

Project 404.0400

Onderzoek naar het voorkomen, gehalte en stapeling van bestrijdings-  
middelen, organische contaminanten en (myco)toxinen in landbouw- en  
visserijprodukten

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

Rapport 89.41 Augustus 1989

AANGEVULDE VERSIE

Onderzoek naar dioxinen en dibenzofuranen  
in Nederlandse melk en melkprodukten

A.H. Roos, prof. dr O. Hutzinger en  
ir L.G.M.Th. Tuinstra

Goedgekeurd door: dr F.A. Huf

Het onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met prof. dr O. Hutzinger  
van de Universiteit van Bayreuth, BRD

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-19110

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370-17717

Copyright 1989, Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten.

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

#### VERZENDLIJST

##### INTERN:

directeur

sectorhoofden

produktcoördinator dierlijke produkten

projectleider

afdeling Organische Contaminanten (3x)

afdeling Toxicologie (2x)

programmabeheer en informatieverzorging

circulatie

bibliotheek

##### EXTERN:

Directie Voedings- en Kwaliteitsaangelegenheden (mr P. Ritsema, H.J. Mol)

Directie Veehouderij en Zuivel (ir R. Woudstra, ir T. van Ingen)

Dienst Landbouwkundig Onderzoek (ir M. Heuver, ir A.A. Jongebreur)

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, Bilthoven (dr A.A. Sein)

Ministerie van WVC, directie VVP (mr S. van Hoogstraten, dr R.F. van der Heide)

Ministerie van WVC, Rijkskeuringsdienst van Waren (dr F. Schuring)

Landbouwuniversiteit Wageningen (prof. dr J.H. Koeman)

Begeleidingsgroep dioxinen (Ministerie VROM, dr J.A. van Zorge) (10x)

Stichting Centraal Orgaan Zuivelcontrole, Leusden (2x)

CAD Melkwinning, Melkhygiene en Boerenkaasbereiding, Wageningen

ABSTRACT

Onderzoek naar dioxinen en dibenzofuranen in Nederlandse melk en melkprodukten.

Analysis of dioxins and dibenzofurans in Dutch milk and milk products (in Dutch)

Report 89.41

August 1989

A.H. Roos, prof. dr. O. Hutzinger and ir. L.G.M.Th. Tuinstra

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT)  
PO Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands

University Bayreuth  
PO Box 101251, D-8580 Bayreuth, West Germany

2 tables, 6 references, 1 figure

The Ministry of Agriculture and Fisheries wanted to be informed on the levels of polychlorinated dibenzodioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofuranes (PCDF) in milk from rural areas as a continuation of analysis of milk samples around (municipal) incinerators. Total levels in rural milk, expressed as toxic equivalents (TEQ), showed a range from 2.0 pg - 3.9 pg TEQ/g fat) and a mean of 2.7 pg TEQ/g fat. These levels are comparable with other Dutch data (Liem) and also with data from FRG (Beck), Switzerland (Schlatter) and UK (Startin) when using the same TEQ factor (TEF). Different TEF's are sometimes used in different countries causing an important effect on the total result, since two congeners (in Dutch milk) resp. 1,2,3,7,8-PCDD and 2,3,4,7,8-PCDF make up 50% of the total TEQ content. In the Netherlands a relatively high TEF of 0.5 is applied, in contrary to FRG where 0.1 is used.

In milk products and milk sampled in a suspect area, the content range is from 0.3-3.1 pg TEQ/g fat and a mean of 1.4 pg TEQ/g fat.



INHOUD	<u>blz</u>
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODE	7
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	9
3.1 Resultaten van PCDDs en PCDFs in Nederlandse melk (melkritten)	9
3.2 Resultaten van PCDDs en PCDFs in melk en melkprodukten	11
4 CONCLUSIE	11
LITERATUUR	12
BIJLAGEN	
A PROCEDURE VOOR DE ANALYSE VAN DIOXINEN EN DIBENZOFURANEN IN MELK EN MELKPRODUKTEN	



## SAMENVATTING

In opdracht van de directie Voedings- en Kwaliteitsaangelegenheden van het Ministerie van Landbouw en Visserij is als aanvulling van gegevens met betrekking tot gehalten van polychloordioxinen (PCDD) en polychloordibenzofuranen (PCDF) in melk in de omgeving van vuilverbrandingsinstallaties aanvullend onderzoek gedaan naar melk en melkproducten uit onverdachte regio's.

De analyses werden door het Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwproducten (RIKILT) uitbesteed bij Ökometric GmbH in Bayreuth West-Duitsland.

De in de onverdachte melk gemeten besmetting aan PCDD en PCDF bedroeg gemiddeld 2,7 pg TEQ(toxiciteitsequivalenten)/g melkvet (range 2,0 - 3,9 pg TEQ/g melkvet) en is vergelijkbaar met reeds bekende Nederlandse gegevens (Liem) en gegevens uit Duitsland, Zwitserland en Engeland (Beck, Schlatter en Startin).

In melkproducten en in het verdachte melkmonster bedroeg de gemeten besmetting aan PCDD en PCDF gemiddeld 1,4 pg TEQ/g melkvet (range 0,3 - 3,1 pg TEQ/g melkvet).

( )

( )



## 1 INLEIDING

Ter aanvulling van de gegevens met betrekking tot gehalten aan PCDD's en PCDF's in melk rond vuilverbrandingsinstallaties (Liem) is in opdracht van de directie Voedings- en Kwaliteitsaangelegenheden de besmetting van melkritten uit onverdachte regio's op diverse lokaties in Nederland onderzocht. Tevens zijn een aantal verwerkte producten en één monster melk uit een verdacht gebied op deze componenten onderzocht.

Het onderzoek is uitgevoerd bij Ökometric GmbH, Bayreuther Institut für Umweltforschung in Bayreuth, Bondsrepubliek Duitsland. Deze instelling is opgericht door personen die voorheen gewerkt hebben bij de leerstoel 'Ökologische Chemie und Geochemie' van de Universiteit te Bayreuth, onder leiding van prof. O. Hutzinger. In die tijd hebben zij onderzoek verricht m.b.t. dioxinen. In dit kader hebben zij analysemethoden ontwikkeld, die in internationale ringtesten succesvol getest werden o.a. in het kader van het BCR (Bureau Communautaire de Reference) van de EG en onder auspiciën van de VDI/UBA (Verein Deutscher Ingenieure/Umweltbundesamt). Vooralsnog wordt de apparatuur e.d. van de universiteit gebruikt maar op korte termijn zal dit veranderen, zodat alles extern afgehandeld kan worden.

De verkregen resultaten worden tevens vergeleken met gegevens vermeld in de literatuur.

## 2 MATERIAAL EN METHODE

In overleg met de directie Voedings- en Kwaliteitsaangelegenheden van het Ministerie van Landbouw en Visserij zijn via de Stichting Centraal orgaan Zuivelcontrole melkmonsters afkomstig van melkritten en melkproducten van diverse lokaties in Nederland genomen voor onderzoek op PCDD's en PCDF's.

In onderstaand overzicht zijn de monstergegevens samengevat.

RIKILTnr	Produkt	Herkomst
9/4/1443	melk van melkritten	NO-Groningen
9/4/1444	melk van melkritten	Friesland
9/4/1445	melk van melkritten	MW-Overijssel
9/4/1446	melk van melkritten	Noordoostpolder
9/4/1447	melk van melkritten	Oost-Brabant
9/4/1448	melk van melkritten	West-Brabant
9/4/1449	melk van melkritten	Texel
9/4/1450	melk van melkritten	Zaanstreek
9/4/1451	melk van melkritten	Lopikerwaard
9/4/1734	volle melkpoeder	Scharsterbrug
9/4/1736	gecond. melk met suiker	Leeuwarden
9/4/1737	zuigelingenvoeding	Cuyk
9/4/1738	boter	Gouda
9/4/1750	kaas	winkel in Wageningen
9/4/1790	melk van melkrit	Zuidbuurt (omgeving Maassluis)

De melkmonsters werden geconserveerd met natriumazide en gekoeld getransporteerd in glazen flessen en per express verzonden.

Alle monsters zijn binnen 24 uur aangeboden aan Ökometric GmbH te Bayreuth voor analyse op PCCD's en PCDF's.

Voor de bepaling van de dioxinen en dibenzofuranen werd na centrifugeren van de melk allereerst het vet geïsoleerd.

Na extractie van het vet werd een cleanup uitgevoerd op een zwavelzuur-silica-kolom en een aluminiumoxide-kolom. Daarna volgde een verdere zuivering over een zuur-base-mengkolom en tenslotte over een aluminiumoxide-kolom. De dioxinen en dibenzofuranen werden tenslotte met behulp van een gaschromatograaf-massaspectrometer (GC/MS) met hoog oplossend vermogen bepaald.

In de analyse werden de volgende gelabelde standaarden toegevoegd aan de door centrifugeren verkregen room (zie ook bijlage A) en gebruikt voor de kwantificering.

$^{37}\text{Cl}$	-	2,3,7,8-TCDD	4,29 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,7,8-PCDD	1,82 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,6,7,8- $\text{H}_6$ CDD	2,48 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,4,6,7,8- $\text{H}_7$ CDD	6,29 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	7,47 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	2,3,7,8/1,2,7,8-TCDF	1,90 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,7,8-PCDF	2,46 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,4,7,8- $\text{H}_6$ CDF	4,03 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,4,6,7,8- $\text{H}_7$ CDF	4,05 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	-	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	3,47 ng

Voor injectie in de GC/MS werd aan het eindextract 4,29 ng 2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$  TCDD toegevoegd, dat gebruikt werd voor de bepaling van de overall recovery van  $^{37}\text{Cl}$ -2,3,7,8-TCDD. Deze recovery ligt tussen 80 en 100%. De variatie coëfficiënt voor de bepaling van de afzonderlijke componenten is beter dan 10%.

### 3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 3.1 Resultaten van PCDDs en PCDFs in Nederlandse melk.

De resultaten van de 17 meest toxische PCDD's en PCDF's in Nederlandse melk afkomstig van melkritten uit diverse onverdachte regio's (n=9) zijn uitgedrukt in pg/g melkvet, vermeld in tabel 1.

Met behulp van de door de Werkgroep Toxiciteitsequivalentiefactoren (TEF) (VROM/RIVM) voorgestelde vergelijkingsfactoren ten opzichte van de meest giftige verbinding 2,3,7,8 TCDD zijn de gehalten van alle gemeten congenen uitgedrukt als een aantal pg 2,3,7,8-TCDD equivalenten (TEQ) per gram vet. De range is 2,0-3,9 pg TEQ/g vet en het gemiddelde 2,7 pg TEQ/g vet. In figuur 1 zijn de resultaten op de kaart van Nederland aangegeven.

De TEQ resultaten stemmen goed overeen met de door Liem gevonden gehalten in Nederlandse melk uit onverdachte gebieden (n=18).

Liem rapporteert een range van 0,8-3,8 en een gemiddelde van 2,3 pg TEQ/g vet. Met uitzondering van de OCDD en OCDF liggen de afzonderlijke gehalten voor de congenen in dezelfde orde als vermeld in het rapport van Liem. Voor OCDD wordt een ca. vijfmaal hoger gehalte en voor OCDF een ca. tienmaal hoger gehalte gemeten. De bijdrage aan het totaal aan toxiciteitsequivalenten door OCDD en OCDF is echter gering t.g.v. de relatief kleine factor van 0,001 voor deze beide verbindingen. Anderzijds zijn de gemeten OCDD en OCDF-gehalten in overeenstemming met Beck. Een nader onderzoek naar de gebruikte standaarden is toch aan te bevelen.

Het aandeel van de congenen 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-TCDD en 2,3,4,7,8 PCDF in het aantal pg TEQ/g vet varieert van 62-76% (gemiddeld 72%). De congenen 1,2,3,7,8-PCDD en 2,3,4,7,8-PCDF vertegenwoordigen ca. 50% van het totaal aantal pg TEQ/g vet.

Door de Werkgroep Toxiciteitsequivalentiefactoren is voor deze beide congenen een factor 0,5 voorgesteld. Zoals aangegeven in het verslag van de werkgroep was een verdere differentiatie tussen de factoren (1-0,5-0,1-0,05-0,01-0,001) niet mogelijk omdat anders m.b.t. de toxiciteit een nauwkeurigheid wordt gesuggereerd die er niet is. Door Schlatter worden voor de beide isomeren (1,2,3,7,8-PCDD en 2,3,4,7,8-PCDF) lagere factoren vermeld, nl. 0,4 resp. 0,4. Door BGA wordt resp. een factor 0,1-0,1 toegepast en door EPA 0,2-0,1. Een en ander heeft grote consequenties voor het totaal aantal pg TEQ/g melkvet, omdat beide congenen een groot aandeel hebben in het aantal pg TEQ/g melkvet. De in tabel 1 gerapporteerde TEF's geven mogelijk de ongunstigste situatie weer, wat niet onverlet laat dat gestreefd moet worden naar verlaging van de melkbesmetting.

In de literatuur werden door Beck resultaten van PCDD's en PCDF's in Duitse melk (n=8) vermeld. Het gemiddelde aantal pg TEQ/g vet (uitgaande van de door het RIVM voorgestelde factoren) bedraagt 1,8.

In Zwitserland wordt door Schlatter een besmetting van ca. 2 pg TEQ/g vet gemeten, eveneens uitgaande van de RIVM factoren, evenals in Engeland (Startin).

Bij vuilverbrandingen werd in Zwitserland een ca. vijfmaal hogere besmetting in de melk gevonden (Schlatter). In Engeland is in de omgeving van vuilverbrandingen de besmetting ca. een factor 3 hoger (Startin). Ondanks de guideline level van 1 pg TEQ/g melkvet zijn er voor zover ons bekend in Engeland nog geen landbouwmaatregelen genomen.

3.2 Resultaten van PCDDs en PCDFs in melkprodukten en verdachte melk  
In tabel 2 zijn de resultaten van de afzonderlijke PCDD en PCDF congenen samengevat. Uitgedrukt in pg TEQ/g vet variëren de gehalten van 0,2-3,1 pg TEQ/g vet. Het gemiddelde gehalte bedraagt 1.4 pg TEQ/vet. Het monster volle melkpoeder, gecondenseerde melk met suiker en zuigelingenvoeding vertonen lagere gehalten. Voor de zuigelingenvoeding is dat misschien te verklaren door het feit dat het totale vetgehalte bestaat uit 17% plantaardig vet en 7% melkvet, ervan uitgaande dat plantaardig vet niet of veel lager verontreinigd is met PCDD's en PCDF's.

De lagere gehalten van de overige melkprodukten zijn vooralsnog niet te verklaren. Mogelijk wordt het gehalte tijdens de technologische opwerking verlaagd. Nader onderzoek is gewenst.

Opmerkelijk is verder dat het mengmonster RIKILTnr. 1790 niet afwijkt van het landelijk gemiddelde. Ook hier is nader onderzoek gewenst, omdat één enkele meting niet voldoende zekerheid biedt.

#### 4 CONCLUSIE

Het in opdracht van het Ministerie van Landbouw en Visserij uitgevoerde onderzoek naar de aanwezigheid van PCDD's en PCDF's in Nederlandse melk en melkprodukten, afkomstig uit onverdachte gebieden toont aan dat deze monsters een achtergrondbesmetting vertonen zoals al eerder voor andere landen in Europa, maar ook voor de Nederlandse situatie werd gerapporteerd.

De in de onverdachte melk gemeten besmetting aan PCDD en PCDF bedroeg gemiddeld 2,7 pg TEQ(toxiciteitsequivalenten)/g melkvet (range 2,0 - 3,9 pg TEQ/g melkvet).

In melkprodukten en in het verdachte monster bedroeg de gemeten besmetting aan PCDD en PCDF gemiddeld 1,4 pg TEQ/g melkvet (range 0,3 - 3,1 pg TEQ/g melkvet).

De door de Werkgroep Toxiciteitsequivalentiefactoren voorgestelde vergelijkingsfactoren (TEF's), met name voor 1,2,3,7,8-PCDD en 2,3,4,7,8-PCDF, die ca. 50% uitmaken van het totaal aantal pg TEQ/g melkvet, wijken sterk af van de waarden die door het Bundesgesundheitsamt (BGA) en de Environmental Protection Agency (EPA) worden gehanteerd en zijn dus van grote invloed op de gerapporteerde TEQ gehalten.

De gemeten gehalten stemmen overeen met gehalten gemeten in Duitsland en Zwitserland onder gebruikmaking van Nederlandse omrekeningsfactoren.

#### LITERATUUR

Liem A.K.D., K. Olie, A.P.J.M. de Jong, R.M.C. Theelen, J.A. Marsman, A.C. den Boer, G.S. Groenemeijer, R.S. den Hartog, A. van Laar, G. van de Werken, R. Hoogenbrugge, A.G.A.C. Knaap, H.A. van 't Klooster en C.A. van der Heijden

Dioxinen en dibenzafuranen in koemelk afkomstig van melkveebedrijven in het Rijnmondgebied en enkele andere lokaties in Nederland  
Bilthoven 1989, RIVM-rapport nr 748762001.

VROM/RIVM (1988)

Voorstel tot een methode voor de beoordeling van de toxiciteit van mengsels van gehalogeneerde dibenzo-p-dioxinen en dibenzofuranen  
Advies van de Werkgroep Toxiciteitsequivalentiefactoren, maart 1988.

Warenwetregeling dioxine in melk, Staatscourant 135, 14 juli 1989.

Beck H., K. Eckart, W. Mathar en R. Wittkowski. Bestimmung von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und Dibenzodioxinen (PCDD) in Lebensmitteln im ppq-Bereich.  
Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem. 42 (1988) 101-105.

Schlatter Ch., H. Poiger

Chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD's/PCDF's)  
Belastung und gesundheitliche Beurteilung  
Z. Umweltchem. Ökotox, 2 (1989) 11-18.

Startin J.R., Food Science Laboratory, Norwich, persoonlijke mededeling (juli 1989).

Tabel 1 Onderzoekresultaten dioxinen en dibenzofuranen in Nederlandse melk (pg/g melkvet) afkomstig van melkritten van onverdachte regio's en de daaruit resulterende TEQ (pg/g vet)

Congeneer Structuur	TEF	RIKILTnummers									$\bar{x}$ *
		1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	
2,3,7,8-TCDD	1,0	0,6	0,7	0,5	0,7	0,6	0,6	0,4	0,6	0,5	0,6
1,2,3,7,8 PCDD	0,5	0,4	0,9	0,8	0,6	0,5	1,0	0,7	0,9	0,7	0,7
1,2,3,4,7,8 H <sub>6</sub> CDD	0,1	0,4	1,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,7	1,8	0,8
1,2,3,6,7,8 H <sub>6</sub> CDD	0,1	0,8	1,7	1,7	1,0	3,6	1,4	1,0	1,6	1,3	1,6
1,2,3,7,8,9 H <sub>6</sub> CDD	0,1	0,6	0,7	0,6	0,6	1,1	0,7	0,5	0,7	0,4	0,7
1,2,3,4,6,7,8 H <sub>7</sub> CDD	0,01	2,9	4,0	3,5	2,9	2,6	3,1	2,9	3,3	3,2	3,1
OCDD	0,001	39,2	50,0	59,7	24,5	48,4	41,7	36,4	56,9	41,6	44,3
2,3,7,8 TCDF	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	1,4	0,2	0,2	0,3	0,4
1,2,3,7,8 PCDF	0,05	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,7	0,2	0,1	0,1	0,2
2,3,4,7,8 PCDF	0,5	1,5	2,9	1,5	1,2	1,3	3,2	1,8	1,5	2,8	2,0
1,2,3,4,7,8 H <sub>6</sub> CDF	0,1	0,7	1,1	0,8	0,9	0,8	2,3	0,9	1,3	0,9	1,1
1,2,3,6,7,8 H <sub>6</sub> CDF	0,1	0,5	1,0	0,7	0,9	0,7	1,8	0,8	1,4	0,7	0,9
1,2,3,7,8,9 H <sub>6</sub> CDF	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,3,4,6,7,8 H <sub>6</sub> CDF	0,1	0,8	1,2	0,8	1,0	0,7	1,8	0,8	1,4	4,0	1,4
1,2,3,4,6,7,8 H <sub>7</sub> CDF	0,01	1,1	1,2	1,3	1,1	1,1	2,3	1,2	1,6	1,3	1,4
1,2,3,4,7,8,9 H <sub>7</sub> CDF	0,01	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
OCDF	0,001	1,5	2,2	3,0	1,4	2,4	2,3	1,7	2,4	2,0	2,2
totaal pg TEQ/g vet		2,0	3,4	2,3	2,1	2,3	3,9	2,2	2,7	3,2	2,7

\*  $\bar{x}$  is gemiddelde waarde

Tabel 2 Onderzoekresultaten dioxinen en dibenzofuranen in melk en melkproducten (pg/g melkvet) en de daaruit resulterende TEQ (Monstergegevens zie blz. 8)

Congeneer Structuur	TEF	RIKILTnummers						$\bar{x}$ *
		1734	1736	1737	1738	1750	1790	
2,3,7,8-TCDD	1,0	0,1	0,3	0,1	0,4	0,4	0,5	0,3
1,2,3,7,8 PCDD	0,5	0,1	<0,1	<0,1	0,4	1,2	1,2	0,5
1,2,3,4,7,8 H <sub>6</sub> CDD	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,5	0,4	0,2
1,2,3,6,7,8 H <sub>6</sub> CDD	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,7	1,7	1,4	0,6
1,2,3,7,8,9 H <sub>6</sub> CDD	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,7	0,5	0,2
1,2,3,4,6,7,8 H <sub>7</sub> CDD	0,01	0,4	1,2	1,6	0,5	2,6	1,7	1,3
OCDD	0,001	2,3	11,8	29,6	2,8	11,8	11,0	11,6
2,3,7,8 TCDF	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2
1,2,3,7,8 PCDF	0,05	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
2,3,4,7,8 PCDF	0,5	0,2	0,3	0,1	0,6	2,7	2,2	1,0
1,2,3,4,7,8 H <sub>6</sub> CDF	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	1,3	1,2	0,5
1,2,3,6,7,8 H <sub>6</sub> CDF	0,1	0,1	0,2	<0,1	0,7	1,2	1,3	0,6
1,2,3,7,8,9 H <sub>6</sub> CDF	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
2,3,4,6,7,8 H <sub>6</sub> CDF	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	1,2	1,2	0,6
1,2,3,4,6,7,8 H <sub>7</sub> CDF	0,01	0,2	0,6	0,2	0,2	0,7	1,0	0,4
1,2,3,4,7,8,9 H <sub>7</sub> CDF	0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1
OCDF	0,001	0,2	1,4	0,4	0,3	0,6	1,0	0,6
totaal pg TEQ/g vet		0,3	0,6	0,2	1,1	3,1	2,9	1,4

\*  $\bar{x}$  is gemiddelde waarde

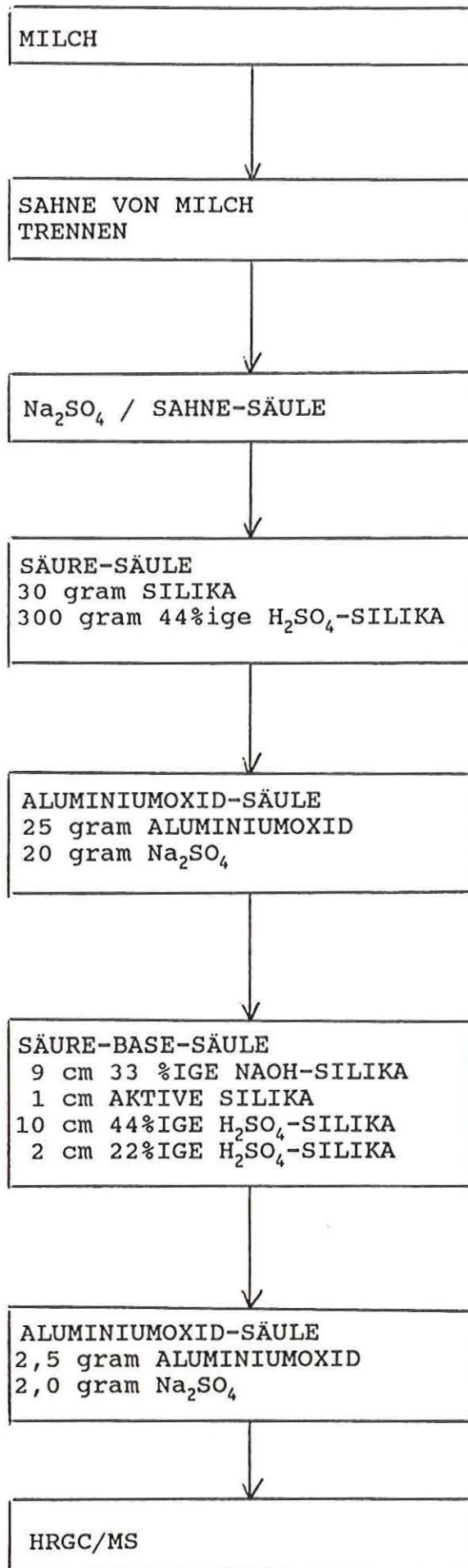




Fig. 1  
PCDD/PCDF gehalten in Nederlandse melk van melkritten  
(uitgedrukt in pg TEQ/g melkvet)

AUFARBEITUNGSSCHEMA FÜR MILCHPROBEN

Bijlage A



20 min bei 3000 umdrehungen /min  
und 4° C zentrifugieren

Sahne mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischen,  
verhältnis 1:5 und in säule  
füllen.  
zugabe eines standardgemisches

1000 ml Hexan/Aceton 2:1

Hexanfraktion einengen.

600 ml Hexan

Hexanfraktion einengen.

80 ml Benzol  
200 ml Hexan/CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> 98:2  
150 ml Hexan/CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> 1:1

Hexan/CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>-fraktion 1:1 einengen

80 ml Hexan

Hexanfraktion einengen.

40 ml Hexan/CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> 98:2  
25 ml Hexan/CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> 1:1

Hexan/CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>-fraktion 1:1 einengen  
auf 100 µl.  
zugabe 4,29 ng 2,3,7,8-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> TCDD

HRGC/MS

Vervolg bijlage A

	Standardgemisch (Ökometric GmbH)	Konzentration
$^{37}\text{C}_{11}$	- 2,3,7,8 - TCDD	4,29 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,7,8 - PCDD	1,82 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,6,7,8 - HCDD	2,48 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,4,6,7,8 - HCDD	6,29 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,4,6,7,8,9 - OCDD	7,47 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 2,3,7,8/1,2,7,8 - TCDF	1,90 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,7,8 - PCDF	2,46 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,4,7,8 - HCDF	4,03 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,4,6,7,8 - HCDF	4,05 ng
$^{13}\text{C}_{12}$	- 1,2,3,4,6,7,8,9 - OCDF	3,47 ng

Vervolg bijlage A

Aufarbeitung von Kuhmilch

Die Kuhmilchprobe wurde 20 Min. bei 3000 Umdrehungen/min. und 4°C zentrifugiert. Anschliessend wurde die Sahne abgetrennt und die wässrige Phase verworfen. Die Sahne wurde dann mit der 5-fachen Menge von gereinigtem wasserfreien  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vermischt und in eine Glassäule gefüllt. Dann erfolgte die Zugabe der internen Standardmischung (siehe Anlage 1). Die Säule wurde anschliessend mit 1000 ml Hexan/Aceton 2:1 eluiert. Die hierbei erhaltene Fraktion wurde im Vakuum (ca. 300 Torr) auf ca. 20 ml eingeeengt. Danach wurde das Eluat auf eine 44%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Silica-Säule (300 g) gegeben und mit 600 ml Hexan eluiert. Die Hexanfraktion wurde im Vakuum (ca. 300 Torr) auf ca. 10 ml eingeeengt. Dieses Eluat wurde auf eine Aluminiumoxid-Säule (Aktivitätsstufe Super 1, 25 g) gegeben. Diese Säule wurde anschliessend mit 80 ml Benzol, 200 ml Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  98:2 und 150 ml Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 eluiert. Die Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Fraktion 1:1 wurde im Vakuum (ca. 300 Torr) auf ca. 2 ml eingeeengt. Diese eingeeengte Fraktion wurde auf eine Säure-Base-Säule (i.d. 1 cm) gegeben, die mit 9 cm 33%ige 1N NaOH, 1 cm aktiviertes Silica, 10 cm 44%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Silica und 2 cm 22%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Silica gefüllt war. Diese Säule wurde mit 80 ml Hexan eluiert. Die Hexan-Fraktion wurde auf ca. 1 ml eingeeengt, auf eine Aluminiumoxid-Säule (super T) aufgegeben und mit 10 ml hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  98:2 und 25 ml hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 eluiert. Die Hexan-Fraktion 1:1 wurde auf ca. 1 ml eingeeengt und hierzu wurde zur Bestimmung der Wiederfindung 2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDD (4,29 ng) zugegeben. Die eingeeengte Fraktion wurde dann in ein 100 µl Vial überführt und mit ca. 20 µl Toluol aufgenommen. 2-3 µl wurden dann in den GC injiziert. Die Messung erfolgte mit einem GC/HRMS Finnigan MAT 8230 bei 3000 Auflösung und im SIM-mode.



*alg*

Project 404.0400

Onderzoek naar het voorkomen, gehalte en stapeling van bestrijdingsmiddelen, organische contaminanten en (myco)toxinen in landbouw- en visserijproducten

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

Rapport 89.41

Augustus 1989

AANGEVULDE VERSIE

Onderzoek naar dioxinen en dibenzofuranen  
in Nederlandse melk en melkproducten

A.H. Roos, prof. dr O. Hutzinger en  
ir L.G.M.Th. Tuinstra

Goedgekeurd door: dr F.A. Huf

Het onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met prof. dr O. Hutzinger van de Universiteit van Bayreuth, BRD

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwproducten (RIKILT)  
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen  
Postbus 230, 6700 AE Wageningen  
Telefoon 08370-19110  
Telex 75180 RIKIL  
Telefax 08370-17717

