

Afdeling Contaminanten 1982-06-07

Verslag 82.44 pr.nr. 404.0410

Onderwerp: Monitoring van anorganisch
bromide in melk en gras.

Verzendlijst: directeur, directie VKA (V.d. Meijs, Mol, Klitsie, Kloet),
sektorhoofd (3x), afd. Contaminanten (4x), afd. Normali-
satie (Humme), Projektbeheer, afd. Additieven, afd.
Diergeneesmiddelen, afd. Zware Metalen, leesportefeuille
sektoren/bibliotheek, LAC werkgroep Bodem en Gewas (15x),
LAC werkgroep Zuivelverontreiniging (20x), Consulent-
schappen voor Rundveehouderij en Akkerbouw (Leeuwarden,
Assen, Emmeloord, Zwolle, Arnhem, Doetichem, Tiel,
Utrecht, Alkmaar, Gouda, Waalre, Tilburg, Roermond),
IVVO Lelystad (Vreman), werkgroep Residuen in Voedings-
middelen (Staarink) 20x.

VERSLAG 82.44

Projekt: Onderzoek naar het voorkomen en naar de overdracht van
anorganisch bromide.

Onderwerp: Monitoring van anorganisch bromide in melk en gras.

Bijlagen: 3

Voorgaande verslagen: 80.60 d.d. 1980-11-23; 81.02 d.d. 1981-01-12

Doel:

Inventarisatie van het gehalte aan anorganisch bromide in melk en gras van dezelfde bedrijven verspreid over Nederland gedurende een jaar.

Samenvatting:

In tabel 1 wordt een samenvatting gegeven voor de range, mediaan, 90% waarde en aantal onderzochte monsters melk per bemonsteringsperiode en voor het totaal. In tabel 2 zijn de resultaten in melk afkomstig van bedrijven op zand-, klei- en veengrond gegeven.

In tabel 3 wordt een samenvatting gegeven voor de range, mediaan, 90% waarde en aantal onderzochte monsters gras per bemonsteringsperiode en voor het totaal.

In tabel 4 zijn de resultaten in gras afkomstig van bedrijven op zand-, klei- en veengrond gegeven.

De afzonderlijke resultaten voor melk en gras en de herkomst zijn vermeld in bijlage 2.

Conclusie:

- De door het RIV voorgestelde ADI van 10 mg anorganisch bromide/dag wordt, bij een dagelijkse consumptie van 1 l melk, soms overschreden.
- De landelijke mediaan voor anorganisch bromide in melk en gras wijkt niet af van eerder bepaalde mediaanwaarden in melk en gras (1, 4, 5).

De grasmonsters werden verzameld door diagonaalsgewijs over het perceel te gaan en op 10, 30, 50, 70 en 90% van de diagonaal het gras af te snijden op maaihoogte (3). De monsters werden verpakt in plastic zakken.

3. Analysemethode

Het gehomogeniseerde monster wordt opgenomen in verdund zwavelzuur. Het aanwezige anorganisch bromide wordt door reactie met ethyleenoxide omgezet in 2-broomethanol. De gevormde 2-broomethanol wordt opgenomen in acetonitril en het gehalte wordt gaschromatografisch bepaald. Details van de analysemethode en de gaschromatografische condities worden gegeven in Intern Voorschrift F 59 (bijlage 3).

Met behulp van recovery experimenten van kaliumbromide toegevoegd aan de blanco chemicaliën, melk en gras werd gedurende de gehele monitoring de kwaliteit van de verkregen resultaten getoetst. De resultaten zijn hieronder samengevat.

	blanco chemicaliën	melk	gras
range	87-120%	82-110%	92-120%
gemiddeld	101%	95%	97%
VC	7,8%	7,0%	9,3%
n	36	49	23

Tevens zijn er herhalingen uitgevoerd. De variatiecoëfficiënt berekend uit de herhalingen verricht op verschillende tijdstippen bedroeg voor de bromide-gehalten in de melkmonsters 11% (n=95) en in de grasmonsters 15% (n=36).

4. Resultaten

In totaal zijn 398 monsters melk en 203 monsters gras onderzocht op anorganisch bromide. De afzonderlijke resultaten voor anorganisch bromide in de melk en het gras, evenals de plaats en de grondsoort zijn per consulentenschap gegeven in bijlage 2.

Om een indruk te krijgen van de bromide-gehalten in de melk en het gras zijn de resultaten van bedrijven op een vergelijkbaar type grondsoort volgens onderstaand schema samengevat.

- a) Zandgronden, waaronder zijn samengevat de resultaten van bedrijven op zandontginningsgrond, beekgrond, vochtige zandgrond, beekbeziukingsgrond, zand/leemgrond, oude landbouwgrond en madegronden.
- b) Kleigronden, waaronder zijn samengevat de resultaten van bedrijven op lichte kleigrond, zware kleigrond, lichte zuiderzeegrond en lichte rivierklei (binnendijks en buitendijks).
- c) Veengronden, waaronder zijn samengevat de resultaten van bedrijven op laaggelegen veen, hooggelegen veen en klei op veen.

In tabel 1 wordt voor het gehalte aan anorganisch bromide in de melk de range, mediaan, 90% waarde en aantal bepalingen (n) gegeven per bemonsteringsperiode en over de totale monitoringperiode in mg/kg op produktbasis.

In tabel 2 worden de resultaten voor de melk opgesplitst naar zandgrond, kleigrond en veengrond.

In tabel 3 wordt voor het gehalte aan anorganisch bromide in het gras de range, mediaan, 90% waarde en aantal bepalingen gegeven per bemonsteringsperiode en over de totale monitoringperiode in mg/kg op drogestof.

In tabel 4 worden de resultaten voor het gras opgesplitst naar zandgrond, kleigrond en veengrond.

5. Discussie

De door ons bepaalde landelijke mediaan voor het gehalte aan anorganisch bromide in melk (3,3 mg/kg op produktbasis) wijkt niet af van de resultaten gemeten door K.v.W. 's-Gravenhage (3,5 mg/kg op produktbasis) (1) en door CIVO Zeist (3,6 mg/kg op produktbasis) (4).

Tussen de resultaten in melk en gras bestaat een correlatie, bij hoge gehalten in de melk worden hoge gehalten in het gras aangetoond. De overdracht van voer naar melk kan uit de resultaten in de melk en het gras niet exakt vastgesteld worden. In de voederproef met anorganisch bromide aan melkvee, uitgevoerd medio 1981 op het IVVO te Lelystad, zal de overdracht van voer naar melk exakt bepaald worden. Uit de eerste resultaten blijkt dat de overdracht van voer naar melk ca. faktor 0,2 is. Deze voederproef zal in 1982 analytisch verder uitgewerkt worden.

Bij bedrijven op veengrond ligt de mediaan voor anorganisch bromide in melk ca. een faktor 2 hoger dan bij bedrijven op zand- en kleigrond. Bij de normstelling van het gehalte aan anorganisch bromide in melk zal rekening gehouden moeten worden met de gemeten hoge gehalten in de melk, welke veroorzaakt worden door een hoog bromide-gehalte in het gras op de in de monitoring gevolgde bedrijven. De 90% waarde van anorganisch bromide in melk is landelijk 7,9 mg/kg op produktbasis. Voor zandgrond, kleigrond en veengrond is de 90% waarde resp. 4,4-5,8-13 mg/kg op produktbasis.

De door de Keuringsdienst van Waren te 's-Gravenhage gesignaleerde hogere gehalten van anorganisch bromide in de melk in de weideperiode worden in deze monitoring niet landelijk geconstateerd; alleen bij een bedrijf uit Naaldwijk, liggende in het door de Keuringsdienst onderzochte gebied, is sprake van een significante stijging in de weideperiode (van 5,8 naar 16 mg/kg), welke waarschijnlijk een gevolg is van de toepassing in het westland van methylbromide als grondontsmettingsmiddel met als resultaat een verhoging van de bromide concentratie in het oppervlaktewater.

De landelijke mediaan voor het gehalte aan anorganisch bromide in gras (26 mg/kg op drogestof) wijkt niet af van de in de periode september 1980 gemeten mediaan van 27 mg/kg op drogestof (5). De 90% waarde van anorganisch bromide in gras is landelijk 100 mg/kg op drogestof. Voor zandgrond, kleigrond en veengrond is de 90% waarde resp. 40-68-230 mg/kg op drogestof.

De concentratie van anorganisch bromide in melk en gras neemt toe in de volgorde zandgronden, kleigronden, veengronden. Voor het opsporen van de bronnen voor de hoge bromide-gehalten is contact opgenomen met dr ir Ch.H. Henkens, Consulent voor Bodemaangelegenheden in de Landbouw. Via de "bedrijfsvoering" op de in de monitoring gevolgde bedrijven zal getracht worden e.e.a. terug te traceren. Afhankelijk van de resultaten zal eventueel nader analytisch onderzoek plaats vinden.

6. Conclusie

- De door het RIV voorgestelde ADI van 10 mg anorganisch bromide/dag wordt, bij een dagelijkse consumptie van 1 l melk, soms overschreden.

- De landelijke mediaan voor anorganisch bromide in melk en gras wijkt niet af van eerder bepaalde mediaanwaarden in melk en gras (1, 4, 5). De landelijke mediaan voor melk en gras is resp. 3,3 mg/kg op produktbasis en 26 mg/kg op drogestof.
- Tussen het gehalte aan anorganisch bromide in de melk en in het gras bestaat een correlatie, bij hoge gehalten in de melk worden hoge gehalten in het gras aangetoond. Het gehalte aan anorganisch bromide in melk en gras van bedrijven op veengrond is hoger dan die van bedrijven op kleigrond en zandgrond, welke globaal vergelijkbaar zijn. Bij de normstelling van anorganisch bromide zal rekening gehouden moeten worden met de hoge gehalten die aangetoond worden in melk van bedrijven op veengrond.
- De door de K.v.W. 's-Gravenhage in haar keuringsgebied gemeten hogere gehalten in de melk in de weideperiode werd, m.u.v. een bedrijf uit Naaldwijk uit dat keuringsgebied, niet landelijk bevestigd.

7. Literatuur

1. Analyseresultaten K.v.W. 's-Gravenhage, januari-juni 1979 en juni-augustus 1979 (rapportage in WRV medio 1980).
2. Bestrijdingsmiddelenwet, uitvoeringsvoorschrift C II-4.
3. H. Mooi, "Het nemen van grasmonsters voor botanisch onderzoek". Handleiding voor veldproeven. Landbouwvoorlichtingsdienst, mededeling 77, 1960.
4. R.H. de Vos, CIVO-rapport R 6331 - Kwantitatief onderzoek naar de aanwezigheid van additieven en chemische contaminanten in totale dagvoedingen.
5. RIKILT-verslag 81.02 d.d 1981-01-12 - Het gehalte aan bromide in gras.

Tabel 1. Het gehalte aan anorganisch bromide in melk (mg/kg op produktbasis)

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	dec 1981/ jan 1982	mrt/apr 1982	Totaal
range	0,6-20	0,8-16	1,0-15	1,3-15	0,6-20
mediaan	3,2	3,0	3,6	3,3	3,3
90% waarde	7,0	6,9	8,4	8,0	7,9
n	99	100	99	100	398

Tabel 2. Het gehalte aan anorganisch bromide in melk op bedrijven met een vergelijkbaar type grond (mg/kg op produktbasis)

a) Zandgronden

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	dec 1981/ jan 1982	mrt/apr 1982	Totaal
range	1,1-7,3	1,1-6,5	1,7-9,0	1,6-5,6	1,1-9,0
mediaan	2,5	2,4	3,4	2,7	2,8
90% waarde	4,4	3,9	4,6	4,4	4,4
n	44	44	44	44	176

b) Kleigronden

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	dec 1981/ jan 1982	mrt/apr 1982	Totaal
range	0,6-8,6	0,8-16	1,0-9,2	1,3-7,5	0,6-16
mediaan	2,8	2,7	3,3	2,8	3,0
90% waarde	5,8	6,6	5,8	5,4	5,8
n	35	35	34	35	139

c) Veengronden

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	dec 1981/ jan 1982	mrt/apr 1982	Totaal
range	3,0-20	2,2-16	2,8-15	2,7-15	2,2-20
mediaan	5,4	6,6	7,3	8,0	6,6
90% waarde	14	9,3	12	11	13
n	20	21	21	21	83

Tabel 3. Het gehalte aan anorganisch bromide in gras (mg/kg op drogestof)

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	Totaal
range	<5-550	<5-220	<5-550
mediaan	29	23	26
90% waarde	110	81	100
n	102	101	203

Tabel 4. Het gehalte aan anorganisch bromide in gras op bedrijven met een vergelijkbaar type grond (mg/kg op drogestof)

a) Zandgronden

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	Totaal
range	5-180	<5-70	<5-180
mediaan	19	18	19
90% waarde	76	38	40
n	44	44	88

b) Kleigronden

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	Totaal
range	<5-180	<5-220	<5-220
mediaan	24	26	25
90% waarde	68	81	68
n	37	36	73

c) Veengronden

	juni/juli 1981	sept/okt 1981	Totaal
range	21-550	16-220	16-550
mediaan	77	50	64
90% waarde	240	150	230
n	21	21	42

Consulentschap voor de Rundveehouderij
en de Akkerbouw voor NW-Friesland,
Postbus 2004,
8901 JA LEEUWARDEN

Consulentschap voor de Rundveehouderij
voor ZO-Friesland,
Postbus 2004,
8901 JA LEEUWARDEN

Consulentschap voor de Rundveehouderij,
Emmastraat 19,
9401 HD ASSEN

Consulentschap voor de Akkerbouw en de
Rundveehouderij,
Lange Nering 68-74,
8302 EE EMMELOORD

Consulentschap voor de Rundveehouderij,
Veemarkt 21-22,
Postbus 10051,
8000 GB ZWOLLE

Consulentschap voor de Rundveehouderij,
Gildemeesterplein 1,
Postbus 9075,
6800 ED ARNHEM

Consulentschap voor de Rundveehouderij,
Postbus 9004,
7000 GD DOETICHEM

Consulentschap voor de Rundveehouderij
en de Akkerbouw,
Stationsstraat 34,
4001 CE TIEL

Consulentschap voor de Rundveehouderij,
Minrebroederstraat 15-17.
Postbus 345,
3500 AH UTRECHT

Consulentschap voor de Rundveehouderij,
Postbus 316,
1800 AH ALKMAAR

Consulentschap voor de Rundveehouderij,
Rosseweg 551,
2803 ZK GOUDA

Consulentschap voor de rundveehouderij
en de Akkerbouw,
Eindhovenseweg 67,
5582 HR WAALRE

Consulentschap voor de Rundveehouderij
en de Akkerbouw,
Postbus 1158,
5004 BD TILBURG

Consulentschap voor de Rundveehouderij
en de Akkerbouw,
Postbus 965,
6040 AZ ROERMOND

Bemonsteringsgebiedenaantal
monstersZuid-Holland/Utrecht/Gelderland:

Venige gebieden tussen Dordrecht en Amsterdam	laaggelegen veengronden	4
	hooggelegen veengronden	4
Westland	lichte, jonge zeeklei	1

Gebied ten noorden van Vlaardingen/Rotterdam	hooggelegen veengronden	1
--	-------------------------	---

Noord-Holland:

Gebied ten noorden v.h. Noordzeekanaal	veengronden	4
--	-------------	---

Gebied ten oosten van Alkmaar "Kop" van Noord-Holland	oude zeeklei	2
	lichte, jonge zeeklei	2
	zware, jonge zeeklei	1

<u>IJsselmeerpolders:</u>	lichte Zuiderzeegronden	3
---------------------------	-------------------------	---

<u>Friesland:</u>	lichte, jonge zeeklei	5
	zware, jonge zeeklei	5
	klei op veen	4
	laaggelegen veen	4

<u>Friesland/Groningen/Drente:</u>	diverse zandgronden	4
	beekgronden, vochtige zandgronden	3

<u>Overijssel/Gelderland:</u>	lichte, jonge zeeklei ten noorden en zuiden van de IJsselmond	2
	beekgronden, vochtige zandgronden	13
	zandontginningsgronden	5

<u>Gelderland/Utrecht:</u>	rivierklei langs IJssel	2
	beekbezinkingsgronden of vochtige zandgronden in de driehoek Amersfoort-Nijkerk-Wageningen	3

<u>Rivierengebied:</u>	lichte rivierklei binnendijks	4
	lichte rivierklei buitendijks	4
	zware rivierklei binnendijks	1
	zware rivierklei buitendijks	1

<u>Brabant/Limburg:</u>	zandontginningsgronden	7
	oude bouwlanden ("Veldgronden")	2
	beekbezinkingsgronden, vochtige zandgronden	4

<u>Limburg:</u>	löss	3
	lichte rivierklei	1

<u>Havenslibgronden:</u>		1
		100

Bedrijf	type grond	Br ⁻ melk				Br ⁻ gras	
		juni/ juli 1981	sept/ okt 1981	dec '81 jan '82	mrt/ apr 1982	juni/ juli 1981	sept/ okt 1981
<u>Consulentschap Leeuwarden (NW-Friesland)</u>							
Jelsum	lichte klei	1,6	2,2	2,6	2,4	24	
Cornjum	lichte klei	2,8	6,4	4,6	5,5	100	
Britsum	lichte klei	3,3	4,3	4,4	4,9	180	
Stiens(-oost)	lichte klei	2,9	2,7	3,4	4,8	40	
Stiens	lichte klei	3,8	3,1	5,0	2,4	32	
Scharnegoutum	zware klei	2,0	3,5	3,5	2,3	11	
Friens	zware klei	2,5	3,6	5,0	4,0	36	
Wijtgaard	zware klei	2,4	2,8	4,3	3,3	24	
Mantgum	zware klei	4,7	4,5	5,8	4,0	30	
Deersum	zware klei	3,2	5,8	4,5	4,5	81	1
<u>Consulentschap Leeuwarden (ZO-Friesland)</u>							
Akmarijp	klei op veen	5,3	4,2	4,6	6,7	120	
Vegelinsoord	klei op veen	5,3	5,1	4,9	6,0	65	
Grouw	klei op veen	3,6	4,9	4,9	7,1	21	
Suawoude	klei op veen	13	16	10	12	230	2
Joure	laaggelegen veen	5,8	6,6	7,3	8,3	66	
Broek (Joure)	laaggelegen veen	4,5	6,3	9,8	7,9	110	
Gersloot	laaggelegen veen	5,4	3,5	8,4	8,5	47	
Tjalleberd	laaggelegen veen	-	2,5	2,8	3,9	31	
Ureterp (Wijnjewoude)	zand, leemgrond	2,4	2,3	3,7	2,1	19	
Ureterp	zandgrond	1,8	1,7	4,0	3,2	13	
<u>Consulentschap Emmeloord</u>							
Rutten	lichte zuid.z.gr.	4,2	1,1	3,0	2,6	39	
Bant	lichte zuid.z.gr.	3,4	2,7	2,8	2,8	29	
Lelystad	lichte zuid.z.gr.	2,4	2,4	-	2,9	29	
<u>Consulentschap Assen</u>							
Westerbork	zandgrond	3,7	1,9	3,6	3,3	10	
Vries	zandgrond	2,1	2,9	4,0	3,5	14	
Gieten	madegronden	3,6	5,3	4,7	4,5	23	
Dwingelo	madegronden	2,4	3,0	3,9	4,4	17	
Vries	madegronden	3,5	1,8	3,6	4,0	26	
<u>Consulentschap Zwolle</u>							
Ommen	zandontgin.gr.	2,4	1,6	2,2	2,0	8	
Ommen	zandontgin.gr.	2,7	3,9	2,8	2,2	5	
Colmschapen	beekgronden	2,9	2,4	3,0	2,2	10	
Diepenveen (Oxe)	beekgronden	3,2	2,4	2,6	2,4	25	
Wesepe	beekgronden	2,5	3,1	2,4	2,7	19	
Wesepe	beekgronden	2,5	2,8	3,6	3,4	33	
Raalte	beekgronden	2,6	2,0	2,7	2,3	36	
Raalte	beekgronden	3,2	1,7	2,0	1,7	16	
Kampen	lichte klei	4,3	6,0	4,4	4,8	21	
Kampen	lichte klei	8,6	8,6	5,5	5,5	68	
<u>Consulentschap Doetichem</u>							
Neede	zandontgin.gr.	2,3	3,9	4,6	3,0	13	
Neede	zandontgin.gr.	2,4	2,8	4,0	3,2	34	

Bedrijf	type grond	Br ⁻ melk				Br ⁻ gras	
		juni/ juli 1981	sept/ okt 1981	dec '81 jan '82	mrt/ apr 1982	juni/ juli 1981	sept okt 1981
<u>Vervolg Consulentenschap Doetichem</u>							
Ruurlo	zandontginningsgronden	2,7	1,9	3,4	2,4	18	12
Ruurlo	beekgr., vocht.zandgr.	2,7	2,2	3,8	2,4	33	23
Hengelo	beekbr., vocht.zandgr.	2,0	1,5	2,8	3,8	44	24
Ruurlo	beekgr., vocht.zandgr.	2,0	1,9	3,6	2,2	13	31
Borculo	beekgr., vocht.zandgr.	3,0	2,8	4,3	3,4	14	6
Lochem	beekgr., vocht.zandgr.	1,1	1,5	2,8	2,0	7	17
Lochem	beekgr., vocht.zandgr.	1,8	1,2	2,5	1,8	16	7
Laren	beekgr., vocht.zandgr.	1,1	1,4	1,7	1,9	6	10
<u>Consulentenschap Arnhem</u>							
Voorst	riv.kl., langs IJssel	1,1	1,2	1,8	1,8	5	8
Brummen	riv.kl., langs IJssel	1,1	1,1	2,1	1,3	< 5	9
Nijkerk	zandgronden	7,3	6,5	5,1	4,6	76	70
Terschuur	zandgronden	7,0	3,6	3,9	3,6	28	38
Lunteren	zandgronden	3,8	2,2	3,9	3,2	34	17
<u>Consulentenschap Utrecht</u>							
Mijdrecht	veengronden	4,5	6,9	5,7	8,0	89	150
Mijdrecht	veengronden	8,5	8,6	14	8,7	77	58
Wilnis	veengronden	5,3	3,8	6,2	8,5	150	50
Wilnis	veengronden	3,0	2,5	4,8	5,8	36	16
<u>Consulentenschap Alkmaar</u>							
Broek in Waterland	klei op veen	20	9,3	15	11	340	64
Monnickendam	klei op veen	17	10	12	15	240	150
Assendelft	klei op veen	14	8,4	10	9,2	550	220
Assendelft	klei op veen	13	7,5	11	9,7	240	105
Barsingerhorn	jonge zeeklei	7,0	3,5	7,1	7,5	47	30
Schagen	jonge zeeklei	3,3	3,2	3,3	2,7	22	16
Wieringerwaard	jonge zeeklei	7,9	6,8	9,2	4,4	63	81
Heerhugowaard	oude zeeklei	3,2	1,9	1,0	2,3	13	42
Beemster	oude zeeklei	3,3	2,7	4,4	2,8	23	22
<u>Consulentenschap Gouda</u>							
Rijpwetering	veengronden	5,4	8,3	6,1	5,8	31	42
Rijpwetering	veengronden	5,0	6,6	8,6	6,3	115	150
Maassluis	veengronden	6,6	7,5	8,4	8,7	70	78
Stolwijk	veengronden	3,1	2,2	5,9	2,7	60	16
Bergambacht	veengronden	3,2	3,4	5,0	4,2	47	39
Naaldwijk	jonge zeeklei	5,8	16	9,2	5,4	47	220
Ridderkerk	havenslib	1,7	5,7	5,0	3,7	12	26
<u>Consulentenschap Tiel</u>							
Echteld	uiterwaard	1,1	1,3	3,2	2,2	6	< 5
	binnenveld					24	11
Bemmel	uiterwaard	1,2	1,6	3,1	2,6	7	7
	binnenveld					26	-
Echteld	binnenveld	1,4	3,5	4,6	4,9	35	57
Haalderen	uiterwaard	0,8	1,6	3,3	2,9	5	8

Bedrijf	type grond	Br ⁻ melk				Br ⁻ gras	
		juni/ juli 1981	sept/ okt 1981	dec '81 jan '82	mrt/ apr 1982	juni/ juli 1981	sept/ okt 1981
<u>Vervolg Consulentenschap Tiel</u>							
Huissen	uiterwaard	1,9	1,7	2,2	2,6	7	9
Driel	binnenveld	1,1	1,2	2,0	1,6	15	12
Culemborg	binnenveld	1,4	1,2	2,6	2,0	11	6
Culemborg	uiterwaard	0,6	0,8	1,8	2,4	6	8
Bergharen	binnenveld	2,0	2,6	3,2	2,8	21	10
Puiflijk	binnenveld	1,6	2,0	3,0	2,4	57	17
<u>Consulentenschap Tilburg</u>							
Heeswijk (Dinther)	beekbezinkingsgrond	2,2	2,1	3,2	3,7	88	23
Heeswijk	beekbezinkingsgrond	1,8	2,4	2,5	1,9	24	26
Berlicum	oude landbouwgrond	1,4	2,1	2,8	2,1	29	12
Berlicum	oude zandbouwland	3,5	3,5	4,0	3,8	34	20
Loosbroek(Dinther)	zandontginningsgr.	1,1	1,1	2,2	1,7	8	< 5
<u>Consulentenschap Waalre</u>							
Budel	lichte zandgrond	5,3	1,8	3,5	3,8	20	11
Budel	lichte zandgrond	1,2	1,3	2,7	1,6	39	20
St. Oedenrode (ZW)	zand, beekbezink.gr.	4,2	3,2	5,0	4,0	78	23
St. Oedenrode (W)	zand, beekbezink.gr.	4,4	3,3	3,8	4,8	85	25
Vlierden	zandgrond	2,7	2,2	2,6	2,7	19	10
Brouwhuis(Helmond)	zandgrond	6,0	6,3	9,0	5,6	180	40
<u>Consulentenschap Roermond</u>							
Sevenum	zand, ontginningsgr.	2,7	1,9	3,5	2,9	11	6
Venlo	zand, ontginningsgr.	1,6	2,8	2,8	2,6	10	< 5
St. Odiliënberg	licht rivierklei	3,2	6,6	3,3	3,6	32	65
Eijsden	löss	2,6	4,0	3,6	2,5	8	17
Margraten	löss	2,8	3,4	3,4	2,3	10	7
Bocholtz	löss	2,8	3,6	2,7	2,1	17	21

- d.w.z. geen monster genomen

INTERN ANALYSEVOORSCHRIFT F 59

(2e oplage dd. 1982-05-11)

DE GASCHROMATOGRAFISCHE BEPALING VAN ANORGANISCH BROMIDE IN MELK, BROOD,
GRAS, SLA EN MENGVOEDER.

Verzendlijst: afd. Normalisatie/harmonisatie, bibliotheek (15x), afd.
Contaminanten (4x), sektorhoofd.

De gaschromatografische bepaling van anorganisch bromide in melk, brood, gras, sla en mengvoeder.

1. Doel en toepasbaarheid

Met de beschreven methode kan anorganisch bromide in monsters melk, brood, gras, sla en mengvoeder bepaald worden. De onderste grens van aantoonbaarheid voor anorganisch bromide bedraagt voor:

melk	: ca. 0,5 mg/kg op produktbasis
mengvoeder en brood	: ca. 0,5 mg/kg op droge stofbasis
gras en sla	: ca. 2,0 mg/kg op droge stofbasis.

2. Principe

Het gemalen en gehomogeniseerde monster wordt opgenomen in verdund zwavelzuur. Het aanwezige anorganische bromide wordt door reactie met ethyleenoxide omgezet in 2-broomethanol. De 2-broomethanol wordt opgenomen in acetonitril en het gehalte wordt gaschromatografisch bepaald.

3. Reagentia

De gebruikte reagentia moeten van een zodanige kwaliteit zijn, dat met een blancobepaling volgens dit voorschrift een chromatogram wordt verkregen dat geen interferenties vertoont met 2-broomethanol.

3.1 Ammoniumsulfaat p.a.

3.2 Natriumsulfaat p.a. (3 uur gegloeid bij 500°C).

3.3 Kaliumbromide p.a. (1 uur gedroogd bij 130°C).

3.4 n-Heptaan p.a.

3.5 Acetonitril p.a. (gedestilleerd).

3.6 di-Isopropylether p.a.

3.7 Ethyleenoxide Fluka (drukhouder in koelkast bewaren).

3.8 Ethyleenoxide-oplossing: 4% in di-isopropylether.

Leid gasvormig ethyleenoxide in 96 ml di-isopropylether tot een totaalvolume van 100 ml (bereid deze oplossing iedere dag vers).

3.9 Zwavelzuur 0,6 N p.a.

Verdun 17 ml 96% suprapur zwavelzuur met water tot 1 L.

3.10 2-Broomethanol-standaardoplossing.

Verdun 1 ml (= 1,76 g) 2-broomethanol 99% naar 176 ml met acetonitril. (Deze oplossing wordt in de koelkast bewaard.) Verdun uit deze 10 mg/ml oplossing iedere 3 maanden een nieuwe werkoplossing van 0,25 µg/ml 2-broomethanol (zie opm. 7.1).

3.11 Kaliumbromide-oplossing.

Weeg af 149,0 mg gedroogde KBr en los dit op in 100 ml water. Verdun voor de recoveryexperimenten uit deze 1000 µg/ml Br⁻ oplossing, afhankelijk van het gehalte in het monster, naar de gewenste concentratie.

3.12 Natriumazide tabletten (Kon. Ned. Zuivelbond FNZ).

1 tablet conserveert ca. 60 ml melk.

3.13 Vloeibare stikstof.

3.14 Demi-water (Milliporekwaliteit).

4. Apparatuur

4.1 Groentesnijmachine.

4.2 Laboratorium-schudapparaat (b.v. DESAGA).

4.3 Droogstoof.

4.4 Kruisslagmolen.

4.5 High-speed mixer (ultra-turrax).

4.6 Medicijnflessen van 30 ml met schroefdop en teflon inlage.

4.7 Medicijnflessen van 100 ml met schroefdop en teflon inlage.

4.8 Gaschromatograaf voorzien van elektron-capture detector (MT 220 of Tracor 550)

waarbij: kolomlengte : 180 cm
kolomdiameter intern: 3 mm
 extern : 6,4 mm
kolomvulling : OV 330 10% op chromosorb WHP 80-100 mesh
draaggas (snelheid) : Argon/methaan 90/10 ca. 30 ml/min
purgegas (snelheid) : Argon/methaan 90/10 ca. 30 ml/min
temperatuur injektor: 150°C
 detektor: 320°C
 oven : 100°C
pulse width : 3
rate : 270.

Bij een versterkerstand (attenuation) van 16×10^2 geeft 1,25 ng 2-broomethanol een response van ca. 50 schaaldelen (LDL = ca. $75 \cdot 10^{-14}$ g/sec).

Bovengenoemde namen en specificaties zijn niet bindend.

5. Werkwijze

5.1 Monstervoorbereiding.

5.1.1 Gras en sla.

Het totale monster of een representatief gedeelte daarvan wordt met vloeibare stikstof bevroren en gehomogeniseerd in de groentesnijmachine. Weeg gelijktijdig met de inweeg voor de bromide-extractie 10,0 g produkt in voor de droge stofbepaling (4 uur bij 105°C). Ga verder als beschreven onder 5.2.

5.1.2 Brood.

Het gehele brood wordt in blokjes gesneden (ca. 2x2x2 cm) en vervolgens 16 uur bij 70°C gedroogd. Vervolgens wordt het monster gemalen in de kruisslagmolen en uitgekruist. Weeg gelijktijdig met de inweeg voor de bromide-extractie 10,0 g produkt in voor de droge stofbepaling (4 uur bij 105°C). Ga verder als beschreven onder 5.2.

5.1.3 Mengvoeder.

Het totale monster of een representatief gedeelte daarvan wordt met de kruisslagmolen gemalen en daarna uitgekruist. Weeg gelijktijdig met de inweeg voor de bromide-extractie 10,0 g produkt in voor de droge stofbepaling (4 uur bij 105°C). Ga verder als beschreven onder 5.2.

5.1.4 Melk.

Bij monstername wordt de melk gekonserveerd met natriumazidetabletten. Direkt vóór het inwegen wordt de melk gehomogeniseerd met de ultraturrax.

Ga verder als beschreven onder 5.2.

5.2 Extractie.

Weeg 4,0 gram van het volgens 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 of 5.1.4 geprepareerde monster in een medicijnfles van 100 ml (opm. 7.3). Voeg aan het monster toe 10 ml H_2SO_4 0,6 N, 20 ml acetonitril en 5 ml van de 4% ethyleenoxide-oplossing in di-isopropylether. Schud gedurende tenminste 1 uur in het schudapparaat.

Breng van de bovenstaande heldere laag 10 ml over in een medicijnflesje van 30 ml en voeg hieraan 2 gram ammoniumsulfaat toe (zie opm. 7.2).

Schud krachtig gedurende 1 minuut. Neem na afscheiding van de twee fasen 5 ml van de bovenstaande vloeistof en breng dit in een medicijnfles van 30 ml. Voeg 1 gram natriumsulfaat toe en laat 30 minuten staan. Vervolgens wordt 5 ml n-heptaan toegevoegd, waarna 1 minuut krachtig wordt geschud om eventueel aanwezig vet te verwijderen. Na afscheiding van de 2 fasen wordt 1 ml van de onderste vloeistoflaag overgebracht in een medicijnfles van 30 ml en verdund tot 5 ml met acetonitril. Van dit extract wordt 5 μ l geïnjecteerd op de gaschromatograaf.

5.3 Blanko-, recovery- en duplo-bepalingen.

Voer bij elke serie monsters enkele blanco-, recovery- en duplo-bepalingen uit. Bij meerdere series enkele herhalingen uit de voorgaande serie. De recovery-bepalingen dienen uitgevoerd te worden op een voldoende hoog niveau ten opzichte van het gehalte in het monster.

6. Berekening

6.1 Voor de berekening van het Br⁻gehalte op produktbasis wordt de volgende formule gebruikt:

$$\frac{hm}{hst} \times Cst \times f \times v \times \frac{S}{a} = \text{mg/kg Br}^- \text{ op produktbasis}$$

6.2 Voor de berekening van het Br⁻gehalte op droge stofbasis wordt de volgende formule gebruikt:

$$\frac{hm}{hst} \times Cst \times f \times v \times \frac{S}{a} \times \frac{100}{\%DS} = \text{mg/kg Br}^- \text{ op droge stofbasis}$$

waarin:

hm = hoogte/oppervlakte van de monsterpiek

hst = hoogte/oppervlakte van de standaardpiek

Cst = concentratie van de werkstandaard 2-broomethanol (0,25 µg/ml)

f = omrekenfaktor van 2-broomethanol naar bromide (= 0,64)

v = volume waaruit het monster wordt geïnjecteerd (ml)

S = volume van de organische fase (25 ml)

a = ingewogen gewicht van het monster (4,0 g)

%DS = percentage droge stof.

7. Opmerkingen

7.1 De nieuw verdunde oplossing wordt gecontroleerd ten opzichte van de oude standaardoplossing.

De EC-response wordt bij elke serie opgetekend in een grafiek.

7.2 Ammoniumsulfaat wordt toegevoegd om ca. 90% van het water te laten uittreden zgn. "uitzouten".

7.3 Voor melk wordt in de praktijk 4 ml gepipetteerd waarbij ervan uitgegaan wordt dat dit overeenkomt met 4 gram.

8. Literatuur

8.1 Heuser S.G. and K. Scudamore Pestic. Sci, 1970, Vol. 1, 244-249.

8.2 Methoden van onderzoek voor bestrijdingsmiddelen (OVR)
3e uitgave 1980.

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

Samenstellers : R.J. van Mazijk, A.H. Roos

RJ *AR*

2-Broomethanol-oplossing in Acetonitril

papiersnelheid : 10 mm/min
koncentratie : 0,25 ug/ml
injectionvolume : 5 ul
retentietijd(rt) : 4,5 min
piekbreedte op $\frac{1}{2}$ hoogte($\frac{1}{2}W$): 2,55 mm
schotelgetal : $\left(\frac{rt}{\frac{1}{2}W}\right)^2 \times 5.54$

schotelgetal = ca.1700

Lowest Detection Limit (LDL = gevoeligheid)

2x ruis. : 1,18 mm
Piekhoogte : 122 mm
massa : 1250 pg 2-broomethanol
f : factor van mm naar sec (=6)

$$LDL = \frac{2x \text{ ruis} \times \text{massa}}{\text{hoogte} \times f \times \frac{1}{2}W} \times 100 = 79 \cdot 10^{-14} \text{ g/sec}$$

