

Projectnr.: 71.988.01
Titel project: Authenticiteit & Identiteit

Projectleider: Rob Frankhuizen

Rapport 2006.006

juni 2006

Identificatie van (klei)mineralen

Dion Luykx, Jan van Doesburg¹, Marcel Giesbers², Victor Pinckaers,
Leo van Raamsdonk, Jaap Immerzeel en Ron Hoogenboom

¹ Laboratorium voor Bodemkunde en Geologie, Wageningen Universiteit, postbus 37, 6700 AA Wageningen

² Laboratorium voor Organische Chemie, Wageningen Universiteit, postbus 8026, 6700 EG Wageningen

Business Unit: Analyse & Onderzoek
Cluster: Authenticiteit & Identiteit

RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Tel: 0317-475422
Fax: 0317-417717
Internet: www.rikilt.wur.nl

Copyright 2006, RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid.

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid is het niet toegestaan:

- a) dit door RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid uitgebracht rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;*
- b) dit door RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid uitgebracht rapport, c.q. de naam van het rapport of RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;*
- c) de naam van RIKILT - Instituut voor Voedselveiligheid te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.*

VERZENDLIJST

EXTERN:

Laboratorium voor Bodemkunde en Geologie, Wageningen Universiteit, (Dhr. J.D.J. van Doesburg)

Laboratorium voor Organische Chemie, Wageningen Universiteit, (Dr.ing. M.G. Giesbers)

Voedsel en Waren Autoriteit, (Mr.drs. R.G. Herbes en Dr. M.J.B. Mengelers)

Ministerie van Landbouw Natuur en Voedselkwaliteit, Directie Voedselkwaliteit en Diergezondheid (Dr. R.M.C. Theelen)

INHOUDSOPGAVE	blz
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	5
1.1 Algemeen	5
1.2 Kleimineralen	6
2 MATERIALEN EN METHODEN	7
2.1 Microscopie	7
2.2 Röntgendiffractie	7
3 RESULTATEN	9
3.1 Microscopie	9
3.2 Röntgendiffractie	9
4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	15
5 REFERENTIES	16
BIJLAGEN	
BIJLAGE 1 Regelgeving	
BIJLAGE 2A Diffractogrammen proefkleimonsters (serie 1)	
BIJLAGE 2B Diffractogrammen kleimonsters (serie 2)	

SAMENVATTING

Kleimineraalproducten worden in diervoeding toegepast als bindmiddel. Binnen de Europese Unie zijn richtlijnen opgesteld met betrekking tot welke (klei)mineralen daarvoor gebruikt mogen worden. Daarnaast zijn er limieten opgesteld voor eventueel aanwezige contaminanten (bijvoorbeeld dioxines) in die mineralen. De dioxine limiet verschilt voor allerlei typen (klei)mineralen. Het is dus noodzakelijk om het type mineraal te herkennen om vast te kunnen stellen welke limiet van toepassing is en of het mineraal zelf toegestaan is in diervoeders. Aangezien het RIKILT een taak heeft in het kader van het monitoringsprogramma diervoeders (bijv. controle dioxinegehalte) en niet de expertise in huis heeft om kleimineralen te identificeren, is onderzoek gedaan naar een geschikte identificatietechniek. Hoewel met microscopie de aanwezigheid van verschillende componenten in kleimonsters kon worden aangetoond konden de kleimineralen echter niet worden geïdentificeerd. Met behulp van röntgendiffractie analyse in samenwerking met Wageningen Universiteit (Laboratorium voor Bodemkunde en Geologie en Laboratorium voor Organische chemie) was het echter wel mogelijk om de (klei)mineralen te identificeren (semi-kwantitatief) in verschillende (klei)producten. De geïdentificeerde mineralen kwamen over het algemeen overeen met de benamingen van de producten en/of informatie van de fabrikant van het product. Kaolinitmonsters bleken echter wel naast kaolinit ook illiet te bevatten met verhoudingen van 3:2, 1:1 en 1:4. Er was geen duidelijk verschil tussen kaolinitmonsters met verschillende dioxinegehalten. Hoewel röntgendiffractie een geschikte identificatietechniek is voor (klei)mineralen, is aanschaf van deze apparatuur binnen het RIKILT niet rendabel gezien het kleine aantal kleimonsters ter controle per jaar. Daarom is besloten om (klei)monsters extern te laten analyseren indien nodig. Zowel Stichting Technisch Centrum voor de Keramische Industrie (TCKI) als het Laboratorium voor Organische chemie van de Wageningen Universiteit zijn bereid deze metingen te verrichten. Hoewel het Laboratorium voor Bodemkunde en Geologie redelijk in staat is om de (klei)mineralen te kwantificeren zijn voor een nauwkeurigere kwantificering vervolgstappen nodig.

1 INLEIDING

1.1 Algemeen

In diervoeders mogen een groot aantal additieven worden toegepast. Één van die additieven betreft (klei)mineraalproducten die als bindmiddel worden gebruikt bij de productie van het voer. Voor zover kleimineralen zijn toegestaan binnen de Europese Unie zijn er limieten voor bepaalde contaminanten zoals dioxines, maar ook fluor en molybdeen. De limieten zijn echter verschillend voor allerlei typen kleimineralen. Het is dus noodzakelijk om het type kleimineraal te herkennen om vast te kunnen stellen welke limiet van toepassing is. De mogelijkheid bestaat dat bijvoorbeeld kaoliniet met een dioxinegehalte boven de limiet wordt verhandeld als een ander kleimineraal waar een hogere of helemaal geen limiet voor geldt (voor limieten/regelgeving, zie Bijlage 1). Het is bekend dat kleimineralen uit bepaalde mijngebieden, waaronder kaoliniet uit een bepaalde streek van Duitsland, hoge gehalten dioxines kennen. Additieven zijn toegestaan volgens een positieve lijst of na goedkeuring van specifieke dossiers. Daartegenover zijn een aantal ingrediënten verboden. Voor sommige mineralen zijn Europese richtlijnen opgesteld voor de maximale hoeveelheid in een diervoederproduct. Voor kaoliniet is er bijvoorbeeld geen limiet terwijl die wel bestaat voor sepioliet en calciaaluminaat (afhankelijk van de diersoort) (voor limieten/regelgeving, zie Bijlage 1). Hierbij is het ook noodzakelijk om het type kleimineraal te identificeren om vast te kunnen stellen welke limiet van toepassing is.

Het RIKILT heeft een taak in het kader van het monitoringsprogramma diervoeders. Er worden ca. 100 kleimonsters per jaar onderzocht (40 op zware metalen en 60 op dioxines). Het RIKILT heeft op dit moment niet de expertise in huis om kleimineralen te identificeren. Gezien bovenstaande is het echter wel gewenst om de beschikking te hebben over een identificatiemethode zodat verboden toevoegingen kunnen worden opgespoord en de juiste limiet voor contaminanten in de kleimineralen kan worden vastgesteld. Daartoe is in het kader van authenticiteit en identiteit een onderzoek gestart naar het ontwikkelen van een geschikte identificatietechniek. Aangezien via samenwerking de benodigde expertise sneller zou kunnen worden opgebouwd is er contact opgenomen met de afdelingen Bodemkunde en Geologie (contactpersoon Jan van Doesburg) en Organische chemie (contactpersoon Marcel Giesbers) van de Wageningen Universiteit. Zij beschikken over zowel kennis m.b.t. kleimineralogie als röntgendiffractie apparatuur. Aan de hand van verschillende kleiproducten is vervolgens nagegaan in hoeverre röntgendiffractie een geschikte techniek is ter identificatie van de mineralen. De metingen en resultaten zijn opgenomen in hoofdstuk 3 van dit rapport. De verschillende kleiproducten zijn tevens microscopisch onderzocht (hoofdstuk 3). Aan de hand van de verkregen meetresultaten is gekeken in hoeverre de benamingen van de mineraalproducten overeenkomen met de geïdentificeerde (klei)mineralen. Ook is gekeken naar batches kaoliniet met verschillende dioxinegehalten. Ter ondersteuning van hoofdstuk 3 wordt in hoofdstuk 1.2 nadere toelichting gegeven over kleimineralen in het algemeen (o.a. (structurele) eigenschappen) en in hoofdstuk 2 de technieken microscopie en röntgendiffractie beschreven. Het rapport wordt afgesloten met een aantal conclusies en aanbevelingen (Hoofdstuk 4). Tenslotte, in de bijlagen kan men de regelgeving m.b.t. (klei)mineralen terugvinden en de gemeten diffractogrammen van de verschillende (klei)mineraalproducten.

1.2 Kleimineralen

Klei bestaat voornamelijk uit kleimineralen maar kan ook kwarts, veldspaat, carbonaten, ijzerhoudend materiaal en andere niet-klei componenten bevatten [1-5]. Kleimineralen zijn gehydrateerde aluminiumsilicaten met een lagenstructuur waarin aluminium geheel of gedeeltelijk vervangen kan worden door magnesium of ijzer, en met alkali of aardalkali elementen als essentiële bestanddelen resulterend in wisselende chemische samenstellingen. Een belangrijke factor die bijdraagt aan de eigenschappen van de verschillende kleimineralen is de moleculaire structuur. De meeste kleimineralen zijn gebaseerd op twee type structuren, de silica tetraëderlaag en aluminium-magnesium octaëderlaag. Kleimineralen kunnen op basis van variaties in structuur en samenstelling in verschillende groepen worden ingedeeld (Tabel 1) [1-5]. Sommige kleimineralen vormen een intermediair en liggen tussen deze groepen in. Deze mineralen kunnen bestaan uit mengsels van verschillende kleistructurenlagen, resulterend in een gemengde kleilagenopbouw zoals illiet-smectiet, chloriet-smectiet, illiet-vermiculiet etc., de zogenaamde interstratificaties. Kleimineralen hebben over het algemeen dezelfde fysische eigenschappen en velen kunnen alleen onderscheiden worden met behulp van röntgendiffractie, infrarood spectroscopie, elektronenmicroscopie of differentiële thermische analyse.

Tabel 1: Eigenschappen van verschillende kleimineraalgroepen

Mineralen	Structuur	kristal symmetrie	Laagdikte (Å)	Zwelling	Formule	EU nr.
Kaolinet-groep Kaolinet	1:1 laag	Triclinic	7	Nee	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	559
Illiet-groep Illiet	2:1 laag	Monoclinic	10	Nee	$\text{K}_x\text{H}_2\text{O}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}((\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O})$	563
Vermiculiet-groep Vermiculiet	2:1 laag	Monoclinic	14	Ja	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	561
Smectiet-groep Bentoniet - Montmorilloniet	2:1 laag	Monoclinic	14	Ja	$(\text{Na},\text{Ca})(\text{Al},\text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	558
Chloriet-groep Chloriet	2:1:1 laag	Monoclinic	14	Nee	$(\text{Mg},\text{Fe})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	560
Pyrophylliet-groep Steatiet	2:1 laag	Monoclinic		Nee	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	560
Palygorskiet-groep Sepioliet	2:1 keten	Orthorhombic			$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	562

2 MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Microscopie

Met behulp van een laag vergrotingsmicroscop (5X - 50X (Olympus SZX9)) en een hoog vergrotingspolarisatie microscop (50X - 1000X (Olympus BX60)) zijn kleimonsters onderzocht op de aanwezigheid van herkenbare delen.

Met betrekking tot de polarisatiemicroscop werd er gebruikt gemaakt van doervallend licht om structuren te herkennen en te vergelijken met referentiemonsters. Onder andere in een paraffinepreparaat werd gekeken naar de identiteit van de herkenbare delen. De polarisatiemicroscop werd toegepast om het gedrag (dubbelbreking) van het te onderzoeken materiaal tussen het gekruiste polarisatiefilter en analysatorfilter waar te nemen en bepaalde stoffen te herkennen. Sommige anorganische stoffen zijn met microreacties aan te tonen (bijvoorbeeld koolzure kalk bruist met zoutzuur).

Plantelijke bestanddelen zijn goed te onderscheiden van anorganische bestanddelen. Met behulp van referentiemonsters kunnen zowel de organische als anorganische bestanddelen worden gedetermineerd.

2.2 Röntgendiffractie

Röntgendiffractie kan gebruikt worden om de identiteit van kristallen (mineralen) te bepalen gebaseerd op de atomaire structuur. Diffractie treedt op omdat de golflengten van röntgenstralen (een paar Å) redelijk overeenkomen met de afstanden tussen de atomen in de kristallen [6]. Een diffractometer kan gebruikt worden om een diffractiepatroon te verkrijgen van een kristal. Tijdens een röntgendiffractie analyse worden röntgenstralen gereflecteerd via de parallelle atomaire lagen in een mineraal onder verschillende diffractiehoeken. Omdat een röntgenstraal een enkele specifieke golflengte heeft kan constructieve en destructieve interferentie voorkomen. Onder bepaalde hoeken kunnen de gereflecteerde stralen in fase zijn (constructieve interferentie). Dit geeft een piek in het diffractogram. De condities voor constructieve interferentie worden beschreven volgens de wet van Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Via het diffractiepatroon (soort van 'fingerprint') kan men het mineraal of mineralenmengsel identificeren. Elk mineraal heeft namelijk zijn eigen set specifieke diffractiepieken. Door de gemeten diffractogrammen te vergelijken met die uit een database of handboek waarin bekende diffractiedata staan kan men uiteindelijk de mineralen identificeren.

Naast de kleimineralen kaoliniet (7Å) en illiet (10Å) is er een belangrijke groep 14Å-kleimineralen bestaande uit montmorilloniet, vermiculiet en chloriet. Als er in het diffractogram een 14Å-piek aanwezig is weet men in feite niet welke kleimineralen het betreft. Omdat bezetting met kalium (K), magnesium (Mg) en glycerol, eventueel in combinatie met verhitting van het preparaat, een verschillend effect heeft op de verschillende kleimineralen, kunnen deze alsnog worden onderscheiden. Zo is de basale reflectie met Mg voor alle drie genoemde kleimineralen ca. 14Å. Na behandeling met glycerol zwelt alleen montmorilloniet naar 18Å: de 14Å-piek wordt zwakker en er verschijnt een 18Å-piek. De mate waarin dat gebeurt zegt dan iets over de relatieve hoeveelheid montmorilloniet. Na bezetting met K en verhitting (ca. 150 °C) verschuift de 14Å-piek als gevolg van vermiculiet en montmorilloniet naar 10Å. Ook nu is de mate waarin dat gebeurt afhankelijk van de hoeveelheid van die twee kleimineralen. Tenslotte zijn er 3 diffractogrammen verkregen: Na Mg-bezetting is de intensiteit van de 14Å-piek de som van montmorilloniet, vermiculiet en chloriet; na glycerol-behandeling is de 14Å-piek een gevolg van vermiculiet en chloriet; na K-bezetting is de 14Å-piek enkel nog een gevolg van chloriet. De mate van verandering van de 14Å-piek intensiteit in de verschillende diffractogrammen is dan een maat voor de relatieve hoeveelheid van de verschillende kleimineralen.

Bij het Laboratorium voor Bodemkunde en Geologie (Wageningen Universiteit) is voor de röntgendiffractie opnamen gebruik gemaakt van Philips apparatuur, combinatie PW 1820 (diffractometer), PW 1710 (stuureenheid) en PW 1729 (generator). Er is gemeten met $\text{CoK}\alpha$ -straling ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$). De monsters zijn onder druk (met de hand) in een Al-monsterhouder geperst waardoor met name de basale reflecties van de kleimineralen relatief worden versterkt. Daardoor kunnen ook (zeer) kleine hoeveelheden kleimineralen gemakkelijker worden aangetoond.

Bij het Laboratorium voor Organische Chemie (Wageningen Universiteit) zijn de monsters (ca. 1 gram) geanalyseerd met een X'pert Pro diffractie systeem (Philips) (Fig. 1). De Röntgenbron heeft een koperen anode en er wordt nikkel gefilterde röntgenstraling gebruikt ($\text{K}\alpha$ van 1.54056 \AA). De primaire optiek bestaat uit een automatische divergentie spleet, soller slits en een sample masker. Aan de detector kant wordt een programmeerbare spleet gebruikt in combinatie met soller slits en een proportionele detector. De goniometer is een 2-as systeem (2θ , ω). De goniometer heeft een minimale ω en 2θ stapsgrootte van 0.001° met een reproduceerbaarheid van 0.001° . Het bereik van hoek ω is van -20° tot 120° en van 2θ : -40° tot 170° . De set-up kan gebruikt worden om afstanden tussen moleculen te onderzoeken die variëren tussen de $\sim 100 \text{ \AA}$ en $\sim 1 \text{ \AA}$ met een nauwkeurigheid ver onder 1 \AA . Bij de te meten kleimonsters is gemeten met een diffractiehoek van 3 tot 75 graden met een stapsgrootte van 0.02 (2θ). De metingen zijn geanalyseerd met het software pakket Crystallographica Search Match van Oxford CryoSystems.

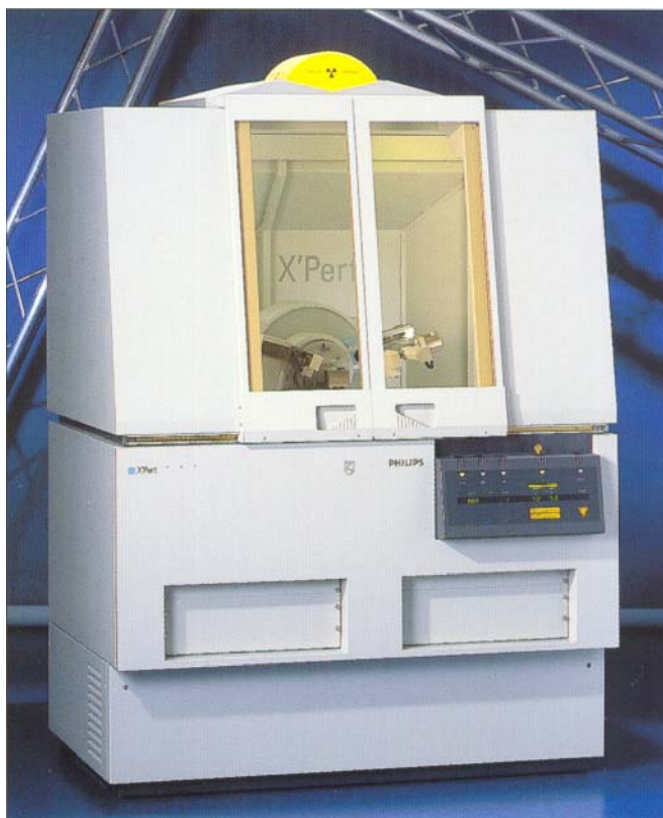


Fig. 1: X'pert Pro diffractie systeem gebruikt bij de afdeling Organische Chemie (Wageningen Universiteit).

3 RESULTATEN

3.1 Microscopie

Om na te gaan of met microscopie kleimineralen geïdentificeerd konden worden zijn met deze techniek zes verschillende kleimonsters onderzocht (Tabel 2). Volgens de benamingen en/of achtergrondinformatie van de kleimonsters zouden twee monsters sepioliet bevatten en twee andere monsters kaoliniet. De overige monsters zouden het minder gebruikelijke illiet en chloriet, en clinoptiloliet bevatten. Hoewel de aanwezigheid van verschillende componenten in de kleimonsters kon worden aangetoond konden de kleimineralen echter niet worden geïdentificeerd.

Tabel 2: Overzicht microscopisch onderzoek aan 6 verschillende kleimonsters

Sample_ID	Product naam	Mineraal	Waarnemingen Microscopie
200133740	Sepioliet, Sepiolita homologada E562	Sepioliet	Kristallijnrijke stof, zand, sporen plantaardige bestanddelen (organisch), typische kristallen (oplosbaar in loog)
200135562	Toevoegingsmiddel Sepioliet	Sepioliet	Kristallijne stof, zand, sporen plantaardige bestanddelen (organisch)
200138178	RIF (E559) (Kaoliniet)	Kaoliniet	Donker organisch materiaal (veen), kristallijne stof (fijn en grof), zand
200139270	Kaoliniet	Kaoliniet	Donker organisch materiaal (veen), weinig kristallijn
Myco (AD)	Myco (AD)	Illiet + Chloriet	Moeilijk oplosbaar, stoot loog af, amorf, weinig donkere stukjes (organisch)
Klinofeed	Klinofeed	Clinoptiloliet	Amorfe stof, zand, weinig kristallijn

3.2 Röntgendiffractie

De proefmonsters die waren onderzocht met microscopie werden tevens geanalyseerd met röntgendiffractie. Daartoe werden de kennis en apparatuur geraadpleegd van twee verschillende afdelingen binnen Wageningen Universiteit. Deze afdelingen betroffen Bodemkunde en Geologie, en Organische chemie. Aan de hand van de verkregen diffractogrammen konden in de verschillende proefmonsters (klei)mineralen worden geïdentificeerd (Tabel 3). De diffractogrammen van alle proefmonsters zijn opgenomen in bijlage 2A.

Tabel 3: Identificatie (klei)mineralen in verschillende proefmonsters aan de hand van röntgendiffractie analyses bij de afdelingen Bodemkunde en Geologie, en Organische chemie

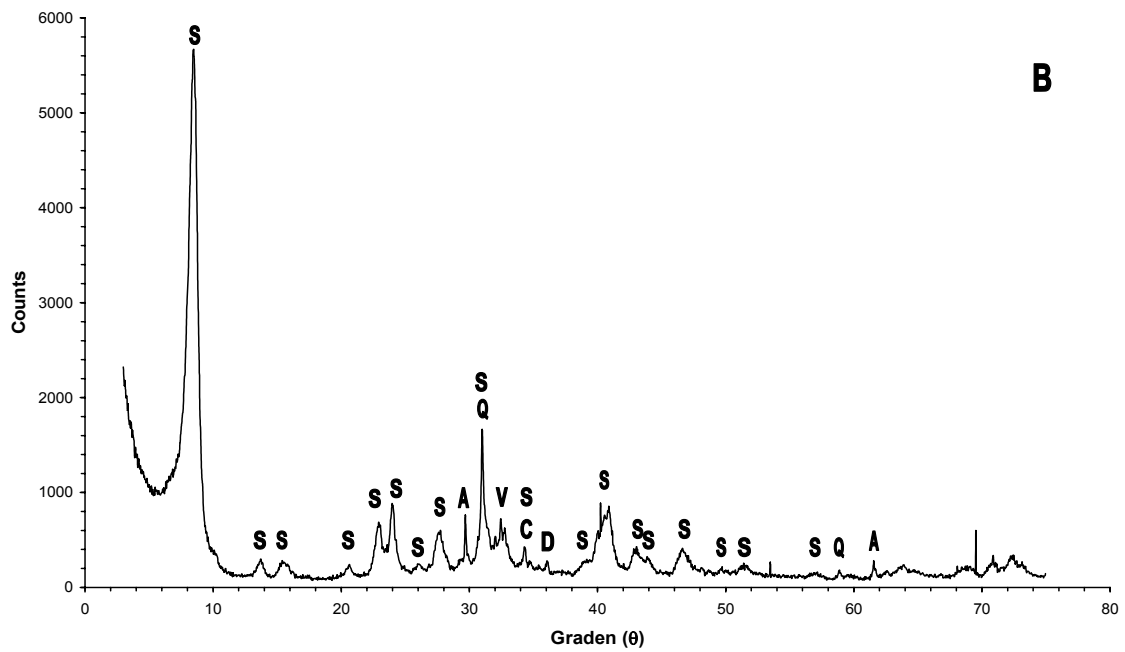
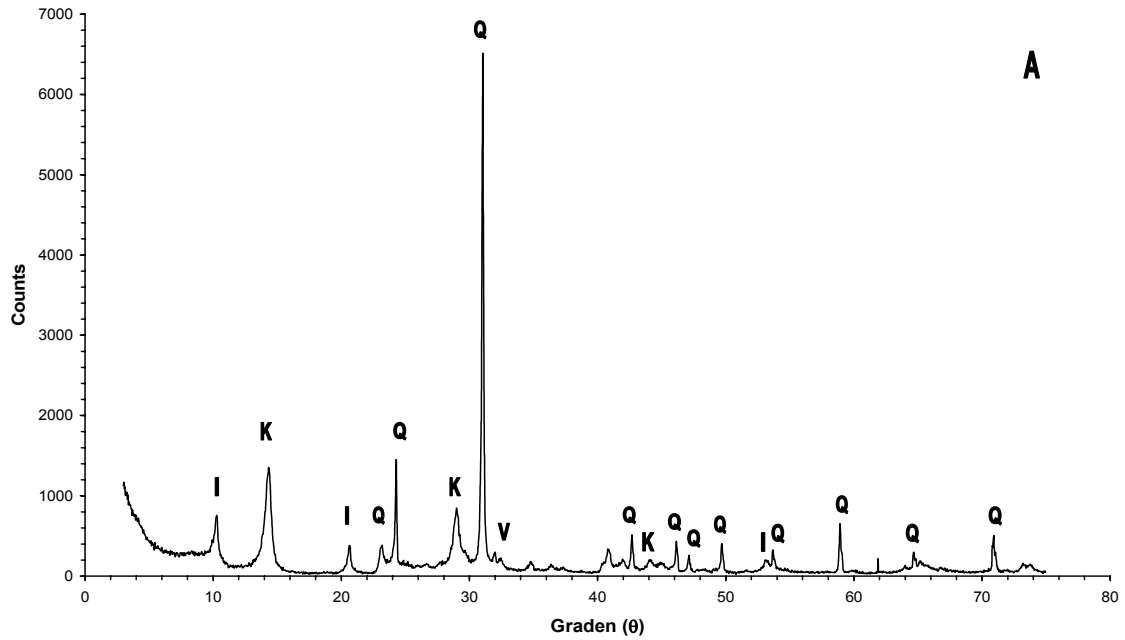
Sample_ID	Product naam	Mineraal	Bodemkunde en Geologie	Organische chemie
200133740	Sepioliet, Sepiolita homologada E562	Sepioliet	80-90% Sepioliet	Dolomiet + illiet
200135562	Toevoegingsmiddel Sepioliet	Sepioliet	90-95% Sepioliet	Sepioliet
200138178	RIF (E559) (Kaoliniet)	Kaoliniet	Kaoliniet + illiet + kwarts	Kaoliniet + kwarts
200139270	Kaoliniet	Kaoliniet	Kaoliniet + illiet + kwarts (identiek aan RIF)	Kaoliniet + kwarts
Myco (AD)	Myco (AD)	Illiet + Chloriet	95% klei (interstratificatie verschillende kleimineralen)	Montmorilloniet + zout + kwarts
Klinofeed	Klinofeed	Clinoptiloliet	90-95% Heulandiet (zeoliet: geen kleimineraal) (gerelateerd aan clinoptiloliet)	Clinoptiloliet

Tabel 4: Identificatie (klei)mineralen in (klei)monsters met verschillende dioxine gehalten aan de hand van röntgendiffractie analyses bij de afdelingen Bodemkunde en Geologie, en Organische chemie

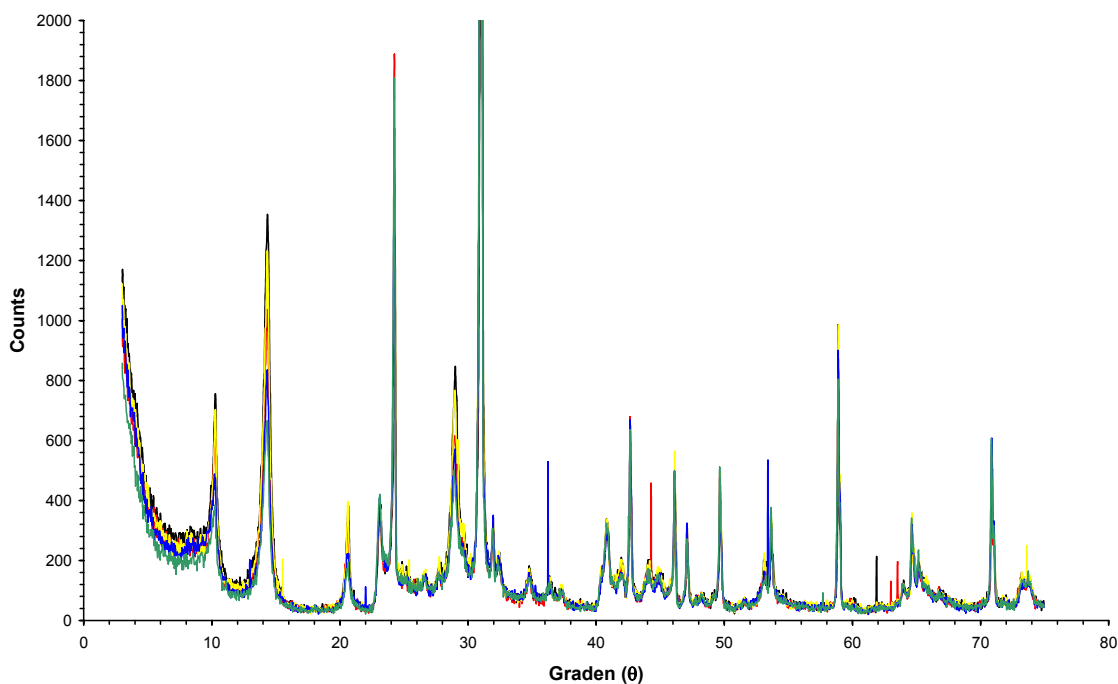
Sample_ID	Product naam	Mineraal	Dioxine gehalte (ng TEQ/kg product)	Bodemkunde en Geologie	Organische chemie
200133877	Mergel klei	Kaoliniet	910	Kaoliniet en illiet (50:50), kwarts, veldspaat	Kaoliniet en illiet, kwarts
200134152	Klei: Gabor Gaesbarangi (kleipoeder)	Kaoliniet	200	Kaoliniet en illiet (50:50), kwarts, veldspaat	Kaoliniet en illiet, kwarts
200134246	701 Klei	Kaoliniet	962	Kaoliniet en illiet (50:50), kwarts, veldspaat	Kaoliniet en illiet, kwarts
200134460	Chinese klei	Kaoliniet	257	Kaoliniet en illiet (50:50), kwarts, veldspaat	Kaoliniet en illiet, kwarts
200134461	Chinese klei	Kaoliniet	32	Kaoliniet en illiet (50:50), kwarts, veldspaat	Kaoliniet en illiet, kwarts
200137132	Klei (poeder grune mineralerde)	Kaoliniet	5.8	Illiet en kaoliniet (80:20), calciet, kwarts, gips, veldspaat	Illiet, calciet, kwarts
200137135	Klei (in&uitwendig gebruik)	Kaoliniet	5.7	Illiet en kaoliniet (80:20), calciet, kwarts, gips, veldspaat	Illiet, calciet, kwarts
200142830	Kleimineraal	?	n.d.*	Kaoliniet en illiet (60:40), kwarts, organisch materiaal	Kaoliniet, kwarts
ET	Exal-H oud	Sepioliet	<2	Sepioliet (90-95%), calciet, kwarts, dolomiet, veldspaat	Sepioliet, kwarts
EN	Exal-H nieuw	Sepioliet	<2	Sepioliet (90-95%), calciet, kwarts, dolomiet, veldspaat	Sepioliet, dolomiet, kwarts
K	Klinofeed	Clinoptiloliet	<2	Heulandiet/clinoptiloliet (90-95%)	Heulandiet

*n.d.: niet bepaald (not determined)

Uit tabel 3 blijkt dat het laboratorium voor Bodemkunde en Geologie bij vijf van de zes proefmonsters de correcte kleimineralen kon identificeren. Alleen Myco (AD) gaf problemen bij de identificatie vanwege interstratificatie van verschillende kleimineralen. Dit zou betekenen dat Myco (AD) geen mengsel van chloriet en illiet is [7, 8] maar een kleilagenopbouw heeft van verschillende kleimineralen die onbekend is bij Bodemkunde en Geologie. Een glycerolbehandeling sloot in ieder geval de aanwezigheid van smectiet uit. Bij de Sepioliet en Klinofeed monsters was Bodemkunde en Geologie tevens in staat om het percentage (gebaseerd op kristallijn materiaal) van het betreffende kleimineraal te bepalen (semi-kwantitatief). Dit is gebeurd aan de hand van de relatieve intensiteiten van de verschillende (klei)mineraalpieken in het diffractogram waarbij de intensiteiten afhankelijk zijn van de kristalliniteit van de aanwezige mineralen. Op basis van het diffractogram en de literatuur zou het Klinofeed monster heulandiet bevatten. Heulandiet is echter sterk verwant aan clinoptiloliet dat volgens de fabrikant van Klinofeed in dit product aanwezig zou moeten zijn [9, 10]. Opvallend is verder dat de kaolinitmonsters naast kaolinit ook illiet bevatten. Volgens de wetgeving is asbestvrije kaolinithoudende klei als bindmiddel in diervoeder toegestaan mits het bepalende bestanddeel kaolinit is (Bijlage 1). Uit tabel 3 blijkt dat Organische chemie in staat was om bij vier van de zes proefmonsters de correcte kleimineralen te identificeren. Het Myco (AD) monster gaf ook hier problemen bij de identificatie. Daarnaast werd in eerste instantie sepioliet niet geïdentificeerd in één van de sepiolietmonsters. Dit bleek later te wijten aan een verkeerde instelling van de apparatuur. Aangezien kaolinit- en sepiolietproducten veelvoorkomende producten zijn voor gebruik in diervoeder zijn in figuur 2 de diffractogrammen van beide producten weergegeven. Op basis van de diffractiepatronen is duidelijk onderscheid te maken tussen deze twee kleimineralen. Bij zowel Bodemkunde en Geologie als Organische chemie is ook gemeten aan een tweede serie monsters (Tabel 4). Deze serie van elf monsters betrof voornamelijk kaolinitmonsters met verschillende dioxine gehalten, afkomstig van het dioxine-incident in 2004. De vraag was of deze verschillende batches ook verschilden qua samenstelling. De diffractogrammen van alle monsters zijn opgenomen in bijlage 2B. Zowel Bodemkunde en Geologie, als Organische chemie identificeerden voornamelijk kaolinit en illiet als kleimineralen in de kaolinitmonsters. De diffractogrammen van de monsters met verschillende dioxinegehalten bleken niet van elkaar te onderscheiden (Figuur 3). Volgens Bodemkunde en Geologie zouden de meeste kaolinitmonsters 50% kaolinit en 50% illiet bevatten. Dit betekent in het diffractogram dat de kaolinitpieken twee keer zo groot zijn als de illietpieken. De twee monsters genaamd 'Klei' zouden 20% kaolinit en 80% illiet bevatten. Het betrof hier klei bestemd voor humane toepassingen en met slechts lage dioxinegehalten. De Exal-H monsters bleken nagenoeg alleen sepioliet te bevatten zoals ook werd verwacht volgens de informatie van de fabrikant [11]. Bij het Klinofeed monster werd opnieuw heulandiet/clinoptiloliet gevonden als mineraal [9, 10].

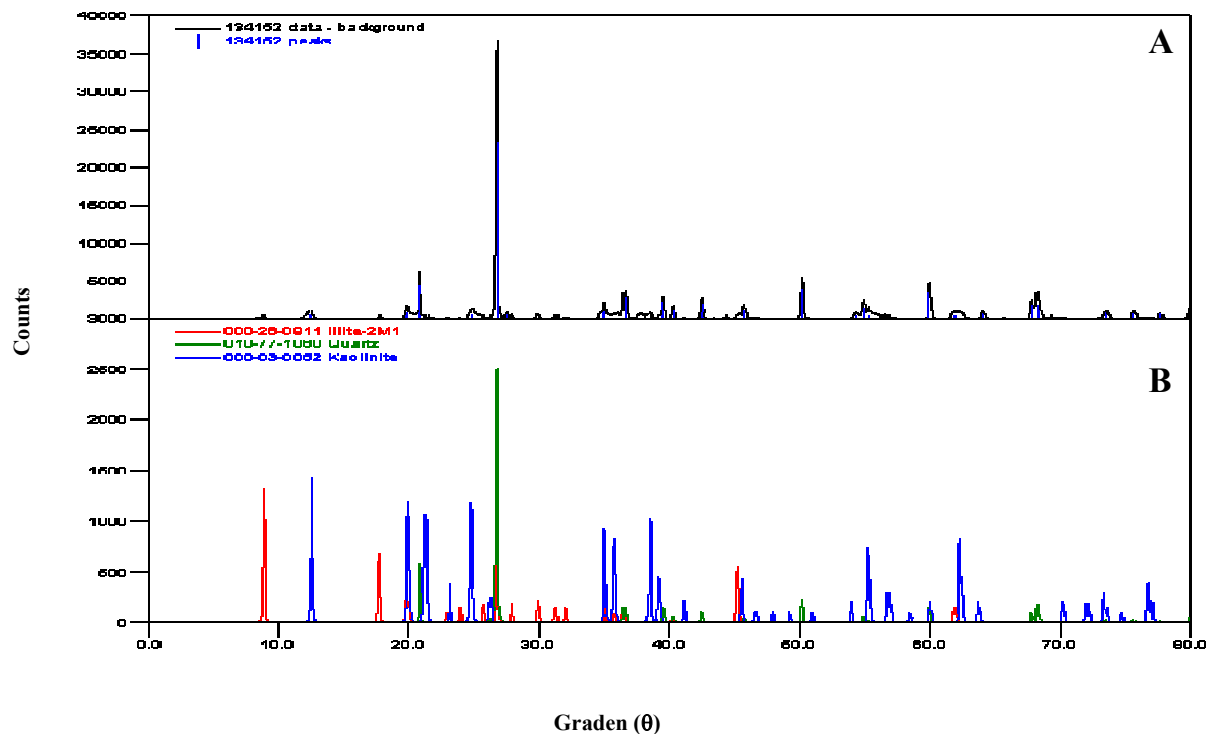


Figuur 2: Diffractogrammen van een typisch kaolinitmonster, sample ID 200134461 (A), en sepiolietmonster, sample ID 200135562 (B). Pieken zijn toegekend aan kaolinit (K), illiet (I), kwarts (Q), veldspaat (V), sepioliet (S), anhydriet (A), calciet (C) en dolomiet (D).

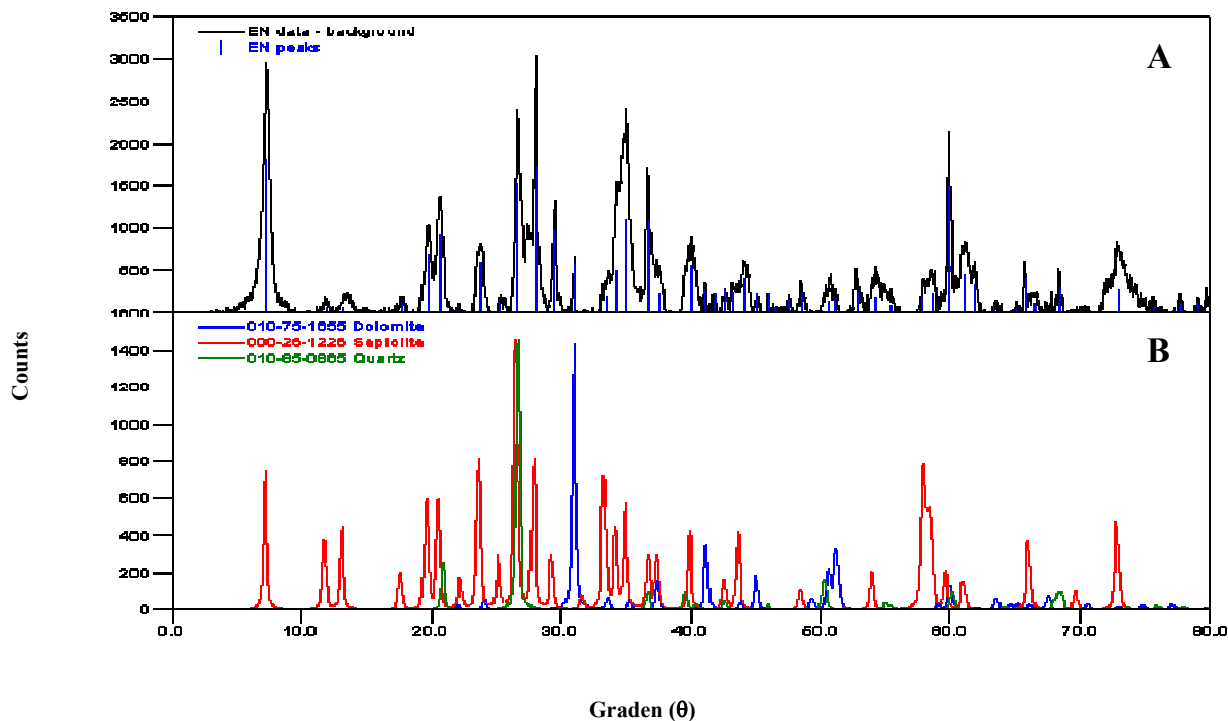


Figuur 3: Diffractogrammen van kaolinietmonsters met 32 (Sample ID 200134461; zwart), 200 (Sample ID 200134152; rood), 257 (Sample ID 200134460; geel), 910 (Sample ID 200133877; blauw) en 962 (Sample ID 200134246; groen) ng TEQ dioxine/kg product.

Zoals aangegeven in 'Materialen en Methoden' is bij Organische chemie voor het toekennen van de pieken in de verschillende verkregen diffractogrammen het software pakket Crystallographica Search Match van Oxford CryoSystems gebruikt. In figuur 4 en 5 zijn twee voorbeelden gegeven van hoe men aan de hand van een database de mineraalpieken kan identificeren. In figuur 4A wordt het diffractogram van het monster Klei Gabor Gaesbarangi (kleipoeder) (Sample ID 200134152) getoond met daaronder (figuur 4B) de diffractogrammen van de verschillende kristallijne componenten die gematcht zijn. Op een vergelijkbare manier worden in figuur 5 de (klei)mineralen geïdentificeerd aanwezig in het monster Exal-H (Sample ID EN).



Figuur 4: Diffractogrammen van Klei Gabor Gaesbarangi (kleipoeder) (Sample ID 200134152) (A) en van de kristallijne componenten kaolinitiet (blauw), illiet (rood) en quartz (groen) die gematcht zijn via database (B).



Figuur 5: Diffractogrammen van Exal-H (Sample ID EN) (A) en van de kristallijne componenten sepioliet (rood), dolomiet (blauw) en quartz (groen) die gematcht zijn via database (B).

4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Hoewel met microscopie de aanwezigheid van verschillende componenten in diverse (klei)monsters kon worden aangetoond konden de (klei)mineralen niet worden geïdentificeerd met deze techniek. Met behulp van röntgendiffractie analyse was het echter wel mogelijk om (klei)mineralen te identificeren (semi-kwantitatief) in de verschillende (klei)producten. De geïdentificeerde mineralen kwamen over het algemeen overeen met de benamingen van de producten en/of informatie van de fabrikant van het product. De kaolinietmonsters bleken echter naast kaoliniet ook illiet te bevatten met verhoudingen van 3:2, 1:1 en 1:4. In hoeverre het is toegestaan dat er meer illiet dan kaoliniet aanwezig is, is nog onduidelijk en zal mede afhankelijk zijn van de toepassing. De kaolinietmonsters met verschillende dioxinegehalten bleken qua samenstelling identiek.

Hoewel röntgendiffractie een geschikte identificatietechniek is voor (klei)mineralen is aanschaf van deze apparatuur binnen RIKILT niet rendabel gezien het kleine aantal (klei)monsters per jaar ter controle. Daarom is besloten om (klei)monsters extern te laten analyseren indien nodig. Hoewel de x-ray faciliteit van Bodemkunde en Geologie per 1 december 2005 is opgeheven en overgebracht naar Stichting Technisch Centrum voor de Keramische Industrie (TCKI) te Velp is het nog wel mogelijk om toekomstige analyses daar uit te laten voeren. Daarnaast biedt de afdeling Organische chemie ook mogelijkheden voor toekomstige röntgendiffractie metingen. Op dit moment zijn de analysekosten bij TCKI 190 Euro per monster en bij Organische chemie 145 Euro per monster.

Zoals blijkt uit dit rapport is Bodemkunde en Geologie in staat om de hoeveelheden van (klei)mineralen in een monster semi-kwantitatief te bepalen. Voor een nauwkeurigere kwantificering zijn echter vervolgstappen nodig. Bij Organische chemie doet zich op dit moment de mogelijkheid voor om een nieuwe database m.b.t. röntgendiffractie aan te schaffen. Via deze database zou men naast het identificeren ook beter kunnen kwantificeren. Vervolgonderzoek zou dit echter uit moeten wijzen. Daarnaast zou men hiervoor inductively coupled plasma massaspectrometrie (ICP-MS) kunnen toepassen. Met ICP-MS is het mogelijk meerdere elementen tegelijk te analyseren met hoge gevoeligheid en hoge monsterdoorvoer. De meeste elementen in het periodiek systeem zijn met deze techniek te analyseren en concentraties tot onder de nanogram per kilogram zijn meetbaar. ICP-MS kan worden gebruikt voor kwalitatieve, semi-kwantitatieve en kwantitatieve analyses en omdat het een massaspectrometer gekoppeld heeft, kan het ook isotoopverhoudingen meten. Op deze manier zou men naast het type (klei)mineraal en de hoeveelheid ook nog iets kunnen zeggen over de geologische herkomst van het mineraal. Dit zou kunnen betekenen dat bijvoorbeeld het land van oorsprong en uit welke mijn het mineraal is gewonnen achterhaald kan worden. Op deze manier kan men bijvoorbeeld een beeld krijgen van gebieden waar klei wordt gewonnen met hoge concentraties dioxine. Aangezien de combinatie microscopie en röntgendiffractie een vrij compleet beeld geeft van de samenstelling van een kleimonster zouden deze technieken mogelijk ook kunnen bijdragen aan het achterhalen van de geologische herkomst.

5 REFERENTIES

1. Christie AB, Thompson BN and Brathwaite RL (2000) Mineral commodity report 20 - clays. New Zealand mining, 27, 26-43
2. Harben PW and Kuzvart M (1996) Industrial minerals, a global geology. London. Industrial Minerals Information Ltd, Metal Bulletin PLC
3. Sposito G, Skipper NT, Sutton R, Park S-H, Soper AK and Greathouse JA (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96, 3358-3364
4. <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/clays.htm>
5. <http://www.webmineral.com/data/>
6. Stanjek H and Häusler (2004) Basics of X-ray diffraction. Hyperfine Interactions 154, 107-119
7. <http://www.mycotoxin.com/MYCOWEB/MYCOE/MYCOADE.htm>
8. http://www.mycoad.com/eng_5_15.htm
9. Armbruster T (2001) Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In Galarnau A, Di Renzo F, Faujula F and Vedrine J, Eds., Studies in Surface Science and Catalysis 135. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, 13-27. Elsevier, New York
10. <http://unipoint.ch/html/gb/klinofeed/mineralanalyse.htm>
11. <http://tesscorpeng.tessengerlogroup.com/popup.asp?doctype=Product&id=020250033>
12. Richtlijn 2006/13/EG van de commissie van 3 februari tot wijziging van de bijlagen I en II bij Richtlijn 2002/32/EG van het Europees Parlement en de Raad inzake ongewenste stoffen in diervoeding wat dioxinen en dioxineachtige PCB's betreft.
<http://www.pdv.nl/lmbinaries/3.02-6.3.pdf>
13. Lijst van toegestane toevoegingsmiddelen in diervoeders gepubliceerd krachtens Artikel 9.T, onder b), van Richtlijn 70/524/EEG van de Raad betreffende toevoegingsmiddelen in de diervoeding (2004/C 50/01).
http://www.pdv.nl/lmbinaries/2004-c_50-01.pdf
14. Verordening (EG) Nr. 2148/2004 van de commissie van 16 december 2004 tot verlenging van permanente en voorlopige vergunningen voor bepaalde toevoegingsmiddelen en een vergunning voor nieuwe toepassingen van een al toegelaten toevoegingsmiddel in de diervoeding.
http://www.pdv.nl/lmbinaries/3.03-2.25_vo_2148-2004_wijziging_d.d._16_december_2004.pdf

BIJLAGE 1: Regelgeving

Tabel 5: Maximumgehalten dioxine en dioxineachtige stoffen voor bepaalde (klei)mineralen [12].

Ongewenste stoffen	Producten die bedoeld zijn voor het voederen van dieren	Maximumgehalte voor een diervoeder met een vochtgehalte van 12%
Dioxine (som van polychloordibenzo- <i>para</i> -dioxinen (PCDD's) en polychloordibenzofuranen (PCDF's), uitgedrukt in door de WHO (Wereldgezondheidsorganisatie) vastgestelde toxische equivalenten, waarbij gebruik wordt gemaakt van de WHO-TEF's (toxische-equivalentiefactoren van 1997)	De toevoegingsmiddelen kaoliniethoudende klei, calciumsulfaatdihydraat, vermiculiet, natroliet-fonoliet, synthetische calciumaluminaten en clinoptiloliet van sedimentaire oorsprong, behorende tot de functionele groep "Bindmiddelen en verdunningsmiddelen"	0,75 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg
Som van dioxinen en dioxineachtige PCB's* (som van polychloordibenzo- <i>para</i> -dioxinen (PCDD's), polychloordibenzofuranen (PCDF's) en polychloorbifenylen (PCB's), uitgedrukt in door de WHO (Wereldgezondheidsorganisatie) vastgestelde toxische equivalenten, waarbij gebruik wordt gemaakt van de WHO-TEF's (toxische-equivalentiefactoren van 1997)	Toevoegingsmiddelen, behorende tot functionele groep "Bindmiddelen en verdunningsmiddelen"	1,5 ng WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/kg

* De maximum gehalten en actiedrempels gaan per 4 november 2006 in.

Tabel 6: Actiedrempels gehalte dioxine en dioxineachtige stoffen voor bepaalde (klei)mineralen [12].

Ongewenste stoffen	Producten die bedoeld zijn voor het voeren van dieren	Actiedrempel van een diervoeder met een vochtgehalte van 12%	Opmerkingen en aanvullende informatie
Dioxine (som van polychloordibenzo- <i>para</i> -dioxinen (PCDD's) en polychloordibenzofuranen (PCDF's), uitgedrukt in door de WHO (Wereldgezondheidsorganisatie) vastgestelde toxische equivalenten, waarbij gebruik wordt gemaakt van de WHO-TEF's (toxische-equivalentiefactoren van 1997)	Toevoegingsmiddelen, behorende tot functionele groep "Bindmiddelen en verdunningsmiddelen"	0,5 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg	Vaststelling van bron van contaminatie. Neem na vaststelling van bron van contaminatie zo mogelijk passende maatregelen om deze te reduceren of te elimineren
Dioxineachtige PCB's* (som van polychloorbifenylen (PCB's), uitgedrukt in door de WHO (Wereldgezondheidsorganisatie) vastgestelde toxische equivalenten, waarbij gebruik wordt gemaakt van de WHO-TEF's (toxische-equivalentiefactoren van 1997)	Toevoegingsmiddelen, behorende tot functionele groep "Bindmiddelen en verdunningsmiddelen"	0,5 ng WHO-PCB-TEQ/kg	Vaststelling van bron van contaminatie. Neem na vaststelling van bron van contaminatie zo mogelijk passende maatregelen om deze te reduceren of te elimineren

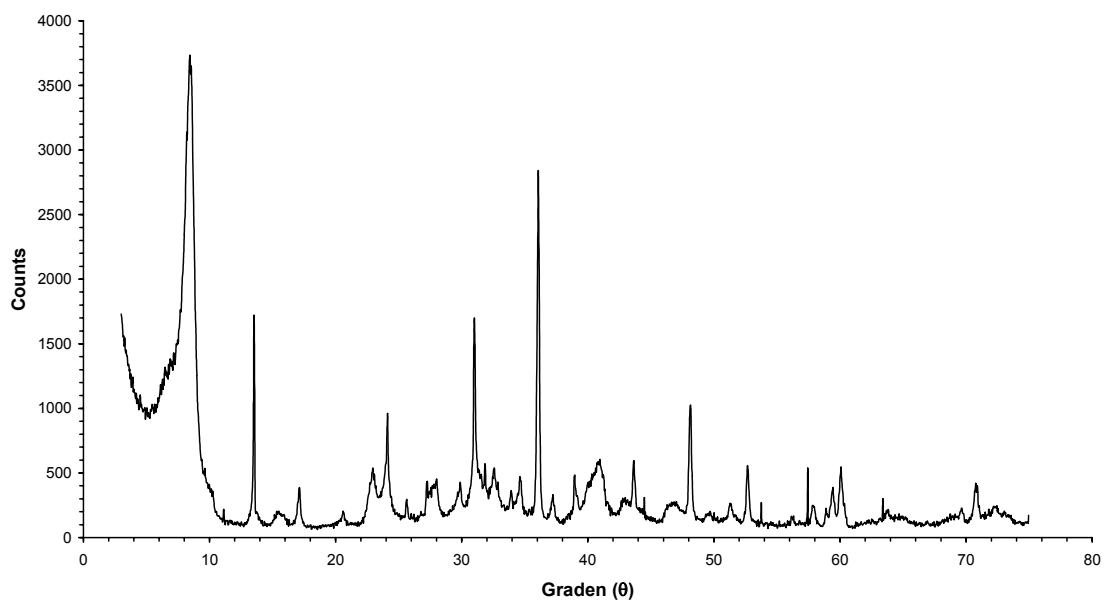
* De maximum gehalten en actiedrempels gaan per 4 november 2006 in.

Tabel 7: Toegestane natuurlijke bindmiddelen in diervoeding [13, 14]

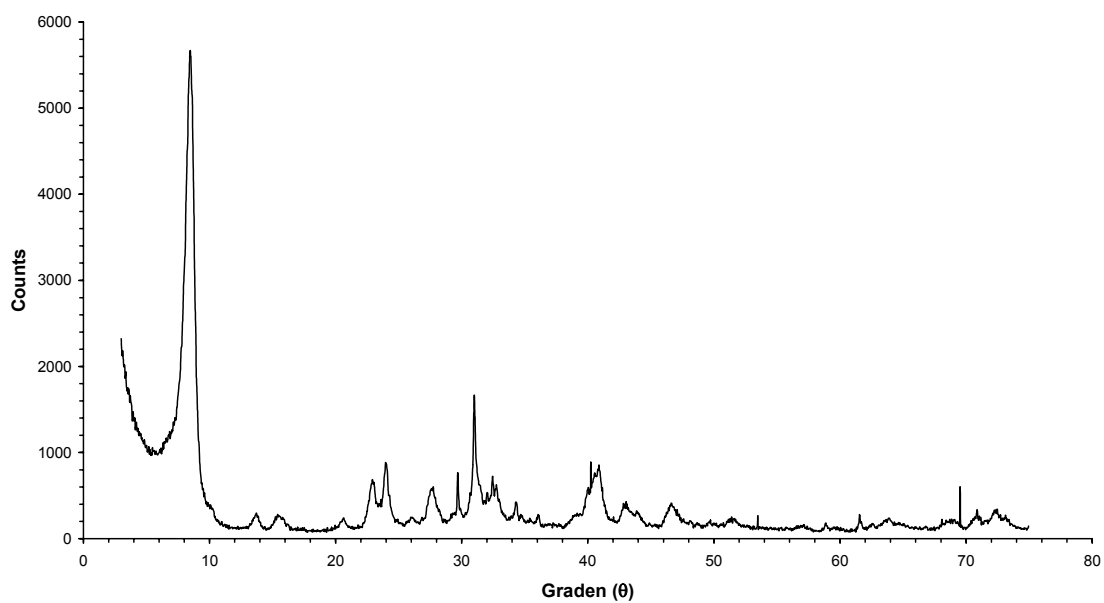
EG-nummer	Toevoegingsmiddel	Beschrijving	Diersoorten	Max. (g/kg)
E 558	Bentoniet-montmorilloniet	-	Alle	20
E 559	Asbestvrije kaoliniethoudende klei	Natuurlijke mineralenmengsels met min. 65% gehydrateerde complexe aluminiumsilicaten, waarvan bepalende bestanddeel kaoliniet	Alle	geen
E 560	Natuurlijke mengsels van steatiet en chloriet	Natuurlijke mengsels van steatiet en chloriet, asbestvrij, zuiverheid min. 85%	Alle	geen
E 561	Vermiculiet	Natuurlijk magnesium-, aluminium- en ijzersilicaat, via verhitting geëxpandeerd, asbestvrij. Max. fluorgehalte 0.3%	Alle	geen
E 562	Sepioliet	Gehydrateerd magnesiumsilicaat van sedimentaire oorsprong dat min. 60% sepioliet en max. 30% montmorilloniet bevat, asbestvrij	Alle	20
E 563	Sepiolietklei	Gehydrateerd magnesiumsilicaat van sedimentaire oorsprong dat min. 40% sepioliet en 25% illiet bevat, asbestvrij	Alle	20
E 566	Natroliet-fonoliet	Natuurlijke mengsels van alkali- en aardalkali-aluminiumsilicaten, gehydrateerde aluminiumsilicaten, natroliet (43-46.5%) en veldspaat	Alle	25
E 567	Clinoptiloliet van vulkanische oorsprong	Gehydrateerd calciumaluminosilicaat van vulkanische oorsprong met min. 85% clinoptiloliet en max. 15% veldspaat, mica en klei, zonder vezels en kwarts Max. loodgehalte: 80 mg/kg	Varken	20
			Konijn	20
			Pluimvee	20
E 598	Calciumaluminaat, synthetisch	Mengsel van calciumaluminaten met Al ₂ O ₃ -gehalte tussen 35 en 51%. Maximaal molybdeengehalte: 20 mg/kg	Pluimvee	20
			Konijn	20
			Varken	20
			Melkkoe	8
			Mestrund	8
			Kalveren	8
			Lam schaap	8
			Lam geit	8
E 599	Perliet	Natuurlijk natrium- en aluminiumsilicaat, via verhitting geëxpandeerd, asbestvrij	Alle	geen

BIJLAGE 2A: Diffractogrammen proefkleimonsters (serie 1)

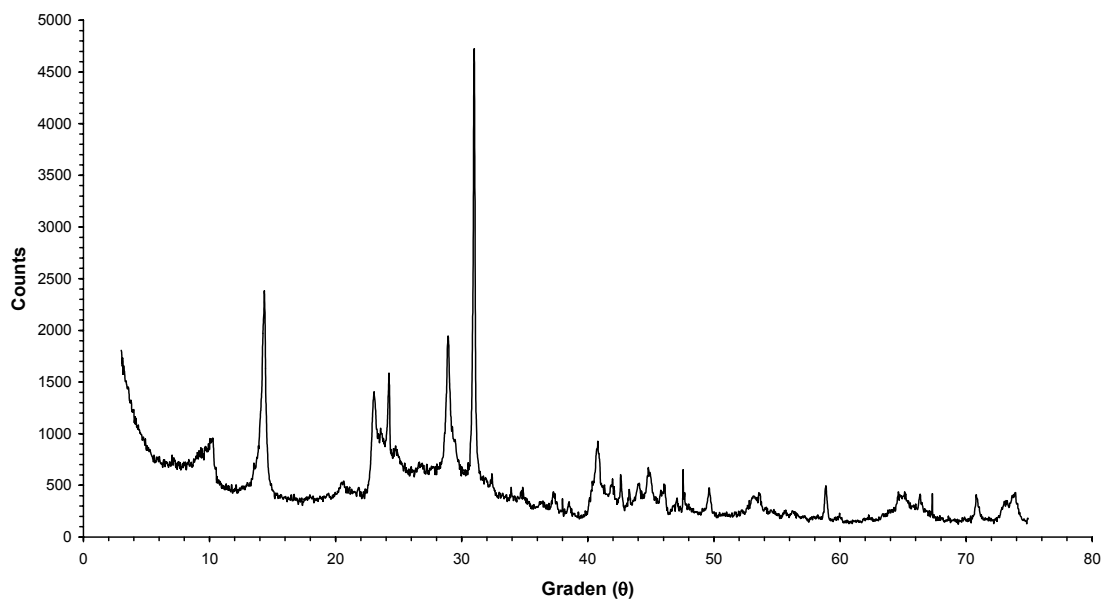
Sepioliet, Sepiolita homologada E562 (200133740)



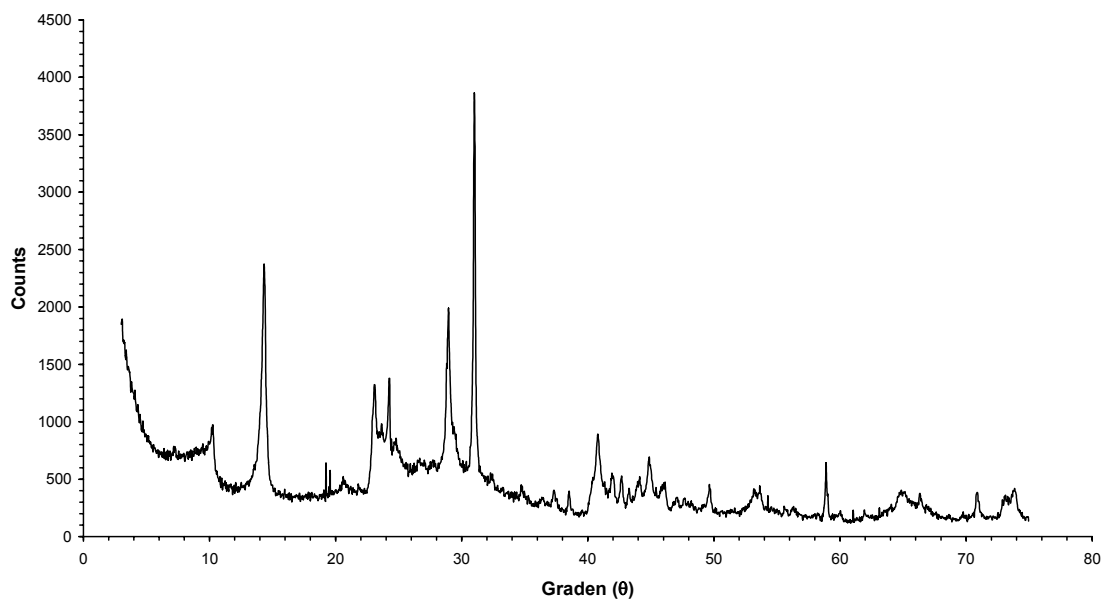
Toevoegingsmiddel Sepioliet (200135562)



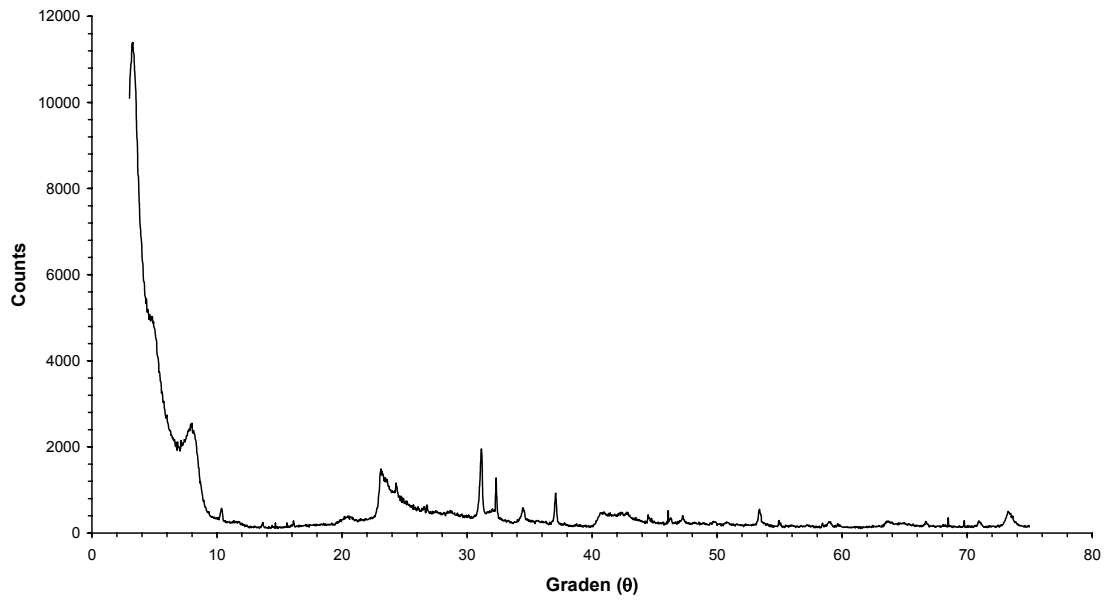
RIF E559, Kaoliniet (200138178)



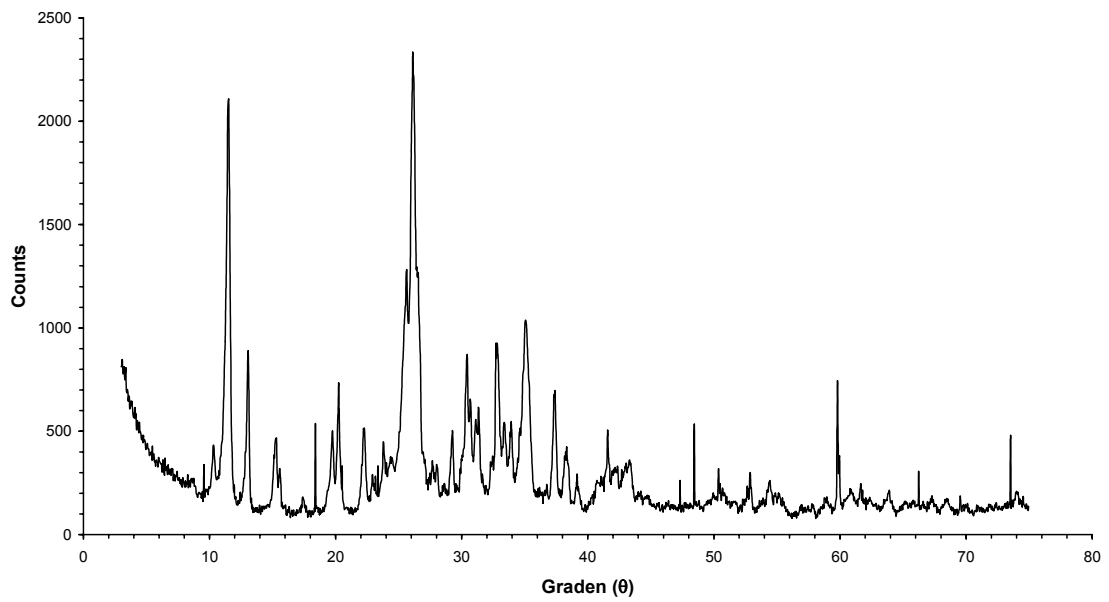
Kaoliniet (200139270)



Myco (AD)

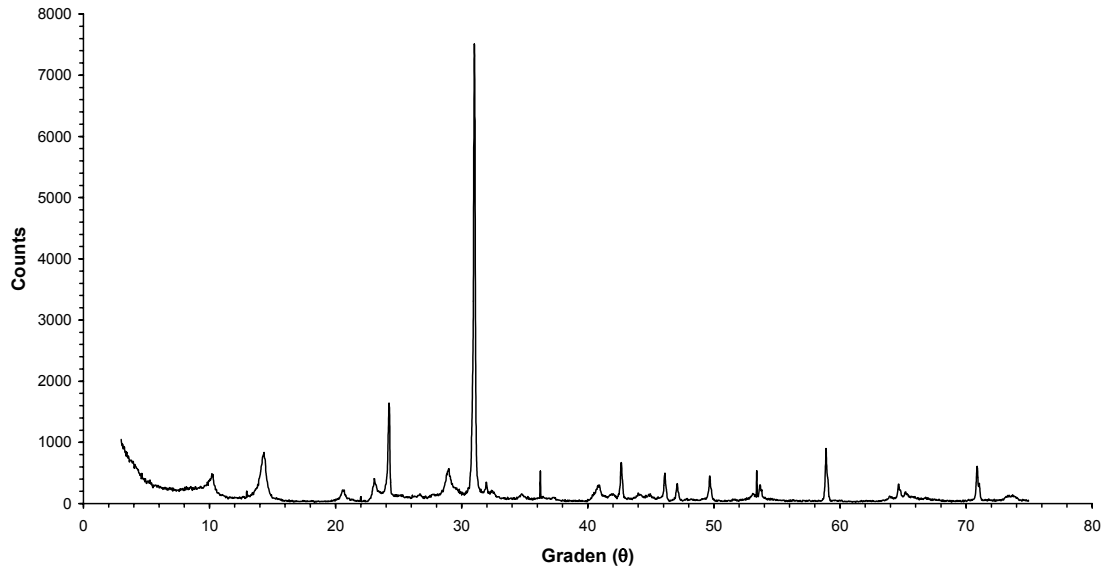


Klinofeed 1, Clinoptiloliet

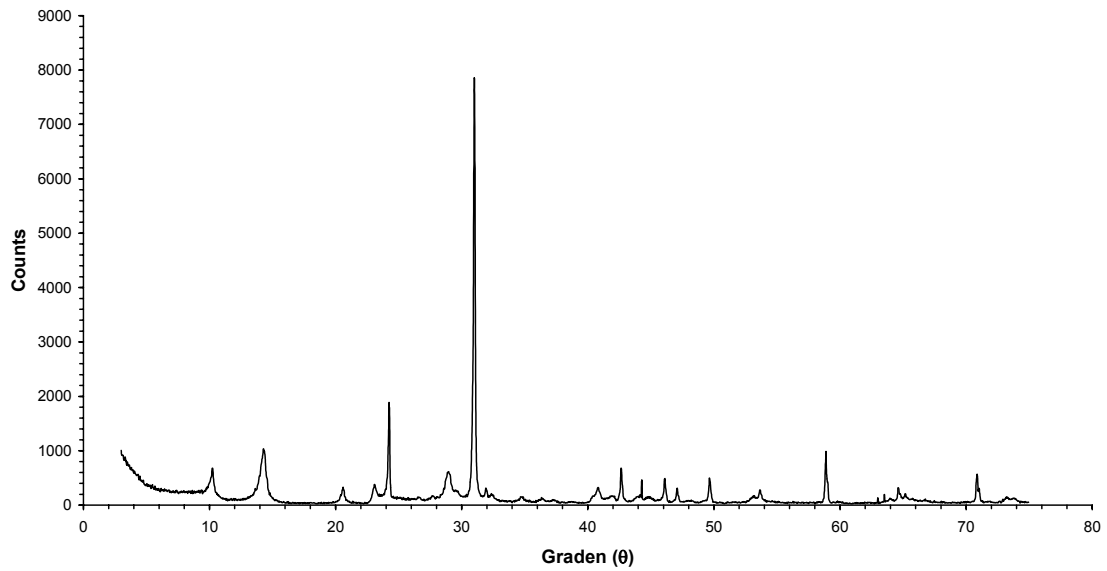


BIJLAGE 2B: Diffractogrammen kleimonsters (serie 2)

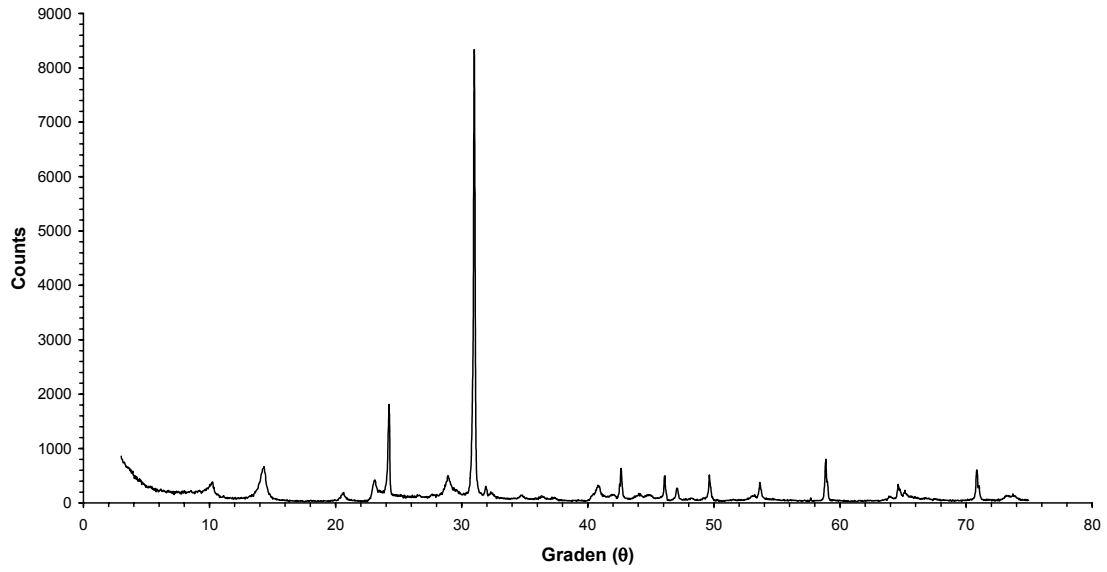
**Mergel klei, Kaoliniet (200133877)
Dioxine 910 ng TEQ/kg**



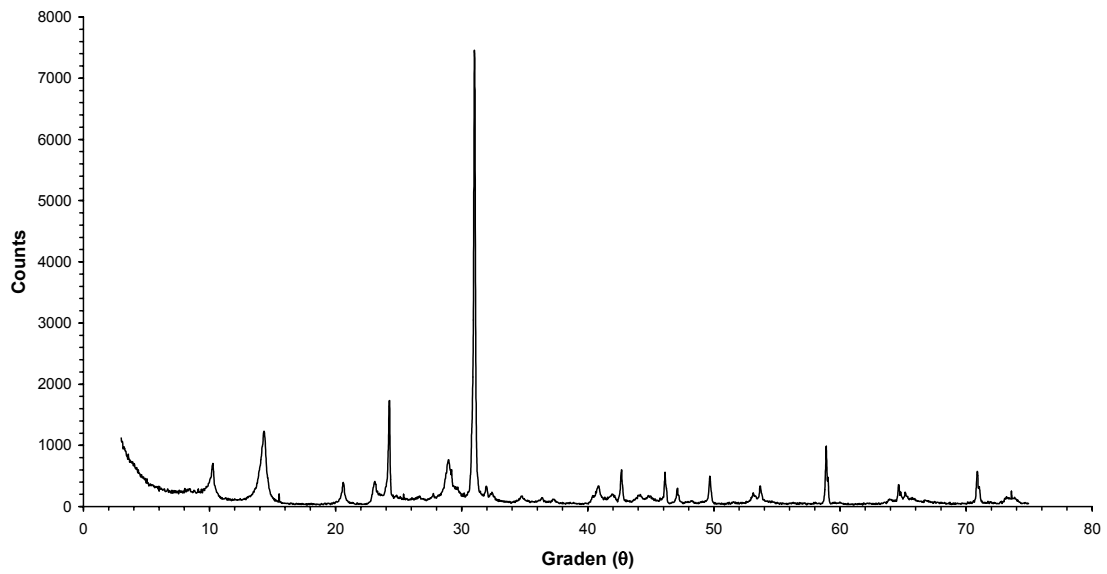
**Klei: Gabor Gaesbarangi (kleipoeder), Kaoliniet (200134152)
Dioxine 200 ng TEQ/kg**



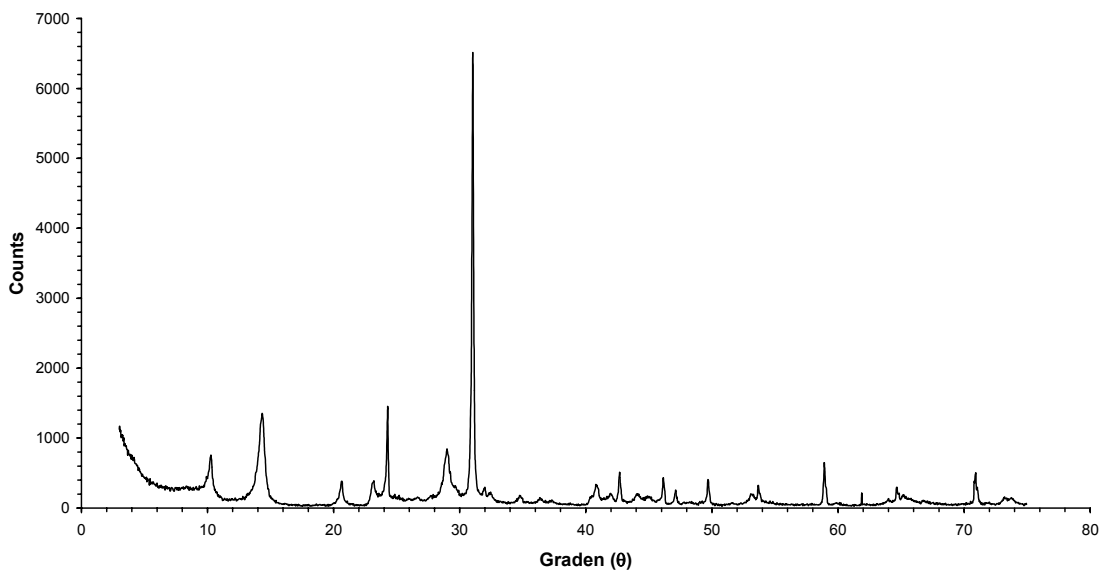
701 Klei, Kaoliniet (200134246)
Dioxine 962 ng TEQ/kg



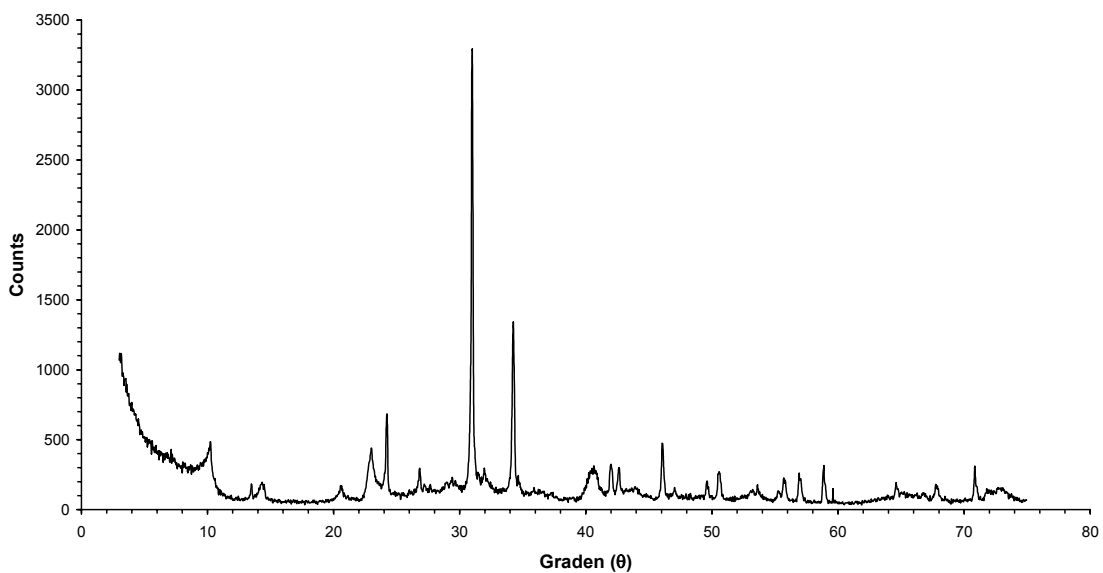
Chinese klei, Kaoliniet (200134460)
Dioxine 257 ng TEQ/kg



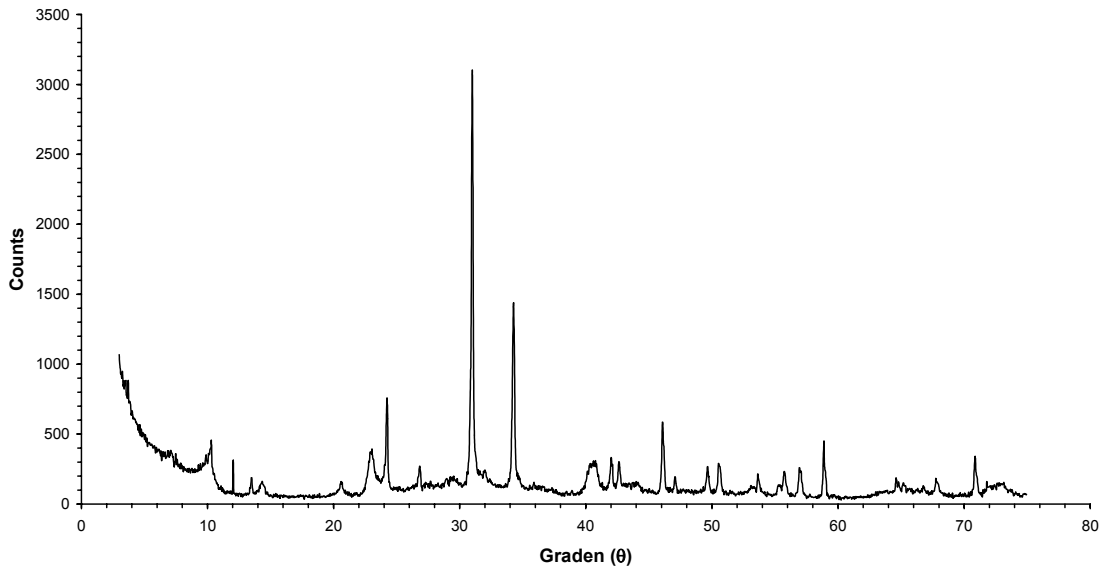
Chinese klei, Kaoliniet (200134461)
Dioxine 32 ng TEQ/kg



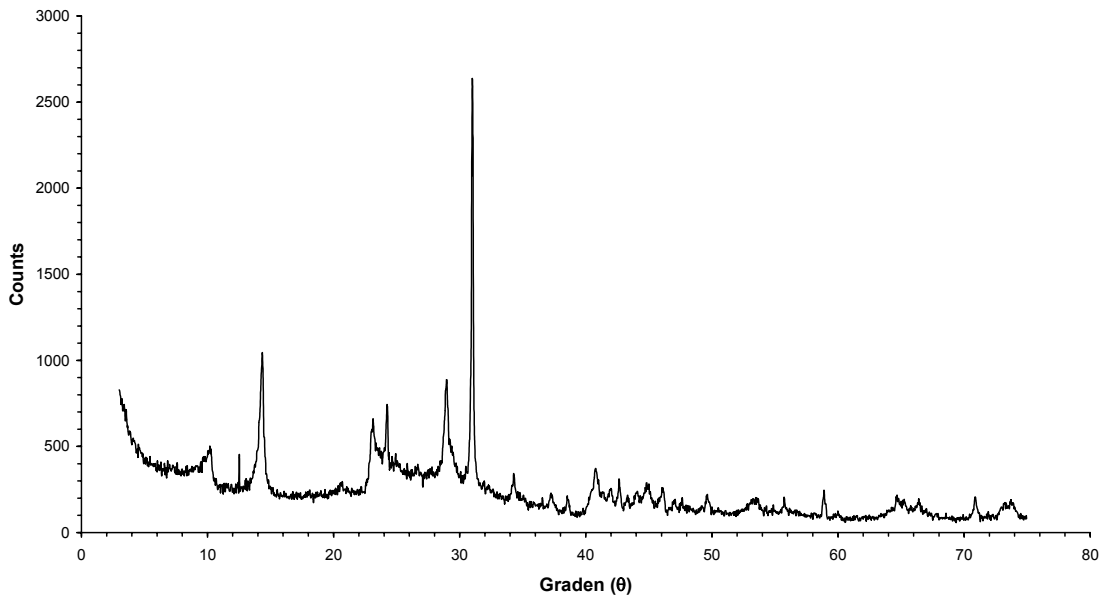
Klei (poeder grune mineralerde), Kaoliniet (200137132)
Dioxine 5.8 ng TEQ/kg



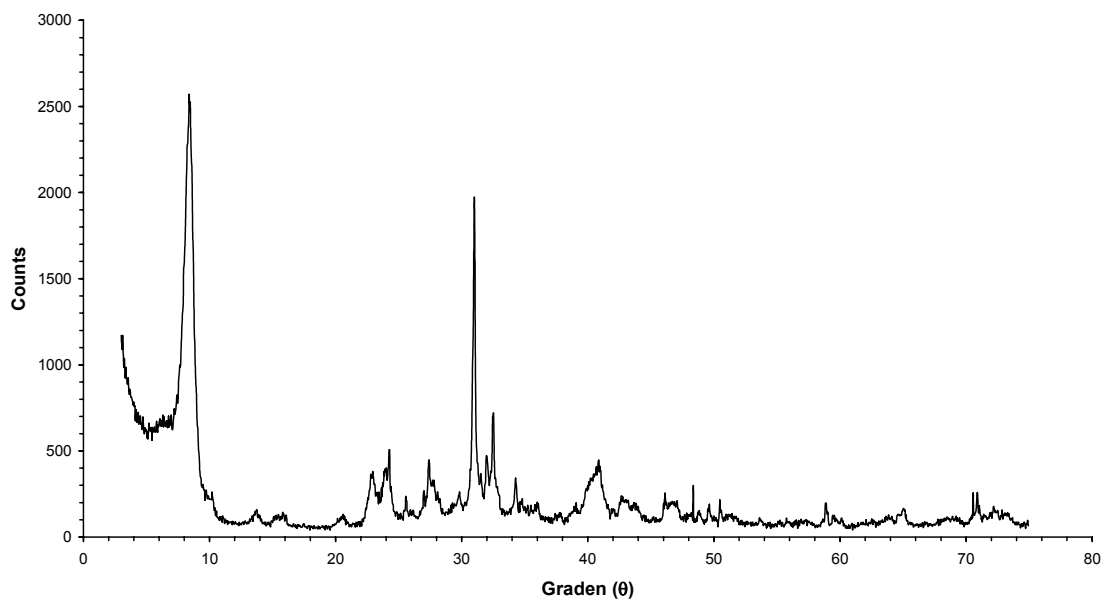
Klei (in- en uitwendig gebruik), Kaoliniet (200137135)
Dioxine 5.7 ng TEQ/kg



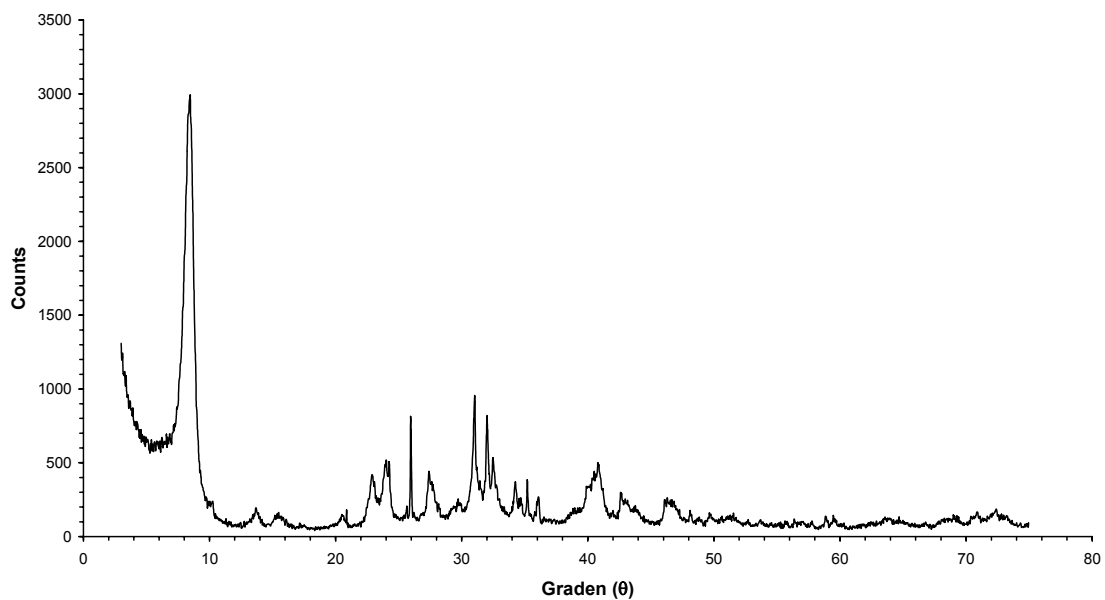
Kleimineraal (200142830)



Exal-H oud, Sepioliet



Exal-H nieuw, Sepioliet



Klinofeed 2, Clinoptiloliet

