

RIVO

BIBLIOTHEEK  
RIJKSINSTITUUT VOOR  
VISSERIJONDERZOEK

CA 79-04 + *bijlage CA 79-04*  
HET VOORKOMEN VAN BROOM IN VISSERIJ  
PRODUKTEN

Drs. M.A.T. Kerkhoff

*CA 79-04*

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK  
RIJMUIDEN

# RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

Haringkade 1 - Postbus 68 - IJmuiden - Tel. (02550) 1 91 31

Afdeling: **Chemisch Onderzoek**

Rapport: **CA 79-04 + bijlage CA 79-04**  
**HET VOORKOMEN VAN BROOM IN VISSERIJ-  
PRODUKTEN**

Auteur: **Drs. M.A.T. Kerkhoff**

Project: **Opgesteld ten behoeve van de LAC-Stuurgroep  
"Visverontreiniging", in het kader van project  
2-7120 - Spore elementen**

Projectleider: **Mw. Drs. M.A.T. Kerkhoff**

Datum van verschijnen: **februari 1979**

Inhoud:

- 1. Inleiding**
- 2. Monsterverwerking**
- 3. Resultaten**
- 4. Conclusie**
- 5. Referenties**

**DIT RAPPORT MAG NIET GECITEERD WORDEN ZONDER TOESTEMMING VAN DE  
DIRECTEUR VAN HET R.I.V.O.**

1896736

## HET VOORKOMEN VAN BROOM IN VISSERIJPRODUKTEN

<u>INHOUD</u>	<u>Blz.</u>
1. Inleiding	1
2. Monsterverwerking	2
3. Resultaten	2
4. Conclusie	3
5. Referenties	5

## HET VOORKOMEN VAN BROOM IN VISSERIJPRODUKTEN

### 1. Inleiding

In het kader van de Coördinatie Commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen (C.C.R.X.) heeft zich medio 1977 een discussie ontwikkeld over de eventuele schadelijke effecten voor de volksgezondheid van broom in voedingsmiddelen. Over het belang van broom is er onder meer op gewezen:

- . dat er een tendens bestaat om gechloroerde bestrijdingsmiddelen te vervangen door broomverbindingen,
- . dat organische broomverbindingen toxischer zouden zijn dan organische chloorverbindingen,
- . dat de huidige W.H.O. - A.D.I.\* van 1 mg bromide per kg lichaamsgewicht nergens op gebaseerd is, maar dat verwacht moet worden, dat die in de toekomst lager zal komen te liggen op grond van resultaten van toxicologisch onderzoek.

Op grond van deze argumenten heeft de C.C.R.X. gemeend broom te moeten observeren en in het Nationale Meetprogramma op te nemen (1).

Broom komt in de natuur veelal voor als een éénwaardig ion, het bromide-ion. Zo bedraagt het bromide-gehalte van zeewater bijvoorbeeld 68 g/m<sup>3</sup>, tegen enkele tientallen mg/m<sup>3</sup> in zoetwater. In het midden van de 19e eeuw werd bromide als geneesmiddel ontdekt. Het werd onder andere gebruikt voor de behandeling van epilepsie patiënten. De therapeutische werking wordt toegeschreven aan de vervanging van chloride-ionen door bromide-ionen. Deze vervanging geschiedt in alle weefsels, maar veroorzaakt bij te hoge Br<sup>-</sup> concentraties beschadigingen in de hersenen. Als toxisch niveau in het serum van de mens wordt een gehalte van 1,5 g/l genoemd (2). Als geneesmiddel wordt bromide nu niet meer gebruikt.

In Nederland bestaan er normen in de "Residubeschikking" voor het bromide-gehalte in voedingsmiddelen. De eisen zijn gesteld voor wat betreft het totaal anorganisch broom en worden uitgedrukt op basis van vers gewicht. De hoogst toelaatbare hoeveelheid aan broom bedraagt voor diverse groenten en fruit soorten 5 mg/kg. Voorts is in deze "Residubeschikking" bepaald dat:

"gewassen- en ongeschilde aardappelen, onverwerkt graan, ongebuild meel van graan, eieren en eiprodukten, melk en produkten daarvan, vlees en vleeswaren alsmede pluimveevlees", totaal géén broom mogen bevatten met uitzondering van graan waarvoor een maximum gehalte is gesteld van 50 mg/kg.

In zee levende organismen kunnen hoge natuurlijke gehalten aan broom bevatten (3). Het broomgehalte in vis en vooral in schaal- en schelpdieren blijkt hoog te zijn ten opzichte van overeenkomstige dierlijke voedingsmiddelen (bijvoorbeeld ongeveer 3-30 x hoger dan in rundvlees). Een residutolerantie, zoals die welke geldt voor "vlees en vleeswaren alsmede pluimveevlees" zou daarom in principe het einde betekenen voor de consumptie van visserijprodukten. Er zijn dus redenen te over aanwezig voor een onderzoek naar de broomgehalten van diverse visserijprodukten.

\* A.D.I.= Acceptable Daily Intake

Het is evenwel belangrijk om niet alleen naar totaal-broomgehalten te kijken, maar ook een onderscheid te maken tussen bromide en organische broomverbindingen. Voor deze laatste zijn in Nederland nog geen residutoleranties vastgesteld.

In het mariene milieu blijken vele karakteristieke organische broomverbindingen aanwezig te zijn. Het oudste voorbeeld is wel de kleurstof dibroomindigo uit slakken, die als "Royal Purper" in de oudheid reeds grote bekendheid genoot. De laatste tijd worden er steeds meer van deze natuurlijke organohalogeenvbindingen geïdentificeerd en beschreven (4). Op dit moment bedraagt het aantal verbindingen waarvan de structuur is opgehelderd zeshonderdvierenveertig (5).

Op initiatief van de "LAC-Stuurgroep Visverontreiniging" werd in 1978 oriënterend onderzoek verricht naar de totaal-broomgehalten van een vijftal vissoorten. Op grond van de verkregen resultaten werd vervolgens een uitgebreider onderzoek opgezet van nog eens twaalf vissoorten. Bij dit laatste onderzoek werd ook informatie over de in water oplosbare broomverbindingen, grotendeels bestaande uit bromide, verkregen door een waterige extractie van de monsters. In dit rapport worden de resultaten van beide onderzoeken beschreven.

## 2. Monsterverwerking

De vissen werden gefiltreerd, gehomogeniseerd en gevriesdroogd. In de gevriesdroogde vismonsters werden bij het Energie Centrum Nederland (E.C.N.) in Petten de totaal-broomgehalten bepaald met behulp van neutronenactiveringsanalyse. Bij een tweede serie monsters werden de garnalen en mosselen eerst gekookt voordat homogenisatie plaatsvond.

Voor de waterige extractie werd vijf gram gevriesdroogde vis in bewerking genomen. Deze werd in een erlenmeyer met terugvloeiokoeling onder goed roeren 30 minuten gekookt met 40 ml bidest. De waterfase en de vis werden gescheiden met een ultracentrifuge bij 18.000 toeren/min gedurende 30 minuten.

De rest vismonsters werden opnieuw gevriesdroogd en het waterige extract werd ingedampt tot 10 gram; 5 gram van het extract werd tezamen met het oorspronkelijke en het uitgewassen vismonster aangeboden voor een neutronenactiveringsanalyse bij het E.C.N. te Petten.

## 3. Resultaten

Mosselen en garnalen vertoonden bij het eerste onderzoek de hoogste totaal-broomgehalten, waarbij in het geval van de mosselen het schelpwater nog een belangrijke bijdrage geleverd zou kunnen hebben (tabel I). Dit is de reden, dat bij het tweede onderzoek werd uitgegaan van gekookte mosselen.

Bij dit tweede onderzoek was het totaal-broomgehalte in de mosselen echter hoger dan bij de eerste analyse (tabel II). Opvallend hoog waren bij de tweede analyse voorts de gehalten in garnalen (106 mg/kg broom op nat produkt), die veel hoger waren dan bij de eerste analyse (24 mg/kg broom op nat produkt). De andere vissoorten bevatten totaal-broomgehalten

van 2 tot 10 mg/kg nat produkt, met uitzondering van sprout dat een gehalte van 16 mg/kg had.

Opmerkelijk was ook het verschil in de totaal-broomgehalten van aal uit de Grevelingen (9,8 mg/kg) en aal uit het IJsselmeer (3,9 mg/kg).

Tabel I: Totaal-broomgehalten in vis in mg/kg (januari 1978)

Vissoort	Visgrond	Droge stof (g/kg)	tot. broom gevriesdr. pr. (mg/kg)	tot. broom nat produkt (mg/kg)
Mosselen	Waddenzee	212	214	45
Garnalen	Texel	238	100	24
Tong	Texel	244	35	8,5
Kabeljauw	Noordzee	232	26,5	6,2
Snoekbaars	IJsselmeer	213	9,5	2,0

- . Bij de waterige extractie is tijdens de procedure een verlies aan materiaal opgetreden. Des al niet te min varieerde de recovery van van 86 tot 118%, een alleszins bevredigend resultaat, zeker als bedacht wordt dat bij de neutronenactiveringsanalyse fouten kunnen optreden van 3% bij de vismonsters en 5% bij de extracten. De "bromide" en "organisch-broom" gehalten zijn zonder correcties voor de recovery weergegeven in tabel II.
- . Garnalen en mosselen hadden niet alleen de hoogste totaal-broomgehalten, maar bevatten ook de meeste in water oplosbare broomverbindingen ("bromide"). Het percentage "bromide" bedroeg bij de mosselen en garnalen echter slechts respectievelijk 27 en 21% van het totaal aanwezige broom. Dit in tegenstelling tot de andere onderzochte vissoorten, waarbij van het totaal aanwezige broom 46 tot 76% in de waterfase oploste.

#### 4. Conclusies

De huidige W.H.O. - A.D.I. van 1 mg bromide per kg lichaamsgewicht betekent dat een gemiddeld persoon van 60 kg, 60 mg bromide per dag kan opnemen. Dat komt neer op 5-10 kg vis of 1 kg mosselen per dag, een hoeveelheid, die zelfs een grote viseter niet dagelijks eet. Er wordt echter overwogen om de A.D.I. te verlagen. Stel dat bijvoorbeeld een 10-voudige verlaging wordt doorgevoerd dan betekent dit dat door een persoon van 60 kg nog 6 mg bromide kan worden opgenomen. Bij een gemiddeld niveau van 5 mg/kg bromide in vis komen zelfs dan bij de grootste viseters (300 g/dag tegen "normaal" 20 g/dag) nog geen problemen voor: opname 1,5 mg bromide per dag.

Uit het onderzoek is naar voren gekomen dat een belangrijk deel van het broom in de waterfase oplost. Het is nu zaak om te weten of dit inderdaad allemaal bromide is. Een specifieke identificatie van dit bromide-gehalte is dan ook gewenst.

Tabel II: Totaal-broomgehalten in vis in mg/kg (juli 1978)

Vissoort	Visgrond	Droge stof (g/kg)	tot. broom gevroesdr.m.	tot. broom nat produkt	"Bromide" ongecor. nat produkt	"Org. Broom" ongecor. nat produkt	Percentage "Bromide" (%)
Garnalen (gek.)	Waddenzee	261	405	106	25	95	21
Mosselen (gek.)	Hammer	245	247	61	20	53	27
Sprot	Centrale Noordzee	281	57,2	16	11	3,5	76
Wijting	Zuidelijke Noordzee	190	46,5	8,8	5,5	2,5	69
Aal	Grevelingen	277	35,5	9,8	5,8	5,8	50
Schol	Kust Egmond	232	31,2	7,2	4,9	2,4	67
Kabeljauw	Kust Egmond	204	28,2	5,8	3,2	1,8	64
Tong	Kust Egmond	220	26,0	5,7	3,4	1,7	67
Makreel	Zuidelijke Noordzee	278	24,5	7,1	4,9	3,3	60
Haring	Centrale Noordzee	420	16,2	6,8	3,7	4,3	46
Snoekbaars	IJsselmeer	207	11,8	2,4	1,4	0,8	64
Aal	IJsselmeer	336	11,6	3,9	3,0	1,1	73

Ook is het gewenst om over meer gegevens te beschikken inzake de structuur van de in visserijprodukten aanwezige organische broomverbindingen, vooral bij garnalen en mosselen. Lunde (6) vermeldde al dat hoge concentraties van in vet oplosbare broomverbindingen karakteristiek zijn voor mariene organismen (2-60 mg/kg broom in mariene oliën). Bij het vaststellen van normen is het noodzakelijk te weten over welke organische broomverbindingen het gaat, alsmede over hun toxicologische eigenschappen.

#### 5. Referenties

- (1) C.C.R.X. Documenten 77-X-050-B; 78-A-001-A
- (2) J.A. Ewing, W.J. Grant, The Bromide Hazard. Southern Medical Journal 58:148-152 (1965)
- (3) H.J.M. Bowen, Trace Elements in Biochemistry. Academic Press, London and New York (1966)
- (4) J.F. Sinda and J.F. DeBernardis, Naturally Occuring Halogenated Organic Compounds. Lloydia 36:107-143 (1973)
- (5) R.I.V.O.-gegevens
- (6) G. Lunde and J. Gether, Determination of Volatility and Chemical Persistence of lipid-soluble Halogenated Organic Substances in Marine Organisms. Ambio V:180-192 (1976)



Bijlage bij rapport CA 79-04.  
Het voorkomen van broom in visserijprodukten  
Mw. Drs. M.A.T. Kerkhoff.

RESULTATEN VAN DE RONDZENDMONSTERS VAN HET TOTAAL-BROOMONDERZOEK  
IN VISSERIJPRODUKTEN (1978).

Deelnemende instituten en contactpersonen:

- 1      Energie Centrum Nederland  
        Westerduinweg 3  
        1755 LE PETTEN (NH)  
        J. Zonderhuis.
- 2      Keuringsdienst van Waren voor het gebied 's-Gravenhage  
        Prinsegracht 50  
        2512 GA 's-GRAVENHAGE  
        Dr. A.J. Klein Haneveld.
- 3      Rijkszuivelstation  
        Vreewijkstraat 12 b  
        2311 XH LEIDEN  
        Ir. L.G.M.Th. Tuinstra.

Het totaal-broomonderzoek vond plaats in een drietal monsters met sterk uiteenlopende totaal-broomgehalten: mosselen, kabeljauw en snoekbaars.

Bereiding van de monsters.

De mosselen waren afkomstig van de percelen 55 en 56 in de Hammen (Oosterschelde); de kabeljauw werd voor de kust bij Egmond gevangen en de snoekbaars was afkomstig van het Enkhuizerzand (IJsselmeer).

De vis werd gefileerd, gehomogeniseerd en gevriesdroogd. De mosselen werden eerst gekookt en daarna eveneens gehomogeniseerd en gevriesdroogd.

De monsters werden gevriesdroogd aangeboden.

Gebruikte methoden.

1 ECN

Totaal-broom werd bepaald via neutronen activeringsanalyse. De bepaling werd gedaan via de langlevende Br-82 isotoop  $E_{\gamma} = 777$  keV bij een bestraling van 30 min. in de PROF. Ongeveer 1 gram monster werd in bewerking genomen.

2 Keuringsdienst van Waren.

Totaal-broom werd bepaald met behulp van röntgenfluorescentie. De monsters werden, aangezien ze in vacuum ( $<0,1$  mm Hg) gemeten worden, enige tijd in vacuum gedroogd bij ca  $50^{\circ}$  C, waarbij het volgende gewichtsverlies optrad: kabeljauw 1,3%, snoekbaars 2,1%, mosselen 4,7%. Na het drogen werden de monsters gemalen en tot tabletten geperst.

### 3 Rijkszuivelstation.

Totaal-broom werd langs gaschromatografische weg bepaald. Het droge vismonster werd met KOH behandeld en na langzaam verwarmen boven een spiritusvlam verast in een moffeloven bij 500°C gedurende 15 min. De as werd opgenomen in verdund zwavelzuur en overgespoeld met acetonitril. Etheenoxide werd toegevoegd voor een reactie met het tijdens verassing ontstane bromide tot 2-broomethanol. De acetonitril oplossing werd na behandeling met  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en drogen met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , uitgeschud met heptaan om vetresten te verwijderen. De detectie geschiedde gaschromatografisch op een 10% OV-330 kolom bij 100-105°C met een  $^{63}\text{Ni}$  detector. De recovery voor KBr bedroeg 100 tot 105%.

### Resultaten.

De resultaten van de drie laboratoria worden weergegeven in tabel 1. De totaal-broom gehalten van het ECN zijn het hoogst en die van het Rijkszuivelstation het laagst. De gehalten van de Keuringsdienst van Waren zijn 10 tot 12% lager dan de gehalten van het ECN. Een dergelijk constant verschil kan niet worden vastgesteld bij de gehalten van het Rijkszuivelstation. Voor snoekbaars zijn de gehalten naar verhouding lager dan bij mosselen en kabeljauw, terwijl bij kabeljauw de duplo bepalingen ook nog verschillend zijn.

Tabel 1 - Totaal-broom gehalten in mg/kg gevriesdroogd materiaal (1978).

	ECN	KvW	RZS	$\text{KvW} / \text{ECN} \times 100\%$	$\text{RZS} / \text{ECN} \times 100\%$
Mosselen	247	217	158 ; 162	87,9	64,0 ; 65,6
Kabeljauw	28,2	25,2	21,4; 16,8	89,7	75,9 ; 59,6
Snoekbaars	11,8	10,3	5,5; 5,6	87,3	46,6 ; 47,5