

Interactieve risicobenadering bodemproblematiek voormalige mijnstreek oostelijk Zuid-Limburg

Literatuuronderzoek PAK-bepaling gewas

J. Harmsen¹⁾, D. Swinkels²⁾ en A.J. Zweers¹⁾

¹⁾ Alterra

²⁾ De Straat Milieu-adviseurs



Het in deze rapportage beschreven onderzoek naar de bepaling van PAK in gewas maakt deel uit van SKB-project SV-409 'Interactieve risicobenadering bodemproblematiek voormalige mijnstreek oostelijk Zuid-Limburg'. In dit onderzoek wordt samengewerkt door De Straat Milieuadviseurs, Regio Parkstad Limburg, en Alterra. Het project wordt ondersteund door SKB en de Provincie Limburg.

Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte, Wageningen, 2003

REFERAAT

J. Harmsen, D. Swinkels en A.J. Zweers, 2002. *Interactieve risicobenadering bodemproblematiek voormalige mijnstreek oostelijk Zuid-Limburg: Literatuuronderzoek PAK-bepaling gewas*. Wageningen, Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte. Alterra-literatuuronderzoek PAK-bepaling gewas.doc. 39 blz. 3 fig.; 7 tab.; 28 ref.

In het kader van het SKB-project 'Interactieve risicobenadering bodemproblematiek voormalige mijnstreek oostelijk Zuid-Limburg'. Is een literatuuronderzoek uitgevoerd naar de bepaling van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in gewas.

In deze rapportage wordt ingegaan op (1) de gehalten aan PAK die normaliter worden aangetroffen in gewassen; (2) welke modellen bestaan om de humane blootstelling aan PAK uit de bodem via voedingsgewassen te berekenen of te schatten in relatie tot overige blootstellingsroutes. Sluiten de voorgenomen metingen aan bij het model; (3) Wat zijn de eigenschappen van PAK in bodemsystemen en wat zijn de consequenties voor de meting; (4) welke analysemethoden bestaan er al voor de bepaling van PAK en (5) de financiële randvoorwaarden en het aantal te meten monsters.

Alle overwegingen hebben geleid tot een methode waarmee het mogelijk is PAK te isoleren uit zowel een bodem- als een plantaardige matrix. .

Trefwoorden: PAK, gewassen, bodem, analyse, blootstelling, tuinen

ISSN 1566-7197

© 2003 Alterra, Research Instituut voor de Groene Ruimte,
Postbus 47, NL-6700 AA Wageningen.
Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: postkamer@alterra.wag-ur.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Alterra is de fusie tussen het Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek (IBN) en het Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC). De fusie is ingegaan op 1 januari 2000.

Inhoud

1	Samenvatting.....	6
2	Inleiding.....	9
2.1	Achtergrond	9
2.2	De meting van PAK	9
3	Activiteiten en beoogde resultaten.....	11
4	Resultaten.....	13
4.1	Eigenschappen van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen	13
4.2	Modelinterpretatie opname PAK in gewassen	14
4.2.1	Achtergrond CSOIL	15
4.2.2	Evaluatie CSOIL	16
4.2.3	Conclusie CSOIL model	18
4.2.4	Invoerparameters CSOIL	18
4.3	Sorptie van PAK aan bodem	20
4.4	PAK in gewas	22
4.5	Randvoorwaarden voor de meting van PAK in gewas.	23
4.5.1	Noodzakelijke bepaalbaarheidsgrens	23
4.5.2	Efficiency van de extractie	25
4.6	Methoden uit de literatuur	25
5	Evaluatie resultaten en toepassing geselecteerde methode.....	29
5.1	Keuze methode meting van PAK in gewassen	29
5.1.1	Extractie	29
5.1.2	Clean-up	30
5.1.3	Detectie	30
5.1.4	Kosten	31
5.2	Uitvoering van meting van PAK in gewas	32
5.2.1	Extractie	32
5.2.2	Clean-up	32
5.3	Keuze van meetmethode van PAK in Bodem	33
5.4	Consequenties voor de bemonstering	34
5.5	Relatie met CSOIL	34
6	Conclusies.....	37

7	Aanbevelingen voor vervolgfase.....	37
8	Referenties.....	38

1 Samenvatting

Het in deze rapportage beschreven onderzoek naar de bepaling van PAK in gewas maakt deel uit van het SKB-project 'Interactieve risicobenadering bodemproblematiek voormalige mijnstreek oostelijk Zuid-Limburg'. Het betreft het literatuuronderzoek naar de bepaling van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in gewas, wat weer een onderdeel is van het deelproject "Gewasonderzoek". In dit literatuur onderzoek wordt aandacht besteed aan de eigenschappen van PAK in relatie tot het meten van PAK en de mate van risico van verontreinigde grond. Dit laatste is weer van belang om te komen tot een weloverwogen risicobeoordeling, waarin de juiste metingen een belangrijke rol spelen.

Het overzicht is gemaakt op basis van een literatuuronderzoek en gesprekken met collega's van het RIVM en anderen. Het onderzoek is verricht om in grote lijnen op het geven van antwoorden op de volgende vragen:

- Wat zijn gehalten aan PAK die normaliter worden aangetroffen in gewassen. Dit is met name van belang bij het kiezen van de meest geschikte analysemethode voor PAK in gewas (met name: welke detectiegrens is minimaal noodzakelijk?)
- Welke modellen bestaan om de humane blootstelling aan PAK uit de bodem via voedingsgewassen te berekenen of te schatten in relatie tot overige blootstellingsroutes? In hoeverre is het in Nederland meest gebruikte model CSOIL voldoende betrouwbaar en voldoende gevalideerd? Sluiten de voorgenomen metingen aan bij het model.
- Wat zijn de eigenschappen van PAK in bodemsystemen en wat zijn de consequenties voor de meting.
- Welke analysemethoden bestaan voor de bepaling van PAK in gewassen en welke is het meest geschikt voor de doelstellingen van het project? Hierbij werd gelet op factoren als de hiervoor genoemde minimaal noodzakelijke detectiegrenzen, de eigenschappen van PAK, de kosten in relatie tot geplande monsteraantallen en projectbudgetten.

Alle overwegingen hebben geleid tot een methode waarmee het mogelijk is PAK te isoleren uit zowel een bodem- als een plantaardige matrix. De te verwachten gehalten in de te oogsten planten zijn laag. Dit alles stelt extra eisen aan de opzuivering van het extract en de detectie. De op het literatuuronderzoek gebaseerde methode is getoetst met de te analyseren boerenkoolmonsters. Dit heeft geleid tot een aantal noodzakelijke aanpassingen. De resultaten van de toetsing en noodzakelijke aanpassingen van de meetmethode zijn opgenomen in deze rapportage.

2 Inleiding

2.1 Achtergrond

Het in deze rapportage beschreven onderzoek naar de bepaling van PAK in gewas maakt deel uit van het SKB-project 'Interactieve risicobenadering bodemproblematiek voormalige mijnstreek oostelijk Zuid-Limburg'. Het betreft het literatuuronderzoek naar de bepaling van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in gewas, wat weer een onderdeel is van het deelproject "Gewasonderzoek". In dit literatuur onderzoek wordt aandacht besteed aan de eigenschappen van PAK in relatie tot het meten van PAK en de mate van risico van verontreinigde grond. Dit laatste is weer van belang om te komen tot een weloverwogen risicobeoordeling, waarin de juiste metingen een belangrijke rol spelen. Het uiteindelijk doel van het deelproject "Gewasonderzoek" is de risicoperceptie van de bewoners van de regio Parkstad Limburg ten aanzien van PAK zo goed mogelijk te laten aansluiten bij door onderzoek vastgestelde blootstellingsrisico's; de invulling van het onderzoek is hierop specifiek gericht. Waar noodzakelijk wordt overtuigingskracht gesteld boven wetenschappelijk verantwoorde resultaten. De keuze van meetlocaties (volkstuinten en tuinen) is bijvoorbeeld gebaseerd op uit de regio aangedragen locaties. In dit kader is het specifieke doel van het deelproject de belasting van groentegewassen met PAK in de regio Parkstad Limburg te kwantificeren in vergelijking met de belasting elders. Hieruit kan worden afgeleid of een in principe verhoogde blootstelling (door hogere gehalten in de grond) ook leidt tot een verhoogde opname door de mens van PAK via het gewas.

2.2 De meting van PAK

In de wetenschappelijke wereld wordt er veelal van uitgegaan is dat slecht in water oplosbare ('hydrofobe') organische verbindingen slecht door het wortelstelsel van planten kunnen worden opgenomen en daarna getransporteerd naar bovengrondse delen. Met uitzondering van het redelijk in water oplosbare naftaleen, fenantreen en anthraceen geldt dit zeker ook voor de overige PAK. De reden voor deze veronderstelde slechte opneembaarheid is de sterke adsorptie van hydrofobe organische verbindingen aan celmembranen. Adsorptie, eventueel gevolgd door diffusie van lichtere PAK, aan het oppervlak van knolgewassen kan wel in belangrijker mate optreden. De kans hierop is echter onder de meeste omstandigheden klein, aangezien PAK in de meeste bodems een voorkeur hebben voor adsorptie aan (organische stof in) bodemdeeltjes boven adsorptie aan wortels of knollen. PAK geadsorbeerd in een aërobe bodem komt slechts zeer langzaam vrij. De meeste kans op aanwezigheid van PAK in gewassen is derhalve de aanwezigheid in aanhangende grond (knolgewassen) en opgespatte grond (bovengrondse delen) enerzijds en adsorptie vanuit de lucht anderzijds (aerosol-PAK). Opname door de mens via aanhangende of opgespatte gronddeeltjes is bodemafhankelijk (dus: meer risico indien de bodem meer verontreinigd is met PAK) en is derhalve relevant voor de PAK-problematiek in de regio Parkstad Limburg. Opname vanuit de lucht is niet

bodemafhankelijk en zal in Parkstad Limburg niet verschillen van die in andere regio's, tenzij de lucht direct wordt belast door 'open' mijnsteenbergen. Aan deze mogelijkheid wordt expliciet aandacht besteed door een proeftuin aan te leggen 'onder de rook' van een nog niet afgewerkte mijnsteenberg en de daar gevonden gewasgehalten te vergelijken met proeftuinen elders.

Op het gebied van de chemische bepaling van PAK is aan de analyse van plantaardige materialen veel minder aandacht besteed dan aan die van dierlijke materialen en bodems/sedimenten. De redenen hiervoor zijn de bovengenoemde aannames en de doorgaans lage gehalten in plantaardig materiaal. De analysemethoden, die wel ter beschikking staan, zijn gericht op andere matrices, hebben niet het doel het totaalgehalte in de plant te meten, zijn kostbaar en daarom niet goed toepasbaar voor monitoring en inventariserend onderzoek. Milieulaboratoria bepalen geen PAK in plantaardig materiaal op routinematige basis.

Bij de meting van PAK in gewas moet rekening worden gehouden met alle mogelijk routes. Bij voorbaat uitsluiten van routes, waarover nog discussie mogelijk is moet worden voorkomen. Daarom moet de meting geschikt zijn voor zowel in gewas opgenomen PAK, als aan gewas geadsorbeerde PAK (zowel in bovengrondse als ondergrondse delen), als PAK aanwezig in aan het gewas geadsorbeerde gronddeeltjes.

3 Activiteiten en beoogde resultaten

Het consortium heeft op dit moment ruime 'state of the art' ervaring in de bepaling van PAK in bodem en sediment monsters en heeft in het verleden ervaring gehad met de bepaling van organische microverontreinigingen in plantaardige monsters. Voor de bepaling van PAK in gewas bestaan er diverse methoden, ontwikkeld bij diverse laboratoria. Om over de details van de te gebruiken methode te kunnen beslissen is voorbereidend literatuuronderzoek van beperkte omvang noodzakelijk om de volgende vragen te kunnen beantwoorden:

- Is er recent onderzoek beschikbaar over PAK-gehalten in gewassen en zijn de daarbij gebruikte en beschreven analytische methoden relevant voor dit project (analysekosten, aanwezige analytische apparatuur, noodzakelijke detectiegrenzen etc.)?
- Welke detectiegrenzen zijn minimaal noodzakelijk om humaan-toxicologische vragen adequaat te kunnen beantwoorden? Van belang zijn hierbij modelparameters in bestaande humaan-toxicologische risico-modellen.

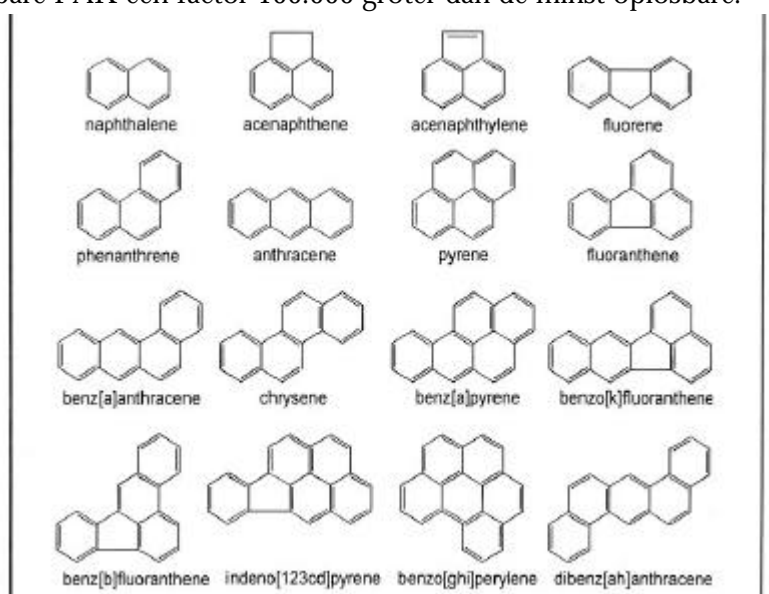
Ten behoeve van het beantwoorden van deze vragen is relevante literatuur over het meten van PAK in gewassen en het CSOIL model (humane risico's) verzameld en ingezien.

Op basis van het literatuuronderzoek wordt een analysemethode ontworpen, die voldoet aan de eisen die in dit project worden gesteld. Bijvoorbeeld detectiegrenzen die enerzijds voldoende laag zijn om ook verschillen tussen 'schone' en licht belaste gewassen te kunnen waarnemen, maar anderzijds niet zo laag zijn dat analysekosten te hoog worden zodat monitoring onbetaalbaar wordt. Deze op het literatuuronderzoek gebaseerde methode-ontwikkeling wordt uitgevoerd, voorafgaand aan de feitelijke PAK-bepaling in gewasmonsters en wordt gevalideerd door standaardadditie. Detectiegrenzen voor individuele PAK worden daarbij vastgesteld en gerapporteerd, waarbij de relatie tot MTR-waarden wordt aangegeven. Dit geldt ook voor de te kwantificeren individuele PAK (uit reeks Borneff, 10 van VROM, 16 US-EPA. Overleg met RIVM is hierbij essentieel teneinde ook in die kring de acceptatie van resultaten te waarborgen. Resultante van dit overleg is een voorgenomen samenwerking op het gebied van meting van de beschikbaarheid van PAK. Het concept van dit rapport is door RIVM van commentaar voorzien en is aangevuld met de laatste essentiële ontwikkelingen van CSOIL (Lijzen, persoonlijke mededeling december 2001)

4 Resultaten

4.1 Eigenschappen van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) zijn organische verbindingen die uit twee of meer benzeenringen bestaan. Ze zijn matig tot niet vluchtig, hebben een lage oplosbaarheid in water en zijn geneigd zeer sterk aan de vaste bodemmatrix te sorberen (Bonten, 2001). De moleculaire structuur en een aantal eigenschappen van de meest voorkomende PAK (16 EPA PAK) staan in respectievelijk figuur 1 en tabel 1. De variatie in eigenschappen is groot, zo is de oplosbaarheid van de meest oplosbare PAK een factor 100.000 groter dan de minst oplosbare.



Figuur 1 Moleculaire structuur van de 16 EPA PAK (Wilson en Jones, 1993).

De octanol-water verdelingscoëfficiënt neemt toe met toenemend moleculair gewicht terwijl de oplosbaarheid juist afneemt. PAK zijn zeer hydrofobe verbindingen gezien de lage wateroplosbaarheden en de hoge octanol-water verdelingscoëfficiënten. Deze hydrofobiciteit zorgt voor een hoge affiniteit van PAK voor biota en natuurlijk organisch materiaal in bodem en sediment (Cuypers, 2001). In tabel 1 staan twee waarden opgenomen voor $\log K_{ow}$. De eerste betreft de waarden toegepast in de herziene versie van CSOIL, de tweede veel in het verleden gebruikte waarden. Deze zijn met name voor de zwaardere PAK hoger.

Bij het vaststellen van ecotoxicologische risico's wordt ook gekeken naar benzo(j)fluoranteen. Deze stof wordt niet meegemeten, maar de gemeten reeks is zodanig dat het gedrag van deze stof kan worden ingeschat op basis van het waargenomen gedrag van de overige stoffen.

Tabel 1 Moleculair gewicht (MG), aantal benzeenringen, wateroplosbaarheid (S), en verdelingscoëfficiënt octanol-water (K_{ow}) voor de 16 EPA PAK.

PAK	MG ^a (g/mol)	Aantal ringen ^b (-)	S ^a (mg/l)	Log K _{ow} ^c	Log K _{ow} ^a (-)
Naftaleen ¹	128	2	31,0	3.3	3,37
Acenaftteen	154	2	3,93	3.92	4,33
Acenaftyleen	152	2	3,80	3.94	4,07
Fluoreen	166	2	1,90	4.18	4,18
Fenantreen ¹	178	3	1,10	4.47	4,57
Antraceen ¹	178	3	4,5·10 ⁻²	4.45	4,54
Pyreen	202	4	0,132	4.99	5,18
Fluoranteen ¹	202	3	0,26	5.16	5,22
Benzo(a)antraceen ¹	228	4	1,1·10 ⁻²	5.54	5,91
Chryseen ¹	228	4	2·10 ⁻³	5.81	5,75
Benzo(a)pyreen ¹	252	5	3,8·10 ⁻³	6.13	6,04
Benzo(k)fluoranteen ¹	252	4	5,5·10 ⁻⁴	6.11	6,84
Benzo(b)fluoranteen	252	4	1,2·10 ⁻³	5.78	6,57
Indeno(1,2,3-cd)pyreen ¹	276	5	6,2·10 ⁻²	6.97	7,66
Benzo(ghi)peryleen ¹	276	6	2,6·10 ⁻⁴	6.22	7,23
Dibenz(ah)antraceen	278	5	6·10 ⁻⁴	7.11	6,75

^a Cuypers (2001); ^b Wilson en Jones, 1993; ^c Toegepast in herziene versie CSOIL (Otten, 2001). ¹ som 10 PAK van VROM;

4.2 Modelinterpretatie opname PAK in gewassen

Sinds 1991 wordt in Nederland het humane blootstellingmodel CSOIL gebruikt voor het berekenen van de interventiewaarden voor grond- en grondwater (Van den Berg et al., 1995). CSOIL is ontwikkeld door het RIVM.

De interventiewaarde wordt gebaseerd op een potentieel risico voor onomkeerbaar gezondheidseffecten als gevolg van blootstelling van mensen aan bodemverontreiniging. De kritische concentratie in de bodem wordt berekend met het blootstellingsmodel CSOIL en de humaan-toxicologische waarde MTR (maximaal toelaatbaar risiconiveau) behorend bij de betreffende stof.

In CSOIL zijn alle belangrijke opname routes van bodemverontreiniging voor de mens opgenomen. Hierbij worden ingestie van grond, inhalatie van binnenlucht en consumptie van verontreinigde gewassen als de belangrijkste opnameroutes beschouwd. Zij bepalen minimaal 85% van de totale blootstelling voor de meeste stoffen.

Specifiek voor PAK geldt dat de bijdrage van de ingestie van grond en de consumptie van gewassen voor minimaal 2% en maximaal circa 90% bijdraagt aan de totale blootstelling volgens CSOIL. Inhalatie van lucht draagt maximaal 9% mee (Versluis et al., 1998). In de herziene versie van CSOIL zijn de waarden recentelijk aangepast (Lijzen, 2001). De bijdrage van individuele PAK van grond gewas en lucht is afhankelijk van de PAK tussen respectievelijk 3-79; 14-81 en 0-65%.

In de bodemsaneringspraktijk worden van CSOIL afgeleide modellen gebruikt voor het bepalen van de urgentie van bodemsanering (Sanering Urgentie Systematiek, SUS Van Hall Instituut, 2000-a) en het bepalen van humane risico's (Risk Human, Van Hall Instituut, 2000-b). Deze modellen zijn in opdracht van het Ministerie van VROM gemaakt.

Voor het gewasonderzoek dat uitgevoerd wordt in het kader van het project 'Interactieve risicobenadering bodemproblematiek voormalige mijnstreek oostelijk Zuid-Limburg' is met name de opnameroute van bodemverontreiniging via consumptiegewassen interessant. De regio Parkstad Limburg wil antwoord krijgen op de vraag of bewoners, ondanks de diffuse bodemverontreiniging met PAK in de regio, zonder risico's gewassen uit eigen moestuin kunnen consumeren.

4.2.1 Achtergrond CSOIL

De huidige plantopname module is CSOIL gaat uit van twee opnameroutes. Dit zijn:

- de opname van stoffen uit de bodem door het wortelsysteem;
- de opname via depositie.

De accumulatie van stoffen in gewassen wordt uitgedrukt met zogenaamde bioconcentratiefactoren (BCF's). De BCF staat voor de verhouding tussen de concentratie van een stof in een gewas (nat gewicht) en de concentratie in het poriewater.

In CSOIL wordt hiervoor de relatie van Briggs gebruikt om de BCF per stof voor de bovengrondse en ondergrondse plantendelen te berekenen (Briggs et al., 1982 en 1983). De BCF voor organische stoffen is een functie van de octanol/water partiticoëfficiënt (Kow).

Het gehalte van organische stoffen in de wortel (of de ondergrondse plantendelen) wordt bepaald door de BCF en het gehalte van de stof in het poriewater.

Het gehalte van organische stoffen in de bovengrondse plantendelen wordt behalve via de BCF en de concentratie in het poriewater ook bepaald door de hoeveelheid van een stof die via depositie vanaf de verontreinigde locatie op de bovengrondse plantendelen terecht komt.

Bij de depositie ging het model uit van een aantal standaard invoerparameters, zoals bijvoorbeeld:

- een groeiperiode van 180 dagen;
- een concentratie van deeltjes in de buitenlucht van 0.07 mg/m³;
- een depositie snelheid van 864 m/dag;
- een standaard fractie die afgevangen wordt door gewassen van 0.4.

De enige variabele was de concentratie van een stof in de grond. Dit principe is inmiddels verlaten en vervangen door een bijdrage door opspatten van grond (Rikken et al., 2001)

De totale blootstelling van mensen aan bodemverontreiniging via gewassen wordt grofweg berekend als de som van het gehalte van een stof in de ondergrondse en de bovengrondse plantendelen vermenigvuldigd met de dagelijkse inname van gewassen uit eigen tuin. Hierbij wordt standaard aangenomen dat 10% van de dagelijkse groenten en fruitconsumptie uit eigen tuin afkomstig is.

Bij de omrekening van blootstelling naar daadwerkelijke opname (absorptie) door mensen wordt nog een stofs specifieke correctiefactor toegepast.

Uit een advies van de technische commissie bodembescherming (TCB) blijkt dat er aanwijzingen zijn dat het model CSOIL een hogere opname van PAK in gewassen berekent dan dat werkelijk optreedt. Voor situatie waarbij gewasconsumpties optreden worden daardoor voor de functies "wonen met tuin" of "wonen met moestuin" strengere normen afgeleid dan voor andere gebruiksfuncties. Het verschil zou worden veroorzaakt door een overschatting van de gewasopname. De TCB geeft bovendien aan de plantopname module in CSOIL verbeterd zou moeten worden (TCB, 1998). Dit is inmiddels gebeurd.

4.2.2 Evaluatie CSOIL

Uit recente rapporten van het RIVM blijkt dat diverse evaluaties zijn uitgevoerd ten aanzien van het model CSOIL en specifiek ten aanzien van de plantopname module. Hierbij zijn vergelijkingen gemaakt met andere in de wereld gebruikte modellen voor humane blootstelling. Uit deze evaluaties zijn aanbevelingen geformuleerd voor een verbetering van de plantopname module in CSOIL. In onderstaande tekst is specifiek aandacht besteed aan de evaluatie van de opname van organische stoffen in gewassen.

Evaluatie uit 1998 (Versluis et al., 1998)

De studie beschreven in dit rapport is opgezet om de mogelijkheden te onderzoeken om de plantenmodule in CSOIL te verbeteren bij het gebruik voor actuele, locatiespecifieke risicoberekeningen. Het RIVM wil een nieuwe module ontwikkelen waarmee op een relatief eenvoudige wijze hoeveelheden bodemverontreinigende stoffen die in gewassen accumuleren berekend worden als functie van locatiespecifieke bodemparameters.

De belangrijkste conclusies van de evaluatie uit 1998 waren:

- De huidige plantenmodule wordt als voldoende beschouwd voor de beschrijving van de opname van organische stoffen door de plantenwortels, maar niet voor het transport van de wortel naar de bovengrondse plantendelen.
- Het transport van organische stoffen naar de bovengrondse plantendelen verdient extra aandacht. Als optie voor verbetering wordt de benadering van Trapp en Matthiess (Trapp en Matthies, 1995) voorgesteld. Deze benadering wordt ook in UMS, het Duitse humane blootstellingmodel, toegepast (AFC, 1997).
- Bij de atmosferische depositie in CSOIL wordt alleen rekening gehouden met depositie van gronddeeltjes met daaraan stoffen van de locatie en niet met additionele depositie van de stof door andere bronnen (industrie etc.).
- In CSOIL wordt geen rekening gehouden met het feit dat het huishoudelijk bereiden van gewassen (bijvoorbeeld wassen en schillen) de bijdrage van atmosferische depositie aan het totale gehalte van een stof in de gewassen kan reduceren.

- Verder wordt in de evaluatie voorgesteld om voor de metalen ook aandacht te gaan besteden aan de invloed van de pH, de invloed van selectieve accumulatie van stoffen in planten en de verdeling van stoffen over de verschillende plantendelen.

Evaluatie 2001 (Rikken et al., 2001)

In dit onderzoek zijn vier modellen vergeleken die gebruikt worden voor het berekenen van humane blootstelling aan bodemverontreiniging. Dit zijn:

- CSOIL, Nederland (Van de Berg, 1995);
- CLEA, Engeland (Clea, 1998);
- UMS, Duitsland (AFC, 1997);
- Caltox, California Environmental Agency (EPA, 1993).

Bij de evaluatie zijn onderstaande blootstellingroutes vergeleken:

- ingestie van grond;
- inhalatie via buitenlucht;
- consumptie van gewassen.

Voor het gewasonderzoek dat uitgevoerd wordt in de regio Parkstad Limburg is met name de opnameroute 'consumptie van gewassen' van belang.

De belangrijkste conclusies ten aanzien van het opname van organische stoffen in planten waren:

- Opname in de ondergrondse plantendelen: de wijze waarop de opname wordt berekend komt in de meeste modellen overeen. Alle modellen gebruiken Briggs (Briggs et al., 1982 en 1983) en UMS ook Trapp en Matthies (Trapp en Matthies, 1995). Uitgangspunt is het gebruik van een bioconcentratiefactor (BCF) welke gerelateerd is aan de Kow. Uit een vergelijking van de berekende BCF factoren met literatuurdata wordt in dit onderzoek geconcludeerd dat de opname van organische verbindingen in de ondergrondse plantendelen overschat wordt voor stoffen met het hoge log Kow (> 4.5). De log Kow van PAK variëren van 3.4 (voor naftaleen) tot 7.6 (voor indeno (1,2,3 cd) pyreen) (Cuypers, 2001).
- Met het model van Trapp en Matthies kan een betere benadering van de BCF in de ondergrondse plantendelen gegeven worden. Hierbij wordt opgemerkt dat het model nog niet geheel gevalideerd is.
- Opname in de bovengrondse plantendelen: hierbij wordt de benadering van Trapp en Matthies geprefereerd boven die van Briggs. De laatste wordt nu gebruikt in CSOIL. Met Trapp en Matthies worden de relevante processen beter beschreven dan met de benadering van Briggs. Opgemerkt wordt dat uit de evaluatie blijkt dat beide modellen de BCF factoren voor de bovengrondse plantendelen onderschatten. In de evaluatie is aangegeven dat een mogelijke oorzaak gezocht kan worden in het feit dat deze modellen de bijdrage van atmosferische depositie niet meenemen.
- Caltox gebruikt een hele andere benadering voor zowel opname in de ondergrondse als in de bovengrondse plantendelen.

- CLEA en Caltox nemen ook het opspatten van verontreinigde bodemdeeltje door regen mee in hun modelbenadering. CLEA gaat daarbij uit van een bijdrage van 3% droge bodem/droge plant. Deze waarde is gebaseerd op grond die niet bij normale voedselbereiding (bijvoorbeeld wassen) verwijderd kan worden.
- Alle modellen gaan uit van een blootstelling waarbij een vermenigvuldiging wordt gemaakt tussen de concentratie in bladeren en wortels en de dagelijkse gewasconsumptie. De daadwerkelijk opname door mensen verschilt per model. Het verschil zit dan in de absorptie ratio. UMS en CSOIL gaan uit van een specifieke absorptie factor per stof. CLEA en UMS gebruiken een correctiefactor voor de invloed van het huishoudelijk klaarmaken van het gewas. CSOIL houdt hier geen rekening mee. Het is onduidelijk wat de voordelen of nadelen zijn van deze benaderingen.

4.2.3 Conclusie CSOIL model

Het CSOIL model dat de basis vormt voor de bestaande interventiewaarden:

- overschat de opname van organische stoffen in de ondergrondse plantendelen;
- onderschat de opname van organische stoffen in de bovengrondse plantendelen;
- neemt de invloed van het opspatten van gronddeeltjes op de totale blootstelling via gewasconsumptie niet mee;
- neemt de invloed van atmosferische depositie van stoffen op het gewasgehalte via overige bronnen dan de verontreinigde grond op de locatie niet mee;
- gaat er vanuit dat mensen 10% van de gewassen uit eigen tuin consumeert;
- houdt geen rekening met het feit dat wassen of schillen van de gewassen het gehalte in gewassen kan reduceren;
- houdt geen rekening met de verdeling van stoffen over plantendelen. Dit is van belang, maar niet van doorslaggevend belang in de risicoschatting, omdat niet alle plantendelen daadwerkelijk geconsumeerd worden.

De huidige aanpassingen in CSOIL die zijn gedaan op basis van bovenstaande evaluatie zorgen voor een bijstelling in de juiste richting

4.2.4 Invoerparameters CSOIL

Bij het opzetten van een monitoringsprogramma zoals in dit project is het van belang zo goed mogelijk aan te sluiten op die parameters die in risicomodellen worden gebruikt. In dit sub-hoofdstuk wordt daarom een overzicht van deze parameters gegeven. Het CSOIL model kent een aantal parameters die ingevoerd kunnen worden en ook gemeten worden in dit project, dit zijn:

- gehalte in de grond (mg/kg ds);
- fractie organische stof in de bodem;
- gehalte in knol/wortel gewassen zonder schil (mg/kg vers gewicht);
- gehalte in bladgewassen (mg/kg vers gewicht).

Hiernaast zijn gegevens nodig over het gehalte in het poriewater. In de meeste gevallen zijn er alleen gegevens bekend over het gehalte in de grond en/of het

gehalte in het grondwater. Op basis van deze gegevens worden de andere gehalten berekend. Dit gebeurt in feite op basis van evenwichten waarbij gebruik wordt gemaakt van verdelingscoëfficiënten als K_{oc} , en K_{ow} en K_{oa} (octanol/lucht verdeling= $K_{ow}/K_{aw} = K_{ow}/\sqrt{SRT}$. Waarin K_{aw} de verdelingscoëfficiënt tussen lucht en water, S de oplosbaarheid, R de gasconstante en T de absolute temperatuur.

Voor de plantopname zijn verder een hele rij parameters van belang die in model als zogenaamde defaultwaarden meegenomen worden. Deze zijn onder te verdelen in (RIVM, 2001):

- Stofeigenschappen als oplosbaarheid, dampspanning, K_{ow} , K_{oc} ,
- Bodemkenmerken
- Constanten en locatieparameters
- Blootstellingsparameters, waarbij de consumptie van gewassen een rol spelen.

Als voorbeeld zijn een aantal defaultwaarden gegeven gebruikt bij humaan risico:

- organische stof gehalte (10%)
- pH (6)
- consumptie van knol/wortel gewassen door volwassenen (0,122 kg vers gewicht/dag)
- consumptie van knol/wortel gewassen door kinderen (0,0595 kg vers gewicht/dag)
- consumptie van bladgewassen door volwassenen (0,139 kg vers gewicht/dag)
- consumptie van bladgewassen door kinderen (0,0583 kg vers gewicht/dag)
- fractie verontreinigde knol/wortelgewas voor wonen met tuin(0,1)
- fractie verontreinigd bladgewas voor wonen met tuin(0,1)
- gewicht volwassene (70 kg)
- gewicht kind (15 kg)
- ratio droog gewicht/vers gewicht knol/wortelgewassen (0,167)
- ratio droog gewicht/vers gewicht bladgewassen (0,098)
- opbrengst gewassen (0,28 kg dw/m²)
- groeiperiode (180 dagen)
- verweringsconstante (0,033 1/dag)
- fractie deeltje dat via depositie geabsorbeerd wordt (0,4)
- depositiesnelheid (864 m/dag)
- deeltjes concentratie in buitenlucht (0.07 mg/m³)

In dit onderzoek worden de volgende parameters vastgelegd:

- Gehalte in de bodem. In de CSOIL benadering wordt dit vervolgens omgerekend naar een gehalte in het poriewater. Dit zal een overschatting zijn, gezien de verwachte lage beschikbaarheid van PAK in de te onderzoeken bodems. Daarom worden monsters bewaard om ook het beschikbare gehalte te kunnen meten.
- Beschikbaar gehalte (optioneel, niet gepland in het onderzoek). Op basis van een met de Tenax-methode gemeten beschikbaar gehalte kan een betere schatting worden gegeven van het gehalte in het poriewater. Tenax meet het gehalte, dat op korte termijn via diffusie in het poriewater kan komen.

- Het gehalte in het gewas. Bij de voorbehandeling van het gewas hoort een wasprocedure die normaal ook plaats vindt voor consumptie. Door het wassen wordt opgespatte grond verwijderd. Wassen verwijderd niet alle via de lucht verspreide PAK. Er wordt dus een combinatie van opname en uitwisseling met de lucht gemeten. De wasprocedure zal duidelijk worden gerapporteerd. Voor de knolgewassen, aardappel en wortel moet nog een duidelijke keuze worden gemaakt. Te verwachten is dat de meeste PAK zich op of in de schil zal bevinden. Alleen wassen zal een worse-case benadering zijn. Schillen is misschien een onderschatting.
- Organische stofgehalte (gloeiverlies) in de grond
- Omgevingsfactoren van belang voor een eventuele verhoging van de depositie

Niet gemeten wordt:

- Het poriewatergehalte, omdat dit gezien het lage gehalte en de sterk adsorberende eigenschappen technisch niet uitvoerbaar is.
- Onderscheid in locatie in de plant, oppervlak, wortel, steel, blad, geadsorbeerde deeltjes. Er wordt een totaalgehalte in de plant gemeten.

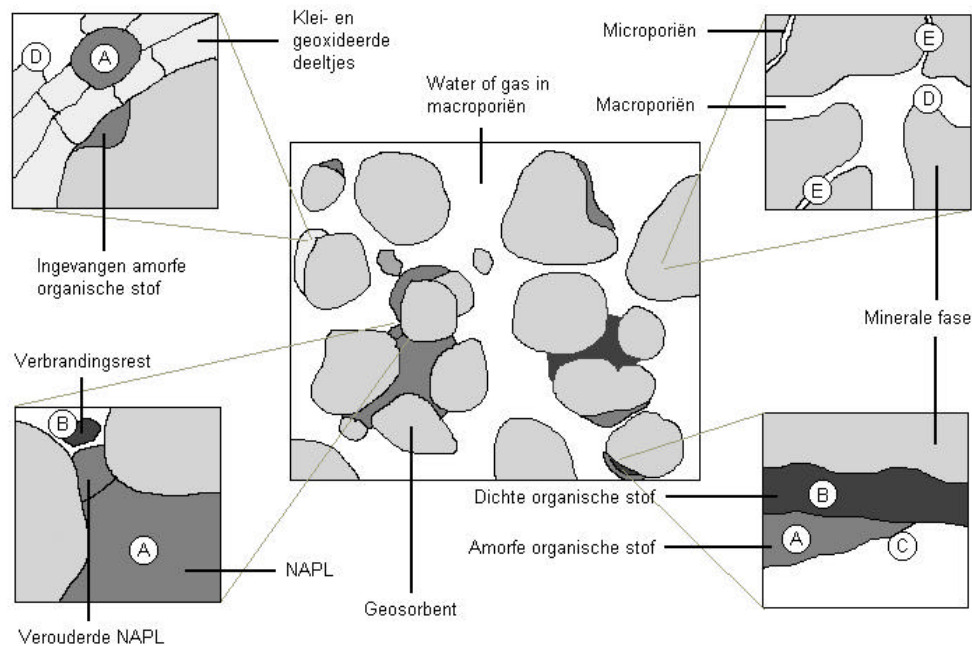
4.3 Sorptie van PAK aan bodem

De onvolkomenheden in CSOIL kunnen worden verklaard met het verbeterde inzicht in de wijze waarop PAK in de bodem aanwezig is. De adsorptie is veelal sterker en bovendien kan de sorptie niet alleen worden beschreven met chemische evenwichten. De kinetiek van desorptie vanaf of vanuit de bodemmatrix en de diffusie naar het poriewater zijn in sterke mate bepalend voor het gehalte in het poriewater.

In de bodem of in sediment kunnen organische verontreinigingen in verschillende verschijningsvormen voorkomen: (a) als vaste deeltjes, (b) als vloeistoffilm aan oppervlak geosorbents (bodemdeeltje) of als vloeistof in microporiën, (c) gebonden aan geosorbents (Rulkens, 1992).

Hoewel de eerste verschijningsvorm voornamelijk van toepassing is op metalen, kan ook PAK op deze wijze voorkomen. Verontreinigingen kunnen verder voorkomen als een separate niet in water oplosbare vloeistoffase tussen en rondom gronddeeltjes (b), wel genoemd, Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL). PAK zal echter niet als een zuivere NAPL voorkomen aangezien PAK bij kamertemperatuur vast is (STOWA, 1998). De NAPL-vorm speelt vooral een rol bij minerale olie en organische oplosmiddelen. Voor PAK geldt dat de volgende manieren van binding kunnen optreden (figuur 2):

- A. Absorptie van PAK in amorf organische stof of NAPL's (non-aqueous-phase liquids);
- B. Absorptie van PAK in dichte organische stof of verbrandingsresten;
- C. Adsorptie van PAK aan niet-polaire heterogene (natte) organische oppervlakken;
- D. Adsorptie van PAK aan hydrofiele minerale oppervlakken;
- E. Adsorptie van PAK in microporiën.



Figur 2 Binding van PAK aan bodem of sediment (Luthy et al., 1997).

De karakteristieken van de sorptie aan de verschillende bindingsplaatsen zijn samengevat in tabel 2. Wanneer de PAK gebonden is in de (sponsachtige structuur van de) organische stof wordt gesproken van absorptie, bij binding aan oppervlakten of in microporiën van adsorptie.

Tabel 2 Bindingsvormen en -eigenschappen van PAK aan bodem of sediment (Luthy et al., 1997).

Soort binding	Kinetiek	Isotherm
A. Absorptie in amorf organische stof of NAPL's	'snel'	lineair
B. Absorptie in dichte organische stof	'langzaam', sorptie-desorptie hysteresis treedt op	niet-lineair als de grootte van de ruimtes in de matrix variabel is
C. Adsorptie aan niet-polaire heterogene organische oppervlakken	'snel', partitieproces	niet-lineair
D. Adsorptie aan hydrofiele minerale oppervlakken	'snel', partitieproces	lineair door de uitwisseling van PAK met water
E. Adsorptie in microporiën	'langzaam', sorptie-desorptie hysteresis treedt op	niet-lineair als de grootte van de poriën variabel is

De PAK is relatief sterk gebonden wanneer het geabsorbeerd is in dichte organische stof of geadsorbeerd is in microporiën. De binding is relatief zwak wanneer de PAK

geabsorbeerd is amorfe organische stof of NAPL's of wanneer de moleculen geadsorbeerd zijn aan het oppervlak van mineralen of organische stof. De sorptie van organische verontreiniging in de bodem of sediment wordt gedomineerd door de organische stof. Mineralen in de bodem gaan pas een rol te spelen wanneer het percentage organische stof lager dan 0,1 is (Schwarzenbach et al., 1993). De sorptie van PAK aan de bodem of aan sediment is dus vaak gecorreleerd aan de hoeveelheid organische stof in de bodem (Karickhoff et al., 1978).

Voorgaande redeneringen zijn juist als PAK in alle gevallen persistent zouden zijn. Dit is niet zo. Alle PAK-verbindingen zijn in principe goed afbreekbaar. In tuinen zijn de afbraakomstandigheden in principe ideaal. De gronden worden goed bewerkt en bevatten daardoor voldoende zuurstof. Meestal wordt er voldoende bemest, waardoor de microbiële activiteit voldoende wordt gestimuleerd. Alle beschikbare of snel beschikbare PAK wordt afgebroken. Dit zijn die PAK's met een snelle kinetiek zoals weergegeven in tabel 2. Dat niet alle PAK's al zijn afgebroken wordt veroorzaakt door de slechte beschikbaarheid of te wel een langzame kinetiek. Als resultaat hiervan zullen de meest PAK's voorkomen in de dichte organische stof en in microporiën (B en E uit figuur 2). Deze PAK's, die slechte beschikbaarheid zijn zullen ook minder interactie hebben met het gewas.

4.4 PAK in gewas

De hoeveelheid PAK in gewas kan worden verklaard met de volgende routes

- *Opname via het wortelstelsel van de plant.* dit vereist dat de PAK het celmembraan van de wortels passeert en vervolgens wordt getransporteerd naar de bovengrondse delen. Op basis van de stoffeigenschappen van de PAK is dit geen waarschijnlijke optie voor de meeste PAK. De oplosbaarheid van de PAK-verbindingen is zeer klein en daarmee gepaard zijn de K_{ow}-waarden groot. Boven een log K_{ow} = 4 zal de PAK opname klein en misschien wel verwaarloosbaar zijn. De oplosbaarheid van PAK kan worden vergroot ten gevolge van facilitair transport. Hierbij wordt de PAK gebonden aan opgeloste organische stof, waardoor de schijnbare oplosbaarheid wordt vergroot. Het is echter niet waarschijnlijk dat de gevormde grote moleculen door het celmembraan kunnen diffunderen.
- *Adsorptie grond aan de ondergrondse delen.* Gronddeeltjes kunnen adsorberen aan de wortels en knollen en worden meegeëogst. Hierin zitten PAK's. Het deel van de grond dat bij het
- *Adsorptie PAK aan de ondergrondse delen.* Door diffusie kunnen PAK's transporteren van gronddeeltjes naar het oppervlak van wortels en knollen en hier weer adsorberen. Gezien de beperkte beschikbaarheid vermeld in hoofdstuk 4.3 is dit geen waarschijnlijke optie..
- *Adsorptie deeltjes aan de bovengrondse delen.* PAK kan op bovengrondse delen terechtkomen via luchtverontreiniging en via opspattend grond. Deze deeltjes kunnen PAK bevatten.
- *Opname via de bovengrondse delen.* De deeltjes die PAK bevatten adsorberen aan de plantendelen en in principe is uitwisseling via het bladoppervlak mogelijk.

In hoeverre PAK's op en in het gewas uiteindelijk met het gewas worden geconsumeerd is afhankelijk van de mate van adsorptie, de intensiteit van het wasproces voorafgaande aan de bereiding of schillen van de gewassen. Schillen heeft een duidelijk effect op het PAK-gehalte. In wortel en aardappel, geteeld op vervuilde grond en grondig gewassen om al de zichtbare grond te verwijderen, was in de schil meer dan 4 maal zoveel Benzo[a]pyreen aanwezig als in het geschilde product (Samsøe-Petersen et al., 2002). Zonder een mogelijk direct contact van het product met de bodem (hoger hangend fruit) werd geen verhoogd PAK-gehalte waargenomen. Zij stellen evenals Delchen et al. (1999), dat het PAK-gehalte vooral wordt veroorzaakt door aanhangende grond. Door zowel in afgedekte als niet afgedekte vervuilde bodem gewassen te telen konden Delchen et al. 1999 vaststellen dat opname via de wortel niet plaatsvond en verhoogde PAK-gehalten werden veroorzaakt door aanhangende grond.

4.5 Randvoorwaarden voor de meting van PAK in gewas.

4.5.1 Noodzakelijke bepaalbaarheidsgrens

In tabel zijn PAK-gehalten gemeten in gewas weergegeven met de bijbehorende literatuurreferentie. Deze getallen moeten worden beschouwd als richtgetallen omdat de variatiecoëfficiënt zeer groot kan zijn, tot meer dan 100% (Delschen et al., 1999)

Tabel 3. PAK-gehalten in verschillende gewassen

PAK	Gewas					
	Boeren- kool ¹⁾ mg/kg vers product 1982	Boeren- kool ¹⁾ mg/kg vers product 1988	Spruiten, prei en boeren- kool ³⁾ mg/kg d.s.	Eik, ash, hazelnoot blad ⁴⁾ mg/kg d.s.	Naalden Norwyy Spruce ⁵⁾ mg/kg d.s.	Spinazie, sla en andijvie ⁶⁾ mg/kg d.s.
Naftaleen ¹⁾						15
Acenafteen						5
Acenafthyleen						
Fluoreen						5
Fenantreen ¹⁾						50
Antraceen ¹⁾						5
Pyreen	69	42				30
Fluoranteen ¹⁾	117	71				50
Benzo(a)antraceen ^{1,2)}	15	7.2				5
Chryseen ¹⁾	62	35				10
Benzo(a)pyreen ^{1,2)}						10
Benzo(k)fluoranteen ¹⁾	29 ²⁾	17 ²⁾				5
Benzo(b)fluoranteen						5
Indeno(1,2,3-cd)pyreen ¹⁾	7.9	4.9				10
Benzo(ghi)peryleen ¹⁾	7.7	3.7				5
Dibenz(ah)antraceen	1.0	0.6				5
Som			<50	50	30-50	

1) Vaessen et al., 1989, 2) som Benzo (b), (j) en (k) fluorantheen. 3) bkh (1999), 4) 5) Weiss 2000, 6) Delschen et al., 1999

Bakker (2000) geeft een overzicht van PAK in diverse gewassen. Totaal PAK gehalten variëren van tientallen of enkele honderdtallen $\mu\text{g}/\text{kg}$ d.s. in stedelijke gebieden tot duizenden (g/kg D.S.) in vervuilde gebieden

Tabel 4. PAK-gehalten in gewassen in relatie tot de locatie

locatie	aantal PAHs	plant	totaalconcentratie in plant (ng/kg d.s.)
snelweg (Zweden)	16	sla	17-90
snelweg (Canada)	17	uien ¹ , bieten ^a , tomaten ^a	10-1900 ²
aluminium smelterij (Zweden)	16	sla	300-920
snelweg (Zweden)	16	bloemkool	500 ^b (op 50 m) 5000 ^b (op 10 m)
stad, druke straat (Zweden)	16	bloemkool	5000 ^b (op 50 m) 14000 ^b (op 10 m)
stedelijk gebied (VS)	10	"pine"	800-1600
stedelijk gebied (VS)	10	suikerahorn	500-1100
stedelijk gebied (I)	10	laurierboom ^a	73-880
sub-stedelijk gebied (GB)	16	"pine"	20-3100
sub-stedelijk gebied (VS)	18	esdoorn	510±100
stedelijk gebied (VS)	18	esdoorn	1600±210
stedelijk gebied (Dld)	13	bloemkool	1000-5000
stedelijk gebied (GB)	16	gras	153±8
polyprop.brand (GB)	16	gras	2400 ³
sub-stedelijk gebied (B)	8	weegbree	200-1700
industrie (Gr)	16	verschillende gewassen ^a	25-239

Uitgaande van de gewas gegevens in tabel 3 en 4 zal het noodzakelijk zijn om te kunnen meten op een niveau van $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.s. voor de som pak en een niveau van $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.s. voor de individuele PAK. De methode voor bodem NEN 5771 heeft een bepaalbaarheids grens van $3-10 \mu\text{g}/\text{kg}$ d.s voor individuele PAK. Dit zal echter niet haalbaar zijn bij gewasmonsters. Deze bevatten veel meer organische stof en bij de extractieprocedure zullen veel storende bestanddelen mee worden geëxtraheerd, waardoor de aantoonbaarheids grens zal toenemen. Er is dus een gevoeliger methode nodig.

¹ gewassen blad

² originele data gegeven in ng/g vers blad, omgerekend naar ng/g ds met de factor vers gewas/ds van 10

³ hoogste concentratie

Gevoeliger meten kan op drie manieren worden gerealiseerd

- Meten met een specifiekere detectie, waardoor de storende bestanddelen niet worden waargenomen.
- Verwijderen van de storende bestanddelen, waardoor de signaal/ruis verhouding gunstiger wordt.
- Alleen die PAK meten, die een lage bepaalbaarheidsgrens hebben.

4.5.2 Efficiency van de extractie

Een vaak onderschat onderdeel bij een chemische analyse is de extractiestap. Bij een goede extractie wordt de te meten component volledig uit de matrix verwijderd en blijven andere stoffen die verderop in de bepalingmethodiek kunnen storen achter in de matrix. Bij de analyse van de gewasmonsters hebben we te maken met een ingewikkelde matrix. De te analyseren monsters bevatten plantaardig materiaal, maar ook opgespatte grond en stofdeeltjes die via de lucht op het gewas zijn terechtgekomen. Dit stelt verschillende eisen aan het extractiemiddel:

1. Het extractiemiddel moet in staat zijn door de wand van de plantencellen heen te dringen en de eventuele opgeloste PAK mee te nemen.
2. Het bladoppervlak bevat vaak wasachtige stoffen waarop PAK goed adsorbeert, maar waarin de PAK ook kan 'oplossen'. Om de PAK te isoleren dient het oplosmiddel deze stoffen ook te kunnen oplossen.
3. Het oplosmiddel dient goed te kunnen doordringen in de geadsorbeerde gronddeeltjes.
4. Om geen verliezen te hebben moet een nat of bij lage temperatuur gedroogd monster in behandeling worden genomen. Het oplosmiddel dient z'n effectiviteit niet te verliezen door de aanwezigheid van water.
5. PAK moet goed oplosbaar zijn in het oplosmiddel.

Dichloormethaan is een goed oplosmiddel als voldaan moet worden aan voorwaarde 1 en 2. Bij voorwaarde 3 en 4 voldoet aceton weer beter. Grondaggregaten vallen uiteen in aceton, waardoor de verontreinigingen beter bereikbaar zijn geworden. Aan voorwaarde 5 voldoen beide oplosmiddelen.

4.6 Methoden uit de literatuur

In de recente literatuur zijn een aantal methoden voor PAK gevonden. Gezien de ontwikkelingen in de analytische chemie, waarbij de specificiteit en gevoeligheid van detectiesystemen enorm is toegenomen, is niet gekozen voor een uitputtende literatuur recherche van de oudere literatuur.

Howsam et. al. (2001) beschrijven zeer beknopt de extractie van PAK uit onder andere bladeren van de eik, es en hazelaar. 15 gram niet-gedroogd blad wordt gedurende de nacht geëxtraheerd met dichloormethaan, en vervolgens gezuiverd over een tweelaags kolom met silica gel (10g) en aluminiumoxide (15 g). Hierna volgt nog een zuivering met behulp van gelpermeatie chromatografie.

In Howsam et. al. (2000) is gedetailleerder de extractie van PAK uit bladeren van dezelfde bomen beschreven. 15 gram hele niet-gedroogde bladeren worden met 40 tot 50 g natriumsulfaatpoeder en een gedeutereerd interne PAK recovery standaard gedurende 16 uur met 200 ml dichloormethaan geëxtraheerd volgens Soxhlet. Over een tweelaag kolom (id 25 mm) met 15 g gedeactiveerd aluminiumoxide waarop 10 g gedeactiveerd silica gel en vervolgens 0,5 cm granulair natriumsulfaat is aangebracht, wordt het extract geelueerd met 5 resp. 150 g hexaan/dichloormethaan (1/1 v/v). Het volume wordt vervolgens gereduceerd tot 0,5 ml (in hexaan) met behulp van een rotatie film verdamper. Met 0,5 ml dichloormethaan wordt het geconcentreerde extract geelueerd op een gelpermeatie kolom met 100 ml hexaan/dichloormethaan (1/1 v/v). De eerste 36 ml (waarin lipiden en pigmenten zijn opgelost) wordt weggegooid. De volgende 40 ml wordt verzameld en in een rotatie film verdamper geconcentreerd tot ongeveer 0,5 ml. Na toevoeging van 50 μ l toluen wordt het hexaan onder vacuum verwijderd tot ongeveer 25 μ l toluen overblijft. Een andere gedeutereerde interne PAK standaard wordt toegevoegd en het volume wordt met toluen tot ongeveer 275 μ l. Analyse van PAK wordt uitgevoerd op GC-MS.

Bakker (2000) beschrijft in haar proefschrift *Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to plants* een extractiemethode voor onder andere PAK uit de verschillende delen van de plant. Voor de extractie van het oppervlakkig geadsorbeerde PAK, dat als atmosferische depositie op de plant terecht is gekomen worden 15 gram bladeren van de weegbree en sla geschud met 100 ml 0,03 M EDTA-oplossing. Deze oplossing wordt met 100 ml cyclohexaan gerefluxd gedurende 10 minuten. De met EDTA gewassen bladeren worden ondergedompeld in 45 ml dichloormethaan gedurende 30 seconden om de waslaag te extraheren. De dichloormethaan was geconcentreerd tot 1 ml onder stikstof. Aan het extract wordt 45 ml methanolic KOH toegevoegd en gerefluxd gedurende 30 minuten. Vervolgens wordt 100 ml cyclohexaan toegevoegd en gerefluxd gedurende 10 minuten.

Het restmateriaal wordt met vloeibare stikstof gemalen. Aan het gemalen materiaal wordt 45 ml methanolic KOH toegevoegd. Het extract wordt verder behandeld als het extract van de waslaag.

De cyclohexaanfracties van het waswater, de waslaag en het restmateriaal worden geconcentreerd tot ongeveer 1 ml onder stikstofstroom. Hieraan is 5 ml methanol toegevoegd en de extracten zijn geconcentreerd tot 2 ml. Over een kolom (id 10 mm) gevuld met 2,2 g Serdolit zijn de extracten geleid voor clean-up. Het extract wordt gezuiverd met resp. 5 ml ethanol, 5 ml pentaan en 5 ml ethanol (fractie wordt weggegooid). Vervolgens wordt geelueerd met 45 ml acetonitril en ethanol. Deze fractie wordt geconcentreerd onder stikstofstroom tot 0,5 ml. Analyse wordt uitgevoerd met HPLC (met fluorescentiedetector). Recoveries van 64 tot 90% (BkP 64, BaP 47) worden behaald.

Wild (1992) beschrijft de extractie van PAK uit gewas. 10 gram gewas wordt met dichloormethaan geëxtraheerd gedurende 12 uur in een Soxhlet opstelling. Het extract wordt vervolgens drooggedampt en opgenomen in 10 ml dichloormethaan. Vervolgens wordt het extract weer gereduceerd maar nu tot 1 ml onder stikstofstroom. Het extract wordt in een pasteurpipet gevuld 1–5 gram florisisl gebracht en gespoeld met 20 ml dichloormethaan. Nu wordt het extract

geconcentreerd tot 2 ml onder stikstofstroom. Voor analyse wordt het extract gefiltreerd over Milex 0.5 um filter. Analyse gebeurt met behulp van HPLC en een diode array detector. Recoveries van 80-110% worden met deze methode behaald.

Een zeer beknopte beschrijving voor de extractie van onder andere PAK uit sparrennaalden heeft Weiss (2000) gepubliceerd. Met behulp van Soxhlet worden deze naalden met n-hexaan geëxtraheerd en gezuiverd over een Sephadex-kolom. De behaalde detectiegrenzen zijn 0.25 tot 10.5 ug/kg.

Voor de analyse van polychlorated Dibenzo-p-dioxine en -furan in gewas beschrijft Kjeller(1991) een extractieprocedure waarbij in een kolom het gewas met natriumsulfaat wordt geelueerd met 1 liter dichloormethaan en aceton. Na spiken van het extract met gelabeld PCDD/F wordt aan het extract tetradecane toegevoegd en wordt het extract geconcentreerd met een rotatiefilmverdamer. Vervolgens wordt het extract gezuiverd door het te elueren met 200 ml hexaan over een kolom met silica en KOH-silica, een tweede kolom met H₂SO₄-silica, een derde kolom met aluminiumoxide en een vierde CarboPac C kolom.

Delschen et al., 1999 extraheren een gevriesdroogd monster met tetrahydrofuraan en meten vervolgens met FPLC-FD. Een tweede door hen gebruikte methode is alkalische verzeeping gevolgd door extractie met cyclohexaan.

RIVM maakt voor verschillende matrices gebruik van verschillende methoden, die momenteel worden herzien (Hogendoorn, 2001). GPC is een veel gebruikte methode voor de clean-up. Het extractiemiddel verschilt per matrix. Voor vetrijke matrices (vis) wordt een combinatie van isopropylalcohol en cyclohexaan gebruikt, waarna het vet met GPC wordt verwijderd. Voor plantaardig materiaal wordt een acetonextractie gebruikt. Vraagstelling bij deze laatste methode bij het RIVM is echter het vaststellen van de luchtmissie. Een acetonextractie voldoet dan goed, maar zal onvoldoende antwoord geven op de vraag wat zich in het gewas bevindt. Ook wordt gebruik gemaakt van een verzeeping met alcoholische loog gevolgd door een extractie.

Het RIKILT richt zich op het meten van PAK's in diervoeders en vetten en oliën (Traag et al., 2001). In deze matrices wordt het monster verzeept met alcoholische loog en geëxtraheerd met cyclohexaan. Clean-up vindt plaats met silica, waarna gemeten wordt met HPLC-FLU of GC-MS. Rikilt meet ook PAK in grasbrokken. Dit is al een gedroogd product. Het gemalen product wordt uitgeschud met cyclohexaan, waarna clean-up plaats vindt met achtereenvolgens gelpermeatie en silica. Detectie vindt plaats met MS, gebruik makend van gedeutereerde interne standaarden (Van der Weg, 2001).

Een methode toegepast voor de meting van bestrijdingsmiddelen in gewassen, die ook geschikt lijkt voor PAK bij Alcontrol maakt ook gebruik van dichloormethaan (v.d. Berg, 2001). Na verkleining in een keukenmachine wordt geëxtraheerd in de ASE (accelerated solvent extraction). Diatomeaarde wordt toegevoegd om de extractie te verbeteren. De dichloormethaan wordt pas achteraf gedroogd, omdat vooraf

drogen van het gewas met natriumsulfaat niet mogelijk is omdat dit zorgt voor een verstopping in de ASE. Clean-up gebeurt on-line door koppeling van HPLC met GC-MS.

De beschreven methodieken zijn samengevat in tabel 5

Tabel 5. Analysemethoden voor PAK in gewas

<i>Ref</i>	<i>monster</i>	<i>techniek</i>	<i>extractievloeist of</i>	<i>clean-up</i>	<i>detectie</i>	<i>rendement/ detectiegrens</i>
Howsam	eik/es/haze laar blad	soxhlet	dcm	silica gel alluminium- oxide gpc	+ GC-MS	
Bakker	sla weegbre	+ reflux	dcm	Serdolit	HPLC-FLU	47-90%
Wild	gras	soxhlet	dcm	florisil	HPLC- DAD	80-110%
Weiss	sparrenaalde n	soxhlet	n-hexaan	gpc		0.25-10.5 ug/kg
Delchen	Spinazie, sla en andijvie	ultrasoon	Tetrahydrof uraan, verzeping en cyclohexaan			
RIVM	divers	Veelal schudden	divers	gpc, aluminiumoxide	HPLC-FLU en GC-MS	
RIKILT	grasbrokken	schudden	cyclohexaan meestal na verzeppen	(gpc), silica	HPLC-FLU en GC-MS	
Alcontrol	gewassen	ASE	dichloormet haan	LC, on-line	GC-MS	

5 Evaluatie resultaten en toepassing geselecteerde methode

5.1 Keuze methode meting van PAK in gewassen

5.1.1 Extractie

Dichloormethaan is voor de extractie van PAK een veelgebruikt oplosmiddel. Dit is in staat de waslaag op het blad op te lossen en daardoor de hierop geadsorbeerde PAK mee te nemen. Van belang is dat het monster van tevoren chemisch wordt gedroogd met natriumsulfaat. Voor de extractie vanuit de plantencellen is een meer uitputtende extractie nodig, wat kan worden gerealiseerd door langer te extraheren in een Soxhlet opstelling. Dichloormethaan wordt ook veel toegepast in de bodemanalyse alhoewel de normen voor bodem en mengsel van aceton en petroleumether voorschrijven. Dichloormethaan is niet in staat de aggregaten uit elkaar te laten vallen.. Zoals weergegeven in 4.3 zal de meeste PAK sterk gebonden zijn aan de bodem. Bij gebruik van dichloormethaan, wat voor bodem een net iets minder effectief extractiemiddel is dan aceton/PE, dient deze verminderde effectiviteit te worden gecompenseerd door langer te extraheren. Uit onderzoek in het kader van het Actieprogramma Normalisatie Van Milieumetingen (Allcontrol, 2001) blijkt dat dichloormethaan voor stoffen met een polariteit als PAK vergelijkbare resultaten geeft als de aceton/petroleumetherextractie van bodem. Om te kunnen extraheren met dichloormethaan is het noodzakelijk de gewassen te drogen, omdat anders de toegankelijkheid van het te analyseren monster te beperkt zal zijn (Harmsen en Frinrop, 2003). Al het water kan worden verwijderd door te drogen bij 105 °C. Bij deze temperatuur kunnen echter verliezen optreden van de meer vluchtige PAK. Drogen bij 40 °C voorkomt deze verliezen, maar bij deze temperatuur blijft er nog water achter. Chemische droging met natriumsulfaat, zoal toegepast voor grond (NEN 5730) is een effectieve wijze van drogen, toepasbaar voor PAK,

Gelijkwaardig lijkt een methode waarbij het natte monster eerst wordt geëxtraheerd met aceton (schudden) en vervolgens met dichloormethaan. Dit is qua extractie eenvoudiger, maar kan problemen geven bij de clean-up en de detectie. Verzeppen wordt in een aantal gevallen toegepast maar lijkt op basis van de gegevens in tabel 5 niet noodzakelijk, dit mede gezien het te verwachten lage vetgehalte in de gewassen.

Gezien de vraagstelling in het onderzoek is uitgegaan van de uitputtende Soxhletextractie met dichloormethaan. Het zal hiervoor noodzakelijk zijn het monster chemisch te drogen.

5.1.2 Clean-up

De combinatie van plantaardig materiaal en langdurig extraheren leidt tot het aanwezig zijn van veel meegeëxtraheerde storende bestanddelen in het extract. Deze zullen moeten worden verwijderd voordat kan worden gemeten. Hiervoor is een clean-up nodig. Als er niet wordt gekozen voor een clean-up zal het gaschromatografisch systeem snel vervuilen en zullen metingen niet meer betrouwbaar zijn. Een tweede rede is de gewenste aantoonbaarheidsgrens. Zonder clean-up zal het signal/ruis niveau ongunstiger zijn, waardoor de gewenste aantoonbaarheidsgrens niet zal worden gehaald. Voor clean-up komen in aanmerking gelpermeatie en verwijdering van polaire stoffen met aluminiumoxide. Er kan worden gecontroleerd op verliezen gedurende clean-up met interne standaarden met dezelfde chemische eigenschappen (gedeuterde PAK) zeker als er wordt gewerkt met GC-MS (zie verder).

5.1.3 Detectie

PAK kunnen zowel worden gedetecteerd met behulp van massaspectrometrie (MS) als via fluorescentie (Fl). Dit is mogelijk na een scheiding met respectievelijk gaschromatografie en vloeistofchromatografie. Beide methoden zijn selectieve detectiemethoden. In het extract zullen relatief weinig olieverbindingen aanwezig zijn die kunnen storen bij de detectie. De combinatie GC-MS wordt daardoor aantrekkelijk. De te gebruiken ionen zijn weergegeven in tabel 7. In de praktijk is slechts het eerste diagnostische ion bruikbaar, omdat de andere ionen slechts zeer klein zijn. Dit is volgens ISO WD GC-MS (2001) onvoldoende voor een volledige identificatie. Dit vereist bij MS-detectie minstens 3 diagnostische ionen. Er moet om te kunnen vaststellen dat de gemeten pieken ook werkelijk PAK-verbindingen zijn nog wat extra's gebeuren. Mogelijkheden zijn patroonherkenning, afwezigheid van alle andere ionen in de scan-mode van de detector, gebruik van een tweede kolom met een andere polariteit en gebruik van een andere methodiek ter bevestiging van de resultaten. Voor dit laatste kan gebruik gemaakt worden van HPLC-Fl. Patroonherkenning komt pas in aanmerking als we weten welke PAK kunnen voorkomen in de gewasmonsters. Het lijkt logisch dat dit PAK uit opgespatte gronddeeltjes en uit de lucht zijn. Bij de onderzoeksvraag is opname via de wortels niet uitgesloten, zodat patroonherkenning pas kan worden toegepast als op een andere manier is vastgesteld dat gemeten PAK ook werkelijk PAK zijn. Meting in scan-mode zal gezien de lage concentratie hoogst waarschijnlijk niet mogelijk zijn, zodat bevestiging via een tweede kolom en HPLC-Fl overblijven. Voor een tweede kolom blijft de gehele voorbewerking hetzelfde, maar voor HPLC-Fl is het noodzakelijk het monster op te nemen in acetontril. Dit kan door het monster volledig in te dampen en op te nemen in acetontril. Bij gebruik van dichloormethaan is dit mogelijk.

Tabel 7. Diagnostische ionen van PAK's bij de meting van GC-MS (ISO WD GC-MS, 2001)

Verbinding	CAS nummer	Diagnostisch ion 1 (m/z)	Diagnostisch ion 2 (m/z)	Diagnostisch ion 3 * (m/z)
Naphtalene	91-20-3	128	102	-
Acenaphtene	83-32-9	154	153	76
Acenaphtylene	208-96-8	152	150	(76)
Fluorene	86-73-7	166	165	(139)
Anthracene	120-12-7	178	152	(76)
Phenanthrene	85-01-8	178	152	(76)
Fluoranthene	206-44-0	202	200	(100)
Pyrene	129-00-0	202	200	(101)
Benz(a)anthracene	56-55-3	228	226	(114)
Chrysene	218-01-9	228	226	(113)
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	252	250	126
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	252	250	126
Benzo(a)pyrene	50-32-8	252	250	(113)
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	276	138	(274)
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	278	139	(276)
Benzo(ghi)perylene	191-24-2	276	138	(274)

Ondanks alle extra stappen bij de te ontwikkelen methode moet rekening worden gehouden met een mindere betrouwbaarheid van de meting van PAK's die een kleine detectorrespons hebben (grote signaal/ruis verhouding) of toch nog gestoord worden door achtergebleven storende bestanddelen. Als dit het geval is zal worden aangegeven welke PAK wel voldoende betrouwbaar gemeten worden en zal de interpretatie van de gegevens zich tot deze PAK gaan beperken. Bij de meting wordt uitgegaan van de 16 van EPA. Een voorbeeld is naftaleen. In verontreinigde bodems kan naftaleen betrouwbaar worden gemeten. Zodra echter op het niveau van achtergrondgehalten wordt gemeten gaat de kwaliteit van de gebruikte chemicaliën en de laboratoriumatmosfeer een rol spelen. Afhankelijk hiervan kan soms zeer gevoelig worden gemeten en moet soms rekening worden gehouden met een hogere aantoonbaarheids grens. Het is zaak de verhoogde achtergrond ook in dit onderzoek goed te onderkennen.

Beperking van de gemeten PAK's heeft geen invloed op de resultaten zolang de verschillende ringsystemen maar vertegenwoordigd zijn bij de betrouwbaar te meten PAK. In feite is de 10 van VROM al zo'n selectie uit de 16 van EPA. Andere in onderzoek gebruikte selecties zijn de 9 van Staring (DLO, 1997) en de 8 van TSL (Doddema et al., 1997).

5.1.4 Kosten

Met uitzondering van de methode bij Alcontrol wordt er bij de overige methoden gebruik gemaakt van min of meer standaard apparatuur, waarvoor geen extra investeringen hoeven te worden gedaan. Overblijvende kostenpost is de tijd. Een schudextractie kost minder tijd dan een Soxhlet extractie. Bij de schudextractie worden door de aanwezigheid van aceton echter veel storende bestanddelen meegeëxtraheerd. In feite is deze extractie te effectief. Dit stelt hogere eisen aan de

clean-up of zal resulteren in hogere aantoonbaarheidsgrenzen. Deze afweging kosten versus kwaliteit zal worden gemaakt na enkele oriënterende experimenten.

5.2 Uitvoering van meting van PAK in gewas

5.2.1 Extractie

Er is uitgegaan van een uitputtende Soxhletextractie met dichloormethaan. De eerste resultaten met boerenkool in oktober 2001 leken goed. Het extract kon worden ingedampt en verder worden behandeld met gelpermeatie. Bij extractie van boerenkool bemonsterd in november werd een groen extract verkregen, wat na indampen een grote viscositeit had en neerslag bevatte. Indampen is noodzakelijk om de clean-up te kunnen uitvoeren en de noodzakelijke aantoonbaarheidsgrens te kunnen halen. Boerenkool bemonsterd in de winter bevat wasachtige componenten, die er voor zorgen dat het gewas enigszins vorstbestendig is. Deze wasachtige componenten werden meegeëxtraheerd.

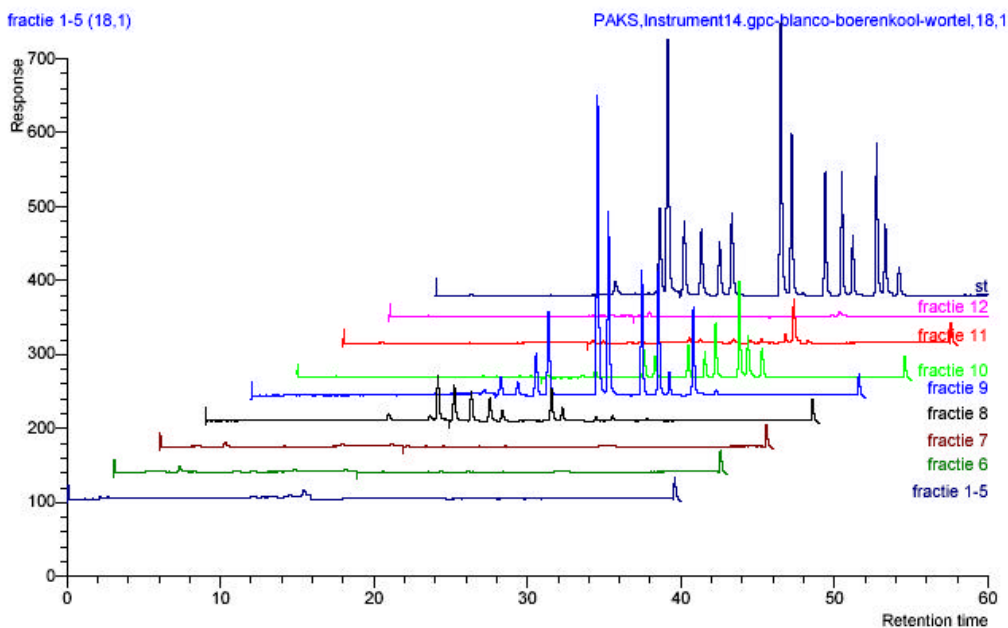
Om een verder behandelbaar extract te krijgen was het noodzakelijk de extractieprocedure aan te passen. Extractie met aceton/dichloormethaan was bij de boerenkoolmonsters geen alternatief. Bij deze extractie hoort een wasstap met water om de aceton te verwijderen. Bij deze wasstap worden ook meer polaire verbindingen verwijderd. De wasstap met water was echter niet uitvoerbaar door de vorming van een niet scheidbare emulsie.

Een methode waarbij al tijdens de extractie een deel van de storende bestanddelen onschadelijk wordt gemaakt is de alkalische methanolextractie. Aanwezige vetten worden verzeept en kunnen eenvoudig worden verwijderd met water en petroleumether. PAK gaat naar de petroleumether en verzeept vet en andere polaire stoffen naar de waterfase. Deze extractiemethode (zie Bijlage 1) was goed uitvoerbaar. Het uiteindelijk verkregen extract kon worden behandeld met gelpermeatie of aluminiumoxide voor het verwijderen van storende bestanddelen.

5.2.2 Clean-up

Aluminiumoxide is een middel om polaire stoffen uit extracten te verwijderen. Het wordt veel toegepast bij de analyse van PAK. Aluminiumoxide is niet effectief voor de clean-up van een boerenkoolextract. De aanwezige wasachtige stoffen hebben een vergelijkbare polariteit als PAK's en worden daardoor niet verwijderd. Bij een opvolgende GS/MS analyse geeft dit aanleiding tot een onderliggend chromatogram vergelijkbaar met minerale olie. PAK's kunnen hierin met onvoldoende zekerheid worden geïdentificeerd. De wasachtige stoffen storen in principe niet bij HPLC en fluorescentie-detectie. Voor deze techniek is het echter noodzakelijk van oplosmiddel te veranderen. De petroleumether moet door indampen worden verwijderd en het residu moet worden opgelost in acetonitril. De wasachtige stoffen lossen hierin echter niet op, waardoor verliezen zullen optreden.

Met gelpermeatie (Bio-Beads SX-3) kan wel een groot deel van de storende bestanddelen worden verwijderd. Er is gebruik gemaakt van een kolom met een inhoud van 55 ml. Het effluent is in fracties van 6 ml opgevangen. De groene kleur was zichtbaar in de fracties 3 t/m 5, met een klein restant in fractie 6. De PAK zaten in fractie 7, 8 en 9 (figuur 3). Vanaf deze fractie waren de effluenten ook volledig helder. De chromatogrammen bevatten ook geen storende componenten meer en de vorm van de pieken is goed. PAK kan dus worden gescheiden van de storende gekleurde verbindingen. Dat PAK makkelijk aan stoffen adsorberen is ook in figuur 3 duidelijk zichtbaar. De eerste fractie met PAK (fractie 8) bevat met name lichte, minder goed adsorberende PAK-verbindingen. De sterk adsorberende zwaardere PAK zitten in fractie 10 en een restant zelfs in fractie 11.



Figuur 3 PAK-meting in fracties gelpermeatie

5.3 Keuze van meetmethode van PAK in bodem

Naast de gewassen waarvoor de in deze rapportage beschreven methode wordt ontwikkeld, zullen ook bodemmonsters worden genomen voor het vaststellen van het PAK-gehalte in de bodem. Deze PAK-analyses zullen worden uitgevoerd conform NEN 5731 zonodig na cryogene maling van de monsters volgens NEN 5730. Of cryogeen wordt gemalen hangt af van de homogeniteit van de monsters. Te verwachten is dat de homogeniteit groot is door de veelvuldige bewerking in de tuinen. Cryogene maling levert dan geen verbetering meer op. Bij organisch rijke monsters kan zelfs een grotere spreiding worden verkregen t.g.v. ontmenging (van den Toorn et al., 1997). Doel van deze bemonstering is om na te gaan of de PAK in het gewas verklaarbaar is door de bodemkwaliteit. Hiertoe zal gelijktijdig met de oogst van de planten de bodem worden bemonsterd ter plekke van de planten (de

wortelzone van de bemonsterde planten). Het is niet de bedoeling met deze bemonstering een representatief beeld van de gehele tuin te krijgen. Daarvoor zal de heterogeniteit te groot zijn.

De genomen bodemmonsters zullen worden bewaard voor een eventuele chemische meting van de biobeschikbaarheid. Deze metingen worden gezien als een methode om de effecten van een PAK-verontreiniging op reële wijze in te schatten. In bodem en waterbodem is de laatste jaren veel ervaring opgedaan met de zogenaamde TENAX-methodiek (Cornelissen, 1997). Door Alterra is deze methode gebruikt bij onderzoek naar bioremediatie van met PAK vervuild sediment (Harmsen en Ferdinandy, 1999) en naar het gedrag van PAK in de uiterwaarden (Smreczak en Harmsen, 2001). In de workshop 'Biobeschikbaarheid' van 13 september 2001 is de Tenax-methode beschouwd als veel belovend voor de matrix bodem. In water moet gebruik worden gemaakt van andere methodieken als passieve bemonstering. Met RIVM is afgesproken dat de bij het RIVM in ontwikkeling zijnde toetsen zo mogelijk worden uitgetoet op deze gronden.

5.4 Consequenties voor de bemonstering

De bodem is een bron voor de belasting van de planten met PAK. Zoals weergegeven in deze rapportage kan belasting via de lucht zorgen voor een verhoogd PAK-gehalte. Om dit te onderkennen zal tijdens de bemonstering worden geregistreerd of er andere bronnen aanwezig zijn. Hierbij wordt gedacht aan:

- Wegen
- Aanwezigheid industrie
- Intensiteit bebouwing
- Afstand tot de verschillende bronnen

De ligging van de tuinen zal via foto's worden vastgelegd.

Zo mogelijk zal van dezelfde locatie gebruik worden gemaakt als in het deelproject 'Bodemkwaliteitskaarten'. De monsternamen kan echter niet worden gecombineerd gezien de verschillende doelstellingen van de projecten.

5.5 Relatie met CSOIL

Zoals al weergegeven is in 4.2.4. kent het CSOIL model een aantal parameters die ingevoerd kunnen worden, dit zijn:

- gehalte in de grond (mg/kg ds);
- gehalte in het grondwater (µg/l);
- gehalte in knol/wortel gewassen (mg/kg vers gewicht);
- gehalte in bladgewassen (mg/kg vers gewicht).

In de meeste gevallen zijn er alleen gegevens bekend over het gehalte in de grond en/of het gehalte in het grondwater. Op basis van deze gegevens worden de andere gehalten berekend.

Dit onderzoek zal resultaten opleveren over de gehalten in gewassen, zowel een knol- als een bladgewas. Hiernaast zal het gehalte in de bodem worden gemeten. Dit gehalte zal niet in evenwicht zijn met het gehalte in het grondwater gezien het de lage beschikbaarheid van de PAK. Er zullen echter monsters worden bewaard om deze relatie te kunnen leggen via het meten van de beschikbaarheid.

6 Conclusies

Het in deze rapportage beschreven onderzoek is opgezet om te komen tot een meetmethode voor PAK's in gewas. Uitgaande van het gedrag van PAK's in de bodem en in relatie tot het verbouwen van gewassen is nagegaan aan welke eisen een meetmethode moet voldoen. Hierbij is onderscheid gemaakt in extractie, clean-up en detectie.. Dit is vergeleken met methoden uit de literatuur of in gebruik bij verwante laboratoria.

Omdat de methode in staat moet zijn PAK's uit zowel gewas als aangehechte gronddeeltjes te extraheren is gekozen voor een uitputtende Soxhletextractie. De op basis van het literatuuronderzoek geselecteerde Soxhlet extractie extraheert zeer veel componenten. Zoveel zelfs dat dit problemen gaf met de clean-up. Door de dichloormethaan te vervangen door alcoholische methanol werd een extract verkregen wat verder behandelbaar was. Probleem bij boerenkool is de aanwezigheid van wasachtige componenten, die als ze niet verwijderd worden een te hoge achtergrond geven bij de GC/MS analyse. Deze stoffen kunnen niet worden verwijderd met aluminiumoxide omdat de polariteit vergelijkbaar is met die van de PAK's. Met gelpermeatie zijn ze wel verwijderbaar en wordt een schoon extract verkregen dat met behulp van GC/MS kan worden geanalyseerd. Analyse met GC/MS is noodzakelijk om te kunnen analyseren op het gewenste lage niveau.

Bij de meting wordt in eerste instantie uitgegaan van de 16 van EPA. Als het niet mogelijk is om één of meerdere PAK's op het gewenste niveau te meten, dan zal dit worden gerapporteerd.. Er dienen wel voldoende goed te meten PAK's, verdeeld over de verschillende ringsystemen, over te blijven, zodat een goede interpretatie van de resultaten mogelijk blijft.

7 Aanbevelingen voor vervolgfase

De conclusie uit het literatuuronderzoek en de eerste resultaten van de metingen hebben laten zien dat milieumonsters kunnen zorgen voor onverwachte problemen bij extractie en clean-up. Achteraf was dit allemaal verklaarbaar, maar vooraf was het niet voorzien. Bij verder onderzoek kunnen nieuwe problemen ontstaan die zullen moeten worden onderkend en opgelost, om uiteindelijk te kunnen zorgen voor een betrouwbare dataset.

In CSOIL wordt uitgegaan van een evenwicht tussen de grond- en waterfase. In de bemonsterde gronden zal sprake zijn van een verminderde biobeschikbaarheid, zodat op basis van het gemeten bodemgehalte risico's zullen worden overschat. Aanbevolen wordt om ook over te gaan tot meting van het beschikbare gehalte.

8 Referenties

AFC, 1997 Umweltmedizinische Beurteilung der Exposition des Menschen durch alltagsbedingte Schadstoffe (UMS), Arbeitsgemeinschaft Fresenius Conslt GmbH und focon-Ingenieurgesellschaft mbH F und E-Vorhaben, 10340107, 1993 en 10901215, 1997.

Bakker, M. 2000. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to plants. Proefschrift Universiteit van Utrecht

Berg, J. van den, 2001. Alcontrol, persoonlijke mededeling

Berg, R. van den, 1995. Blootstelling van de mens aan bodemverontreiniging. Een kwalitatieve en kwantitatieve analyse, leidend tot voorstellen voor humaan toxicologische C-toetsingswaarde, RIVM rapport 7275201006, 1991 en herziene versie in 1995

Briggs, G.G., R.H. Bromilow and A.A. Evans, 1982. Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals by barley, , Pesticide Science 13, 495-504.

Briggs, G.G., R.H. Bromilow, A.A. Evans and M. Williams, 1983. Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots, Pesticide Science 14, 492-500.

CLEA, 1998. The Contaminated Land Exposure Assessment Model (CLEA); Technical Basis and Algorithms. Report prepared for the Department of Environment, Transport and the Regions and the Environment Agency. Draft in confidence.

SC-DLO, 1997. Intensieve landfarming van verontreinigde baggerspecie. POSW-rapportage deel 32, RIZA rapport 97.071.

Delchen, T., A. Hembrock-Heger, J. Leisner-Saaber, D. Sopczak, 1999. Verhalten von PAK im System Boden/Pflanze, PAK-Belastung von Kulturpflanzen über den Luft-/Bodenpfad. Umweltchem. Ökotox. 11 (2) 79-87

Doddema, H.J., M.P. Cuypers, G.B. Derksen, J.T.C. Grotenhuis, M.P. Harkes, J. Harmsen, W.H. Rulkens en A.J. Zweers, 1998. Karakterisering van met PAK verontreinigde baggerspecie voor biologische reiniging. STOWA rapport, 98.32.

EPA, 1993. A multimedia total exposure model for hazardous-waste sites (CalTOX). Technical reports. California Environmental Protection Agency, Sacramento, California.

Van Hall Instituut, 2000-a. Sanerings Urgentie Systematiek versie 2.2, Van Hall Instituut, december 2000.

Van Hall Instituut, 2000-b. Risc Human versie 3.1, Van Hall Instituut, april 2000.

Harmsen, J. and M. Ferdinandy, 1999. Measured Bioavailability as a Tool for Managing Clean-up and Risks on Landfarms. A. Leeson and B.C. Alleman (eds), Bioremediation Technologies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds, 57-62. Battelle Press.

J. Harmsen and P. Frintrop, 2003. Non-Halogenated and volatile compounds. In: K.C. Thompson and P. Nathanail (eds). Chemical analysis of Contaminated Land. Sheffield Analytical Chemistry, Volume 6. Blackwell Publishing.

Hogendoorn, E. 2001. RIVM persoonlijke mededeling

Howsam, M., K.C. Jones, P. Ineson. 2000. Dynamics of PAH deposition, cycling and storage in a mixed-deciduous (*Quercus-Fraxinus*) woodland ecosystem. Environmental Pollution 113 (2001) 163-176

Howsam, M., K.C. Jones, P. Ineson. 1999. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I – Concentrations and profiles. Environmental Pollution 113 (2000) 413-424

ISO, 2001. ISO/TC 190/SC3/WG7 N24. Soil Quality – Guideline for the GC-MS identification of target compounds

Rikken, M.G.J., J.P.A. Lijzen, A.A. Cornelese, 2001. Evaluatie van model concepten van humane blootstelling: Voostellen voor een herziening van de meest relevante blootstellingroutes in CSOIL RIVM rapport 711701022.

Slooff, W., J.A. Janus, A.J.C.M. Matthijsen, G.K. Montizaan en J.P.M. Ros, 1989 Basisdocument PAK, RIVM rapport 758474007.

Samsøe-Petersen, L., E.H. Larsen, P.B. Larsen en R. Bruun, 2002. Uptake of trace elements and PAHs by Fruit and vegetables from contaminated soils. Environ. Sci. Technol. 36, 3067-3063

Smreczak en Harmsen, 2001 PAH Biodegradation in aerobic soils – The role of biodegradation

TCB, 1998. Advies actuele risicobeoordeling van bodemverontreiniging met PAK, Technische commissie bodembescherming, juli 1998.

Toorn, A. van den, J.P.G. Gerrits, O.M. van Dijk, O.M. van Dijk Hooyer, J. Harmsen en H.J.J. Wieggers, 1997. *Toepassingsmogelijkheden van schimmeltechnologie bij verontreinigde baggerspecie* SC-DLO rapport 523.

Traag, W., L.A.P. Hoogenboom, G. v.d. Weg, A.J. Baars en T. Schouten, 2001. Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) in diervoeders, dierlijke vetten, plantaardige oliën/vetten, vetzuren en dergelijke. Deel 1 normstelling deel2 meetmethoden. Rikilt, rapport 2001.006, Wageningen

Trapp, S., and M. Matthies, 19.. Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation, , Environmental Science and Technology, vol. 29, no.9, 2333-2338.

Versluijs, R.W., R. Koops, P. Kreule en M.F.W. Waitz, 1998. De accumulatie van bodemverontreiniging in gewassen, lokatie-specifieke berekeningen gebaseerd op CSOIL module, deel 1 evaluatie en suggesties voor modelontwikkeling, RIVM rapport 711701008.

Weiss, P. 2000. Vegetation/Soil Distribution of Semivolatile Organic Compounds in Relation to Their Physicochemical Properties. Environmental Science & Technology Vol, 34, No 9, p 1707-1714

Wild, S.R., M.L. Berrow, S.P. McGrath, K.C. Jones. 1992. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge. Environmental Pollution 76, 25-32

Kjeller, L-O, K.C. Jones, A.E. Johston, C. Rappe. 1991. Increases in the polychlorated Dibenzo-p-dioxin and -furan Content of Soils and Vegetation since the 1840s. Environmental Science & Technology, Vol. 25, no 9, 1619-1627

Aanhangsel 1 Beschrijving van toegepaste methodiek

Monstemame

Er wordt uitgegaan van 1 boerenkoolplant die uit de grond wordt getrokken. Als grondmonster wordt de grond rond de wortels genomen.

Voorbehandeling

De boerenkool en de sla worden ontdaan van het wortelstelsel. Vervolgens worden de gewassen ontdaan van de niet-eetbare delen (rottende delen, stengels e.d.) en worden de eetbare delen gewassen met kraanwater. De gewassen monsters worden gedurende enkele dagen gedroogd bij 40 °C (om rotten te voorkomen worden de monsters regelmatig gekeerd). De gedroogde monsters worden met een koffiemolen fijngemalen.

De wortels (zomerworteltjes) worden ontdaan van het loof. Vervolgens wordt de schil eraf geschraapt met een keukenmes. Hierna worden de monsters in plakken gesneden en gedroogd bij 40 °C. Vervolgens wordende gedroogde wortels gemalen met een koffiemolen.

Extractie

Ongeveer 4 tot 5 gram fijngemalen monster (of zoveel mogelijk) wordt ingewogen in een kwarts-soxlet huls. Gedurende 5 uur wordt het monster geëxtraheerd met 150 ml methanol in een soxlet-opstelling. Het extract wordt in de kookbol verzeept met kaliumhydroxide (15 gram per 150 ml methanol). Na extractie wordt het methanol-extract na toevoeging van een interne standaard (d-pak) uitgeschud met 150 ml petroleumether. Vervolgens wordt het mengsel driemaal gewassen met 400 ml kraanwater. Het petroleumetherextract wordt gedroogd met watervrij natriumsulfaat en ingedampt in een Kuderna Danish opstelling tot 10 ml. Onder stikstof wordt het extract verder ingedampt tot 2 ml. Dit extract kan worden gezuiverd met gelpermeatiechromatografie (alle gewasmonsters) of over een aluminiumoxidekolom (alternatieve methode voor wortel en sla).

Zuivering over gelpermeatie.

Het extract wordt gezuiverd over een gelpermeatiekolom gepakt met biobeads S-X8 en een lengte van 50 cm en een id van 15 mm, met een flow van 3.5 ml/min mengsel hexaan/dichloormethaan (1:1). De eerste 50 ml wordt als afval afgevoerd. De volgende 72 ml wordt opgevangen en opnieuw ingedampt tot ca 5 ml met behulp van Kuderna Danish apparatuur en vervolgens onder stikstof tot 0,5 ml.

Zuivering aluminiumoxide

Bij het niet voldoen van gelpermeatie is clean-up over aluminiumoxide een alternatief. Hiertoe wordt het monsters gezuiverd over een aluminiumoxidekolom (10% water; 3 g aluminiumoxide, 0,5 g natriumsulfaat + kwartswolprop). het extract wordt geëluëerd met 15 ml hexaan. Het gezuiverde extract wrdt ingedampt tot 0.5 ml.

Analyse

De gezuiverde plantextracten worden geanalyseerd met behulp van GC-MSD (Agilent 6890 gc met 7683 injector (splitless) en 5973 detector). De componenten worden geïdentificeerd op basis van retentietijd en specifieke massa's.