

Beperkte verspreiding

(Contract 031651)

**Evaluatie van de blootstelling aan PAK's -
inventarisatiestudie**

WP 6: Bepaling van de blootstelling

C. Cornelis, F. Lefebvre, L. Janssen, H. Van De Weghe, M. Wevers, G. Wouters

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE, Dienst Milieu en Gezondheid

2006/IMS/R/199



VITO

Juni 2006

VERSPREIDINGSLIJST

| | |
|---|-------|
| LNE, dienst Milieu en Gezondheid (opdrachtgever) | 3 ex. |
| LNE, afdeling Lucht, Hinder, Milieu en Gezondheid | 1 ex. |
| VMM | 2 ex. |
| OVAM | 2 ex. |
| INBO | 2 ex. |
| Administratie Gezondheidszorg | 2 ex. |
| VITO | 5 ex. |
| sectap | 2 ex. |
| sec_ims | 2 ex. |
| reserve | 5 ex. |

INHOUDSTABEL

| | | |
|-------|--|----|
| 0 | Samenvatting | 9 |
| 1 | Inleiding..... | 14 |
| 2 | Projectdoelstellingen en samenvatting van de werkpakketten | 15 |
| 2.1 | Projectdoelstellingen | 15 |
| 2.2 | Selectie van gidsstoffen..... | 15 |
| 2.3 | Inventaris van beschikbare informatie..... | 17 |
| 2.3.1 | Emissie naar lucht..... | 17 |
| 2.3.2 | Immissie in lucht | 20 |
| 2.3.3 | Omzettingsreacties in lucht | 22 |
| 2.3.4 | Emissie naar water..... | 22 |
| 2.3.5 | Immissie in water | 23 |
| 2.3.6 | Emissie naar bodem..... | 24 |
| 2.3.7 | Immissie in bodem..... | 25 |
| 2.3.8 | Niveaus in biota..... | 25 |
| 2.3.9 | Blootstelling van de bevolking..... | 26 |
| 2.4 | Modellering van de emissie..... | 27 |
| 2.5 | Bijkomende metingen..... | 27 |
| 2.6 | Modellering van de immissie | 34 |
| 3 | Conceptueel model en gebruikte data..... | 34 |
| 3.1 | Conceptueel model | 34 |
| 3.2 | Gidsstoffen | 36 |
| 3.3 | Beschikbare data en verwerking..... | 37 |
| 3.3.1 | Lucht..... | 37 |
| 3.3.2 | Bodem..... | 38 |
| 3.3.3 | Water | 42 |
| 3.3.4 | Planten en dieren - voeding | 42 |
| 3.4 | Blootstelling via voeding..... | 43 |
| 3.4.1 | Inleiding..... | 43 |
| 3.4.2 | Blootstelling van de Belgische bevolking aan niet-afgeleide PAK's..... | 44 |
| 3.4.3 | Concentraties van afgeleide PAK's in voeding..... | 45 |
| 3.4.4 | Aandeel via milieu..... | 46 |
| 4 | Beschrijving van het model..... | 47 |
| 4.1 | Fysicochemische eigenschappen | 47 |
| 4.2 | Relatie tussen buitenmilieu en binnenmilieu..... | 48 |
| 4.2.1 | Theoretisch kader | 48 |
| 4.2.2 | Niveaus in binnenhuislucht en relatie met buitenluchtconcentraties, binnenhuisbronnen | 50 |
| 4.2.3 | Niveaus in voertuigen..... | 55 |
| 4.2.4 | Niveaus in binnenhuisstof en relaties met buitenmilieu, binnenhuisbronnen | 56 |
| 4.3 | Opname van PAK's door planten..... | 59 |
| 4.3.1 | Modelformularium..... | 60 |
| 4.3.2 | Onzekerheden en aftoetsing van de modelresultaten | 66 |
| 4.3.3 | Invloed van bereiding op gehalten | 67 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.4 | Overdracht naar vlees en melk..... | 68 |
| 4.4.1 | Onzekerheden en aftoetsing van modelresultaten | 70 |
| 4.5 | Overdracht naar vissen | 72 |
| 4.6 | Blootstelling..... | 73 |
| 4.6.1 | Transfers van buiten naar binnen..... | 74 |
| 4.6.2 | Berekening van de blootstelling via lucht | 74 |
| 4.6.3 | Berekening van de blootstelling via ingestie van bodem en stof..... | 75 |
| 4.6.4 | Berekening van de blootstelling via groenten | 78 |
| 4.6.5 | Parameterwaarden..... | 78 |
| 5 | Resultaten..... | 80 |
| 5.1 | Doorrekening | 80 |
| 5.1.1 | Berekende concentraties in groenten, vlees en melk | 80 |
| 5.1.2 | Berekende blootstelling | 83 |
| 5.1.3 | Binnenhuisbronnen | 87 |
| 5.2 | Discussie | 87 |
| 5.3 | Literatuurbedata met betrekking tot blootstelling aan PAK's..... | 89 |
| 6 | Besluiten | 95 |
| 6.1 | Inventarisfase..... | 95 |
| 6.1.1 | Emissies en immissies lucht | 95 |
| 6.1.2 | Immissies water | 96 |
| 6.1.3 | Immissies bodem | 96 |
| 6.1.4 | Biota..... | 96 |
| 6.2 | Proefprojecten..... | 97 |
| 6.2.1 | bemonstering lucht en depositie | 97 |
| 6.2.2 | Analyse | 97 |
| 6.3 | Emissie- en immissiemodellering..... | 98 |
| 6.3.1 | Emissiegegevens..... | 98 |
| 6.3.2 | Randvoorwaarden | 98 |
| 6.3.3 | Verdeling PM10..... | 98 |
| 6.3.4 | Omvormings –en afbraakreacties | 98 |
| 6.3.5 | Validatiegegevens | 99 |
| 6.4 | Blootstellingsbepaling | 99 |
| 7 | Suggesties voor nieuw onderzoek | 100 |
| 7.1 | Data..... | 100 |
| 7.2 | Bemonstering lucht en depositie..... | 101 |
| 7.3 | Analyse | 101 |
| 7.4 | Vergelijking biologische activiteit tegenover chemische analyse..... | 102 |
| 7.5 | Emissie- en immissiemodellering..... | 102 |
| 7.6 | Blootstellingsberekening | 102 |
| 8 | Referenties | 104 |

LIJST VAN TABELLEN

| | |
|---|----|
| Tabel 1: Overzicht van geselecteerde gidsstoffen in functie van milieucompartiment..... | 17 |
| Tabel 2: Bijdragen van de verschillende doelgroepen en totale PAK-emissie in Vlaanderen anno 2002..... | 18 |
| Tabel 3: Overzicht van de gemiddelde jaarconcentraties, de minimum- en de maximumwaarden van 10 PAK's op filter op een aantal locaties in Vlaanderen in 2002 . | 20 |
| Tabel 4: Jaargemiddelde concentraties in ng/m ³ voor enkele nitro-PAK's in Vlaanderen in 2002 | 21 |
| Tabel 5: Overzicht van de gemiddelde, de minimum en de maximumdepositie op 6 meetplaatsen in Vlaanderen (achtergrondlocatie wordt niet mee gerekend), periode mei-juni 2002..... | 21 |
| Tabel 6: Totale PAK emissie (kg) naar water in Vlaanderen..... | 23 |
| Tabel 7: Gemiddelde waarden en bereik (ng/l) van de meetgegevens voor alle Vlaamse meetpunten in oppervlaktewater en waterbodem voor het jaar 2003 (bron: VMM)..... | 24 |
| Tabel 8: Concentratie van 1-hydroxypyreen in urine (µg/g creatinine) in 3 leeftijdsgroepen op 3 Vlaamse locaties (geometrisch gemiddelde en 95% betrouwbaarheidsinterval (1999) (tabel overgenomen uit Wevers et al., 2003) | 26 |
| Tabel 9: Concentraties van nitro-PAK's in de lucht (winter)..... | 28 |
| Tabel 10: Concentraties van nitro-PAK's in de luchtstalen (zomer)..... | 29 |
| Tabel 11: Concentraties van de nitro-PAK's in de depositie (winter) | 29 |
| Tabel 12: Concentraties van de nitro-PAK's in de depositie (zomer) (GPS-1) | 30 |
| Tabel 13: Concentraties van de "target"-componenten in de luchtstalen (winter)..... | 30 |
| Tabel 14: Concentraties van de "target"-componenten in de luchtstalen (zomer) | 31 |
| Tabel 15: Concentraties van de "target"-componenten in de depositiestalen (winter) | 32 |
| Tabel 16: Concentraties van de "target"-componenten in de depositiestalen (zomer)..... | 32 |
| Tabel 17: Overzicht van geselecteerde gidsstoffen en data per milieucompartiment | 37 |
| Tabel 18: Overzicht van de medianen en de verschillen tussen de perceelsdatabank en de coördinatendatabank (>: perceel>coördinaten; = geen statistisch significant verschil; <: perceel<coördinaten) | 40 |
| Tabel 19: Concentratie van PAK's in een verontreinigde bodem op een voormalig gasfabrieksterrein (uit (Meyer, Cartellieri et al. 1999; Lundstedt 2003), mg/kg ds..... | 41 |
| Tabel 20: Afleiding van de relatie tussen nitro-PAK's en precursoren voor schatting van de concentratie nitro-PAK's in Vlaamse bodem | 42 |
| Tabel 21: Overzicht van nitro-PAK's in enkele levensmiddelen, concentraties in µg/kg (uit: Schlemitz, 1996a, Schlemitz, 1996b) | 46 |
| Tabel 22: Fysicochemische parameters gebruikt in de blootstellingsmodellering (gerangschikt naar stijgende molmassa)..... | 48 |
| Tabel 23: Verhouding tussen concentraties PAK's en benzo(a)pyreen op filter in binnen- en buitenlucht (uit: (Kingham, Briggs et al. 2000)..... | 51 |
| Tabel 24: Gemiddelde en mediane verhoudingen voor PAK's tussen binnen- en buitenlucht .. | 52 |
| Tabel 25: Berekende emissiesnelheden voor geselecteerde PAK's (uit: (Van Winkle and Scheff 2001) (µg/h) | 53 |
| Tabel 26: Stofonafhankelijke parameterwaarden | 64 |
| Tabel 27: Stofafhankelijke eigenschappen en berekende BCF-factoren..... | 65 |
| Tabel 28: BTF-factoren ((µg/kg)/(µg/d)) berekend met de MCI-correlatie (Dowdy, McKone et al. 1996) | 72 |
| Tabel 29: BCF-waarden voor PAK's in vis (l/kg vers gewicht) | 73 |
| Tabel 30: Parameterwaarden voor berekening van de blootstelling..... | 79 |

| | |
|--|----|
| Tabel 31: Aandeel van de transferwegen in de bovengrondse gewasgehalten (bladgewas) op basis van 50-percentielberekeningen | 81 |
| Tabel 32: Berekende blootstelling van kinderen aan PAK's (ng/kg.d) | 84 |
| Tabel 33: Berekende blootstelling van volwassenen aan PAK's (ng/kg.d)..... | 85 |
| Tabel 34: Vergelijking van de blootstelling van kinderen aan PAK's zonder en met binnenhuisbronnen (ng/kg.d) | 87 |
| Tabel 35: Berekende blootstelling van volwassenen aan PAK's zonder en met binnenhuisbronnen (ng/kg.d) | 87 |
| Tabel 36: Gemiddelde PAK-niveaus in lucht, stof, bodem en voeding uit de studie van (Chuang, Callahan et al. 1999) | 90 |
| Tabel 37: Mediane PAK-niveaus in lucht, stof en bodem en voeding uit de studie van (Morgan, Sheldon et al. 2005) | 91 |
| Tabel 38: Mediane potentiële geabsorbeerde PAK-dosis uit de studie van (Morgan, Sheldon et al. 2005) (ng/kg.d)..... | 92 |
| Tabel 39: Gemiddelde PAK-niveaus in lucht, stof en bodem uit de studie van (Wilson, Chuang et al. 2003) | 92 |
| Tabel 40: Berekende potentiële dosis van kinderen aan PAK's uit de studie van (Wilson, Chuang et al. 2003) | 93 |

LIJST VAN FIGUREN

| | |
|--|----|
| Figuur 1: Conceptueel model voor de blootstelling aan PAK's via milieu en andere bronnen . | 36 |
|--|----|

0 SAMENVATTING

Voorliggend rapport omvat de uitwerking van WP 6 in het project **Evaluatie van de blootstelling aan PAK's – inventarisatiestudie**. WP 6 heeft tot doel om op basis van de in de voorgaande werkpakketten verkregen informatie een schatting te maken van de blootstelling van de Vlaamse bevolking aan PAK's in het milieu. Tevens wordt aandacht geschonken aan de blootstelling via niet-milieugerelateerde bronnen.

WP 6 maakt gebruik van de informatie uit:

- WP 1 – 2: inventaris van bestaande meetgegevens, bepaling van gidsstoffen;
- WP 4: concentratiemodellering
- WP 5: milieumetingen

Om de blootstelling te bepalen werd een conceptueel model opgesteld, dat de verschillende relevante milieucompartimenten oplijst en de relaties tussen deze compartimenten weergeeft. Op basis van dit conceptueel model wordt een vertaling gemaakt naar een wiskundig model dat toelaat de transfers tussen milieucompartimenten te berekenen en vervolgens de blootstelling van de mens te kwantificeren. De blootstelling via het milieu wordt besproken met betrekking tot dominante bronnen, onzekerheden en leemten. Tevens wordt een vergelijking gemaakt met niet-milieugerelateerde bronnen.

Het conceptueel model omvat volgende blootstellingswegen:

- inhalatie via lucht, buitenmilieu en binnenmilieu;
- inname via bodemdeeltjes (buitenmilieu) en stofdeeltjes (binnenmilieu);
- inname via voeding (groenten, vlees en melk; totale voeding).

Om deze blootstellingswegen te kunnen kwantificeren, was het nodig om volgende relaties te leggen:

- relatie tussen buitenlucht en binnenlucht;
- relatie tussen bodem, buitenlucht, binnenlucht en stof;
- overdracht vanuit het milieu (bodem, lucht) naar voeding.

Tevens diende aandacht besteed te worden aan de invloed van niet-milieugerelateerde bronnen.

In een eerste fase werd, op basis van de voorgestelde gidsstoffen en de beschikbare data, een selectie gemaakt van PAK's waarvoor de modellering zou uitgevoerd worden. Deze selectie omvatte: fenantreen, fluorantreen, pyreen, benzo(b)fluorantreen, benzo(k)fluorantreen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, benzo(g,h,i)peryleen en dibenzo(a,h)antraceen voor de parentale PAK's; 1-nitronaftaleen, 2-nitronaftaleen, benzantron, 2-nitrofluorantreen, 1-nitropyreen en 3-nitrobenzantron voor de afgeleide PAK's.

Voor de buitenluchtconcentraties werd gebruik gemaakt van zowel de in dit project gemodelleerde immissies als van de in dit project gemeten waarden. Hiervoor werden twee

aparte reeksen berekeningen opgezet. Voor de bodemconcentraties van parentale PAK's werd gebruik gemaakt van de gegevens van de databank van OVAM. Voor de afgeleide PAK's werden schattingen gemaakt op basis van de literatuur. Hoewel de berekende buitenluchtconcentraties en de bodemconcentraties beschikbaar waren in een geografisch gedifferentieerde weergave, werden de berekeningen los van de geografische context uitgevoerd. De reden hiervoor was de waarschijnlijke scheeftrekking van de data voor bodem naar de hogere concentraties.

De relatie tussen buitenlucht en binnenlucht werd geschat op basis van literatuurdata. Theoretisch mag de verhouding tussen binnenlucht en buitenluchtconcentraties maximaal gelijk zijn aan 1, indien geen binnenhuisbronnen aanwezig zijn. Een waarde van 0,8 werd gebruikt; deze kan verder verfijnd worden zodra uit lopend onderzoek (FLIES-project, gefinancierd door LNE) Vlaamse data resulteren. Op basis van literatuurdata werd eveneens een schatting gemaakt van de relatie tussen buitenlucht en lucht in voertuigen.

Er werd getracht de relatie tussen buitenmilieu en huisstof te bepalen op basis van de literatuur. Hiervoor is evenwel onvoldoende informatie voorhanden. Indien geen binnenhuisbronnen aanwezig zijn, zou de concentratie in huisstof gelijk moeten zijn aan de concentratie in bodem vermenigvuldigd met een verdunningsfactor voor het aandeel bodem in huisstof; bijkomend zou de invloed van depositie in het binnenmilieu op het huisstof moeten bepaald kunnen worden. Wegens gebrek aan data voor Vlaanderen en de grote variatie op de buitenlandse data, werd de concentratie in huisstof gelijk gesteld aan de concentratie in bodem.

Voor de overdracht naar voeding werd gebruik gemaakt van modellen, die op basis van stoffeigenschappen, de concentraties in ondergrondse gewassen, bovengrondse gewassen, vlees en melk voorspellen. De modellen werden zoveel als mogelijk afgetoetst aan beschikbare gegevens. Voor ondergrondse gewassen was er een systematische overschatting van meer dan 1 grootte-orde. Voor de overige transferwegen zijn de voorspellingen redelijk (min of meer binnen 1 grootte-orde), hoewel er nog vrij veel onzekerheden aan kleven. De overdracht naar vissen werd niet gemodelleerd omdat de berekende transferfactoren geen rekening houden met metabolisatie en aftoetsing niet mogelijk is.

De invloed van bereiding op de gehalten in groenten werd eveneens besproken. Wassen leidt tot significante reducties in gehalten; voor wortelgewassen leidt het schillen eveneens tot zeer belangrijke reducties; deze zijn belangrijker voor de hoogmoleculaire PAK's. Ook de verdere bereiding reduceert de gehalten voor de hoger moleculaire PAK's. Grillen, roken, roosteren, bakken en frituren leidt evenwel tot een stijging van concentraties in levensmiddelen.

De blootstelling werd berekend voor kinderen en voor volwassenen apart, gebruik makend van gemiddelde en mediane concentraties in het milieu, evenals van percentielswaarden. Blootstellingsparameters werden bepaald op basis van informatie voor Vlaanderen en op basis van beste schattingen uit de literatuur. Blootstelling via voeding werd berekend aan de hand van 2 scenario's: 1) verondersteld verbruik van 25 % groenten uit de eigen moestuin, of 2) berekende blootstelling via analysedata voor voeding in de handel en beschikbare consumptiedata. De berekeningen op basis van analysedata voor voeding in de handel was alleen mogelijk voor parentale PAK's.

Bij de berekening van de overdracht naar groenten (bovengrondse gewassen) werd vastgesteld dat de voorspelde concentraties hoofdzakelijk bepaald worden door overdracht

vanuit lucht (gasfase en depositie). Opname vanuit de wortel is niet belangrijk. Resuspensie van bodemdeeltjes (alleen meegeteld voor bladgewassen) maakte 10 – 50 % van de belasting uit. In gebieden met sterk verhoogde bodemconcentraties, kan het aandeel door resuspensie hoger zijn. Nitro-PAK's vormden hierop een uitzondering, de concentraties werden bijna volledig bepaald door de overdracht vanuit lucht. De belasting van vee wordt nauwelijks beïnvloed door inademing, maar wel door het voeder en de bodem (maximaal 35 % bij de 50-percentielberekeningen). Inname van bodemdeeltjes werd niet gecorrigeerd voor beschikbaarheid en werd mogelijk overschat.

De berekende gemiddelde blootstelling aan PAK's varieert voor kinderen van 1 – 11 ng/kg.d voor de parentale PAK's (voeding niet meegenomen). De laagste blootstelling werd berekend voor dibenzo(a,h)antracene; de laagmoleculaire PAK's fenantreen en fluoranteen vertoonden de hoogste blootstelling. De berekende 50-percentiele blootstelling varieert voor kinderen van 0,1 – 3 ng/kg.d. Dit verschil is bijna volledig te wijten aan de grote spreiding op de bodemconcentraties, waarbij de mediane waarden aanzienlijk lager liggen dan de gemiddelden. De blootstelling aan nitro-PAK's varieerde van $9 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ ng/kg.d op basis van gemiddelden en van $4 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ ng/kg.d op basis van medianen. De berekende blootstelling aan benzantron bedraagt 0,3 ng/kg.d. Bij de parentale PAK's wordt de blootstelling gedomineerd door de inname van bodemdeeltjes (90 % op basis van gemiddelden; 30 – 60 % op basis van medianen). Bij de nitro-PAK's bedraagt de inname van bodem en stof 10 – 30 % op basis van gemiddelden; op basis van 50-percentielen domineert inademing volledig. De inname via bodemdeeltjes weegt zwaarder door indien gemeten luchtconcentraties gebruikt worden omdat deze lager waren dan de gemodelleerde luchtconcentraties. Het overige deel van de blootstelling wordt ingevuld door inademing. Indien ook het verbruik van groenten uit de moestuin meegenomen werd, dan werd vastgesteld dat deze weg voor de laagmoleculaire PAK's en de nitro-PAK's de helft tot het dubbele kan bedragen van de totale blootstelling via inhalatie en inname van bodem/stof. Bij de hoogmoleculaire PAK's is de bijdrage van voeding beperkt. Indien de totale blootstelling via voeding bijgeteld wordt (producten in de handel), dan is deze bijdrage gelijk (gemiddelden in milieu) tot volledig dominant aan (medianen in milieu) inhalatie en inname bodem/stof.

De berekende gemiddelde blootstelling aan PAK's varieert voor volwassenen van 0,1 – 6 ng/kg.d voor de parentale PAK's (voeding niet meegenomen). De laagste blootstelling werd berekend voor dibenzo(a,h)antracene; de laagmoleculaire PAK fenantreen vertoonde de hoogste blootstelling. De berekende 50-percentiele blootstelling varieert voor volwassenen van 0,01 – 1 ng/kg.d. Dit verschil is bijna volledig te wijten aan de grote spreiding op de bodemconcentraties, waarbij de mediane waarden aanzienlijk lager liggen dan de gemiddelden. De berekende blootstelling aan nitro-PAK's varieert van $3 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ ng/kg.d op basis van gemiddelden en van $2 \cdot 10^{-3}$ – $1,5 \cdot 10^{-1}$ (2-nitrofluoranteen) ng/kg.d op basis van medianen. De berekende blootstelling aan benzantron bedraagt $9 \cdot 10^{-2}$ ng/kg.d. Bij de parentale PAK's is de inname van bodemdeeltjes belangrijk op basis van gemiddelden (40 - 80 % van de totale blootstelling zonder voeding); op basis van medianen daalt dit naar 0,1 – 10 % (20 – 55 % voor gemeten luchtconcentraties). Bij de nitro-PAK's bedraagt de inname van bodem en stof 0,1 – 10 % op basis van gemiddelden; op basis van 50-percentielen domineert inademing volledig. De inname via bodemdeeltjes weegt zwaarder door indien gemeten luchtconcentraties gebruikt worden omdat deze lager waren dan de gemodelleerde luchtconcentraties. Het overige deel van de blootstelling wordt ingevuld door inademing.

Indien ook het verbruik van groenten uit de moestuin meegenomen werd, dan werd vastgesteld dat deze weg voor de laagmoleculaire PAK's en de nitro-PAK's de helft tot het drievoud kan bedragen van de totale blootstelling via inhalatie en inname van bodem/stof. Bij de hoogmoleculaire PAK's is de bijdrage beperkt. Indien de totale blootstelling via voeding bijgeteld wordt (producten in de handel), dan is deze bijdrage gelijk (gemiddelden in milieu) tot volledig dominant aan (medianen in milieu) inhalatie en inname bodem/stof.

Detailevaluatie van de resultaten toonde het belang aan van het binnenmilieu in de blootstelling. Ondanks de niet hoger veronderstelde concentraties, levert het binnenmilieu (vooral inademing, maar ook stofinname) een significante bijdrage omwille van de langere tijdsduur binnenshuis dan buitenshuis. Ook de blootstelling in voertuigen verdient aandacht, maar dan vooral omwille van de hoger veronderstelde concentraties ten opzichte van het buitenmilieu.

Niet-milieugerelateerde¹ bronnen van PAK-blootstelling zijn:

- bereiding van voeding (zoals grillen, bakken, frituren);
- roken;
- kookactiviteiten, verwarming, branden van wierookstokjes,...

De invloed van bereiding op de gehalten van PAK's in levensmiddelen is moeilijk in te schatten. Enerzijds zijn er de effecten als gevolg van voorbehandeling van levensmiddelen vooraleer ze op de markt gebracht worden. De impact van roken van vlees en vis wordt bijvoorbeeld duidelijk weerspiegeld in de hogere gehalten. Anderzijds zijn er de bijkomende effecten van bakken, frituren en grillen bij de verdere bereiding. De invloed hiervan op de gehalten en bijgevolg de blootstelling kon niet ingeschat worden wegens het ontbreken van gegevens.

Uit de literatuur is informatie beschikbaar over de verschillen tussen rokers- en niet-rokerswoningen met betrekking tot de gehalten in binnenlucht. De studies zijn evenwel beperkt en niet volledig consistent wat betreft de waargenomen patronen. Ruwweg werd een verhoging met 0,15 ng/m³ (of ongeveer factor 3) vastgesteld bij rokerswoningen ten opzichte van niet-rokerswoningen. Ook kookactiviteiten hebben invloed op de gehalten in de woning; er is evenwel minder informatie om een schatting te maken van de impact op het binnenmilieu; de impact is waarschijnlijk beperkter omwille van de kortere duur van emissie in vergelijking met roken. Voor huisstof is het nauwelijks mogelijk om schattingen te maken van het effect van binnenhuisbronnen op de gehalten. Een vergelijking van een literatuuroverzicht van binnenhuisstofniveaus met de gemeten bodemgehalten uit de OVAM-databank geeft ongeveer een factor 4 aanrijking in huisstof. Indien evenwel afzonderlijke studies genomen worden, dan liggen de verschillen in het bereik 1 – 100.

Om het effect van de binnenhuisbronnen op de blootstelling in te schatten, werd een ruwe berekening gedaan, waarbij de gehalten in binnenlucht met een factor 3 vermenigvuldigd werden en de gehalten in huisstof met een factor 4 vermenigvuldigd werden. Zonder rekening te houden met de bijdrage via voeding, leverde dit een stijging in blootstelling op met ongeveer een factor 2. Voor nitro-PAK's werden dezelfde veronderstellingen genomen,

¹ In dit project wordt hieronder verstaan: de bronnen van PAK's die hun oorsprong niet vinden in het buitenmilieu.

maar ontbreekt informatie om deze veronderstellingen te onderbouwen. Tevens werd voor de parentale PAK's vastgesteld dat de schattingen zeer onzeker en zeer variabel zijn.

De berekende blootstelling voor Vlaanderen werd vergeleken met de schattingen van totale blootstelling in het buitenland. De resultaten voor Vlaanderen liggen in de lijn van de resultaten uit het buitenland. Vergelijking is evenwel moeilijk, omdat het aantal studies dat naar totale blootstelling kijkt beperkt is. Ook werken de problemen met meetbaarheid van de PAK's in lucht en voeding, evenals de verschillen in methodieken door op het resultaat van de blootstellingsbepalingen.

Hoewel het mogelijk was om voor Vlaanderen een schatting te maken van de blootstelling aan PAK's via het milieu, blijven nog heel wat leemten en onzekerheden over en moeten de resultaten met omzichtigheid geïnterpreteerd worden. Het belangrijkste knelpunt is het ontbreken van data met betrekking tot gedrag en voorkomen van afgeleide PAK's. De schattingen voor de afgeleide PAK's zijn dus zeer onzeker.

Tevens ontbreekt voor Vlaanderen informatie over de niveaus van PAK's in het binnenmilieu en de relatie met het buitenmilieu en binnenhuisbronnen. De schattingen werden uitgevoerd op basis van literatuurdata, maar zijn vooral voor huisstof zeer onzeker. Hoewel de uitgangsdia perspectief boden naar het berekenen van een geografisch gedifferentieerde blootstelling, werd dit niet doorgevoerd omwille van de verwachte scheefheid van de bodemconcentraties richting hoge gehalten. Een gedegen verwerking van de bodemconcentraties zou kunnen toelaten toch geografisch gedifferentieerde blootstelling te berekenen.

Het rapport sluit af met een overzicht van de leemten in de kennis en de pistes voor mogelijk vervolgonderzoek voor het geheel van het project.

1 INLEIDING

Voorliggend rapport omvat de uitwerking van WP 6 in het project **Evaluatie van de blootstelling aan PAK's – inventarisatiestudie**. WP 6 heeft tot doel om op basis van de in de voorgaande werkpakketten verkregen informatie een schatting te maken van de blootstelling van de Vlaamse bevolking aan PAK's in het milieu. Tevens wordt aandacht geschonken aan de blootstelling via niet-milieugerelateerde bronnen.

WP 6 maakt gebruik van de informatie uit:

- WP 1 – 2: inventaris van bestaande meetgegevens, bepaling van gidsstoffen;
- WP 4: concentratiemodellering
- WP 5: milieumetingen

Om de blootstelling te bepalen werd een conceptueel model opgesteld, dat de verschillende relevante milieucompartimenten oplist en de relaties tussen deze compartimenten weergeeft. Op basis van dit conceptueel model wordt een vertaling gemaakt naar een wiskundig model dat toelaat de transfers tussen milieucompartimenten te berekenen en vervolgens de blootstelling van de mens te kwantificeren. De blootstelling via het milieu wordt besproken met betrekking tot dominante bronnen, onzekerheden en leemten. Tevens wordt een vergelijking gemaakt met niet-milieugerelateerde bronnen.

In hoofdstuk 2 worden voorafgaandelijk de doelstellingen van het project toegelicht en wordt een samenvatting gegeven van de activiteiten en resultaten in de overige werkpakketten. In hoofdstuk 3 van het rapport wordt het conceptueel model toegelicht en wordt een bespreking gegeven van de informatie (meetgegevens, gemodelleerde data) die beschikbaar is uit de vorige werkpakketten, de aanvullend verzamelde informatie en de gevolgde methodologie om het conceptueel model in te vullen. In hoofdstuk 4 wordt de uitwerking van het wiskundig model beschreven in termen van modelvergelijkingen en parameterwaarden. In hoofdstuk 5 worden de berekeningsresultaten gepresenteerd en besproken, en volgt een vergelijking met beschikbare literatuurgegevens. Tenslotte geeft hoofdstuk 6 de conclusies, leemten in kennis en beleidsaanbevelingen voor het gehele project.

Samenvattende tabellen van gegevens zijn opgenomen in de tekst van het rapport. Alle figuren, en uitgebreide tabellen met data zijn opgenomen in afzonderlijke bijlagen.

2 PROJECTDOELSTELLINGEN EN SAMENVATTING VAN DE WERKPAKKETTEN

2.1 Projectdoelstellingen

Polyaromatische koolwaterstoffen of PAK's zijn een uitgebreide groep van aromatische verbindingen die ontstaan bij onvolledige verbranding van organisch materiaal. Ze kunnen kankerverwekkend, mutageen en mogelijk endocrien verstorend zijn. Het inschatten van de gezondheidsrisico's als gevolg van blootstelling aan PAK's is momenteel zeer moeilijk. Op Vlaams (Steunpunt Milieu en Gezondheid) en op Europees niveau wordt aangegeven dat het noodzakelijk is blootstellings- en effectgegevens te verzamelen en de blootstelling aan PAK's op te volgen.

Om hieraan tegemoet te komen is door het departement LNE, Dienst Milieu en Gezondheid een opdracht uitgeschreven met als hoofddoelstelling de blootstelling van de Vlaamse bevolking aan PAK's te evalueren. Om deze hoofddoelstelling te bereiken, omvat het project de volgende deeltaken:

1. uitwerken van een initieel kader voor groepering en vastlegging van gidsstoffen voor PAK's met biologische relevantie, met het oog op het inschatten van de gezondheidsimpact en het bepalen van indicatoren;
2. inventaris van de beschikbare gegevens omtrent emissies en immissies van PAK's, literatuuronderzoek naar emissie- en immissiepatronen, literatuuronderzoek naar atmosferische reacties en verspreidingspatronen;
3. toepassen van modellen voor het berekenen van de emissies;
4. uitwerken en toepassen van modellen voor het berekenen van immissies, rekening houdend met atmosferische reacties en verspreidingspatronen, toetsing van de berekeningen;
5. uitvoeren van aanvullende metingen voor het invullen van essentiële leemten in de kennis;
6. interpretatie en aanbevelingen met betrekking tot validiteit, betrouwbaarheid en relevantie van de meetmethoden;
7. interpretatie van de informatie naar blootstelling van de Vlaamse bevolking aan PAK's via het milieu.

Dit project kadert in een bredere doelstelling, met name het opstellen van indicatoren voor het inschatten van de gezondheidsimpact van de blootstelling aan PAK's in Vlaanderen en het uitvoeren van een risico-analyse voor blootstelling aan PAK's in Vlaanderen.

2.2 Selectie van gidsstoffen

De uitgebreide rapportage van het werk uitgevoerd met betrekking tot selectie van gidsstoffen is opgenomen in deelrapport "Voorstel gidsstoffen en inventarisatie emissie, immissie en omzettingsreacties" (Cornelis, Bierkens et al. 2005).

Polyaromatische koolwaterstoffen vormen een groep van aromatische verbindingen, die een zeer groot aantal individuele componenten omvat. In deze groep vindt men zowel niet-

afgeleide PAK's, als afgeleide PAK's. In de laatste groep vindt men de nitro- en de oxy-PAK's. De relatieve toxiciteit van de afzonderlijke PAK's is sterk verschillend, bovendien vertonen een deel van de PAK's genotoxische en carcinogene eigenschappen. Omdat het onmogelijk is om alle PAK's te bestuderen, werd een selectie gemaakt van gidsstoffen die op basis van hun voorkomen en mutagene/carcinogene eigenschappen bijzondere aandacht verdienen en die in de verdere studie zoveel als mogelijk meegenomen werden bij de inventarisatie, de modellering van verspreiding en de bepaling van de blootstelling.

Om tot de lijst van gidsstoffen te komen, werd gebruik gemaakt van volgende selectiecriteria:

- concentratie: de geselecteerde stoffen dienen in relevante concentraties voor te komen in de biologisch actieve fracties; minder biologisch potente stoffen die in hoge concentraties voorkomen kunnen ook relevant zijn;
- biologische potentie²: de geselecteerde stoffen dienen een gekende biologische activiteit te hebben; om de verschillende stoffen onderling te kunnen vergelijken werden ze geklasseerd naar lichte, medium, sterke en zeer sterke biologische potentie; de klassering werd gebaseerd op de beschikbare biologische data (specifieke activiteit) en hun klassering door WHO en IARC;
- effectgerichte analyse: bij deze studies werden in de biologisch actieve fracties PAK's en PAK-derivaten geïdentificeerd die significant bijdroegen aan de gemeten biologische activiteit;
- bronspecifiek: stoffen kunnen karakteristiek zijn voor bepaalde emissiebronnen;
- indicatoren luchtkwaliteit: internationale instanties hebben een aantal indicatorstoffen aanbevolen die in aanmerking komen voor monitoring;
- precursoren: bepaalde stoffen die niet of weinig biologisch actief zijn kunnen door atmosferische transformaties omgezet worden tot biologisch potentere derivaten.

In Tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de geselecteerde gidsstoffen en het milieucompartiment waarop hun selectie gebaseerd is.

² bij biologische potentie werd gekeken naar de vorming van DNA-adducten, mutageniteit in bacteriële testsystemen en in menselijke cellijnen; bij de klassering door WHO en IARC werd gekeken naar genotoxiciteit en carcinogeniteit

Tabel 1: Overzicht van geselecteerde gidsstoffen in functie van milieucompartiment

| naam | lucht | water ¹ | bodem |
|---------------------------------------|-------|--------------------|-------|
| fenantreen | +/- | +/- | +/- |
| fluoranteen | + | + | + |
| pyreen | | | + |
| benzo(a)pyreen | + | +/- | +/- |
| cyclopenta[cd]pyreen | + | +/- | +/- |
| benzo(g,h,i)peryleen | + | +/- | +/- |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | + | +/- | +/- |
| benzo(b)fluoranteen | + | +/- | +/- |
| benzo(k)fluoranteen | + | +/- | +/- |
| dibenzo(a,h)antraceen | + | +/- | +/- |
| dibenzo(a,l)pyreen | +/- | | |
| nitronaftalenen | +/- | | |
| 2-nitrofluoranteen | + | | |
| 1-nitropyreen | + | + | |
| 6H-benzo[cd]pyren-6-on | + | | |
| 7H-benz[de]antracen-7-on (benzantron) | + | | |
| 3-nitrobenzantron | + | +/- | + |
| 2-N-6H-dibenzo[bd]pyran-6-on | + | | |
| 4-N-6H-dibenzo[bd]pyran-6-on | +/- | | |
| dinitropyrenen | | | + |

+: geschikt als indicator; +/-: mogelijk geschikt als indicator

¹: inclusief waterbodem

2.3 Inventaris van beschikbare informatie

De uitgebreide rapportage van het werk uitgevoerd met betrekking tot de inventaris van gegevens is opgenomen in deelrapport “Voorstel gidsstoffen en inventarisatie emissie, immissie en omzettingsreacties” (Cornelis, Bierkens et al. 2005).

2.3.1 Emissie naar lucht

De PAK-emissie naar lucht is het gevolg van antropogene en natuurlijke bronnen. Natuurlijke bronnen zijn bosbranden, vulkaanuitbarstingen, biosynthese en langzame degradatie van biologisch materiaal. Antropogene bronnen vormen het grootste deel van de emissie en zijn onder te verdelen in stationaire bronnen en mobiele bronnen:

- stationaire bronnen: residentiële verwarming vooral bij gebruik van steenkool en hout; industrie met vooral cokesproductie, asfaltproductie en asfaltverwerking, productie en gebruik van houtbeschermingsmiddelen, gebruik van teerproducten voor schepen, ijzer- en staalindustrie, non-ferro; kracht- en warmteproductie; verbrandingsprocessen en open vuren;
- mobiele bronnen: verkeer.

De schatting van de emissie naar lucht gebeurde voor de sectoren, zoals gebruikt in MIRA-T en maakte gebruik van emissiejaarverslagen, collectieve emissieregistratie, brandstofgegevens voor verkeer en gebouwenverwarming gekoppeld aan emissiefactoren uit de literatuur. Bij het opmaken van de inventaris moet rekening gehouden worden met het gebrek aan volledige datareeksen, ontbrekende of beperkte meetresultaten voor bepaalde sectoren en het feit dat niet altijd dezelfde PAK's gemeten worden of de gerapporteerde PAK's niet altijd eenduidig gedefinieerd zijn. Het overzicht van de berekende emissies voor het jaar 2002 wordt weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2: Bijdragen van de verschillende doelgroepen en totale PAK-emissie in Vlaanderen anno 2002

| Bevolking | EF in g/ton | Brandstofverbruik in ton | Emissie kg/jaar | % |
|----------------------------|---------------------------|--|-------------------------------|--------------|
| <i>Totaal</i> | | | <i>240 631</i> | <i>70,10</i> |
| Kachel + steenkool | 0,7 | 95 550 | 67 | 0,02 |
| Kachel + stookolie | 1,0 | 2 353 060 | 2 353 | 0,69 |
| Kachel+onbehandeld hout | 236,8 | 701 813 | 166 189 | 48,41 |
| Kachel+behandeld hout | 466,0 | 88 517 | 41 249 | 12,01 |
| Open haard+onbeh. hout | 23,6 | 87 255 | 2 059 | 0,60 |
| Kachels + afval* | 2 230 | 8 886 | 19 816 | 5,77 |
| Open ton+tuinafval + afval | 651 | 12 947 | 8 429 | 2,46 |
| Open vuur+tuinafval+afval | 36,2 | 12 947 | 469 | 0,14 |
| Industrie | EJV in kg/jaar | Coll. Bijschatting In kg/jaar | Emissie in kg/jaar | % |
| <i>Totaal</i> | | | <i>28 611</i> | <i>8,33</i> |
| Chemische nijverheid | 95 | 228 | 323 | 0,09 |
| Ijzer & staal | 570 | 382 | 952 | 0,28 |
| Non-ferro | | 42 | 42 | 0,01 |
| Metaalverwerkend | 1 902 | 108 | 2 010 | 0,59 |
| Minerale niet-metaalprod. | | 101 | 101 | 0,03 |
| Scheepswerven | | | 415 | 0,12 |
| Hout & houtbescherming | | 18 945 | 18 945 | 5,52 |
| Voeding & textiel | | 499 | 499 | 0,15 |
| Papier & drukkerijen | | 52 | 52 | 0,02 |
| Bouw, asfalt, rubber | | | 257 | 0,07 |
| Wegenbouw | | | 215 | 0,06 |
| Beton- & staalbescherming | | | 4 800 | 1,40 |

Tabel 2 (vervolg): Bijdragen van de verschillende doelgroepen en totale PAK-emissie in Vlaanderen anno 2002

| Verkeer en vervoer | | Emissie in kg/jaar | % | |
|---------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------|----------|
| <i>Totaal</i> | | 70 851 | 20,64 | |
| Personenwagens | | 63 178 | 18,40 | |
| Bussen | | 74 | 0,02 | |
| Motorrijwielen | | 175 | 0,05 | |
| Lichte vrachtwagens | | 4 584 | 1,34 | |
| Zware vrachtwagens | | 1 133 | 0,33 | |
| Dieseltreinen | | 384 | 0,11 | |
| Binnenvaartschepen | | 1 304 | 0,38 | |
| Luchtvaart | | 20 | 0,01 | |
| Energie en water | | EJV in kg/jaar | Emissie in kg/jaar | % |
| <i>Totaal</i> | | | 1 000 | 0,29 |
| Steenkool en cokes | 0 | | 0 | 0,00 |
| Raffinaderijen | 242 | | 242 | 0,07 |
| Gas en elektriciteit | 758 | | 758 | 0,22 |
| Landbouw | EF in kg/PJ | Brandstofverbruik in PJ | Emissie in kg/jaar | % |
| <i>Totaal</i> | | | 560 | 0,16 |
| Land- & tuinbouw | | | | |
| Stookolie | 23,889** | 0,9 | 25 | 0,01 |
| Steenkool | 27,866** | 22,4 | 535 | 0,16 |
| Handel en diensten | EF | Hoeveelheden | Emissie in kg/jaar | % |
| <i>Totaal</i> | | | 1 616 | 0,47 |
| Afvalverbranding | 29 mg/ton | 1 232 068 ton | 35,72 | 0,01 |
| Gebouwenverwarming | | | | |
| Stookolie | 27,866kg/PJ | 19,4 PJ | 540,6 | 0,16 |
| Hout (ind stookinst.) | 2 g/ton | 520 000 ton | 1 040 | 0,30 |
| Algemeen totaal | | | 343 269 | |

EF: emissiefactor

EJV: emissiejaarverslag

*: in de studie van Van Rompaey et al (2001) werd een scenario uitgewerkt waarbij ervan uitgegaan werd dat voor hout en steenkoolkachels ongeveer 1% huishoudelijk afval wordt bijgestookt. Als emissiefactor hiervoor werd in de literatuur 2230 g/ton opgegeven. Hierbij dient evenwel aangegeven dat slechts één waarde werd teruggevonden.

** : Deze emissiefactoren komen overeen met respectievelijk 1 g/ton (23,889 kg/PJ) en 0,7 g/ton (27,886 kg/PJ)

Voor een aantal activiteiten is het mogelijk het PAK-profiel weer te geven. Voor verbranding van huishoudelijk afval werd vastgesteld dat 60% van de emissie afkomstig was van fenantreen, gevolgd door fluoranteen, pyreen en chryseen.

Voor gebouwenverwarming met steenkool en hout werd vastgesteld dat meer dan de helft van de emissie bestaat uit naftaleen, gevolgd door fenantreen, en acenaftyleen. Ook bij de verbranding van tuinafval in tonnetjes en open vuren wordt de emissie gedomineerd door naftaleen, gevolgd door acenaftyleen en fenantreen.

Bij Vlaamse asfaltcentrales werd de emissie gedomineerd door naftaleen (gemiddeld 77 %). Een veel kleinere bijdrage wordt geleverd door fenantreen, acenaftyleen en fluoreen (enkele %).

Bij het wegverkeer wordt de emissie eveneens gedomineerd door naftaleen (> 80 %), fenantreen maakt ongeveer 4 % uit van de emissie, en wordt gevolgd door fluoranteen, acenaftaleen en pyreen.

2.3.2 Immissie in lucht

De gegevens voor lucht en depositie werden bijeengebracht uit de jaarverslagen van de VMM, beschikbare overzichtsrapporten (MIRA-T) en een studie met betrekking tot de genotoxiciteit en mutageniteit van lucht.

VMM meet sinds 1993 PAK's³ op filters, waarop alleen de op deeltjes voorkomende fractie geïncubateerd wordt. In 2002 werden op 7 plaatsen de 16 PAK's⁴ van EPA in depositie gemeten. In 2002 werden op enkele filters ook 6 nitro-PAK's gemeten (2-nitrofluoreen, 9-nitroantracene, 2-nitrofluoranteen, 3-nitrofluoranteen, 1-nitropyreen en 2-nitropyreen). De resultaten in lucht (filter) zijn weergegeven in Tabel 3. De resultaten voor de nitro-PAK's zijn opgenomen in Tabel 4. Het overzicht van de depositieresultaten voor de periode mei-juni 2002 is opgenomen in Tabel 5.

Tabel 3: Overzicht van de gemiddelde jaarconcentraties, de minimum- en de maximumwaarden van 10 PAK's op filter op een aantal locaties in Vlaanderen in 2002

| | Gemiddelde jaarconcentratie in ng/m ³ | Minimum jaarconcentratie in ng/m ³ | Maximum jaarconcentratie in ng/m ³ |
|---|--|---|---|
| <i>Laagvolumebemonsteraar: 8 meetplaatsen</i> | | | |
| Fluoranteen | 0,43 | 0,20 | 0,61 |
| Pyreen | 0,19 | 0,12 | 0,31 |
| Benzo(a)antracene | 0,11 | 0,06 | 0,16 |
| Chryseen | 0,28 | 0,14 | 0,63 |
| Benzo(b)fluoranteen | 0,43 | 0,24 | 0,67 |
| Benzo(k)fluoranteen | 0,18 | 0,10 | 0,26 |
| Benzo(a)pyreen | 0,22 | 0,13 | 0,30 |
| Indeno(1,2,3,c,d)pyreen | 0,19 | 0,03 | 0,30 |
| Dibenzo(a,h)antracene | 0,55 | 0,37 | 0,87 |
| Benzo(g,h,i)peryleen | 0,44 | 0,28 | 0,60 |
| Totaal | 3,02 | 2,17 | 3,79 |
| <i>Hoogvolumebemonsteraar: 4 meetplaatsen</i> | | | |
| Fluoranteen | 1,12 | 0,58 | 1,81 |
| Pyreen | 0,64 | 0,37 | 0,94 |
| Benzo(a)antracene | 0,40 | 0,22 | 0,71 |
| Chryseen | 0,92 | 0,51 | 1,42 |

³ fluoranteen, pyreen, benzo(a)antracene, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenzo(a,h)antracene en benzo(g,h,i)peryleen

⁴ bijkomend: naftaleen, acenaftyleen, acenaftaleen, fluoreen, fenantreen, antracene

| | Gemiddelde jaarconcentratie in ng/m ³ | Minimum jaarconcentratie in ng/m ³ | Maximum jaarconcentratie in ng/m ³ |
|-------------------------|--|---|---|
| Benzo(b)fluoranteen | 0,77 | 0,45 | 1,12 |
| Benzo(k)fluoranteen | 0,37 | 0,19 | 0,63 |
| Benzo(a)pyreen | 0,56 | 0,24 | 0,92 |
| Indeno(1,2,3,c,d)pyreen | 0,31 | 0,14 | 0,46 |
| Dibenzo(a,h)antraceen | 0,59 | 0,24 | 1,18 |
| Benzo(g,h,i)peryleen | 0,63 | 0,26 | 1,13 |
| Totaal | 6,32 | 3,29 | 10,45 |

Tabel 4: Jaargemiddelde concentraties in ng/m³ voor enkele nitro-PAK's in Vlaanderen in 2002

| Locatie | Aantal metingen | 2NF | 9NA | 2NFA | 3NFA | 1NP | 2NP | Som NPAK |
|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| Aarschot | 50 | 0,007 | 0,234 | 0,106 | 0,008 | 0,020 | 0,015 | 0,390 |
| Borgerhout | 74 | 0,004 | 0,190 | 0,143 | 0,003 | 0,035 | 0,028 | 0,403 |
| Zelzate | 69 | 0,002 | 0,152 | 0,142 | 0,003 | 0,016 | 0,027 | 0,342 |
| Zelzate C. | 69 | 0,002 | 0,195 | 0,117 | 0,005 | 0,026 | 0,027 | 0,372 |

2NF: 2-nitrofluoreen, 9NA: 9-nitroantraceen, 2-NFA: 2-nitrofluoranteen, 3-NFA: 3-nitrofluoranteen, 1NP: 1-nitropyreen, 2NP: 2-nitropyreen, NPAK: nitro-PAK's

In een onderzoeksproject van de Universiteit Gent (Du Four, Van Larebeke et al. 200X) werd de verdeling van PAK's over deeltjes- en gasfase in een hoogvolumebemonsteraar nagegaan. De metingen op filter en op PUF (respectievelijk deeltjes en gasfase) toonden aan dat een aanzienlijk deel van de laagmoleculaire PAK's in de gasfase teruggevonden wordt in de hoog-volumebemonsteraar. Pas vanaf benzo(a)pyreen bevindt 80 % of meer van de PAK's zich op de filter.

Tabel 5: Overzicht van de gemiddelde, de minimum en de maximumdepositie op 6 meetplaatsen in Vlaanderen (achtergrondlocatie wordt niet mee gerekend), periode mei-juni 2002

| Component | Gemiddelde conc µg/m ² .d | Minimum conc. µg/m ² .d | Maximum conc. µg/m ² .d |
|---------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Naftaleen | 0,32 | 0,22 | 0,44 |
| Acenaftyleen | 0,17 | 0,17 | 0,17 |
| Acenafteen | 0,27 | 0,17 | 0,52 |
| Fluoreen | 0,17 | 0,17 | 0,17 |
| Fenantreen | 0,60 | 0,26 | 1,50 |
| Antraceen | 0,18 | 0,17 | 0,20 |
| Fluoranteen | 0,66 | 0,17 | 2,40 |
| Pyreen | 0,52 | 0,17 | 1,80 |
| Benzo(a)antraceen | 0,36 | 0,17 | 1,30 |
| Chryseen | 0,33 | 0,17 | 1,10 |
| Benzo(b)fluoranteen | 1,50 | 0,17 | 7,30 |
| Benzo(k)fluoranteen | 0,20 | 0,17 | 0,26 |

| | | | |
|------------------------|-------------|------|------|
| Benzo(a)pyreen | 0,40 | 0,17 | 1,40 |
| Indeno(1,2,3,c,d)pyree | 0,51 | 0,34 | 1,30 |
| Dibenzo(a,h)antraceen | 0,34 | 0,34 | 0,34 |
| Benzo(g,h,i)peryleen | 0,48 | 0,34 | 1,10 |
| Totaal | 7,00 | | |

In de immissie worden als belangrijkste componenten fluoranteen, benzo(b)fluoranteen, dibenzo(a,h)antraceen en benzo(g,h,i)peryleen teruggevonden. Benzo(a)pyreen draagt bij voor 7 – 8 % in de concentraties. Bij de depositie worden hoofdzakelijk naftaleen en fenantreen teruggevonden, gevolgd door fluoranteen. Benzo(a)pyreen maakt ongeveer 1,18 % uit in de totale depositie.

2.3.3 Omzettingsreacties in lucht

De verdeling van PAK's over deeltjesfase en gasfase wordt onder meer bepaald door de dampspanning van de PAK, de temperatuur, de deeltjesconcentratie en de luchtvochtigheid. In beide fasen kunnen omzettingsreacties optreden, die leiden tot een afname van de initiële PAK-concentraties, en aanleiding kunnen geven tot de aanwezigheid van afgeleide (oxy- en nitro-) PAK's.

In de gasfase komen vooral 2- tot 4-ring PAK's voor. De omzettingen worden gecontroleerd door fotolyse, door reactie met hydroxylradikalen, nitraatradikalen en ozon. De reacties met hydroxyl- en nitraatradikalen zijn meestal de belangrijkste processen. Reactiesnelheden en resulterende omzettingsproducten in termen van nitro- en oxy-PAK's zijn onderzocht door een aantal auteurs. Nitro-PAK's, ontstaan uit pyreen en fluoranteen condenseren vaak op deeltjes.

Bij PAK's gesorbeerd aan deeltjes is fotolyse het belangrijkste degradatieproces, de associatie met deeltjes biedt bescherming tegen reactieve radikalen. Hoewel reactiesnelheden gepubliceerd zijn voor PAK's op deeltjes en op inerte dragers, blijkt de kennis onvoldoende om toe te passen in atmosferische modellering.

2.3.4 Emissie naar water

De emissies van PAK's naar oppervlaktewater zijn het gevolg van directe bedrijfsafvallozingen, run-off van bestrating en natte depositie uit lucht. De geïnventariseerde cijfers met betrekking tot emissie naar oppervlaktewater zijn weergegeven in Tabel 6.

Tabel 6: Totale PAK⁵ emissie (kg) naar water in Vlaanderen

| Sector | 1999 (Bayens 2002) | 2001 (OSPAR) |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------|
| Houtverduurzaming | 548 | 7 |
| Scheepswerven/binnenscheepvaart | 395 | 1100/10 000* |
| IJzer en staal | 100 | |
| Cokesovens | | 1000 |
| Verkeer | - | |
| Wegenbouw | 82 ⁽²⁾ | |
| Beton en staalbewerking | 1232 | |

*: inclusief diffuse bronnen

De totale jaarvracht aan PAK's, berekend op basis van de emissiejaarverslagen van bedrijven, bedroeg 34 ton voor het jaar 2002. Naftaleen en fenantreen maken systematisch een vrij belangrijk deel van de emissie uit (> 10%), acenaftyleen wordt in belangrijke mate teruggevonden bij de emissies van de metaalsector. Ook fluoreen en pyreen zijn significante PAK's in emissies naar water. De variatie op de bijdragen is evenwel groot.

Gegevens over emissie naar grondwater zijn niet gekend. Gezien de sterke sorptie aan bodemmateriaal worden weinig PAK's verwacht in grondwater, tenzij als gevolg van directe lozingen of zeer sterke bodemverontreiniging, waardoor vrij product naar het grondwater getransporteerd wordt.

2.3.5 Immissie in water

PAK's hebben in water een sterke neiging om aan deeltjes te sorberen. Daardoor komt ook een groot deel van de PAK's in het sediment terecht. Door beperkte verspreiding worden grote verschillen in concentraties teruggevonden per waterloop.

VMM analyseert 18 PAK's in oppervlaktewater (benzo(e)pyreen en peryleen bijkomend aan de 16 EPA PAK's). De hoogste concentraties in water worden weergevonden voor fenantreen, naftaleen, acenaftteen, antraceen en pyreen. In waterbodemp worden de hoogste concentraties gevonden voor fenantreen, naftaleen, acenaftteen en acenaftyleen. De waarden voor het jaar 2003 zijn opgenomen in Tabel 7. Analyse van oppervlaktewaters bestemd voor de productie van drinkwater, toonde aan dat alle concentraties beneden 5 ng/l lagen, met uitzondering van naftaleen, fenantreen en fluorantteen, waar de variatie op de concentraties vrij groot was.

⁵ In het stoffstromendossier worden de 10 PAK's geïnventariseerd die eveneens geselecteerd werden door het Nederlandse Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM).

Tabel 7: Gemiddelde waarden en bereik (ng/l) van de meetgegevens voor alle Vlaamse meetpunten in oppervlaktewater en waterbodem voor het jaar 2003 (bron: VMM)

| Parameter | oppervlaktewater (ng/l) | | waterbodem (mg/kg ds) | |
|----------------------|-------------------------|----------|-----------------------|--------------------------|
| | gemiddelde | bereik | gemiddelde | bereik |
| acenaftteen | 66,70 | 2- 6400 | 1,66 | 1.10 ⁻⁵ - 500 |
| acenaftyleen | 2,21 | 2- 43 | 1,65 | 1.10 ⁻⁵ - 500 |
| antraceen | 17,50 | 0,5- 970 | 0,17 | 1.10 ⁻⁵ - 81 |
| benzo(a)antraceen | 27,95 | 1- 860 | 0,43 | 1.10 ⁻⁵ - 137 |
| benzo(a)pyreen | 19,72 | 1- 370 | 0,44 | 1.10 ⁻⁵ - 116 |
| benzo(b)fluoranteen | 26,56 | 1- 440 | 0,47 | 0 - 131 |
| benzo(e)pyreen | 31,59 | 4- 750 | 0,90 | 2.10 ⁻⁴ - 218 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 17,67 | 1- 260 | 0,32 | 1.10 ⁻⁵ - 89 |
| benzo(k)fluoranteen | 11,29 | 1- 280 | 0,24 | 1.10 ⁻⁵ - 56 |
| chryseen | 39,95 | 1- 810 | 0,52 | 1.10 ⁻⁵ - 140 |
| dibenzo(ah)antraceen | 4,17 | 1- 270 | 0,14 | 1.10 ⁻⁵ - 100 |
| fenantreen | 163,98 | 5- 8200 | 0,77 | 1.10 ⁻⁵ - 688 |
| fluoranteen | 98,40 | 9- 4100 | 0,98 | 1.10 ⁻⁵ - 439 |
| fluoreen | 54,20 | 1- 3100 | 0,33 | 1.10 ⁻⁵ - 258 |
| indenopyreen | 14,92 | 1- 280 | 0,35 | 1.10 ⁻⁵ - 98 |
| naftaleen | 112,15 | 3- 6700 | 1,92 | 2.10 ⁻⁵ - 500 |
| peryleen | 6,35 | 1- 360 | 0,18 | 1.10 ⁻⁵ - 44 |
| pyreen | 83,33 | 4- 2600 | 0,71 | 1.10 ⁻⁵ - 249 |

Voor de inventaris van de concentraties in het grondwater werd gebruik gemaakt van de databank van OVAM met gegevens van de resultaten van bodemonderzoeken. De gegevens in deze databank zijn met grote waarschijnlijkheid niet representatief voor het niveau van PAK's in Vlaanderen omdat de resultaten vooral afkomstig zijn van terreinen waarop een verdachte activiteit heeft plaatsgevonden (niet noodzakelijk gerelateerd aan PAK-emissies), zodat een oververtegenwoordiging van hoge concentraties verwacht wordt. Verwerking van de gegevens werd uitgevoerd voor benzo(a)pyreen en PAK-totaal. De cumulatieve frequentieverdeling toont aan dat ongeveer 50 % van de metingen een gehalte benzo(a)pyreen lager dan 0,025 µg/l vertoont, meer dan 90% van de metingen heeft een gehalte lager dan 0,1 µg/l, terwijl het maximum 25 µg/l bedroeg. Een gelijkaardig beeld wordt verkregen voor de 16 EPA PAK's, met een 50-percentiel van 0,5 µg/l, ongeveer 90 % van de resultaten lager dan 2 µg/l en een maximum van 50 µg/l (let op: in deze dataset werden alleen punten meegenomen waarvoor 16 EPA PAK's gemeten werden). Indien de punten op kaart uitgezet worden, dan zijn de hoogste concentraties te vinden rond de steden Antwerpen, Gent, Oostende en de regio Machelen/Vilvoorde.

Naftaleen vertoont de hoogste bijdrage in de PAK-concentraties in grondwater. Het is ook de meest mobiele PAK.

2.3.6 Emissie naar bodem

De aanwezigheid van PAK's in bodem wordt veroorzaakt door lokale activiteiten en door atmosferische depositie. Cijfers met betrekking tot de impact van deposities van PAK's op bodemkwaliteit zijn niet beschikbaar. Indicaties zijn te vinden in de depositiemetingen. De

impact van lokale activiteiten is variabel. Bepaalde activiteiten, zoals de aanwezigheid van gasfabrieken, hebben plaatselijk geleid tot zeer hoge PAK-concentraties in de bodem. Ook de aanwezigheid van cokesfabrieken en het uitstrooien van kachelas in tuinen leidde tot verhoogde lokale concentraties in de bodem. Aanrijking langs drukke verkeerswegen wordt teruggevonden tot op een afstand van zo'n 50 meter.

2.3.7 Immissie in bodem

Voor de inventaris van de concentraties in de bodem werd gebruik gemaakt van de databank van OVAM met gegevens van de resultaten van bodemonderzoeken. De gegevens in deze databank zijn met grote waarschijnlijkheid niet representatief voor het niveau van PAK's in Vlaanderen omdat de resultaten vooral afkomstig zijn van terreinen waarop een verdachte activiteit heeft plaatsgevonden (niet noodzakelijk gerelateerd aan PAK-emissies), zodat een oververtegenwoordiging van hoge concentraties verwacht wordt. Verwerking van de gegevens werd uitgevoerd voor benzo(a)pyreen en PAK-totaal. De cumulatieve frequentieverdeling toont aan dat 50 % van de metingen een gehalte benzo(a)pyreen lager dan 0,04 mg/kg ds vertoont, meer dan 90% van de metingen heeft een gehalte lager dan 2 mg/kg ds, terwijl het maximum 100 mg/kg ds bedroeg. Een gelijkaardig beeld wordt verkregen voor de 16 EPA PAK's, met een 50-percentiel van 0,5 mg/kg ds, ongeveer 90 % van de resultaten lager dan 2 mg/kg ds en een maximum van 50 mg/kg ds (let op: in deze dataset werden alleen punten meegenomen waarvoor 16 EPA PAK's gemeten werden). Indien de punten op kaart uitgezet worden, dan zijn de hoogste concentraties te vinden rond de steden Antwerpen en Gent, en in de regio's Boom/Hemiksem, Mechelen en Machelen/Vilvoorde. Ook rond Kortrijk, Roeselare, Brugge, Zeebrugge en Oostende zijn zones met hogere concentraties zichtbaar.

Fluoranteen vertoont over het algemeen de hoogste bijdrage in de PAK-concentraties, gevolgd door fenantreen en naftaleen.

2.3.8 Niveaus in biota

PAK's kunnen accumuleren in aquatische biota via water, sediment en voedsel. De bioconcentratiefactoren voor waterorganismen zijn over het algemeen hoger naarmate het moleculair gewicht van de PAK toeneemt. Er wordt een grote spreiding binnen groepen vastgesteld, deze variatie kan mede veroorzaakt worden door verschillen in vetgehalte van het organisme en in organische koolstofgehalte in het milieu. In hogere organismen worden PAK's gemetaboliseerd en omgezet tot meer hydrofiele verbindingen, die uitgescheiden kunnen worden, maar ook meer toxisch kunnen zijn. Enkele organismen zoals fytoplankton, bepaalde vormen van zoöplankton en weekdieren zoals de mossel, zijn niet in staat tot metabolisatie en accumuleren PAK's zoals kan voorspeld worden uit de octanol-waterverdelingscoëfficiënt van de PAK's.

Metingen van PAK's in waterorganismen zijn nauwelijks beschikbaar, omwille van hun gekende metabolisatie.

Ook in hogere terrestrische organismen, die deel uitmaken van de voeding van de mens, worden PAK's gemetaboliseerd. Opnieuw is het aantal gegevens met betrekking tot

gehalten in dierlijke weefsels zeer beperkt. Enkele data zijn beschikbaar voor verontreinigde locaties in Vlaanderen, meer bepaald voor melkstal. Deze tonen aan dat in een gebied verontreinigd door atmosferische depositie toch wel een toename in concentraties kan optreden. De oorsprong van deze verhoogde concentraties kan resulteren uit verhoogde gehalten in voeder, inname van bodemdeeltjes door vee of inademing van lucht.

Aanrijking in planten resulteert uit verschillende processen: opname vanuit de bodem, opname vanuit de lucht via gas- en deeltjesfase, overdracht via opspattende bodemdeeltjes. Verschillende modellen zijn beschikbaar, die de concentraties van PAK' in planten voorspellen op basis van de eigenschappen van de PAK's, de karakteristieken van de plant (vb: oppervlakte/volumeverhouding, vetgehalte, groeisnelheid). De validatie van deze modellen is evenwel moeilijk. Verschillende modellen worden besproken in het uitgebreide rapport. Gemeten waarden in planten zijn beschikbaar in de literatuur, data zijn beschikbaar voor Vlaanderen in de omgeving van één verontreinigde locatie.

2.3.9 Blootstelling van de bevolking

De actuele blootstelling van mensen aan PAK's kan gemeten worden via verschillende biomerkers, zoals hydroxy-derivaten en PAK-DNA-adducten. Doordat PAK's ook in het menselijk lichaam niet accumuleren, kan alleen actuele blootstelling gemeten worden.

Vaak wordt 1-OH-pyreen (metabool van pyreen) gemeten als merker voor humane blootstelling aan PAK's, het is een gevoelige en gevalideerde parameter. Dit is ook het geval in de Vlaamse Humane Biomonitoringsstudie. De resultaten van de gegevens van de pilootstudie voor verschillende leeftijdsgroepen en 3 locaties zijn weergegeven in Tabel 8.

Tabel 8: Concentratie van 1-hydroxypyreen in urine ($\mu\text{g/g creatinine}$) in 3 leeftijdsgroepen op 3 Vlaamse locaties (geometrisch gemiddelde en 95% betrouwbaarheidsinterval (1999) (tabel overgenomen uit Wevers et al., 2003)

| groep | Peer (weinig industrieel) | Wilrijk (verbrandingsoven) | Hoboken (industrie) |
|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 17-18 jarigen (gemengd) | 0,071 (0,058-0,086) | 0,088 (0,07 – 0,112) | 0,046 (0,035-0,062) |
| 21- 40 jarigen (mannen) | 0,061 (0,051 – 0,072) | 0,072 (0,06 – 0,086) | 0,053 (0,037-0,077) |
| 50 - 65 jarigen (vrouwen) | 0,109 (0,089 – 0,133) | 0,090 (0,07 – 0,115) | 0,077 (0,065 – 0,09) |

De gemeten gehalten zijn laag (factor 10-100) in vergelijking met de literatuurgegevens.

2.4 Modellerings van de emissie

De uitgebreide rapportage van het werk uitgevoerd met betrekking tot de modellering van de emissie is opgenomen in deelrapport “WP3: emissiemodellering PAK's” (Deutsch, Van de Vel et al. 2005).

Voor de modellering van de emissies werd een selectie uitgevoerd van PAK's, opgenomen in de lijst van gidsstoffen. Als criteria werden hierbij gebruikt: beschikbaarheid van emissiegegevens of emissieprofielen, beschikbaarheid van gegevens met betrekking tot omzettingsreacties (vorming secundaire PAK's) en beschikbaarheid van validatiegegevens. Na toepassing van de criteria werden volgende PAK's weerhouden:

- benzo(a)pyreen (primaire PAK)
- benzo(b)fluoranteen (primaire PAK)
- benzo(k)fluoranteen (primaire PAK)
- indeno(1,2,3-cd)pyreen (primaire PAK)
- 1-nitropyreen (primaire PAK)
- fluoranteen (2-, 7-, en 8-nitrofluoranteen)
- pyreen (2- en 4-nitropyreen).

Voor de emissiemodellering moet rekening gehouden worden met Vlaamse gegevens en met emissies op Europees niveau, die zullen bijdragen tot de immissie in Vlaanderen. Voor de Vlaamse gegevens werd een opsplitsing gemaakt naar sectoren (bevolking, energie, industrie, transport, landbouw, handel en diensten) en werden de totale PAK-emissies omgerekend met behulp van het emissieprofiel per sector. Op Europees niveau werden voor benzo(a)pyreen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen en indeno(1,2,3-cd)pyreen de geografisch verdeelde emissievelden van MSC-E (Meteorological Synthesizing Centre East) verkregen. De sectorverdeling gebeurde op basis van de data uit Denemarken. Voor de overige PAK's werd vertrokken van de globale PAK-emissievelden en werd een verdeling over de individuele PAK's en over de sectoren toegepast. De gevolgde werkwijze wordt uitgebreid toegelicht in het afzonderlijke rapport, waarin tevens de ruimtelijke emissiebeelden weergegeven zijn.

2.5 Bijkomende metingen

De uitgebreide rapportage van het werk uitgevoerd met betrekking tot het proefproject is opgenomen in deelrapport "WP 5: Proefproject - meetresultaten" (Van De Weghe, Vanermen et al. 2005). De validatie van de analysemethode is beschreven in deelrapport "WP 7: Validatierapport - De bepaling van nitroPAK in filters, PUF's en depositiekruiken met GC/HRMS" (Van De Weghe, Vanermen et al. 2005).

Voorafgaand aan de uitvoering van de meetcampagne, werd een methode op punt gesteld voor de bepaling van 6-nitro-PAK's op filter, PUF en in depositie. Filters en PUFs worden na dopering met interne standaarden Soxhlet geëxtraheerd met hexaan. Waterige stalen van depositie worden na dopering met interne standaarden geëxtraheerd via een C18-disk, gevolgd door Soxhlet-extractie met dichloormethaan. De procedure geschiedt zoveel mogelijk onder afscherming van licht. Het extract wordt gefractioneerd over silica en fractie 3 wordt gevolgd door een GC/HRMS bepaling na indamping tot 100 µg/l en solventwissel naar iso-octaan.

Validatie toont aan dat meer dan 90 % van de nitro- en oxy-PAK's voorkomen in fractie 3. Lineariteit werd bepaald en hieruit bleek dat enkel voor 2-nitrofluoranteen voldoende lineariteit werd vastgesteld. De responscurven werden evenwel voor alle PAK's zeer goed benaderd door een kwadratische curve.

De bepalingsgrens op basis van standaarden bedraagt 0,1 pg/m³, met uitzondering van nitrobenzantron waarvoor de bepalingsgrens 1,1 pg/m³ bedraagt. Terugvinding, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid en meetonzekerheid werden eveneens bepaald.

Voor de meetcampagne werden 6 locaties geselecteerd, waarvan 2 achtergrondlocaties (Peer en Mol) en 4 gebieden onder de invloed van bronnen (Borgerhout: verkeer; Antwerpse haven: raffinaderijen; Gentse haven: Sidmar, kanaalzone; Arendonk: hoge woondichtheid, hout- en kolenstook). Op elk van de meetplaatsen werd bemonsterd in de periode januari-februari 2005 en mei – juni 2005. Telkens werden 3 depositiekruiken geplaatst voor een periode van 2 x 14 dagen; luchtstalen op filter en op PUF werden in dezelfde periode genomen. Depositie werd gemeten met Bergerhoff-kruiken, de meting van PAK's in lucht gebeurde met GPS-1 bemonsteraars. Deze laatste bemonsteraars hebben tegenover het Digitel-type het voordeel dat er een lagere turbulentie is en de temperatuur in het toestel minder hoog oploopt, waardoor reacties in het systeem beperkt blijven. Nitro-PAK's werden geanalyseerd volgens de hierboven beschreven techniek. De overige PAK's en oxy-PAK's werden semi-kwantitatief bepaald via GC-LRMS screening op fractie 2 en 3.

De resultaten van de analyses op de luchtstalen zijn opgenomen in Tabel 9 (winter) en Tabel 10 (zomer)

Tabel 9: Concentraties van nitro-PAK's in de lucht (winter)

| | Antwerpen PlantinMoretuslei | | | Antwerpen Polderdijkweg | | |
|---------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| | PUF | Filter | Totaal | PUF | Filter | Totaal |
| | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ |
| 1-Nitronaftaleen | 24,0 | 1,2 | 25,2 | 13,8 | 0,7 | 14,4 |
| 2-Nitronaftaleen | 24,7 | 1,0 | 25,7 | 25,5 | 0,5 | 25,9 |
| 2-Nitrofluoranteen | 1,15 | 59,1 | 60,2 | 3,2 | 60,9 | 64,1 |
| 1-Nitropyreen | < 0,5 | 21,7 | 21,7 | < 0,5 | 28,0 | 28,0 |
| 2-Nitropyreen | < 0,5 | 20,8 | 20,8 | 0,5 | 13,6 | 14,1 |
| 3-Nitrobenzanthrone | < 4 | < 10 | < 14 | < 7 | < 8 | < 15 |
| | Zelzate Wachtebekestraat | | | Mol domein VITO | | |
| | PUF | Filter | Totaal | PUF | Filter | Totaal |
| | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ |
| 1-Nitronaftaleen | 23,9 | 0,7 | 24,5 | 12,5 | 0,4 | 13,0 |
| 2-Nitronaftaleen | 21,1 | 0,8 | 22,0 | 16,7 | 0,5 | 17,2 |
| 2-Nitrofluoranteen | 6,3 | 63,4 | 69,7 | 4,2 | 51,9 | 56,1 |
| 1-Nitropyreen | < 0,5 | 16,7 | 16,7 | < 0,5 | 4,3 | 4,3 |
| 2-Nitropyreen | < 0,6 | 17,3 | 17,3 | < 0,5 | 17,1 | 17,1 |
| 3-Nitrobenzanthrone | < 12 | < 11 | < 23 | < 7 | < 15 | < 22 |
| | Arendonk Hovestraat | | | Peer Industrieweg | | |
| | PUF | Filter | Totaal | PUF | Filter | Totaal |
| | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ |
| 1-Nitronaftaleen | 14,9 | 0,6 | 15,5 | 41,2 | 1,8 | 43,0 |
| 2-Nitronaftaleen | 17,9 | 0,6 | 18,5 | 48,9 | 2,9 | 51,8 |
| 2-Nitrofluoranteen | 3,0 | 64,0 | 67,1 | 3,4 | 174 | 177 |
| 1-Nitropyreen | < 0,5 | 3,9 | 3,9 | < 0,5 | 72,1 | 72,1 |
| 2-Nitropyreen | < 0,5 | 13,7 | 13,7 | 0,5 | 45,2 | 45,7 |
| 3-Nitrobenzanthrone | < 6 | < 9 | < 15 | < 8 | < 20 | < 28 |

(*) onder voorbehoud (concentratie buiten het meetbereik)

Tabel 10: Concentraties van nitro-PAK's in de luchtstalen (zomer)

| | Antwerpen Plantin Moretuslei | | | Antwerpen Polderdijkweg | | |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ |
| 1-Nitronaftaleen | 3,3 | 1,1 | 4,4 | 0,8 | 0,4 (*) | 1,2 |
| 2-Nitronaftaleen | intf | intf | intf | intf | intf | intf |
| 2-Nitrofluoranteen | 18 | 80 | 98 | 22 | 37 | 59,0 |
| 1-Nitropyreen | 0,5 (*) | 9,9 | 10 | 2,4 | 8,2 | 11,0 |
| 2-Nitropyreen | 0,2 (*) | 3,1 | 3,3 | 0,4 (*) | 2,7 | 3,1 |
| 3-Nitrobenzantrone | < 34 | < 46 | < 80 | < 11 | < 32 | < 43 |
| | Zelzate Wachtebekestraat | | | Mol domein VITO | | |
| | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ |
| 1-Nitronaftaleen | 0,7 | 0,2 (*) | 0,9 | 0,3 (*) | 0,3 (*) | 0,6 |
| 2-Nitronaftaleen | intf | intf | intf | intf | intf | intf |
| 2-Nitrofluoranteen | 13 | 17 | 30,0 | 16 | 20 | 36,0 |
| 1-Nitropyreen | 0,8 | 3,3 | 4,1 | 0,3 (*) | 2,0 | 2,3 |
| 2-Nitropyreen | 0,3 (*) | 1,6 | 1,9 | 0,3 (*) | 0,8 | 1,1 |
| 3-Nitrobenzantrone | < 7 | < 15 | < 22 | < 13 | < 15 | < 28 |
| | Arendonk Hovestraat | | | Peer Industrieweg | | |
| | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ |
| 1-Nitronaftaleen | 0,5 | 0,2 (*) | 0,7 | 1,3 | 0,5 (*) | 1,8 |
| 2-Nitronaftaleen | intf | intf | intf | intf | intf | intf |
| 2-Nitrofluoranteen | 16 | 17 | 33,0 | 18 | 32 | 50,0 |
| 1-Nitropyreen | 0,3 (*) | 1,3 | 1,6 | 0,6 (*) | 5,0 | 5,6 |
| 2-Nitropyreen | 0,1 (*) | 0,8 | 0,9 | 0,3 (*) | 1,4 | 1,7 |
| 3-Nitrobenzantrone | < 11 | < 12 | < 23 | < 17 | < 20 | < 37 |

(*) onder voorbehoud (concentratie buiten het meetbereik)

De resultaten voor de nitro-PAK's in depositie zijn opgenomen in Tabel 11 (winter) en Tabel 12 (zomer).

Tabel 11: Concentraties van de nitro-PAK's in de depositie (winter)

| | Antwerpen PlantinMoretuslei ng/m ² /dag | Antwerpen Polderdijkweg ng/m ² /dag | Zelzate Wachtebekestraat ng/m ² /dag |
|--------------------|--|--|---|
| 1-Nitronaftaleen | 3,1 | 3,3 | 3,4 |
| 2-Nitronaftaleen | 3,3 | 3,0 | 3,8 |
| 2-Nitrofluoranteen | 6,2 | 9,3 | 5,9 |
| 1-Nitropyreen | 4,5 | 10,1 | 20,6 |
| 2-Nitropyreen | 1,1 (*) | 0,9 (*) | 1,0 (*) |
| 3-Nitrobenzantrone | < 42 | < 50 | < 44 |
| | Mol domein VITO ng/m ² /dag | Arendonk Hovestraat ng/m ² /dag | Peer Industrieweg ng/m ² /dag |
| 1-Nitronaftaleen | 2,5 | 3,3 | 2,4 |
| 2-Nitronaftaleen | 3,6 | 3,9 | 3,2 |
| 2-Nitrofluoranteen | 4,1 | 5,1 | 6,1 |

| | | | |
|---------------------|-------|-------|---------|
| 1-Nitropyreen | 12,5 | 3,4 | 9,4 |
| 2-Nitropyreen | < 0,7 | < 0,6 | 0,8 (*) |
| 3-Nitrobenzanthrone | < 48 | < 42 | < 44 |

(*) onder voorbehoud (concentratie buiten het meetbereik)

Tabel 12: Concentraties van de nitro-PAK's in de depositie (zomer) (GPS-1)

| | Antwerpen PlantinMoretuslei ng/m ² /dag | Antwerpen Polderdijkweg ng/m ² /dag | Zelzate Wachtebekestraat ng/m ² /dag |
|---------------------|--|--|---|
| 1-Nitronaftaleen | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| 2-Nitronaftaleen | intf | intf | intf |
| 2-Nitrofluoranteen | 3,1 | 3,6 | 1,7 |
| 1-Nitropyreen | 1,5 | 0,6 | 0,3 |
| 2-Nitropyreen | 0,4 | 0,8 | 0,3 |
| 3-Nitrobenzanthrone | < 220 | < 170 | < 180 |
| | Mol domein VITO ng/m ² /dag | Arendonk Hovestraat ng/m ² /dag | Peer Industrieweg ng/m ² /dag |
| 1-Nitronaftaleen | 0,2 | 0,4 | 0,3 |
| 2-Nitronaftaleen | intf | intf | intf |
| 2-Nitrofluoranteen | 0,8 | 2,6 | 1,2 |
| 1-Nitropyreen | 0,2 | 1,8 | 2,0 |
| 2-Nitropyreen | < 0,2 | 0,4 | 0,7 |
| 3-Nitrobenzanthrone | < 140 | < 270 | < 180 |

Voor nitro-PAK's werd eveneens een vergelijking uitgevoerd tussen de Digitel (hoogvolumebemonsteraar) en de GPS1-bemonsteraar. Met uitzondering van 1-nitronaftaleen, waarbij de GPS1 systematisch hogere resultaten gaf, zijn de resultaten met beide methoden vergelijkbaar.

De resultaten voor de overige gids-PAK's zijn opgenomen in Tabel 13 en Tabel 14 voor luchtconcentraties en in Tabel 15 en Tabel 16 voor deposities (een uitgebreidere lijst werd bepaald, de resultaten hiervan zijn opgenomen in het afzonderlijke rapport).

Tabel 13: Concentraties van de "target"-componenten in de luchtstalen (winter)

| | Antwerpen PlantinMoretuslei | | | Antwerpen Polderdijkweg | | |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ |
| fenanthreen | 858 | 239 | 1097 | 859 | 203 | 1061 |
| fluorantheen | 528 | 515 | 1043 | 843 | 413 | 1256 |
| pyreen | 523 | 515 | 1037 | 679 | 356 | 1035 |
| benz(de)antraceen-7-one | 5 | 318 | 323 | 12 | 345 | 357 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 4 | 1508 | 1512 | 11 | 1160 | 1171 |
| benzo(a)pyreen | 1 | 440 | 441 | 2 | 237 | 239 |
| dibenzo(ah)antraceen | nd | 107 | 108 | nd | 77 | 77 |
| indeno(123cd)pyreen | nd | 581 | 582 | 2 | 414 | 417 |
| benzo(ghi)peryleen | nd | 679 | 679 | 2 | 435 | 437 |
| | Zelzate Wachtebekestraat | | | Mol domein VITO | | |
| | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ | PUF pg/m ³ | Filter pg/m ³ | Totaal pg/m ³ |
| fenanthreen | 1052 | 40 | 1092 | 858 | 231 | 1089 |

| | | | | | | |
|-------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| fluorantheen | 746 | 149 | 895 | 588 | 511 | 1099 |
| pyreen | 707 | 115 | 822 | 563 | 488 | 1051 |
| benz(de)antraceen-7-one | 15 | 264 | 279 | 21 | 336 | 357 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 14 | 779 | 793 | 9 | 1707 | 1716 |
| benzo(a)pyreen | 1 | 170 | 170 | nd | 469 | 470 |
| dibenzo(ah)anthraceen | nd | 65 | 65 | nd | 109 | 109 |
| indeno(123cd)pyreen | nd | 276 | 276 | nd | 624 | 624 |
| benzo(ghi)peryleen | nd | 273 | 274 | nd | 584 | 584 |
| | Arendonk Hovestraat | | | Peer Industrieweg | | |
| | PUF | Filter | Totaal | PUF | Filter | Totaal |
| | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ |
| fenanthreen | 548 | 92 | 640 | 2332 | 118 | 2450 |
| fluorantheen | 745 | 339 | 1085 | 1591 | 352 | 1943 |
| pyreen | 848 | 252 | 1100 | 1547 | 280 | 1826 |
| benz(de)antraceen-7-one | 14 | 413 | 427 | 19 | 961 | 980 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 12 | 1873 | 1885 | 13 | 1342 | 1355 |
| benzo(a)pyreen | nd | 471 | 471 | nd | 318 | 319 |
| dibenzo(ah)anthraceen | nd | 158 | 158 | nd | 103 | 104 |
| indeno(123cd)pyreen | nd | 731 | 731 | nd | 503 | 503 |
| benzo(ghi)peryleen | nd | 625 | 625 | nd | 519 | 520 |

Tabel 14: Concentraties van de “target”-componenten in de luchtstalen (zomer)

| | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| | Antwerpen PlantinMoretuslei | | | Antwerpen Polderdijkweg | | |
| | PUF | Filter | Totaal | PUF | Filter | Totaal |
| | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ |
| fenanthreen | 2123 | 207 | 2330 | 2207 | 227 | 2434 |
| fluorantheen | 2118 | 326 | 2444 | 3187 | 389 | 3575 |
| pyreen | 1500 | 267 | 1767 | 1014 | 222 | 1237 |
| benz(de)antraceen-7-one | 8 | 72 | 80 | 23 | 83 | 106 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 3 | 337 | 340 | 7 | 236 | 244 |
| benzo(a)pyreen | nd | 90 | 90 | nd | 62 | 62 |
| dibenzo(ah)anthraceen | 1 | nd | 1 | nd | nd | 0 |
| indeno(123cd)pyreen | nd | 133 | 133 | nd | 78 | 78 |
| benzo(ghi)peryleen | nd | 179 | 179 | nd | 92 | 92 |
| | Zelzate Wachtebekestraat | | | Mol domein VITO | | |
| | PUF | Filter | Totaal | PUF | Filter | Totaal |
| | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ |
| fenanthreen | 607 | 91 | 698 | 510 | 89 | 599 |
| anthraceen | 78 | 18 | 97 | 32 | 14 | 45 |
| fluorantheen | 786 | 128 | 914 | 534 | 187 | 722 |
| pyreen | 645 | 114 | 759 | 343 | 145 | 488 |
| benz(de)antraceen-7-one | 50 | 77 | 126 | 33 | 70 | 104 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 23 | 366 | 389 | 14 | 344 | 358 |
| benzo(a)pyreen | nd | 100 | 100 | nd | 96 | 96 |
| dibenzo(ah)anthraceen | nd | 32 | 32 | nd | 24 | 24 |
| indeno(123cd)pyreen | nd | 139 | 139 | nd | 125 | 125 |
| benzo(ghi)peryleen | nd | 154 | 154 | nd | 137 | 137 |
| | Arendonk Hovestraat | | | Peer Industrieweg | | |
| | PUF | Filter | Totaal | PUF | Filter | Totaal |
| | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ | pg/m ³ |

| | | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| fenanthreen | 449 | 56 | 505 | 694 | 116 | 810 |
| anthraceen | 45 | 9 | 54 | 83 | 23 | 106 |
| fluorantheen | 572 | 111 | 683 | 870 | 234 | 1104 |
| pyreen | 416 | 86 | 501 | 702 | 182 | 884 |
| benz(de)antraceen-7-one | 15 | 47 | 62 | 7 | 102 | 109 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 6 | 210 | 216 | 3 | 396 | 399 |
| benzo(a)pyreen | nd | 61 | 61 | nd | 104 | 104 |
| dibenzo(ah)anthraceen | nd | 17 | 17 | nd | 30 | 30 |
| indeno(123cd)pyreen | nd | 83 | 83 | nd | 144 | 144 |
| benzo(ghi)peryleen | nd | 90 | 90 | nd | 170 | 170 |

Tabel 15: Concentraties van de “target”-componenten in de depositiestalen (winter)

| | Antwerpen PlantinMoretuslei ng/m ² /dag | Antwerpen Polderdijkweg ng/m ² /dag | Zelzate Wachtebekestraat ng/m ² /dag |
|-------------------------|--|--|---|
| fenanthreen | 185 | 185 | 249 |
| fluorantheen | 316 | 326 | 286 |
| pyreen | 280 | 226 | 212 |
| benz(de)antraceen-7-one | 32 | 16 | 23 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 235 | 170 | 223 |
| benzo(a)pyreen | 90 | 47 | 84 |
| dibenzo(ah)anthraceen | 27 | nd | 29 |
| indeno(123cd)pyreen | 93 | 48 | 81 |
| benzo(ghi)peryleen | 126 | 52 | 105 |
| | Mol domein VITO | Arendonk Hovestraat | Peer Industrieweg |
| | ng/m ² /dag | ng/m ² /dag | ng/m ² /dag |
| fenanthreen | 82 | 129 | 264 |
| fluorantheen | 88 | 138 | 716 |
| pyreen | 57 | 92 | 557 |
| benz(de)antraceen-7-one | 15 | 35 | 30 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 46 | 62 | 808 |
| benzo(a)pyreen | 13 | 16 | 288 |
| dibenzo(ah)anthraceen | nd | nd | 78 |
| indeno(123cd)pyreen | 18 | 23 | 293 |
| benzo(ghi)peryleen | 29 | 33 | 302 |

Tabel 16: Concentraties van de “target”-componenten in de depositiestalen (zomer)

| | Antwerpen PlantinMoretuslei ng/m ² /dag | Antwerpen Polderdijkweg ng/m ² /dag | Zelzate Wachtebekestraat ng/m ² /dag |
|-------------------------|--|--|---|
| fenanthreen | 208 | 176 | 169 |
| fluorantheen | 550 | 625 | 359 |
| pyreen | 450 | 381 | 305 |
| benz(de)antraceen-7-one | 30 | 11 | 8 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 789 | 293 | 474 |
| benzo(a)pyreen | 320 | 84 | 226 |
| dibenzo(ah)anthraceen | 100 | 26 | 76 |
| indeno(123cd)pyreen | 334 | 98 | 215 |
| benzo(ghi)peryleen | 420 | 120 | 283 |
| | Mol domein VITO | Arendonk Hovestraat | Peer Industrieweg |
| | ng/m ² /dag | ng/m ² /dag | ng/m ² /dag |

| | | | |
|-------------------------|----|-----|------|
| fenanthreen | 21 | 62 | 173 |
| fluorantheen | 21 | 134 | 578 |
| pyreen | 16 | 98 | 471 |
| benz(de)antraceen-7-one | nd | 6 | 29 |
| benzo(b+k)fluorantheen | 27 | 165 | 1153 |
| benzo(a)pyreen | nd | 54 | 396 |
| dibenzo(ah)antraceen | nd | nd | 121 |
| indeno(123cd)pyreen | nd | 63 | 432 |
| benzo(ghi)peryleen | nd | 80 | 483 |

Van de onderzochte nitro-PAK's wordt de hoogste concentratie gevonden voor 2-nitrofluoranteen, en dat op alle locaties. In de zomer is het overwicht van 2-nitrofluoranteen nog meer uitgesproken.

De PAK-profielen worden in de zomer gedomineerd door fenanthreen, fluoranteen en pyreen; in de winter leveren ook chryseen en benzo(b+k)fluoranteen een belangrijke bijdrage.

Over het algemeen liggen de concentraties van alle componenten lager in de zomer dan in de winter. Uitzonderingen zijn:

- fenanthreen, fluoranteen en pyreen: nemen 's zomers toe in Antwerpen (beide meetpunten); fluoranteen en pyreen nemen 's zomers toe in Zelzate.
- ook acenafteen, fluoreen en antraceen nemen 's zomers toe in Antwerpen Polderdijkweg;
- 2-nitrofluoranteen neemt 's zomers toe in Antwerpen Plantin Moretuslei (en is de hoogste waargenomen zomerconcentratie bij de nitro-PAK's); ook op Antwerpen Polderdijkweg blijft de concentratie van 2-nitrofluoranteen 's zomers relatief hoog.

In de winter is er minder spreiding tussen de lokaties onderling dan in de zomer, met uitzondering van Peer. De resultaten van Peer zijn 's winters opmerkelijk hoog; in de zomer ligt Peer meer in de lijn van de overige lokaties maar is toch nog significant hoger dan de 2 andere achtergrondlokaties (Mol en Arendonk).

In de depositiestalen is 1-nitropyreen over het algemeen de belangrijkste component, soms samen met 2-nitrofluorantheen. De concentraties van de nitro-PAK's nemen in de zomer af, en dit op alle onderzochte lokaties. De PAK's nemen in de zomer niet af, behalve in Mol. In Peer en Arendonk blijven de PAK-zomerconcentraties ongeveer gelijk aan de winterconcentraties, in Antwerpen en Zelzate is er in de zomer een toename. De zware PAK's (vanaf benzo(b)fluoranteen) nemen in de zomer toe; dit in tegenstelling tot de luchtconcentraties waar er in de zomer een afname is van de zware PAK.

Bij de vluchtige PAK's is een aanzienlijk aandeel van de concentratie terug te vinden in de gasfase, vanaf benzo(a)antraceen domineert de fractie aanwezig op filter.

2.6 Modelling van de immissie

De uitgebreide rapportage van het werk uitgevoerd met betrekking tot de modellering van de emissie is opgenomen in deelrapport "WP4: Immissiemodellering PAK's" (Lefebvre, Van de Vel et al. 2006).

De modellering van de emissies gebeurde via het Aurora-model, dat aangepast werd voor de berekening van de verspreiding van PAK's. Hierbij werd gebruik gemaakt van de berekende emissievelden en werd een module toegevoegd die de omzettingsreacties van PAK's beschrijft. De Aurora-berekeningen werden uitgevoerd voor het volledige jaar 2002 en leverden uurlijkse concentratie- en depositievelden op. Aanvankelijk werd gemodelleerd op een resolutie van 20 km voor West-Europa, waarna opgeschaald werd naar een resolutie van 4 km voor Vlaanderen.

De vergelijking van de modelresultaten heeft aangetoond dat de gemodelleerde concentraties van dezelfde orde van grootte zijn als de meetgegevens wat gezien alle onzekerheden in het ganse modelproces (totale emissies, verdeling over de verschillende gidsstoffen, verdeling over de tijd, omvormings –en afbraakreacties) als goed kan worden beschouwd.

Uitgemiddeld over alle locaties kan worden besloten dat het model aanleiding geeft tot een overschatting die van stof tot stof verschilt. Wat betreft deze overschatting werd consistentie tussen de gemodelleerde concentraties en deposities vastgesteld.

Het model vertoont minder geografische spreiding van de meetgegevens. Zoals aangetoond in deze studie (concentraties te Peer, deposities te Mol) kunnen lokale omstandigheden de metingen sterk beïnvloeden en moet bij een vergelijking van gridmodeloutput heel omzichtig worden omgesprongen tijdens de vergelijking van modeloutput (in dit project representatief voor een gebied van 16 km²) met lokale meetgegevens. In het bijzonder de passieve meting van deposities met depositiekruiken kan sterk worden beïnvloed door lokale omstandigheden.

Het uitgebreide rapport geeft toelichting bij de methodiek van de berekeningen, geeft kaarten voor de jaargemiddelde concentraties en deposities en bespreekt de vergelijking van de modelvoorspellingen met de beschikbare metingen. In bijlage A zijn illustratieve figuren opgenomen voor concentraties en deposities. Het patroon voor pyreen (figuur A-1 en figuur A-3) geeft een beeld van de ruimtelijke verdeling voor parentale PAK's. Het patroon voor 8-nitrofluoranteen (figuur A-2 en figuur A-4) geeft een beeld van de ruimtelijke verdeling voor secundaire nitro-PAK's.

De gemodelleerde concentraties tonen het belang aan van het in rekening brengen van ruimtelijke verschillen in de blootstellingsberekening.

3 CONCEPTUEEL MODEL EN GEBRUIKTE DATA

3.1 Conceptueel model

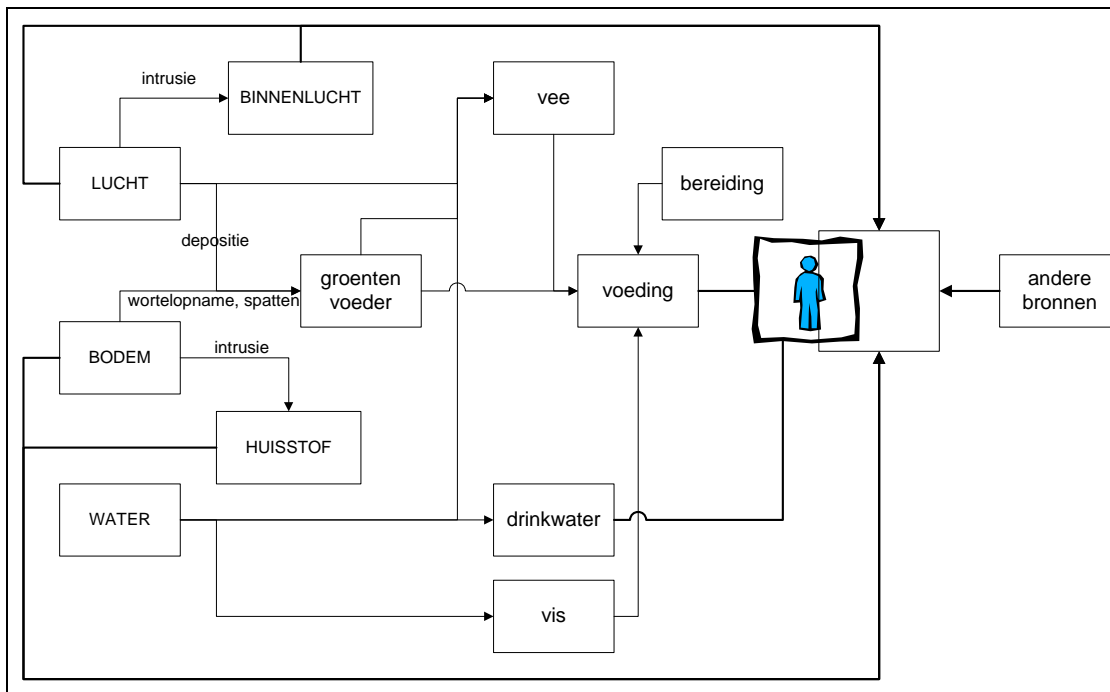
Voor de berekening van de blootstelling van de mens aan PAK's in het milieu en via andere bronnen, moet een conceptueel model opgesteld worden dat de bron-pad-receptorrelatie weergeeft. Dit conceptueel model is schematisch opgenomen in Figuur 1. Het conceptueel model is als volgt opgebouwd:

- bron - lucht
 - transfers:
 - intrusie naar binnenlucht
 - uitwisseling met / depositie op plant

- directe blootstelling:
 - inademing
- bron – bodem
 - transfers:
 - intrusie naar binnenhuismilieu
 - opname door plant
 - directe blootstelling:
 - ingestie van bodem en bodem / stof
 - huidcontact met bodem en bodem / stof
- bron – water
 - transfers:
 - productie van drinkwater
 - opname door vissen en andere waterorganismen
 - directe blootstelling:
 - drinken van water
 - huidcontact met water
- bron – meerdere milieucompartimenten
 - transfers:
 - opname door plant
 - blootstelling vee en overdracht naar vlees en melk
 - indirecte blootstelling:
 - verbruik van groenten
 - verbruik van vlees en melk

Op basis van de kennis van de processen, kan besloten worden dat huidcontact met bodem en stof van ondergeschikt belang is en geen significante bijdrage zal leveren aan de blootstelling. Huidcontact met bodem en stof wordt daarom niet meegenomen. Aangezien uit de gegevens (zie verder) blijkt dat de concentraties in water en drinkwater zeer laag mogen verondersteld worden, wordt de directe blootstelling via water niet meegenomen. Bij de overdracht naar vlees en melk dient in principe ook aandacht te worden besteed aan overdracht naar kippen en eieren. Uit eerder onderzoek bleek dat de informatie ontbreekt om deze transfer in rekening te brengen. Kwalitatieve informatie met betrekking tot het al dan niet bioaccumulerend vermogen en metabolisatie van PAK's naar dieren toe, is evenwel ook van toepassing voor gevogelte.

Processen, die niet milieugerelateerd zijn, maar wel een invloed kunnen hebben op de blootstelling van de mens, zijn de bereiding van levensmiddelen en de blootstelling via niet-milieugerelateerde bronnen. De bereiding van levensmiddelen kan leiden tot afname (vb: wassen, schillen) en toename (vb: bakken, roosteren) van de concentraties. Niet-milieugerelateerde blootstelling is onder meer het gevolg van roken en van binnenhuisverwarming en kookactiviteiten.



Figuur 1: Conceptueel model voor de blootstelling aan PAK's via milieu en andere bronnen

3.2 Gidsstoffen

In deelrapport 1 van dit project (Cornelis, Bierkens et al. 2005) werd een reeks van gidsstoffen weerhouden, die als belangrijk voor één van de milieuc compartimenten lucht, water en bodem beschouwd werden. Voor de immissiemodellering werd een selectie gemaakt uit deze gidsstoffen; in het proefproject werd een vrij uitgebreide selectie uit de lijst van gidsstoffen bepaald.

Een overzicht van de geselecteerde gidsstoffen en de beschikbaarheid van data is gegeven in Tabel 17. De PAK's, die geselecteerd werden voor de verdere blootstellingsbepaling, zijn onderlijnd. Voor de parentale PAK's zijn alleen deze weerhouden waarvoor metingen in Vlaamse bodems beschikbaar waren en modellering of metingen in luchtkwaliteit uitgevoerd werden. Cyclopenta[cd]pyreen werd niet weerhouden omdat gegevens voor bodem ontbraken. Voor de nitro- en oxy-PAK's is het de bedoeling om een eerste schatting van de blootstelling te maken. Gegevens voor Vlaanderen in water en lucht ontbreken volledig. De selectie werd beperkt tot de nitro-PAK's, waarvoor hetzij metingen of modelleringen in lucht uitgevoerd werden. Bij de oxy-PAK's, waarvoor nauwelijks fysicochemische data bestaan, werden alleen benzantron en 3-nitrobenzantron als voorbeeldstoffen geselecteerd.

Tabel 17: Overzicht van geselecteerde gidsstoffen en data per milieucompartiment

| naam | lucht | water ¹ | bodem |
|--|-----------|--------------------|------------|
| <u>fenantreen</u> | +/- (mod) | +/- (met) | +/- (met) |
| <u>fluoranteen</u> | + (mod) | + (met) | + (met) |
| <u>pyreen</u> | (mod) | (met) | + (met) |
| <u>benzo(a)pyreen</u> | + (met) | +/- (met) | +/- (met) |
| cyclopenta[cd]pyreen | + (met) | +/- (met) | +/- (lit?) |
| <u>benzo(g,h,i)peryleen</u> | + (met) | +/- (met) | +/- (met) |
| <u>indeno(1,2,3-cd)pyreen</u> | + (met) | +/- (met) | +/- (met) |
| <u>benzo(b)fluoranteen</u> | + (mod) | +/- (met) | +/- (met) |
| <u>benzo(k)fluoranteen</u> | + (mod) | +/- (met) | +/- (met) |
| <u>dibenzo(a,h)antraceen</u> | + (met) | +/- (met) | +/- (met) |
| dibenzo(a,l)pyreen | +/- (met) | | (lit?) |
| <u>nitronaftalenen (1- en 2-)</u> | +/- (met) | | (lit?) |
| <u>2-nitrofluoranteen</u> | + (mod) | | (lit?) |
| <u>1-nitropyreen</u> | + (mod) | + | (lit?) |
| 6H-benzo[cd]pyren-6-on | + (met) | | (lit?) |
| <u>7H-benz[de]antracen-7-on (benzantron)</u> | + (met) | | (lit?) |
| <u>3-nitrobenzantron</u> | + (met) | +/- | + (lit?) |
| 2-N-6H-dibenzo[bd]pyran-6-on | + | | |
| 4-N-6H-dibenzo[bd]pyran-6-on | +/- | | |
| <u>dinitropyreenen</u> | | | + (lit?) |

+ : geschikt als indicator; +/- : mogelijk geschikt als indicator

met: metingen voor Vlaanderen beschikbaar; mod: modellering voor Vlaanderen uitgevoerd in dit project, lit?: mogelijk beperkte data in de literatuur aanwezig

Hoewel pyreen geen aandachts-PAK is, wordt hij toch meegenomen. 1-OH-pyreen wordt immers frequent als blootstellingsmerker gemeten in organismen en bij de mens.

3.3 Beschikbare data en verwerking

3.3.1 Lucht

Voor het luchtcompartiment staan twee datasets ter beschikking:

- gemodelleerde concentraties en deposities, verdeling over gasfase en deeltjesfase voor een beperkt aantal PAK's, data beschikbaar in een raster van 4x4 km;
- gemeten concentraties en deposities, verdeling over gasfase en deeltjesfase voor concentraties, kwantitatieve data voor nitro-PAK's, semi-kwantitatieve data voor de overige PAK's, 6 meetposten en 2 meetperioden van telkens 1 maand.

De geografische differentiatie van de gemodelleerde waarden is terug te vinden in deelrapport 5, een voorbeeld is gegeven in bijlage A. De resultaten van de metingen zijn opgenomen in hoofdstuk 2.5. De berekeningen van de blootstelling werden uitgevoerd voor zowel de gemodelleerde als voor de gemeten waarden. De statistische gegevens van de gemodelleerde en gemeten waarden zijn opgenomen in bijlage B, tabellen B-1 en B-2. Voor de gemodelleerde concentraties kan een set van statistische parameters berekend worden,

voor de gemeten concentraties werd beperkt tot gemiddelde, 50-percentiel, minimum en maximum. Getallen kleiner dan de detectielimiet werden meegenomen voor de helft van de detectielimiet (zie hoofdstuk 2.3.2 voor de resultaten); niet-gedetecteerde concentraties werden niet meegenomen. Bij 3-nitrobenzantron lagen alle waarden beneden de detectielimiet (deze varieerde van 4 tot 43 pg/m³). Uit de literatuur (zie rapport WP1) blijkt dat de waargenomen concentraties tussen 0,4 en 17 pg/m³ liggen. Het gebruik van de helft van de detectielimiet zou dus een aanzienlijke overschatting van de reële waarden tot gevolg kunnen hebben.

3.3.2 Bodem

Bij OVAM werden gegevens opgevraagd voor PAK-concentraties in bodem en grondwater. Twee databanken werden ter beschikking gesteld:

- databank met concentraties die de hoogste waarde per kadastraal perceel weergeven; de concentratie is gekoppeld aan de Lambert-coördinaat overeenkomend met het centrum van het kadastraal perceel; er wordt geen onderscheid gemaakt naar diepte (deze informatie is meegegeven in de databank, maar niet eenduidig zodat hierop selecteren quasi onmogelijk is) en er is geen aanduiding van bodemgebruik of bestemmingstype; de interpretatie in deelrapport 1 is gebaseerd op deze databank;
- databank met concentraties per meetpunt; de concentraties voor de toplaag van de bodem werden opgevraagd omdat deze het meest relevant zijn naar blootstelling; de bestemming overeenkomstig de Vlarebo-categorieën werd opgegeven.

De OVAM-databanken bevatten alleen gegevens voor parentale PAK's. De verwerking van de data met het oog op het gebruik in de blootstellingsberekeningen wordt hierna toegelicht. Voor beide databanken geldt als belangrijke opmerking dat de data verzameld zijn in het kader van de wetgeving rond bodemsanering en dus in principe alleen terreinen opgenomen zijn waar een vermoeden van bovemverontreiniging was (niet per se voor PAK's). Er wordt bijgevolg verwacht dat de databanken scheef getrokken zijn naar de hogere concentraties.

- *Verwerking van de databank met data per kadastraal perceel (hierna perceelsdatabank genoemd)*

Om een interpretatie van de gegevens mogelijk te maken, werden volgende stappen uitgevoerd:

- indien meerdere concentraties per coördinaat beschikbaar waren, werd het gemiddelde berekend;
- aan elke coördinaat werd een bodemgebruik toegekend volgens de bodemgebruiksk kaart van OC-GIS-Vlaanderen (bodemgebruiksbestand 1996); bodemgebruiken die verder meegenomen werden, zijn: kernstadbebouwing, bebouwing, open bebouwing, landbouw, industrie⁶;

⁶ definities volgens GIS-Vlaanderen: kernstadbebouwing: gebieden die voornamelijk bedekt zijn met gebouwen en stukken van het autowegennetwerk (waarvan minstens 80 % verhard is), andere bebouwing: gebieden die voornamelijk bedekt zijn met gebouwen en stukken van het autowegennetwerk (waarvan tussen

- voor de geografische weergave werden per bodemgebruik gemiddelden en geometrisch gemiddelden berekend voor elke Aurora rastercel van 4*4 km.

De coördinaatsgebonden gegevens werden statistisch geanalyseerd, na eliminatie van getallen kleiner dan of gelijk aan 0 mg/kg ds⁷. De concentraties volgen een sterk scheve verdeling. Het fitten van een log-normale verdeling was statistisch niet significant, vanwege de aanwezigheid van extreem hoge concentraties.

Ter illustratie zijn de gemiddelden en de geometrisch gemiddelden per Aurora-rastercel op kaart weergegeven voor benzo(a)pyreen en fluoranteen (bijlage B), met aanvullend het aantal datapunten waarop elk gemiddelde gebaseerd is. Het gebruik van het geometrisch gemiddelde brengt de concentraties dicht bij elkaar, doordat de invloed van het beperkte aantal extreme waarden gereduceerd wordt. Omdat het aantal gegevens waarop het gemiddelde per rastercel berekend is zeer variabel is (van 1 tot > 100), wordt de geografische verdeling niet doorgevoerd in de blootstellingsberekeningen. Hoewel logische patronen in concentraties gevonden worden, is de kans op foutieve interpretaties naar blootstelling te groot. Ook kan niet voor elke rastercel een waarde berekend worden, hetzij omdat het bodemgebruik niet voorkomt, hetzij omdat geen concentraties beschikbaar zijn.

Rekening houdend met de scheefheid van de data en de oorsprong van de gegevens, die de representativiteit voor Vlaanderen doen betwijfelen, en met het beperkt aantal punten waarop de celgemiddelden berekend zijn, wordt het momenteel ook niet opportuun geacht om extrapolaties uit te voeren naar cellen met ontbrekende data. Mits geschikte technieken, zou dit in de toekomst evenwel mogelijk moeten zijn.

In bijlage C (tabel C-1) zijn per PAK en per bodemgebruik de statistische descriptoren opgenomen. Niet-parametrische tests ter vergelijking van de concentraties per bodemgebruik toonden aan dat de verschillen tussen bodemgebruik vrijwel steeds significant waren.

- *Verwerking van de databank met data per meetpunt (hierna coördinatendatabank genoemd)*

De coördinaatsgebonden gegevens werden statistisch geanalyseerd, na eliminatie van getallen kleiner dan of gelijk aan 0 mg/kg ds⁷. De concentraties volgen een sterk scheve verdeling. Het fitten van een log-normale verdeling was statistisch niet significant, vanwege de aanwezigheid van extreem hoge concentraties. In bijlage C (tabel C-2) zijn per PAK en per bodemgebruik de statistische descriptoren opgenomen. Niet-parametrische tests ter vergelijking van de concentraties per bodemgebruik toonden aan dat de verschillen tussen bodemgebruik vrijwel steeds significant waren. De bodemgebruiken hier zijn landbouw, wonen en industrie overeenkomstig de Vlarebo-klassen II, III en V. De indeling gebeurt normaliter op basis van het gewestplan of huidig gebruik indien het huidige gebruik afwijkend is van het gewestplan.

30 en 80 % verhard is); landbouw: akkerbouw, weiland, vochtig weiland, maïs en knolgewas; de definitie van open bebouwing is onduidelijk, het omvat ook de open ruimten in stedelijk gebied

⁷ getallen kleiner dan detectielimiet zijn met de waarde van de gerapporteerde detectielimiet opgenomen in de databank en kunnen niet onderscheiden worden van effectief gekwantificeerde concentraties.

- *Vergelijking van de perceelsdatabank en de coördinatendatabank*

Voor het vergelijken van beide datasets werden de bodemgebruiken bebouwing uit de perceelsdatabank gegroepeerd in het bodemgebruik wonen. Vervolgens werden de datasets per PAK en per bodemgebruik statistisch vergeleken via non-parametrische testen (Kruskal-Wallis test voor het vergelijken van twee onafhankelijke datasets). De box-whiskerplots zijn opgenomen in bijlage C (figuren C-1 tot en met C-9); een overzicht van de verschillen tussen beide datasets is opgenomen in Tabel 18. Hierin worden de medianen van de beide datasets weergegeven, evenals een aanduiding of de datasets al dan niet significant verschillend zijn.

Tabel 18: Overzicht van de medianen en de verschillen tussen de perceelsdatabank en de coördinatendatabank (>: perceel>coördinaten; = geen statistisch significant verschil; <: perceel<coördinaten)

| | wonen | landbouw | industrie |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| naftaleen | 0,05 > 0,04 | 0,034 > 0,02 | 0,05 > 0,026 |
| fluoranteen | 0,1 < 0,17 | 0,09 = 0,07 | 0,12 > 0,9 |
| pyreen | 0,08 < 0,12 | 0,09 = 0,05 | 0,1 > 0,06 |
| benzo(b)fluoranteen | 0,059 < 0,11 | 0,055 = 0,054 | 0,083 > 0,052 |
| benzo(k)fluoranteen | 0,035 < 0,054 | 0,035 = 0,03 | 0,05 > 0,03 |
| benzo(a)pyreen | 0,05 < 0,09 | 0,05 = 0,07 | 0,075 > 0,05 |
| dibenzo(a,h)antracene | 0,015 < 0,023 | 0,02 = 0,02 | 0,05 > 0,02 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 0,05 < 0,08 | 0,045 = 0,04 | 0,063 > 0,04 |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 0,05 < 0,08 | 0,05 = 0,05 | 0,06 > 0,05 |

Uit de data kan een vrij consistent patroon afgeleid worden, waarbij de data in landbouwgebied statistisch gezien weinig verschil vertonen, met uitzondering van naftaleen. Voor wonen blijkt de coördinatendatabank systematisch af te wijken in de richting van hogere concentraties (uitzondering naftaleen), terwijl dit voor industriegebied andersom ligt. Er moet wel opgemerkt worden dat de verschillen in de dataset niet alleen bepaald worden door de gemiddelde of mediane waarde, maar ook door de spreiding op de gegevens.

Voor de blootstellingsberekeningen werd verder gewerkt met de perceelsdatabank, omdat deze toelaat te differentiëren naar soorten woongebied.

- *Data voor afgeleide PAK's*

Gegevens omtrent afgeleide PAK's moeten uit de literatuur gehaald worden. De beschikbare informatie wordt hierna besproken.

(Niederer 1998) onderzocht de aanwezigheid van PAK's, nitro- en oxy-PAK's in bodem en zwevend stof in Basel (Zwitserland). De bodemstalen werden genomen op een diepte van 0 - 5 cm op onbegroeide bodem van kinderspeelterrreinen en parken. De resultaten van de analyses worden weergegeven onder de vorm van box en whisker plots. De concentratie van 1-nitropyreen in bodem is 1 000 – 10 000 maal lager dan de concentratie van pyreen, de concentratie van 3-nitrofluoranteen is ongeveer 30 000 maal lager dan deze van fluoranteen, terwijl de concentratie van 2-nitrofluoreen ongeveer 1 000 maal lager ligt dan deze van

fluoreen. De concentraties van de oxy-PAK's liggen zo'n 500 maal hoger dan de concentraties van de nitro-PAK's. Uit de resultaten blijkt eveneens dat het profiel van de nitro- en oxy-PAK's in bodem sterk verschilt van dat in zwevend stof. In bodem domineren de oxy-PAK's, op zwevend stof domineren anthraquinon, 2-nitrofluoranteen en 1-nitropyreen. De resultaten voor de parentale PAK's, de oxy- en de nitro-PAK's zijn weergegeven in figuur D-1. Hieruit blijkt dat de concentraties van parentale PAK's een factor 10 tot 20 hoger liggen dan deze van de oxy-PAK's.

De in de literatuur gevonden concentraties van nitro-PAK's zijn weergegeven in D-2. Het merendeel van de gegevens is afkomstig van metingen uitgevoerd in Japan, enkele gegevens zijn afkomstig uit Europa (Spanje, Italië en Zwitserland). De gegevens uit Spanje (Priego-Capote, Luque-Garcia et al. 2003) zijn afkomstig van "natuurlijke gecontamineerde locaties". De maximale waarden voor 1-nitronaftaleen, 2-nitrofluoranteen en 1-nitropyreen zijn afkomstig van deze dataset. De gegevens uit Japan (Watanabe, Ishida et al. 1999; Watanabe, Goto et al. 2000; Murahashi, Watanabe et al. 2003; Watanabe, Hasei et al. 2003) hebben een gemengde herkomst, de gegevens uit Zwitserland zijn afkomstig uit de stad Bazel (Niederer 1998).

Onderzoek naar de aanwezigheid van afgeleide PAK's op PAK-gecontamineerde sites laat toe de concentratie van oxy-PAK's te vergelijken met de aanwezigheid van parentale PAK's (Meyer, Cartellieri et al. 1999; Lundstedt 2003). De aanwezigheid van afgeleide PAK's op deze sites is niet van atmosferische oorsprong, maar duidelijk gerelateerd aan de locatie. Vergeleken met de concentraties gemeten in een stedelijke omgeving (Niederer 1998) bedraagt het verschil ongeveer een factor 100.

Tabel 19: Concentratie van PAK's in een verontreinigde bodem op een voormalig gasfabrieksterrein (uit (Meyer, Cartellieri et al. 1999; Lundstedt 2003), mg/kg ds

| | b(a)p | 16 EPA | 1- indanon | 9- fluorenon | antracene- 9,10-dion | 2- methylantra- ceendion | 7H- benz[de]antracen- 7-on | benz[a]antracene- 7,12-dion | naftaceen- 5,12-dion |
|------------|-------|-----------|---------------|-----------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| gasfabriek | 120 | 2166 | 0.65 | 26 | 24 | 5.5 | 18 | 4.3 | 4.5 |
| creosoot A | | 1420 | | 1.6 | 20.2 | | 6.6 | 2.5 | |
| creosootB | | 1222 | | 4.1 | 2 | | 1.3 | 1.5 | |

Omdat voor de afgeleide PAK's geen gehalten in bodem beschikbaar zijn voor Vlaanderen, werden de concentraties geschat op basis van de in de literatuur vastgestelde verhouding tussen niet-afgeleide PAK's en afgeleide PAK's. Er moet wel opgemerkt dat er slechts 1 studie beschikbaar is die dit toelaat (Niederer 1998). De door de auteur gevonden waarden zijn wel vergelijkbaar met de gegevens van andere auteurs (concentraties in het gebied van de ondergrens van de overige gegevens voor afgeleide PAK's). Voor benzantron werden de gegevens van (Niederer 1998) gebruikt (gemiddelde, minimum en maximum), terwijl voor 3-nitrobenzantron de gegevens uit Japan werden verwerkt (Murahashi, Watanabe et al. 2003; Watanabe, Hasei et al. 2003).

Tabel 20: Afleiding van de relatie tussen nitro-PAK's en precursoren voor schatting van de concentratie nitro-PAK's in Vlaamse bodem

| | niet-afgeleide (µg/kg ds) | nitro-vorm (µg/kg ds) | verhouding |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------|
| 1-nitropyreen/pyreen | 750 | 0,130 | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| 2-nitrofluoranteen/fluoranteen | 900 | 0,03* | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| 1-nitronaftaleen/naftaleen | ong. 50 | 0,03 | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| 2-nitronaftaleen/naftaleen | ong. 50 | 0,03 | $5 \cdot 10^{-4}$ |

*: op basis van 3-nitrofluoranteen; 2-nitrofluoranteen in overige studies is vergelijkbaar met 3-nitrofluoranteen in deze studie

3.3.3 Water

Bijkomend aan de gegevens gerapporteerd in deelrapport 1 werd geen bijkomende informatie verzameld.

Volgens het Besluit van de Vlaamse Regering van 13/12/2002 moet drinkwater voldoen aan volgende kwaliteitseisen met betrekking tot PAK's:

- benzo(a)pyreen: 0,01 µg/l
- PAK's: 0,1 µg/l (som van benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo-(ghi)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen).

Voor drinkwater ontbreken gegevens voor Vlaanderen, ook andere instanties bevestigen dat PAK's in normale omstandigheden nauwelijks in drinkwater zouden voorkomen. Uitzonderingen zijn situaties waarbij geteerde drinkwaterleidingen gebruikt werden, of een aanzienlijke verontreinigingsbron een waterwinning bereikt zou hebben (IPCS 1998).

3.3.4 Planten en dieren - voeding

De gehalten van PAK's in planten en dieren zijn belangrijk naar blootstelling toe indien ze betrekking hebben op het voedselpakket.

De concentraties van PAK's in levensmiddelen worden bepaald in opdracht van het Federaal Voedselagentschap (FAVV). Deze werden ook gerapporteerd op Europees niveau (EC 2002; EC 2004). Met betrekking tot de relatie naar milieu zijn de concentraties in niet of weinig bewerkte levensmiddelen van belang. De bespreking van de gehalten is opgenomen bij de bepaling van de blootstelling via het voedselpakket (hoofdstuk 3.4). Bij de interpretatie dient men er rekening mee te houden dat deze gegevens betrekking hebben op levensmiddelen aangeboden in de distributie en de herkomst derhalve niet gekend is.

Door het Instituut voor Natuur en Bosonderzoek (voormalige Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer) wordt een palingmeetnet beheerd (Belpaire 2004). Naar PAK's toe zijn gegevens beschikbaar voor de metaboliet 1-OH-pyreen in het galvocht van de paling. De resultaten hiervan zijn weergegeven in figuur D-3, waarbij de resultaten gegroepeerd werden per bekken (tussen haakjes staat per bekken telkens het aantal meetplaatsen).

Uit de data blijkt dat het verschil tussen de meetplaatsen eerder beperkt is (ongeveer factor 2 tussen hoogste en laagste waarde) op basis van de gemiddelden. De spreiding per bekken is evenwel hoog. Metingen van PAK's in galvocht van palingen in Groot-Brittannië in 5 estuaria (Ruddock, Bird et al. 2003) gaven een gemiddelde van 2700 ng/ml (12 µM), met een minimum van 120 ng/ml (0,55 µM) en een maximum van 7610 ng/ml (35 µM). De gegevens voor 1-OH-pyreen in paling kunnen momenteel niet doorgetrokken worden naar blootstelling van de mens, omdat uitgaande van deze gegevens geen extrapolatie kan gemaakt worden naar PAK-gehalten in visweefsel. Deze resultaten zijn te beschouwen als een indicator voor de aanwezigheid van PAK's in het oppervlaktewater.

Voor Vlaanderen is er geen informatie met betrekking tot het voorkomen van afgeleide PAK's in planten en dieren.

3.4 Blootstelling via voeding

3.4.1 Inleiding

PAK's komen voor in levensmiddelen als gevolg van transfer vanuit het milieu en als gevolg van contaminatie of vorming tijdens de bereiding. Roken en drogen van levensmiddelen, evenals bereiding bij hoge temperatuur (grillen, roosteren, frituren) kunnen leiden tot significante aanwezigheid van PAK's. Direct contact van levensmiddelen met verbrandingsgassen, bij bijvoorbeeld drogen, kan aanleiding geven tot contaminatie van bijvoorbeeld plantaardige oliën.

De contaminatie van levensmiddelen vanuit het milieu wordt bepaald door de aard van het levensmiddel, het milieucompartiment waarin de PAK's voorkomen en de eigenschappen van de PAK's zelf.

PAK's in bodem zijn vrij immobiel en zijn door hun sorptie aan bodemmateriaal (vooral organische koolstof) weinig beschikbaar voor opname door planten. Uitzondering zijn koolstofarme, zandige bodems. Door hun geringe wateroplosbaarheid zullen ze ook niet sterk accumuleren in plantenweefsels met hoog watergehalte.

Door depositie of gasfase-overdracht vanuit lucht kunnen bovengrondse plantendelen PAK's accumuleren; de concentratie zal over het algemeen hoger zijn in de buitenste delen (buitenste bladeren, schil).

Grazende dieren en buitenlopend gevogelte kan PAK's binnenkrijgen door bodeminname en afgezette deeltjes op vegetatie. Door metabolisatie worden normaliter weinig PAK's aangetroffen in dierlijke levensmiddelen. Hoewel schelpdieren zoals mosselen of oesters PAK's accumuleren (waterfiltering, weinig efficiënte metabolisatie), treedt geen significante biomagnificatie op in de aquatische voedselketen doordat in de hogere niveaus ook efficiënte biotransformatie plaatsvindt.

Studies zijn beschikbaar over de aanwezigheid van niet-afgeleide PAK's in voeding, de aanwezigheid van afgeleide PAK's is tot nu toe weinig bestudeerd. De blootstelling van de Belgische bevolking wordt besproken aan de hand van twee Europese studies (EC

2002),(EC 2004), en aanvullende gegevens van het FAVV. Informatie over nitro-PAK's in voeding wordt besproken aan de hand van de beschikbare wetenschappelijke publicaties.

3.4.2 Blootstelling van de Belgische bevolking aan niet-afgeleide PAK's

De blootstelling van de Belgische bevolking aan PAK's in voeding kan niet opgesplitst worden per regio. De gegevens worden op federaal niveau verzameld en gerapporteerd aan de EU.

In een eerste deel worden de gehalten in levensmiddelen, zoals door VITO bepaald in opdracht van het FAVV, weergegeven. De data zijn afkomstig van metingen in de periode 2002-2005 en hebben betrekking op levensmiddelen, die op de markt gebracht zijn. De afzonderlijke levensmiddelen werden gegroepeerd en telkens werden de gemiddelde gehalten berekend. Indien de resultaten lager waren dan de detectielimiet, werd de helft van de detectielimiet gebruikt. Voor acenaftyleen zijn er een aantal data met hoge detectielimiet (10 µg/kg); deze werden niet meegenomen in de verdere verwerking omdat dit de resultaten te sterk beïnvloedde. Indien een stof niet gedetecteerd werd, werd de concentratie gelijk gesteld aan nul. In figuur D-4, D-5 en D-6 zijn de gemiddelde concentraties opgenomen voor dierlijke producten (inclusief vlees), voor plantaardige producten en voor vetten.

De concentraties in vis, vlees en schaaldieren liggen op een vergelijkbaar niveau. De totaalconcentratie blijft gemiddeld lager dan 10 µg PAK's/kg. Schelpdieren (mosselen, oesters) blijken daarentegen beduidend hogere gehalten PAK's te vertonen (gemiddelde ong. 27 µg/kg). De invloed van roken op de gehalten in vis (bijna 40 µg/kg) en vlees (ong. 20 µg/kg) is duidelijk.

Bij plantaardige producten worden de hoogste gehalten gevonden in granen en noten en chocolade (cacao vertoont hoge gehalten PAK's, deze data werden niet meegenomen in de berekeningen omdat cacao niet als product op zich geconsumeerd wordt, maar na bereiding). De gehalten in de afgeleide producten pasta en brood liggen dan weer lager (1/2 tot 1/4). Fruit (appelen, sinaasappelen; 13 µg/kg) vertoont hogere gehalten dan groenten (6 µg/kg). De groep fruit omvatte evenwel slechts 4 stalen. Groenten zijn in niveau vergelijkbaar met vis en vlees. Dit laatste suggereert dat geen accumulatie in de voedselketen optreedt.

(Samsøe-Petersen, Larsen et al. 2002) analyseerden fruit (appel, peer, pruim, rozenbottel, kruisbes) afkomstig van verontreinigd en niet-verontreinigd (bodem) gebied in Denemarken. De concentraties van benzo(a)pyreen varieerden van < 0,018 µg/kg tot 0,12 µg/kg. De hoogste waarde was afkomstig van kruisbes in verontreinigd gebied. De gemiddelden lagen alle rond de 0,02 – 0,03 µg/kg. De twee stalen uit de FAVV-databank gaven concentraties < 0,5 µg/kg.

Voor de verontreinigde locatie Zelzate (zie deelrapport 1) werden in groentenstalen gemiddeld 89 µg/kg (minimum: 23, maximum: 275) PAK's gemeten.

De concentraties PAK's in boter en kaas zijn vergelijkbaar met deze in vlees (ondanks het hogere vetgehalte in boter). De hoogste gehalten PAK's worden in plantaardige olie aangetroffen. De groep mayonaise omvat mayonaise en andere sausen.

Voor de verontreinigde locatie Zelzate werden in boter, melk en melkpoeder eveneens beduidend verhoogde concentraties gevonden. Dit toont aan dat de milieu-omstandigheden een duidelijke impact kunnen hebben op de gehalten in levensmiddelen.

In 2004 maakte de EU een overzicht van het voorkomen van PAK's in levensmiddelen en de hieruit berekende blootstelling. De resultaten voor de rapporterende landen zijn, voor benzo(a)pyreen, weergegeven in figuur D-7. De blootstelling varieert van 14 – 230 ng/dag. Omwille van grote verschillen in gehanteerde methodieken en de onvolledigheid van de gegevens, geeft de EU aan dat deze getallen slechts een ruwe schatting zijn. Ook ontbreken in de cijfers grotendeels de concentraties in huisbereide levensmiddelen (frituren, barbecuen, ...). Ook wordt aangegeven dat de data voor de overige PAK's onvoldoende zijn om patronen weer te geven. Wel komen de groepen met de hoogste concentraties benzo(a)pyreen overeen met de groepen die ook in de Belgische data de hoogste concentraties vertonen.

Wanneer de consumptie voor België herrekend wordt met de volledige dataset (2002-2005) en met dezelfde consumptiecijfers als in (EC 2004) dan wordt een benzo(a)pyreeninname van ongeveer 70 ng/dag verkregen (volwassenen). Deze waarde blijft nog steeds een schatting aangezien vrij veel metingen beneden detectielimiet lagen, maar sluit dichterbij de schattingen voor de ons omringende landen. De blootstelling voor de verschillende PAK's is opgenomen in figuur D-8. Zij geeft in grootte-orde het belang van de verschillende PAK's in onze voeding weer. De laagmoleculaire PAK's worden in de hoogste concentraties in de voeding aangetroffen, vooral fenantreen en naftaleen blijken dominant te zijn in de PAK-blootstelling.

Bovenstaande schattingen van de blootstelling hebben betrekking op volwassenen. Om de verschillen tussen kinderen en volwassenen weer te geven, worden de resultaten voor Duitsland weergegeven. figuur D-9 toont aan dat de absolute blootstelling (ng/dag) daalt van volwassenen naar kinderen. Uitgedrukt per kg lichaamsgewicht is er een duidelijk hogere belasting voor de 10-12-jarigen en de 4-6-jarigen.

3.4.3 Concentraties van afgeleide PAK's in voeding

Informatie over de aanwezigheid van afgeleide, en meer bepaald nitroafgeleide, PAK's in voeding is zeer beperkt. Slechts 2 publicaties geven data (Schlemitz, 1996a, Schlemitz, 1996b). De resultaten van hun analyses zijn weergegeven in Tabel 21. De auteurs stelden vast dat er een relatie was tussen het vetgehalte van gegrild vlees en het gehalte nitro-PAK's. Bij de vleesstalen werden eveneens de resultaten van de parentale PAK's gegeven. Hieruit blijkt een vrij consistent patroon met telkens een piek voor fluoreen/fenantreen, en verhoogde concentraties voor antraceen, fluorantreen en pyreen. Bij de nitro-PAK's (omvattende 1- en 2-nitronaftaleen, 2-nitrofluoreen, 9-nitroantraceen, 3-nitrofluorantreen, 1-nitropyreen en 6-nitrobenzo(a)pyreen) was er geen eenduidig patroon vast te stellen. De parentale PAK-concentraties zijn ongeveer twee grootte-orde hoger dan de nitro-PAK-concentraties. Aangezien nitro-PAK's ook aangetroffen worden in (niet-bereide) groenten,

kan verondersteld worden dat niet alleen bereiding (roken, grillen, ...) maar ook het milieu een invloed heeft op de gehalten.

Tabel 21: Overzicht van nitro-PAK's in enkele levensmiddelen, concentraties in µg/kg (uit: Schlemitz, 1996a, Schlemitz, 1996b)

| | 2-nitronaftaleen | 2-nitrofluoreen | 1-nitropyreen |
|--------------------|------------------|-----------------|---------------|
| gegrild vlees | 1,5 | 1,0 | 0,5 |
| gegrilde vis | 0,2 | 0,3 | nd |
| gerookt vlees | 7,2 | 2,0 | 2,2 |
| gerookte vis | 0,3 | 0,2 | nd |
| alpenkaas | nd | 0,3 – 1,1 | nd |
| gerookte kaas | 0,6 | 0,5 | nd |
| geroosterd vlees | nd | 0,5 | 0,3 |
| sla | < 0,2 | 1,6 | < 0,2 |
| peterselie | < 0,2 | 0,8 | 1,7 |
| wortelen | nd | 0,9 | 0,4 |
| appel | nd | 0,8 | 0,2 |
| koffie (bonen) | 4,0 | 30,1 | 2,4 |
| thee (niet bereid) | 1,5 | 5,3 | nd |
| aardnoten | nd | 16,6 | < 0,5 |
| olijfolie | < 0,2 | 0,8 | 0,6 |

nd: niet gedetecteerd

3.4.4 Aandeel via milieu

Blootstelling via voeding is gedeeltelijk milieugerelateerde blootstelling en gedeeltelijk het gevolg van het ontstaan van PAK's tijdens de bereiding. De berekende blootstelling via voeding omvat bijgevolg een deel afkomstig van het milieu en een deel dat het resultaat is van verwerkingsprocessen. Wijzigingen in gehalten zullen nog plaats vinden bij de thuisbereiding. Deze wijzigingen kunnen zowel een afname (bijvoorbeeld door wassen, schillen, koken) als een stijging tot gevolg hebben (bijvoorbeeld door bakken, grillen, barbecuen). De invloed van deze laatste processen op de gehalten is sterk variabel en bijgevolg moeilijk te kwantificeren (EC 2002). Het is dan ook moeilijk om de exacte blootstelling aan PAK's via de voeding te schatten en het aandeel via milieu en andere bronnen hierin te onderscheiden.

Een herrekening van de hierboven vermelde blootstelling, waarbij gerookte vis en gerookt vlees uitgesloten werden uit de berekeningen, geeft slechts een reductie van de berekende blootstelling van zo'n 5 % voor de geselecteerde PAK's (15 % voor pyreen en fenantreen).

4 BESCHRIJVING VAN HET MODEL

In dit hoofdstuk worden beschreven:

- de formules die toelaten de transfers tussen compartimenten te berekenen;
- de formules die toelaten de blootstelling te berekenen;
- de gebruikte parameterwaarden.

4.1 Fysicochemische eigenschappen

Alvorens over te gaan tot een beschrijving van de gebruikte modelvergelijkingen, wordt een overzicht van de fysicochemische eigenschappen van de verschillende PAK's gegeven. Deze fysicochemische eigenschappen bepalen immers in belangrijke mate het gedrag van de PAK's in het milieu en hun overdracht naar plant en dier.

Voor de fysicochemische parameters van de parentale PAK's werden de gemiddelde of geometrisch gemiddelde waarden uit de literatuur genomen. De waarden voor de nitro-PAK's zijn overgenomen uit (Yaffe, Cohen et al. 2001), met uitzondering van 3-nitrofenantreen. Voor 2-nitropyreen werd de logK_{oc} gelijk gesteld aan deze van 1-nitropyreen; de waarde in (Yaffe, Cohen et al. 2001) is immers merkwaardig laag. Voor 3-nitrofenantreen werden geen fysicochemische data gevonden in de literatuur, met uitzondering van een log K_{ow} van 4,23 uit (IPCS 2003). Voor benzantron en 3-nitrobenzantron werden geen fysicochemische waarden gevonden. Daarom werden de fysicochemische waarden voor deze laatste drie PAK's berekend met de EpiSuite software (US-EPA 2002). Door het ontbreken van experimentele data, moet rekening gehouden worden met onzekerheden op de schatting van de eigenschappen.

De fysicochemische waarden voor de verschillende PAK's zijn opgenomen in Tabel 22.

Tabel 22: Fysicochemische parameters gebruikt in de blootstellingsmodellering
(gerangschikt naar stijgende molmassa)

| PAK | CAS n° | M (g/mol) | S (mg/l) | P (Pa) | H' (-) | Kow (-) | Koc (l/kg) |
|-----------------------|------------|--------------|----------|----------|----------|----------|------------|
| fenantreen | 85-01-8 | 178,2 | 9,03E-01 | 3,99E-02 | 1,66E-03 | 3,16E+04 | 1,41E+04 |
| fluoranteen | 206-44-0 | 202,3 | 1,95E-01 | 4,84E-03 | 9,3E-04 | 1,55E+05 | 9,33E+04 |
| pyreen | 129-00-0 | 202,3 | 1,52E-01 | 1,11E-03 | 9,51E-04 | 1,12E+05 | 6,03E+04 |
| benzo(b)fluoranteen | 205-99-2 | 252,3 | 2,48E-03 | 8,91E-06 | 9,66E-04 | 2,09E+06 | 8,51E+05 |
| benzo(k)fluoranteen | 207-08-9 | 252,3 | 1,22E-03 | 3,24E-07 | 2,30E-03 | 3,55E+06 | 6,61E+05 |
| benzo(a)pyreen | 50-32-8 | 252,3 | 3,23E-03 | 1,06E-06 | 2,60E-04 | 1,86E+06 | 7,59E+05 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 191-24-2 | 276,3 | 4,00E-04 | 2,99E-08 | 2,17E-05 | 8,13E+06 | 3,31E+06 |
| indeno(123-cd)pyreen | 193-39-5 | 276,3 | 6,20E-02 | 1,35E-08 | 8,54E-06 | 1,91E+06 | 1,23E+07 |
| dibenzo(a,h)antraceen | 53-70-3 | 278,4 | 7,73E-04 | 1,27E-09 | 8,72E-06 | 3,47E+06 | 8,91E+05 |
| 1-nitronaftaleen | 86-57-7 | 173,2 | 9,18E+00 | 3,21E-02 | 2,48E-04 | 1,55E+03 | 9,55E+02 |
| 2-nitronaftaleen | 581-89-5 | 173,2 | 9,24E+00 | 3,21E-02 | 2,48E-04 | 1,74E+03 | 1,07E+03 |
| benzantron | 82-05-3 | 230,3 | 1,84E-01 | 2,94E-05 | 2,70E-06 | 6,46E+04 | 1,22E+04 |
| 2-nitrofluoranteen | 13177-29-2 | 247,3 | 1,90E-02 | 9,91E-07 | 5,13E-06 | 4,90E+04 | 3,02E+04 |
| 1-nitropyreen | 5522-43-0 | 247,3 | 1,70E-02 | 4,40E-06 | 2,63E-05 | 4,90E+04 | 3,02E+04 |
| 2-nitropyreen | 789-07-1 | 247,3 | 2,10E-02 | 4,40E-06 | 2,63E-05 | 4,90E+04 | 3,02E+04 |
| 3-nitrobenzantron | 17117-34-9 | 275,3 | 7,10E-02 | 6,70E-07 | 1,07E-08 | 3,5E+04 | 1,44E+04 |

4.2 Relatie tussen buitenmilieu en binnenmilieu

4.2.1 Theoretisch kader

De kwaliteit van het binnenmilieu, met betrekking tot lucht en tot afgezet stof (hierna genoemd huisstof) wordt bepaald door de aanvoer van contaminanten vanuit het buitenmilieu en door bronnen in de woning zelf. Volgende processen spelen hierbij een rol:

- aanvoer van stoffen op zwevende deeltjes en in de gasfase door infiltratie in de woning;
- aanvoer van stoffen in bodem en straatstof via schoenen en kleding;
- afname van stoffen in lucht door depositie, adsorptie en door ventilatie;
- afname van stoffen in huisstof door schoonmaken;
- interne recirculatie door depositie en resuspensie als gevolg van activiteiten in de woning.

De relatie tussen concentraties in buitenlucht en de concentraties in het binnenmilieu zijn goed onderzocht. De concentratie van stoffen in het binnenmilieu is functie van de buitenluchtconcentratie en het penetratie- of filtratieniveau van het gebouw, de binnenhuisbronnen, de depositie / adsorptie binnenshuis en de ventilatiesnelheid.

Om de fractie van de binnenluchtconcentratie te kennen, die afkomstig is van buitenluchtverontreiniging, moet de infiltratiefactor of binnen-buiten relatie gekend zijn. Deze dimensieloze fractie houdt rekening met de fractie die binnendringt in de woning en beschikbaar is voor blootstelling (rekening houdend met depositie of adsorptie).

Voor de infiltratie-efficiëntie kan de volgende relatie tussen binnenluchtconcentratie en buitenluchtconcentratie geschreven worden (Wallace 1996; Yeh 2002; Allen, Larson et al. 2003).

$$\frac{C_{in}}{C_{out}} = \frac{Pa}{a+k}$$

Met:

| | | |
|-----------|--------------------------------|----------------------|
| C_{in} | de concentratie in binnenlucht | [mg/m ³] |
| C_{out} | de concentratie in buitenlucht | [mg/m ³] |
| P | penetratiefactor [-] | |
| a | luchtverversingsnelheid | [d ⁻¹] |
| k | depositie of adsorptiesnelheid | [d ⁻¹] |

De penetratiefactor P is de fractie van de contaminant in de buitenlucht, die binnenkomt in de woning. De penetratiefactor voor gassen zou 1 bedragen en ligt dicht bij 1 voor PM₁₀ en PM_{2,5} (Wallace 1996; Allen, Larson et al. 2003; He, Morawska et al. 2005). Dezelfde auteurs rapporteren eveneens depositiesnelheden. De depositiesnelheden voor deeltjes variëren tussen de studies, maar zijn ook afhankelijk van de PM-afmetingen, het bereik bedraagt ongeveer 0,2 tot 2,5 h⁻¹, onder variërende luchtverversingsnelheden.

De internationale literatuur over infiltratie in residentiële gebouwen is uitgebreid. Nationale studies geven informatie over de bestaande volumes van woningen en de ventilatiesnelheden (volume/tijd), van hieruit kan het ventilatievoud (1/tijd) berekend worden

Luchtdichtheid wordt gemeten als de luchtstroming onder standaardomstandigheden van druk (in België 50 Pa). Een maat voor de luchtdichtheid of permeabiliteit van een gebouw is de n50, de luchtstroming door een gecontroleerde opening (vb. “blower door”) onder 50 Pa, genormaliseerd naar het volume van het gebouw. Er wordt aangenomen dat de luchtdichtheid of permeabiliteit van een gebouw gecorreleerd is met de seizoensgemiddelde luchtverversingsnelheid (gedefinieerd als n, exclusief de invloed van manuele ventilatie):

$$n = \frac{n_{50}}{f}$$

met f een factor die de blootstelling aan wind beschrijft (f varieert van 10 voor hoog blootgestelde individuele woningen) tot 30 voor van de wind afgeschermd gebouwen). In de SenViVV² 1998 wordt een factor 20 gebruikt. Dit komt overeen met de Europese data voor de schatting van natuurlijke ventilatie en infiltratie (CEN/TC 89 N 476 E 1995). In Vlaanderen varieert n50 van 1,8 tot 25 h⁻¹, met een gemiddelde van 7,8 h⁻¹. Dit wil zeggen dat de luchtverversingsnelheid varieert van 0,1 tot 6 h⁻¹, met een gemiddelde waarde van 0,4 h⁻¹. Apartementen hebben de laagste luchtverversingsnelheid (ongeveer 0,2 h⁻¹); rijhuizen hebben een luchtverversingsnelheid van ongeveer 0,25 h⁻¹. Huizen met één gemeenschappelijke muur of losstaande huizen vertonen de hoogste luchtverversingsnelheden (0,4 to 0,5 h⁻¹). De SenViVV studie (SenViVV 1998) beoogde representativiteit voor de residentiële sector in Vlaanderen. De 200 huizen geselecteerd voor

de studie zouden representatief zijn voor de nieuw gebouwde woningen in de periode 1987 – 1993.

Deze schattingen houden geen rekening met hoe bewoners ventilatie beïnvloeden. Openen van ramen en deuren can de verversingssnelheden met een factor 2 – 5 doen toenemen (Wallace 1996; He, Morawska et al. 2005).

Fysisch betekent dit dat de concentratie binnenshuis, die uitsluitend het gevolg is van penetratie vanuit buitenlucht, maximaal gelijk kan zijn aan de concentratie buitenshuis.

De relatie tussen bodem en binnenshuisstof en tussen lucht en binnenshuisstof is veel minder goed gekend. Een schatting van de hoeveelheid bodem in huisstof ligt rond de 50 % (Paustenbach, Finley et al. 1997). Vanuit deze schatting is het nog niet mogelijk de concentratie te bepalen, omdat de grootteverdeling van binnenshuisstof anders is dan van bodem. Binnenshuisstof is gekarakteriseerd door fijnere fracties. Contaminanten rijken vaak aan op deze fijnere fracties, zodat een verhoogde concentratie binnenshuis mogelijk is. Ook moet nog rekening gehouden worden met het proces van resuspensie en depositie en van schoonmaken (dat in principe niet de concentraties zou beïnvloeden, maar veeleer de belading).

Het binnenmilieu kan bijkomend aangerijkt zijn door de aanwezigheid van binnenshuisbronnen. Specifiek voor PAK's zijn dit:

- emissie van PAK's door binnenshuisverwarming en koken;
- emissie van PAK's door roken;
- emissie van PAK's door brandende kaarsen, wierookstaafjes, ...

De binnenshuisemissie van PAK's heeft impact op de PAK-niveaus in lucht, maar kan eveneens via depositie een impact hebben op de gehalten in afgezet stof. De aandacht van de gepubliceerde onderzoeken heeft zich vooral gericht op de bronbepalingen naar gehalten in lucht, en minder naar gehalten in afgezet stof.

4.2.2 Niveaus in binnenshuislucht en relatie met buitenluchtconcentraties, binnenshuisbronnen

Er zijn een aantal studies beschikbaar, die de relatie tussen PAK's in buiten- en binnenshuis bestudeerden. De meeste van deze studies besteden aandacht aan som PAK's (gemeten op deeltjes) en benzo(a)pyreen, hoewel een aantal studies ook de individuele PAK's rapporteren en een onderscheid maken tussen lichte en zware PAK's. Uit alle studies blijkt een duidelijke invloed van de buitenluchtconcentraties op de binnenshuisconcentraties. Vooral voor de zwaardere PAK's (5- tot 7-ring) blijkt de buitenlucht de belangrijkste bron van binnenshuiscontaminatie te zijn; voor de lichtere PAK's zijn de binnenshuisbronnen belangrijker (Naumova, Eisenreich et al. 2002; Li, Schoonover et al. 2005). (Li, Schoonover et al. 2005) suggereren ook dat, door de sterke neiging tot vasthechten aan vaste oppervlakken, de concentraties in lucht een onderschatting zijn van de aanwezigheid van zwaardere PAK's in woningen.

(Kingham, Briggs et al. 2000) en (Fischer, Hoek et al. 2000) bestudeerden de relatie tussen PAK's in buitenlucht en in binnenlucht van woningen in Groot-Brittannië (Huddersfield) en Nederland (Amsterdam) (SAVIAH studie). De metingen dateren van 1995; PAK's werden gemeten op filter. Voor Groot-Brittannië werden Σ PAK's en benzo(a)pyreen gerapporteerd; voor Amsterdam werd de som van benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)peryleen en indeno(1,2,3-cd)pyreen gerapporteerd, evenals benzo(a)pyreen apart. De auteurs geven aan dat alleen voor deze 6 PAK's de vluchtigheid laag genoeg is om via filtermetingen de juiste concentraties te kunnen bepalen.

(Kingham, Briggs et al. 2000) rapporteren verhoudingen voor binnen-buiten (I/O), zoals weergegeven in Tabel 23. De woningen werden geselecteerd op basis van consistentie in ventilatie, interne bronnen en ontwerp. Ze verschilden in afstand ten opzichte van een hoofdweg. Het betrof telkens niet-rokerswoningen, waarbij geen gas gebruikt werd voor koken of verwarmen.

Tabel 23: Verhouding tussen concentraties PAK's en benzo(a)pyreen op filter in binnen- en buitenlucht (uit: (Kingham, Briggs et al. 2000)

| | gemiddelde | mediaan | SD | minimum | maximum |
|----------------|------------|---------|------|---------|---------|
| Σ PAK's | 0,60 | 0,27 | 0,85 | 0,00 | 2,67 |
| benzo(a)pyree | 1,76 | 0,11 | 3,49 | 0,00 | 17,14 |

In Amsterdam (Fischer, Hoek et al. 2000) werden metingen uitgevoerd in hoofd- en zijstraten van de stad. De verhouding tussen binnen- en buitenlucht werd niet expliciet gerapporteerd, maar op basis van gemiddelden en medianen kan een verhouding van I/O 0,5 – 0,6 berekend worden.

(Fromme, Lahrz et al. 2004) vonden een significante relatie tussen PAK's in buiten- en binnenlucht, waarbij de gemiddelde verhouding I/O gelijk is aan 0,9 voor niet-rokerswoningen (benzo(a)pyreen). Op basis van een regressie-analyse komen zij tot een relatie $y = 0,81x - 0,006$ met y de binnenluchtconcentratie en x de buitenluchtconcentratie benzo(a)pyreen in ng/m^3 .

In de RIOPA-studie⁸ werd gekeken naar de relatie tussen buitenlucht en binnenlucht in 3 steden in de VS met verschillen in klimaat en in bronnen van PAK's (verkeer, huisverwarming en petroleumindustrie) (Naumova, Eisenreich et al. 2002). Er werd aandacht besteed aan PAK's op filter en in de gasfase. De auteurs stelden vast dat de PAK-profielen voor 3-4-ring PAK's weinig verschilden tussen de steden, terwijl de PAK-profielen voor de 5-7-ring PAK's duidelijk verschilden tussen de steden. De profielen in binnen- en buitenlucht waren wel vergelijkbaar. Voor de laagmoleculaire PAK's bedroeg de I/O-verhouding vaak meer dan 1, voor 4-ring PAK's was de verhouding vaak groter dan 1, terwijl de 5-7-ring PAK's (die vooral op deeltjes voorkomen) meestal een verhouding lager dan 1 vertoonden. Voor de som van de 5-7-ring PAK's bedroeg de mediane I/O verhouding 0,80 (Los Angeles), 0,66 (Houston) en 0,63 (Elisabeth). Bij lage luchtverversingssnelheden (Houston) was er meer scatter op de data met een minder sterke correlatie tussen buiten en

⁸ RIOPA: Relationship of Indoor, Outdoor and Personal Air (RIOPA) study – studie uitgevoerd in de Verenigde Staten om het aandeel van de buitenluchtkwaliteit op binnenluchtkwaliteit en blootstelling te bepalen

binnen. Ter illustratie worden in figuur D-10 de I/O-relaties met hun spreiding gegeven. (Li, Schoonover et al. 2005) kwamen voor Chicago tot gelijkaardige conclusies bij 10 huizen met niet-rokers. De meeste PAK's vertoonden een I/O-verhouding van 0,5 – 1,0. Beide studies geven de I/O-resultaten per PAK. In de studie van (Li, Schoonover et al. 2005) werd wel een opvallend hoge I/O gevonden voor antraceen (mediaan = 10). (Sanderson and Farant 2004) geven de resultaten weer van metingen in huizen in de buurt van een aluminiumsmelter in Canada. Zij bekomen lagere I/O relaties voor de 4-6-ring PAK's, variërend van gemiddeld 0,19 (geometrisch gemiddelde 0,11) voor benzo(a)antraceen tot 0,59 (geometrisch gemiddelde 0,38) voor benzo(a)pyreen.

(Johnson, Myers et al. 2004) stelden correlaties op tussen PAK-concentraties (som, deeltjes, continue metingen) en ventilatiecondities voor 1 huis, waarin de verversingssnelheden werden gewijzigd. Ze stelden een hogere helling van de regressierechte vast bij hogere luchtverversingen. De helling voor de I/O-relatie varieerde van 0,55 voor lage verversingssnelheden (0,36 – 0,99 h⁻¹) tot 0,99 voor hoge verversingssnelheden (1,0 – 15, 8 h⁻¹).

Ter samenvatting worden in Tabel 24 de berekende I/O verhoudingen weergegeven uit de hierboven vermelde publicaties. Op basis van mediane waarden liggen de verhoudingen meestal lager dan 1 (uitzonderingen fenantreen en de zwaardere PAK's, waarbij in drie studies de verhouding richting 1 gaat). Wel is het zo dat voor de meer vluchtige PAK's de spreiding op de verhouding groter is en er bijgevolg waarden aangetroffen worden boven 1. Al deze publicaties hadden betrekking op woningen zonder rokers.

Tabel 24: Gemiddelde en mediane verhoudingen voor PAK's tussen binnen- en buitenlucht

| PAK | Naumova | Fromme | Sanderson | Li |
|------------------------|---------|--------|-----------|-----|
| fenantreen | 1,2 | - | - | 0,5 |
| fluoranteen | 0,7 | 1 | - | 0,8 |
| pyreen | 0,9 | 0,63 | - | 0,8 |
| benzo(b)fluoranteen | 0,7 | 0,43 | 0,34 | 0,8 |
| benzo(k)fluoranteen | 0,7 | 0,62 | 0,28 | 0,8 |
| benzo(a)pyreen | 0,8 | 0,9 | 0,59 | 0,9 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 0,9 | 1 | 0,46 | 1 |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 0,85 | 0,70 | 0,53 | 1 |
| dibenzo(a,h)antraceen | 0,8 | 1 | 0,49 | 1 |

Een aantal auteurs heeft specifiek aandacht besteed aan de invloed van bronnen op de gehalten in de woning. De studies worden hierna opgelijst.

(Mitra and Ray 1995) analyseerden data uit 1986/1987 met betrekking tot de gehalten PAK's en afgeleide PAK's in 8 woningen in Columbia (winterperiode). Ze analyseerden de gegevens verder naar de mogelijke associatie tussen de gehalten in de woning en de aanwezigheid van rokers. Zij analyseerden parentale PAK's, maar ook een aantal afgeleide PAK's waaronder 2-nitrofluoranteen en 1-nitropyreen. Indien de gemiddelde concentraties van woningen met en zonder rokers met elkaar vergeleken worden, dan zien we dat voor de parentale PAK's een aanrijking in concentraties met een factor 1,5 tot 2,3 gemeten wordt. Een uitzondering hierop is pyreen dat geen aanrijking vertoonde op basis van gemiddelden.

2-nitrofluoranteen vertoonde eveneens een aanrijking van een factor 1,5 bij rokers, terwijl voor 1-nitropyreen gemiddeld lagere gehalten gemeten werden in rokerswoningen (factor 0,5). De auteurs gingen na of er een relatie was tussen PAK's en nicotine, waarbij nicotine als een maat voor ETS (Environmental Tobacco Smoke) wordt beschouwd. Zij stelden vooral een correlatie vast met 4- en 5-ring PAK's. Er werd ook een correlatie gevonden met 3-ring PAK's, nitro-PAK's en PAK-afgeleiden in de gasfase.

Er wordt opgemerkt dat deze auteurs voor alle PAK's verhoudingen binnen/buiten vonden die gemiddeld hoger waren dan 1.

(Dubowsky, Wallace et al. 1999) onderzochten de impact van het buitenmilieu op de PAK-concentraties op deeltjes in het binnenmilieu. Zij analyseerden eveneens de invloed van activiteiten op de totale PAK-gehalten (gemeten via semi-kwantitatieve analyse). Kookactiviteiten en het branden van kaarsen beïnvloedde de concentraties gedurende korte perioden. Zo stelden ze vast dat bakken en frituren leidde tot piekconcentraties van 15 – 670 ng/m³, branden van kaarsen leidde tot een concentratie van 50 – 75 ng/m³. De PAK-concentraties zonder invloed van deze activiteiten varieerde van 5 – 20 ng/m³ in randstadgebied en van 25 – 65 ng/m³ in stedelijk gebied op weekdays, tijdens weekends varieerde de PAK-concentratie tussen 5 en 20 ng/m³.

(Van Winkle and Scheff 2001) bepaalden de luchtkwaliteit in tien stedelijke woningen van niet-rokers in Chicago. Op basis van de metingen bepaalden zij emissiefactoren voor de verschillende contaminanten. Deze geven de sterkte van de binnenhuisbronnen weer. De berekende emissiefactoren voor de PAK's, die in dit rapport beschouwd worden, zijn opgenomen in Tabel 25.

Tabel 25: Berekende emissiesnelheden voor geselecteerde PAK's (uit: (Van Winkle and Scheff 2001) (µg/h)

| PAK | gemiddelde | min | mediaan | maximum |
|------------------------|------------|-----|---------|---------|
| fenantreen | 20,0 | nd | nd | 324 |
| fluoranteen | nd | nd | 0,14 | 11,0 |
| pyreen | 1,55 | nd | nd | 37 |
| benzo(a)pyreen | nd | nd | nd | 2,92 |
| benzo(g,h,i)peryleen | nd | nd | nd | nd |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | nd | nd | nd | 0 |

nd: niet gedetecteerd

Voor de laagmoleculaire PAK's, zoals naftaleen, acenaftyleen en acenafteen lagen de gemiddelde emissiesnelheden rond de 20 – 30 µg/h, met een uitschieter voor naftaleen van 245 µg/h. Met uitzondering van naftaleen, warden de medianen veel lager, wat wijst op niet-systematische hoge waarden.

Via statistische analyse legden de auteurs relaties met mogelijke oorzaken van emissies. Voor PAK's werden significante correlaties gevonden met het gebruik van mottenballen (lagere PAK's), gebruik van droogkast met binnenventilatie (o.m. fluoranteen, pyreen en indeno(1,2,3-cd)pyreen), roken door bezoekers (o.m. fenantreen), bereiden van gefrituurde voeding (o.m. fluoranteen en benzo(g,h,i)peryleen), droogkast in berging (o.m. fenantreen), periodische droogkuis, haarlak in huis (o.m. fenantreen), renovatie gedurende laatste 6 maanden (o.m. indeno(1,2,3-cd)pyreen), elektrische verwarming (o.m. fenantreen), spuitwas

in huis (indeno(1,2,3-cd)pyreen) en chemicaliën in de badkamer. Voor elk van deze activiteiten werd een emissiefactor berekend in eenheden van $\mu\text{g/h}$ per eenheid van activiteit.

(Fortmann, Kariher et al. 2001) bestudeerden de impact van koken op binnenluchtkwaliteit. In een huis werden onder gecontroleerde omstandigheden 32 kooktesten uitgevoerd, waaronder bakken, frituren, braden. Bij een aantal van deze testen werden PAK's geanalyseerd in lucht (gas + deeltjes), terzelfdertijd werd ook in de buitenlucht gemeten (telkens kortdurende metingen tijdens kookactiviteit). De gemeten concentraties PAK's waren vrij laag, zodat het niet mogelijk was om een gedetailleerde analyse van de resultaten uit te voeren. Op basis van de gemiddelden zien we wel dat voor fenantreen, fluoranteen, pyreen, benzofluorantenen, benzo(a)pyreen en dibenzo(a,h)antraceen er een aanrijking is ten opzichte van de buitenomgeving met ongeveer een factor 3, of een verschil van ruwweg 5 ng/m^3 (met uitschieter voor fenantreen). De onzekerheid op deze schatting is evenwel vrij groot.

(Dermentzoglou, Manoli et al. 2003) onderzochten de bronnen van PAK's in een Griekse woning, waarbij vertrokken werd van een basissituatie met centrale verwarming en vervolgens onder gecontroleerde omstandigheden specifieke activiteiten werden uitgevoerd: verbranden van hout in een open haard, aanwezigheid van brandende sigaretten in een asbak en braden en frituren in de keuken. Lucht werd bemonsterd voor PM_3 tijdens de periode van activiteit en op een afstand van 2 meter van de bron. Tijdens staalname was er geen ventilatie. De verschillen in gemeten PAK-concentraties tussen de verschillende activiteiten zijn weergegeven in figuur D-11. Als basisscenario werd de situatie met centrale verwarming genomen, centrale verwarming was telkens aanwezig bij de activiteiten. De figuur geeft weer dat pyreen een ander profiel vertoont dan de overige PAK's (alleen PAK's in dit rapport geselecteerd zijn opgenomen). De aanwezigheid van brandende sigaretten (3) leidde tot een toename in concentraties PAK's met een factor 2,5 tot 4,5 behalve voor pyreen. Pyreen steeg evenwel beduidend (factor 3) bij bakken en frituren. Het gebruik van een open haard leidde niet tot beduidende stijgingen in PAK-concentraties. Opvallend is de lage verhouding tussen binnen- en buitenlucht voor fluoranteen en pyreen. Mogelijk is dit te wijten aan de vluchtige aard van deze PAK's en het feit dat alleen op deeltjes gemeten werd, hoewel voor fenantreen dan een gelijkaardig beeld zou verwacht worden.

(Fromme, Lahrz et al. 2004) analyseerden de binnenhuislucht en binnenhuisstof in woningen in Berlijn. Metingen in lucht binnenshuis waren beschikbaar voor het jaar 1997/1998 en voor het jaar 2000, metingen in omgevingslucht waren beschikbaar voor het jaar 2000. De resultaten toonden een duidelijke daling in PAK-concentraties in lucht in niet-rokerwoningen tussen de eerste en de tweede meetperiode. De verschillen in concentraties tussen rokers- en niet-rokerswoningen waren significant. De auteurs stelden een licht verhoogde concentratie PAK's vast in woningen waar op gas gekookt werd in vergelijking met koken op elektriciteit; de verschillen waren statistisch niet-significant. In D-12 zijn de concentraties voor de 2 perioden opgenomen. Het grootste verschil in concentraties werd waargenomen voor benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen en benzo(a)pyreen. Indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenzo(a,h)antraceen vertoonden bij de meest recente gegevens nauwelijks aanrijking. Het verschil tussen rokers en niet-rokers op basis van de meest recente gegevens lag in de orde van $0,15 \text{ ng/m}^3$. Indien de data uit 1997/1998 gehanteerd worden, dan zijn de verschillen groter (orde $0,4 \text{ ng/m}^3$) en ziet men ook een verschillend

patroon. De verschillen tussen rokers en niet-rokers zijn in deze studie lager dan in de studie van (Dermentzoglou, Manoli et al. 2003).

(Chuang, Callahan et al. 1999) bepaalden de blootstelling van kinderen aan PAK's bij families met een laag inkomen. Zij analyseerden buiten- en binnenluchtstalen evenals bodem- en stofstalen. Bij analyse van de data werd een significant hogere concentratie B2-PAK's⁹ gevonden in binnenlucht bij rokers dan bij niet-rokers. De verhouding tussen de geometrisch gemiddelden bedroeg een factor 4,4. Bij de som van alle PAK's werd geen verschil vastgesteld tussen rokers en niet-rokers.

Samengevat kan men stellen dat zowel de bereiding van levensmiddelen door bakken, braden en frituren als de aanwezigheid van rokers in een woning, kunnen leiden tot significant verhoogde concentraties PAK's. De mate van verhoging wordt bepaald door de aard van de PAK's.

De aanwezigheid van rokers kan gezien worden als een vrij continue bijdrage tot het PAK-niveau in de woning. Het aantal studies is te beperkt om per PAK waarden af te leiden voor concentraties in binnenlucht, die het gevolg zijn van rookactiviteiten. Uitgaande van de beschikbare informatie zou voor de PAK's een gemiddelde toename van 0,15 ng/m³ in vergelijking met niet-rokerswoningen¹⁰ kunnen gehanteerd worden.

Kookactiviteiten zijn geen continue bezigheid. De bijdrage tot het lange-termijnniveau in een woning zal bepaald worden door de emissie, de duur van de activiteit en de ventilatie van de woning. De evolutie van de luchtconcentratie over een periode van 24 uur kan berekend worden indien de ventilatie gekend is. Veronderstellen we dat de verversingssnelheid van de woning 0,4 h⁻¹ bedraagt, dan zal de gemiddelde concentratie na 24 uur gelijk zijn aan 0,08 maal de initiële concentratie (exponentiële functie). De literatuur is evenwel niet eenduidig naar toename in concentraties. Bij (Dermentzoglou, Manoli et al. 2003) bedroeg de toename ongeveer 0,2 ng/m³; bij (Fortmann, Kariher et al. 2001) bedroeg de toename ongeveer 5 ng/m³. De gemiddelde toename in woningconcentratie zou door koken dan 0,02 of 0,4 ng/m³ bedragen (0,08 * 0,2 of 0,08* 5). Naar verwachting zal de blootstelling voor de persoon aan het fornuis hoger zijn dan voor de overige residenten, gezien de plaats vlakbij de emissie. Anderzijds geven de studies aan dat er vrij goede menging optreedt tussen ruimten in de woning (vb. koken versus leefruimte).

4.2.3 Niveaus in voertuigen

Een andere belangrijke bron van PAK-blootstelling voor de mens is te vinden tijdens transport in auto, bus of metro. (Levy, Dumyah et al. 2002) vonden concentraties PAK's in bussen van ongeveer 80 ng/m³; in een wagen achter de bus bedroeg de concentratie ongeveer 40 ng/m³, terwijl de concentraties op straatniveau < 20 ng/m³ bedroegen (semi-kwantitatieve continue metingen op filter).

⁹ B2-PAK's zijn PAK's die door US-EPA een B2-indeling (waarschijnlijk humaan carcinogeen) gekregen hebben; het betreft in deze studie benzo(a)antracene, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen en dibenzo(a,h)antracene.

¹⁰ het gebruik van een toename (additief) is waarschijnlijk beter dan het gebruik van een factor, omdat er niet noodzakelijk een vaste verhouding moet zijn tussen het niveau in een rokerswoning en het niveau in een niet-rokerswoning

Bij metingen in een auto en in de metro in Berlijn gedurende zomer en winterseizoen werd vastgesteld dat de concentraties in de wagen gekoppeld waren aan de concentraties in de buitenlucht (Fromme, Oddoy et al. 1998). De concentraties in de wagen varieerden van 10,2 ng/m³ tot 28,7 ng/m³ voor het gemiddelde en 7,3 ng/m³ tot 22,8 ng/m³ voor de mediaan, respectievelijk voor zomer en winter. Voor benzo(a)pyreen bedroegen de waarden 1,0 ng/m³ - 3,2 ng/m³ (gemiddelde) en 0,7 ng/m³ - 4,0 ng/m³ (mediaan). De buitenluchtconcentraties (niet gemeten in de studie) bedroegen gemiddeld voor die periode 0,2 ng/m³ (zomer) en 13 ng/m³ (winter). Ruw geschat betekent dit een verhouding 4-5 tussen wagen en omgevingslucht.

(Sabin, Behrentz et al. 2005) maten de PAK-concentraties op deeltjes in schoolbussen in Los Angeles tijdens stedelijke en voorstedelijke/rurale trajecten. De gemiddelde PAK-concentraties waren lager tijdens het voorstedelijk/ruraal traject. Ook werden duidelijk lagere PAK-concentraties gemeten in de bus op CNG (Compressed Natural Gas) dan in de bussen die reden op diesel. De gemiddelde I/O-verhouding voor alle bussen samen bedroeg 5,1. Op basis van het gemiddelde van de bussen met de hoogste concentraties kwam dit op 10 ('s ochtends) en 7,6 ('s namiddags). 's Ochtends reden de bussen meestal met gesloten ramen, in de namiddag waren de ramen meestal deels open wat zorgde voor lagere PAK-concentraties.

4.2.4 Niveaus in binnenhuisstof en relaties met buitenmilieu, binnenhuisbronnen

De bronnen, die de gehalten van PAK's in binnenhuisstof verklaren, zijn: binnenhuisbronnen, neervallend stof dat via intrusie binnengedrongen is, en via schoenen en kledij meegenomen buitenhuisstof (in casu bodemmateriaal). (Maertens, Bailey et al. 2004) maakten een overzicht van de concentraties van PAK's die in binnenhuisstof gevonden worden. Ze zijn weergegeven in figuur D-13.

De auteurs stellen significante verschillen vast tussen concentraties in huisstof, naargelang locatie (stedelijk versus landelijk) en rookgedrag (rokers en niet-rokers). In landelijk gebied was het verschil tussen rokers en niet-rokers niet-significant; significantie werd gevonden voor de gehele dataset en voor het stedelijk gebied. De auteurs geven aan dat de zwakke correlatie erop wijst dat de variatie door andere oorzaken verklaard moet worden; socio-economische status en vloerbedekking kon niet in rekening gebracht worden. Maar de auteurs wijzen op de mogelijk belangrijke invloed van de wijze van bemonstering van huisstof; de resultaten zijn immers sterk afhankelijk van de gebruikte staalnamemethode. Ook de mogelijke tijd tussen schoonmaken en bemonsteren kan de resultaten beïnvloeden. De aanwezigheid van rokers leidt tot PAK-concentraties in de woning, die een factor 3,4 – 4 hoger zijn dan in woningen zonder rokers. De PAK-concentraties van woningen in een stedelijk gebied liggen, volgens deze studie, een factor 3 – 5 hoger dan in landelijk gebied. De auteurs besluiten evenwel dat, gezien de vrij zwakke associaties, andere factoren belangrijker moeten zijn. Ze verwijzen hierbij naar de invloed van monsternamen en de tijd tussen schoonmaken en monsternamen.

(Fromme, Lahrz et al. 2004) voerden ook metingen uit van PAK's in huisstof in Berlijn en vergeleken deze met andere Duitse studies, en met een aantal Amerikaanse studies. Zij komen vergelijkbare resultaten uit als in het literatuuroverzicht van (Maertens, Bailey et al. 2004). Er werd geen relatie gevonden met de PAK-gehalten gemeten in zwevend stof.

Chuang en medewerkers voerden een aantal studies uit rond de blootstelling van de bevolking aan PAK's. Bij een studie in families met lage inkomens in de VS werden metingen uitgevoerd van huisstof, stof in de deurmat (nieuwe mat bij aanvang studie) en bodem op de toegangsweg naar het huis (diepte staalname 0,5 cm; afschrappen) (Chuang, Callahan et al. 1999). De studie behelsde 2 huizen in een pilootstudie, 9 huizen in een winterstudie en 9 + 4 huizen in een zomerstudie. De bodemstalen werden gezeefd op 150 μm . Ze stelden vast dat de concentraties gemiddeld hoger waren in huisstof, gevolgd door de vloermat, met laagste concentraties in de bodem. Op basis van gemiddelden was de verhouding tussen huisstof en bodem ongeveer een factor 4 voor alle PAK's met enkele uitschieters (vb: naftaleen en chryseen met verhoudingen eerder factor 10). Zij vonden sterke correlaties tussen de concentratie in buitenlucht en de concentratie in huisstof, en zwakke correlaties voor huisstof, bodem en lucht. Wel werden er significante verschillen vastgesteld tussen stad en landelijk gebied voor huisstof (B2-carcinogene PAK's) en voor bodem (B2-carcinogene PAK's en totaal PAK's). Een verschil tussen rokers en niet-rokers werd niet vastgesteld. Bij de som van alle PAK's werd geen verschil vastgesteld tussen rokers en niet-rokers, evenmin werd bij het binnenhuisstof een verschil vastgesteld, zowel voor B2-PAK's als voor totaal-PAK's.

(Chuang, Callahan et al. 1995) voerden eveneens een studie uit naar PAK-concentraties in Columbus, waarbij 8 huizen bemonsterd werden. Hierbij werden bemonsterd: huisstof, deurmat (niet vernieuwd bij aanvang studie), bodem op toegangswegen (0,5 cm) en "foundation soil" (2 cm diepte). De analyses gebeurden op de fractie < 150 μm . De auteurs stelden gemiddeld een gradiënt in concentraties vast van mat > huisstof > bodem > "foundation soil". Ook was er een significante correlatie tussen huisstofconcentraties en concentraties in de mat en bodem. Op basis van de figuur (per huis) kan voor totale PAK's een verhouding huisstof/bodem van 10 tot ongeveer <1 bepaald worden.

In het kader van de CTEPP-studie (Children's Total Exposure to Pesticides and Other Persistent Organic Pollutants) (Morgan, Sheldon et al. 2005), werden analyses uitgevoerd van een selectie PAK's op bodem en binnenhuisstof. Bemonstering vond plaats in de woningen en in kinderdagverblijven. Uit analyse van de medianen (en percentielen) wordt vastgesteld dat de verhouding tussen huisstof en bodem ongeveer een factor 50 bedroeg. Voor het stof in kinderdagverblijven bedroeg de verhouding ongeveer een factor 100.

(Wilson, Chuang et al. 2003) rapporteren de blootstelling van 9 kinderen en geven resultaten van concentraties in bodem en binnenhuisstof. De verhouding van huisstof ten opzichte van bodem bedroeg – op basis van gemiddelden – een factor 25 tot 55 (uitschieter 67 voor fenantreen).

Er wordt opgemerkt dat de drie bovenvermelde studies telkens van dezelfde groep auteurs zijn.

(Lewis, Fortune et al. 1999) bepaalden de concentraties van PAK's in huisstof uit een stofzuiger (commerciële reiniging van woningen). Ze analyseerden verschillende fracties van < 4 μm tot 500 μm . Deze resultaten tonen een geleidelijke stijging van de concentraties met afnemende granulometrie. Voor de fractie < 4 μm is er een plotse stijging van ongeveer een factor 5 ten opzichte van de overige fracties.

In tegenstelling tot zwevend stof, is het voor PAK's in binnenhuisstof niet mogelijk om consistente relaties te vinden met bodem of zwevend stof. De invloed van binnenhuisbronnen (met uitzondering van roken) op de gehalten in binnenhuisstof is evenmin beschreven. Om de relaties te gaan beschrijven is het noodzakelijk om hetzij een

binnenhuismodel toe te passen, dat de processen van intrusie en depositie beschrijft, hetzij systematische gegevens te gaan verzamelen. Om toch een schatting van de gehalten in de binnenomgeving toe te laten, werden de data bijeengebracht in (Maertens, Bailey et al. 2004) voor binnenhuisstof vergeleken met de data voor bodem (voor zwevend stof is dit niet mogelijk wegens het ontbreken van uitgebreide meetdata). Gemiddelden en geometrisch gemiddelden werden naast elkaar gezet en zijn weergegeven in figuur D-14. Hieruit blijkt een zeer consistent patroon in PAK's, ondanks de verschillende herkomst van de datasets. Uit de vergelijking van de geometrisch gemiddelden, zien we een verhouding van ongeveer 4 voor fenantreen en fluoranteen, een verhouding van ongeveer 6 voor pyreen, rond de 4 voor de overige PAK's, met uitzondering van dibenzo(a,h)antracene met een verhouding 2,5.

Uitgaande van de gegevens van (Fromme, Lahrz et al. 2004) werd de concentratie PAK's in lucht binnenshuis omgerekend naar een concentratie op het zwevend stof. Deze werd vergeleken met de concentratie gemeten in het huisstof (telkens medianen). De concentratie in het huisstof ligt dan ongeveer een factor 10 lager dan deze in PM_{10} .

4.3 Opname van PAK's door planten

Planten en meer bepaald consumptiegewassen kunnen gecontamineerd worden vanuit het milieu als gevolg van volgende processen:

- transfer van PAK's vanuit de bodem naar planten via wortelopname en translocatie;
- transfer van PAK's vanuit lucht via de gasfase;
- transfer van PAK's vanuit lucht via deeltjesdepositie;
- transfer vanuit opspattende en aanklevende bodemdeeltjes.

De modellering van de overdracht van PAK's naar planten vertrekt van het formularium zoals opgenomen in het model XtraFood (Seuntjens, Claeys et al. 2003) en is aangevuld met nieuwe modelinzichten. De formules worden hierna beschreven. Het model houdt rekening met drie processen:

- transfer van PAK's vanuit de bodem naar planten via wortelopname en translocatie;
- transfer van PAK's vanuit lucht via de gasfase;
- transfer van PAK's vanuit lucht via deeltjesdepositie.

De modellering is gebaseerd op de vereenvoudigde versie van het PlantX model (Trapp and Matthies 1995) voor de overdracht via bodem en gasfase. De depositievergelijkingen zijn gebaseerd op werk van McLachlan en Lorber (Lorber, Cleverly et al. 1994; McLachlan 1995; McLachlan, Böhme et al. 1995; McLachlan, Welschpausch et al. 1995; McLachlan 1999). Aanvullingen zijn afkomstig van (Trapp 2002; Samsøe-Petersen and Trapp 2003). Hoewel de overdracht in principe gewasspecifiek kan berekend worden door het invullen van de typerende gewasspecifieke parameterwaarden, wordt hier geopteerd voor het gebruik van generieke waarden, gebaseerd op EUSES. Het is binnen de context van dit project niet haalbaar de verschillende waarden voor afzonderlijke groenten op te zoeken. Daarom wordt alleen een onderscheid gemaakt tussen wortelgewassen, bladgewassen en grassen. De concentratie in grassen wordt gebruikt voor de overdracht naar vee.

In bijlage E wordt een uitgebreide beschrijving gegeven van de formules. Hierna worden de in het model gebruikte formules gegeven, samen met een overzicht van de parameterwaarden en de hieruit resulterende bioconcentratiefactoren. Tevens worden de onzekerheden besproken, evenals de aftoetsing aan metingen.

Ook fruit kan gecontamineerd raken door PAK's. Naar verwachting zal dit vooral te wijten zijn aan atmosferische depositie. Een fruitmodel voor overdracht vanuit bodem is beschikbaar (Trapp, Rasmussen et al. 2003), maar werd nog niet gevalideerd. Uit voorbeeldberekeningen blijkt dat de voorspelde BCF-factoren voor fruit ongeveer een factor 100 lager liggen dan deze voor bladgewassen (Kulhanek, Trapp et al. 2005). Een model voor depositie op fruit is niet beschikbaar. Fruit wordt derhalve niet meegenomen in de blootstellingsberekeningen.

4.3.1 Modelformularium

Met het oog op implementatie in een geografisch gedifferentieerd kader, worden alle formules uitgedrukt als een verhouding tussen concentratie in de plant en concentratie (of depositie) in het betreffende milieucompartiment, deze verhouding wordt de bioconcentratiefactor of BCF genoemd.

- concentratie in wortelgewassen

De formule, die rekening houdt met diffusie en een dynamische steady-state bekijkt, geeft:

$$BCF_{root, equil} = \frac{Q}{\frac{Q}{W + L \times a \times (K_{ow})^b} + k \times V_r} \times \frac{1}{K_d + \frac{\theta_w + \theta_a \times H'}{\rho_b}}$$

met:

| | | |
|----------------|--|---------|
| Q | transpiratiesnelheid | [l/d] |
| W | watergehalte in de wortel | [kg/kg] |
| L | vetgehalte in de wortel | [kg/kg] |
| k | verwijderingssnelheid (som van metabolisatie en groei) | [d-1] |
| V _r | volume van de wortel | [l] |
| a | correctie voor dichtheidsverschillen tussen water en n-octanol | [-] |
| b | Brigg's parameter | [-] |

Deze formule heeft betrekking op de schatting van de concentratie in de kern van de wortel (i.e. zonder schil).

De concentratie in de wortel van de plant wordt dan gegeven door

$$C_{root} = BCF_{root} \times C_{soil}$$

met:

| | | |
|---------------------|--|-------------------------|
| C _{root} | concentratie in wortelgewas | [mg/kg vg] |
| BCF _{root} | bioconcentratiefactor voor wortelgewas | [(mg/kg vg)/(mg/kg ds)] |
| C _{soil} | concentratie in de bodem | [mg/kg ds] |

- concentratie in bladgewassen

De concentratie in bladgewassen is de resultante van drie processen:

- opname vanuit de bodem;
- opname vanuit de lucht (gasfase en deeltjesfase);
- opname vanuit aanklevende bodemdeeltjes.

De opname vanuit de bodem wordt uitgedrukt als:

$$BCF_{leaf,soil} = \frac{TSCF \times Q_{transp}}{V \times a_1 \times \rho} \times (1 - e^{-a_1 \times t}) \times \frac{1000}{K_d + \frac{(\theta_w + H \times \theta_a)}{\rho_b}}$$

met:

| | | |
|--------------|---|----------------------|
| TSCF | transpiration stream concentration factor | |
| Q_{transp} | transpiratiesnelheid (=Q/1000) | [m ³ /d] |
| V | volume van het bladgewas | [m ³] |
| a_1 | eliminatie-term | [d ⁻¹] |
| ρ | dichtheid van het bladgewas | [kg/m ³] |
| t | groeitijd van het gewas | [d] |

$$TSCF = 0,784 \times \exp\left[-\frac{(\log(K_{OW}) - 1,78)^2}{2,44}\right] \quad \text{als } \log K_{OW} \leq 4,5$$

en

$$TSCF = 0,038 \quad \text{als } \log K_{OW} > 4,5$$

$$a_1 = a_{growth} + \frac{A \times g}{V \times m \times (K_{OA})^n}$$

met:

| | | |
|--------------|--|-----------------------------------|
| a_{growth} | groeisnelheid | [d ⁻¹] |
| A/V | oppervlakte-volumeverhouding van het bladgewas | [m ² /m ³] |
| g | conductantie van het blad | [m/d] |
| m | plantspecifieke regressieconstante | [-] |
| n | plantspecifieke regressieconstante | [-] |

De opname vanuit de gasfase wordt berekend als:

$$BCF_{leaf,gas} = \frac{g \times A}{V \times a_1 \times \rho} \times (1 - e^{-a_1 \times t})$$

De opname vanuit de deeltjesfase wordt berekend als:

$$BCF_{leaf,dep} = \frac{I_v \times (1 - \exp(-k_w \times t))}{k_w \times Y_v}$$

met:

| | | |
|-------|--------------------------|-----|
| I_v | geïntercepteerde fractie | [-] |
|-------|--------------------------|-----|

| | | |
|-------|---------------------|-------------------------|
| Y_v | gewasopbrengst | [kg vg/m ²] |
| kw | verweringsconstante | [d ⁻¹] |
| ds | droge stofgehalte | [kg/kg] |

Hierbij wordt I_v berekend via

$$I_v = 1 - \exp(-2,88 * Y_{gras})$$

$$I_v = 1 - \exp(-0,0324 * Y_{overig})$$

$$I_v = 1 - \exp(-0,0846 * Y_{bladgewas})$$

waarbij Y_{gras} is uitgedrukt op droge stof basis, terwijl de opbrengst voor productiegewassen en voor bladgroenten uitgedrukt is op nat gewicht (Baes, Sharp et al. 1984).

De opname als gevolg van aanklevende bodemdeeltjes kan berekend worden als:

$$TF_{net} = f_{eff} \times \frac{R}{1 - R}$$

met:

| | | |
|-----------|--|-----|
| f_{eff} | overdrachtsefficiëntie | [-] |
| R | verhouding tussen massa aanklevende bodem en totaal plantgewicht | [-] |

De concentratie in de bovengrondse bladgewassen wordt berekend als:

$$C_{leaf} = BCF_{leaf,soil} \times C_{soil} + BCF_{leaf,gas} \times C_{g,a} + BCF_{leaf,dep} \times F_p + TF_{net} \times C_{soil}$$

met:

| | | |
|-------------------|--|-------------------------------------|
| C_{leaf} | concentratie in bladgewas | [mg/kg vg] |
| $BCF_{leaf,soil}$ | overdrachtsfactor bodem – bladgewas | [(mg/kg vg)/(mg/kg ds)] |
| $BCF_{leaf,gas}$ | overdrachtsfactor gasfase – bladgewas | [(mg/kg vg)/(mg/m ³)] |
| $C_{g,a}$ | concentratie in gasfase in lucht | [mg/m ³] |
| $BCF_{leaf,dep}$ | overdrachtsfactor deeltjesfase – bladgewas | [(mg/kg vg)/(mg/m ² .d)] |
| F_p | som van droge en natte depositie | [mg/m ² .d] |

De concentratie in lucht moet in principe deze zijn ter hoogte van het contactoppervlak van de plant met de lucht. Mogelijk zijn de algemene luchtconcentraties niet representatief. Voor iets vluchtigere verbindingen, zal bij bodemverontreiniging, de concentratie ter hoogte van het blad ook deels veroorzaakt worden door vervluchtiging vanuit de bodem. Deze vervluchtiging wordt hier niet meegenomen. Gezien de beperkte vluchtigheid van de hier beschouwde componenten wordt hiervan geen belangrijke invloed verwacht.

Bodemresuspensie werd alleen meegerekend voor gras en voor bladgewassen. Dit proces is over het algemeen van belang voor groenten waarvan de oogstbare delen dicht tegen de grond groeien en die een relatief groot bladoppervlak hebben.

De opname van contaminanten vanuit de bodem is een proces dat ook afhankelijk is van de bodemeigenschappen. De BCF-factoren worden meestal uitgedrukt als een verhouding met de concentratie in poriewater. Om een relatie met de totaalconcentratie in de bodem te verkrijgen, moet omgerekend worden via de verdeling over de bodemfasen. Bij variatie in organische stofgehalten, maar ook in bodemvocht- of bodemluchtgehalte, zal de BCF-factor wijzigen.

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc}$$

met

| | | |
|----------|---|--------|
| K_{oc} | verdelingscoëfficiënt organische koolstof – water | [l/kg] |
| f_{oc} | fractie organische koolstof in de bodem | [-] |

De stofonafhankelijke parameterwaarden gebruikt in het model worden opgelijst in Tabel 26, de berekende BCF-factoren worden weergegeven in Tabel 27. De plantparameterwaarden zijn afkomstig uit de literatuur, waarin de modellen beschreven zijn (zie referenties bij de modelbeschrijving) en uit data verzameld in het kader van voedselketenmodellering. De berekeningen van de BCF werden uitgevoerd voor een bodem met een verondersteld gehalte organische stof van 2 %, een dichtheid van 1,5 kg/l, een watergevuuld poriënvolume van 0,2 en een luchtgevuuld poriënvolume van eveneens 0,2.

Tabel 26: Stofonafhankelijke parameterwaarden

| parameter | eenheid | wortel | aardappel | bladgewassen | overige | gras |
|-----------------------|--------------------------------|--------|-----------|--------------|---------|---------|
| watergehalte W | kg/kg | 0,89 | 0,8 | nvt | nvt | nvt |
| vetgehalte L | kg/kg | 0,004 | 0,003 | nvt | nvt | nvt |
| b Briggs | - | 0,77 | 0,77 | nvt | nvt | nvt |
| a Trapp | - | 1,22 | 1,22 | nvt | nvt | nvt |
| transpiratiesnelheid | l/d | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| transpiratiesnelheid | m ³ /d | 0,365 | 0,365 | 0,365 | 0,365 | 0,365 |
| verwijderingssnelheid | d-1 | 0,1 | 0,1 | | | |
| volume | l | 0,091 | 0,065 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| dichtheid | kg/m ³ | 1020 | 1020 | 650 | 800 | 820 |
| groeisnelheid | d-1 | 0,035 | 0,035 | 0,035 | 0,035 | 0,035 |
| oppervlakte/volume | m ² /m ³ | nvt | nvt | 1500 | 800 | 10000 |
| m | - | nvt | nvt | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| n | - | nvt | nvt | 1,09 | 1,09 | 1,09 |
| gewasopbrengst | kg vg/m ² | 5,2 | 3,9 | 3,9 | 2,7 | 0,593 |
| droge stof | kg/kg | 0,09 | 0,2 | 0,04 | 0,1 | 0,35 |
| gewasopbrengst | kg ds/m ² | 0,468 | 0,78 | 0,156 | 0,27 | 0,20755 |
| verweringsconstante | d-1 | 0,033 | 0,033 | 0,033 | 0,033 | 0,033 |
| Iv | - | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| groeitijd | d | 120 | 128 | 69 | 146 | 150 |
| interceptiefractie | - | nvt | nvt | 0,28 | 0,084 | 0,45 |
| feff | - | nvt | nvt | 1 | 1 | 1 |
| R | kg/kg | nvt | nvt | 0,005 | 0,005 | 0,005 |

nvt: niet van toepassing

De berekende BCF-waarden voor opname vanuit de bodem zijn grafisch weergegeven in figuur E-1, als functie van de $\log K_{ow}$ (bepalende factor in berekening van de opname via de wortel). De figuur toont het verschil van ongeveer twee grootte-orde tussen de overdracht naar ondergrondse (linkse as) en de overdracht naar bovengrondse gewassen (rechtse as). De sterke daling in functie van de K_{ow} is duidelijk, de geëvalueerde parentale PAK's bevinden zich in het gebied met $\log Kow > 4,5$, terwijl de geëvalueerde nitro- en oxy-PAK's zich in het gebied met $\log Kow < 5$ bevinden. De gewasparameterwaarden hebben slechts een beperkte invloed op de berekende BCF-factoren. Dit laatste geldt eveneens voor de BCF-waarden vanuit lucht. Een uitzondering is deeltjesdepositie waarbij gras een duidelijk hoger "vangstvermogen" heeft voor stofdepositie.

Tabel 27: Stofafhankelijke eigenschappen en berekende BCF-factoren

| PAK | BCF | BCF | BCF | BCF | BCF | BCF _{lad, gas} | BCF | BCF | BCF | BCF | BCF | BCF | TF _{net} |
|----------------------|----------|-----------|------------|--------------|------------|-------------------------|------------|----------|---------------|-----------------|---------------|----------|-------------------|
| | wortel | aardappel | blad.bodem | overig.bodem | gras.bodem | | overig.gas | gras.gas | blad.deeltjes | overig.deeltjes | gras.deeltjes | | |
| fenantreen | 8,80E-02 | 6,82E-02 | 4,14E-05 | 6,18E-05 | 5,02E-06 | 3,82E+02 | 3,05E+02 | 3,09E+02 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| fluoranteen | 3,93E-02 | 3,16E-02 | 5,51E-05 | 7,16E-05 | 7,85E-06 | 3,34E+03 | 2,32E+03 | 3,18E+03 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| pyreen | 4,92E-02 | 3,91E-02 | 6,24E-05 | 8,45E-05 | 8,45E-06 | 2,45E+03 | 1,77E+03 | 2,21E+03 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| benzo(a)pyreen | 1,83E-02 | 1,80E-02 | 3,00E-05 | 2,70E-05 | 1,89E-05 | 1,48E+04 | 7,11E+03 | 6,21E+04 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| benzo(b)lfuoranteen | 1,70E-02 | 1,69E-02 | 2,35E-05 | 2,21E-05 | 9,14E-06 | 1,30E+04 | 6,51E+03 | 3,37E+04 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| benzo(k)fluoranteen | 2,59E-02 | 2,75E-02 | 2,81E-05 | 2,70E-05 | 9,21E-06 | 1,21E+04 | 6,19E+03 | 2,64E+04 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| benzo(ghi)peryleen | 6,25E-03 | 7,27E-03 | 7,23E-06 | 6,40E-06 | 6,20E-06 | 2,59E+04 | 1,23E+04 | 1,48E+05 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| indeno(123-cd)pyreen | 1,14E-03 | 1,12E-03 | 1,94E-06 | 1,72E-06 | 1,66E-06 | 2,59E+04 | 1,23E+04 | 1,47E+05 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| dibenzo(ah)antraceen | 1,91E-02 | 2,02E-02 | 2,69E-05 | 2,38E-05 | 2,30E-05 | 2,59E+04 | 1,23E+04 | 1,48E+05 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| 1-nitronaftaleen | 2,02E-01 | 1,64E-01 | 1,69E-03 | 2,56E-03 | 2,02E-04 | 1,15E+02 | 9,29E+01 | 9,17E+01 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| 2-nitronaftaleen | 1,91E-01 | 1,54E-01 | 1,61E-03 | 2,44E-03 | 1,93E-04 | 1,30E+02 | 1,05E+02 | 1,04E+02 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| benzantron | 1,67E-01 | 1,31E-01 | 1,92E-03 | 1,71E-03 | 1,42E-03 | 2,54E+04 | 1,21E+04 | 1,25E+05 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| 2-nitrofluoranteen | 5,57E-02 | 4,34E-02 | 7,64E-04 | 6,85E-04 | 5,17E-04 | 1,50E+04 | 7,18E+03 | 6,77E+04 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| 1-nitropyreen | 5,57E-02 | 4,34E-02 | 6,43E-04 | 6,09E-04 | 2,32E-04 | 1,26E+04 | 6,38E+03 | 3,04E+04 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| 2-nitropyreen | 5,57E-02 | 4,34E-02 | 6,43E-04 | 6,09E-04 | 2,32E-04 | 1,26E+04 | 6,38E+03 | 3,04E+04 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |
| 3-nitrobenzantron | 9,27E-02 | 7,19E-02 | 1,67E-03 | 1,48E-03 | 1,44E-03 | 2,60E+04 | 1,23E+04 | 1,50E+05 | 1,96E+00 | 9,33E-01 | 2,28E+01 | 5,03E-03 | |

4.3.2 Onzekerheden en aftoetsing van de modelresultaten

Uit vergelijkende studies blijkt dat de modellen voor bodem- en gasfase-opname de concentraties in de plant tot een factor 10 kunnen overschatten (Samsøe-Petersen and Trapp 2003). Daartegenover staat dat de resultaten van experimentele studies een grote variatie vertonen. De modellen zelf vertonen ook beperkingen. Bepaalde processen, zoals veroudering en het daardoor minder beschikbaar worden in de bodem, en metabolisatie in de plant worden niet meegenomen.

Een gevoeligheidsanalyse op het wortelmodel (Trapp 2002) toonde aan dat de standaardafwijking op de BCF minder dan een factor 10 bedroeg. De meest gevoelige parameters waren het vetgehalte in de wortel en de $\log K_{ow}$.

(Rikken, Lijzen et al. 2001) vergeleken gemeten BCF-waarden voor bovengrondse gewassen (exclusief depositie) met voorspelde BCF-waarden op basis van het model van Briggs en het model van Trapp en Matthies (basis voor hier gebruikte berekeningen voor bovengrondse gewassen). Zij vergeleken eveneens de waarden, indien bodemresuspensie werd meegenomen. De auteurs stelden vast dat het gebruik van de BCF zonder resuspensie aanleiding gaf tot een onderschatting van de gemeten BCF-waarden. Indien resuspensie werd meegenomen, werden de verschillen kleiner. De auteurs geven evenwel ook aan dat depositie vanuit de lucht een belangrijke rol kan spelen. De grafieken zijn opgenomen in figuren E-2 en E-3.

Aansluitend werd een vergelijking uitgevoerd van gemeten en voorspelde BCF-factoren voor wortelgewassen en bovengrondse gewassen voor data uit Denemarken (Kipopoulou, Manoli et al. 1999; Samsøe-Petersen, Larsen et al. 2002; Samsøe-Petersen and Trapp 2003). Uit de studie van (Samsøe-Petersen, Larsen et al. 2002) en (Kipopoulou, Manoli et al. 1999) werden de meetresultaten (concentraties) genomen en werden de BCF-factoren berekend. De binnen het PAK-project gebruikte modelvergelijkingen werden gebruikt om de BCF-factoren te voorspellen. De metingen hadden betrekking op PAK-analyses in drie bodems (veldexperimenten) met verschillend verontreinigingsniveau. Uit (Samsøe-Petersen and Trapp 2003) werden zowel de experimenteel berekende als voorspelde BCF-factoren genomen, het betreft een inventaris van een aantal eerdere studies uit Denemarken en Duitsland. Geen van de studies laat toe om de overdracht vanuit lucht te modelleren. De resultaten van deze vergelijking zijn opgenomen in figuren E-4 en E-5. Uit deze vergelijking blijkt eveneens (dit werd ook aangegeven in (Rikken, Lijzen et al. 2001) voor het oudere wortelmodel van Trapp en Matthies) dat de concentratie in wortelgewassen vrij systematisch overschat wordt tot een factor meer dan 100. De overschatting lijkt af te nemen met een stijging van de BCF-waarden. Het gebruik van experimentele BCF-factoren zoals voorgesteld door (Nouwen, Cornelis et al. 2001) geeft een gemiddelde verbetering van de BCF-factoren voor wortelgewassen, met overschatting bij de lage en onderschatting bij de hoge gemeten BCF-factoren. Voor bovengrondse gewassen daarentegen zien we eerder een onderschatting van de gemeten waarden tot ongeveer een factor 100. Dit kan te maken hebben met het niet in rekening brengen van zowel opspattende bodemdeeltjes als de bijdrage vanuit lucht.

Om het geheel van de berekeningen voor bovengrondse gewassen af te toetsen, werd voor de gegevens verzameld in het kader van de problematiek rond VFT Zelzate (Poelman and Michels 1998), een voorspelling gemaakt van de gemeten gehalten in selder. Hierbij werd

rekening gehouden met opname vanuit de bodem, depositie vanuit lucht en resuspensie. De vergelijking tussen voorspelde en gemeten gehalten is opgenomen in figuur E-6. Deze vergelijking toont aan dat, indien geen rekening gehouden wordt met resuspensie, de concentraties onderschat worden met een factor 5,5 (bereik 1 – 26); de onderschatting stijgt met toenemende gemeten gehalten in de plant. Indien resuspensie in rekening gebracht wordt, bedraagt de verhouding tussen gemeten en voorspelde gehalten gemiddeld 3,5 (bereik 0,4 – 24); opnieuw wordt vooral bij hogere gehalten een onderschatting vastgesteld, maar de predictie is beduidend beter indien resuspensie in rekening gebracht wordt. Overdracht vanuit de gasfase werd niet meegenomen omdat geen concentratiegegevens beschikbaar waren voor de gasfase; deze bijdrage zal belangrijker zijn naarmate een groter aandeel van de PAK in de gasfase voorkomt.

Met betrekking tot de validiteit van de modellen kan besloten worden dat de concentraties in ondergronds groeiende planten over het algemeen sterk overschat worden door de modellen (meerdere grootte-orde) en eigenlijk best gebruik gemaakt wordt van gemeten bioconcentratiefactoren. Voor afgeleide PAK's zijn evenwel geen bioconcentratiefactoren beschikbaar en moet men noodgedwongen terugvallen op modelvoorspellingen. De concentraties in bovengrondse planten kunnen redelijk voorspeld worden met de beschikbare modellen, indien men rekening houdt met overdracht vanuit lucht en met resuspensie van bodemmateriaal.

4.3.3 Invloed van bereiding op gehalten

(Fimes, Corinne et al. 2002) bestudeerden de gehalten van PAK's in een veldstudie op gecontamineerde industriële bodem. Ze analyseerden gehele, gewassen aardappelen en geschilde aardappelen. De gehalten in geschilde aardappelen daalden met een factor 5 tot 50. De hoogste daling werd vastgesteld bij de hoogste totaalgehalten. De concentraties in geschilde aardappelen vertoonden geen verschillen meer in functie van het niveau in de bodem.

Stalen van selder in bakken uit de omgeving van Zelzate werden geanalyseerd voor en na wassen (Poelman and Michels 1998). De figuur die de verhoudingen tussen gewassen en ongewassen weergeeft is opgenomen in figuur E-7. Voor de zwaardere PAK's werden in de referentiebodem stijgingen gemeten na het wassen. Dit kan mogelijk gerelateerd worden aan de lage concentraties in de selder bij de referentiebodem en de hierdoor grotere meetonzekerheid. Voor de overige stalen kan eenzelfde trend gezien worden. De invloed van wassen is beperkt (verhouding na/voor: 0,5 – 0,9) voor de laagmoleculaire PAK's fenantreen < fluoranteen < pyreen. Voor de overige PAK's is de reductie beduidend en ligt ze rond 0,1 – 0,15. Dezelfde studie evalueerde de impact van bereiding (schoonmaken en blancheren) voor selder, bonen en wortelen op gewassen groenten. De figuur die de vergelijking tussen bereide en gewassen stalen weergeeft, is opgenomen in bijlage E-8. Voor selder lijkt bereiding weinig invloed te hebben. Voor boontjes en wortelen heeft bereiding weinig invloed op de gehalten laagmoleculaire PAK's (verhouding na/voor: 0,6 – 1), voor wortelen wordt bij de overige PAK's een beduidende daling vastgesteld (verhouding na/voor: 0,2 – 0,5), die waarschijnlijk het gevolg is van schillen. De daling voor boontjes is iets minder uitgesproken (0,5 – 0,75).

Uit (Samsøe-Petersen, Larsen et al. 2002) werden de gegevens voor ongeschilde en geschilde aardappelen en wortelen gehaald. De concentratiedaling bedroeg gemiddeld een factor 7, maar was beduidend hoger voor de laag-gecontamineerde bodem (factor 15), dan voor de hoger gecontamineerde bodem (factor 5,7) (figuur E-9).

Samenvattend kan gesteld worden dat het schoonmaken en bereiden van groenten een duidelijke impact heeft op gehalte PAK's van milieuherkomst, vooral wassen doet de concentraties dalen, evenals het schillen van ondergrondse gewassen. Hierdoor kan de blootstelling met enkele factoren dalen. Daartegenover staat evenwel dat bepaalde bereidingswijzen de gehalten van PAK's kunnen doen toenemen (niet-milieugerelateerd).

4.4 Overdracht naar vlees en melk

De concentratie in vlees en melk wordt berekend via een biotransferfactor.

$$C_{vlees} = BTF_{vlees} * Q$$

$$C_{melk} = BTF_{melk} * Q$$

met:

| | | |
|-----|--|---------|
| C | concentratie van de contaminant in vlees of melk | [mg/kg] |
| BTF | biotransferfactor naar vlees of melk | |
| Q | dagelijkse inname van de contaminant | [mg/d] |

$$Q = C_{voeder} * Q_{voeder} + C_{water} * Q_{water} + C_{bodem} * Q_{bodem} * f_{rel} + C_{lucht} * Q_{lucht} * f_{rel}^{lucht}$$

met:

| | | |
|------------------|---|-----------------------------|
| C _i | concentratie van contaminant in het levensmiddel, in de bodem of in lucht | [mg/kg; mg/m ³] |
| Q _i | dagelijkse inname van levensmiddel, bodem of lucht | [kg/d; m ³ /d] |
| f _{rel} | relatieve biobeschikbaarheid van contaminant in bodem t.o.v. voeding | [-] |

De meest gebruikte relaties om de overdracht van organische verbindingen naar vlees en melk te beschrijven, zijn de Travis & Arms vergelijkingen (Travis and Arms 1988).

$$\log BTF_{vlees} = -7,735 + 1,033 * \log K_{ow}$$

$$\log BTF_{melk} = -8,056 + 0,992 * \log K_{ow}$$

De regressierechten werden opgesteld voor 29 chemicaliën, met log K_{ow}-waarden variërend van 1,5 tot 6,9 voor vlees en van 2,8 tot 6,9 voor melk. PAK's waren niet in deze regressie opgenomen.

(Birak, Yurk et al. 2001) breidden de dataset met experimentele gegevens uit en voerden opnieuw een regressie-analyse uit. Doordat ook stoffen met een hogere log K_{ow} opgenomen werden in de dataset, daalde de helling van de regressierechte. Uit de figuren is duidelijk dat de BTF een maximale waarde bereikt bij een logK_{ow} van ongeveer 6 om vervolgens te dalen. De maximale log BTF bedroeg -1 voor vlees en -1,8 voor melk.

(Dowdy, McKone et al. 1996) gebruiken QSARs op basis van MCI (Molecular Connectivity Index) voor het voorspellen van de BTF-waarden. Zij bekwamen hierbij hogere correlatiecoëfficiënten dan met de BTF op basis van log K_{ow}. De regressies, gebaseerd op een experimentele dataset 40 gegevens, resulteerden in volgende relaties.

$$\log BTF_{vlees} = 0,525 * ({}^1\chi_{pc}) - 5,904$$

$$\log BTF_{melk} = 0,421 * ({}^1\chi_{pc}) - 5,879$$

Hierbij staat ({}¹χ_{pc}) voor de MCI gecorrigeerd voor polariteit. Deze MCI-waarden kunnen berekend worden via de Epiwin-software.

De overdracht van voeding naar melk kan ook berekend worden via een “carry-over-rate” (COR) (McLachlan 1994).

$$C_{melk} = \frac{COR * Q}{Q_{melk}}$$

met:

C_{melk} concentratie in melk [mg/kg]

COR carry-over-rate

Q_{melk} gemiddelde melkproductie [l/d]

$$\frac{1}{COR} = \frac{1}{E_o} = 1,283 + 2,875 * 10^{-8} * K_{ow}$$

$$\frac{1}{COR} = \frac{1}{E_M} = 1,200 + 2,875 * 10^{-8} * K_{ow}$$

met

E_o fractioneel geabsorbeerde fractie voor persistente contaminanten [-]

E_M fractioneel geabsorbeerde fractie voor labiele contaminanten [-]

Uit de toxicodynamiek van PAK's en uit de gegevens in levensmiddelen blijkt dat PAK's niet op een dusdanige wijze opstapelen in het lichaam als weergegeven door relaties met K_{ow} en MCI. PAK's worden in het lichaam immers gemetaboliseerd (wat ook deel uitmaakt van het toxisch werkingsmechanisme van deze stoffen). De metaboliëten worden gebonden op macromoleculen of gemetaboliseerd en uitgescheiden via de faeces of de urine. Om in de hiermee in de transfermodellering rekening te kunnen houden, berekenden (Hofelt, Honeycutt et al. 2001) een metabolisatiefactor (MF). Deze factor werd bepaald op basis van een eenvoudig biokinetisch model voor benzo(a)antraceen. De relatieve verhouding tussen de berekende concentratie na 2 jaar blootstelling met en zonder eliminatie bedroeg 0,001. Om rekening te houden met interspecies-extrapolatie, werd een veiligheidsfactor 10 voorgesteld. De berekende concentraties in vlees en melk met het model van Travis and Arms kunnen dan vermenigvuldigd worden met een MF van 0,01.

Uit vergelijking van de verschillende BTF's (figuur E-10) blijkt dat de relatie van McLachlan vrijwel constante BTF's geeft over het Kow -bereik; de relaties van Dowdy geven de hoogste schattingen, maar tonen wel de aftopping bij $\log Kow$ rond 6.

4.4.1 Onzekerheden en aftoetsing van modelresultaten

De modellen voor de berekening van de overdracht van PAK's naar vlees en melk zijn niet gevalideerd. De correlaties werden opgesteld voor andere contaminanten, met name vooral voor pesticiden. In principe zouden ze toepasbaar moeten zijn voor PAK's, maar ze houden geen rekening met metabolisatie.

Data voor validatie van de modelvoorspellingen zijn zeer schaars. (Grova, Laurent et al. 2000) analyseerden gras- en melkstalen op twee boerderijen in Frankrijk. Eén boerderij was

gesitueerd in landelijk gebied, terwijl de andere boerderij in de nabijheid van een gebied met hoge verkeersdichtheid gesitueerd was. Bij de analyse werden de 16 PAK's van EPA bepaald. In de grasstalen werden alleen naftaleen, fluoreen, fenantreen, antraceen, fluoranteen en pyreen gedetecteerd. Zwaardere PAK's werden niet teruggevonden. In de melkstalen werden fluoreen en fluoranteen niet meer gedetecteerd.

Uitgaande van deze gegevens werd voor pyreen een doorrekening gedaan, waarbij de resultaten van gras uit (Grova, Laurent et al. 2000) gehaald werden en een schatting van de bodemconcentratie van 150 µg/kg ds en 300 µg/kg ds gemaakt werd voor landelijk en verkeersbeïnvloed gebied (Motelay-Massei, Ollivon et al. 2004). De parameters voor doorrekening zijn deze van het model. Uit de berekeningen (figuur E-12) blijkt dat de gemeten waarden met een factor 50 – 100 onderschat worden, indien metabolisatie in rekening gebracht wordt.

Een vergelijkende oefening werd eveneens uitgevoerd voor de gegevens van Zelzate (Poelman and Michels 1998), waarbij voor melk summier gegevens beschikbaar zijn (zie deelrapport 1). De berekeningen werden uitgevoerd met de bodemconcentraties bepaald op de bodem van de bakkenproeven en de gemeten deposities in de periode van uitvoering van de bakkenproeven. De gemiddelde waarden in melk werden vergeleken met voorspellingen op basis van gemiddelde en referentieniveaus van PAK's, de maximale waarden in melk werden vergeleken met voorspellingen op basis van de maximale niveaus van PAK's in bodem en depositie. Berekeningen met de gehalten in gras, voorspeld via het model en verondersteld gelijk te zijn aan die in selder, leidden tot weinig verschil (figuren E-13 voor gemiddelde en referentieniveau, figuren E-14 voor maximale niveaus). De vergelijking met de maximaal gemeten niveaus toont een trend, met voor de formule van Dowdy een onderschatting tot factor 100 voor de lichtste PAK fenantreen, met een afname van de onderschatting richting lichte overschatting voor de hoogmoleculaire PAK's. Het feit dat de laagmoleculaire PAK's in de gasfase voorkomen, zou een rol kunnen spelen (werd immers niet meegenomen in de berekening van de concentraties in de gasfase wegens het ontbreken van gegevens), maar dit wordt niet bevestigd door de berekeningen op basis van gemeten waarden in selder (die normaliter een integraal resultaat geeft). Bij de gemiddelde en referentiewaarden zien we een gelijkaardige trend, maar hier springt telkens pyreen naar voor, waar een systematische onderschatting van de metingen vastgesteld wordt (> 10 – 70 voor gemiddelde berekeningen). Voor de overige PAK's blijken de voorspellingen met gemiddelde gegevens een redelijke overeenstemming te geven voor de gemiddelde gehalten in melk.

De vergelijkende oefeningen kunnen niet als echte validaties beschouwd worden. Het gaat hier immers over vergelijking van voorspellingen uitgaande van gegevens die niet geheel koppeld zijn met de metingen in melk. Ze geven wel een schatting van de grootte-orde van voorspelling. Hieruit blijkt systematisch een onderschatting voor pyreen, die suggereert dat een metabolisatiefactor van 0,01 te hoog zou zijn; een metabolisatiefactor van 0,2 lijkt beter aan te sluiten.

Verder is het – op basis van de vergelijkingen – niet uit te maken welke van de benaderingen de voorkeur geniet; ook kan geen test uitgevoerd worden voor de nitro-en oxy-PAK's. Vergelijkingen voor vlees zijn evenmin mogelijk. De relaties van Dowdy werden gebruikt in de berekeningen; de BTF's worden vermenigvuldigd met de metabolisatiefactor van 0,01 met uitzondering van pyreen waarvoor een waarde 0,2 gebruikt wordt.

De blootstelling via water werd voor vee niet meegenomen. Voor verontreinigde locaties kan dit een blootstellingsweg zijn, maar de data ontbreken om hiervan een representatief beeld te krijgen.

De gebruikte BTF-factoren zijn opgenomen in Tabel 28. De concentraties in vlees en melk werden berekend onder de aanname dat een koe een ademvolume heeft van 90 m³/d, een inname van bodemdeeltjes van 0,72 kg/d en een voederverbruik van 15 kg ds/d voor een melkkoe en 10 kg ds/d voor een vleeskoe. De concentratie in voeder werd verondersteld de berekende concentratie in gras te zijn (wat waarschijnlijk een overschatting geeft, omdat een belangrijk deel van het voeder ook bestaat uit graan, maïs en krachtvoer, zeker bij vleeskoeien en ook bij melkkoeien in de winter).

Tabel 28: BTF-factoren (($\mu\text{g}/\text{kg}$)/($\mu\text{g}/\text{d}$)) berekend met de MCI-correlatie (Dowdy, McKone et al. 1996)

| PAK | MCIcorr | BTFvlees | BTFmelk | MF |
|----------------------|---------|----------|---------|------|
| fenantreen | 6,95 | 0,0056 | 0,0011 | 0,01 |
| fluoranteen | 7,95 | 0,019 | 0,0029 | 0,01 |
| pyreen | 7,933 | 0,018 | 0,0029 | 0,2 |
| benzo(b)fluoranteen | 9,933 | 0,20 | 0,020 | 0,01 |
| benzo(k)fluoranteen | 9,916 | 0,20 | 0,012 | 0,01 |
| benzo(a)pyreen | 9,916 | 0,20 | 0,012 | 0,01 |
| benzo(ghi)peryleen | 10,916 | 0,67 | 0,052 | 0,01 |
| indeno(123-cd)pyreen | 10,916 | 0,67 | 0,052 | 0,01 |
| dibenzo(ah)antraceen | 10,899 | 0,66 | 0,051 | 0,01 |
| 1-nitronaftaleen | 5,6563 | 0,0012 | 0,00032 | 0,01 |
| 2-nitronaftaleen | 5,6393 | 0,0012 | 0,00032 | 0,01 |
| benzantron | 7,6123 | 0,012 | 0,0021 | 0,01 |
| 2-nitrofluoranteen | 8,6223 | 0,042 | 0,0056 | 0,01 |
| 1-nitropyreen | 8,6223 | 0,042 | 0,0056 | 0,01 |
| 2-nitropyreen | 8,6053 | 0,041 | 0,0055 | 0,01 |
| 3-nitrobenzantron | 8,3026 | 0,029 | 0,0041 | 0,01 |

4.5 Overdracht naar waterorganismen

De concentratie naar vissen kan berekend worden via een bioconcentratiefactor, die de relatie tussen de concentratie in vis en de concentratie in water weergeeft. Zoals in deelrapport I aangegeven, is de variatie op de bioconcentratiefactoren groot. Indien de data uit de literatuur samengebracht worden, blijkt dat er slechts voor weinig PAK's data beschikbaar zijn. Indien de data op basis van ¹⁴C-metingen buiten beschouwing gelaten worden (deze kunnen overschattingen geven, omdat ook de metabolieten meegeteld worden), dan zijn alleen voor benzo(a)pyreen en voor pyreen (in de lijst van geselecteerde stoffen) enige data beschikbaar. BCF-factoren kunnen berekend worden, maar deze houden geen rekening met metabolisatie. Voor afgeleide PAK's zijn geen data beschikbaar.

In Tabel 29 zijn gemeten en berekende BCF-factoren opgenomen. De berekeningen hier werden uitgevoerd met de Epiwin software en kunnen verschillen geven met de TGD-berekeningen (ECB 2003) zoals opgenomen in deelrapport I. Uit de informatie blijkt dat de variatie op de experimentele waarden hoog is (grootte-orde), en dat de berekende BCF-

waarden de gemeten waarden overschatten. Het is eveneens duidelijk dat – op basis van berekende BCF-waarden – voor nitro-PAK's beduidend minder accumulatie verwacht wordt. Ze hebben immers, in verhouding tot hun parentale PAK, een lagere Kow-waarde.

Tabel 29: BCF-waarden voor PAK's in vis (l/kg vers gewicht)

| PAK | experimenteel | | | berekend Epiwin |
|------------------------|---------------|---------|------------|---------------------|
| | range | mediaan | gemiddelde | |
| pyreen | 72,2 | - | - | 1142 |
| benzo(b)fluoranteen | | | | 5631 |
| benzo(k)fluoranteen | | | | 1.10 ⁴ |
| benzo(a)pyreen | 12,5-2657 | 381 | 666,3 | 1.10 ⁴ |
| benzo(g,h,i)peryleen | | | | 2,5.10 ⁴ |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | | | | 2,8.10 ⁴ |
| dibenzo(a,h)antraceen | 10 | - | - | 2,2.10 ⁴ |
| 1-nitronaftaleen | | | | 57,06 |
| 2-nitronaftaleen | | | | 62,43 |
| 2-nitrofluoranteen | | | | 399,2 |
| 1-nitropyreen | | | | 1571 |
| 2-nitropyreen | | | | 907,9 |

De cijfers in Tabel 29 geven aan dat berekening van de concentratie in vissen niet op enigszins betrouwbare wijze kan plaatsvinden. Een aftoetsing aan metingen is evenmin mogelijk. Een doorrekening naar vis werd daarom niet uitgevoerd.

4.6 Blootstelling

Voor de schatting van de blootstelling aan PAK's werden volgende blootstellingswegen in rekening gebracht:

- ingestie van bodemdeeltjes;
- ingestie van bodem- en stof binnenshuis;
- inhalatie van lucht buitenshuis;
- inhalatie van lucht binnenshuis;
- inhalatie van lucht tijdens vervoer (auto, openbaar vervoer);
- inname van groenten uit de moestuin;
- (inname van vlees en melk).

De blootstelling via vlees en melk werd niet als een absolute blootstelling doorgerekend, de onzekerheden op de berekeningen zijn vrij groot, lokale consumptie zal vooral voorkomen in meer landelijk gebied; de verkregen concentraties worden evenwel vergeleken met meetgegevens om van daaruit een conclusie te trekken. Voor groenten werd wel een moestuinscenario doorgerekend. Het gebruik van de voorspelde gehalten in groente, vlees en melk om een schatting te maken van de milieugerelateerde blootstelling levert ook problemen op omdat geen berekeningen werden (en konden worden) uitgevoerd voor alle levensmiddelen die deel uitmaken van het voedselpakket (vb: vis, fruit, eieren).

Vooraleer de modelvergelijkingen en modelparameters te beschrijven, wordt eerst stilgestaan bij de beschikbare concentraties in lucht en bodem en hoe deze in het model gebruikt worden. De kwaliteit van de beschikbare data heeft immers een belangrijke invloed op de wijze waarop en de doeleinden waarvoor ze gebruikt kunnen worden.

4.6.1 Transfers van buiten naar binnen

Op basis van de informatie uit hoofdstuk 4.2 kan besloten worden dat de verhouding tussen PAK's in binnen- en buitenlucht als gevolg van hun aanwezigheid in buitenlucht minder dan 1 bedraagt. Dit wordt ook verwacht op basis van de theoretische beschouwingen. Rekening houdend met de literatuurgegevens werd een verhouding 0,8 voorgesteld voor de relatie tussen PAK's in binnenlucht en in buitenlucht, in de afwezigheid van binnenhuisbronnen (roken, koken). Dit is mogelijk nog een overschatting voor Vlaanderen, data hieromtrent zullen beschikbaar komen in het kader van het FLIES-project dat in opdracht van het Departement LNE, dienst Milieu en Gezondheid wordt uitgevoerd.

Voor de concentraties in transportmiddelen werd een verhouding 5 tussen binnen en buiten aangenomen.

In tegenstelling tot zwevend stof, is de relatie tussen PAK's in binnenhuisstof en bodem of zwevend stof onduidelijk. Het bereik in verhoudingen tussen binnenhuisstof en bodem varieert van 1 tot 50 (100). Vergelijking van de literatuurgegevens voor huisstof (Maertens, Bailey et al. 2004) met de Vlaamse bodemconcentraties geeft ruwweg een verhouding 4. Er werd gerekend met een verhouding 1. Indien geen aanrijking in groottefracties van bodem naar stof plaatsvindt, is dit een maximale waarde. Er wordt dan geen rekening gehouden met de mogelijke bijdrage vanuit zwevend stof. Er werd eveneens gerekend met een waarde van 4; deze zou een gemiddelde integratie moeten zijn van alle bronnen die bijdragen tot huisstof (zwevend stof, bodem, binnenhuisbronnen). Deze factor impliceert niet noodzakelijk dat er een relatie bestaat tussen bodem- en binnenhuisstof.

4.6.2 Berekening van de blootstelling via lucht

De blootstelling van kinderen en volwassenen aan concentraties in lucht is de resultante van de concentratie in de verschillende micro-omgevingen waarin zij zich bewegen en de tijd die ze in elk van die micro-omgevingen doorbrengen. Als omgevingen werden onderscheiden:

- woon- en werkomgeving gecombineerd (met inbegrip van kinderopvang, crèches en scholen);
- buitenomgeving;
- transportmiddelen (auto, openbaar vervoer).

De blootstelling via inhalatie van PAK's in lucht kan geschreven worden als:

$$D_{inhalatie}^{volwassene} = D_{binnen,woning}^{volwassene} + D_{buiten,woning}^{volwassene} + D_{vervoer}^{volwassene} + D_{arbeidsplaats}^{volwassene}$$

$$D_{inhalatie}^{kind} = D_{binnen,woning}^{kind} + D_{buiten,woning}^{kind} + D_{vervoer}^{kind}$$

en

$$D_i = \frac{C_i * AV_i * t_i}{1000 * \sum t_i}$$

$$\sum t_i = 24$$

met

D dosis [$\mu\text{g}/\text{d}$]

C_i concentratie van PAK (gas + deeltjes) in milieu i [ng/m^3]

AV_i ademvolume in milieu i [m^3/h]

t_i tijd doorgebracht in milieu i [h/d]

De vergelijkingen kunnen dan herschreven worden als

$$D_{inhalatie}^{volwassene} = \frac{(C_{buiten,woning} * t_{buiten,woning} + f_{binnen}^{lucht} * C_{binnen,woning} * t_{binnen,woning} + f_{binnen}^{lucht} * C_{binnen,woning} * t_{arbeidsplaats} + f_{auto}^{lucht} * C_{buiten} * t_{vervoer}) * AV_{kind}}{1000}$$

$$D_{inhalatie}^{kind} = \frac{(C_{buiten,woning} * t_{buiten,woning} + f_{binnen}^{lucht} * C_{binnen,woning} * t_{binnen,woning} + f_{auto}^{lucht} * C_{buiten} * t_{vervoer}) * AV_{kind}}{1000}$$

Hierbij werd voor volwassenen de blootstelling in eerste instantie berekend onder de aanname dat de buitenluchtconcentratie op de arbeidsplaats gelijk is aan deze in de woonomgeving. Er werd geen aparte berekening uitgevoerd voor de arbeidsplaats.

4.6.3 Berekening van de blootstelling via ingestie van bodem en stof

De blootstelling via ingestie van bodem en stof is vooral voor kinderen een mogelijk belangrijke blootstellingsweg. In een recente studie werd een overzicht gemaakt van literatuurdata voor het schatten van de ingestie van bodem- en stofdeeltjes door kinderen en volwassenen (ontwerprapport voor OVAM)¹¹. Het hieruit afgeleid totaal bodemingestiegetal en bodem/stofingestiegetal is in lijn met de data gebruikt in verschillende normeringen rond bodemverontreiniging, maar er zijn indicaties (vgl. berekening blootstelling met biomonitoring voor lood, recente studies geven lagere gehalten dan oudere studies) dat deze

¹¹ Voor kinderen werd een gemiddelde bodemingestie van 73 mg/dag voorgesteld, het 95-percentiel hierop bedroeg 93 mg/dag. In overleg met RIVM werd een bodemingestiewaarde van 100 mg/dag weerhouden. Indien rekening gehouden wordt met bodem- en stofingestie, dan leverde dit een totale ingestie van 144 mg/dag op. Voor volwassenen resulteerden de berekeningen en het overleg met RIVM in een waarde van 50 mg/dag voor bodem en 81 mg/dag voor bodem en stof. Deze rapportage werd nog niet afgerond.

getallen aan de hoge kant liggen. Daarom werd het gemiddelde bodemingestiegetal gehanteerd. Een probleem vormt evenwel de verdeling van dit getal over de blootstellingswegen ingestie van bodem tijdens buitenactiviteiten en ingestie van bodem/stof tijdens binnenactiviteiten. De intensiteit van contact verschilt immers tussen beide wegen, maar het is moeilijk om een goede schatting te maken. Rekening houdend met de literatuurgegevens, werd een schatting gemaakt van de ingestie in mg/uur voor buiten- en binnenactiviteiten in een woonscenario. Deze getallen werden hier gebruikt. De ingestiegetallen hebben, voor kinderen, betrekking op het onbewust innemen van bodem- en stofdeeltjes als gevolg van het kleven van deze deeltjes aan vingers en aan voorwerpen. Pica-gedrag, waarbij kinderen bewust grond in de mond stoppen en waarbij de hoeveelheden tot enkele gram kunnen oplopen, is niet meegenomen. Dit gedrag is van belang bij stoffen met acute toxiciteit; gezien het korstondig voorkomen van pica-gedrag in de kindertijd is het van weinig belang bij stoffen waarvan de toxiciteit vooral het gevolg is van langdurige blootstelling.

Bij het combineren van blootstelling aan PAK's via verschillende wegen, moet rekening gehouden worden met eventuele verschillen in biobeschikbaarheid. Indien men de blootstelling via voeding, water en bodemingestie wil combineren, moet men rekening houden met eventuele verschillen in orale biobeschikbaarheid tussen deze wegen. Omdat het hier om dezelfde blootstellingsweg gaat, kan men zich beperken tot het in rekening brengen van de verschillen in absorptie, gezien de verdere interne processen gelijk zullen zijn. Naar verwachting is er weinig verschil tussen de absorptie via water en voeding. De aanwezigheid van een bodemmatrix kan evenwel, door de optredende bindingsprocessen, een reductie van de beschikbaarheid tot gevolg hebben.

Omdat we ons in dit document beperken tot het berekenen van externe blootstelling, is het gebruikelijk dat de blootstelling vertaald wordt naar één uniforme basis en meestal is dit de verrekening naar een blootstellingsweg waarop ook de toxicologische gegevens gebaseerd zijn. Concreet betekent dit dat de blootstelling via ingestie van bodem en stof werd "vertaald" naar een voedingsequivalente dosis, door de verschillen in absorptie in rekening te brengen. Hiertoe wordt de blootstelling via bodem en stof (ingestie) vermenigvuldigd met een relatieve absorptiefactor (RAF):

$$RAF = \frac{absorptie_{bodem}}{absorptie_{voeding}}$$

met

absorptie_{bodem} absorptie bij orale inname van bodem en stof
 absorptie_{voeding} absorptie bij orale inname via voeding.

(Ramesh, Walker et al. 2004) geven een overzicht van een aantal studies waarin de orale biobeschikbaarheid/absorptie van PAK's werd bepaald. Indien het gemiddelde van de waarden voor benzo(a)pyreen genomen wordt (ratstudies), dan geeft dit voor voeding een absorptie van 95%, terwijl voor bodem een gemiddelde van 60 % vastgesteld wordt. In het laatste geval bedroeg de maximale waarde 90 % voor een gedopeerde bodem; de tweede hoogste waarde van 80 % betrof voeding met toegevoegd koolteer. Voor voeding lagen alle

waarden boven de 88 %. Studies voor chryseen en benzo(a)antracene wijzen op een vergelijkbare biobeschikbaarheid via voeding (NEPI 2000).

(Magee, Anderson et al. 1996) stelden verdelingen op voor de relatieve orale biobeschikbaarheid van PAK's (Ramesh, Walker et al. 2004). Hun probabilistische bepaling leidde tot een gemiddelde relatieve orale absorptiefactor van 31 % en een 50-percentiel van 29 %. Dit zou overeenkomen met het gemiddelde van de door hen weerhouden studies. Indien het gemiddelde genomen wordt van de studies vermeld in (Ramesh, Walker et al. 2004) en (NEPI 2000), en uitgaande van een orale absorptie via voeding van 90 %, dan zou de gemiddelde relatieve absorptie eerder 50 % bedragen. Uit de beperkte gegevens voor nitro-PAK's blijkt dat hun absolute absorptie via voeding lager is dan voor de niet-afgeleide PAK's (13 – 19 % op basis van gegevens voor 2-nitrofluoreen, 1-nitropyreen en 1,8-dinitropyreen. (IPCS 2003) vermeldt een vlotte orale absorptie van nitro-PAK's, maar geeft geen getallen weer. Gegevens over absorptie vanuit bodem ontbreken voor de afgeleide PAK's.

(NRC 2003) en (Menzie, Burke et al. 2000) vermelden dat in de methodiek van het Massachusetts Department of Environmental Protection (1992 en 1995) volgende relatieve orale biobeschikbaarheidsfactoren gebruikt worden:

- acenafteen, fluoranteen, fluoreen en naftaleen: 1
- antracene, benzo(g,h,i)peryleen, fenantreen, benzo(a)antracene, benzo(a)pyreen, benzo(b)fluoranteen, dibenzo(a,h)antracene en indeno(1,2,3-cd)pyreen: 0,91.

De herkomst van deze cijfers is niet duidelijk. Wel werd een document teruggevonden waarin standaardwaarden opgenomen staan. Hierbij wordt voor vluchtige organische componenten een waarde van 0,99 voorgesteld en voor semi-vluchtige organische componenten een waarde van 0,91. Het is duidelijk dat zulke beperkte wijzigingen in biobeschikbaarheid als niet-significant kunnen beschouwd worden.

Als besluit kunnen we stellen dat de absorptie van benzo(a)pyreen in bodem gereduceerd is ten opzichte van benzo(a)pyreen in de voeding. Deze reductie kan op een 50 % geschat worden¹² als een hoge waarde. Mogelijk kan voor PAK's met vergelijkbare of hogere molmassa een vergelijkbare relatieve biobeschikbaarheid gebruikt worden. Voor de lagere PAK's zou men kunnen verwachten dat de relatieve biobeschikbaarheid hoger is, omdat zij minder sterk sorberen aan de bodem (zie log K_{oc} -waarden). Voor de nitro-PAK's is geen informatie beschikbaar. Aangezien de hier beschouwde nitro-PAK's tot de meer mobiele PAK's behoren (log K_{oc} lager dan tot vergelijkbaar met pyreen), kan ook hier een hogere relatieve biobeschikbaarheid verwacht worden.

De blootstelling via bodem en stof werd dan als volgt berekend:

$$D_{ingestie} = \left(ING_{bodem}^{buiten} * C_{bodem} * t_{buiten} + ING_{bodem/stof}^{binnen} * f_{binnen}^{bodem} * C_{bodem} * (t_{binnen} - t_{slapen}) \right) * RAF$$

met:

¹² Doordat de publicatie van Magee nog niet beschikbaar is, kunnen hun berekeningen niet nagekeken worden.

| | | |
|-----------------------|---|--------------------------------|
| D_{ingestie} | inname via bodem en stof | [$\mu\text{g}/\text{d}$] |
| ING | hoeveelheid ingenomen bodem of stofdeeltjes, respectievelijk buiten en binnen | [kg/d] |
| t | tijd buiten of binnen doorgebracht, tijd slapend | |
| C_{bodem} | concentratie in bodem | [$\mu\text{g}/\text{kg ds}$] |
| f | verhouding tussen de concentratie in binnenhuisstof en in bodem | [-] |
| RAF | relatieve absorptiefactor | [-] |

4.6.4 Berekening van de blootstelling via groenten

De berekening van de blootstelling via groenten gebeurt als volgt:

$$D_{\text{groenten}} = (Q_{\text{groenten}} * C_{\text{groenten}} * f_{\text{bereiding}} * f_{\text{moestuin}})$$

met

| | | |
|------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| D_{groenten} | inname via groenten | [$\mu\text{g}/\text{d}$] |
| Q_{groenten} | hoeveelheid verbruikte groenten | [kg/d] |
| C_{groenten} | berekende concentratie in groenten | [ng/kg] |
| $f_{\text{bereiding}}$ | factor voor reductie door bereiding | [-] |
| f_{moestuin} | fractie uit de moestuin | [-] |

Gezien de onbetrouwbaarheid op de berekeningen voor wortelgewassen, werd het gemiddelde van de berekeningen voor bovengrondse gewassen genomen als de concentratie in groenten. De hoeveelheid gebruikte groenten is de waarde opgenomen in (EC 2004) voor België. Voor kinderen werd de helft van deze waarde gebruikt. Een verfijning van het voedselpakket is in de toekomst mogelijk door de data uit het project XtraFood en van de nieuwe Belgische Voedselconsumptiepeiling te gebruiken.

De fractie voor reductie door bereiding werd geschat op basis van de invloed van wassen en koken en is afhankelijk van de PAK. Voor fenantreen werd een factor 0,9 gehanteerd, voor fluoranteen een waarde 0,75 en voor pyreen een waarde 0,5. Deze is alleen bepaald op basis van de invloed van wassen. Voor de overige parentale PAK's werd een waarde 0,15 (wassen) x 0,75 (koken) gebruikt. De nitro-PAK's werden beschouwd overeenkomstig hun parentale PAK. De fractie uit eigen moestuin werd gelijkgesteld aan 0,25. Goede cijfers zijn hiervoor niet publiek beschikbaar.

4.6.5 Parameterwaarden

De parameterwaarden gebruikt voor de berekening van de blootstelling zijn opgenomen in Tabel 30. Alle dosissen werden finaal gedeeld door het lichaamsgewicht om tot de dosis per eenheid lichaamsgewicht te komen, vandaar de opname van lichaamsgewicht in de tabel.

Tabel 30: Parameterwaarden voor berekening van de blootstelling

| | | kind (3-6 jaar) | volwassene |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|------------|
| ademvolume | m ³ /h | 0,35 | 0,63 |
| tijd woning binnen | h/d | 19,1 | 19,9 |
| tijd slapen | h/d | 12 | 8 |
| tijd woning buiten | h/d | 4 | 2,2 |
| tijd vervoer | h/d | 0,9 | 1,9 |
| tijd werken | h/d | 0 | 8 |
| lichaamsgewicht | kg | 15 | 70 |
| ingestie buiten | mg/h | 14 | 5,6 |
| ingestie binnen | mg/h | 7 | 3,2 |
| groentenconsumptie | kg/d | 0,055 | 0,111 |
| aanrijdingsfactor stof/bodem | - | 1 | 1 |
| aanrijdingsfactor lucht binnen | - | 0,8 | 0,8 |
| aanrijdingsfactor lucht auto | - | 5 | 5 |

De relatieve absorptiefactoren (RAF) werden als volgt geschat (op basis van factor 10 verschil in sorptiegedrag):

- RAF = 0,5: benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, benzo(g,h,i)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenzo(a,h)antraceneen;
- RAF = 0,75: pyreen, nitropyreenen, 2-nitrofluoranteen;
- RAF = 1: nitronaftalenen.

De waarden voor ademvolume zijn afkomstig uit US-EPA Exposure Factors Handbook (US-EPA 2002); voor kinderen betreft het de waarden voor 3-5-jarigen. De tijdsbesteding voor volwassenen is overgenomen uit de TOR '99-studie (Glorieux, Coppens et al. 2002). Deze studie geeft evenwel geen duidelijke informatie over de tijd buiten doorgebracht. Om een schatting te maken werden de volgende activiteiten meegenomen in de berekening van de tijd buiten: karweitjes buiten, auto wassen, onderhoud buiten, tuinieren, kopen markt, recreatie buiten met kinderen, vrije tijd – recreatie, verplaatsingen te voet en met de fiets. De tijd in vervoer is de som van de tijd met de auto en met openbaar vervoer. De gemiddelden voor de gehele onderzoekspopulatie werden genomen. Differentiatie is mogelijk naar subgroepen (ifv tewerkstelling, gezinssituatie, ...). Er werd een vergelijking gemaakt met de Expolis-studie (Cefic 2004), die onderzoek deed in grote Europese steden, en waar expliciet naar de tijd binnen en buiten werd gepeild. Deze studie gaf een gemiddelde waarde voor alle steden van 0,96 h/d. Voor kinderen zijn geen Vlaamse data voorhanden. Het Exposure Factors Handbook in de VS geeft een gemiddelde waarde van 1,9 h/d voor 6-12-jarigen; uit een Canadese studie (Leech (Leech, Wilby et al. 1996)) bleek een gemiddelde van 1,8 h/d buiten en 0,9 h/d in voertuig voor 0 – 11-jarigen. Een Nederlandse studie (Kruize, Freijer et al. 2000) gaf een gemiddelde van 4,13 h/d buiten en 0,93 h/d in voertuig voor 0-12-jarigen. De laatste waarden werden gebruikt.

5 RESULTATEN

5.1 Doorrekening

De blootstelling werd doorgerekend voor de PAK's, aangeduid in Tabel 17. Er werden twee reeksen berekeningen uitgevoerd.

- De eerste reeks berekeningen gebeurde telkens voor de percentielen (25, 50, 75, 90) van de concentraties en voor het gemiddelde. Voor lucht werden de waarden berekend op basis van de concentraties en deposities per Aurora-grid. De bodemconcentraties, voor die PAK's die opgenomen zijn in de databank van OVAM, werden uit deze databank gehaald. Voor de nitro-PAK's werden de concentraties relatief ten opzichte van hun parentale PAK (OVAM-databank) berekend met de factoren uit Tabel 20. Voor benzantron en 3-nitrobenzantron werden waarden uit de literatuur genomen (voor benzantron kon geen 50-percentiel berekend worden) en zijn niet gedifferentieerd naar gebruik. De blootstelling via ingestie van bodem en stof werd berekend uit de concentraties van de bodemgebruiken kernstadbebouwing, bebouwing, open bebouwing en alle bebouwing samen. De concentratie in groenten werd berekend uit de concentratie in gebruik open bebouwing, terwijl de concentratie in gras, vlees en melk berekend werd uit de concentratie in landbouw. Voor de concentraties in gewassen werd gebruik gemaakt van zowel de bodemconcentraties als de luchtconcentraties. Omdat geen geografische koppeling van de concentraties werd uitgevoerd, is de koppeling gebeurd op basis van percentielen. Dit levert naar verwachting fouten op bij de extremen van de percentielen, omdat een bepaald percentiel voor bodem niet per se overeenkomt met een bepaald percentiel voor lucht (tenzij de bodemconcentraties uitsluitend door luchtimmisies zouden veroorzaakt zijn, wat niet het geval is).
- De tweede reeks berekeningen gebeurde telkens voor het 50-percentiel en voor het gemiddelde. Voor lucht werden de waarden berekend op basis van de in dit project gemeten concentraties en deposities (tabel B-2). Indien de metingen lager waren dan de detectielimiet, werd de helft van de detectielimiet genomen. Voor 3-nitrobenzantron lagen alle metingen in lucht lager dan de detectielimiet. Indien het resultaat “niet gedetecteerd” vermeldde, werd de waarde niet meegenomen. De overige berekeningen waren gelijk aan deze van de eerste optie.

De concentraties in binnenhuislucht, als gevolg van de intrusie vanuit buitenlucht werden gelijkgesteld aan 0,8 maal de concentraties in buitenlucht. De concentraties in binnenhuisstof, als gevolg van intrusie vanuit het buitenmilieu, werden gelijkgesteld aan de concentraties in bodem.

Om de invloed van binnenhuisbronnen na te gaan, werden de concentraties in binnenhuislucht berekend als 3 maal de concentraties zonder bronnen (invloed rokers), en werden de concentraties in binnenhuisstof gelijkgesteld aan 4 maal de concentraties in bodem. Dit is een ruwe schatting, verschillen tussen PAK's zijn er zeker, maar de literatuur is niet geheel eenduidig. De bedoeling van deze berekening was vooral de invloed van mogelijke binnenhuisbronnen weer te geven.

5.1.1 Berekende concentraties in groenten, vlees en melk

Vooraleer over te gaan tot de bespreking van de resultaten van de blootstelling, worden de resultaten van de tussenliggende overdracht naar groenten en vlees weergegeven en wordt, voor zover mogelijk, een vergelijking gemaakt tussen de berekende gehalten in groenten en vlees en de door het FAVV gemeten gehalten in groenten en vlees (voor nitro-PAK's wordt vergeleken met de gehalten uit de literatuur). De vergelijking werd uitgevoerd op basis van gemiddelde waarden voor de FAVV-metingen (let wel: het merendeel van de meetresultaten was hier lager dan detectielimiet; in dat geval werd de helft van de detectielimiet genomen) en gemiddelde en 50-percentielwaarden voor de berekeningen.

De resultaten van de berekeningen in termen van concentraties per berekende groep van gewassen (wortelen, wortelgewassen, bladgewassen, overige bovengrondse gewassen, gras) en voor vlees en melk zijn per PAK weergegeven in bijlage F, figuren F-1 tot en met F-16. Logischerwijze wordt de concentratie in wortelgewassen alleen beïnvloed door opname uit de bodem. In bovengrondse plantendelen wordt de concentratie nauwelijks beïnvloed door opname uit de bodem (< 1 % bij de 50-percentielberekeningen). Voor de laagmoleculaire PAK's en voor de nitro-PAK's wordt de opname gedomineerd door overdracht vanuit de lucht (deeltjes en gasfase). Voor de hoger moleculaire PAK's speelt resuspensie van bodemdeeltjes eveneens een significante rol (Tabel 31).

Tabel 31: Aandeel van de transferwegen in de bovengrondse gewasgehalten (bladgewas) op basis van 50-percentielberekeningen

| | gemodelleerd | | | gemeten | | |
|-------------------------|--------------|-------------|-------|------------|-------------|-------|
| | via wortel | resuspensie | lucht | via wortel | resuspensie | lucht |
| fenantreen | 0 % | 12 % | 86 % | 0 % | 28 % | 72 % |
| fluoranteen | 0 % | 4 % | 96 % | 0 % | 9 % | 91 % |
| pyreen | 0 % | 5 % | 95 % | 0 % | 11 % | 89 % |
| benzo(b)fluoranteen | 0 % | 55 % | 45 % | 0 % | 45 % | 55 % |
| benzo(k)fluoranteen | 0 % | 52 % | 48 % | 0 % | 31 % | 69 % |
| benzo(a)pyreen | 0 % | 18 % | 82 % | 0 % | 52 % | 48 % |
| benzo(g,h,i)peryleen | 0 % | | | 0 % | 44 % | 56 % |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 0 % | 58 % | 42 % | 0 % | 54 % | 46 % |
| dibenzo(a,h)antraceen | | | | 0 % | 20 % | 80 % |
| 1-nitronaftaleen | | | | 1 % | 2 % | 97 % |
| 2-nitronaftaleen | | | | 0 % | 1 % | 99 % |
| benzantron ¹ | | | | 5 % | 14 % | 81 % |
| 2-nitrofluoranteen | 0 % | 0 % | 100 % | 0 % | 0 % | 100 % |
| 1-nitropyreen | 0 % | 0 % | 100 % | 0 % | 1 % | 100 % |
| 3-nitrobenzantron | | | | 0 % | 0 % | 100 % |

¹: gemiddelde waarden

Bij de berekeningen op basis van gemiddelde bodemconcentraties, vertonen wortelgewassen een veel hogere concentratie dan de bladgewassen. Dit is vooral duidelijk voor de laagmoleculaire PAK's, die nog vrij vlot door de plant kunnen opgenomen worden. Indien naar 50-percentielen voor bodemconcentraties gekeken wordt, komen dalen de berekende concentraties in wortelgewassen en worden zo meer vergelijkbaar met de concentraties in bovengrondse gewassen. De concentraties in hooi liggen beduidend hoger dan in de hogere bladgewassen door de verondersteld hogere oppervlakte/volume verhouding bij grassen.

Bij de nitro-PAK's is het patroon minder eenduidig, de verschillen zijn groot tussen de verschillende nitro-PAK's.

De belasting van vee, resulterend in overdracht naar vlees en melk, wordt nauwelijks beïnvloed door inademing. De belasting wordt hoofdzakelijk bepaald door het voeder en, voor de parentale PAK's, voor maximum 35 % door bodemdeeltjes (op basis van 50-percentielwaarden). Indien rekening zou gehouden worden met een verminderde beschikbaarheid via bodemdeeltjes, dan zou dit laatste aandeel kunnen dalen. Data ontbreken evenwel om dit te onderbouwen voor herkauwers. De gehalten in vlees liggen steeds hoger dan de gehalten in melk. De berekende overdracht van fenantreen en fluoranteen is beperkt, dit heeft te maken met hun geringere vetoplosbaarheid. De berekende overdracht van pyreen is beduidend hoger omwille van de veronderstelde geringere metabolisatie.

De vergelijking tussen voorspelde concentraties (bovengrondse groenten zonder resuspensie) en gemeten concentraties van parentale PAK's in bovengrondse groenten en vlees, gemeten op levensmiddelen uit de handel, is weergegeven in bijlage F, figuren F-17 (gemodelleerde luchtdata) en F-18 (gemeten luchtdata). De vergelijking wordt bemoeilijkt doordat voor de zwaardere PAK's (vanaf benzo(b)fluoranteen) het merendeel van de resultaten beneden detectielimiet lag. Het weergegeven resultaat van de FAVV-data geeft hier eerder de helft van de detectielimiet weer dan een reële waarde. Voor fenantreen komen de voorspelde gehalten voor groenten vrij goed overeen met de gemeten gehalten. De voorspellingen op basis van de gemeten luchtdata blijken beter overeen te komen met de metingen in groenten. Voor fluoranteen en pyreen ligt de overschatting binnen 1 grootte-orde. Voor de overige PAK's blijken de voorspellingen ook vrij goed overeen te komen met de metingen, maar hier moet onthouden worden dat de metingen eerder de helft van de detectielimiet weergeven.

Voor vlees stellen we eerder een onderschatting vast van de gehalten van fenantreen en fluoranteen, voor pyreen stellen we een overschatting vast binnen één grootte-orde. Bij de overige PAK's lijkt de overschatting te stijgen met toenemende molmassa van de PAK. De overschattingen voor het 50-percentiel sluiten beter aan (significant lagere bodemconcentraties).

De verschillen tussen voorspelde gehalten in groenten en gemeten gehalten in groenten in het commerciële circuit, kunnen verschillende oorzaken hebben. Het modelconcept voor bovengrondse gewassen werd afgetoetst en toont aan dat eerder een onder- dan een overschatting zou verkregen worden. Daartegenover staat dat de herkomst van de levensmiddelen uit de handel niet per se Vlaanderen is, bovendien is het niet mogelijk de vergelijking te doen op gekoppelde gegevens. Daarnaast kunnen groenten al een deel "schoongemaakt" zijn, zoals bijvoorbeeld het wassen van aardappelen en wortelen, of kan de teeltwijze verschillen (vb: glassla in plaats van volle grond sla). Voorspelde resultaten met het model, kunnen waarschijnlijk eerder gebruikt worden voor het inschatten van gehalten in groenten in private moestuinen, dan van gehalten in commerciële landbouwproducten.

Voor vlees was aftoetsing van het model niet mogelijk wegens het ontbreken van gegevens. Voor melk werd een redelijke overeenkomst tussen modelvoorspellingen en metingen vastgesteld bij een beperkte toetsing. Het patroon van de onder- en overschattingen is wel in overeenstemming met het patroon van de aftoetsing voor melk.

Voor nitro- en oxy-PAK's zijn geen FAVV-gegevens beschikbaar. Een vergelijking gebeurt op basis van de zeer beperkte set literatuurdata (Tabel 21). Voor 2-nitronaftaleen liggen gehalten in sla en peterselie lager dan 0,2 µg/kg. De voorspelde gehalten liggen rond de 10⁻² µg/kg. Voor 1-nitropyreen bedragen gehalten in sla en peterselie respectievelijk < 0,2 µg/kg en 1,7 µg/kg. Voorspelde gehalten liggen rond de 10⁻² µg/kg. Een uitspraak over de waarde van de berekeningen kan bijgevolg niet gedaan worden.

5.1.2 Berekende blootstelling

De resultaten van de berekeningen zijn per PAK in bijlage G weergegeven. Figuren G-1 tot en met G-9 geven de resultaten weer waarbij de gemodelleerde luchtconcentraties zijn gebruikt. De figuren geven telkens het 50-percentiel van de resultaten weer, evenals de 25- en 75-percentielwaarden, figuren voor kinderen en volwassenen zijn apart weergegeven. Figuren G-10 tot en met G-24 geven de resultaten weer waarbij de gemeten luchtconcentraties zijn gebruikt. Gezien het beperkte aantal luchtmetingen, werden geen kwartielen berekend. De figuren geven daarom telkens het 50-percentiel als balk weer, en het gemiddelde als streepje.

In tabellen G-1 tot en met G-4 wordt een samenvattend overzicht gegeven voor alle PAK's, waarbij de gemiddelde (G-1 en G-3) en de mediane (G-2 en G-4) worden weergegeven voor respectievelijk gemodelleerde en gemeten luchtconcentraties. Bij de gemeten luchtconcentraties werd de totaalconcentratie voor benzo(b+k)fluoranteen evenredig verdeeld over benzo(b)fluoranteen en benzo(k)fluoranteen; voor benzantron is geen mediane bodemconcentratie beschikbaar; voor 3-nitrobenzantron lagen alle luchtmetingen onder detectielimiet (en werd telkens de helft van de detectielimiet genomen). Tabellen G-1 tot en met G-4 bevatten ook de blootstelling via groenten, onder de aanname van 25 % groenten uit eigen moestuin; evenals de berekende gemiddelde blootstelling via voeding op basis van FAVV-data. Voor kinderen werd de gemiddelde blootstelling via voeding berekend als de helft van deze van volwassenen (in ng/d). Tabellen G-5 tot en met G-8 geven de procentuele bijdrage van de verschillende blootstellingswegen (exclusief voeding). Voor de interpretatie werden daarom ook sommen berekend. In principe kan men de blootstellingen niet sommeren omwille van de eerder genoemde combinatie van percentielen, maar ook omdat men rekening zou moeten houden met de relatieve biobeschikbaarheid per blootstellingsweg. Voor verschillen tussen ingestie van bodemdeeltjes en inname via voeding is hiermee rekening gehouden door het gebruik van een relatieve biobeschikbaarheidsfactor bij de ingestie van bodemdeeltjes. Eveneens kan men verschillen in biobeschikbaarheid verwachten tussen voeding en inademing.

Alle dosissen zijn uitgedrukt per kg lichaamsgewicht.

Het overzicht van de berekende blootstelling van kinderen aan PAK's en nitro-PAK's is weergegeven in Tabel 32.

Tabel 32: Berekende blootstelling van kinderen aan PAK's (ng/kg.d)

| | luchtmodellering | | luchtmetingen | | voeding gemiddeld |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | gemiddeld | 50 % | gemiddeld | 50 % | |
| fenantreen | 11 | 3,1 | 8,9 | 0,9 | 48 |
| fluoranteen | 11,5 | 1,8 | 11 | 1,2 | 15 |
| pyreen | 5,1 | 1,8 | 4,4 | 1,1 | 8,73 |
| benzo(b)fluoranteen | 3,1 | 0,74 | 2,9 | 0,40 | 3,03 |
| benzo(k)fluoranteen | 2,1 | 0,44 | 1,9 | 0,30 | 2,13 |
| benzo(a)pyreen | 3,3 | 0,65 | 2,9 | 0,27 | 2,27 |
| benzo(g,h,i)peryleen | - | - | 1,7 | 0,31 | 2,37 |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 2,0 | 0,59 | 1,8 | 0,31 | 3,07 |
| dibenzo(a,h)antraceen | - | - | 0,47 | 0,07 | 31,2 |
| 1-nitronaftaleen | - | - | $8,7 \cdot 10^{-3}$ | $4,2 \cdot 10^{-3}$ | - |
| 2-nitronaftaleen | - | - | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | - |
| benzantron | - | - | 0,28 | - | - |
| 2-nitrofluoranteen | $8,7 \cdot 10^{-3}$ | $8,5 \cdot 10^{-3}$ | $3,7 \cdot 10^{-2}$ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ | - |
| 1-nitropyreen | $3,3 \cdot 10^{-2}$ | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $9,1 \cdot 10^{-3}$ | $4,4 \cdot 10^{-3}$ | - |
| 3-nitrobenzantron | - | - | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | $8,6 \cdot 10^{-3}$ | - |

De gemiddelde totale blootstelling (zonder voeding) varieert van ongeveer 1 – 11 ng/kg.d voor de parentale PAK's. De laagste blootstelling wordt berekend voor dibenzo(a,h)antraceen, fenantreen en fluoranteen hebben de hoogste blootstelling. Voor de nitro-PAK's ligt de blootstelling eerder in de orde van pg/kg.d. Benzantron bevindt zich tussenin met een gemiddelde blootstelling die ongeveer een factor 10 – 20 lager ligt dan die van de parentale PAK's. Indien naar de 50-percentielwaarden gekeken wordt, dan bedraagt de blootstelling voor de parentale PAK's ongeveer 0,1 – 3 ng/kg.d. Opnieuw vertonen dibenzo(a,h)antraceen en fenantreen/fluoranteen respectievelijk de laagste en de hoogste blootstelling. Voor de 50-percentielen bedraagt de verhouding tussen parentale PAK's en nitro-PAK's een factor 40 – 400. Voor benzantron kon geen 50-percentiel berekend worden wegens het ontbreken van een 50-percentielwaarde voor bodem. Bekijken we de verdeling over de blootstellingswegen, dan zien we dat voor kinderen en gemiddelde concentraties de inname van bodem en stofdeeltjes het merendeel van de blootstelling uitmaakt bij de parentale PAK's (90 %), bij de nitro-PAK's bedraagt de inname van bodem en stofdeeltjes 10 – 30 %, benzantron geeft een aandeel van 40%. Bekijken we de verdeling over blootstellingswegen voor de 50-percentielberekeningen, dan treden duidelijke wijzigingen op. Het aandeel bodem en stofinname blijft dominant voor kinderen, maar daalt naar een 30 % op basis van gemodelleerde luchtconcentraties en naar een 40-60 % voor gemeten luchtconcentraties bij de parentale PAK's, maar het aandeel via inademing stijgt. Dit is het duidelijkst voor pyreen. Voor dibenzo(a,h)antraceen blijft inname van bodem en stof de dominerende blootstellingsweg. Bij de nitro-PAK's wordt de blootstelling op basis van 50-percentielen volledig gedomineerd door inademing. Het verschil dat in alle resultaten gezien wordt tussen de gemiddelden en 50-percentielen is te wijten aan de grote spreiding op de gemeten bodemconcentraties. De spreiding op de luchtconcentraties is veel kleiner.

Houden we ook rekening met een bijdrage van het gebruik van groenten uit de eigen moestuin, dan zien we dat deze weg de helft (gemiddelde concentraties) tot het dubbele (mediane concentraties) kan bedragen van de totale blootstelling via de overige blootstellingswegen voor de laagmoleculaire PAK's; voor de hoger moleculaire PAK's is de bijdrage beperkt (ongeveer grootte-orde lager dan de blootstelling via de overige

blootstellingswegen). Bij de nitro-PAK's zou de invloed vergelijkbaar zijn aan deze van de laagmoleculaire PAK's.

De data in bijlage G tonen het belang van de binnenhuisomgeving in de blootstelling. De verblijftijd binnenshuis is immers hoger dan deze buitenshuis. Dit laatste telt vooral door in de inhalatie, aangezien de blootstelling recht evenredig is met de verblijftijd. Voor inname van bodem en stof telt dit minder door, omdat aangenomen wordt dat tijdens buiten spelen een hogere hoeveelheid bodem per tijdseenheid ingenomen wordt. Het aandeel tijdens vervoer is niet te verwaarlozen omwille van de verondersteld hogere concentraties in de wagen, ondanks de korte tijd in vervoer.

Indien de blootstelling via voeding bijgeteld wordt, zoals deze op basis van de cijfers van het FAVV berekend werd, dan kan vastgesteld worden dat voeding een vergelijkbare bijdrage levert als de directe totale blootstelling via milieu op basis van gemiddelden. Voor fenantreen valt de hoge blootstelling via voeding op. Indien medianen gehanteerd worden, dan wordt de blootstelling volledig gedomineerd door de voeding. Deze berekende blootstelling via voeding overschat deels de uitsluitend milieugerelateerde blootstelling, omdat ook aanrijking door processen vóór het op de markt brengen verrekend zijn (vb: roken, droogprocessen voor granen, roosteren van noten, koffie) en omdat vrij veel resultaten op het niveau van de detectielimiet lagen (cijfer voor dibenzo(a,h)antraceen onbetrouwbaar). Anderzijds werd in deze berekening geen rekening gehouden met invloeden tijdens de thuisbereiding.

Het overzicht van de berekende blootstelling van volwassenen aan PAK's en nitro-PAK's is weergegeven in Tabel 33.

Tabel 33: Berekende blootstelling van volwassenen aan PAK's (ng/kg.d)

| | luchtmodellering | | luchtmetingen | | voeding gemiddeld |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | gemiddeld | 50 % | gemiddeld | 50 % | |
| fenantreen | 2,2 | 1,2 | 6,3 | 0,28 | 20 |
| fluoranteen | 1,7 | 0,62 | 1,5 | 0,34 | 6,4 |
| pyreen | 1,0 | 0,65 | 0,69 | 0,32 | 3,7 |
| benzo(b)fluoranteen | 0,53 | 0,26 | 0,40 | 0,10 | 1,3 |
| benzo(k)fluoranteen | 0,52 | 0,15 | 0,30 | 0,09 | 0,91 |
| benzo(a)pyreen | 0,63 | 0,23 | 0,36 | 0,06 | 0,97 |
| benzo(g,h,i)peryleen | - | - | 0,25 | 0,08 | 1,0 |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 0,36 | 0,20 | 0,26 | 0,08 | 1,3 |
| dibenzo(a,h)antraceen | - | - | 0,06 | 0,01 | 0,89 |
| 1-nitronaftaleen | - | - | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | - |
| 2-nitronaftaleen | - | - | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | $6,0 \cdot 10^{-3}$ | - |
| benzantron | - | - | $9,0 \cdot 10^{-2}$ | - | - |
| 2-nitrofluoranteen | $3,9 \cdot 10^{-3}$ | $3,9 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | $1,5 \cdot 10^{-1}$ | - |
| 1-nitropyreen | $3,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | - |
| 3-nitrobenzantron | - | - | $4,2 \cdot 10^{-2}$ | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | - |

De gemiddelde totale blootstelling (zonder voeding) varieert van ongeveer 0,1 – 6 ng/kg.d voor de parentale PAK's, wat 5 – 10 keer lager is dan de blootstelling van kinderen. De laagste blootstelling wordt berekend voor dibenzo(a,h)antraceen, fenantreen heeft de hoogste blootstelling. Voor de nitro-PAK's ligt de blootstelling eerder in de orde van

pg/kg.d. Benzantron bevindt zich tussenin met een gemiddelde blootstelling die ongeveer een factor 10 – 20 lager ligt dan die van de parentale PAK's. Indien naar de 50-percentielwaarden gekeken wordt, dan bedraagt de blootstelling voor de parentale PAK's ongeveer 0,01 – 1 ng/kg.d. Dibenzo(a,h)antraceneen vertoont opnieuw de laagste blootstelling, fenantrien, fluoranteen en pyreen vertonen de hoogste blootstelling. Voor de 50-percentielen bedraagt de verhouding tussen parentale PAK's en nitro-PAK's een factor 40 – 400. Voor benzantron kon geen 50-percentiel berekend worden wegens het ontbreken van een 50-percentielwaarde voor bodem. Bekijken we de verdeling over de blootstellingswegen, dan zien we dat voor volwassenen en gemiddelde concentraties de inname van bodem en stofdeeltjes 40 – 80 % uitmaakt van de totale blootstelling, bij de nitro-PAK's bedraagt de inname van bodem en stofdeeltjes 0,10 – 10 %, benzantron geeft een aandeel van 13%. Bekijken we de verdeling over blootstellingswegen voor de 50-percentielberekeningen, dan treden duidelijke wijzigingen op. Het aandeel bodem en stofinname daalt naar een 4 – 10 % op basis van gemodelleerde luchtconcentraties en naar een 20 - 55 % (55 % voor dibenzo(a,h)antraceneen) voor gemeten luchtconcentraties bij de parentale PAK's. Bij de nitro-PAK's wordt de blootstelling op basis van 50-percentielen volledig gedomineerd door inademing. Het verschil dat in alle resultaten gezien wordt tussen de gemiddelden en 50-percentielen is te wijten aan de grote spreiding op de gemeten bodemconcentraties. De spreiding op de luchtconcentraties is veel kleiner.

Houden we ook rekening met een bijdrage van het gebruik van groenten uit de eigen moestuin, dan zien we dat deze weg de helft of gelijk (gemiddelde concentraties) tot het drievoud (mediane concentraties) kan bedragen van de totale blootstelling via de overige blootstellingswegen voor de laagmoleculaire PAK's; voor de hoger moleculaire PAK's is de bijdrage beperkt. Bij de nitro-PAK's zou de invloed vergelijkbaar zijn aan deze van de laagmoleculaire PAK's.

De data in bijlage G tonen het belang van de binnenhuisomgeving in de blootstelling. De verblijftijd binnenshuis is immers hoger dan deze buitenshuis. Dit laatste telt vooral door in de inhalatie, aangezien de blootstelling recht evenredig is met de verblijftijd. Voor inname van bodem en stof telt dit minder door, omdat aangenomen wordt dat tijdens verblijf buiten een hogere hoeveelheid bodem per tijdseenheid ingenomen wordt. Het aandeel tijdens vervoer is niet te verwaarlozen omwille van de verondersteld hogere concentraties in de wagen, de tijd in vervoer is bij volwassenen langer dan bij kinderen.

Indien de blootstelling via voeding bijgeteld wordt, zoals deze op basis van de cijfers van het FAVV berekend werd, dan kan vastgesteld worden dat voeding een hogere bijdrage levert dan rechtstreekse blootstelling via het milieu. Deze berekende blootstelling via voeding overschat deels de uitsluitend milieugerelateerde blootstelling, omdat ook aanrijking door processen vóór het op de markt brengen verrekend zijn (vb: roken, droogprocessen voor granen, roosteren van noten, koffie) en omdat vrij veel resultaten op het niveau van de detectielimiet lagen (cijfer voor dibenzo(a,h)antraceneen onbetrouwbaar). Anderzijds werd in deze berekening geen rekening gehouden met invloeden tijdens de thuisbereiding.

Vergelijking tussen gebieden is alleen mogelijk voor de bodemgerelateerde blootstelling (inname van bodem en stof), omdat de concentraties hier gekoppeld zijn aan bodemgebruik. Op basis van de 50-percentielen bedraagt het verschil tussen kernstadbebouwing en open bebouwing maximaal een factor 2 in concentraties; dit vertaalt

zich rechtstreeks in de blootstelling. De verschillen op basis van gemiddelden zijn iets hoger.

5.1.3 Binnenhuisbronnen

Indien berekeningen uitgevoerd worden onder de aanname dat de stofconcentraties binnenshuis met een factor 4 toenemen door binnenhuisbronnen, en de zwevend stofconcentraties met een factor 3, dan zal de blootstelling evenredig toenemen. Een vergelijking voor de berekeningen op basis van luchtmodellering is gegeven in Tabel 34 voor kinderen en Tabel 35 voor volwassenen

Tabel 34: Vergelijking van de blootstelling van kinderen aan PAK's zonder en met binnenhuisbronnen (ng/kg.d)

| | zonder binnenhuisbronnen | | met binnenhuisbronnen | |
|------------------------|--------------------------|------|-----------------------|------|
| | gemiddeld | 50 % | gemiddeld | 50 % |
| fenantreen | 11 | 3,1 | 24,9 | 7,0 |
| fluoranteen | 11,5 | 1,8 | 26,2 | 4,1 |
| pyreen | 5,1 | 1,8 | 11,6 | 4,1 |
| benzo(b)fluoranteen | 3,1 | 0,74 | 7,1 | 1,7 |
| benzo(k)fluoranteen | 2,1 | 0,44 | 4,6 | 1,0 |
| benzo(a)pyreen | 3,3 | 0,65 | 7,4 | 1,5 |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 2,0 | 0,59 | 4,6 | 1,3 |

Tabel 35: Berekende blootstelling van volwassenen aan PAK's zonder en met binnenhuisbronnen (ng/kg.d)

| | zonder binnenhuisbronnen | | met binnenhuisbronnen | |
|------------------------|--------------------------|------|-----------------------|------|
| | gemiddeld | 50 % | gemiddeld | 50 % |
| fenantreen | 2,2 | 1,2 | 5,4 | 2,7 |
| fluoranteen | 1,7 | 0,62 | 4,5 | 1,4 |
| pyreen | 1,0 | 0,65 | 2,5 | 1,4 |
| benzo(b)fluoranteen | 0,53 | 0,26 | 1,3 | 0,57 |
| benzo(k)fluoranteen | 0,52 | 0,15 | 0,85 | 0,34 |
| benzo(a)pyreen | 0,63 | 0,23 | 1,4 | 0,51 |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 0,36 | 0,20 | 0,91 | 0,45 |

De aanwezigheid van binnenhuisbronnen kan dus leiden tot een beduidende toename van de blootstelling. Onder het vooropgestelde scenario betekent dit een stijging van de blootstelling met ongeveer een factor 2. De variatie is evenwel groot en wordt bepaald door de aard van de binnenhuisbronnen. Naar verwachting zal vooral de aanwezigheid van rokers een significante invloed hebben op de gehalten in lucht stof binnenshuis. De bronnen, die hun impact hebben op afgezet stof binnenshuis, zijn minder gekend.

Voor nitro-PAK's ontbreekt de informatie omtrent de impact van binnenhuisbronnen.

5.2 Discussie

De blootstelling berekend op basis van gemiddelden, wordt vooral beïnvloed door de sterke spreiding op de concentraties in de bodem, met een scheefheid naar de hoge concentraties toe (dit als gevolg van de opzet van de bodemdatabanken van OVAM). De spreiding op de luchtmetingen en luchtmodellering is beperkt in verhouding tot de spreiding op de bodemmetingen, en vertoont ook een meer uniform karakter. Berekeningen voor de gemiddelden zijn dus vooral van toepassing in gebieden met een enigszins aangerijkte bodem. Deze berekeningen tonen aan dat voor kinderen, maar ook voor volwassenen, de inname van bodem- en stofdeeltjes belangrijk kan zijn bij verhoogde concentraties in de bodem voor parentale PAK's. Naar volwassenen toe bestaat vrij grote onzekerheid op de innamegetallen voor bodem en stof (deze bedragen ongeveer de helft van de waarden voor kinderen, wat vrij hoog lijkt). De gebruikte waarden zijn evenwel in lijn met de conclusies door andere instanties.

Voor nitro-PAK's is de onzekerheid op de bodemconcentraties vrij groot. De getallen zijn berekend op basis van verhoudingen met parentale PAK's in de literatuur gevonden, of op basis van concentraties gerapporteerd in de literatuur. Waarden voor Vlaanderen zijn niet beschikbaar. De cijfers zijn dan ook als grootte-orde te beschouwen. We stellen vast dat bij nitro-PAK's de blootstelling via inademing domineert. Voor benzantron lijkt nog een aanzienlijk deel van de blootstelling als herkomst bodem en stof te hebben.

Berekeningen op basis van 50-percentielen geven veel meer een beeld van de blootstelling van de algemene bevolking. Voor kinderen blijft de inname van bodem- en stofdeeltjes belangrijk, maar wordt ook inademing een significante blootstellingsweg voor de parentale PAK's (ongeveer 50 %); het blijft voor de nitro-PAK's de dominante blootstellingsweg. Voor volwassenen is inademing de dominante blootstellingsweg.

Uit de berekeningen blijkt het belang van het binnenhuismilieu in de blootstelling. De relaties tussen bodem, afgezet huisstof en zwevend stof zijn niet gekend; evenmin zijn waarden voor binnenshuisstof beschikbaar voor Vlaanderen. De tijd, die mensen doorbrengen binnenshuis is beduidend hoger dan de tijd die mensen buitenshuis doorbrengen. Dit wordt enigszins gecompenseerd doordat de veronderstelde inname van stof lager is dan de veronderstelde inname van bodem per tijdseenheid omwille van verschil in activiteiten. De lagere concentraties in zwevend stof (PM₁₀) binnenshuis, die het gevolg zijn van intrusie vanuit de buitenomgeving, worden overschaduwed door de veel langere blootstellingstijd. Door de hogere verwachte concentraties in voertuigen, moet ook aandacht besteed worden aan de PAK-gehalten in voertuigen. Ook hiervoor ontbreken adequate data.

De berekeningen via groentenconsumptie uit de moestuin wijzen op het belang van deze blootstellingsweg voor de laagmoleculaire PAK's, en mogelijk ook voor de nitro-PAK's. Validatiestudies ontbreken evenwel voor deze laatste.

De schatting van de totale blootstelling via voeding is onzeker, doordat een belangrijk deel van de FAVV-resultaten onder detectielimiet lag (in dat geval werd de helft van de detectielimiet meegenomen). De schatting bevat ook een deel niet-milieugerelateerde blootstelling (gevolg van bereidingsprocessen), een ruwe herrekening door uitsluiten van gerookte vis en vlees gaf een daling met 5 – 15 %. Uit de gegevens blijkt dat voeding een belangrijke bron is van blootstelling aan PAK's, en dat deze de blootstelling domineert. De effectieve blootstelling via voeding na thuisbereiding is niet gekend en zal enerzijds dalen door verwijderen van PAK's bij bereidingen zoals wassen en schillen, maar zal anderzijds stijgen door bereidingen zoals bakken, frituren, barbecuen. Voor afgeleide PAK's zijn te weinig gegevens voorhanden om een schatting te maken van de blootstelling via voeding.

Als gevolg van activiteiten binnenshuis, die PAK's genereren (koken, verwarming, roken) kan de blootstelling met enkele factoren stijgen. De variatie op de gegevens is evenwel groot en data voor Vlaanderen ontbreken.

Bij de voorstelling van de resultaten zijn de dosissen via de verschillende blootstellingswegen gesommeerd om het belang in absolute termen weer te geven. Evenwel, deze sommatie is niet geschikt om er een risicobepaling op te baseren omdat 1) de combinatie van blootstellingswegen vereist dat rekening gehouden wordt met verschillen in absorptie; dit werd in rekening gebracht voor de ingestie door de inname via bodem en stof voor zover als mogelijk te corrigeren voor verminderde beschikbaarheid, maar werd niet in rekening gebracht voor de vergelijking tussen orale en inhalatoire weg; 2) de combinatie van blootstellingswegen alleen mag gebeuren indien men systemische effecten wenst te bekijken voor eenzelfde eindpunt en in dit geval ook nog rekening moet gehouden worden met verschillen in toxicokinetiek (processen die de verdeling en omzetting in het lichaam bepalen) tussen de blootstellingsroutes.

5.3 Literatuurdata met betrekking tot blootstelling aan PAK's

5.3.1 Literatuurdata

(Dor, Empereur-Bissonnet et al. 2003) voerden een validatiestudie uit naar de berekende blootstelling aan pyreen via multimediamodellen voor bodemverontreiniging. De blootstelling betrof arbeiders (kantoorbedienden, arbeiders met hoofdzakelijk buitenactiviteiten, arbeiders met gemengde activiteit). De blootstelling werd berekend met 4 multimediamodellen (HESP, CalTox, CLEA en AERIS) en vergeleken met 1-OH-pyreen metingen. De berekende dosis werd omgerekend naar 1-OH-pyreen in urine, een achtergrondbelasting op basis van referentiepersonen werd bijgeteld. Rokers werden uitgesloten, voeding zou geen significante bijdrage geleverd hebben (maar zit waarschijnlijk vervat in de referentieblootstelling). Er werd alleen een significant verschil in pyreenbelasting (gemeten 1-OH-pyreen) gevonden voor buitenarbeiders op site 3 (hoogste bodemconcentratie pyreen; op de andere sites werden buitenarbeiders niet beschouwd). Voor het bedienden en gemengde scenario verschilden de modelresultaten met een factor 7 (ondanks het feit dat modelparameters zoveel als mogelijk uniform gemaakt werden). CalTox en HESP sloten best aan bij de metingen; overschattingen waren hoog voor CLEA en AERIS; voor het buitenarbeidersscenario bedroegen de verschillen een factor 100, waarbij alleen CalTox enigszins bij de metingen aansloot (onderschatting). De biobeschikbaarheid werd gelijk gesteld aan 100 % voor alle blootstellingswegen. Gezien de blootstellingsparameters gelijk gesteld werden, kan een belangrijke verklaring voor de verschillen gevonden worden in de verspreidingsberekeningen, gebruikt in de modellen.

(Chuang, Callahan et al. 1999) bestudeerden de blootstelling van families met laag inkomen. Er werden metingen uitgevoerd in het milieu (bodem, stof¹³, binnenlucht, buitenlucht) en er werden biomerkers (hydroxy-derivaten van PAK's) bepaald in urine. Voor lucht werd zowel de gasfase als de deeltjesfase bemonsterd. Voor voeding werd een

¹³ Onder stof wordt in de meeste publicaties verstaan afgezet huisstof ("settled house dust").

duplicate-meal geanalyseerd op PAK's. De auteurs berekenden de potentiële dosis aan PAK's op basis van de metingen in het milieu en in de voeding.

Ademvolume werd gelijkgesteld aan 20 m³/dag voor volwassenen en 15 m³/dag voor kinderen; inname van bodem en stof werd gelijk gesteld aan 60 mg/dag voor volwassenen en 100 mg/dag voor kinderen. De inname van bodem en stof werd verdeeld overeenkomstig de tijd buiten (bodem) en binnen (stof) doorgebracht.

De gemiddelde niveaus van PAK's in binnenlucht en buitenlucht, stof en bodem en in voeding zijn opgenomen in Tabel 36. De blootstelling aan de som van de B2-PAK's bedroeg gemiddeld 19,4 ng/kg.d voor volwassenen en 37,6 ng/kg.d voor kinderen.

Tabel 36: Gemiddelde PAK-niveaus in lucht, stof, bodem en voeding uit de studie van (Chuang, Callahan et al. 1999)

| PAK | binnenlucht t (ng/m ³) | buitenlucht (ng/m ³) | stof (mg/kg ds) | bodem (mg/kg ds) | voeding ¹ (µg/kg) |
|------------------------|--|-------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|
| fenantreen | 66,3 | 30,4 | 0,44 | 0,08 | 4,87 |
| fluoranteen | 8,58 | 5,83 | 0,52 | 0,12 | 2,45 |
| pyreen | 6,73 | 2,95 | 0,43 | 0,12 | 1,70 |
| benzo(b+k)fluoranteen | 1,27 | 1,13 | 0,55 | 0,12 | 0,16 |
| benzo(a)pyreen | 0,70 | 0,46 | 0,23 | 0,06 | 0,05 |
| indeno(1,2,3-cd)pyreen | 0,88 | 0,53 | 0,23 | 0,05 | 0,08 |
| dibenzo(a,h)antraceen | 0,54 | 0,17 | 0,10 | 0,02 | 0,05 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 1,46 | 0,68 | 0,25 | 0,05 | 0,10 |

¹: waarden voor volwassenen; voor kinderen waren de gehalten lager

Voor de B2-PAK's¹⁴ werd berekend dat het dieet dominant is. Voor volwassenen volgden daarna inhalatie en vervolgens andere inname (ingestie van bodem en stof). Voor kinderen volgde na inname via dieet, de inname via andere wegen (ingestie van bodem en stof) en vervolgens inhalatie. Bij totale PAK's was inhalatie dominant, gevolgd door voeding en andere routes. De dominantie van inhalatie wordt verklaard door de hoge concentraties naftaleen in lucht. Opgesplitste resultaten tussen buiten- en binnenmilieu werden niet gegeven. Gezien de hogere concentraties in het binnenmilieu en de evenredige verdeling volgens verblijftijd, kan verwacht worden dat ook hier het binnenmilieu dominant zal geweest zijn in de berekende blootstelling via inademing en inname van bodem/stof.

De auteurs gingen niet verder in op de vergelijking tussen biomerkerresultaten en berekende blootstelling. Er werden geen statistisch significante verschillen gevonden tussen PAK-biomerkers en het wonen in een stedelijk dan wel landelijk gebied, evenmin werden statistisch significante verschillen gevonden tussen rokers en niet-rokers voor wat betreft de PAK-biomerkers. Wel lagen de geometrisch gemiddelde hydroxy-PAK-niveaus wel hoger voor de rokers dan voor de niet-rokers.

¹⁴ B2-PAK's zijn PAK's die door US-EPA een B2-indeling (waarschijnlijk humaan carcinogeen) gekregen hebben; het betreft in deze studie benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen en dibenzo(a,h)antraceen

In het kader van de CTEPP-studie (Children Total Exposure to Pesticides and other Persistent Pollutants) werden milieu- en biologische metingen uitgevoerd bij 257 kinderen (en hun verzorgers) uit Ohio en North-Carolina. De kinderen hadden een leeftijd van 2-5 jaar (Morgan, Sheldon et al. 2005). De selectie van de kinderen gebeurde met de bedoeling informatie te verzamelen over blootstelling in kinderdagverblijven, woningen, de invloed van stedelijk versus ruraal gebied en de invloed van inkomen. Analyses werden uitgevoerd op bodem, stof, zwevend stof en op handen, in voeding en urine (hydroxyderivaten voor PAK's). Tevens werden vragenlijsten afgenomen, waarin ook gepeild werd naar de tijdsbesteding van de kinderen. Fysiologische factoren, zoals lichaamsgewicht en ademvolume, werden bepaald.

Tabel 37: Mediane PAK-niveaus in lucht, stof en bodem en voeding uit de studie van (Morgan, Sheldon et al. 2005)

| PAK | binnenluch t (ng/m ³) | | buitenlucht (ng/m ³) | | stof (mg/kg ds) | | bodem (mg/kg ds) | |
|----------------------------|---|------|-------------------------------------|------|--------------------|------|----------------------|----------------------|
| | NC | OH | NC | OH | NC | OH | NC | OH |
| | benzo(b)fluoranteen | 0,13 | < | 0,19 | < | 0,35 | 1,7 | 3,0.10 ⁻³ |
| benzo(k)fluoranteen | < | < | < | < | 0,11 | 0,62 | 1,0.10 ⁻³ | 1,2.10 ⁻² |
| benzo(a)pyreen | 0,08 | < | 0,09 | < | 0,20 | 0,93 | 1,9.10 ⁻³ | 1,8.10 ⁻² |
| indeno(1,2,3- cd)pyreen | 0,09 | < | 0,095 | < | 0,18 | 0,88 | 1,2.10 ⁻³ | 1,5.10 ⁻² |
| benzo(g,h,i)peryleen | 0,12 | < | 0,13 | < | 0,19 | 0,93 | 6,1.10 ⁻⁴ | 1,6.10 ⁻² |

De analyses van PAK's in voeding leverde systematisch resultaten beneden de detectielimiet op. Opvallend zijn de zeer lage resultaten voor PAK's in bodem in vergelijking met de niveaus in huisstof (factor 100 lager voor North Carolina, factor 50 lager voor Ohio).

De potentiële blootstelling werd berekend, de geabsorbeerde dosis werd gelijkgesteld aan 50% van de externe dosis zonder verschil naar blootstellingsweg. Ademvolumes waren 6,8 m³/d en 8,3 m³/dag voor kinderen van respectievelijk jonger dan 3 jaar en ouder dan 3 jaar, en 11,3 m³/dag en 15,2 m³/dag voor volwassen vrouwen en volwassen mannen. Blootstelling via stof en bodem werd berekend voor de huisomgeving en de kinderopvang/school en gewogen op basis van de doorgebrachte tijd. Ingestiegetallen werden gebaseerd op de literatuur en op het gedrag van het kind (speelgedrag, eten van vuil en zand, duimen en in de mond stoppen van voorwerpen). Dit resulteerde voor zowel stof als bodem, in drie innamehoeveelheden: 100 mg/d, 50 mg/d en 25 mg/d. Voor volwassenen werd een ingestie van 25 mg/d stof en 50 mg/d bodem aangenomen. De resultaten van de berekeningen zijn weergegeven in Tabel 38.

Tabel 38: Mediane potentiële geabsorbeerde PAK-dosis uit de studie van (Morgan, Sheldon et al. 2005) (ng/kg.d)

| PAK | NC | | | OH | | |
|----------------------------|-------------------|------------|---------|---------------|------------|---------|
| | inhalatie | bodem/stof | voeding | inhalati e | bodem/stof | voeding |
| | kinderen < 3 jaar | | | | | |
| benzo(b)fluoranteen | 0,035 | 0,46 | < | < | 1,5 | 0,93 |
| benzo(k)fluoranteen | 0,019 | 0,15 | < | < | 0,60 | < |
| benzo(a)pyreen | 0,025 | 0,25 | < | < | 0,81 | < |
| indeno(1,2,3- cd)pyreen | 0,025 | 0,24 | < | < | 0,80 | < |
| benzo(g,h,i)peryleen | 0,029 | 0,25 | < | < | 0,82 | < |
| | volwassenen | | | | | |
| benzo(b)fluoranteen | 0,011 | 0,051 | -- | < | 0,23 | -- |
| benzo(k)fluoranteen | 0,0061 | 0,017 | -- | < | 0,075 | -- |
| benzo(a)pyreen | 0,0078 | 0,028 | -- | < | 0,12 | -- |
| indeno(1,2,3- cd)pyreen | 0,008 | 0,025 | -- | < | 0,11 | -- |
| benzo(g,h,i)peryleen | 0,010 | 0,029 | -- | < | 0,11 | -- |

< niet gedetecteerd voor meer dan 50% van de deelnemers; --: geen valide concentraties beschikbaar

Verdere interpretatie van de gegevens is moeilijk wegens het ontbreken van resultaten voor een groot deel van de blootstellingen. Wel valt op dat voor volwassenen nog een vrij grote bijdrage via bodem en stof berekend wordt (hoger dan de bijdrage via inademing). De mogelijke associatie met biomerkers werd verder niet uitgediept.

(Wilson, Chuang et al. 2003) onderzochten de blootstelling van 9 niet-schoolgaande kinderen aan persistente organische stoffen in de woning en in de kinderopvang in North - Carolina. Analyses werden uitgevoerd op buiten- en binnenlucht, bodem, stof, voeding (duplicate-meal) en op stof op handen. De potentiële blootstelling werd berekend op analoge wijze als in (Chuang, Callahan et al. 1999), er werd rekening gehouden met de tijd thuis in in de kinderopvang. Gemiddelde niveaus zijn opgenomen in Tabel 39.

Tabel 39: Gemiddelde PAK-niveaus in lucht, stof en bodem uit de studie van (Wilson, Chuang et al. 2003)

| PAK | binnenlucht | | buitenlucht | | stof | | bodem | |
|----------------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | (ng/m ³) | | (ng/m ³) | | (mg/kg ds) | | (mg/kg ds) | |
| | opvang | huis | opvang | huis | opvang | huis | opvang | huis |
| fenantreen | 17,4 | 9,18 | 6,75 | 3,52 | 0,338 | 0,144 | 0,005 | 0,008 |
| fluoranteen | 0,710 | 0,469 | 0,560 | 0,361 | 0,437 | 0,297 | 0,009 | 0,014 |
| pyreen | 0,364 | 0,303 | 0,282 | 0,185 | 0,354 | 0,229 | 0,007 | 0,011 |
| benzo(b)fluoranteen | 0,133 | 0,143 | 0,138 | 0,132 | 0,298 | 0,253 | 0,006 | 0,011 |
| benzo(k)fluoranteen | 0,085 | 0,095 | 0,095 | 0,090 | 0,113 | 0,050 | 0,003 | 0,004 |
| benzo(a)pyreen | 0,071 | 0,090 | 0,076 | 0,054 | 0,191 | 0,134 | 0,004 | 0,007 |
| indeno(1,2,3- cd)pyreen | 0,097 | 0,110 | 0,102 | 0,056 | 0,197 | 0,169 | 0,004 | 0,007 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 0,090 | 0,085 | 0,078 | 0,026 | 0,188 | 0,173 | 0,004 | 0,010 |

| | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| dibenzo(a,h)antracee n | 0,055 | 0,070 | nd | 0,073 | 0,073 | 0,060 | 0,003 | 0,004 |
|---------------------------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|

De concentraties in voeding waren vrijwel allemaal lager dan de detectielimiet van 0,040 µg/kg. Alleen voor de lagermoleculaire PAK's werden concentraties boven de detectielimiet gemeten in een deel van de stalen.

De berekende potentiële dosis is opgenomen in Tabel 40

Tabel 40: Berekende potentiële dosis van kinderen aan PAK's uit de studie van (Wilson, Chuang et al. 2003)

| PAK | gemiddeld (ng/kg.d) | mediaan (ng/kg.d) |
|----------------------------|---------------------|-------------------|
| fenantreen | 24,0 | 24,2 |
| fluoranteen | 11,0 | 11,0 |
| pyreen | 8,43 | 7,73 |
| benzo(b)fluoranteen | 1,71 | 0,83 |
| benzo(k)fluoranteen | 0,638 | 0,336 |
| benzo(a)pyreen | 0,963 | 0,506 |
| indeno(1,2,3- cd)pyreen | 1,141 | 0,559 |
| benzo(g,h,i)peryleen | 1,13 | 0,552 |
| dibenzo(a,h)antracee | 0,415 | 0,231 |

De auteurs besluiten dat voor PAK-totaal de belangrijkste blootstellingsweg gevormd wordt door inhalatie, gevolgd door inname via voeding. Er dient opgemerkt dat in PAK-totaal ook de vluchtige PAK's zitten, die verhoudingsgewijs in veel hogere concentraties in lucht voorkomen. De auteurs vergelijken de gemiddelde potentiële dosis voor benzo(a)antraaceen met de gemiddelde excretie in urine en besluiten dat de hoeveelheden vergelijkbaar zijn.

(Vyskocil, Fiala et al. 2000) onderzochten de blootstelling van kinderen aan PAK's in een stedelijke omgeving. Twee groepen werden onderzocht: kinderen in een opvang vlakbij een drukke weg en kinderen van een opvang in een groene zone. De auteurs bepaalden de voedingsblootstelling op basis van voedselinname en veronderstelde concentraties in voeding, ze analyseerden eveneens bodemstalen, buiten- en binnenluchtstalen. Stofstalen werden niet geanalyseerd. 1-OH-pyreen werd gemeten in urine. De auteurs berekenden de potentiële dosis aan PAK's en stelden vast dat voor pyreen de blootstelling via voeding (167 en 186 ng/d geabsorbeerd) veel belangrijker was dan de blootstelling via inademing (8,4 en 5,4 ng/dag geabsorbeerd). De berekende blootstelling via bodem was laag (0,061 en 0,104 ng/dag geabsorbeerd). De biobeschikbaarheid van pyreen via orale weg (voeding en bodem) werd vastgelegd op 12,5 %, voor inhalatie werd deze vastgelegd op 84,2 %. Hogere 1-OH-pyreenniveaus werden teruggevonden bij kinderen in het "verontreinigde" gebied, maar er werd alleen een significante relatie gevonden met pyreen in voeding. De auteurs besluiten dat het gebruik van 1-OH-pyreen als merker voor milieublootstelling verder onderzoek vraagt.

In een uitgebreide studie rond het voorkomen van borstkanker in Long Island (New York) werd ook gekeken naar de relatie tussen het voorkomen van PAK-DNA-adducten en

mogelijke risicofactoren. Ook werd gekeken naar de relatie tussen PAK-DNA-adducten en omgevingsconcentraties (Shantakumar, Gammon et al. 2005). PAK-DNA-adducten werden bepaald via ELISA-technieken in perifere mononucleaire cellen (in bloed). Bodem- en stofconcentraties werden per woning bepaald. De auteurs stelden in hun statistische analyse (zowel discreet als continu) vast dat het gehalte PAK-DNA-adducten positief gecorreleerd was met benzo(a)pyreen in bodem en negatief gecorreleerd met benzo(a)pyreen in stof. Er werd geen correlatie gevonden met benzo(a)pyreen in omgevingslucht (via geografische modellering verkregen). De auteurs suggereren dat benzo(a)pyreen in bodem een meer stabiele maat is voor de aanwezigheid van PAK's in lucht. De invloed van seizoensafhankelijkheid (verwachte hogere belasting in winter dan in zomer) werd niet teruggevonden. Bloedafname in de zomerperiode gaf hogere PAK-DNA-adductwaarden. Voor de negatieve correlatie met stof suggereren de auteurs een gewijzigde respons bij verlengde blootstelling of een saturatie van PAK-activerende enzymen of herstelmechanismen.

5.3.2 Vergelijking van de literatuurdata met de resultaten van deze studie

Het is moeilijk om de resultaten van de literatuur gedetailleerd te vergelijken met de hier bekomen data. In de literatuur werden de studies gericht opgezet met individuele milieumetingen, wat in deze studie niet het geval is. Tevens verschillen de methoden voor het schatten van de blootstelling. Een aantal studies geeft zowel berekende potentiële dosissen als gemeten biomerkers weer, maar een validatie van de berekende dosis versus de gemeten lichaamsbelasting wordt niet uitgevoerd zodat de correctheid van de voorspellingen niet kan geëvalueerd worden.

Indien de som van de B2-PAK's uit voorliggende studie gemaakt wordt en vergeleken wordt met de resultaten van (Chuang, Callahan et al. 1999), dan liggen de resultaten in dezelfde lijn. Chuang en Callahan berekenen een gemiddelde dosis voor kinderen van 37,6 ng/kg.d, en voor volwassenen van 19,4 ng/kg.d. In de Vlaamse studie wordt een gemiddelde dosis van 24 ng/kg.d voor kinderen en van 6 ng/kg.d voor volwassenen bekomen (inclusief voeding).

Voor vergelijking met (Morgan, Sheldon et al. 2005) moeten de medianen genomen worden en kan alleen de blootstelling zonder voeding vergeleken worden. De concentraties in voeding werden immers niet meegenomen omdat ze beneden detectielimiet lagen. Verder moeten de gegevens omgerekend worden naar externe blootstelling (maal 2). De hier bekomen blootstelling is in overeenstemming met de gegevens voor North-Carolina, maar beduidend lager dan voor Ohio.

Ten opzichte van (Wilson, Chuang et al. 2003) ligt de hier berekende blootstelling voor kinderen beduidend hoger. Het verschil neemt toe richting de hoogmoleculaire PAK's en ligt waarschijnlijk in verschillen in de schatting van de blootstelling via voeding.

Indien de geabsorbeerde dosissen van (Vyskocil, Fiala et al. 2000) herrekend worden naar een externe dosis en een lichaamsgewicht van 15 kg verondersteld wordt, dan resulteert dit in een beduidend hogere externe dosis (ong. 80 ng/kg.d) voor pyreen, terwijl in deze studie een gemiddelde dosis voor kinderen van 14 ng/kg.d berekend werd. De blootstelling in de studie van Vyskocil resulteerde vooral uit voeding (bodem werd niet meegenomen wegens verwaarloosbaar).

6 BESLUITEN

De doelstelling van het project was het bepalen van de blootstelling van de Vlaamse bevolking aan parentale PAK's en aan afgeleide PAK's op basis van informatie aanwezig in Vlaanderen, aangevuld met buitenlandse gegevens en met data uit een binnen het project uitgevoerd proefproject.

Het project omvatte daarom volgende fasen:

- selectie van gidsstoffen relevant naar humane gezondheidseffecten;
- inventaris van beschikbare data met betrekking tot emissies naar en immissies in het milieu;
- modellering van de emissie in lucht;
- modellering van immissie en depositie voor het compartiment lucht;
- aanvullende metingen van concentraties en depositie voor het compartiment lucht;
- modellering van de blootstelling via milieu, evaluatie van belang niet-milieugerelateerde bronnen.

De verschillende fasen van het project werden gerapporteerd in afzonderlijke deelrapporten en uiteindelijk geïntegreerd in het voorliggende rapport met betrekking tot de blootstellingsbepaling. Hoewel het mogelijk bleek om voor de verschillende gidsstoffen de blootstelling te berekenen, blijven er nog belangrijke leemten in de kennis en in de data om een goede schatting voor Vlaanderen te kunnen uitvoeren. Hoewel deze leemten voor alle PAK's vastgesteld werden, is er vooral een groot tekort aan informatie met betrekking tot de concentraties en het gedrag van de afgeleide PAK's, zowel voor Vlaanderen als in het buitenland.

De vastgestelde leemten in de kennis worden hierna per onderdeel toegelicht.

6.1 Inventarisfase

6.1.1 Emissies en immissies lucht

Met betrekking tot de inventarisatiegegevens lucht inzake emissies en immissies kunnen de belangrijkste leemten in de kennis samengevat worden als volgt:

- de emissiegegevens beperken zich voornamelijk tot de parentale PAK's (16 van EPA, 10 van VROM, 10 van IBS, 6 van Borneff). Rond immissies zijn er sporadisch waarden voor een beperkt aantal nitro-PAK's beschikbaar.
- PAK's in emissie en immissie worden in de literatuur en in databanken dikwijls niet eenduidig geïdentificeerd waardoor onderlinge vergelijking van resultaten en het opstellen van tijdsreeksen quasi onmogelijk is.
- Uit de emissie-inventaris lucht voor 2002 blijkt dat $\pm 48\%$ van de totale PAKemissie afkomstig is van gebouwenverwarming met houtkachels met onbehandeld hout. Deze cijfers werden berekend op basis van houtverbruiken gekoppeld aan een emissiefactor. Zowel aan de houtverbruiken als aan de emissiefactor zijn grote onzekerheidsfactoren gekoppeld. Houtverbruiken werden ingeschat op basis van een

- eenmalig gehouden enquête. Als emissiefactor (EF) werd 236 g/ton gehanteerd waarbij de beschikbare cijfers zich situeerden in een range van 2 tot 1271 g/ton.
- Bij stijgende energieprijzen zullen voor houtkachels e.d. snel veranderingen in stookgedrag optreden. Zowel wat betreft de brandstofhoeveelheden, de gebruikte verwarmingstoestellen als de emissiefactoren is een regelmatige actualisering vereist
 - Een gelijkaardig probleem stelt zich bij verbranding van tuinafval in tonnetjes en open vuren. Ook hier zijn de onzekerheidsmarges op verbruiken en EF zeer groot.
 - Ook voor wat verkeer betreft zijn de gebruikte EF te weinig gedifferentieerd
 - Inzake volledigheid van de inventarisatie moet erop gewezen worden dat naar alle waarschijnlijkheid het volledige bronnenbestand niet gekend is en dat tevens de emissiegegevens van de gekende bronnen voor een aantal sectoren niet volledig zijn.

6.1.2 Immissies water

De belangrijkste leemte met betrekking tot de waterkwaliteit is het ontbreken van data voor afgeleide PAK's.

6.1.3 Immissies bodem

Voor bodem is een uitgebreide databank met concentraties in bodem beschikbaar bij OVAM. Deze is beperkt tot de parentale PAK's. Deze databank heeft evenwel als belangrijkste nadeel dat zij niet opgesteld is met het oog op een representatief beeld voor Vlaanderen, maar dat zij gebaseerd is op data verzameld in het kader van bodemonderzoeken (verdachte activiteiten). Om hieraan te verhelpen, zijn er twee mogelijkheden. Ofwel kan een meetcampagne opgezet worden ter bepaling van de representatieve concentraties in de bodem (toplaag als belangrijkste naar blootstelling toe), maar de kostprijs van dergelijk project is naar verwachting hoog. Ofwel wordt tijd besteed aan het uitwerken van een strategie om de gegevens van de databank in een GIS-omgeving te verwerken met het oog op het selecteren van representatieve data per bodemgebruik. Op deze wijze kan een ruimtelijk beeld van de concentraties in Vlaanderen verkregen worden.

Verder is er nood aan experimenteel onderzoek naar de gehalten van afgeleide PAK's in Vlaamse bodems. Ook de literatuur is hiervoor onvoldoende.

6.1.4 Biota

Gegevens omtrent het voorkomen van PAK's in organismen, bestemd voor menselijke consumptie, ontbreken vrijwel volledig voor Vlaanderen. Beperkte datasets voor groenten en melk zijn beschikbaar in onderzoeken uitgevoerd bij verontreinigingssituaties (vb: Zelzate), maar deze data zijn uiteraard niet representatief voor Vlaanderen. Gegevens voor waterorganismen ontbreken.

Als alternatief kan gebruik gemaakt worden van de data verzameld door FAVV, waarbij gehalten in levensmiddelen in de handel bepaald worden. Hierbij is evenwel geen koppeling mogelijk met de milieukwaliteit, is de herkomst niet gekend en is de mate van voorbehandeling onvoldoende gekend.

Data voor afgeleide PAK's ontbreken volledig.

6.2 Proefprojecten

6.2.1 Bemonstering lucht en depositie

De bemonstering van PAK's in lucht kan op verschillende wijzen gebeuren waarbij het resultaat mede afhankelijk is van de gekozen methode en bemonsteringsapparatuur. Typische voorbeelden hiervan zijn:

- hoog-volume bemonsteraar tegen laag-volume bemonsteraars
- luchtbemonstering op filter alleen of op filter gekoppeld aan een adsorbens voor gasvormige PAK's
- gebruik van ozondenuders in de bemonsteringsketen

In het eerste voorbeeld zijn bijvoorbeeld de karakteristieken van de bemonsterde stoffractie en de daaraan gebonden PAK's niet rechtstreeks vergelijkbaar.

Bij bemonstering op een filter alleen gaan daarenboven de meer vluchtige PAK volledig of gedeeltelijk verloren.

Bovendien is er onvoldoende kennis over de stabiliteit van de reeds bemonsterde PAK tijdens de verdere duur van de staalname.

Ook depositiemetingen kunnen uitgevoerd worden met verschillende typen toestellen zoals o.m. Bergerhoffkruiken, wet samplers, bulksamplers.... Afhankelijk van het gebruikte type worden andere resultaten verkregen.

Bovendien is niet eenduidig geweten in welke mate PAK's degraderen gedurende de staalnameperiode (onder invloed van onder meer temperatuur en licht...) en welke de meest geschikte conserveringsmiddelen zijn.

6.2.2 Analyse

De metingen van de target componenten (PAK, nitroPAK) werden volledig gevalideerd en eventuele problemen (bv. coeluties van componenten) werden door aanpassingen in de analyseprocedure opgevangen. De meting van de non-target componenten werd uitgevoerd d.m.v. een screening met GC/MS. Daarbij werden een aantal componenten teruggevonden, de meeste in hetzelfde concentratiebereik als de PAK. Een groot deel van de componenten kon echter niet geïdentificeerd worden. De reden is dat de samenstelling van de luchtstalen (zelfs na fractionering) te complex is om te scheiden met conventionele GC. Voor dergelijke complexe stalen is twee-dimensionale gaschromatografie (GCXGC) de aangewezen techniek. VITO beschikt weliswaar reeds enkele jaren over een GCXGC-toestel, maar ten tijde van de meetcampagne was er nog geen koppeling met een geschikte time-of-flight massaspectrometer (TOFMS). Ondertussen werd een nieuwe GCXGC/TOFMS aangeschaft zodat de techniek beschikbaar is voor toekomstige meetcampagnes.

6.3 Emissie- en immissiemodellering

We formuleren hieronder enkele lacunes in de huidige kennis die de resultaten beïnvloeden en die mogelijk nog verbeterd kunnen worden.

6.3.1 Emissiegegevens

De grootste onzekerheden zijn verbonden met de emissiegegevens. De emissievelden kunnen mogelijk nog verbeterd worden door nauwkeurigere gegevens te gebruiken en ook de bijdrage van de verschillende sectoren, in het bijzonder de sector gebouwenverwarming, beter in te schatten. Informatie hierover is echter schaars. Ook de beschikbare emissieprofielen zijn heel schaars. Sectie 6 van het eindrapport van WP3 (Deutsch et al., 2005) bevat hierover meer gedetailleerde informatie.

6.3.2 Randvoorwaarden

In het algemeen is het vinden van goede randvoorwaarden uitermate belangrijk voor een goede simulatie omdat PAKs over lange afstanden kunnen getransporteerd worden en omdat de evolutie in de tijd over het jaar (zomer/winter) heel groot groot kan zijn. Het is moeilijk goede datasets te vinden met voldoende variatie in tijd (maandelijks?) en ruimte (mogelijkheid tot differentiatie verschillende randen van 20 km simulatiegebied)

6.3.3 Verdeling PM10

Omdat momenteel met AURORA nog geen totale (primair + secundaire) fijn stof concentraties kunnen worden berekend voor een gans jaar werd uiteindelijk geopteerd om de BeLEUROS 15km grid fijn stof concentraties van het jaar 2002 te gebruiken waarbij de zomerconcentraties werden gecorrigeerd om rekening te houden met de huidige overschatting van het BeLEUROS model in de zomer¹⁵.

6.3.4 Omvormings- en afbraakreacties

Na een uitgebreide literatuurstudie zijn uiteindelijk slechts enkele omvormings- en afbraakreacties in het model kunnen geïmplementeerd worden. Er is momenteel te weinig informatie beschikbaar om betrouwbare chemische/fysische modules op te kunnen stellen en die naderhand te implementeren in een Euleriaans luchtkwaliteitsmodel. Er bestaat bijv. wel een uitgebreid schema voor naftaleen maar deze gidsstof werd hier niet meegenomen. Andere Europese modelleergroepen modelleren PAKs momenteel meestal als een niet-reactieve stof of er wordt gewerkt met half-waarde tijden. Er bestaat reeds een grote onzekerheid op de modellering van de primaire PAKs, zodat de modellering van secundaire PAKs met nog meer onzekerheden is verbonden.

6.3.5 Validatiegegevens

¹⁵ VITO voert momenteel in opdracht van VMM-MIRA een studie uit om deze overschatting tijdens de zomermaanden te corrigeren. De resultaten van deze studie worden verwacht in de lente van 2006.

Een nauwkeurige validatie van de modelresultaten is moeilijk vermits weinig meetgegevens beschikbaar zijn en deze vaak verschillende informatie opleveren (andere periode, andere gidsstoffen). Ook de manier van staalname is uiterst belangrijk (hoogvolumebemonstering in vergelijking met laagvolumebemonstering). Niettegenstaande leveren de concentratie- en depositievelden interessante informatie op over de ruimtelijke verdeling van de PAKs en kan dit vergeleken worden met de verschillende meetstations waarvoor metingen bestaan. Algemeen moet speciaal aandacht besteed worden aan de representativiteit van de gebruikte meetgegevens. Is het altijd zinvol de modeloutput te vergelijken met meetgegevens? In het bijzonder de vergelijking van modelresultaten op intermediaire tot grovere resoluties (4 km en meer) met lokale meetgegevens verdienen bijzondere aandacht. Zoals aangetoond in deze studie (concentraties te Peer, deposities te Mol) kunnen lokale omstandigheden de metingen sterk beïnvloeden.

6.4 Blootstellingsbepaling

De blootstellingsbepaling integreert de voorgaande stappen in het project en voegt daar bijkomende elementen aan toe. De onzekerheden op het resultaat worden dus reeds bepaald door de onzekerheden in de eerste stappen. De vervolgstappen in de blootstellingsbepaling zijn:

- bepaling van de relatie tussen buitenmilieu en binnenmilieu;
- voorspellen van de overdracht vanuit het milieu naar levensmiddelen (groenten, fruit, vlees, melk, vis, eieren);
- opstellen van een conceptueel model voor de berekening van de blootstelling.

Specifieke leemten, die naar voren kwamen bij het uitvoeren van de blootstellingsbepaling, zijn:

- het niet geschikt zijn van de bodemdata zonder verwerking voor gebruik in een ruimtelijke context: dit heeft tot gevolg gehad dat een belangrijk aandachtspunt in dit project niet kon gerealiseerd worden, met name het geografisch differentiëren van de blootstelling;
- de vrij grote onzekerheden op de voorspelling van concentraties in levensmiddelen;
- het ontbreken van parameterwaarden voor het bepalen van het gedrag van nitro-PAK's in het milieu, evenals het ontbreken van data voor validatie van de berekeningen;
- het ontbreken van data voor het binnenhuismilieu in Vlaanderen, zowel voor parentale PAK's als voor afgeleide PAK's, evenals voor lucht en afgezet stof; de relaties tussen buiten- en binnenmilieu en de invloed van binnenhuisbronnen;
- het ontbreken van data voor PAK's in voertuigen.

De berekeningen werden uitgevoerd op basis van actuele concentraties in het milieu. Voor het inschatten van de evolutie van de blootstelling, is het nodig om vanuit de beschikbare data (vb: depositie vanuit lucht) de evolutie van de milieukwaliteit te bepalen en dit door te rekenen naar blootstelling.

7 SUGGESTIES VOOR NIEUW ONDERZOEK

7.1 Data

Uit de inventaris van data is gebleken dat voor Vlaanderen reeds vrij veel informatie voorhanden is. Toch zijn er nog belangrijke leemten in de kennis.

Gezien de aandacht voor de afgeleide PAK's en het ontbreken van data voor Vlaanderen, met uitzondering van recente VMM-metingen en het proefproject, is het noodzakelijk op een gestructureerde manier een meetcampagne op te zetten naar het voorkomen van deze PAK's in lucht, bodem, water en organismen (vooral met het oog op humane blootstelling, maar ook als indicatororganismen). Dit zal moeten samengaan met een inspanning naar analytische methoden; de concentraties in de verschillende milieucompartimenten zijn immers laag. De doelstelling van dit soort onderzoek moet een representatief beeld geven voor de situatie in Vlaanderen, zowel in achtergrondgebieden als in meer belaste gebieden.

Waar voor lucht de leemte in geografisch gedifferentieerde data kan opgevangen worden door het uitvoeren van immissiemodellering, dient de actuele bodemkwaliteit in kaart gebracht te worden op basis van meetgegevens. De huidige data zijn evenwel vooral gericht op het inventariseren van vermoede verontreinigingen. Om tot meer representatieve data te komen, zijn er twee mogelijkheden. Ofwel kan een meetcampagne opgezet worden ter bepaling van de representatieve concentraties in de bodem (toplaag als belangrijkste naar blootstelling toe), maar de kostprijs van dergelijk project is naar verwachting hoog. Ofwel wordt tijd besteed aan het uitwerken van een strategie om de gegevens van de databank in een GIS-omgeving te verwerken met het oog op het selecteren van representatieve data per bodemgebruik. Op deze wijze kan ook een ruimtelijk beeld van de concentraties in Vlaanderen verkregen worden.

Met betrekking tot PAK's is er voor Vlaanderen geen informatie over het voorkomen van deze stoffen in het binnenmilieu, zowel met betrekking tot lucht (deeltjes en gas) als met betrekking tot afgezet stof, evenals met betrekking tot de relaties tussen buiten- en binnenmilieu en in het binnenmilieu, evenals met betrekking tot de invloed van binnenhuisbronnen (koken, verwarmen, roken). In aanvulling op projecten zoals FLIES, dat vooral gericht is op het luchtcompartiment en op vluchtige stoffen, zou een project kunnen opgezet worden dat het binnenmilieu bestudeert voor minder vluchtige stoffen (met aandacht voor de fasenverdeling). Informatie met betrekking tot intrusie van woningen kan, na beëindiging van FLIES, wel gebruikt worden om de relatie tussen buiten- en binnenmilieu voor PAK's te verfijnen (afwezigheid van binnenhuisbronnen).

Er is evenzeer een gebrek aan informatie over het voorkomen van PAK's in groenten, vlees en melk, zuiver als gevolg van hun aanwezigheid in het milieu in Vlaanderen. De schaarse gegevens zijn beperkt tot vroegere probleemsituaties, de gegevens van levensmiddelen op de markt geven wel een beeld van de mogelijke blootstelling via voeding, maar laten niet toe het aandeel milieu in Vlaanderen uit te filteren. Bovendien zijn de detectielimieten vaak niet laag genoeg om de gehalten te kwantificeren. Aanvullend onderzoek, parallel met het bepalen van nitro-PAK's zou hier informatie kunnen aanleveren.

Naast verder onderzoek naar het verzamelen van additionele data, zijn er ook nog leemten in de analytische en bemonsteringstechnieken, en in de modellering, die via aanvullend onderzoek kunnen ingevuld worden.

7.2 Bemonstering lucht en depositie

Aanvullend onderzoek op volgende punten is aangewezen:

- onderzoek naar de vergelijkbaarheid van de verschillende bemonsteringsmethodes voor depositie en luchtconcentratie;
- selecteren van de meest geschikte methode rekening houdend met de relevantie ten opzichte van de volksgezondheid. (PM10, PM2,5, langeduurbemonstering, korteduur bemonstering...);
- stabiliteitsstudie PAK's in luchtstalen en depositie tijdens de bemonsteringsperiode..

7.3 Analyse

Bij de uitvoering van de organische screenings is gebleken dat de samenstelling van de PAK-fractie dermate complex is dat het overgrote deel van de organische verbindingen met conventionele GC niet van elkaar gescheiden kunnen worden. Daardoor is identificatie evenmin mogelijk, aangezien de massaspectra voornamelijk uit mengspectra bestaan die niet overeenstemmen met bibliotheekspectra van zuivere componenten; ongeveer 80-90% van de aanwezige verbindingen kan om die reden niet geïdentificeerd worden.

Sinds dit jaar beschikt VITO over tweedimensionele comprehensive gaschromatograaf (GCXGC) gekoppeld aan een snel scannende time-of-flight massaspectrometer (TOFMS). GCXGC is een vrij recente ontwikkeling in de gaschromatografie die o.a. gekenmerkt wordt door een voorheen ongekennde chromatografische resolutie, waardoor de techniek uitermate geschikt is voor de ontrafeling van complexe stalen. Eén van de luchtstalen, genomen in het kader van het voorvermelde onderzoek, werd geanalyseerd met GCXGC en daaruit blijkt dat het aantal waargenomen verbindingen ongeveer verdubbelt. Bovendien treedt door het groter scheidend vermogen veel minder coëlutie op, waardoor zuiverder massaspectra verkregen worden die gemakkelijker geïdentificeerd kunnen worden.

Voorgesteld wordt om met GCXGC/TOFMS een zo volledig mogelijke identificatie uit te voeren van een aantal luchtstalen, genomen op verschillende locaties die gekozen zijn i.f.v. de aard van de verwachte verontreiniging (bv. industriële sectoren, stedelijk gebied, landelijk gebied, ...). Dit zou moeten toelaten een dieper inzicht te krijgen in de diversiteit en de aard van de organische verbindingen in omgevingslucht. De onderstaande link is een illustratie van de mogelijkheden van GCXGC/TOFMS voor de analyse van lucht; het artikel beschrijft de toepassing van GCXGC voor de meting van geoxideerde organische verbindingen in PM2.5.

<http://www.copernicus.org/EGU/acp/acp/4/1279/acp-4-1279.pdf> .

7.4 Vergelijking biologische activiteit tegenover chemische analyse

Regelmatig (en laatst door UGent in 2006) wordt vastgesteld dat de biologische activiteit (mutageniteit, carcinogeniteit) van luchtstalen hoger blijkt te zijn dan wat via de geanalyseerde POP's in rekening wordt gebracht. Dit zou erop wijzen dat de thans toegepaste analysetechnieken niet volstaan om het risico adequaat in te schatten, en dat biologische monitoring aangewezen is.

Een analytische benadering om dit probleem aan te pakken bestaat in het nader onderzoek van fracties die op dit moment bij de zuivering worden geëlimineerd, in volgende stappen:

- 1) het splitsen van de luchtstalen in verschillende fracties
- 2) het vaststellen van de biologische activiteit
- 3) analyse van de actieve fracties die thans niet of onvoldoende geanalyseerd worden

Voor elke stap dient de methodologie nog verder ontwikkeld te worden.

7.5 Emissie- en immisiemodellering

Wat betreft de atmosferische modellering van PAK-concentraties en deposities kunnen de volgende aanbevelingen voor verder onderzoek worden geformuleerd. De volgorde van de puntjes is willekeurig en slaat niet op de prioriteit van de pistes voor nieuw onderzoek:

- Verdere verfijning van de PAK-emissiegegevens met aandacht voor de opsplitsing van de totale PAK-emissies in individuele gidsstoffen. Deze opsplitsing zou ideaal gezien per sector of per proces moeten worden bepaald. Naast de bepaling van de profielen moet ook de grote onzekerheid op de PAK-emissies van de gebouwenverwarming (houtverbranding) worden verminderd.
- Opstellen van betrouwbare, bruikbare reactieschema's voor de omvorming- en afbraakreacties van individuele PAK.
- Onderzoek naar de invloed van lokale omstandigheden (geometrie gebouwen, landgebruik, aanwezigheid/nabijheid bronnen, ...) op de gemeten concentratie- en depositiemeetwaarden.

7.6 Blootstellingsberekening

Naast de onzekerheden en leemten in de data, is ook de modellering zelf nog aan onzekerheden onderhevig. Voorbeelden hiervan zijn de overdracht naar planten, vlees, melk en vis, de gebruikte ingestiegetallen en hun verdeling over buiten- en binnenmilieu, de beschikbaarheid van PAK's in bodemdeeltjes. Hoewel aanvullend onderzoek hiernaar zeker nodig is, is het vrij moeilijk om dit in de context van toegepast onderzoek uit te voeren. Concrete suggesties naar verder onderzoek worden daarom niet geformuleerd; dit onderzoek overstijgt ook het onderwerp PAK's, maar moet in een ruimere context gezien worden. De in het model gebruikte benaderingen zijn in overeenstemming met de stand van de kennis. Betere informatie met betrekking tot het voedselpakket is ondertussen beschikbaar gekomen in het project XtraFood (door VITO uitgevoerd en gefinancierd door Wetenschapsbeleid) en via de Belgische Voedselconsumptiepeiling.

Een zeer belangrijk aspect in de blootstellingsmodellering, dat nu zeer beperkt aan bod gekomen is, is de temporele en ruimtelijke variatie. Temporele variatie is het gevolg van wijzigingen in de bronnen, maar ook van de lange-termijnbelasting in milieucompartimenten met vrij weinig verdunning (vb: bodem en sediment). Dit aspect werd niet in rekening gebracht, maar kan nuttige informatie aanleveren met betrekking tot de toekomstige evolutie bij behoud van de huidige situatie of bij het nemen van bepaalde maatregelen. Uit de data is tevens gebleken dat er een beduidende ruimtelijke component is in bvb. de bodemdata en de depositiegegevens. Ook bodemgebruik en bevolkingsdichtheid

zijn ruimtelijk gedifferentieerd. Een interessant bijkomend onderzoek, dat een meerwaarde kan bieden voor de blootstellingsbepaling aan PAK's, en andere contaminanten, is het uitwerken van een methodiek, die toelaat om de ruimtelijke dimensie van variabelen in de blootstelling aan elkaar te koppelen om op die manier een ruimtelijk beeld te krijgen van de variatie in blootstelling. Probleemgebieden kunnen op deze wijze beter afgebakend worden, evenals de omvang van eventuele probleemgebieden (hoeveel % van de bevolking is blootgesteld aan een bepaald niveau).

De blootstellingsberekeningen werden uitgedrukt als een externe dosis, met uitsluitend verrekening van relatieve beschikbaarheid voor de inname via bodem en stof. Een stap verder richting aftoetsing van de modelresultaten, is het omrekenen van de externe dosis naar een interne belasting. Hiervoor moet rekening gehouden worden met de toxicokinetiek van de PAK's. Bijvoorbeeld zou voor pyreen de berekende blootstelling kunnen vertaald worden in een 1-OH-pyreen belasting (urine). Dit zou vergelijking met de data uit biomonitoringsstudies vergemakkelijken.

De blootstellingsberekeningen geven momenteel waarden in termen van dosis, maar deze zeggen nog niets over de mogelijke gezondheidseffecten. Een vervolproject, dat tracht via toxicologische data en toxiciteitstesten de risico's in te schatten, is daarom aangewezen. Hierbij kan men rekening houden met de individuele PAK-componenten, maar moet ook aandacht besteed worden aan de interactie tussen PAK's en het feit dat het mengsel van PAK's in het milieu uitgebreider is dan de PAK's die in deze studie aan bod gekomen zijn. Aansluiting hiervoor is er ook in de suggesties rond analyse. Kennis van de blootstelling levert immers maar beperkte informatie naar het belang in termen van impact en dus naar de noodzaak voor opvolging en eventuele maatregelen.

8 REFERENTIES

- Allen, R., T. Larson, et al. (2003). "Use of Real-Time Light Scattering Data To Estimate the Contribution of Infiltrated and Indoor-Generated Particles to Indoor Air." *Environmental Science and Technology* **37**(16): 3484.
- Baes, D. F., R. D. Sharp, et al. (1984). A review and analysis of parameters for assessing transport of environmentally released radionuclides through the agriculture. O. R. N. Laboratory. Tennessee, Verenigde Staten.
- Birak, P., J. Yurk, et al. (2001). "Travis and Arms revisited: a second look at a widely used bioconcentration algorithm." *Toxicology and Industrial Health* **17**: 163-175.
- Cefic (2004). EXPOLIS - Human Exposure Patterns for Health Risk Assessment: Indoor Determinants of Personal Exposures in the European EXPOLIS Population in Athens, Basel, Grenoble, Milan, Helsinki, Oxford, and Prague - final report. C.-. LRI.
- Chuang, J. C., P. J. Callahan, et al. (1999). "Polycyclic aromatic hydrocarbon exposures of children in low-income families." *Journal Of Exposure Analysis And Environmental Epidemiology* **2**: 85-98.
- Chuang, J. C., P. J. Callahan, et al. (1995). "Monitoring methods for polycyclic aromatic hydrocarbons and their distribution in house dust and track-in soil." *Environmental Science & Technology* **29**(2): 494-500.
- Cornelis, C., J. Bierkens, et al. (2005). Evaluatie van de blootstelling aan PAK's - inventarisatiestudie. Deel1: Voorstel gidsstoffen en inventarisatie emissie, immissie en omzettingsreacties. Mol, België, VITO.
- Dermentzoglou, M., E. Manoli, et al. (2003). "Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in fine indoor particulate matter of Greek houses." *Fresenius Environmental Bulletin* **12**(12): 1511-1519.
- Deutsch, F., K. Van de Vel, et al. (2005). Evaluatie van de blootstelling aan PAK's - inventarisatiestudie. WP3: emissiemodellering. Mol, België, VITO.
- Dor, F., P. Empereur-Bissonnet, et al. (2003). "Validation of multimedia models assessing exposure to PAHs - the SOLEX study." *Risk Analysis* **25**(5): 1047-1053.
- Dowdy, D. L., T. E. McKone, et al. (1996). "Prediction of chemical biotransfer of organic chemicals from cattle diet into beef and milk using the molecular connectivity index." *Environmental Science & Technology* **30**(3): 984 - 989.
- Du Four, V., N. Van Larebeke, et al. (200X). In kaart brengen voor Vlaanderen van genotoxische en mutagene activiteit in lucht en water. Gent, België, Universiteit Gent.
- Dubowsky, S. D., L. A. Wallace, et al. (1999). "The contribution of traffic to indoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Journal Of Exposure Analysis And Environmental Epidemiology* **9**(4): 312-321.
- EC (2002). Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. E. C.-H. a. C. P. D.-G.-S. C. o. Food. Brussels, Belgium, European Commission.
- EC (2004). Collection of occurrence data on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. *Reports on tasks for scientific cooperation*. E. C.-D. G. H. a. C. Protection.
- ECB (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment - part II. E. C. Bureau.
- Fischer, P. H., G. Hoek, et al. (2000). "Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam." *Atmospheric Environment* **34**(22): 3713-3722.
- Fismes, J., P.-G. Corinne, et al. (2002). "Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils." *Journal of environmental quality*: 1649-1656.

- Fortmann, R., P. Kariher, et al. (2001). *Indoor air quality: residential cooking exposures - final report*. S. o. C. A. R. Board. Sacramento, California, Verenigde Staten, Arcadis Geraghty & Miller, Inc.
- Fromme, H., T. Lahrz, et al. (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area." *Science Of The Total Environment* **326**(1-3): 143-149.
- Fromme, H., A. Oddoy, et al. (1998). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train." *Science Of The Total Environment* **217**(1-2): 165-173.
- Glorieux, I., K. Coppens, et al. (2002). *Vlaanderen in uren en minuten - de tijdsbesteding van de Vlamingen in 480 tabellen*. VUBPress. Brussel, Vakgroep Sociologie, Onderzoeksgroep TOR, VUB.
- Grova, N., C. Laurent, et al. (2000). "Gas chromatography-mass spectrometry study of polycyclic aromatic hydrocarbons in grass and milk from urban and rural farms." *European Journal of Mass Spectrometry* **6**: 457 - 460.
- He, G., L. Morawska, et al. (2005). "Particle deposition rates in residential houses." *Atmospheric Environment* **39**(21): 3891 -.
- Hofelt, C. S., M. Honeycutt, et al. (2001). "Development of a metabolism factor for polycyclic aromatic hydrocarbons for use in multipathway risk assessments of hazardous waste combustion facilities." *Regulatory Toxicology And Pharmacology* **33**(1): 60-65.
- IPCS (1998). *Selected non-heterocyclic polyaromatic hydrocarbons*. Genève, Zwitserland, World Health Organization.
- IPCS (2003). *Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons*. Genève, Zwitserland, World Health Organization.
- Johnson, T., J. Myers, et al. (2004). "A pilot study using scripted ventilation conditions to identify key factors affecting indoor pollutant concentration and air exchange rate in a residence." *Journal Of Exposure Analysis And Environmental Epidemiology* **14**(1): 1-22.
- Kingham, S., D. Briggs, et al. (2000). "Spatial variations in the concentrations of traffic-related pollutants in indoor and outdoor air in Huddersfield, England." *Atmospheric Environment* **34**(6): 905-916.
- Kipopoulou, A. M., E. Manoli, et al. (1999). "Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area." *Environmental Pollution* **106**: 369-380.
- Kruize, H., J. L. Freijer, et al. (2000). *Distribution of exposure of the Dutch population to particulate matter*. RIVM. Bilthoven, Nederland, RIVM.
- Kulhanek, A., S. Trapp, et al. (2005). "Crop-specific human exposure assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in Czech soils." *Science Of The Total Environment* **339**: 71-80.
- Leech, J. A., K. Wilby, et al. (1996). "The Canadian Human Activity Pattern Survey: report of methods and populations surveyed." *Chronic Diseases in Canada* **17**(3-4): 118-123.
- Lefebvre, F., K. Van de Vel, et al. (2006). *Evaluatie van de blootstelling aan PAK's - inventarisatiestudie. WP4: Immissiemodellering PAK's, VITO*.
- Levy, J. I., T. Dumyahn, et al. (2002). "Particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in indoor and outdoor microenvironments in Boston, Massachusetts." *Journal Of Exposure Analysis And Environmental Epidemiology* **12**(2): 104-114.

- Lewis, R. G., C. R. Fortune, et al. (1999). "Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size." *Environmental Health Perspectives* **107**(9): 721-726.
- Li, A., T. M. Schoonover, et al. (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago area homes: Concentrations and influencing factors." *Atmospheric Environment* **39**(19): 3491-3501.
- Lorber, M., D. Cleverly, et al. (1994). "Development and validation of an air-to-beef food chain model for dioxin-like compounds." *Science Of The Total Environment* **15**: 39-65.
- Lundstedt, S. (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. *Department of Chemistry - Environmental Chemistry*. Umea, Umea University. **PhD**: 56.
- Maertens, R. M., J. Bailey, et al. (2004). "The mutagenic hazards of settled house dust: a review." *Mutation Research-Reviews In Mutation Research* **567**(2-3): 401-425.
- Magee, B., P. Anderson, et al. (1996). "Absorption adjustment factor (AAF) distributions for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." *Human And Ecological Risk Assessment* **2**: 841-873.
- McLachlan, M. S. (1994). "Model of the fate of hydrophobic contaminants in cows." *Environmental Science & Technology* **28**(13): 2407-2414.
- McLachlan, M. S. (1995). "Accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain." *Organohalogen Compounds* **26**: 105-108.
- McLachlan, M. S. (1999). "Framework for the interpretation of measurement of SOCs in plants." *Environmental Science & Technology* **33**: 1799-1804.
- McLachlan, M. S., F. Böhme, et al. (1995). "Intepreting the accumulation of dioxins and related compounds in plants." *Organohalogen Compounds* **41**: 322-329.
- McLachlan, M. S., K. Welschpausch, et al. (1995). "Field Validation Of A Model Of The Uptake Of Gaseous Soc In Lolium-Multiflorum (Rye Grass)." *Environmental Science & Technology* **29**(8): 1998-2004.
- Menzie, C., A. M. Burke, et al. (2000). "An Approach for Incorporating Information on Chemical Availability in Soils into Risk Assessment and Risk-Based Decision Making." *Human And Ecological Risk Assessment* **6**(3): 479-510.
- Meyer, S., S. Cartellieri, et al. (1999). "Simultaneous Determination of PAHs, Hetero-PAHs (N, S, O), and Their Degradation Products in Creosote-Contaminated Soils. Method Development, Validation, and Application to Hazardous Waste Sites." *Analytical Chemistry* **71**(18): 4023.
- Mitra, S. and B. Ray (1995). "Patterns And Sources Of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons And Their Derivatives In Indoor Air." *Atmospheric Environment* **29**(22): 3345-3356.
- Morgan, M. K., L. S. Sheldon, et al. (2005). A pilot study of children's total exposure to persistent pesticides and other persistent organic pollutants (CTEPP). N. E. R. L. US Environmental Protection Agency.
- Motelay-Massei, a., D. Ollivon, et al. (2004). "Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France." *Chemosphere* **55**: 555-565.
- Murahashi, T., T. Watanabe, et al. (2003). "Determination of 3-nitrobenzanthrone in surface soil by normal-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection." *Journal of Chromatography A* **992**: 101-107.
- Naumova, Y. Y., S. J. Eisenreich, et al. (2002). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the US." *Environmental Science & Technology* **36**(12): 2552-2559.

- NEPI (2000). *Assessing the Bioavailability of Organic Chemicals in Soil for Use in Human Health Risk Assessments*. N. E. P. Institute. Washington, Verenigde Staten, National Environmental Policy Institute.
- Niederer, M. (1998). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and substitutes (nitro-, oxy-PAHs) in urban soil and airborne particulate by GC-MS and NCI-MS/MS." *Environmental Science And Pollution Research* **5**(4): 209-216.
- Nouwen, J., C. Cornelis, et al. (2001). *Voorstel voor herziening van de bodemsaneringsnormen voor PAK*. Mol, VITO.
- NRC (2003). *Bioavailability of contaminants in soils and sediments: processes, tools and applications*. Washington, Verenigde Staten, The National Academies Press.
- Paustenbach, D. J., B. L. Finley, et al. (1997). "The critical role of house dust in understanding the hazards posed by contaminated soils." *International Journal Of Toxicology* **16**(4-5): 339-362.
- Poelman, E. and K. Michels (1998). *Onderzoek naar de herkomst van de PAK-verontreiniging in groenten te Zelzate*. Gent, Provinciaal centrum voor Milieuonderzoek.
- Priego-Capote, F., J. L. Luque-Garcia, et al. (2003). "Automated fast extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil by focused microwave-assisted Soxhlet extraction prior to gas chromatography-electron-capture detection." *Journal of Chromatography A* **994**(1-2): 159.
- Ramesh, A., S. A. Walker, et al. (2004). "Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons." *International Journal of Toxicology* **23**: 301-333.
- Rikken, M. G. J., J. P. A. Lijzen, et al. (2001). *Evaluation of model concepts on human exposure - proposals for updating the most relevant exposure routes of CSoil*. RIVM. Bilthoven, Nederland, RIVM.
- Ruddock, P. J., D. J. Bird, et al. (2003). "Bile metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in European eels *Anguilla anguilla* from United Kingdom estuaries." *The Science of The Total Environment* **301**(1-3): 105.
- Sabin, L. D., E. Behrentz, et al. (2005). "Characterizing the range of children's air pollutant exposure during school bus commutes." *Journal Of Exposure Analysis And Environmental Epidemiology* **15**(5): 377-387.
- Samsøe-Petersen, L., E. H. Larsen, et al. (2002). "Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils." *Environmental Science & Technology* **36**(14): 3057-3063.
- Samsøe-Petersen, L. and S. Trapp (2003). *Modellering af optagelse af organiske stoffer i grøntsager og frugt*. E. P. Agency. Denemarken, Danish Hydraulic Institute.
- Sanderson, E. G. and J.-P. Farant (2004). "Indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons in residences surrounding a Söderberg aluminum smelter in Canada." *Environmental Science & Technology* **38**(20): 5350-5356.
- SenViVV (1998). *Studie van de energieaspecten van nieuwbouwwoningen in Vlaanderen: isolatie, ventilatie, verwarming*.
- Seuntjens, P., S. Claeys, et al. (2003). *XtraFood: an impact analysis model for contaminants in primary food production*. EuroFoodChem XII: Strategies for safe foods.
- Shantakumar, S., M. D. Gammon, et al. (2005). "Residential environmental exposures and other characteristics associated with detectable PAH-DNA adducts in peripheral mononuclear cells in a population-based sample of adult females." *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **15**(6): 482-490.

- Trapp, S. (2002). "Dynamic root uptake model for neutral lipophilic organics." *Environmental Toxicology And Chemistry* **21**: 203-206.
- Trapp, S. and M. Matthies (1995). "Generic One-Compartment Model For Uptake Of Organic-Chemicals By Foliar Vegetation." *Environmental Science & Technology* **29**(9): 2333-2338.
- Trapp, S., D. Rasmussen, et al. (2003). "Fruit tree model for uptake of organic compounds from soil." *SAR QSAR Environ Res* **14**: 17-26.
- Travis, C. C. and A. D. Arms (1988). "Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation." *Environmental Science & Technology* **22**(3): 271-274.
- US-EPA (2002). *Child-Specific Exposure Factors Handbook*. U. S. E. P. Agency. Washington, Verenigde Staten, National Center for Environmental Assessment.
- US-EPA (2002). *EpiSuite*.
- Van De Weghe, H., G. Vanermen, et al. (2005). *Evaluatie van de blootstelling aan PAK's - inventarisatiestudie. WP5: Proefproject - meetresultaten*. Mol, België, VITO.
- Van De Weghe, H., G. Vanermen, et al. (2005). *Evaluatie van de blootstelling aan PAK's - inventarisatiestudie. WP7: De bepaling van nitroPAK in filters, PUF's en depositiekruiken met GC/HRMS*. Mol, België, VITO.
- Van Winkle, M. R. and P. A. Scheff (2001). "Volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and elements in the air of ten urban homes." *Indoor Air-International Journal Of Indoor Air Quality And Climate* **11**(1): 49-64.
- Vyskocil, A., Z. Fiala, et al. (2000). "Assessment of multipathway exposure of small children to PAH." *Environmental Toxicology And Pharmacology* **8**(2): 111-118.
- Wallace, L. A. (1996). "Indoor particles: A review." *Journal of the Air and Waste Management Association* **46**(2): 98.
- Watanabe, T., S. Goto, et al. (2000). "Mutagenic activity of surface soil and quantification of 1,3-, 1,6-, and 1,8-dinitropyrene isomers in soil in Japan." *Chemical Research in Toxicology* **13**: 281-286.
- Watanabe, T., T. Hasei, et al. (2003). "Mutagenic activity and quantification of nitroarenes in surface soil in the Kinki region of Japan." *Mutation Research-Genetic Toxicology And Environmental Mutagenesis* **538**: 121-131.
- Watanabe, T., S. Ishida, et al. (1999). "High-performance liquid chromatography-fluorescence determination of dinitropyrenes in soil after column chromatographic clean-up and on-line reduction." *Journal of Chromatography A* **839**: 41-48.
- Wilson, N. K., J. C. Chuang, et al. (2003). "Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home." *Journal Of Exposure Analysis And Environmental Epidemiology* **13**(3): 187-202.
- Yaffe, D., Y. Cohen, et al. (2001). "Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin." *Risk Analysis* **21**(2): 275-294.
- Yeh (2002). "Incorporating exposure models in probabilistic assessment of the risks of premature mortality from particulate matter." *JEAAE* **12**: 389-403.