en wordt voornamelijk door meteorologische grootheden bepaald. Absorptie aan een oppervlakte (bodem, water, vegetatie) is zowel afhankelijk van de eigenschappen van de verbinding als het oppervlak, en wordt gekarakteriseerd door de oppervlakteweerstand.
De depositiesnelheid van aerosolen wordt voornamelijk door de deeltjesdiameter bepaald, en kan worden beinvloed door factoren als windsnelheid en terreinruwheid. De droge depositie wordt als een flux gegeven, en is het produkt van de depositiesnelheid en de concentratie op een bepaalde referentiehoogte (5, 6, 8)

De hogere PAK's zijn grotendeels aan aerosolen gebonden zodat de depositiesnelheden van de afzonderlijke verbindingen vrijwel gelijk zullen zijn (afhankelijk van de deeltjesgrootte, niet van de stof). De lagere PAK's komen grotendeels in de gasfase voor, waardoor de depositiesnelheden van de afzonderlijke verbindingen in het algemeen niet gelijk zullen zijn (afhankelijk van de stof).

In tabel 3,11 zijn de droge en de natte depositie van een aantal PAK's weergegeven. De droge depositie van de hogere PAK's is berekend uit de in het Nationaal Onderzoeksprogramma Kolen (NOK) gehanteerde gemiddelde landelijke achtergrondconcentratie van benzo(a)pyreen (0.5 ng/m3) en de depositiesnelheid van benzo(a)pyreen (0,1 cm/s) (9). De fluxen van de overige hogere PAK's zijn hieruit met behulp van de onderlinge concentratieverhoudingen (zie tabel 3.2) berekend.
Van de lagere PAK's wordt in het NOK-onderzoek van alleen fenantreen de depositiesnelheid gegeven. In tabel 3.11 zijn, uitgaande van de landelijk gemiddelde achtergrondconcentratie van fenantreen van 60 ng/m^3, een depositiesnelheid van fenantreen van 0,1 cm/s en de onderlinge verhoudingen van de lagere PAK's, schattingen van de fluxen van de lagere PAK's gemaakt. Omdat hierbij geen rekening met verschillen tussen de depositiesnelheden (oppervlakteweerstanden) van de afzonderlijke PAK's gehouden is, kunnen deze waarden alleen als indicatief beschouwd worden en zijn ze tussen haakjes

gegeven.
De natte depositie van PAK's is met open-trechter regenvangers in 1983 bepaald. Op drie meetlokaties (Witteveen, De Bilt en Biest-Houtakker) werden gedurende het hele jaar in perioden van een halve maand regenwatermonsters verzameld en geanalyseerd op PAK's. Door de gevolgde bepalingsmethode kan het PAK-gehalte dat aan deeltjes gebonden is in het regenwater onderschat worden. Bovendien wordt niet alleen de natte depositie maar ook een niet bekend en situatie-afhankelijk deel van de droge depositie met de gebruikte monsternamemethode afgevangen (6,7).
In tabel 3.11 zijn de rekenkundige gemiddelden van de jaarlijkse natte depositie op de drie lokaties gegeven.

Uit tabel 3.11 blijkt dat de flux van de lagere PAK's voornamelijk door droge depositie bepaald wordt. De totale droge depositie van de lagere PAK's, met name fenantreen, fluoranteen en pyreen, bedraagt naar schatting meer dan 8 mg/m^2 jaar, ofwel meer dan 250 ton per jaar voor de totale Nederlandse bodem (oppervlakte ca. $3,33 \times 10^8$ m^2 (10). De bijdrage van de natte depositie aan de totale depositie is voor de lagere PAK's relatief laag. Naar schatting zal de natte depositie voor de in tabel 3.11 genoemde lagere PAK's zo'n 10-15 ton/jaar bedragen (> 0,5 mg/m^2 jaar).

De totale droge depositie van de 13 hogere PAK's in tabel 3.11 bedraagt circa 250 $\mu g/m^2$ jaar, of wel circa 8,5 ton per jaar voor heel Nederland. De natte depositie voor de afzonderlijke PAK's in tabel 3.11 is in het algemeen groter of gelijk aan de droge depositie. De totale depositie hogere PAK's zal, voorzichtig geschat, zo'n 15-20 ton per jaar bedragen.

In tabel 3.11 is bovendien het aandeel van de droge depositie in de totale depositie van de afzonderlijke PAK's weergegeven. Globaal geldt dat het aandeel van de droge depositie zowel voor de lagere als de hogere PAK's geleidelijk met de molecuulmassa afneemt. Bij de overgang van lagere naar hogere PAK's is de afname vrij sterk. Mogelijk wordt dit (mede) veroorzaakt doordat de depositiesnelheden voor de afzonderlijke lagere PAK's gelijk verondersteld zijn. Voor de lagere PAK's geldt dat de droge depositie

veruit het belangrijkste is. Voor de hogere PAK's geldt dat de natte depositie even belangrijk, of zelfs belangrijker, is als de droge depositie.

Tabel 3.11 Droge en natte depositie van PAK's in Nederland en percentage droge depositie van de totale depositie. (Tussen haakjes zijn ruwe schattingen). Jaargemiddelden van drie lokaties.

	Droge depositie µg/m² jaar	Natte depositie µg/m² jaar	Percentage droge depositie t.o.v. totale depositie
Antraceen	(180)		
Fenantreen	5670	110	98
Fluoranteen	(1610)	140	(92)
Pyreen	(790)	100	(89)
3,6 Dimetylfenantreen	(57)		
Trifenyleen	(240)		
Benzo(b)fluoreen	(57)		
Benz(a)antraceen	(66)	20	(67)
Chryseen	52	48	52
Benzo(e)pyreen	31		
Benzo(j)fluoranteen	26		
Peryleen	2		
Benzo(b)fluoranteen	45	51	47
Benzo(k)fluoranteen	18	25	42
Benzo(a)pyreen	16	21	53
3-Methylcholantreen	8		
Benzo(ghi)peryleen	29	46	39
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	26	66	28
Antantreen	2		
Dibenz(aj)antraceen	2		
Dibenz(ai)pyreen	5		
Dibenz(ak)antraceen		9	

Opmerking: De depositiesnelheid hogere PAK's is 0,1 en van lagere PAK's 0,3 verondersteld. Deze worden voor benzo(a)pyreen respectievelijk fluoranteen in referentie 9 gegeven.

3.5 Conclusies

Uit het onderzoek naar de achtergrondconcentraties van PAK's in de buitenlucht blijkt dat de PAK's op grond van verschillen in het verspreidingspatroon in twee groepen kunnen worden ingedeeld, namelijk hogere PAK's (molecuulmassa groter dan circa 228) en lagere PAK's (molecuulmassa kleiner dan circa 228).

De lagere PAK's zijn voornamelijk afkomstig van lokale diffuse bronnen (verkeer en oliestook) en de hogere PAK's voornamelijk van (buitenlandse) grootschalige bronnen (kolen- en olieverbranding en het verkeer). In de Randstad zijn de lokale invloeden groter.
In de Randstad zijn de gehalten van de hogere PAK's in de buitenlucht in het begin van de jaren zestig sterk gedaald. Als oorzaak van deze sterke daling wordt de omschakeling van kolen op aardgas voor de huisverwarming beschouwd. Uit metingen in de Randstad blijkt dat de gehalten van de hogere PAK's in de winterperiode hoger zijn dan in de zomerperioden. Ook deze trend wordt algemeen aan de ruimteverwarming toegeschreven.

Uit de resultaten van de diverse meetprogramma's blijkt de grote invloed van de monsternamemethode op de gemeten gehalten van de lagere PAK's. Hierdoor kunnen de resultaten met betrekking tot de lagere PAK's van de verschillende onderzoeken onderling niet goed vergeleken worden.
De gehalten van de hogere PAK's uit de verschillende onderzoeken zijn onderling wel vergelijkbaar. Dit geldt ook voor de onderlinge verhouding van de hogere PAK's. De hogere PAK's zijn voornamelijk aan deeltjes gebonden, zodat de gehalten variëren met het stofgehalte.
De PAK-gehalten in regenwater zijn hoog vergeleken met de gehalten in de oppervlaktewateren (met name de grote rivieren). Voor regenwater zijn geen PAK-normen opgesteld. De normen voor de basiskwaliteit van het oppervlaktewater worden echter wel ruim overschreden. De compositie van de PAK's in regenwater verschilt van die van oppervlaktewater; fluoranteen relatief hoger in regenwater, benzo(a)pyreen en benzo(b)fluoranteen relatief lager en benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)pyreen en indeno(1,2,3,-cd)pyreen relatief vergelijkbaar

De gehalten in het regenwater zijn in de winter hoger dan in de zomer. Deze zelfde trend wordt ook voor de PAK-gehalten in de buitenlucht waargenomen. De compositie van de hogere PAK's in het regenwater is zowel in de tijd als in de ruimte redelijk constant. Dit in tegenstelling tot de compositie van de lagere PAK's.

De flux van de lagere PAK's wordt grotendeels door droge depositie bepaald. De flux van de hogere PAK's wordt, afhankelijk van de verbinding, in gelijke of in grotere mate door de natte depositie bepaald.
Voor zowel de lagere als de hogere PAK's wordt het aandeel van de droge depositie op de totale depositie geleidelijk kleiner bij toenemende molecuulmassa. Mogelijk is er bij de overgang van de laag naar de hogere PAK's een sterkere daling. Dit kan mogelijk ook een gevolg zijn van de bij de berekening gemaakte aanname dat de depositiesnelheid van de afzonderlijke lagere PAK's gelijk is.
De totale depositie voor de 21 onderzochte PAK's op de Nederlandse bodem bedraagt zo'n 250-300 ton/jaar, waarvan circa 250-265 ton/jaar afkomstig is van de depositeie van de gemeten 8 lagere PAK's, en circa 15-20 ton/jaar van depositie van de gemeten 13 hogere PAK's.

literatuur hoofdstuk 3

1 Thijsse Th., C Huygen
Luchtverontreiniging ten gevolge van de uitworp van kolengestookte installaties.Deelrapport 2:Onderzoek naar de grootschalige achter grondconcentraties van spoorelementen en -verbindingen in de Nederlandse buitenlucht.
PEO rapportno 20.70-012.50, Utrecht, 1985

2 Dossier polycyclische aromatische koolwaterstoffen in het kader van een eventuele derde saneringsmaatregel voor Rijnmond
DCMR, november 1983

3 Overgenomen uit de milieustatistieken van het CBS (Luchtverontreiniging, metingen buitenlucht).

4 W.T. de Raat (MT-TNO), persoonlijke mededeling.

5 P.C.M. van Noort, E. Wondergem
Scavenging of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by rain
Environ. Science and Technol., 19, 1044-1048, 1985

6 P.C.M. van Noort
Regenwaterkwaliteitsmetingen in relatie tot vermeerderd kolenverbruik
RIVM rapport nr 840170001, 1985

7 Den Hollander H., D. van de Meent, P. van Noort en E. Wondergem
Wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Netherlands
The Science of the Total Environment, 52, 211-219, 1986

8 Potma C.J.M., D. Onderdelinden, J.Slanina
Luchtverontreiniging ten gevolge van de uitworp van kolengestookte installaties. Deelrapport 3:Bijdrage van een kolengestookte electriciteitscentrale aan de lokale luchtconcentratie- en depositieniveaus
PEO rapportno 20.70-017.10, mei 1986.

9 Van Aalst R.M.
Luchtverontreiniging ten gevolge van de uitworp van kolengestookte installaties. Deelrapport 5. Het ontwikkelingsprogramma.
PEO rapportno 20.70-003, maart 1986

10 Centraal Bureau voor de statistiek
Algemene milieustatistiek 1979-1982
's-Gravenhage, staatsuitgeverij, 1983

4 PAK-GEHALTEN IN HET OPPERVLAKTEWATER, WATERBODEMS EN ORGANISMEN

4.1 Inleiding

Van Nederlandse oppervlaktewateren wordt regelmatig het gehalte van de zes PAK's van Borneff bepaald. De bepalingen worden in ongefiltreerd water uitgevoerd.
Tot 1980 werden de analyses met behulp van dunnelaag vloeistof-chromatografie (TLC) door het RID (nu RIVM) uitgevoerd.
Sinds 1980 worden de analyses met behulp van 'reversed-phase' hoge druk vloeistof chromatografie (HPLC) door het RIZA (nu DBW/RIZA) uitgevoerd. In 1980 zijn analyses door beide laboratoria uitgevoerd. Hierbij werden verschillen tot een factor 2 à 3 gevonden, maar kon geen systematisch verschil worden aangetoond. Door de beide laboratoria werden niet dezelfde monsters onderzocht.

De detectiegrens van de afzonderlijke PAK's bedraagt 10 $\mu g/m^3$. Tot 1985 gold als norm voor de som van de zes PAK's van Borneff een absoluut gehalte van 200 $\mu g/m^3$. In 1985 is de norm voor de som van de zes PAK's van Borneff op een jaarmediaangehalte van 100 $\mu g/m^3$ gesteld (IMP-water 85-89).

In dit hoofdstuk worden de gehalten in de Nederlandse oppervlaktewateren, waterbodems en organismen besproken. Hierbij wordt een onderscheid gemaakt tussen de binnenwateren (Rijn, Maas en de sedimentatiegebieden Ketelmeer, IJsselmeer, Hollands Diep en Haringvliet) en de getijdewateren (Westerschelde, Noordzee en Waddenzee).
Dit hoofdstuk is voor een groot gedeelte ontleend aan een CML-DBW/RIZA conceptrapport over het gedrag en het voorkomen van PAK's in het Nederlandse aquatische milieu (1).

4.2 PAK-gehalten in het Nederlandse oppervlaktewater

4.2.1 Totaalgehalten binnenwateren

In tabel 4.1 zijn de totaal PAK-gehalten (som van de zes PAK's van

Borneff) van de Rijn, de Maas, het Hollands Diep, het Haringvliet en het IJsselmeer weergegeven. Voor de Rijn en de Maas zijn in tabel 4.2 bovendien de afvoer, de zwevende stofvracht en de vracht totaal PAK bij de grensoverschrijdingen gegeven.

De spreiding in de afzonderlijke waarnemingen in de Maas is groter dan in de Rijn (fig. 4.1 en 4.2). Dit wordt veroorzaakt door het grillige afvoerverloop van de Maas. Het totaal PAK-gehalte in de Maas is gemiddeld hoger dan in de Rijn.
In de Rijn en de Maas is globaal eenzelfde trend in de tijd aanwezig, nl. een sterke stijging in 1979, gevolgd door een geleidelijke daling (fig. 3). De afname na 1979 is in de Maas echter minder groot dan in de Rijn.
Met behulp van het OSTWAT-rekenmodel konden voor zowel de Rijn bij Lobith als de Maas bij Eijsden geen significante verandering in de trend in de periode 80-84 aangetoond worden. Dit houdt in dat de afname in de totaal PAK-gehalten in die periode vrijwel constant is geweest.

Tussen het zwevende stofgehalte en het totaal-PAK-gehalte bij Lobith en Eijsden bestaat nauwelijks een correlatie. Hierbij moet opgemerkt worden dat de PAK-gehalten en de zwevende stofgehalten wel op nagenoeg hetzelfde tijdstip zijn bepaald, maar niet in hetzelfde monster. Mogelijk zijn de resultaten hierdoor beinvloed. De PAK-gehalten nemen in zowel de Rijn als de Maas stroomafwaarts af. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door een afname van het zwevende stofgehalte en toestroming van water uit de zijrivieren.

De piek die in 1979 in de Rijn en de Maas is opgetreden, is ook in de sedimentatiegebieden waar te nemen.
Het hoge gemiddelde in het IJsselmeer in 1982 wordt veroorzaakt door één uitschieter van 1000 $\mu g/m^3$, gemeten in september. De waarden in het IJsselmeer schommelen sterker dan in de Rijn en kunnen dus niet volledig verklaard worden uit de invoer via de IJssel (vgl. meetpunt Kampen). Mogelijk spelen weersomstandigheden een rol (grote invloed van de wind door de geringe diepte van het water).

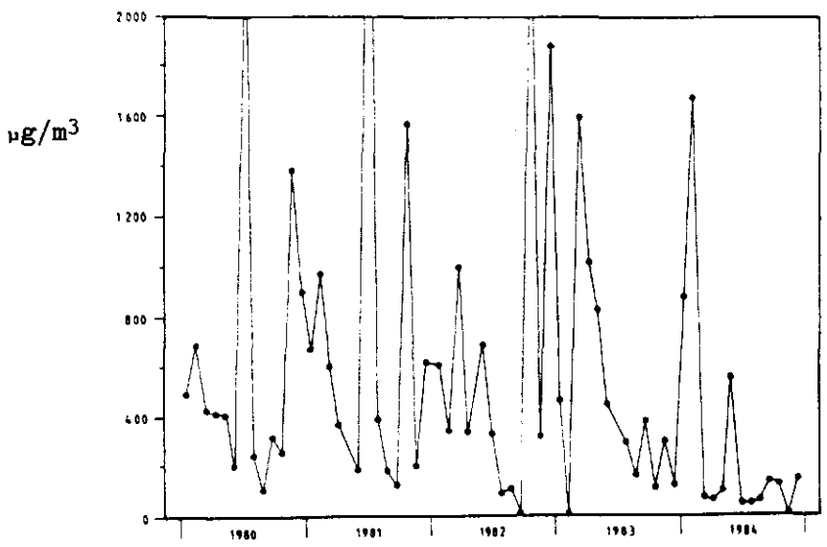
Tabel 4.1 Totaal PAK-gehalten (de zes PAK's van Borneff) van de Rijn, de Maas en de sedimentatiegebieden Hollands Diep, Haringvliet, Ketelmeer en IJsselmeer in de periode 1975 - 1985 (in $\mu g/m^3$)

			75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Rijn	Lobith	gem.	180	234	214	236	783	445	278	246	141	166	153	184
		med.	140	195	125	170	490	360	2	190	160	100	95	130
	Kampen	gem.			95	142	276	301	167			120		
		med.			88	151	208	200	150			110		
	Hagestein	gem.						313	282			90		
		med.						160	200			90		
	Maassluis	gem.				110	195	205	147	272	195	106	86	112
		med.				110	170	180	100	110	30	60	40	85
Maas	Eijsden	gem.	286	163	296	218	1037	633	763	678	480	302	228	
		med.	160	100	140	140	635	410	495	340	350		110	
	Stevensweert	gem.										221		
		med.												
	Keizersveer	gem.						223	190			131		
		med.						205	135					
Hollands Diep		gem.	65											
		med.	50											
Haringvlietbrug		gem.	63				604	190	404			208	107	
		med.	50				430	210	390			50	35	
Haringvlietsluis		gem.	37			73	315	252	478	94	102	176	114	
		med.	30			30	230	170	335	50	150	30	30	
IJsselmeer	Andijk	gem.				51		110	39	13	78	35		
		med.				30		90	20	10	80	10		
	IJ23	gem.		17	89	10	173	103		232	93	15	146	
		med.		10	89	5	88	85		30	90	10	100	
Ketelmeer		gem.											155	
		med.											80	

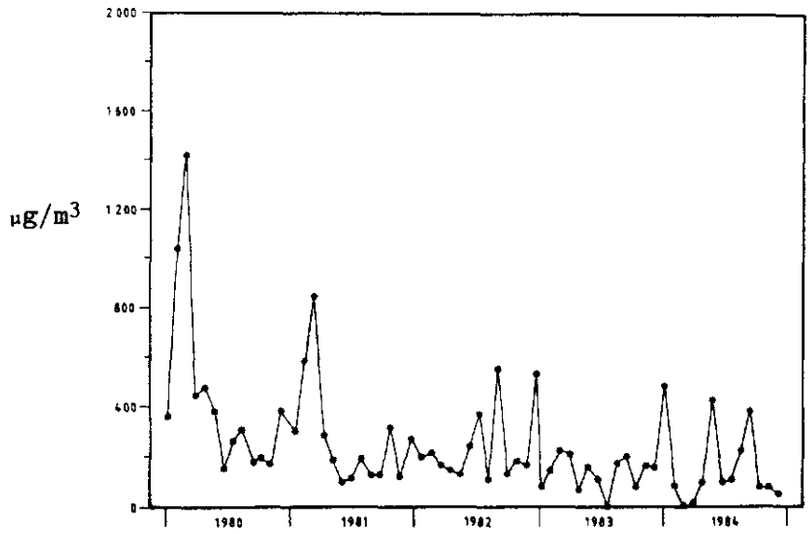
Tabel 4.2 Afvoer, zwevende stofgehalte, zwevende stofvracht en vracht totaal PAK (de zes van Borneff) van de Rijn en de Maas bij de grensoverschrijdingen te Lobith en Eijsden in de periode 1975 - 1985

			75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
Lobith	afvoer (m/s)	gem.	2114	1324	2161	2390	2398	2572	3039	2787	2885	2465
	zwevende stofgehalte (g/m^3)	med.	39	43	37	34	36	27	32	30	28	31
	zwevende stofvracht (kg/s)		82	65	126	153	104	97	123	128	118	103
	vracht totaal PAK (mg/s)	gem.	411	304	358	488	1575	1028	1159	813	358	392
		med.	295	202	242	359	1204	733	585	550	280	243
Eijsden	afvoer (m/s)	gem.	181	85	221	228	279	298	354	263	303	32
	zwevende stofgehalte (g/m^3)	med.	13	10	16	18	22	20	18	15	20	18
	zwevende stofvracht (kg/s)											
	vracht totaal PAK (mg/s)	gem.	58	10	55	72	636	291	459	269	183	300
		med.	7	6	10	15	140	110	216	76	38	22

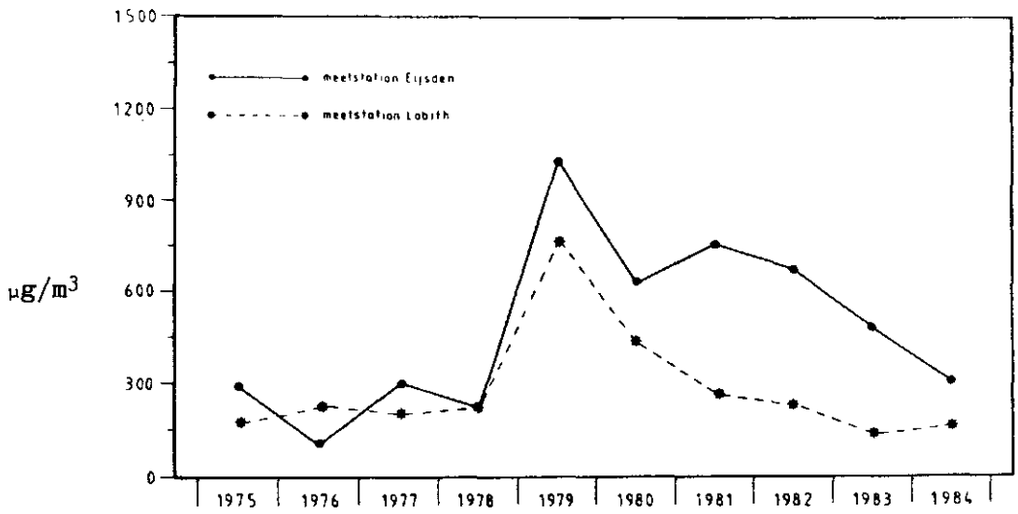
Figuur 4.1 Verloop van de totaal PAK-gehalten (de zes van Borneff) in de Maas bij Eijsden in de periode 1980-1985 (afzonderlijke waarnemingen).



Figuur 4.2 Verloop van de totaal PAK-gehalten in de Rijn bij Lobith in de periode 1980-1985 (afzonderlijke waarnemingen)

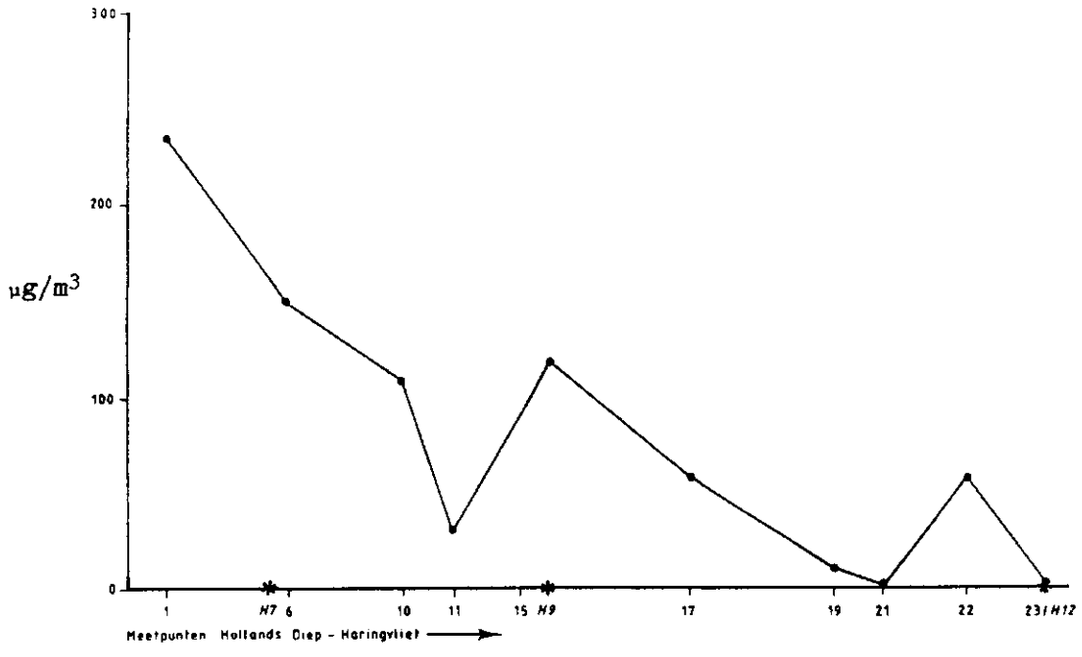


Figuur 4.3 Jaargemiddelde van de totaal PAK-gehalten in de Rijn bij Lobith en de Maas bij Eijsden in de periode 1975-1985



In het Haringvliet is behalve in 1979 ook in 1981 sprake van een piek in het PAK-gehalte. Het hoge gemiddelde gehalte in 1982 wordt veroorzaakt door één uitschieter.
In figuur 4.4 is het ruimtelijk verloop in de PAK-gehalten in het Hollands Diep - Haringvliet weergegeven (2). Tussen het samenvloeien van de Nieuwe Merwede en de Amer tot aan de Haringvlietbrug zijn in 15 dwarsraaien bemonsteringen gedaan. Vanaf de Haringvlietbrug tot aan de Haringvlietsluizen zijn 8 afzonderlijke lokaties bemonsterd. Uit figuur 4.4 blijkt duidelijk dat de PAK-gehalten in het Hollands Diep - Haringvliet sterk afnemen vanaf het samenvloeien van de Nieuwe Merwede en de Amer richting Noordzee.

Figuur 4.4 Ruimtelijke verloop totaal PAK-gehalten (de zes van Borneff) in het Hollands Diep - Haringvliet in 1982 (2)



4.2.2 Afzonderlijke PAK-gehalten binnenwateren

In tabel 4.3 zijn van 10 lokaties in 1984 de relatieve gehalten (in procenten) van de afzonderlijke zes PAK's van Borneff weerge-

geven. Uit tabel 4.3 blijkt dat bij de meeste monsterpunten de verhouding van de afzonderlijke PAK's min of meer constant is. De gemeten waarden voor fluoranteen, benzo(b)fluoranteen en indeno (1,2,3-cd)pyreen zijn in het algemeen het hoogste (circa 20-25%). Het gehalte benzo(a)pyreen bedraagt gemiddeld circa 15% en het gehalte benzo(k)fluoranteen en benzo(ghi)peryleen zijn gemiddeld circa 10%.
Alleen in het IJsselmeer wordt sterk van dit patroon afgeweken. Het afwijkend patroon in het IJsselmeer in 1984 wordt gedeeltelijk veroorzaakt door de lage gehalten. In 1984 werden alleen benzo(b)-fluoranteen en indeno(1,2,3-c,d)pyreen in detecteerbare hoeveelheden aangetroffen. In 1983 waren de gehalten van alle PAK's in het IJsselmeer hoger. Met name het fluoranteengehalte was in 1983 relatief hoog. Het totale patoon week in het IJsselmeer in 1983 ook nog sterk af van het patroon op de overige lokaties.

De spreiding in de relatieve gehalten (standaardafwijking $_{n-1}$) ligt voor de afzonderlijke PAK's tussen de 15 en 25%. Alleen voor benzo(ghi)peryleen is dit veel hoger, nl. circa 50%. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de relatief slechtere detectie en de lage concentratie.

Tabel 4.3 Relatieve gehalten t.o.v. het totaalgehalte van de zes PAK's van Borneff (in procenten) in de Nederlandse binnenwateren

		Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP
Rijn en -takken bij	Lobith	24	25	10	15	10	17
	Kampen	20	27	7	11	12	22
	Hagestein	12	30	7	11	10	30
Maas en -takken bij	Eijsden	25	17	8	16	10	23
	Vuren	17	28	9	11	9	25
	Keizersveer	20	23	10	15	11	22
Haringvliet bij	-brug	25	23	4	11	6	20
	-sluis	21	18	10	16	10	25
Nieuwe Waterweg (NW 37)		22	28	6	12	7	24
IJsselmeer (IJ 23)	1984	0	33	0	0	0	66
	1983	43	18	19	5	3	11
Gemiddelde (excl. IJsselmeer)		21	24	8	13	8	22

4.2.3 Normoverschrijdingen binnenwateren

In het IMP-water '80-'84 wordt als norm voor de som van de zes PAK's van Borneff een absoluut gehalte van 200 $\mu g/m^3$ gegeven. In het IMP-water '85-'89 is deze norm herzien en wordt als nieuwe norm een jaarmediaangehalte voor de som van de zes PAK's van Borneff van 100 $\mu g/m^3$ gesteld (3).
In tabel 4.4 zijn de PAK-gehalten die in het kader van het routinemeetprogramma van DBW/RIZA in de periode 1975-1985 in de Nederlandse binnenwateren zijn bepaald, getoetst aan de herziene norm. Uit de tabel blijkt dat de PAK-gehalten in de Rijn, de Rijntakken, de Maas en de Maastakken vrijwel nergens aan de norm voldoen. Bij Lobith ligt het jaarmediaangehalte van de Rijn in 1985 voor het eerst onder de norm. In het IJsselmeer en de Randmeren liggen de PAK-gehalten onder de norm. Ook in de overige binnenwateren wordt de PAK-norm regelmatig overschreden. Met name in het kanaal van Gent naar Terneuzen komen hoge tot zeer hoge PAK-gehalten voor. Omdat dit kanaal uitmondt in de Westerschelde zijn deze gehalten meegenomen bij de bespreking van de Westerschelde (par. 4.3.1). Ook in de niet-Rijkswateren worden de PAK-normen regelmatig overschreden. Voor een overzicht hiervan wordt verwezen naar het Indicatief Meerjaren Programma Water '85-'89 (3).

Tabel 4.4 Normoverschrijding PAK-gehalten in de Nederlandse binnenwateren volgens de IMP-norm 85-89 van 100 $\mu g/m^3$ jaarmediaan (3)

	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Rijn bij Lobith	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
Kampen			-	+	+	+	+			+		
Hagestein						+	+			-		
Vuren				+	+	+	+			+		
Maas bij Eysden	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Stevensweert										+	-	
Jutphaas				-		+	-	-	+	-	+	
Keizersveer						+	+			+		
Veen				-		+	-	-	+	-		
Wantij				-	+	+	+	+				
Hollandse IJssel (HY 35)										+		
Hollands Diep (H 7)	-											
Haringvliet brug (H 9)	-				+	+	+				-	
sluis (H 12)	-			-	+	+	+	-	+	-	-	
Amer bij Gat van Kerksloot				-	+	+	-	-	-	-	-	
Nieuwe Merwede (NM 34)										+		
Nieuwe Waterweg (NW 37)				+	+	+	+	+	-	-	-	
Veluwemeer (V 2)								-				
Gooimeer (Y 122)			-	-								
IJsselmmeer (Andijk)				-		-	-	-	-	-		
(Y 23)		-	-	-	-	-		-	-	-	-	
Noordzee Kanaal (Km 2)						-	+	-	-	-	-	
(Km 18)									-			
(Km 25)									-			
Kanaal Gent-Terneuzen Sas v. Gent		+	+	+	+	+	+	+			+	
Terneuzen Landtong									+			
Isabellawetering (B)				-	-	+	+	-				
Oude Rijn bij Valkenburg (ZH)				-	+	+	+	-				
Loenerveense Plas				-	-	-	-	-				
Drentsche Aa			-	-	-	-	-	-	-			
Twente Kanaal (Enschede)			-	-	+	+	+	+				

+ = boven de norm
- = onder de norm
blanko = geen meting verricht
( ) = DBW/RIZA code voor de monsterlokaties

4.2.4 Totaalgehalten getijdewateren

In tabel 4.5 zijn voor een aantal routinemeetpunten in de Westerschelde de totaal-PAK-gehalten (zes van Borneff) gegeven.
Van Schaar van Ouden Doel zijn bovendien de afvoer, het zwevende stofgehalte, de zwevende stofvracht en de vracht totaal-PAK gegeven. In tabel 4.5 zijn verder de gegevens van Sas van Gent en Terneuzen-landtong (kanaal Gent-Terneuzen) opgenomen.
In figuur 4.6 zijn de totaal PAK-gehalten bij Schaar van Ouden Doel en Sas van Gent grafisch weergegeven.

De totaal PAK-gehalten in de Westerschelde zijn van dezelfde grootte als die in de Rijn bij Lobith. In het Kanaal van Sas van Gent naar Terneuzen zijn de gehalten bij Sas van Gent erg hoog. Bij Terneuzen-landtong is het PAK-gehalte nog circa een factor 2 à 3 hoger dan bij Terneuzen 28 (routinemeetpunt Westerschelde). Op basis van deze gegevens is het niet duidelijk of het hoge PAK-gehalte in het Kanaal van Sas van Gent naar Terneuzen tot een verhoging van het PAK-gehalte in het westelijk deel van de Westerschelde leidt. Bij Sas van Gent treedt de piek in 1979 ook op, en bij Sas van Gent wordt deze gevolgd door een grotere piek in 1982.
Bij een onderzoek naar de mogelijke relatie tussen visaandoeningen en waterverontreiniging in de Westerschelde en het Grevelingenmeer (bemonstering april 1981) werd een afname in het PAK-gehalte van Hansweert naar Vlissingen gevonden (tabel 4.6) (4).
Deze resultaten zijn vergelijkbaar met die uit het routine-onderzoek. Bij Vlissingen werd alleen fluoranteen in detecteerbare hoeveelheden gevonden. In het Grevelingenmeer zijn de gehalten van vergelijkbare grootte-orde als bij Vlissingen-Terneuzen.

Tabel 4.5 Totaal-PAK-gehalten (de zes van Borneff) van de Westerschelde en het Kanaal Terneuzen naar Gent in de periode 1975-1985

		1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Schaar van Ouden Doel											
afvoer (m^3/s)		100	60	100	85	105	130	160	125	120	
zwevende-stofgehalte (g/m^3)		115	125	90	90	95	85	90	65	60	75
zwevende-stofvracht (ton/jaar)		540	410	390	290	520	530	250	290	280	
gehalte totaal PAK ($\mu g/m^3$)											
Schaar van Ouden Doel	gem.	115	180	195	175	440	410	310	305	170	240
	mediaan	100	150	175	157	370	330	290	360	90	200
Hansweert	gem.									110	
	mediaan									90	
Terneuzen	gem.									64	
	mediaan									70	
Vlissingen	gem.									66	
	mediaan									50	
vracht totaal-PAK (kg/jaar)											
Schaar van Ouden Doel	gem.		380	720		1115	1070	995	1575	325	
	mediaan					830	900	560	940	300	
Terneuzen	gem.									195	
	mediaan									145	

Tabel 4.6: Totaal-PAK-gehalten (de som van de zes van Borneff) in de Westerschelde en het Grevelingenmeer gemeten in 1981

		totaal PAK-gehalte ($\mu g/m^3$)
Grevelingenmeer	- Bocht St. Jacobs (G1)	35
	- Veermansplaats (G2)	80
	- Hompelvoet (G3)	60
Hansweert	- meetpunt 15	110
	- tussen de fuiken	120
Terneuzen	- meetpunt 9	60
	- tussen de fuiken	50
Vlissingen	- Sloehaven meetpunt 5	35
	- tussen de fuiken	35

In tabel 4.7 zijn de resultaten weergegeven van het onderzoek dat in het kader van het Joint Monitoring Programme (JMP) in de Noordzee en de Waddenzee wordt uitgevoerd.
Langs de kust varieert het totaal PAK-gehalte vrij sterk.
De gemiddelde gehalten in 1984 geven de indruk dat het gehalte vanaf de monding van de Westerschelde daalt in de richting van de kust van Noord-Holland, en vervolgens richting Rottumerplaat weer stijgt. Uit de mediaangehalten blijkt net een tegenovergestelde trend, nl. een aanvankelijke stijging in noordelijke richting, waarna het gehalte weer daalt tot rond de detectiegrens. Dit laatste is in overeenstemming met de trend in het gehalte aan andere microverontreinigingen, met name de zware metalen, en met de trend in het zwevende stofgehalte langs de kust.
De spreiding in de afzonderlijke waarnemingen is erg groot. In 1983 heeft maar een éénmalige bemonstering plaatsgevonden. Hierdoor is het moeilijk om uit de gegevens van 1983 conclusies te trekken, met name over een eventuele gradiënt loodrecht op de kust.

Door het RIVM is in 1983-1984 de verspreiding van een groot aantal organische microverontreinigingen langs de kust en in de Noordzee onderzocht (5). Uit dit onderzoek werd geconcludeerd dat de meeste stoffen door de Rijn en de Maas worden aangevoerd, en dat de

verspreiding in de Noordzee het gevolg is van hydrodynamische processen en van fysische uitwisselingsprocessen tussen het water en de atmosfeer. Het PAK-gehalte op 2 km uit de kust bij Appelzak en Callantsoog was in dit onderzoek hoger dan op grond van menging verwacht mag worden zodat natte depositie mogelijk een bijdrage levert aan de PAK-gehalten in de kuststrook. Voor het resterende deel van het Nederlands continentaal plat (excl. de kuststrook) is atmosferische depositie van PAK's zelfs waarschijnlijk de grootste bron (6).

Tabel 4.7 Totaal PAK-gehalten in $\mu g/m^3$ in de Noordzee gemeten in het kader van het Joint Monitoring Programme in 1983 en 1984, n = aantal waarnemingen.

Lokatie	afstand tot de kust (km)		1983	(n)	1984	(n)
Rottumerplaat	3	gem.	210	(1)	125	(6)
		mediaan			20	
Terschelling	70		10	(1)		
IJmuiden	3	gem.	64	(5)	53	(10)
Noordwijk	2	gem.	260	(1)	36	(5)
Ter Heijde	2	gem.	20	(1)	95	(6)
		mediaan			105	
	30	gem.	10	(1)		
Appelzak	2	gem.	120	(1)	130	(6)
		mediaan			80	
	20		130	(1)		
	70		10	(1)		
Nieuwe Waterweg			190	(13)	105	(13)
			30		60	

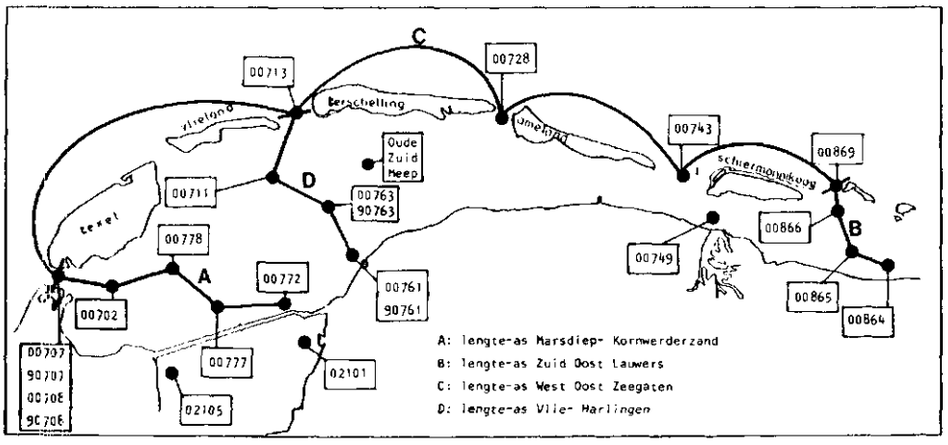
In tabel 4.8 zijn de totaal PAK-gehalten in de Waddenzee weergegeven zoals die vanaf 1982 in het routinemeetprogramma van de DBW/-RIZA bepaald zijn. Hoewel de spreiding in de afzonderlijke waarnemingen erg groot is, geven gemiddelden en medianen ongeveer dezelfde trends aan.
Het gehalte in de westelijke Waddenzee is lager dan in de Oostelijke zeegaten. In het Eems-Dollard estuarium neemt het gehalte richting Noordzee af, terwijl het bij de zeegaten bij Schiermon-

nikoog een stuk hoger is.

Trends in de tijd zijn moeilijk aan te geven. Tussen Terschelling en Den Helder lijkt van een toename sprake te zijn. Bij Schiermonnikoog en Rottumerplaat en in het Eems-Dollard estuarium neemt het gehalte af.

Tabel 4.8 Totaal PAK-gehalten (zes van Borneff) in $\mu g/m^3$ in de Waddenzee in de periode 1982-1985, n = aantal waarnemingen.

Lokatie		1982	(n)	1983	(n)	1984	(n)	1985	(n)
777	gem.	120	(3)						
	med.	30							
707	gem.	13	(3)	38	(4)	64	(5)	40	(3)
	med.	10		20		0		60	
713	gem.	15	(4)						
	med.	10							
743	gem.	436	(5)						
	med.	70							
869	gem.	157	(3)					58	(4)
	med.	130						45	
909	gem.			52	(6)				
	med.			40					
949	gem.			260	(6)	92	(6)	40	(2)
	med.			105		75		40	
969	gem.			96	(5)			110	(12)
	med.			120				110	
988	gem.			198	(6)				
	med.			150					
985	gem.			168	(6)				
	med.			180					



figuur 4.7 Monsterlokaties in de Waddenzee

4.2.5 Normoverschrijdingen

In tabel 4.9 is een overzicht gegeven van de normoverschrijdingen van PAK's in de getijdewateren. De norm wordt in de getijdewateren een enkele\keer overschreden.

Tabel 4.9: Normoverschrijding van de totaal-PAK gehalten (zes PAK's van Borneff) in de Nederlandse getijdewateren. De norm bedraagt 100 $\mu g/m^3$ (jaarme diaangehalte).

		1982	1983	1984	1985
Westerschelde	Schaar van ouden Doel		-	+	+
	Hansweert		-	-	
	Terneuzen		-		
	Vlissingen		-		
Oosterschelde	ZM 17	-			
	ZM 14	-			
Grevenlingen	G 11	-			
Volkerak	Z 2	-			
Kust	Appelzak 2	+	-		
	Ter Heyde 2		-	+	
	Noordwijk 2		+	-	
	IJmuiden 3		-	-	
	Rottummerplaat 3		+	-	
Waddenzee	Z 101	-	-	-	-
	VL 2	-			
	WG 12	-			
	D-Zr	-			
	Zol-B	+			-
Eems-Dollard	75		-		
	70		+	-	-
	67		+		+
	82		+		
	28		+		

+ = boven de norm
- = onder de norm
blanko = geen meting

4.3 PAK-gehalten in de waterbodems

4.3.1 Inleiding

In deze paragraaf worden de PAK-gehalten in de Nederlandse waterbodems weergegeven en besproken. Van de PAK-gehalten in de waterbodems zijn geen tijdreeksen bekend. De gehalten zoals die in deze paragraaf besproken worden zijn recent in onderzoeksprojecten bepaald. Voor de PAK-gehalten van waterbodems zijn (nog) geen normen opgesteld. Door de Werkgroep Normering van het onderwaterbodemoverleg tussen Rijkswaterstaat en het Directoraat Generaal voor de Milieuhygiëne zijn wel adviesnormen voor o.a. PAK's geformuleerd (7). Bij deze adviesnormen wordt van drie niveaus uitgegaan, nl. streefwaarden (aanvaardbaar voor de lange termijn), richtwaarden (aanvaardbaar voor de korte termijn) en grenswaarden (overschrijding onaanvaardbaar, terugdringen verontreiniging krijgt hoge prioriteit).
Voor de afzonderlijke zes PAK's van Borneff zijn de volgende adviesnormen voorgesteld, nl. een adviesstreefwaarde van 50 µg/kg droge stof, een adviesrichtwaarde van 100 µg/kg droge stof en een adviesgrenswaarde van 3500 µg/kg droge stof. (Het betreft hier allemaal mediaanwaarden, gebaseerd op standaardbodems). Anders dan bij de normering van de PAK-gehalten in het oppervlaktewater wordt hier dus uitgegaan van de gehalten van de afzonderlijke zes PAK's van Borneff.

4.3.2 Onderlinge correlaties met sedimentkarakteristieken

In 1982 is in het kader van het MIVEOS-project door DBW/RIZA op drie lokaties in het Ketelmeer-IJsselmeer intensief bemonsterd (8). Het doel was om de correlaties tussen o.a. de zes PAK's van Borneff onderling en met sediment-karakteristieken te bepalen. Uit de resultaten van dit onderzoek blijkt dat fluoranteen, benzo-(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen en benzo(a)pyreen goed met elkaar correleren, met name benzo(b)fluoranteen en benzo(a)pyreen. Benzo(ghi)peryleen correleert redelijk met de overige vijf PAK's en indeno (1,2,3-cd) pyreen correleert alleen met benzo(ghi)peryleen enigszins.

Fluoranteen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen en benzo-(a)pyreen geven redelijk goede correlaties met het organisch koolstof-, fosfaat- en totaalstikstofgehalte van het sediment. Benzo(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen correleren beter met de minerale fractie. In het algemeen correleren de PAK's minder duidelijk met de sedimentiekarakteristieken dan de metalen, PCB's en HCB.

4.3.3 Totaal PAK-gehalten en afzonderlijke gehalten in waterbodems

In 1983 zijn in het kader van het MIVEOS-project meer lokaties bemonsterd. In tabel 4.10 en 4.11 en figuur 4.8, 4.9 en 4.10 zijn de resultaten van dit onderzoek weergegeven. Bovendien zijn de resultaten van onderzoeksprojecten opgenomen die door de DBW/RIZA in de Hollandse IJssel (9) en de Waddenzee (10, 11) zijn uitgevoerd. Voor de lokaties IJmuiden Buitenhaven en Loswal-Noord is gebruik gemaakt van gegevens die door het Waterloopkundig Laboratorium geinventariseerd zijn (12). De gehalten in het Grevelingenmeer en de Westerschelde zijn door het RIVO i.s.m. het RIZA bepaald in het kader van een onderzoek naar de mogelijke relatie tussen chemische verontreinigingen en visaandoeningen in de Westerschelde in 1981-1982 (4).

In tabel 4.10 en figuur 4.8 en 4.10 zijn de gehalten weergegeven op basis van het drooggewicht van het sediment (mg/kg droge stof) en in tabel 11 en figuur 9 op basis van het organisch koolstofgewicht van het sediment (mg/kg organisch koolstof). Dit laatste maakt het mogelijk om sediment van verschillende lokaties onderling te vergelijken. Bovendien kunnen de relaties tussen de PAK's in sedimenten en in organismen beter gelegd en geinterpreteerd worden (zie ook par. 4.5).
In tabel 4.12 en 4.13 zijn verder de relatieve hoeveelheden (in procenten) van de PAK's weergegeven. In tabel 4.14 is de gemiddelde samenstelling van de zes PAK's van Borneff voor de waterbodem van de Nederlandse rivieren en de totale oppervlaktewateren weergegeven.

4.3.4 Bespreking van de PAK-gehalten in de waterbodem

De gemiddelde gehalten in de Nederlandse rivieren zijn zowel op basis van het droge stofgewicht van het sediment als op basis van het organisch koolstofgehalte van dezelfde grootte-orde. Voor de Maas is de spreiding erg groot omdat zowel resultaten gebruikt zijn van bemonsteringen die bij hoge afvoer als bij lage afvoer genomen zijn. In het Hollands Diep zijn de gehalten uitgedrukt op basis van het droge stofgewicht van dezelfde grootte als het gehalte in het riviersediment, en veel hoger dan in het Haringvliet.
De gehalten uitgedrukt op organisch koolstofgewicht in het Hollands Diep zijn echter veel lager dan in het riviersediment en van vergelijkbare grootte als in het Haringvliet. Dit laatste komt omdat het organisch koolstofgehalte in het Hollands Diep veel hoger is dan in het Haringvliet.
Het gehalte in het Ketelmeer is lager dan in de rivieren en in het IJsselmeer is het weer lager dan in het Ketelmeer. In het oostelijk deel van het IJsselmeer is het gehalte lager dan in het westelijk deel. Dit kan veroorzaakt worden door de wind. Deze veroorzaakt nl. een maximale turbulentie (en dus maximale sedimentatie) aan de leizijde, dus het westelijk deel, van het IJsselmeer. In de Waddenzee neemt het gehalte van west naar oost af. Dit is in overeenstemming met de afnemende invloed van de rivieren. De gehalten in de Westerschelde en het Grevelingenmeer (alleen op basis van het droge stofgewicht) zijn van vergelijkbare grootte als in de westelijke Waddenzee.

In tabel 4.12 is de onderlinge verhouding van de zes PAK's van Borneff in de sedimenten van de Nederlandse oppervlaktewateren weergegeven. In tabel 4.13 is de gemiddelde samenstelling in de rivieren (Maas, Waal, Lek, Beneden Merwede en Hollandse IJssel) en in het totale oppervlaktewater (zowel binnenwateren als getijdewateren) weergegeven. Uit tabel 4.13 blijkt dat de gemiddelde samenstelling van de zes PAK's van Borneff in de Nederlandse oppervlaktewateren redelijk constant is. Dit is in overeenstemming met de literatuur, waarin melding wordt gemaakt van het feit dat de samenstelling van de PAK's in sedimentmonsters binnen een onder-

zoek over het algemeen vrij constant is. In tabel 4.13 is bovendien de gemiddelde samenstelling van de zes PAK's van Borneff gegeven van het Rijnsediment in West-Duitsland bij Oberwinter (km 639), Hotdorf (km 707) en Wesel (km 815) gemeten in 1982 (13). Uit de tabel blijkt dat de samenstelling niet significant afwijkt van die in de Nederlandse waterbodems.

4.3.5 (Advies-) normoverschrijdingen

De adviesgrenswaarde van 3,5 mg/kg droge stof is in de onderzochte waterbodems slechts 1 maal door fluoranteen overschreden; de gehalten in tabel 4.10 en 4.11 zijn gemiddelden, geen jaarmediaan. Voor de rivieren, en met name voor de Maas, moet er bovendien rekening mee worden gehouden dat de gehalten sterk afhankelijk zijn van de afvoer ten tijde van en voor de monstername. De advies-richtwaarde van 0,1 mg/kg droge stof wordt in de rivieren en in het Hollands Diep-Haringvliet door vrijwel alle zes PAK's van Borneff nog overschreden. In het sedimentatiegebied Ketelmeer-IJsselmeer voornamelijk door fluoranteen. De advies-streefwaarde van 0,05 mg/kg droge stof wordt vrijwel op alle onderzochte lokaties door nagenoeg alle zes PAK's van Borneff overschreden. Alleen in het Markermeer en enkele lokaties in het IJsselmeer en de Waddenzee liggen de gehalten in het algemeen onder de advies-streefwaarde.
Hierbij moet opgemerkt worden dat de gehalten beter op basis van organisch koolstofgehalte uitgedrukt kunnen worden. Gaat men uit van een gemiddeld organisch koolstofgehalte van het sediment van 50 gram per kilogram droge stof dan zouden de advies-grenswaarde, -richtwaarde en streefwaarde respectievelijk 70 mg/kg organisch koolstof, 10 mg/kg organisch koolstof, en 1 mg/kg organisch koolstof bedragen. Uit tabel 11 blijkt dan dat het fluoranteengehalte vrijwel overal tussen de advies-richtwaarde en de -grenswaarde ligt. Alleen in de rivieren komt het fluoranteen gehalte boven de advies grenswaarde uit. De gehalten in de rivieren, het Hollands Diep-Haringvliet en het Ketelmeer liggen voor de overige PAK's ook tussen de advies-richtwaarde en de advies-grenswaarde. Op de overige lokaties (IJsselmeer en Waddenzee) liggen de gehalten van de overige 5 PAK's in het algemeen tussen de advies-streefwaarde

en de advies-richtwaarde.

Tabel 4.10 PAK-gehalte van Nederlandse waterbodems op basis van het droge stofgewicht van het sediment (mg/kg droge stof)

Lokatie	Org. koolst.	Flu	BaP	BbF	BkF	BghiP	IP	Totaal
Maas	3,7	3,0	1,4	1,8	0,9	1,8	1,1	10
Rijn - Waal	5,0	3,8	1,1	2,1	0,6	1,5	2,2	11,3
Lek	3,8	3,0	0,7	1,8	0,5	0,2	1,6	7,7
Beneden Merwede	4,3	2,5	1,1	1,6	0,4	0,6	2,3	8,5
Hollandse IJssel	4,0	2,9	1,5	1,8	1,2	1,3	1,1	9,8
Biesbosch	3,3	2,3	1,1	1,5	0,9	1,0	0,4	7,2
Hollands Diep-Moerdijkbrug	4,9	1,8	0,9	1,2	0,8	0,8	0,5	6
Haringvlietbrug	2,0	1,0	0,4	0,6	0,4	0,3	0,2	2,9
Haringvliet (traject van 25 km)	3,5	1,4	0,5	0,8	0,5	0,5	0,4	4,1
Haringvlietspuisluizen	2,5	1,2	0,3	0,5	0,3	0,3	0,2	2,8
Ketelmeer	3,3	1,1	0,5	0,7	0,4	0,5	0,4	3,6
IJsselmeer - Flevocentrale	1,9	0,1	0,2	0,2	0,1	0,09	0,04	1,1
Lemmer	0,6	0,3	0,06	0,07	0,1	0,04	0,02	0,6
Enkhuizen	3,3	1,0	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	1,9
Medemblik	2,8	0,6	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	1,5
Makkum	0,4	0,1	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,3
Den Oever	2,2	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,1
Waddenzee - Balgzand (1982)	2,4	0,7	0,1	0,2	0,1	0,08	0,06	1,2
Friese Wad	2,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,07	0,9
Hornhuizerwad	1,5	0,3	0,1	0,1	0,09	0,05	0,05	0,7
Uithuizerwad	0,5	0,06	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03	0,2
Dollard	0,7	0,06	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,2
IJmuiden Buitenhaven	10	0,5	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	1,4
Loswal Noord	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6
Markermeer (Hoorn, Warder)	1,7	0,1	0,03	0,05	0,03	0,02	0,02	0,2
Grevelingenmeer (1981.04-21)		0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	1,1
(1982.05-25)		0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8
(1982.10-10)		0,2	0,1	0,2	0,07	0,08	0,1	0,7
Westerschelde Hansweert (1981.04-20)		0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,9
(1982.05-26)		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6
(1982.10-12)		0,2	0,1	0,1	0,06	0,04	0,1	0,6
Terneuzen (1981.04-28)		0,6	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	1,7
(1982.05-27)		0,3	0,2	0,2	0,09	0,1	0,2	1,1
(1982.10-07)		0,3	0,2	0,2	0,09	0,1	0,2	1,1
Vlissingen Sloehaven (1981.04-22)		0,5	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	1,5
Buitenhaven (1982.05-27)		0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	1,2
Deurlo (1982.10-05)		0.02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,1

Tabel 4.11 PAK-gehalten Nederlandse waterbodems op basis van het organisch koolstofgehalte (mg/kg organisch koolstof)

	Flu	BaP	BbF	BkF	BghiP	IP	totaal
Maas*	81	38	49	24	49	30	270
Rijn - Waal	76	22	42	12	30	44	226
Lek	79	18	47	13	5	42	205
Beneden Merwede	58	25	37	9	14	53	198
Hollandse IJssel	72	37	45	30	32	27	245
Biesbosch	70	33	45	27	30	12	218
Hollands Diep - Moerdijkbrug	37	18	24	16	16	10	122
Haringvlietbrug	50	20	30	20	15	10	145
Haringvliet (traject van 25 km)	40	14	23	14	14	11	117
Haringvlietspuisluizen	48	12	20	12	12	8	112
Ketelmeer	33	15	21	12	15	12	109
IJsselmeer - Flevocentrale	31	5	10	5	5	2	60
Lemmer	50	10	12	17	7	3	100
Enkuizen	30	6	9	3	6	3	57
Medemblik	21	7	11	3	7	3	53
Makkum	25	7	12	7	7	7	67
Den Oever	2	1	1	1	1	1	7
Waddenzee - Balgzand (1982)	29	4	8	4	3	2	52
Friesche Wad (1982)	13	4	9	4	4	3	38
Hornhuizerwad (1982)	20	7	7	6	3	3	46
Uithuizerwad	12	4	8	4	8	6	42
Dollard	8	4	6	3	6	4	31
IJmuiden Buitenhaven	5	2	2	1	2	2	14

* Rekenkundig gemiddelde van de afzonderlijke waarnemingen.

Tabel 4.12 Onderlinge verhouding van de zes PAK's van Borneff in de Nederlandse waterbodems (in procenten).

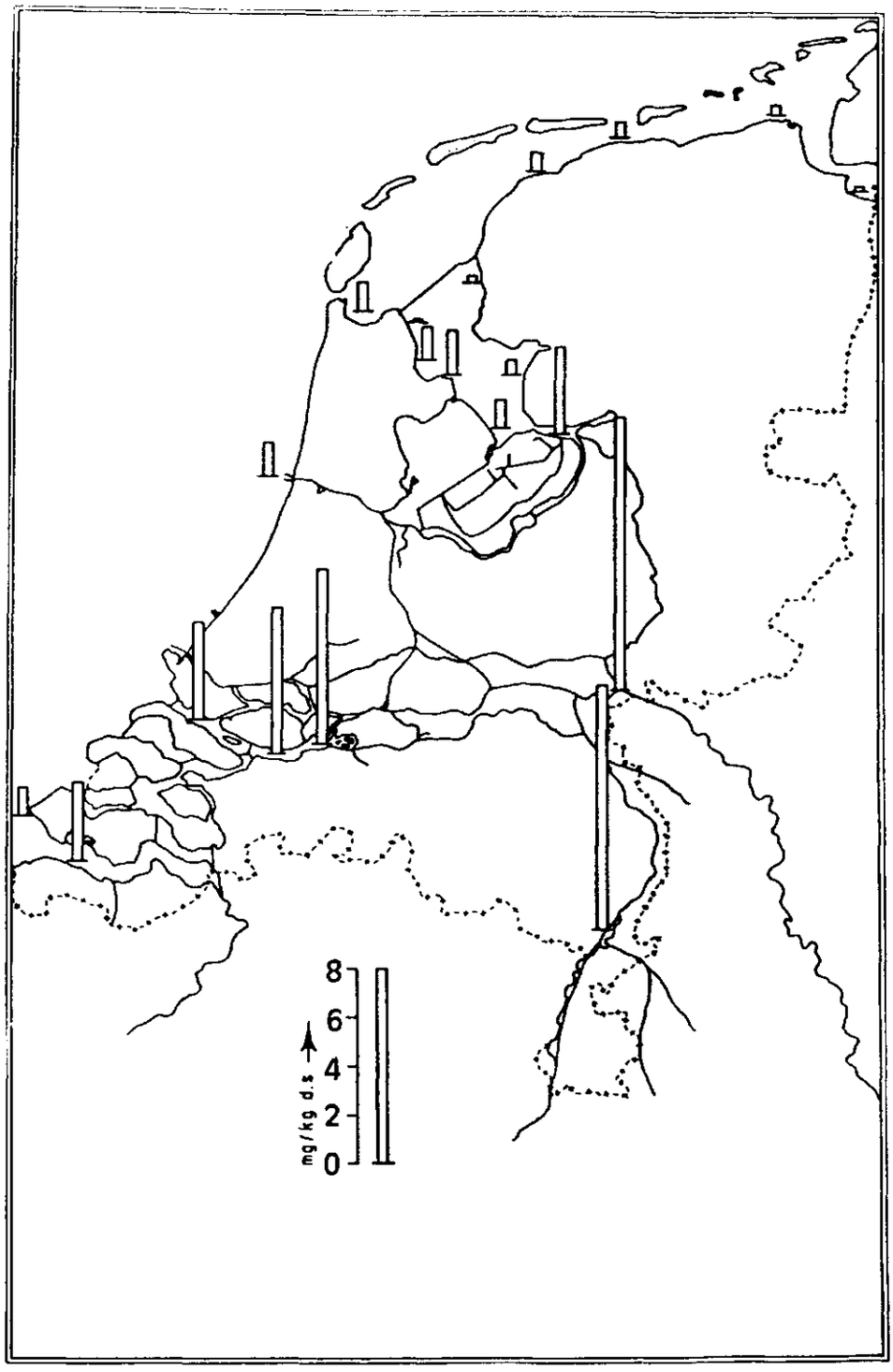
	Flu	BaP	BbF	BkF	BghiP	IP
Maas	30	14	18	9	18	11
Rijn - Waal	34	10	18	5	13	19
Lek	38	9	23	6	2	20
Beneden Merwede	29	13	19	5	7	27
Hollandse IJssel	29	15	18	12	13	11
Biesbosch	32	15	21	12	14	5
Hollandse IJssel - Moerdijkbrug	30	15	20	13	13	8
Haringvlietbrug	34	14	21	14	10	7
Haringvliet (traject van 25 km)	34	12	19	12	12	10
Haringvlietspuisluizen	43	11	18	11	11	7
Ketelmeer	30	14	19	11	14	11
IJsselmeer - Enkhuizen	53	10	16	5	10	5
Grevelingenmeer (1981.04-21)	27	9	18	9	18	18
(1982.05-25)	25	12	25	12	12	12
(1982.10-18)	28	14	28	10	11	14
Westerschelde - Hansweert (1981.04-20)	33	11	22	11	11	11
(1982.10-12)	33	17	17	10	7	17
Terneuzen (1981.04-28)	35	12	18	6	12	12
(1982.05-27)	24	14	19	19	9	14
(1982.10-07)	27	18	18	8	9	18
Vlissingen (1981.04-22)	33	13	20	7	13	13
(1982.05-27)	33	17	17	17	8	8
(1982.10-05)	20	10	20	10	20	20
IJmuiden Buitenhaven	36	14	14	7	14	14
Waddenzee - Balgzand (1982)	56	8	16	8	6	5
Friesche Wad (1982)	34	11	23	11	11	8
Uithuizerwad	28	9	19	9	19	14
Dollard	27	14	18	9	18	14

Tabel 4.13 Gemiddelde verhouding van de zes PAK's van Borneff in sediment van Nederlandse rivieren en van het totale oppervlaktewater (in procenten).

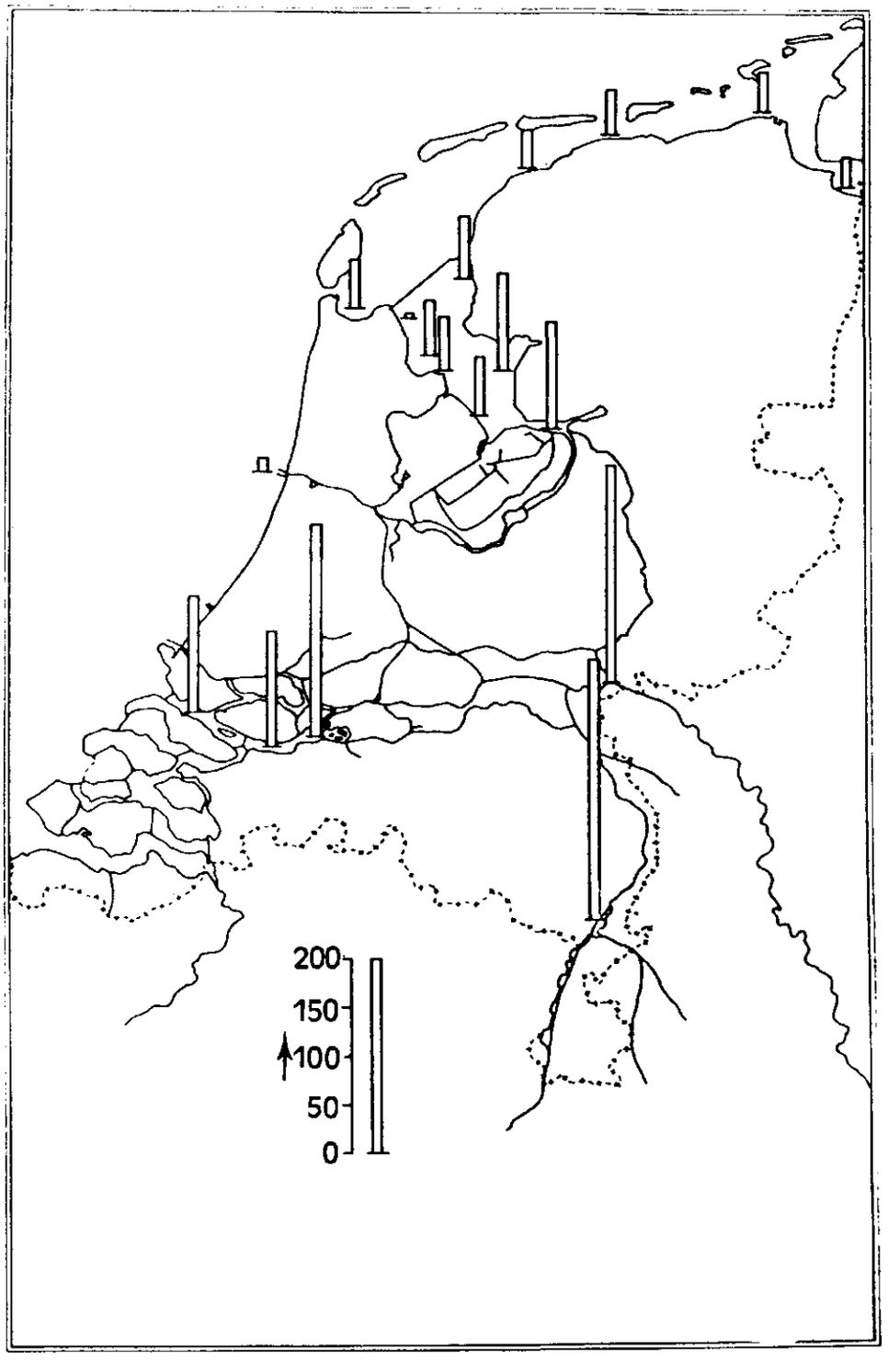
	rivieren (n=5)		tot. opp. water (n=28)		Rijnsediment Duitsland[1]	
fluoranteen	32	4	33	8	37	7
benzo(a)pyreen	12	2	13	3	16	1
benzo(b)fluoranteen	19	2	19	3	16	2
benzo(k)fluoranteen	7	3	10	3	8	1
benzo(ghi)peryleen	11	6	12	4	11	1
indeno(1,2,3-cd)pyreen	18	7	13	5	12	2

[1] Gemiddelde Oberwinter (km 639), Hitdorf (km 707) en Wesel (km 815), gemeten in 1092 (ref 13).

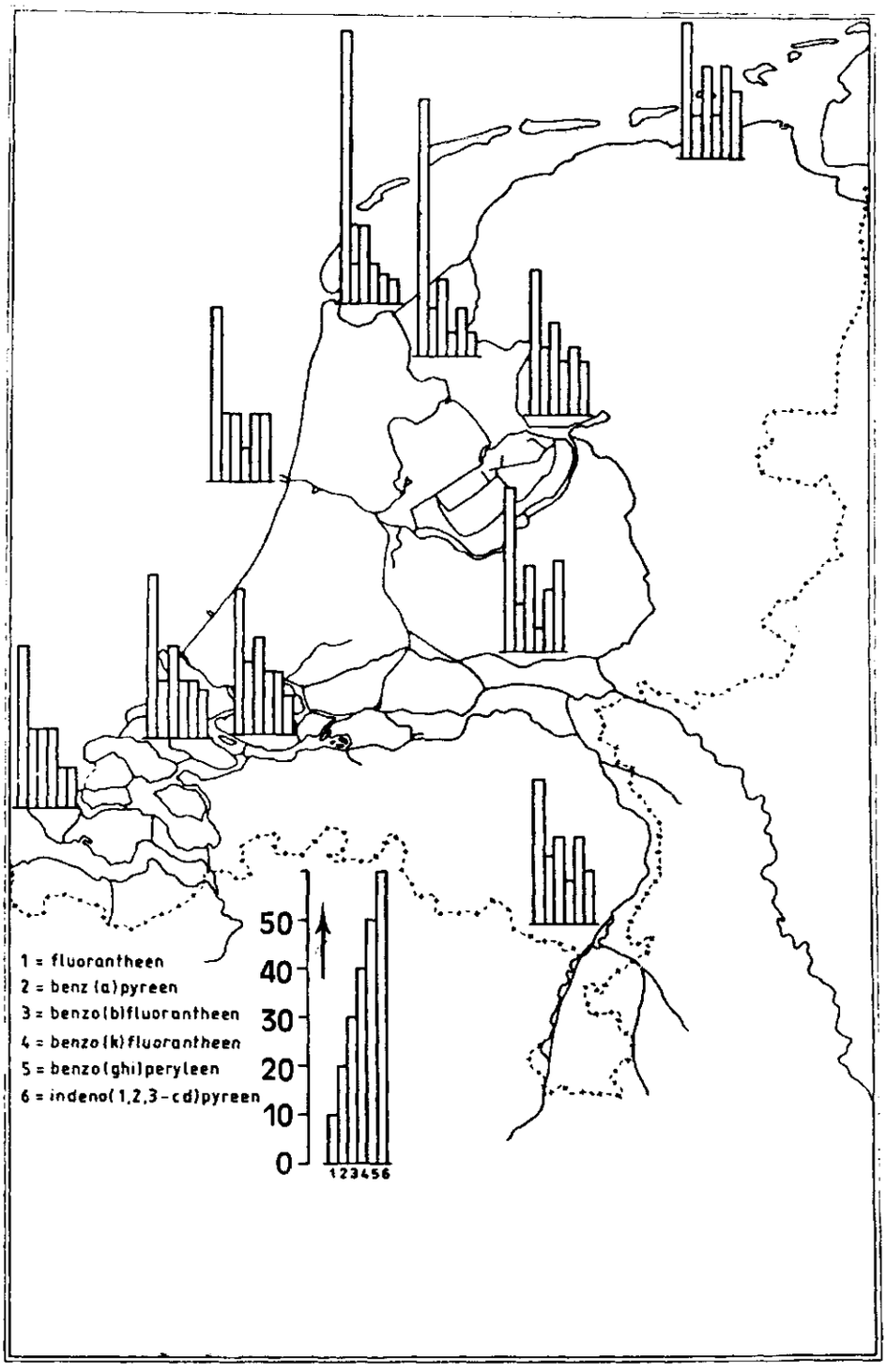
Figuur 4.8 Totaalgehalten aan de zes PAK's van Borneff in waterbodems Nederlandse oppervlaktewateren (mg/kg droge stof)



Figuur 4.9 Totaalgehalten aan de zes PAK's van Borneff in waterbodems Nederlandse oppervlaktewateren (mg/kg organisch koolstof)



Figuur 4.10 Onderlinge verhoudingen van de zes PAK's van Borneff in de waterbodems Nederlandse oppervlaktewateren (in procenten)



4.4 PAK-gehalten in aquatische organismen

4.4.1 Inleiding

Het PAK-gehalte in organismen is o.a. afhankelijk van de metabolisme-capaciteit van het organisme. Bij een hoge metabolismeactiviteit kan de metabole omzettingssnelheid van PAK's van dezelfde grootte-orde zijn als de opnamesnelheid, zodat het PAK-gehalte in het organisme laag blijft. Organismen met een hoge metabolismeactiviteit zijn daarom slechte bio-indikatoren voor de gehalten aan biologisch beschikbare PAK's. Mosselen (en weekdieren in het algemeen) hebben een lage MFO-activiteit en zijn daarom geschikte bio-indikatoren voor het meten van het biologisch beschikbare PAK-gehalte in het oppervlaktewater (wat iets anders is dan bio-indikatoren voor effecten).
Het onderzoek naar het voorkomen van PAK's in aquatische organismen wordt in Nederland dan ook voornamelijk met mosselen uitgevoerd. Hiervoor worden zowel mosselen gemonsterd die ergens van nature voorkomen (autochtoon zijn) als mosselen die speciaal voor het onderzoek worden uitgezet (actieve biologische monitoring, ABM).

In deze paragraaf worden de resultaten van routinemetingen en van onderzoeksprojecten besproken. De onderzoeksprogramma's worden gesplitst in programma's waarin autochtone mosselen gemonsterd worden (par. 4.4.2) en de actieve biologische monitoringprogramma's (par. 4.4.3). Bovendien wordt het onderscheid in getijdewateren en binnenwateren gemaakt.
In een aantal van de onderzoeksprogramma's worden meer PAK's dan alleen de zes PAK's van Borneff bepaald. Om een betere aansluiting te hebben met de deelcompartimenten water (hst. 4.2) en sediment (hst. 4.3) worden in deze paragraaf alleen de gehalten van de zes PAK's van Borneff besproken. Niet in alle onderzoeksprogramma's worden dezelfde PAK's bepaald, zodat deze beperking het onderling vergelijken van de resultaten van de verschillende onderzoeksprogramma's bovendien vergemakkelijkt. De informatie die uit de gehalten aan de overige PAK's gehaald kan worden, wordt bij de eindbespreking (par. 4.5) gebruikt.

4.4.2 PAK-gehalten in autochtone organismen

In het kader van het Joint Monitoring Programme worden sinds 1983 in opdracht van de DBW/RIZA de PAK-gehalten in zoutwatermosselen (*Mytilus edulis*) bepaald in door het RIVO verzamelde monsters uit een aantal lokaties in de zoute en brakke wateren. Behalve de zes PAK's van Borneff wordt in dit onderzoeksprogramma antraceen bepaald.
In het kader van het LAC-project Registratie Visverontreiniging (gericht op voor de consumptie bestemde organismen) zijn in 1983 de PAK-gehalten in zoutwatermosselen, garnalen en in de eetbare delen van snoekbaars en aal (zoetwatervis) bepaald. De gehalten in vis waren relatief laag en na 1983 worden PAK's alleen nog in mosselen en garnalen bepaald. Bij dit onderzoeksprogramma worden behalve de zes PAK's van Borneff benzo(j)fluoranteen, benzo(e)pyreen, dibenz(a,e)antraceen en dibenz(a,h)antraceen bepaald.

De resultaten van beide montoringprogramma's m.b.t. mosselen zijn in tabel 4.14 weergegeven. De gehalten in mosselen uit de Westerschelde zijn relatief hoog (90-150 µg/kg natgewicht voor de som van de zes PAK's van Borneff). Met name het gehalte benzo(a)pyreen is in de Westerschelde relatief hoger dan op de overige lokaties.

In tabel 4.15 zijn de PAK-gehalten (alleen de zes PAK's van Borneff) in de eetbare delen van snoekbaars, aal en garnalen weergegeven. Alleen in het monster garnaal uit het Rijnmondgebied in november 1984 was het gehalte PAK's vrij hoog.
De gehalten in garnaal uit de Westerschelde zijn niet significant hoger dan in garnaal uit de overige lokaties.

Tabel 4.14 PAK-gehalten (alleen de zes PAK's van Borneff) in autochtone zoutwatermosselen (*Mytilus edulis*) uit de Nederlandse getijdewateren in µg/kg produkt.

Periode	Lokatie	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	Totaal
1983-okt.	Oosterschelde-Hammen	41	12	5	6	8	5	77
	Kust-Noordwijk	31	10	4	6	6	4	61
	Waddenzee (west)	12	6	3	2	4	2	29
	Eems-Dollard-Bocht van Watum	18	8	4	4	6	5	45
-nov.	Oosterschelde	9	7,1	5,6	1,7	2,1	2,0	27,5
	waddenzee west-De Vlieten	9,9	12	8,7	3,9	4,4	4,0	42,9
1984-mrt.	Westerschelde:							
	Vlissingen	104	15	5	11	12	5	152
	Pas van Terneuzen	66	19	9	24	22	10	150
	Zuidergat	29	16	9	24	21	6	105
-nov.	Westerschelde-Zuidergat:							
	lengteklasse 1 (25-31 cm)	42	19	8	12	16	9	106
	lengteklasse 2 (31-38 cm)	38	16	6	13	15	6	94
	lengteklasse 3 (38-46 cm)	36	16	6	12	13	6	89
	Eems dollard Bocht van Watum:							
	lengteklasse 3 (38-46cm)	24	10	4	3	5	4	50
	lengteklasse 4 (46-56 cm)	24	9	4	3	5	4	50
	lengteklasse 5 (57-60 cm)	25	9	3	3	6	4	50
1984	Westerschelde:							
-nov.	Vlissingen	34	19	7,5	11	5,3	4,4	81,2
-juli	Terneuzen	30	26	5,7	22	3,3	3,1	90,1
	Oosterschelde:							
-juli	Hammen	6,7	2,5	1,2	0,7	0,7	0,9	12,7
-nov.	Hammen	17	7,7	3,2	2,0	1,9	1,8	33,6
	Rijnmond:							
-dec.	Goereese Gat	18	11	4,1	3,9	3,8	2,0	42,8
		17	8,7	3,2	3,3	2,9	1,7	36,8
	Waddenzee west:							
-juli	Steendiep	6,1	4,1	2,1	1,2	1,1	1,4	16
-okt.		5,7	4,2	2,1	1,5	1,5	1,6	16,6
	Waddenzee oost:							
-okt	Eems	11	6,9	3,7	1,8	1,9	1,8	27,1

Tabel 4.15 PAK-gehalten (alleen de zes PAK's van Borneff) in de eetbare delen van snoekbaars, aal en garnalen uit de Nederlandse oppervlaktewateren (in µg/kg produkt) (14, 15)

Organisme	Jaar	Lokatie	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	Totaal
garnaal	1983	Waddenzee west	3,8	2,1	2,5	1,4	2,0	2,0	13,8
		Waddenzee oost	2,1	1,1	0,9	0,7	2,0	2,0	8,8
		Westerschelde	3,1	0,5	0,4	0,2	2,0	2,0	8,2
	1984	Westerschelde	2,5	1,1	0,6	0,7	0,3	0,7	5,9
		Oosterschelde	1,8	0,4	1,0	0,1	0,3	0,3	3,9
		Rijnmond (nov.)	2,8	6,3	3,6	5,8	2,2	3,8	24,5
		Rijnmond (juli)	3,6	1,0	0,5	0,5	0,3	0,5	6,4
		IJmuiden (juli)	1,7	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	3,5
		IJmuiden (okt.)	1,9	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	3,3
		Waddenzee west	3,5	1,2	0,7	0,8	0,3	0,7	7,2
		Waddenzee oost	2,0	1,0	0,7	0,6	0,3	0,7	5,3
snoekbaars	1983	Hollands Diep	1,4	0,5	0,3	0,3	2,0	2,0	6,5
		IJsselmeer	1,2	0,6	0,4	0,3	2,0	2,0	3,5
aal	1983	Hollands Diep	5,7	0,4	0,2	0,1	2,0	2,0	10,4

Voor fluoranteen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen en benzo(a)pyreen zijn de relatieve gehalten (in procenten van het totaal van de vier PAK's) in garnaal en in mossel in tabel 4.16 gegeven. De gehalten benzo(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen zijn in garnalen in het algemeen beneden de detectiegrens). Uit tabel 4.16 blijkt dat het relatieve fluoranteengehalte in mosselen en in garnaal ongeveer even groot is. Het gehalte benzo(b)fluoranteen is in de mossel relatief hoger dan in de garnaal, en het gehalte benzo(k)fluoranteen is in de mossel en de garnaal ongeveer even groot. In de Oosterschelde lijkt het relatieve gehalte in de mossel veel lager dan in de garnaal. Van garnalen is echter in de Oosterschelde maar één bepaling gedaan, zodat aan dit verschil geen betekenis kan worden gehecht.
Het relatieve benzo(a)pyreengehalte is in de mosselen uit de Wester- en Oosterschelde hoger, de uitmonding van de Rijn ongeveer gelijk en in de Waddenzee relatief lager dan in de garnaal.

Tabel 4.16: Relatieve gehalten Flu, BbF, BkF, BaP (in procenten van het totaal van de vier PAK's) in mossel en garnaal langs de noordhollandse kust en in estuaria.

Lokatie	Organisme	aantal (n)		Flu		BbF		BkF		BaP
Westerschelde	mossel	8	51	13	21	6	8	2	19	7
	garnaal	2	62	16	17	7	10	2	10	4
Oosterschelde	mossel	4	55	1	24	5	13	7	7	1
	garnaal	1	54		12		30		3	
Rijnmomd	mossel	2	51	3	28	2	10	1	10	
	garnaal	2	64	0	16	3	8	1	11	3
Waddenzee west	mossel	2	42	10	30	4	17	5	10	1
	garnaal	2	47	12	20	1	18	10	13	1
Waddenzee oost	mossel	1	47		29		16		8	

4.4.3 PAK-gehalten in Actieve Biologische Monitoringprogramma's (ABM)

Getijdewateren

Door MT-TNO zijn in 1980 in opdracht van het RIZA o.a. de PAK-gehalten in een actief biologisch monitoringprogramma voor de getijdewateren bepaald. Hiervoor werden schone Ierse mosselen (*Mytilus edulis*) op een aantal lokaties langs de kust uitgezet. In monsters van zeven lokaties zijn de zes PAK's van Borneff bepaald. In dit onderzoek werden bovendien antraceen, pyreen, benzo(e)pyreen en coroneen bepaald (16).

In 1984-1985 werden in een samenwerkingsverband tussen RWS, TNO, WRC en UvU mosselen (*Mytilus edulis*) uit de Oosterschelde langs de kust uitgezet. Behalve de zes PAK's van Borneff werd in dit project antraceen bepaald (17). In beide onderzoeksprojecten bedroeg de expositietijd 60 dagen en de grootte van de mossels ca 4-5 cm.

In tabel 4.17 zijn de resultaten van deze twee onderzoeksprojecten voor alleen de zes PAK's van Borneff weergegeven. Bij het onderzoek in 1980 zijn op twee lokaties (IJmuiden en Eems-Dollard) na 10, 25 en 60 dagen mosselen gemonsterd. Uit de opname-curven blijkt dat er voor geen van de zes PAK's van Borneff binnen de gestelde expositietijd van 60 dagen een evenwicht werd bereikt. De resultaten van de ABM-programma's, zowel de absolute als de relatieve hoeveelheden, moeten dan ook met de nodige voorzichtigheid geinterpreteerd worden.

Bij het onderzoek uit 1980 valt het hoge totaal PAK-gehalte bij IJmuiden, het hoge benzo(a)pyreengehalte bij Oterdum en het (relatief) lage fluoranteengehalte in de Waddenzee en in het Eems-Dollard estuarium op. Van de overige PAK's die in dit onderzoek bepaald zijn valt met name een hoge antraceengehalte bij IJmuiden en Balgzand op (niet in tabel 4.17 opgenomen). Bij IJmuiden werd dit hoge gehalte waarschijnlijk veroorzaakt door een lokale bron. De oorzaak van het hoge antraceengehalte bij Balgzand is niet duidelijk. Het is echter zeer waarschijnlijk dat dit meetpunt eveneens door de aanwezigheid van een lokale bron beinvloed wordt.

De overige PAK's waren bij Balgzand niet uitzonderlijk hoog.

Bij het onderzoek in '84-'85 zijn na 60 dagen expositie in het Rijnmondgebied nauwelijks verhoogde gehalten aan PAK's ten opzichte van een referentiemonster uit de Oosterschelde (monster febr. 85, tabel 4.17) gevonden. Alleen bij de Maasmond is het gehalte wat hoger. Tussen monsters die aan de oppervlakte en aan de bodem genomen zijn is geen trend waarneembaar. De relatieve hoeveelheden van de zes PAK's van Borneff zijn in dit onderzoek redelijk constant (zie tabel 4.18).

Tabel 4.17 Gehalten aan PAK's in µg/kg produkt van mosselen onderzocht in het kader van het ABM-programma.

Jaar	Lokatie	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	Totaal
1980	Noordzee - boei TO	4	0,2	2	0,8	1,7	0,4	9,1
	Westerschelde - Hoek van Baarland	14	12	4	3	10	3,5	46,5
	- Nwe Sluis	13	9,5	2	1	10	3	38,5
	Kust - boei van Scheveningen	11	24	3	7	9,5	4	58,5
	- boei van IJmuiden	98	46	10	29	11	5,5	199,5
	Waddenzee - Balgzand	4	95	3	4	8,5	3	32
	Eems dollard - Oterdum	1	1	7,5	30	30	9	54
1985	Oosterschelde (nov. 1984)	37	9	3	3	5	4	61
	(febr.85)	42	19	8	12	16	9	106
	wrakboei Adriana - oppervlakte	57	13	5	9	9	6	99
	- bodem	64	16	6	14	14	9	123
	verkenningston Scheveningen - opp.	52	17	7	11	16	8	111
	- bodem	51	13	5	8	9	6	92
	Maasmond 4 - bodem	86	14	5	10	11	6	106
	boei KG 4 - oppervlakte	60	14	5	10	11	10	155
	- bodem	52	14	7	11	12	6	102
	Simon Stevin boei - bodem	52	16	6	12	11	10	107

Tabel 4.18 Verhouding in procenten van de zes PAK's van Borneff uit het ABM-programma 1985 (excl. monsters Oosterschelde)

	Flu		BbF		BkF		BaP		BghiP		IP	
gemiddelde	53	4	14	1	5,5	1	11	2	11	1	7	1

Binnenwateren

In 1982 en 1983 zijn door het RIZA bij Lobith en Eijsden de PAK-gehalten in de zoetwatermossel *Dreissena polymorpha* bepaald. De mosselen zijn hiertoe uitgehangen met een expositietijd van 60 dagen. De resultaten van dit onderzoek zijn in tabel 4.19 gegeven. De gehalten in mosselen uit de Maas bij Eijsden zijn ca. een factor 3 hoger dan de gehalten in mosselen uit de Rijn bij Lobith. Zowel bij Lobith als bij Eijsden is het gehalte in de mosselen in 1983 ca. een factor 2 hoger dan in 1982.
In tabel 4.20 zijn de relatieve gehalten weergegeven. In de Maas is het fluoranteengehalte relatief hoger dan in de Rijn. De overige gehalten zijn relatief ongeveer even hoog. Alleen het benzo(a)pyreengehalte was bij Lobith in 1983 relatief hoger. Het hogere relatieve benzo(ghi)peryleengehalte bij Lobith in 1982 wordt door één uitschieter veroorzaakt.

Door MT-TNO is over het gehele stroomgebied van de Maas vanaf Remilly een onderzoek naar de bio-beschikbaarheid van PAK's uitgevoerd m.b.v. de zoetwatermossel *Dreissena Polymorpha* (18). Op een viertal deeltrajecten werd een verhoogd gehalte in de mossel gevonden. Stroomafwaarts van die trajecten nam het gehalte weer af op een component specifieke wijze. Zo neemt het benzo(a)pyreengehalte na een deeltraject met een verhoogde concentratie zo langzaam af dat nieuwe lozingssituaties een additief karakter hebben, terwijl het gehalte aan fluoranteen na een lozingssituatie afneemt tot circa het niveau van het begin van het traject.

Tabel 4.19 PAK's in zoetwater mosselen (*Dreissena polymorpha*) bij Lobith en Eijsden in µg/kg produkt.

	Lobith				Eijsden			
	1982		1983		1982		1983	
fluoranteen	36	19	77	43	124	120	278	208
benzo(b)fluoranteen	18	9	36	17	56	18	117	72
benzo(k)fluoranteen	11	6	24	14	32	10	56	27
benzo(a)pyreen	10	5	56	59	37	12	84	64
indeno(1,2,3-cd)pyreen	4	3	8	10**	10	5	26	27
benzo(ghi)peryleen	9	19*	n.d.***		9	4	19	27

* 1 uitschieter

** meestal beneden de detectiegrens

*** beneden de detecteigrens.

Tabel 4.20 Gehalten in procenten van het totaal gehalte van de zes PAK's van Borneff, gemeten in mosselen bemonsterd Lobith en Eijsden in 1982 en 1983.

	Lobith		Eijsden	
	1982	1983	1982	1983
fluoranteen	41	38	48	48
benzo(b)fluoranteen	21	18	21	20
benzo(k)fluoranteen	13	12	12	10
benzo(a)pyreen	11	28	12	15
indeno(1,2,3-cd)pyreen	4	4	4	4
benzo(ghi)peryleen	10	-	3	3

4.4.4 PAK- gehalten in aquatische organismen

Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat de gehalten van de zes PAK's van Borneff in vis laag zijn. De gehalten in schaal- en schelpdieren zijn hoger.
De gehalten in de Westerschelde zijn gemiddeld een factor 2-4 hoger dan elders langs de kust en in de Waddenzee. Met name het benzo(a)pyreengehalte is in mosselen uit de Westerschelde relatief hoog (zie ook tabel 4.19).
Trends in de gehalten zijn moeilijk aan te geven. In tabel 4.21 zijn de gemiddelde gehalten voor een aantal lokaties uit 1983 en 1984 weergegeven. Globaal is er een afname in de volgorde Westerschelde, kustzone, Waddenzee. De gehalten in de Oosterschelde kunnen sterk variëren en zijn gemiddeld van dezelfde grootte als die voor de Rijnmond. Dit wordt globaal bevestigd door het ABM-onderzoek uit '84-'85. De gehalten in het Eems-Dollard estuarium zijn gemiddeld hoger dan in de overige zoute wateren, maar een stuk lager (ca. een factor twee) dan in de Westerschelde.
Er zijn onvoldoende gegevens over gehalten langs de kust om trends te kunnen signaleren. Mogelijk kunnen de PAK-gehalten door lokale bronnen (sterk) oplopen.

Tabel 4.21 Gemiddelde gehalten van de zes PAK's van Borneff in mosselen (*Mytilus edulis*) uit de Nederlandse getijdewateren (in µg/kg produkt).

Lokatie	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP	totaal
Westerschelde	47	18	7	16	13	6	108
Oosterschelde	18	7	4	3	3	2	38
Rijnmond	17	10	4	4	3	2	40
kust Noordwijk	31	10	4	6	6	-	61
Waddenzee west	8	7	4	2	3	2	26
Waddenzee oost	11	7	4	2	2	2	27
Eems Dollard	23	9	3	3	6	4	49

De gehalten in de Rijn en de Maas zijn niet vergelijkbaar met de gehalten in de getijdewateren vanwege o.a. de andere mosselsoort. De relatieve hoeveelheden van fluoranteen, benzo(b)fluoranteen en benzo(k)fluoranteen komen in de getijdewateren en de Rijn en Maas redelijk met elkaar overeen. De relatieve hoeveelheden benzo(ghi)-peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen zijn in de Rijn en de Maas gemiddeld lager.
Het benzo(a)pyreengehalte in mosselen uit de Rijn, de Maas en de Westerschelde zijn relatief van dezelfde grootte orde en iets hoger dan in mosselen uit de overige getijdewateren (tabel 4.22).

Tabel 4.22 Verhouding in procenten van de gehalten van de zes PAK's van Borneff in mosselen uit de Nederlandse oppervlaktewateren.

Lokatie	Flu	BbF	BkF	BaP	BghiP	IP
Westerschelde	42	18	6	15	12	6
Oosterschelde	47	21	11	6	7	6
Rijnmond	44	25	9	9	8	5
Kust Noordwijk	51	16	6	10	10	6
Waddenzee west	34	25	14	8	10	9
Waddenzee oost	40	25	14	7	7	7
Eems Dollard	46	18	7	7	12	9
Rijn* (1982-1983)	39	19	12	19	10**	4
Maas* (1982-1983)	48	20	11	13	3	4

* ABM-programma
** In 1982 één uitschieter, in 1983 beneden de detektiegrens. Het relatieve gehalte is dus gebaseerd op 1982. Gemiddeld is het relatieve gehalte veel lager.

4.5 Voorkomen andere PAK's dan de zes van Borneff in het Nederlandse aquatisch milieu

Er is weinig bekend over het voorkomen van andere PAK's dan de zes PAK's van Borneff in het Nederlandse aquatisch milieu.
In het kader van het LAC-project visverontreiniging worden nog vier andere PAK's bepaald, nl. benzo(j)fluoranteen, benzo(e)-pyreen, dibenz(a,c)antraceen en dibenz(a,h)antraceen. In de mosselen komt benzo(e)pyreen in ongeveer gelijke hoeveelheden voor als fluoranteen.
De gehalten van de drie overige PAK's zijn in de regel lager dan de detectiegrens (resp. 5,0, 2,0 en 1,0 µg/kg droge stof).
Neemt men aan dat de gehalten additief zijn dan wordt het totaal PAK-gehalte met minder dan een factor 1,5 verhoogd als deze vier PAK's meegerekend worden t.o.v. de sombepaling van de zes PAK's van Borneff.
In het ABM-programma van MT-TNO in 1980 zijn behalve de zes PAK's van Borneff nog vijf andere PAK's bepaald, nl. antraceen, pyreen, benzo(e)pyreen en coroneen. Met name de gehalten antraceen en benzo(e)pyreen waren in dit onderzoek relatief hoog, nl. resp. ca. een factor 8 en 6 hoger dan fluoranteen.
Ten gevolge van deze extra bepalingen was het totaal PAK-gehalte ca. een factor 5 à 10 maal zo hoog als de som van de zes PAK's van Borneff. De duidelijke aanwezigheid van benzo(e)pyreen stemt overeen met de resultaten van de LAC-stuurgroep visverontreiniging, zij het dat in dit laatste onderzoek wel een relatief lager benzo-(e)pyreen gehalte werd gevonden.
In het kader van het Joint Monitoring Programma wordt naast de zes PAK's van Borneff ook het antraceengehalte bepaald. Ook in het ABM-programma uit 84/85 zijn de antraceengehalten bepaald. De antraceengehalten zijn zo laag dat ze de sombepaling nauwelijks beinvloeden. Dit in tegenstelling tot het hoge antraceengehalte in het ABM-programma uit 1980

In tabel 4.23 zijn de resultaten van deze bepalingen samengevat. De resultaten hebben alleen betrekking op bepalingen die in zoutwatermosselen zijn uitgevoerd. Van zoetwaterorganismen en van de deelcompartimenten water en sediment zijn geen aanvullende PAK-

bepalingen in het Nederlandse aquatische milieu uitgevoerd. Hierdoor is het moeilijk om een reële schatting van de totale belasting aan PAK's te geven. Uit tabel 4.23 lijkt wel naar voren te komen dat de PAK's met een molecuulmassa kleiner dan 252 kwantitatief meer voorkomen. Verder onderzoek zal echter moeten uitwijzen of dit inderdaad zo is. Op dit moment zijn er nog te weinig gegevens beschikbaar, en de beschikbare gegevens zijn niet helemaal met elkaar in overeenstemming. Uit hoofdstuk 2 blijkt echter dat de belasting van het oppervlaktewater met lagere PAK's groter is dan met hogere PAK's.

Tabel 4.23 PAK-gehalten in mosselen uit de Nederlandse getijdewateren; de gehalten zijn relatief t.o.v. het gemiddelde fluoranteengehalten in de verschillende onderzoeken berekend.

	Molekuul-massa	gehalte relatief ten opzichte van fluoranteen
Antraceen	178	8 ; 0,04
Fluoranteen	202	1
Pyreen	202	2,1
Benzo(b)fluoranteen	252	0,5
Benzo(j)fluoranteen	252	< d.g.
Benzo(k)fluoranteen	252	0,2
Benzo(a)pyreen	252	0,2
Benzo(e)pyreen	252	5,7 ; 1,1
Peryleen	252	3,8
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	276	0,2
Benzo(g,h,i)peryleen	276	0,2
Dibenz(a,c)antraceen	276	< d.g.
Dibenz(a,h)antraceen	278	< d.g.
Coroneen	300	< d.g.

< d.g. = onder de detectiegrens

4.6 Conclusies

4.6.1 Trends in de tijd

In alle onderzochte binnenwateren treedt in 1979 een sterke piek in het PAK-gehalte op. Sinds 1979 daalt het gehalte weer geleidelijk. In de meeste wateren is het gehalte inmiddels weer gedaald tot op of onder het niveau van voor 1979. In sommige wateren zijn na 1979 nog incidentele pieken in de PAK-gehalten waar te nemen. De oorzaak van de piek in het PAK-gehalte in 1979 is niet bekend.

4.6.2 Trends in de ruimte

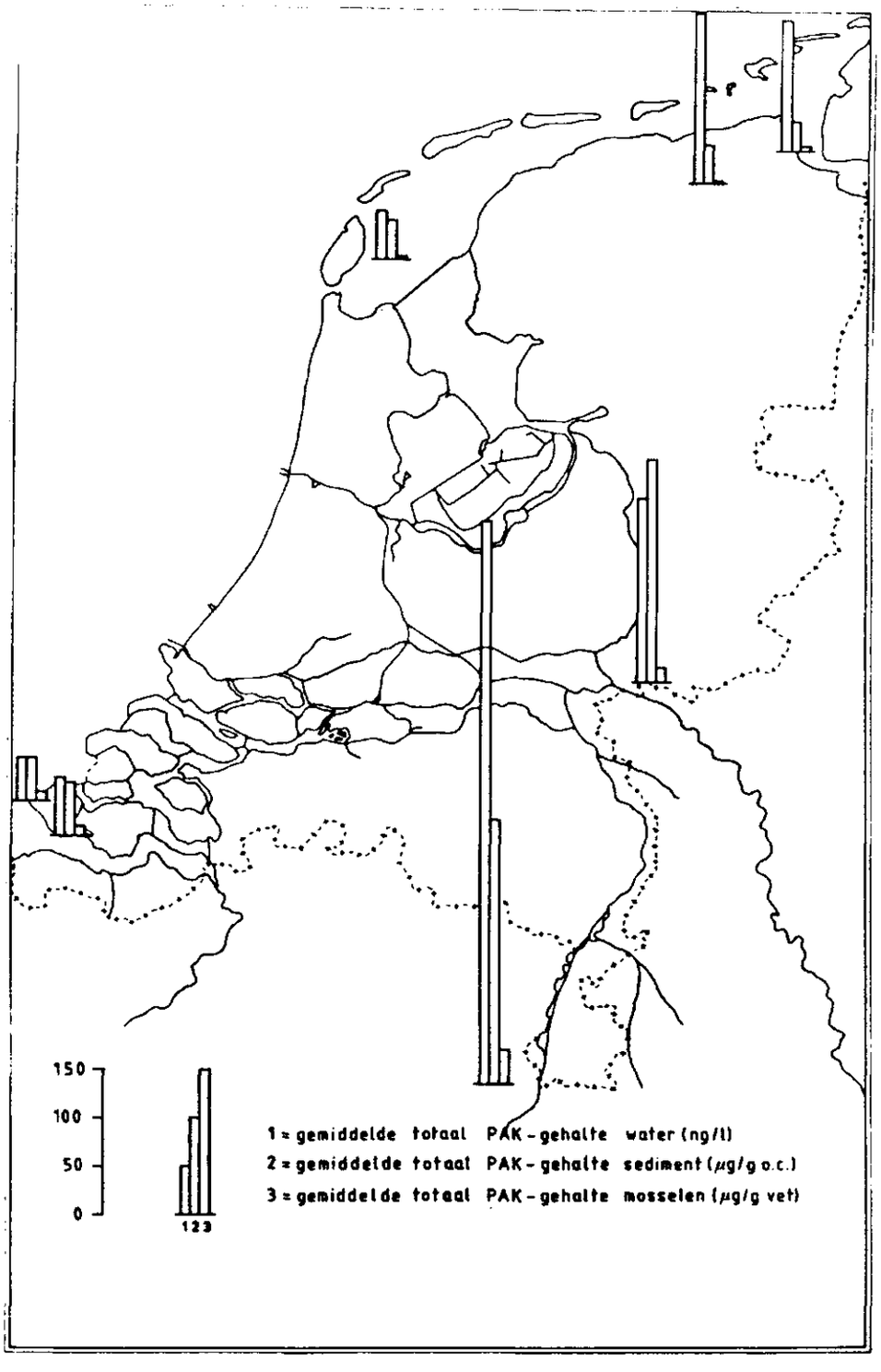
De ruimtelijke verspreiding van de zes PAK's van Borneff in het Nederlandse aquatisch milieu wordt voornamelijk door hydrodynamische factoren bepaald. In de rivieren nemen de gehalten stroomafwaarts geleidelijk en in de waterbodematiegebieden sterk af. Ook in de getijdewateren wordt de ruimtelijke trend in de PAK-gehalten voornamelijk door hydrodynamische factoren bepaald. Bij de Zuid-Hollandse kust neemt het gehalte door de instroming van water uit de rivieren toe, waarna het richting Waddenzee weer afneemt (tabel 4.24).
In de oostelijke Waddenzee is het PAK-gehalte veel hoger dan in de westelijke Waddenzee. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de instroming van water met een hoger PAK-gehalte uit het Eems-Dollard estuarium.
De PAK-gehalten in mosselen en waterbodemen vertonen globaal de zelfde ruimtelijke trend als de PAK-gehalten in het water. In de Waddenzee neemt het gehalte van west naar oost in het waterbodem echter af, en in mosselen juist toe. In de Westerschelde zijn ruimtelijke trends in organismen en waterbodem moeilijk aan te geven.
In tabel 4.25 en figuur 4.11 zijn de gehalten in water, waterbodem en organismen voor een aantal lokaties weergegeven.

Tabel 4.24 Totaal PAK-gehalten in water ($\mu g/m^3$), waterbodem (mg/kg drooggewicht en mg/kg organisch koolstof) en mosselen (mg/kg produkt en mg/kg vet) in de Nederlandse getijdewateren

Lokatie	N[1]	Water[2] $\mu g/m^3$		N	Waterbodem[3] mg/kg	mg/kg o.k.		N	Mosselen[4] mg/kg p.		mg/kg vet
Grevelingenmeer	3	58	22	1	0,9	0,2	308[5]				
Schaar van Ouden Doel	1	255	65								
Zuidergat								4	98	8	10
Hansweert	4	115	6	1	0,6	0.3	12				
Terneuzen	3	58	7	1	56			2	120	42	12
Vlissingen	3	45	18	3	0,9	0,7	44	2	116	150	12
Oosterschelde (Hammen)								4	108	27	11
Appelzak 2	1	132									
Ter Hijde 2	1	95									
Rijn uitmonding Noordzee								2	40	4	4
Kust Noordwijk								1	61		6
Waddenzee-west	3	48	40	2	1,0	0,3	42	4	26	12	2,6
Waddenzee-oost	3	194	166	2	3,5	4,7	38	1	27		2,7
Eems-Dollard	5	127	76	1	0,22		30	4	49	2	4,9

1. Aantal monsterlokaties
2. Gegevens gebaseerd op het RIZA/RIVO onderzoek visaandoeningen (4), het IMP-water 1985-1989 (3) en het routineonderzoek van Rijkswaterstaat
3. Gegevens gebaseerd op het RIZA/RIVO-onderzoek (4), en het Waddenzeeproject (10, 11).
4. Gegevens gebaseerd op routineonderzoek Rijkswaterstaat in het kader van het Joint Monitoring Programme, en van de LAC-stuurgroep visverontreinigingen. Het vetgehalte van de mosselen die ten behoevevan het JMP gemonsterd zijn bedroeg in 1984 ca. 1%. Dit is verder als het vetgehalte voor alle bepalingen omrekeningen gebruikt.
5. Organisch koolstofgehalte erg laag (0.2%).

Figuur 4.11 PAK-gehalten in het Nederlandse aquatische milieu



Tabel 4.25 Totaal PAK-gehalten van de zes van Borneff in water, waterbodem en organismen (mosselen) uit de Nederlandse oppervlaktewateren.

Lokatie	C_w µg/m³	C_o mg/kg o.k.	C_m mg/kg vet
Rijn - Lobith	190	230	13
Maas - Eijsden	580	270	33
Westerschelde - Terneuzen	58	56	12
- Vlissingen	45	44	12
Waddenzee - west	48	42	2,6
Waddenzee - oost	173	38	2,7
Eems-Dollard	137	30	4,9

C_w = concentratie in het water

C_o = concentratie in waterbodem, uitgedrukt op basis van het organisch koolstofgewicht.

C_m = concentratie in mosselen, uitgedrukt op basis van het vetgewicht.

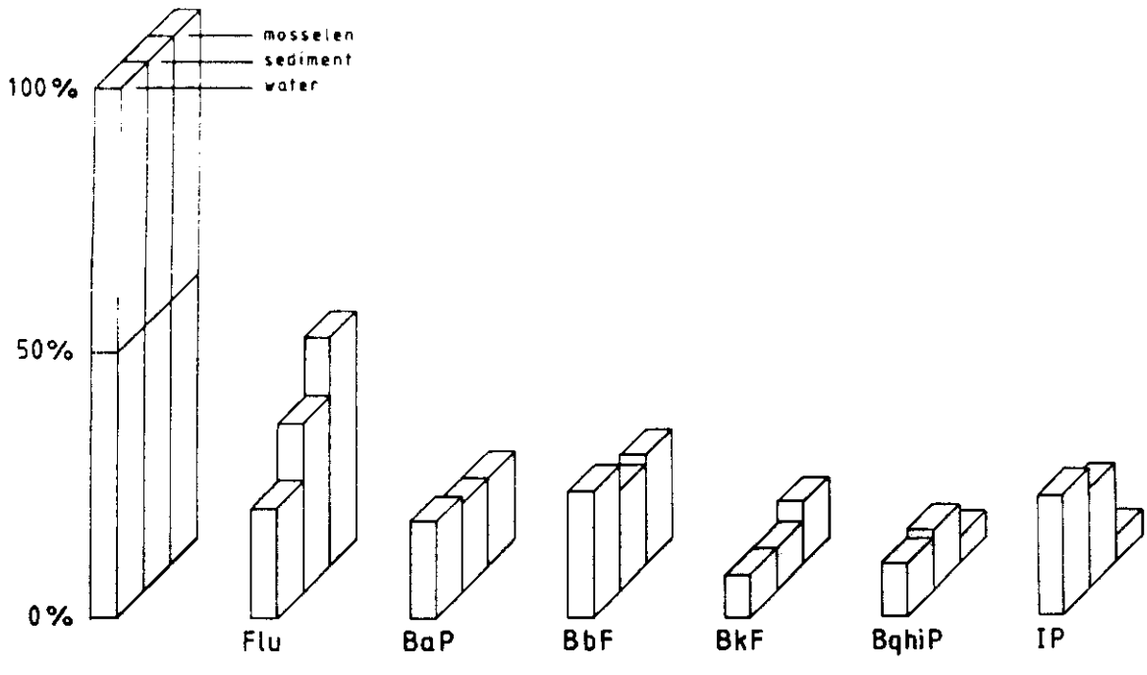
4.6.3 Relatief PAK-gehalte in water, waterbodem en mosselen

In tabel 4.26 zijn voor de Rijn en de Maas representatieve waarden voor zowel de relatieve als de absolute afzonderlijke PAK-gehalten in resp. water, waterbodem en mosselen gegeven.
Uit de relatieve gehalten in tabel 4.26 blijkt dat de zes PAK's van Borneff in de respectievelijke deelcompartimenten volgens een min of meer vast patroon voorkomen maar dat dit patroon per deelcompartiment verschilt. Het duidelijkste blijkt dat voor fluoranteen. Het relatieve fluoranteengehalte neemt procentueel toe van ca. 20% in het water tot ruim 40% in mosselen. Het relatieve gehalte aan benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen en benzo(a)-pyreen is in de drie deelcompartimenten ongeveer gelijk. Het relatieve benzo(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen gehalte in mosselen is veel lager dan in water en waterbodem (zie ook figuur 4.14).

Tabel 4.25 Relatieve en absolute gehalte aan de zes PAK's van Borneff in het water, het waterbodem en mosselen van de Nederlandse binnenwateren.

	Relatieve gehalten (%)			Absolute gehalten			
	C_w	C_o	C_m Rijn	C_w	C_o	C_m Rijn	C_m Maas
Fluoranteen	21	32	39	33	73	5	16
Benzo(b)fluoranteen	24	19	19	38	44	3	6,6
Benzo(k)fluoranteen	8	7	12	13	18	1,7	3,9
Benzo(a)pyreen	13	12	19	21	28	1,7	4,1
Benzo(ghi)peryleen	8	11	10	15	26	0,9	1,2
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	22	18	4	36	39	0,7	1,4

C_w = PAK-concentratie in het water als percentage van het gemiddelde gemeten totale PAK-gehalte, of als gemiddeld absoluut gehalte in $\mu g/m^3$.
C_o = PAK-concentratie in de waterbodem als percentage van het gemiddelde gemeten totale PAK-gehalte, of als gemiddeld absoluut gehalte in mg/kg organisch koolstof.
C_m = PAK-concentratie in mosselen uit de rijn of de Maas als percentage van het gemiddelde gemeten totale-PAK-gehalte, of als gemiddeld absoluut gehalte in mg/kg vet.



Figuur 4.14 Relatieve PAK-gehalten (in procenten) in water, waterbodem en mosselen (zie tabel 4.26)

Literatuur hoofdstuk 4

1 Van der Naald W.G.H. , W.A. Bruggeman
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen in het Nederlandse aquatische milieu
concept CML-DBW/RIZA rapport, Leiden/Lelystad juni 1986

2 Gradientonderzoek Haringvliet-Hollands Diep
Haskoning Ingenieursbureau, 1982

3 Indikatief Meerjarenprogramma Water 1985-1989
Ministerie van Verkeer en Waterstaat, 1986

4 Van Banning D., D.Declerck, M.Guus, G.Stokman, K.Vandamme, W.Vijncke
Visaandoeningen en de mogelijkheid van relatie met watervervuiling.
RIVO-rapport CA 84-05, 1984

5 Van de Meent D., H.A. den Hollander, W.G. Pool, M.J. Vredenbregt, H.A.M. van Oers, E. de Greef en J.A. Luijten
Organic micropollutants in Dutch coastal waters.
Paper presented at the IAWPRC-NERC Conference on Estuarine and Coastal Pollution, Plymouth, UK, 16-19 July 1985

6 Waterkwaliteitsplan Noordzee, Achtergronddocument 3: Activiteiten en bronnen van verontreiniging.
RWS-WL, juni 1985

7 Onderwaterbodem Overleg RWS-DGMH
Interimrapport van de werkgroep normering, november 1985

8 Cofino W.
MIVEOS, Verslag van het sedimentonderzoek van 1982 in het Ketelmeer en IJsselmeer.
Concept rapport RIZA

9 Mol G.A.J., H van der Zaan
Onderzoek naar de kwaliteit van sediment op enige plaatsen in de Hollandse IJssel in april 1983.
RIZA notano. 85-C5, 1985

10 Jagtman E.
Het voorkomen van organische microverontreinigingen in sediment van Waddenzee en Eems-Dollard estuarium.
RIZA notano. 84098, 1984

11 Jagtman E.
Nog niet gepubliceerde aanvullingen op referentie 8

12 Inventarisatie Kwaliteit van onderwaterbodems, deel 1
WL rapportno. R2120, 1985

13 Alberti, J
Organische Schadstoffe in Gewassersedimenten.
Vom Wasser, 61, 149-154, 1983

14 Landbouwadviescommissie Milieukritische stoffen LAC
Jaarverslag 1983
Ministerie van Landbouw en Visserij, 1984

15 Landbouwadviescommissie Milieukritische stoffen LAC
Jaarverslag 1984
Ministerie van Landbouw en Visserij, 1985

16 Gielen J.W.J., M.M.Boom en H.Compaan
De bepaling van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen in autoch tone en voor "actieve biologische monitoring" uitgezette mosselen (*Mytilis edulis*, L) voor de Nederlandse kust.
MT-TNO rapportno 81/130, 1981

17 Active biological monitoring in the Rhine outlet area in the winter 1984/1985.A collaborative study between RWS/TNO, WRC and the University of Utrecht (UvU).
Niet gepubliceerde resultaten 1985

18 Marquenie J.M., G.Hoorsma en P. Roele.
Een actief biologisch meetnet in de Maas.Bijdrage aan het kwaliteits profiel van de Maas.
MT-TNO rapportno. R85-155, 1985

5. PAK'S IN DE BODEM EN IN GEWASSEN

5.1 Inleiding

In Nederland wordt geen systematisch onderzoek naar het voorkomen van PAK's in de bodem uitgevoerd. Door een aantal instituten wordt wel onderzoek gedaan naar het voorkomen van PAK's in de bodem in relatie met het voorkomen in water en lucht en in gewassen.
In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de relatie tussen PAK-bronnen en de gehalten in de bodem, en van de relatie tussen de gehalten in de bodem en in gewassen.

5.2 PAK-gehalten in de bodem

5.2.1 Analyse

Door de Regionale Inspectie voor de Milieuhygiëne Noord (RIMN) zijn in 1984 de resultaten gerapporteerd van een onderzoek naar de risico's van de consumptie van gewassen die worden geteeld op voormalige gasfabrieksterreinen (3). Parallel aan dit onderzoek is een ringonderzoek uitgevoerd naar de analyse van PAK's in bodemmonsters. Voor dit ringonderzoek zijn een viertal gevriesdroogde en fijngemalen bodemmonsters gesplitst en geanalyseerd door drie verschillende laboratoria. De voorbehandeling en/of de meetmethode toegepast door de laboratoria verschilt sterk. Hierdoor zijn verschillen in de analyseresultaten tot ca. een factor 4 opgetreden. Deze verschillen kunnen zijn ontstaan door verschillen in de voorbehandeling (manier van extraheren en het indampen) en de meting (verschillende HPLC-kolommen; detectiemethode, UV-detectie en fluorescentie; verschillen in excitatiegolflengte). Behalve deze analytische verschillen kunnen er nog afwijkingen ontstaan door verschillen in de monstername en behandelingstechniek in het veld. Om bovenstaande redenen concludeert het RIMN dan ook dat de analyseresultaten van de bodemmonsters op PAK's slechts weinig relevantie hebben met het onderzoek naar de kwantitatieve opname van PAK's door gewassen. Verder doet het RIMN de volgende aanbevelingen:

- Het is dringend noodzakelijk dat er een standaardisatie plaatsvindt van de wijze van voorbewerking, extractie en analyse van de bodemmonsters met betrekking tot de bepaling van PAK's.
- Voor verder onderzoek naar de mogelijkheden van opname van PAK's door gewassen dient men zich van te voren te bezinnen op de wijze van bepaling van de bodemmonsters.
- De richtwaarden voor PAK's in de bodem zoals die staan vermeld in de toetsingstabel van het Ministerie van VROM, dienen te worden gekoppeld aan een bepaalde gestandaardiseerde PAK-bepaling. Bij voorkeur zou daarbij een methode gekozen moeten worden die resultaten oplevert die relevant zijn bij de beoordeling van de gezondsheidrisico's.

5.2.2 Voorkomen van PAK's in de bodem

Door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB) is een inventariserend onderzoek naar het voorkomen van PAK's in verschillende gronden uitgevoerd (1). In tabel 5.1 zijn enkele resultaten van het onderzoek weergegeven. Uit de tabel blijkt dat de gehalten in kleigrond hoger zijn dan in zandgrond. In de grond nabij een petrochemische industrie resp. in havenslibgrond (standaard) zijn de gehalten gemiddeld hoger dan in niet belaste gebieden. In tabel 5.2 zijn de PAK-gehalten in de bodem van een aantal moestuintjes op enkele voormalige gasfabrieksterreinen weergegeven. Op deze lokaties zijn de PAK-gehalten door de aanwezigheid van teer e.d. erg hoog (3). In de bodemlaag 0 tot 1 meter beneden het maaiveld zijn gemiddelde benzo(a)pyreen gehalten gevonden van 3-45 mg/kg droge stof. De meeste van de onderzochte terreinen zijn met schone grond afgedekt waardoor de gehalten in de toplaag gemiddeld lager zijn (benzo(a)pyreengehalten in de laag 0-20 cm in de range 0,2-5,5 mg per kg droge stof met 1 uitschieter van 12,3 mg per kg droge stof). In 1 monster (40-50 cm onder maaiveld) werd zelfs een benzo(a)pyreenconcentratie van 265 mg/kg droge stof gevonden. De hoge PAK-gehalten zijn in het algemeen het gevolg van inhomogeniteiten in de bodem. Op de meeste lokaties kon de verontreiniging van de bodem ook zintuiglijk worden waargenomen (teer, olie etc., reuk). Door de Heidemij is een onderzoek uitgevoerd naar de be-

schikbaarheid van PAK's uit de PAK-houdende substantie in relatie tot de viscositeit van die substantie. Uit dit onderzoek blijkt dat de beschikbaarheid bij hogere viscositeit sterk afneemt (4). Dit zou betekenen dat PAK's in teer- en olieachtige substanties zoals deze op voormalige gasfabrieksterreinen voorkomen nauwelijks getransporteerd kunnen worden. Ook opname door gewassen zal dan nauwelijks kunnen plaatsvinden.

Uit tabel 5.2 blijkt verder dat op de referentiepunten de gehalten voor de lagere PAK's van dezelfde grootte orde kunnen zijn als in de bodems op de voormalige gasfabrieksterreinen, terwijl de gehalten aan de hogere PAK's veel lager zijn. Dit is het gevolg van de grotere mobiliteit van de lagere PAK's.

In figuur 5.1 is een overzicht gegeven van de benzo(a)pyreengehalten in een aantal bodems (bron; IB, ref.1). De gehalten variëren van minder dan 0,001 mg per kg voor bodems van niet verontreinigde (afgelegen) gebieden tot meer dan 100 mg/kg in zwaar verontreinigde gebieden. Uit het overzicht blijkt dat de benzo(a)pyreengehalten in de bodem sterk kunnen oplopen door de aanwezigheid van drukke verkeerswegen en industrieën of door storten. De gehalten in de bodem zullen dan ook ongeveer dezelfde geografische spreiding vertonen als de gehalten in de lucht en kunnen lokaal dus sterk verhoogd zijn. Van de Nederlandse situatie zijn geen uitgebreide gegevens over PAK's in de bodem beschikbaar.

Tabel 5.1 PAK-gehalten in mg per kg droge stof in zand- en kleigrond (lysimeterproef), in proefvelden uit de omgeving van industrieën en in havenslib (standaard).

	Zandgrond	Kleigrond	Industrie-grond	"Standaard-havenslibgrond"
1 fluoranteen	49	149	226	1482
2 pyreen	39	113	189	1319
3 benz(a)antraceen	12	55	96	825
4 chryseen	43	106	193	1219
5 benzo(b,j,k)fluoranteen	81	154	342	1959
6 benzo(e)pyreen	26	64	113	772
7 benzo(a)pyreen	6	23	60	480
8 indeno(1,2,3-cd)pyreen	21	41	89	628
9 benzo(ghi)peryleen	14	36	82	570
10 dibenz(ah)antraceen	4	10	27	197

Tabel 5.2 PAK-gehalten in bodems van voormalige gasfabrieksterreinen (in mg/kg ds, diepte monsters 0-100 cm)

	Oude Pekela		Lemmer[1]	Coevorden	Hoogezand[1]	Groningen		Essen[5]	Piccardhof[5]	Westerhaven[5]
	I[1]	II[1]				I[3]	I[4]			
fenantreen	12,00	154,30	30,70	9,50	13,80	38,90	2,00	23,20	135,20	32,90
antraceen	3,60	59,80	16,50	5,30	4,60	11,10	1,50	4,40	23,20	4,90
fluoranteen	13,00	169,80	38,50	16,70	16,20	36,30	4,10	4,10	12,40	1,30
pyreen	11,30	158,70	38,30	17,60	19,50	57,90	7,40	6,50	19,20	1,30
benzo(a)antraceen	4,10	59,70	16,20	8,10	7,10	17,00	2,70	0,20	0,50	0,20
benzo(b)fluoranteen	3,50	44,80	13,60	8,40	6,70	15,30	2,80	0,10	0,30	0,20
benzo(k)fluoranteen	3,10	39,40	11,70	7,20	5,90	10,80	2,20	0,10	0,20	0,10
benzo(a)pyreen	3,50	45,40	14,50	8,10	8,45	16,20	2,90	0,10	0,10	0,20
dibenz(ah)antraceen	1,10	15,10	4,30	2,20	2,60	1,50	1,50	1,00	1,00	1,00
benzo(ghi)peryleen	2,30	25,50	0,04	5,70	5,40	9,60	2,40	0,50	0,50	0,50
indeno(1,2,3-cd)pyreen	2,50	24,00	9,10	6,40	6,80	9,40	1,90	0,50	0,50	0,50

1 voormalige gashouder

2 voormalige cokesopslag

3 teerkuip

4 voormalige zuivering

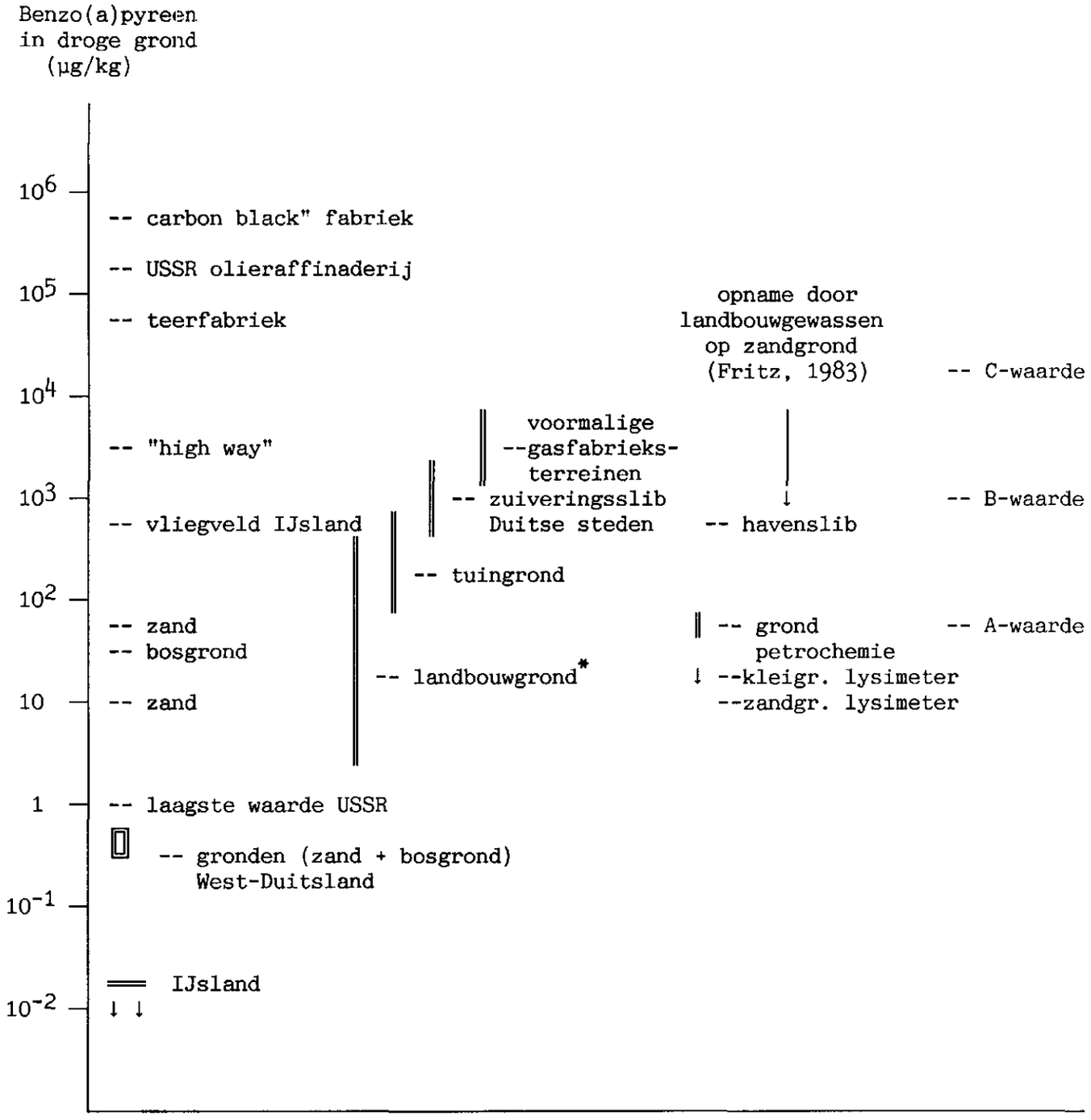
5 referentiemonsters (lokaties zonder zichtbare of ruikbare verontreiniging)

Uit figuur 5.1 blijkt verder dat de benzo(a)pyreengehalten in onbelaste gebieden overwegend onder de A-waarde uit de leidraad bodemsanering (0,05 mg per kg) en onder de voorgestelde referentiewaarde van 0,25 mg/kg liggen. Ernstige verontreiniging van de bodem (boven de C-waarde; 10 mg/kg) komt in het algemeen alleen voor in gevallen waarin PAK-houdende stoffen zijn gestort.In Nederland is volgens de normen uit de Leidraad Bodemsanering een zeer grote hoeveelheid grond op voormalige gasfabrieksterreinen ernstig met PAK's verontreinigd.

5.3 Gewassen

In deze paragraaf wordt kort ingegaan op de verontreiniging van gewassen met PAK's. De nadruk ligt hierbij op de relatie met mogelijke bronnen. In hoofdstuk 6 wordt uitgebreid ingegaan op de verontreiniging van gewassen, m.n. landbouwgewassen, in relatie tot de voeding.

In onderzoek van het RIKILT en het IB is een begin gemaakt met de inventarisatie van PAK-gehalten van landbouwgewassen. Het onderzoek naar de PAK-gehalten van spinazie en boerenkool van Nederlandse akkers is inmiddels afgerond en de resultaten zijn gerapporteerd (2). De monsterplekken zijn zowel op basis van de geografische verdeling als de spreiding over de diverse grondsoorten gekozen. Eventuele contaminatie van de gewassen kon beoordeeld worden aan de hand van een enquêteformulier. Behalve de bemonstering op de akkerbouwpercelen zijn gewassen op proefvelden in een industriegebied (waar ook veel verkeer aanwezig is) en bij een vliegveld gemonsterd.
Uit de resultaten van het onderzoek (zie ook tabel 5.3) blijkt dat de gehalten bij de industriegebieden significant hoger zijn dan bij het vliegveld en op de landbouwpercelen. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de invloed van lokale bronnen (verkeer en industrie) op PAK-gehalten van gewassen en schoongemaakte spinazie en boerenkool groot kan zijn. Uit de verschillen tussen gewassen groente en ongewassen groente blijkt dat een deel van de PAK's door het wassen verwijderd wordt. Dit is afhankelijk van o.a. de eigens happen van de stof en het bladoppervlak. Zo worden de



figuur 5.1 Benzo(a)pyreengehalten in grond, literatuurgegevens en gegevens Instituut voor Bodemvruchtbaarheid en de Regionale Inspectie voor de Milieuhygiëne Noord (naar een oorspronkelijke figuur van het IB, ref. 1, met aanvullingen).

hogere PAK's bij spinazie door het wassen relatief beter verwijderd dan de lagere PAK's. Bij boerenkool worden PAK's nauwelijks verwijderd door het wassen. Er treedt ook geen verschil op in de hoeveelheden lagere en hogere PAK's voor, en na het wassen.
In tabel 5.4 zijn de relatieve PAK-gehalten weergegeven. De gehalten zijn vergeleken met de benzo(a)pyreen achtergrondgehalten in de lucht (zie hoofdstuk 3).
De relatieve gehalten van de hogere PAK's in boerenkool en in mindere mate in de ongewassen spinazie komen redelijk overeen met de relatieve gehalten in de lucht. Als de lagere PAK's worden vergeleken met het fluoranteengehalte van de buitenlucht zijn de onderlinge verhoudingen voor de lagere PAK's beter (tussen haakjes aangegeven). Dit duidt erop dat ook voor de PAK-gehalten in planten een onderscheid gemaakt kan worden tussen de lagere en de hogere PAK's. Bij de lagere PAK's lijkt er wel een beperkte fractionering op te treden. Dit is ook door Vaessen waargenomen, nl. dat de samenstelling van de PAK's in verschillende plantaardige voedingsmiddelen over het algemeen constant is, maar dat er wel accentverschuivingen kunnen optreden (6).
Dit kan veroorzaakt worden door verschillen in de depositiesnelheden van de gasvormige lagere PAK's en/of door verschillen in de opname van de PAK's door de planten. De hogere PAK's komen voornamelijk aan aerosolen gebonden voor en hebben dezelfde depositiesnelheden. Waarschijnlijk worden de aan aerosolen gebonden PAK's door de cuticula opgenomen, terwijl de lagere gasvormige PAK's rechtstreeks via de huidmondjes worden opgenomen (5). Dit verschil in depositiemechanisme en opnameroute verklaart waarom de relatieve PAK-gehalten tussen de groep lagere en hogere PAK's kan verschillen, maar dat m.n. binnen de groep hogere PAK's wel min of meer dezelfde samenstelling wordt gevonden.
Door de Regionale Inspectie voor de Milieuhygiëne Noord zijn in groenten gekweekt in moestuintjes op voormalige gasfabrieksterreinen geen verhoogde gehalten in de gewassen t.o.v. referentielokaties gemeten (3). Hierbij moet opgemerkt worden dat de bovengrond op deze terreinen in het algemeen uit nieuw opgebrachte schone grond bestond. De aanwezigheid van grote hoeveelheden PAK's in diepere bodemlagen geeft dus geen verhoging van de gehalten in de gewassen te zien (zie tabel 5.2). Uit deze onderzoeken kan

echter niet geconcludeerd worden dat opname via de wortels uit verontreinigde grond niet plaatsvindt. Uit de literatuur blijkt wel dat opname via de wortels in het algemeen maar heel gering is.

Tabel 5.4 PAK-gehalten relatief t.o.v. fluoranteen (lagere PAK's) en benzo(a)pyreen (hogere PAK's) in gewassen en ongewassen spinazie en boerenkool van percelen nabij industriegebieden en in de buitenlucht

	ongewassen		gewassen		buiten-
	spinazie	boerenkool	spinazie	boerenkool	lucht
fluoranteen	1	1	1	1	1
pyreen	0,6	0,7	0,6	0,7	0,5
benz(a)antraceen	0,1		0,06		0,07
chryseen	1,7	11	7	12,3	3,3
benzo(b)fluoranthen	1,4	2,3	2,2	2,5	2,8
benzo(j)fluoranthen	1,1	0,3	6,2	0,3	1,7
benzo(k)fluoranteen	0,8	1,2	1,5	1,2	1,2
benzo(a)pyreen	1	1	1	1	1
benzo(e)pyreen	1,4	2,7	3,7	2,2	2
dibenzo(a,c) anthraceen	0,1	0,1	0,7	0,1	
dibenzo(a,h) anthraceen	1	0,3	0,5	0,3	
benzo(ghi)peryleen	1,3	1,2	2	1	1,8
indeno(1,2,3-cd) pyreen	1	1,5	1	1,3	1,7

Tabel 5.3 PAK-gehalten in µg per kg spinazie en boerenkool uit gebieden met en zonder PAK-verontreiniging van de buitenlucht.

	SPINAZIE				BOERENKOOL			
	landbouw inventarisatie	nabij vliegveld	nabij industrie gewassen	nabij industrie ongewassen	landbouw inventarisatie	nabij vliegveld	nabij industrie gewassen	nabij industrie ongewassen
fluoranteen	7,7	7,5	19	25	43	15	82	81
pyreen	3,2	3,2	12	16	27	8	58	57
benz(a)antraceen	0,7	0,7	1,1	3,3	}15	}5,3	}31	30
chryseen	0,8	0,7	2,8	3,7				
benzo(b)fluoranteen	0,4	0,4	0,9	3,0	3,6	1,7	6,1	6,5
benzo(j)fluoranteen	<2,5	<2,5	2,5	2,5	1,0	<1,0	<1,0	<1,0
benzo(k)fluoranteen	0,2	0,2	0,6	1,7	1,7	0,8	2,9	3,0
benzo(a)pyreen	0,1	0,1	0,4	2,0	1,4	0,7	2,5	2,7
benzo(e)pyreen	<0,3	<0,3	1,5	3,0	3,9	2,1	5,6	7,1
dibenz(a,c)antraceen	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
dibenz(a,h)antraceen	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
benzo(g,h,i)peryleen	<0,8	<0,8	<0,8	2,6	1,6	<1,0	2,5	3,1
indeno(1,2,3-cd)pyreen	<0,4	0,4	<0,4	2,2	1,7	<0,9	3,2	4,3

5.4 Conclusies

De bodem kan met PAK's verontreinigd worden door diffuse en door puntbronnen. De belangrijkste diffuse bron is de atmosfeer. Door lokale emissies kan de depositie plaatselijk verhoogd worden. Ook door bodemverontreiniging kunnen plaatselijk hogere gehalten voorkomen.
Ten aanzien van PAK's vormen vooral voormalige gasfabrieksterreinen een groot probleem. Op een groot aantal van deze terreinen overschrijden de PAK-gehalten de C-waarde uit de Leidraad Bodemsanering, wat inhoudt dat tot sanering kan worden besloten. Besmetting van gewassen zal in deze situatie vooral via de wortels plaats moeten vinden. Er zijn tot nu toe geen aanwijzingen dat dit tot ontoelaatbare gehalten in gewassen leidt. Uit laboratorium- en veldonderzoek blijkt zelfs dat de opname van PAK's door gewassen op voormalige gasfabrieksterreinen minimaal is. Een groter probleem m.b.t. de PAK-gehalten in gewassen vormt de atmosferische depositie. Door atmosferische depositie wordt niet alleen de bodem, maar waarvan ook de bovengrondse delen van gewassen met PAK's gecontamineerd. Lokale emissies kunnen leiden tot een plaatselijk verhoogde contaminatie van de bovengrondse delen. Een deel van deze contaminatie wordt verwijderd door het wassen (en koken) van voor de consuptie bestemde gewassen. Dit is afhankelijk van de plantesoort, de verbinding, en het depositiemechanisme. Bij een aantal gewassen, waaronder consumptiegewassen zoals b.v. boerenkool, heeft wassen echter nauwelijks effekt.

Literatuur hoofdstuk 5

1 Instituut voor Bodemvruchtbaarheid
Projectverslag 1985, projectnummer 372
IB Haren, 1986

2 Tuinstra L.G.M.Th., W.A. Traag, J.M.P. van Trijp, P. van Lune, D. Wiersma en B.J. van Goor
Onderzoek over gehalten aan polycyclische aromaten in Nederlandse land- en tuinbouw produkten.
RIKILT-rapport 85.64 d.d. 10 juni 1985, tevens verschenen als NOTA 142, 1985 van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.

3 Onderzoek naar de risico's van de consumptie van gewassen die worden geteeld op voormalige gasfabrieksterreinen. In het bijzonder met het oog op organische verbindingen en cyanide
Regionale Inspectie Milieuhygiene Groningen, Friesland, Drenthe
februari 1985

4 Persoonlijke mededeling Heidemij Adviesbureau 's-Hertogenbosch
(K. Verschueren / M. Visschers)

5 Unterholzner O.
Krebsauslosende Substanzen im Gemuse
Der Erwerbsgartner 32, 1393-1395, 1972
Uit : van Gestel C.A.M.
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen:bronnen en verspreiding in het milieu;gedrag en afbraak in de bodem en opname door planten.
RIVM Doc/Toc 300/322, maart 1984

6 Vaessen H.A.M.G., A.A.M.M. Wilbers en A.A. Jekel
Gehalten aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen van enkele levensmiddelen en duplicaten van 24-uurs voeding.
RIVM rapportno 648203001 januari 1984

6. EXPOSITIE VAN DE MENS

De mens kan aan PAK's worden blootgesteld door opname via het maagdarmkanaal, via de longen, of door direct contact met de huid. Dit laatste zal alleen in beroepssituaties optreden en wordt in dit rapport verder buiten beschouwing gelaten.
PAK's in voedsel en drinkwater worden via het maagdarmkanaal opgenomen. Deze PAK's kunnen afkomstig zijn van verontreiniging van het voedsel via het milieu, het conserveren van voedsel (roken) of het bereiden van het voedsel (barbecuen).
PAK's in de buitenlucht, de binnenlucht en in tabaksrook worden opgenomen via de longen. Deze PAK's zijn afkomstig van verontreiniging van het milieu (buitenlucht en gedeeltelijk binnenlucht), verwarmen van, en koken in woonhuizen (binnenlucht) en passief (binnenlucht) en actief roken.
In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de expositie van de mens aan PAK's via de bovengenoemde routes. Bij expositieschattingen worden meestal hoeveelheden die opgenomen worden via de verschillende routes bij elkaar opgeteld, en als een totale opname weergegeven. Er wordt dan geen rekening gehouden met verschillen in resorptiesnelheden tussen de opnameroutes. De carcinogeniteit, de belangrijkste toxische eigenschap van PAK's voor de mens verschilt bovendien per verbinding en per werkingsplaats in het lichaam.
In dit hoofdstuk zal een schatting van de totale hoeveelheid opgenomen PAK's per opnameroute gegeven worden.

6.1 Expositie van de mens aan PAK's via de buitenlucht

Het achtergrondniveau van benzo(a)pyreen in de buitenlucht bedraagt ca. 0,5 ng/m^3 (zie hst 3). Door de aanwezigheid van industrieën kan het benzo(a)pyreengehalte lokaal verhoogd zijn met gemiddeld ca. 1-3 ng/m^3 (IJmuiden, Wijk aan Zee, Geulhaven).

Gaat men ervan uit dat een volwassen persoon ca. 12 m^3 lucht per dag inademt, dan zal de expositie aan benzo(a)pyreen via de buitenlucht ca. 6-40 ng/dag bedragen.

Van de in de buitenlucht onderzochte 13 hogere PAK's (zie hst 3) zijn er 6 bewezen carcinogeen in dierexperimenten, 3 vermoedelijk carcinogeen en van 3 staat de carcinogeniteit nog niet vast. Van de 8 lagere PAK's zijn er 2 niet carcinogeen in dierexperimenten, van 4 staat de carcinogeniteit nog niet vast en van 1 staat de carcinogeniteit wel vast.

In tabel 6.1 zijn aan de hand van deze gegevens en van hoofdstuk 3 schattingen gemaakt van de opname via de ademhaling van benzo(a)-pyreen, van bewezen carcinogene PAK's en van totaal PAK's. De opnameschattingen hebben betrekking op respectievelijk landelijke en stedelijke gebieden en op industrie gebieden. Deze laatste schattingen zijn voornamelijk gebaseerd op extrapolatie van de gegevens uit landelijke gebieden en dus minder nauwkeurig.
Uit de tabel blijkt dat de dagelijkse opname van benzo(a)pyreen in landelijke en stedelijke gebieden van dezelfde grootte is als de schatting die Santodonato voor de Verenigde Staten van Amerika heeft gemaakt. Santodonato heeft van gegevens uit een meetnet in 40 steden gebruik gemaakt. De schatting van de opname van carcinogene en van totaal PAK zijn maximaal ca. 2 resp. 10 maal zo hoog als de schatting van Santodonato. De oorzaak van dit verschil kan zijn dat de schatting van Santodonato op slechts een beperkt aantal PAK's betrekking heeft. Bovendien zijn de PAK-metingen waarvan Santodonato de resultaten gebruikt heeft met alleen een filter afgevangen (onderschatting lagere PAK's).
Ten aanzien van de getabelleerde opname van carcinogene PAK's via de buitenlucht moet nog opgemerkt worden dat het alleen gaat om die PAK's waarvan de carcinogeniteit in dierexperimenten bewezen is. In totaal maken deze PAK's ca. 6 gew.% uit van de totale hoeveelheid gemeten PAK's. Daarnaast is er van ca. 2 gew.% van de gemeten PAK's een beperkt bewijs van de carcinogeniteit en van ca. 80 gew.% een onvoldoende bewijs van de carcinogeniteit. Van slechts 10 gew.% is aangetoond dat ze zeer waarschijnlijk in dierexperminenten niet carcinogeen zijn. Hier zijn er echter wel weer bij die cocarcinogeen kunnen werken. Tenslotte zijn deze schattingen alleen gebaseerd op het voorkomen van de in paragraaf 3 besproken PAK's. Dit is uiteraard geen compleet overzicht.

Tabel 6.2 Schattingen van de opname van PAK's via de buitenlucht

	Ingeademd lucht-volume m^3/dag	Concentratie benzo(a)-pyreen ng/m^3	Opname benzo(a)-pyreen ng/dag	Opname carcino-gene PAK ng/dag(1)	Opname totaal PAK ng/dag
USA (Santodonato)	19	0,5-2,9	9,5-43,5	38	207
Nederland					
stedelijke en landelijke gebieden	12	0,3-0,6	4-7	40-70	600-1000
industriegebieden		0,6-3,0	7-40	70-400	1000-6000

1) Heeft betrekking op PAK's waarvan in dierexperimenten de carcinogeniteit volgens de IARC-evaluatie voldoende is bewezen. Daarnaast worden er per dag naar schatting nog ca. 10-100 µg PAK's/dag opgenomen waarvan de carcinogeniteit in dierexperimenten in beperkte mate bewezen is, en 500-5000 µg PAK's waarvan de carcinogeniteit nog onvoldoende vastgesteld is (zie ook tabel 1.4).

6.2 Expositie van de mens aan PAK via de voeding

6.2.1 Inleiding

Via de voeding worden door de mens meer PAK's opgenomen dan via de buitenlucht. PAK's zijn aangetoond in een grote verscheidenheid aan produkten zoals b.v. in gerookte levensmiddelen, gegrild en geroosterd vlees, (blad)groenten, plantaardige oliën, granen, zeevoedsel en whiskey. PAK's komen in het voedsel terecht door de verontreiniging van bodem, water en lucht met PAK's, maar ook door endogene biosynthese processen in planten en micro-oganismen. Andere bronnen van PAK's in voeding zijn het roken van voedsel en bepaalde methoden van toebereiding zoals bakken en braden.
Vroeger werd vooral het roken van levensmiddelen als een bron van carcinogene stoffen gezien. Verondersteld werd dat er wel eens een

verband zou kunnen bestaan tussen de verhoogde maagkankerincidentie bij IJslandse vissers en de hoge consumptie van gerookte vis door deze bevolkingsgroep. De laatste jaren komen er steeds meer aanwijzingen, dat ook de verontreiniging van het milieu een belangrijke bron is van PAK's in levensmiddelen.
Een overzicht van benzo(a)pyreengehalten in Nederlandse levensmiddelen wordt in tabel 6.3 gegeven.

6.2.2 PAK-gehalten in diverse levensmiddelen; invloed van bereidingswijze

In tabel 6.4 zijn de PAK-gehalten vermeld van een aantal gerookte levensmiddelen van de Nederlandse markt. De PAK's zijn onderverdeeld in de vier groepen op basis van de carcinogeniteit in dierexperimenten volgens de IARC. Uit verschillende buitenlandse onderzoeken blijkt dat de variatie in PAK-gehalten in gerookte levensmiddelen mede veroorzaakt kan worden door de methoden van roken; temperatuur en "rook-graad". Produkten, die gedurende een lange tijd en zwaar gerookt worden, bevatten hogere concentraties aan PAK's. Hoge benzo(a)pyreen gehalten in gerookte vis in Rusland en Japan (max. 60 µg/kg) worden hieruit verklaard. In Amerikaanse produkten werden lagere gehalten gemeten (tot 7 µg/kg).
Deze produkten waren dan ook slechts licht gerookt. In Duitsland wordt voor de benzo(a)pyreenconcentratie in gerookte vleeswaren een norm van 1 µg/kg gehanteerd. Deze waarde wordt door de onderzochte Nederlandse gerookte produkten niet overschreden.

Het ontstaan van PAK bij het grillen van vlees op de barbecue is zeer waarschijnlijk het gevolg van gesmolten vet, dat op de houtskool druipt, verbrandt en via de rook op het vlees terecht komt. De hoogste gehalten benzo(a)pyreen worden gevonden in vet vlees, dat vlak boven de houtskool gegrild wordt. In gegrilde biefstuk met een (toegevoegd) vetpercentage van 40% werd zelfs een concentratie van 121 µg/kg benzo(a)pyreen gevonden. In andere onderzoeken werden lagere waarden (tot 10 µg/kg) gevonden.
In tabel 6.5 worden de PAK-gehalten in Nederlandse (gemalen) koffie gegeven. De benzo(a)pyreenconcentratie gemiddeld over de verschillende geanalyseerde merken bedraagt 0,4 µg/kg (gem. totaal

Tabel 6.3: Benzo(a)pyreengehalten in Nederlandse levensmiddelen

Levensmiddel	Aantal monsters	BaP µg/kg	Bron ref.
brood - wit/bruin	17	gem. 0,1	12
- volkoren	5	gem. 0,2	
groenten			
- boerenkool (uit handel)	5	gem. 2,7 max 3,1	3
- boerenkool (uit volkstuin langs drukke weg)	16	gem. 4,2 max 6,3	3
- boerenkool (uit niet verontr. omgeving)		2,2	6
- boerenkool (uit verontr. omgeving)		1,4-191	6
- andijvie (uit handel)		gem. 0,1 max 0,5	3
- andijvie (uit verontr. omgeving)		0,6-3,6	6
- groene kool	1	0,3	3
- zomerbiet	1	< 0,1	3
aardappelen en aardappelprod.	12 (1 pos.)	0,9	6
melk uit pak	32 (16 pos.)	0,03-0,06	6
(tank)melk uit verontr. omgeving	20 (10 pos.)	0,03-0,09	6
mosselen	9	0,7-2,0* (gem. 1,4)	14
garnalen	8	0,1-5,8* (gem. 1,1)	14
gerookte vleeswaren	12	<0,1	3
vleeswaren	18	0,1-0,5 (gem. 0,25)	6
gerookte vis	3	<0,1	15
gerookte vis	21	0,2-3,8	6
theebladeren	37 soorten	2,5-25	6
sterk gerookte theebl.		35-110	6
thee-extract		0,01-0,02	6
sterk gerookte thee-extract		0,03	6
koffie (gemalen)	6 soorten	0,3-1,0	12
oploskoffie	15	max. 0,33	6
rooksmaakstoffen			
- vloeibaar	16	0,1-6,1 (med. 0,3)	6
- vast	13	0,1-5,4 (med. 1,6)	6

* Afkomstig uit de schelpdiercultuurgebieden; in de Westerschelde en Rijnmond kunnen de gehalten in mosselen oplopen tot ca. 22 µg/kg. Dit zijn echter geen schelpdiercultuurgebieden.

PAK 3,9 µg/kg). Onduidelijk is in hoeverre PAK's in het extract terechtkomen. Bij thee werd in het extract nauwelijks benzo(a)-pyreen gemeten, terwijl droge thee een gehalte van 2,5 tot 25 µg/kg bevatte (tabel 6.3).

6.2.3 PAK-gehalten in levensmiddelen; invloed van het milieu

Tabel 6.6 geeft PAK-gehalten in µg/kg vers produkt van diverse groenten van de Nederlandse markt. Niet eetbare gedeelten van de groenten werden voor de bepaling verwijderd en de eetbare delen werden volgens "huishoudelijk" gebruik gewassen. Uitzonderlijk hoge PAK-gehalten m.b.t. alle PAK's werden gemeten in boerenkool. Deze bladgroente heeft een groot bladoppervlak en staat soms lang in het veld. Boerenkool uit volkstuintjes gelegen bij drukke verkeerswegen bezit nog hogere concentraties (4 µg/kg benz(a)-pyreen en totaal PAK 330 µg/kg). De hoge gehalten in m.n. bladgroenten kunnen verklaard worden uit atmosferische depositie van PAK's. De opname van PAK's uit de bodem en biosynthese spelen niet, of nauwelijks een rol. De gehalten zijn dan ook voornamelijk afhankelijk van de PAK-gehalten in de lucht, het bladoppervlak en de tijd dat de groente in het veld staat.
Door "huishoudelijk" wassen kunnen de gehalten bij spinazie enkele tientallen procenten verlaagd worden, terwijl dit bij boerenkool niet het geval is. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de dikke waslaag van boerenkoolbladeren, waar de lipofiele PAK's makkelijk in "oplossen". Door koken van boerenkool wordt slechts een kwart van het totale PAK-gehalte verwijderd (3).

In tabel 6.7 zijn de PAK-gehalten in brood van Nederlandse warme bakkers gegeven. De gehalten zijn over het algemeen laag. In volkorenbrood zijn de gehalten van de meeste PAK's gemiddeld iets hoger dan in wit en bruin brood. Met name het fluoranteengehalte is gemiddeld in volkorenbrood veel hoger (gem. factor 4). Hoewel ook andere bronnen zoals drogen en bakken een bijdrage leveren aan de uiteindelijke PAK-gehalten in brood, is waarschijnlijk ook hier milieuverontreiniging en daardoor contaminatie van graan (met name de zaadhuid) de voornaamste bron. De hogere PAK-gehalten in volkorenbrood kunnen verklaard worden uit het feit dat in volkoren-

brood hele graankorrels verwerkt worden.

In het kader van het LAC-Project Registratie Visverontreiniging werden in 1984 garnalen en mosselen van verschillende visgronden in Nederland bemonsterd. De resultaten van de PAK-bepalingen staan in tabel 6.8. In tegenstelling tot de gehalten in consumptievis (gehalten B(a)P < 0,02 µg/kg vers produkt), worden in garnalen en mosselen relatief hoge concentraties aan PAK's gemeten. Dit kan verklaard worden uit de geringe metabolismecapaciteit voor PAK's (zie ook hoofdstuk 4). Het PAK-gehalte varieert afhankelijk van de plaats van bemonsteren. Vooral in de Westerschelde zijn de gehalten in mosselen relatief hoog (22 µg/kg). Uit deze omgeving komen echter geen consumptiemosselen.

6.2.4 Opname van PAK's via de voeding

In tabel 6.9 is een schatting gemaakt van de opname van PAK's via de voeding. De opname is gebaseerd op;

- de PAK-gehalten van het gemiddelde Nederlandse voedselpakket (berekend);
- 24-uurs dagvoedingen (gemeten).

De gehalten zijn weergegeven voor respectievelijk benzo(a)pyreen, het totaal (op gewichtbasis) van de door de IARC in dierexperimenten voldoende bewezen geachte carcinogene PAK's, op basis van de IARC-evaluatie systemisch carcinogeen na orale opname geachte PAK's, en het gehalte totaal geanalyseerde PAK's.
De berekende minimale en de gemeten opname van benzo(a)pyreen is is ongeveer even groot, nl. enkele honderden ng/dag. De berekende minimale gemiddelde opname is ca. een factor 2 à 3 hoger dan de gemeten opname. Als belangrijkste oorzaak hiervoor kan het relatief hoge benzo(a)pyreengehalte in fruit worden gezien. Dit cijfermateriaal is ontleend aan Amerikaans onderzoek en is mogelijk verouderd (8). Bovendien kon niet achterhaald worden of deze gegevens betrekking hebben op gewassen of ongewassen produkten (8). Door Engst en Fritz (9) wordt voor fruit een gehalte van 0,5-30 µg/kg gegeven. Nederlandse gegevens over PAK-gehalten in fruit ontbreken. Duidelijk is in ieder geval dat de bijdrage aan benzo(a)pyreen in de voeding door de consumptie van groenten en fruit,

en plantaardige produkten in het algemeen, vrij groot kan zijn. Deze PAK's zijn voornamelijk van atmosferische depostitie afkomstig. Door het wassen en evt. koken (van groenten) kan een deel van de PAK's voor de consumptie nog verwijderd worden.
De berekende maximale opname van 5300 ng/dag is theoretisch. De berekende benzo(a)pyreen opname is voor een groot deel afkomstig van consumptie van groenten in gebieden met een hoger PAK-gehalte in de lucht (m.n. volkstuintjes gelegen langs drukke verkeerswegen). Uit de hoge maximale benzo(a)pyreen opname via groenten en fruit kan wel geconcludeerd worden dat de opname via deze voedingsmiddelen in sommige gevallen (incidenteel) enkele µg/dag kan bedragen.
Uit de gemeten opname van PAK's is de hoeveelheid (systemisch) carcinogene PAK's geschat. Deze gegevens zijn geëxtrapoleerd naar de berekende PAK-opname. De schatting van de gemeten carcinogene PAK-opname komt redelijk overeen met de schatting van de berekende carcinogene PAK-opname volgens tabellen 6.4-6.8.

Tabel 6.4 PAK-gehalten in µg/kg gerookte levensmiddelen van de Nederlandse markt

Verbinding	Gerookte vleeswaren (n=12) gem.	(max.)	Rookworst (n=5) gem.	(max.)	Gerookte vis (n=3) gem.	(max.)
benzo(a)pyreen	<0,1	-	<0,1	0,2	<0,1	0,1
dibenz(a,h)antraceen	<0,1	-	n.d	-	<0,1	-
benzo(b)fluoranteen]					<0,2	0,2
benzo(j)fluoranteen]	0,1	0,1	0,2	0,4	<3,0	<3,0
benzo(k)fluoranteen]					<0,2	<0,2
dibenzo(a,h)pyreen	n.d	-	n.d	-	-	-
dibenzo(a,i)pyreen	<0,1	0,1	<0,1	0,1	-	-
indeno(1,2,3,-cd)pyreen	0,1	0,2	0,1	0,1	<0,6	<0,6
chryseen	0,1	0,3	0,2	0,4	-	-
dibenz(a,c)antraceen	-	-	-	-	<0,8	<0,8
benzo(ghi)peryleen	<0,1	0,2	<0,1	0,1	<1,0	<1,0
benzo(e)pyreen	n.d		<0,1	0,2	<1,0	<1,0
benzo(c)fenantreen	0,1	0,2	0,2	-	-	-
fluoranteen	1,0	2,9	1,7	3,9	5	11
pyreen	0,6	1,7	1,5	4,5	-	-

bron: Gerookte vleeswaren en rookworst: Vaessen 1984, ref 3
Gerookte vis: Tuinstra en Haasnoot 1984, ref 12.

Tabel 6.5 PAK-gehalten in µg/kg gemalen koffie van de Nederlandse markt (6 merken)

Verbinding	PAK-gehalten	
	gem.	max
benzo(a)pyreen	0,4	1,0
dibenz(a,h)antraceen	<0,5	-
benzo(b)fluoranteen	0,3	0,5
benzo(j)fluoranteen	<3,0	6
benzo(k)fluoranteen	0,3	0,4
indeno(1,2,3-cd)pyreen	<0,6	
dibenz(a,c)antraceen	<0,5	-
benzo(ghi)peryleen	<1,0	1,1
benzo(e)pyreen	-	
fluoranteen	2,9	6,2

Tabel 6.6 PAK-gehalten in µg/kg gewassen en schoongemaakte groenten

Verbinding	Boerenkool[1] handel (n=5) gem.	max.	volkstuin (n=16) gem.	max.	Spinazie[2] (n=12) gem.	max.	(n=15) gem.	max.	Andijvie[1] (n=1)	groene kool[1] (n=1)	zomerbieten[1]
benzo(a)pyreen	2,7	3,1	4,2	6,3	0,1	0,5	0,1	0,1	0,3	<0,1	
benz(a)antraceen	7,6	8,9	15,0	27	0,7	1,3	0,2[3]	-			
dibenz(a,h)antraceen	0,9	1,1	1,0	1,7	<2,0	-	n.d		0,1	n.d	
benzo(b)fluoranteen]					0,4	0,9]					
benzo(j)fluoranteen]	24	28	29	45	<2,5	-]	0,8	1,2	3,4	n.d	
benzo(k)fluoranteen]						0,2	0,5]				
dibenzo(a,h)pyreen	n.d	-	0,7[3]	-	-		n.d		n.d	n.d	
dibenzo(a,i)pyreen	0,3[3]	-	0,3	0,4	-		n.d		n.d	n.d	
indeno(1,2,3-cd)pyreen	6,7	7,9	7,9	12	<0,4	0,4	0,2	0,2	0,8	<0,1	
chryseen	48	63	62	110	0,8	1,3	1,2	2,1	4,6	0,1	
dibenz(a,c)antraceen	-	-			<0,3	0,8	-		-	-	
benzo(c)fenantreen	4,8	5,8	9,2	22	-		0,1	0,2	0,4	0,2	
benzo(c)pyreen	6,2	7,8	7,9	11	<0,3	0,7	0,3	0,4	0,9	n.d	
benzo(ghi)peryleen	5,4	6,2	7,7	11	<0,8	0,8	0,2	0,3	0,8	<0,1	
fluoranteen	60	69	117	253	7,7	20	4,4	9,7	6,4	0,5	
pyreen	32	36	69	151	3,29	2,0	4,0	3,2	0,2		

1. Vaessen 1984 (ref. 3)
2. Tuinstra 1985 (ref. 16)
3. slechts 1 monster positief

Tabel 6.7 PAK-gehalten in µg/kg brood van de Nederlandse markt

Verbinding	Witbrood (n=17) gem.	max.	Volkorenbrood (n=5) gem.	max.
benzo(a)pyreen	0,1	0,2	0,2	0,2
dibenz(a,h)antraceen	<0,2	-	<0,2	-
benzo(b)fluoranteen	0,5	0,6	0,6	0,7
benzo(j)fluoranteen	<1,0	-	<1,0	-
benzo(k)fluoranteen	0,2	0,3	0,3	0,4
indeno(1,2,3-cd)pyreen	<0,2	-	0,5	0,6
dibenz(a,c)antraceen	<0,6	-	<0,6	0,8*
benzo(e)pyreen	<0,1	-	<1,0	-
benzo(ghi)peryleen	<0,3	-	0,5	0,6
fluoranteen	0,6	1,1	2,5	3,0

* eenmalige uitschieter
bron: RIKILT 1984 (ref. 13)

Tabel 6.8 PAK-gehalten in µg/kg mosselen en garnalen van diverse Nederlandse visgronden

Verbinding	Garnalen gem	max	Mosselen gem	max
benzo(a)pyreen	1,1	5,8	1,4	2,0
dibenz(a,h)antraceen	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7
benzo(b)fluoranteen	1,5	6,3	5,1	7,7
benzo(j)fluoranteen	<0,2	0,2	<0,2	0,2
benzo(k)fluoranteen	1,0	3,6	2,5	3,7
indeno(1,2,3-cd)pyreen	1,4	3,8	1,5	1,8
dibenz(a,c)antraceen	<0,4	0,4	<0,4	<0,4
benzo(e)pyreen	2,5	10	8,0	13
benzo(ghi)peryleen	1,6	2,2	1,4	1,9
fluoranteen	5,8	28	9,3	17

bron: RIVO, persoonlijke mededeling.

Tabel 6.9 Opname van PAK's via de voeding

	Specificatie	Assimilatie (per dag)*	Gehalten (µg/kg) benzo(a)-pyreen	carcinogene PAK	totaal PAK	Opname (ng/dag) benzo(a)-pyreen	carcinogene PAK	totaal PAK	referentie
voedingsmiddelen	graanprodukten (brood)	161	0,1-0,2	0,8-1,6	1,4-4,6	16-32	129-258	225-741	dit rapport Verhoeven en Compaan
	aardappelen	165	< 0,9			< 148			
	groenten	153	0,2-20			31-3060			cont. boekje '84
	fruit	160	2-8			320-1280			Verh. en Compaan
	oliën en vetten (plantaardig)	56	0,19-3,7			11-207			contaminanten-boekje '84
	melk	420	0,03-0,09			13-38			Vaessen 1984
	kaas[6]	24	< 1			< 24			Verhoeven en Compaan
	eieren	29	< 0,9			26			Verhoeven en Compaan
	vlees en vleeswaren	150	< 0,9			< 135			contaminanten-boekje '84
	schaal- en schelpdieren	2,5	1,1-1,4			3			dit rapport
	vis	14	< 4[1]			< 56			dit rapport
	suiker en suikerwaren[6]	100	< 1			< 100			Verh. en Compaan
	frisdranken	1602	0,001-0,005			0,2-0,8			Verh. en Compaan
	bier	200	0,04-0,08			8-16			Verh. en Compaan
	wijn en gedistilleerd	35	0,04-0,08			1-3			Verh. en Compaan
	koffie	15	0,4	1,0	3,9	6	10	60	dit rapport
	thee	200[3]	0,01-0,03			2-6			contam.boek '84
	drinkwater	2000	0-0,1			0-200			contam.boek '84
totaal ca.						450-5300	(1350-75.000)[5]	(13.000-300.000)[5]	
voeding totaal	24-uurs duplicaatvoeding					200 (<100-300)	1700[7] (300-4200)	10500 (2900-17000)	Vaessen 1984 400[8]

1. Als gerookte vis
3. Gerekend zijn twee kopjes van 100 g vloeistof
4. Ruwe schatting, nl. "kleiner dan" is voor de ondergrens als "0" gerekend. Verder is all
5. Berekend uit RIVON gegevens 24-uurs voeding
6. Volgens Verhoeven en Compaan (ref. 8) is het PAK-gehalte van kaas en van suiker en suik overige produkten lijkt dit erg hoog. In de tabel is voor deze produkten ook < 1 µg/kg
7. = carcinogeen in dierexperimenten
8. = systemisch carcinogeen na orale opname

6.3 Expositie van de mens aan PAK's door het roken van tabaksartikelen

Er is veel onderzoek gedaan naar de relatie tussen roken en longkanker. Hieruit is gebleken, dat het longkankerrisico onder rokers aanzienlijk groter is dan onder niet-rokers; zie paragraaf 1.6 humane toxiciteit. De aanwezigheid van PAK's in sigarettenrook is mogelijk één van de oorzaken van de toegenomen kankerincidentie, naast de aanwezigheid van vele andere carcinogenen of stoffen die carcinogeniteit bevorderen.
Tabel 6.10 geeft een overzicht van de hoeveelheden van in sigarettenrook geidentificeerde PAK's; inclusief enkele furanen (hydroxy-PAK's) en thiofenen (zwavel-PAK's).
Schattingen van de expositie aan benzo(a)pyreen door het roken van één sigaret lopen uiteen van 4 tot 100 μg (4). Een persoon die 25 sigaretten per dag rookt krijgt dan 0,1 tot 2,5 μg benzo(a)pyreen per dag binnen. Het is niet bekend hoeveel hiervan geresorbeerd wordt.

Tabel 6.10 PAK-gehalten in sigarettenrook (5)

	verbinding	gehalte per sigaret ng
PAK's	benzo(a)pyreen	> 10
	benzo(k)fluoranteen	40
	chryseen	70
	fluoreen	40
	fenantreen	140
	1-methylfenantreen	40
	benzo(c)fenantreen	30
	benzo(e)pyreen	40
	antraceen	60
	fluoranteen	120
	pyreen	50
	acenaphteen	30
gesubstitueerde PAK's	9,10-dihydroantraceen	40
	2-methylfluoreen	60
	3-methylfenantreen	70
	3,6-dimethylfenantreen	10
	9-methylantraceen	7
	2-phenylnaphthaleen	60
	9,10-dementylantraceen	20
furanen	dibenzofuraan	50
	naphto(2,1-b)furaan	3
	1-methyldibenzofuraan	10
	3-methyldibenzofuraan	10
	4-methyldibenzofuraan	10
	xantene	7
thiophenen	benzo(b)thiophene	3
	4-methylbenzo(b)thiophene	elk 1
	dibenzothiophene	20

6.4 Expositie van de mens aan PAK's via het drinkwater

De concentratie benzo(a)pyreen in leidingwater ligt meestal tussen de 0,001 en 0,005 µg/l. Ook voor een aantal andere PAK's; fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(b)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen kwamen de gehalten niet boven de 0,01 µg/l (7).

6.5 Totale expositie van de mens aan PAK's

In tabel 6.11 is een schatting gegeven van de opname van PAK's door de mens. In figuur 6.1 is de opname bovendien grafisch weergegeven. Uit de tabel en de figuur blijkt dat de opname toeneemt gaande van lucht landelijke en stedelijke gebieden, lucht sommige industriële gebieden, voeding en uiteindelijk roken. Bij de tabel en de figuur moeten de volgende kanttekeningen worden geplaatst:

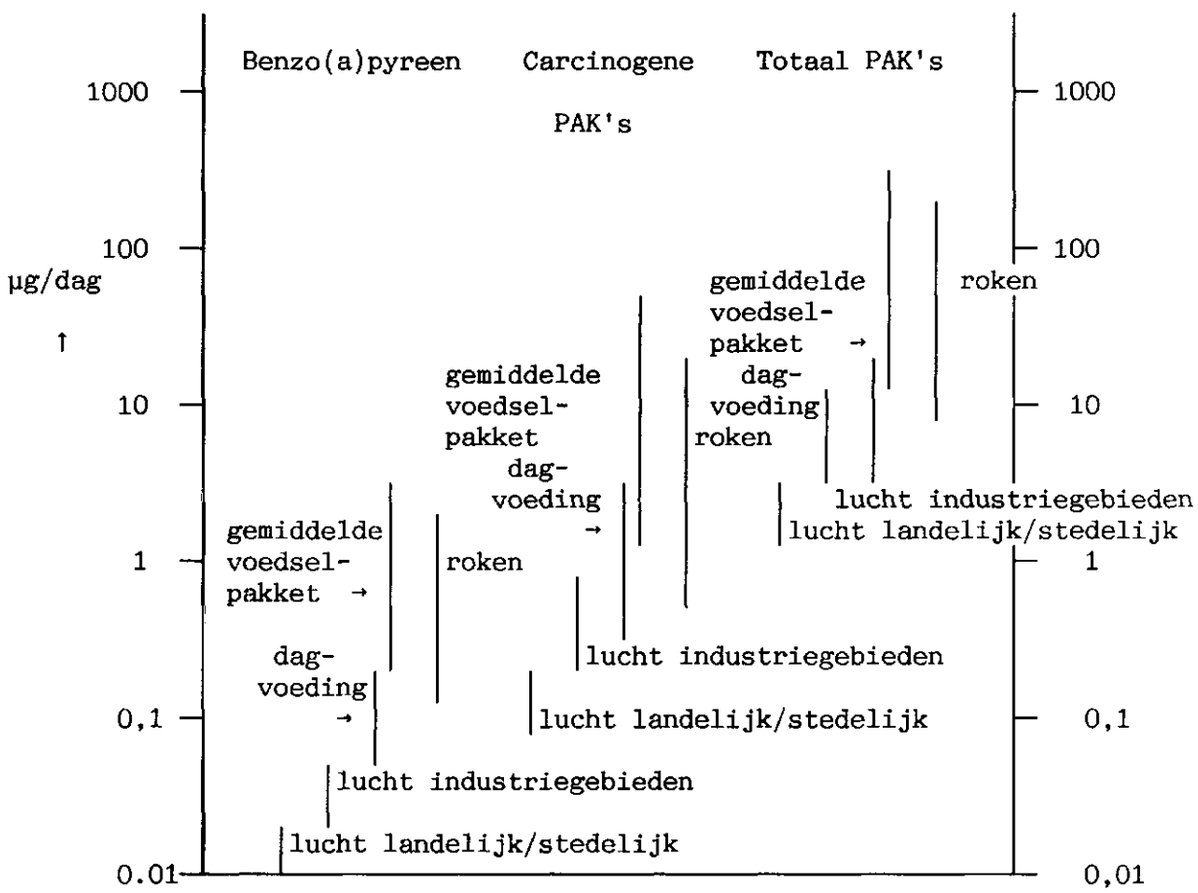
De schatting van de opname via de lucht en de voeding is gebaseerd op immissiewaarden. Over mogelijke verschillen in de resorptie via de longen en via het maagdarmkanaal is niets bekend. De schatting van de opname via roken is gebaseerd op zeer globale schattingen van het benzo(a)pyreen- en andere PAK-gehalten van sigaretten. Dit zijn in het algemeen geen immissiewaarden. De opname van PAK's door het roken van sigaretten zal dus gemiddeld lager zijn dan vermeld in de tabellen. Als immissiewaarden is door Verhoeven en Compaan 0,4-0,7 µg benzo(a)pyreen per dag aangehouden en door Bridbord 0,4 µg/dag (8, 10). De rook die bij het roken niet ingeademd wordt (side-stream rook) is binnenshuis voor 80-90% van de luchtverontreiniging verantwoordelijk (12) waarbij de benzo(a)-pyreengehalten in ruimten waar zwaar wordt gerookt (o.a. vergaderruimten) kunnen oplopen tot de orde grootte van 10 tot meer dan 100 ng/m^3 (11). Rokers zelf zullen in het algemeen het grootste deel van de side-stream rook binnen krijgen en schattingen gebaseerd op alleen immissiewaarden door actief roken onderschatten dus de werkelijke opname. De werkelijke opname ligt tussen deze immissiewaarde en de waarde berekend uit het PAK-gehalte van de sigaretten.

In de tabel is een schatting van de benzo(a)pyreen opname door passief roken opgenomen. Een gemiddeld verblijf van 2-4 uur per dag in een ruimte waar zwaar gerookt wordt geeft bij benzo(a)-pyreengehalten van 10-100 ng/m^3 een extra opname van benzo(a)-pyreen van gelijke orde van grootte of groter dan de benzo(a)pyreeen opname via de buitenlucht in verontreinigde gebieden, nl ca. 0,02-0,4 µg/dag.

Tabel 6.11 Totale dagelijkse opname van benzo(a)pyreen, vermoedelijk carcinogene PAK's en totaal PAK's in µg.

		BaP µg	carcinogene PAK's µg	totaal PAK's µg
voeding	berekend	0,4 -5,3	1,3 -75	13 -300
	gemeten	0,1 -0,3	0,3 -4,2(0,4)[1]	2,9-17
lucht	landelijk/stedelijk	0,004-0,007	0,04-0,07	0,6-1,0
	industrie	0,007-0,04	0,1 -0,6	1,0-6
roken	actief, 25 sigaretten	0,1 -2,5	0,5 -12,5	6,4-160
	(passief)	0,02 -0,4	0,1 -2	1,3-26)

1 0,4 = gemiddelde systemisch carcinogene PAK's na orale toediening.



Figuur 6.1 Inname van benzo(a)pyreen, carcinogene PAK's en totaal PAK's via de ademhaling, de voeding en roken in µg/dag.

Literatuur hoofdstuk 6

1 Howard J.W.,Th.Fazio
Review of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods.Analytical metho dology and reported findings of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods.
J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63, 1077-1104, 1980

3 Vaessen H.A.M.G., A.A.M.M. Wilbers, A.A. Jekel
Gehalte aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen van enkele levensmiddelen en duplicaten van 24-uurs voeding.
RIVM rapportno 648203001 januari 1984

4 Advies inzake Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in de buitenlucht. Advieswaarden voor de kwaliteit van de buitenlucht.
Gezondheidsraad, rapportno 40, december 1984

5 Schmid e.r., G. Bachlechner, K. Varmuza, H. Klus
Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polycyclic aromatic sulfur and oxygen heterocycles in cigarette smoke condensate.
Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 213-219, 1985

6 Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen. Carcinogeniteit en humane blootstelling in Nederland.
RIVM, Doc/Toc 300/240 december 1982

7 Staarink T.
Het contaminantenboekje. Een overzicht van stoffen die drink- en eetwaren verontreinigen.
Staatsuitgeverij-'s-Gravenhage, 1982

8 Verhoeven P., H. Compaan
Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen in het Nederlandse milieu. Een orienterende literatuurstudie.
TNO-MT, rapportno CL 80/37, herziene uitgave april 1980

9 Engst R., W. Fritz
Contamination of food with carcinogenic hydrocarbons of environmental origin.
Rocz. Panst. Zakl. Hig. 26, 113-118, 19

10 Bridborb K., e.a.
Human Exposure to polynuclear aromatic hydrocarbans.
Carcinogenisis, 1, 319-324, 1976
Uit:ref 11

11 Claessen C.
Het verband tussen blootstelling aan benzo(a)pyreen en de hoogte van Benzo(a)pyreen-DNA-adducten in bloed en longweefsel.-Een onderzoek in het Antoni van Leeuwenhoek Huis.
Concept stageverslag Gezondheidsleer, LU-Wageningen, maart 1986

12 L.G.M.Th. Tuinstra, W. Haasnoot
Het ontwikkelen van een methode voor het bepalen van een aantal polycyclkische aromaten in diverse produkten.
RIKILT verslag 81.73, 1981

13 L.G.M.Th. Tuinstra, J.M.P. van Trijp
Oriënterend onderzoek naar het voorkomen van polycyclische aromaten (PAH) in brood.
RIKILT rapport 84.65, 1984

14 Landbouwadviescommissie Milieukritische stoffen (LAC). Jaarverslag 1984.
Ministerie van Landbouw en Visserij, 1985.

15 L.G.M.Th Tuinstra, W.A. Traag, J.M.P. van Trijs, P. van Lune, D. Wiersma en B.J. van Goor
Onderzoek over gehalten aan polycyclische aromaten in Nederlandse land- en tuinbouwprodukten.
RIKILT-rapport 85.64 (1985), tevens verschenen als Nota 142 van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid.

7. EVALUATIE

7.1 Voorkomen van PAK`s in diverse Nederlandse milieucompartimenten

In tabel 7.1 is een overzicht gegeven van de gemiddelde absolute fluoranteen- en benzo(a)pyreengehalten in Nederland in een aantal milieucompartimenten. Uit de tabel blijkt duidelijk dat de hoogste gehalten in waterbodems van de binnenwateren en laagste gehalten in de lucht voorkomen.

Tabel 7.1 Overzicht van gemiddelde fluoranteen en benzo(a)pyreengehalten in een aantal Nederlandse milieucompartimenten

		Fluoranteen	Benzo(a)pyreen
buitenlucht	(ng/m3)	5 - 40	0,2 - 3,1
regenwater	($\mu g/m^3$)	140 - 210	15 - 40
binnenwater	($\mu g/m^3$)	33 21	21 13
sediment	(mg/kg droge stof)	100 - 3800	30 - 1500
bodem	(mg/kg doge stof)	50 - 225	6 - 60
aquatische organismen*	(mg/kg produkt)	tot 278	tot 84
gewassen	(mg/kg produkt)	7,5 - 80	0,1 - 2,7

* in zoetwatermosselen uit de Maas

In tabel 7.2 is van deze zelfde compartimenten een overzicht van de relatieve gehalten gegeven. De gehalten zijn voor de laag en hogere PAK's omgerekend naar respectievelijk het fluoranteengehalte en het benzo(a)pyreengehalte in de buitenlucht.
De verhouding tussen fluoranteen en benzo(a)pyreen neemt af in de volgorde

lucht > gewassen > regenwater > bodem > aquatisch milieu

Dit betekent dat in die volgorde het voorkomen van de hogere PAK's relatief ten opzichte van de lagere PAK's belangrijk wordt.

compartiment. Voor de hogere PAK's zijn de verschillen in het algemeen niet groot. Een grotere verschuiving treedt op bij de lagere PAK's.

7.2 Stroomschema voor PAK's in het Nederlandse milieu

In tabel 7.3 is een stroomschema voor benzo(a)pyreen, de hogere PAK's, de lagere PAK's en de totale hoeveelheden PAK's in de lucht en in het water in Nederland weergegeven (periode 1984). Voor de bodem kan geen balans worden opgesteld omdat gegevens over emissie naar, en onttrekking uit de bodem volledig ontbreken. Alleen de depositie naar de bodem kan geschat worden.

De aanvoer van hogere PAK's uit het buitenland via de lucht is van dezelfde grootte-orde als de emissie in Nederland. Het grootste deel van de aangevoerde en geëmitteerde PAK's wordt weer naar het buitenland afgevoerd of door foto- of chemische oxydatie getransformeerd. Een klein gedeelte wordt in de vorm van natte of droge depositie op de bodem afgezet (ca. 10%). Een relatief groot deel hiervan zal in de nabijheid van industriegebieden terecht komen (zie tabel 7.4). De aan- en afvoer van hogere PAK's via de lucht is van dezelfde orde van grootte.
De Nederlandse emissie van de lagere PAK's is naar schatting een factor 10 hoger dan de aanvoer uit het buitenland. Van de totale hoeveelheid lagere PAK's verdwijnt ca. 25% door depositie. Het resterende deel wordt vermoedelijk gedeeltelijk door foto- en chemische oxydatie getransformeerd. In de literatuur wordt voor de foto-oxydatie van lagere PAK's een halfwaardetijd van ca. 2 dagen gegeven. Uiteindelijk zal ook nog een (klein) deel worden afgevoerd. Ook treedt een verdunningseffect op omdat stoffen die zich in de gasfase bevinden (en hele kleine aerosolen) in vertikale richting diffunderen naar hogere luchtlagen.

Van de hogere PAK's die in het oppervlaktewater terechtkomen wordt ca. de helft weer afgevoerd naar de Noordzee. De andere helft wordt afgebroken of opgeslagen in het sediment. Van de lagere PAK's worden maar enkele procenten weer afgevoerd. Het grootste deel zal vermoedelijk worden afgebroken. Ook wordt een deel opge-

slagen in het sediment. Uit tabel 7.3 kan berekend worden dat maximaal 20 ton PAK's in het sediment wordt opgeslagen. Hiervan is ca. 7 ton fluoranteen (32%). Nederlandse gegevens over andere lagere PAK's in sediment ontbreken. Uit buitenlandse gegevens is af te leiden dat met name fenantreen en pyreen in vergelijkbare hoeveelheden kunnen voorkomen, en dat de som van de lagere PAK's afhankelijk van de mate en de aard van de PAK-verontreiniging vermoedelijk 3-10 maal hoger is dan het fluoranteengehalte (2,3).

Tabel 7.3 Stroomschema voor PAK's in water en lucht in ton/jaar; berekend voor de periode 1983-1985.

	BaP		hoogmol.PAK's		laagmol.PAK's		totaal PAK's	
	lucht	water	lucht	water	lucht	water	lucht	water
emissie punt	6.5	0.2	110	1,8	4000	?	4110	> 2
diffuus	1.5	0.14	30	2.0	1000	>165	1030	>167
aanvoer	8.5	2.6	170	30	400	15	570	48
depositie nat	1.3		12		60		72	
droog	1.0		15		1270		1285	
resteert*	14	2.9	280	34	4070	185	4350	222
w.v. afvoer		1.6		15		5		21

* resteert wil zeggen: voor de lucht afvoer en afbraak; voor het water afvoer, afbraak en accumulatie in waterbodem

Het stroomschema voor benzo(a)pyreen in de buitenlucht is in tabel 7.4 gedetailleerd weergegeven. De emissies zijn overgenomen uit tabel 2.5. De aanvoer van benzo(a)pyreen en de overige hogere PAK's is berekend uit het gegeven dat ca. 85% van het achtergrondgehalte in landelijke en stedelijke gebieden uit het buitenland wordt aangevoerd. De overige 15% wordt in deze gebieden verondersteld afkomstig te zijn van diffuse emissies en niet van puntemissies (zie ook hst. 4). De aanvoer bedraagt dan ca. 5,5 maal de PAK-emissie uit diffuse bronnen.
Voor de aanvoer met de lucht van de lagere PAK's uit het buitenland wordt er van uitgegaan dat 30% van de achergrondgehalten in

landelijke en stedelijke gebieden afkomstig is uit het buitenland, en de overige 70% van alleen binnenlandse diffuse bronnen. De aanvoer van de lagere PAK's uit het buitenland bedraagt dus ca. 0,4 maal de PAK-emissie uit diffuse bronnen.
Bij de depositie berekening is uitgegaan van de depositie zoals deze gegeven is in tabel 3.11. De depositie van de PAK's die van puntemissies afkomstig zijn, zijn berekend onder de aanname dat de depositie procentueel even groot is als de depositie van PAK's afkomstig van diffuse bronnen en aanvoer uit het buitenland.

De puntemissie van de som van de zes PAK's van Borneff op het oppervlaktewater (Rijkswateren) bedroeg in 1985 ca. 1,4 ton. Neemt men aan dat het benzo(a)pyreengehalte 13% van het totaal is, dan bedraagt de berekende jaarlijkse benzo(a)pyreenemissie 0,2 ton. De bij de berekening gebruikte 13% is gebaseerd op het voorkomen van de PAK's, en niet op de emissies. Het benzo(a)pyreengehalte van de emissies is waarschijnlijk veel lager (zie hst. 2). De berekende benzo(a)pyreenemissie is dus een overschatting.
Voor de diffuse emissie van Benzo(a)pyreen op het oppervlaktewater is alleen van de natte en droge depositie uitgegaan (resp. 0,08 en 0,06 ton/jaar). De overige diffuse bronnen leveren waarschijnlijk een te verwaarlozen bijdrage.
De aanvoer van benzo(a)pyreen uit het buitenland via de grote rivieren bedroeg in 1983-1984 2,6 ton. (Aanvoer van de zes PAK's van Borneff ca. 20 ton, waarvan 13% benzo(a)pyreen.) De totale benzo(a)pyreenbelasting van het oppervlaktewater bedraagt dus ca. 2,9 ton/jaar. Gaat men uit van een afvoer van 45% (zie hst 2) dan bedraagt de afvoer 1,3 ton.
De berekening van de puntemissie van de hogere PAK's op het oppervlaktewater is gebaseerd op de 13 hogere PAK's die in de buitenlucht gemeten zijn. Uit tabel 7.2 kan geschat worden dat het voorkomen ca. een factor 1,5 hoger zal zijn geweest dan op basis van alleen de 5 hogere PAK's die in het oppervlaktewater gemeten worden. De som hiervan bedroeg ca. 1,2 ton. De berekende puntemissie voor de 13 hogere PAK's bedraagt dus ca. 1,8 ton/jaar. Dit is een overschatting omdat het fluoranteengehalte in PAK-emissies relatief groter is dan in het oppervlaktewater.
De belasting door diffuse emissie op het oppervlaktewater bedraagt

ca. 2 ton (zie ook tabel 3.11).
Voor de aanvoer van de 13 hogere PAK's kan ervan uit worden gegaan dat deze eveneens ca. een factor 1,5 hoger is geweest dan op basis van de zes PAK's van Borneff berekend is. De totale aanvoer bedroeg dus ca. 30 ton. De totale belasting van het oppervlaktewater bedraagt dus ca. 34 ton. Hiervan wordt naar schatting 45% ofwel 15 ton afgevoerd naar de Noordzee.
Voor de schatting van de puntemissie van de lagere PAK's zijn geen gegevens beschikbaar. De belangrijkste diffuse bronnen die het oppervlaktewater met lagere PAK's belasten zijn het gebruik van creosootolie, en natte en droge depositie. De belasting door het gebruik van creosootolie bedraagt naar schatting ca. 100 ton. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat de gemiddelde samenstelling van creosootolie overeenkomt met de in tabel 2.4 gegeven samenstelling, en dat de flux van de verschillende lagere PAK's gelijk is. De belasting door droge en natte depositie bedraagt resp. ca. 44 en 12 ton/jaar. De totale belasting van het oppervlaktewater met lagere PAK's bedraagt dus naar schatting ca. 165 ton/jaar.
De aanvoer van fluoranteen bedraagt ca. 4 ton/jaar (uitgaande van een totale aanvoer van de zes PAK's van Borneff van ca. 20 ton/jaar, waarvan 20% fluoranteen is). In Nederland worden geen andere lagere PAK's in het oppervlaktewater gemeten. Uit bepalingen in vis in Nederland (tabel 4.23) en gegevens van de commissie van de Europese Gemeenschappen (tabel 1.2) blijkt dat een aantal andere lagere PAK's wel in detecteerbare hoeveelheden voorkomen. De som van de 8 lagere PAK's die ook in de luchtmetingen bepaald worden zal in de grootte van 3-5 maal het fluoranteengehalte liggen. In tabel 7.3 is deze hoeveelheid geschat op 15 ton/jaar.
De totale belasting van het oppervlaktewater met de 8 lagere PAK's bedraagt dus ca. 185 ton/jaar. Van de gemeten afvoer van de som van de zes PAK's van borneff bestaat ca. 20% uit fluoranteen. Gaat men er verder vanuit dat de som van de 8 lagere PAK's ca. 3-5 maal hoger is dan het fluoranteengehalte, dan kan de totale afvoer van deze 8 lagere PAK's op ca. 15 ton berekend worden. Hieruit blijkt dat het grootste deel, nl 170 ton ofwel ruim 90%, via een ander mechanisme uit het oppervlaktewater verwijderd wordt.

Tabel 7.2 Onderlinge verhouding van de PAK-gehalten in de onderzochte milieucompartimenten. De gehalten zijn uitgedrukt ten opzichte van resp. fluoranteen (lagere PAK) en benzo(a)pyreen (hogere PAK).

	lucht	regenwater	binnenwateren	water bodem	bodem	aquatische organismen*	gewassen**
antraceen	0,11						
fenantreen	3,5	0,7					
fluoranteen	1	1	1	1	1	1	1
pyreen	0,5	0,6			0,8		0,6
benzo(b)fluoreen	0,03						
benzo(a)antraceen	0,04	0,1			0,3		
chryseen	3,3	2,3			5		
benzo(e)pyreen	2				3		2,8
benzo(j)fluorantheen	1,7						0,8
benzo(k)fluorantheen	1,2	1,2	0,7	0,5	8,7	0,7	1,2
benzo(a)pyreen	1	1	1	1	1	1	1
3-methylcholantreen	0,5						
benzo(ghi)peryleen	1,8	2,5	0,7	0,8	1,7	0,5	1
indeno(1,2,3-cd)pyreen	1,7	3,3	1,7	1,5	2,3	0,2	1,3
antantreen	0,1						
dibenzo(a,j)antraceen	0,1						
dibenzo(a,i)pyreen	0,3						
benzo(b)fluoranteen	2,8	3,3	1,8	1,5		1	2,5
dibenzo(a,h)antraceen		0,5			0,5		
fluoranteen-benzo(a)pyreen ratio	30	7	1,6	2,7	6,0	2,0	27,4

* alleen mosselen in de Rijn in "82 en "83.
** alleen boerenkool op zandgrond, kleigrond en in de buurt van industrie.

Tabel 7.4 Benzo(a)pyreen stroomschema voor de buitenlucht in Nederland in ton/jaar.

emissie	diffuus		1,5
	puntemissie		6,5
	totaal		8
aanvoer			8,5
depositie	t.g.v. diffuse emissie	nat	0,8
		droog	0,6
	t.g.v. puntemissies	nat	0,5
		droog	0,4
	totaal		2,3
restpost	afvoer, omzettingen		14,2

7.3 Expositie in relatie tot bronnen

In tabel 7.5 is een overzicht gegeven van de belangrijkste expositiebronnen in relatie tot de PAK-instroom in het Nederlandse milieu. Uit de tabel blijkt dat de lucht de grootste bron is, zowel direct (ademhaling) als indirect (voedsel). Verontreiniging via bodem en water speelt volgens de tabel nauwelijks een rol. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat afwijkende milieusituaties van afzonderlijke (groepen van) personen niet in de beoordeling zijn betrokken (afwijkend consumptiegedrag, spelen van kinderen op verontreinigde grond etc.). Uit de tabel is verder af te leiden dat de blootstelling aan PAK's via het maag-darmkanaal (voedsel en drinkwater) en via de longen van dezelfde grootte orde kan zijn, afhankelijk van plaatselijke omstandigheden en het rookgedrag van de afzonderlijke personen of van mensen in de directe omgeving van deze personen. Om tot een risikobeoordeling te komen moet de relatieve carcinogeniteit en resorptie van de afzonderlijke stoffen per opnameroute bekend zijn.

Tabel 7.5 Relatie tussen expositiebronnen en PAK-emitterende aktiviteit(en).

expositie-bron	specificatie	opname benzo(a)pyreen in microgram per dag	verontreinigings-bron(nen)	voornaamste PAK-emitterende aktiviteit(en)
voedsel	plantaardig	0.6-4.8	lucht (bodem, bereiden)	bij de lage opname: 85% aanvoer, 15% diffuse emissie bij de hoge opname: tot meer dan 90% industriële emissie en/of emissie door druk verkeer.
	vleeswaren	$\leq$ 0.1	lucht (bodem, bereiden)	40% industriële emissie, 10% diffuse emissie, 50% aanvoer.
	vis, schaal- en schelpdieren	$\geq$ 0.07	opp. water (bereiden)	aanvoer 90%, emissie 5%, depositie 5% (oorzaak depositie zie boven).
	overigen	< 0.1	diversen	verontreiniging via milieu, bereiding en conservering.
drinkwater		< 0.2	oppervlaktewater	aanvoer 90%, emissie 5%, depositie 5%.
buitenlucht	landelijke en stedelijke gebieden	0.01-0.02	lucht	85% invoer, 15% diffuse emissie.
	industriegebieden	0.02-0.1	lucht	tot meer dan 90% industriële emissie.
binnenlucht	zonder extra bronnen	0.01-0.1	buitenlucht	zie buitenlucht.
	met rokers	0.02-0.4	sigarettenrook (buitenlucht)	roken van sigaretten.
roken	25 sigaretten per dag	0.1-2.5	sigaretten	roken van sigaretten.

7.4 Evaluatie van de milieumetingen van PAK's

7.4.1 Algemene opmerkingen ten aanzien van de milieumetingen

Ten aanzien van de bestaande milieumetingen kan in het algemeen worden opgemerkt dat de bepaling van de lagere PAK's in de meeste milieucompartimenten onvoldoende is. Uit de gehalten in de lucht en de rol die de lucht in de verontreiniging van andere compartimenten speelt, kan geconcludeerd worden dat in ieder geval fluoranteen, pyreen, fenantreen, en vanwege de carcinogeniteit benz-(a)antraceen gemeten zouden moeten worden. De genoemde lagere PAK's zijn met uitzondering van benz(a)antraceen en mogelijk fluoranteen niet carcinogeen, maar kunnen wel fototoxisch zijn (water) of mogelijk mutageen/carcinogeen na fotochemische omzetting (lucht). Het verdient daarom aanbeveling om in ieder geval mogelijke carcinogene omzettingsprodukten inventariserend te meten.

Het onderzoek naar de hogere PAK's wordt in alle compartimenten intensiever uitgevoerd. Over het algemeen blijken de resultaten van het onderzoek al door kleine verschillen in monstername, -behandeling en analyse beinvloed te kunnen worden. Een optimale afstemming hiervan is in ieder geval compartimentsgewijs noodzakelijk, en zo mogelijk ook tussen verschillende compartimenten. Omdat met name de hogere PAK's in het algemeen volgens een min of meer vast patroon voorkomen hoeven niet alle mogelijke PAK's bepaald te worden. Gezien de hoeveelheid gegevens die van benzo-(a)pyreen beschikbaar zijn verdient het aanbeveling om benzo-(a)pyreen in ieder geval in alle meetprogramma's te blijven meten. Benzo(a)pyreen is echter fotoreactief. Naast benzo(a)pyreen is het daarom aan te bevelen een aantal minder reactieve PAK's te meten zoals b.v. de benzofluorantenen. Tenslotte verdient het ook nog aanbeveling om het onderzoek naar een tweetal groepen andere stoffen en het onderzoek naar PAK's op elkaar af te stemmen, namelijk:

- het onderzoek naar het voorkomen van een aantal PAK-achtige stofgroepen zoals stikstof en zuurstof bevattende PAK's (in-

ventariserend);
- het onderzoek naar het voorkomen van andere (verdacht) carcinogene stoffen in vanuit milieugezondheidskundig relevante milieucompartimenten (vnl. lucht en voeding).

Met name dit laatste punt is belangrijk om tot een genuanceerde risico-beoordeling van de blootstelling van de mens aan PAK's te komen.

7.4.2 Metingen van PAK's in de lucht

De metingen van PAK's in de lucht zijn door het gebruik van een polyurethaan foamplug bij de monstername aanzienlijk verbeterd. Met name het inzicht in het voorkomen van de lagere PAK's in de lucht wordt hierdoor vergroot. Momenteel worden PAK's nog niet in een landelijk meetnet bepaald. Gezien het belang van het voorkomen van PAK's in de lucht in relatie tot de blootstelling aan PAK's lijkt het echter wel zinvol de PAK-bepalingen in het landelijk meetnet op te nemen. In eerste instantie kan dat als een incidentele proef.
Een beperkt meetnet zoals bijvoorbeeld in het kader van het NOK-programma gebruikt is, geeft in combinatie met verspreidingsmodellen informatie over het voorkomen en de verspreiding van PAK's. Voor het vaststellen van de verontreiniging nabij punt- en lijnbronnen zijn additionele metingen nodig ter kalibratie van specifieke verspreidingsmodellen.

7.4.2 Metingen van PAK's in de bodem

De metingen van PAK's in de bodem zijn nog in een beginstadium. Door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid is een begin gemaakt met een eerste inventariserend onderzoek. Afhankelijk van de resultaten van dat onderzoek zal er eventueel vervolgonderzoek moeten worden uitgevoerd. Vanuit milieugezondheidskundig oogpunt is vooral de depositie van PAK's op de bodem belangrijk. Het bodemonderzoek zal daarom voornamelijk een inventariserend en signalerend karakter moeten hebben.
Gezien de eerste resultaten en ook de resultaten van andere onderzoeksinstellingen lijkt het echter wel wenselijk om voor het

afstemmen van verschillende metingen op elkaar voorschriften voor de monstername, -behandeling en analyse te formuleren. Deze voorschriften moeten gekoppeld worden aan de geldende referentiewaarden.

7.4.4 Metingen van PAK's in het Nederlandse aquatisch milieu

Zoals voor de meeste verbindingen geldt, worden ook PAK's in het oppervlaktewater het langst en het meest frequent gemeten. Het onderzoek in de Rijkswateren is beperkt tot de zgn. zes PAK's van Borneff. Deze groep bestaat uit 1 lagere en 5 hogere PAK's. Hierdoor is er ten aanzien van het voorkomen en de verspreiding van met name de lagere PAK's in het Nederlandse aquatisch milieu slechts weinig bekend. In aquatische organismen worden meestal meer PAK's gemeten. Door een (gedeeltelijke) slechte afstemming van metingen in organismen, sediment en water kan de beschikbare informatie niet optimaal geinterpreteerd worden. Uit de resultaten van het huidige onderzoeksprogramma blijkt dat een betere afstemming van de bemonstering in de verschillende compartimenten wel een duidelijke meerwaarde zou opleveren.

7.4.5 Metingen van PAK's in de voeding

Met name de laatste jaren is het onderzoek naar het voorkomen van PAK's in het Nederlandse levensmiddelenpakket vrij uitgebreid geweest. Hierdoor is een redelijk kompleet overzicht van de gemiddelde opname via de voeding ontstaan. Alleen van fruit zijn geen Nederlandse gegevens bekend. Omdat de fruitconsumptie mogelijk een grote bijdrage aan de totale PAK-opname kan leveren is verder onderzoek hiernaar wel wenselijk. Omdat de opname van PAK's via de voeding kan afhangen van lokale verontreinigingen is het wenselijk om het onderzoek in de toekomst meer af te stemmen op milieusituaties die van het gemiddelde afwijken. Hierbij valt met name te denken aan het (veelvuldig) gebruik van groenten en fruit uit eigen tuintjes in via de lucht verontreinigde gebieden.