

RIVM rapport 609021032/2005

**Nalevering van bestrijdingsmiddelen uit
containergoederen**

T. Knol, M.H. Broekman, E.M. van Putten,
J.W. Uiterwijk, M.R. Ramlal, H.J.T. Bloemen

Contact:

T. Knol

Centrum Inspectieonderzoek, Milieuongevallendienst en Drinkwater (pv.21)

RIVM, Postbus, 3720 BA Bilthoven

e-mail: t.knol@rivm.nl

Dit onderzoek is verricht in opdracht en ten laste van de VROM-Inspectie in het kader van project M/609021 'Raamproject ondersteuning VROM-Inspectie'.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Postbus 1, 3720 BA
Bilthoven, telefoon: 030 - 274 91 11; fax: 030 - 274 29 71

Abstract

Delivery of pesticides from container goods

Goods containers imported into the Netherlands are often treated with such pesticides as methyl bromide, chloropicrine and phosphine. There is always a chance that pesticides absorbed in goods during transport will be released into the air by evaporation during consumer use. In this investigation, commissioned by the VROM Inspectorate, goods such as mattresses, footwear, bags and wood-hewn sculptures were found to be prone to evaporation. This evaporation can, in turn, cause consumers to be unintentionally exposed. Furthermore, evaporation from foodstuffs and medicines can lead to oral ingestion of pesticides and perhaps even changes in the chemical composition of a food or medicine.

Keywords: pesticides, fumigation, containers, consumers, exposure

Rapport in het kort

Nalevering van bestrijdingsmiddelen uit containergoederen

Containers met goederen die in Nederland worden ingevoerd, zijn vaak behandeld met een bestrijdingsmiddel. Veel toegepaste bestrijdingsmiddelen zijn methylbromide en chloorpicrine, en fosfine. De mogelijkheid bestaat dat deze middelen in de goederen terecht komen en uitdampen bij gebruik door consumenten.

In dit onderzoek is gebleken dat goederen zoals matrassen, schoeisel, tassen en beeldjes, nog lange tijd na begassing bestrijdingsmiddelen kunnen uitdampen. Blootstelling van consumenten kan hierdoor onbedoeld optreden. Ook is gebleken dat bij voedingsmiddelen of medicijnen de begassing kan leiden tot orale opname van bestrijdingsmiddelen en wellicht ook tot verandering van de chemische samenstelling van het voedsel of medicijn.

Dit onderzoek is verricht in opdracht van de VROM-Inspectie.

Trefwoorden: bestrijdingsmiddelen, begassing, containers, consumenten, blootstelling

Inhoud

SAMENVATTING	9
LIJST VAN AFKORTINGEN	10
1. AANLEIDING	11
2. DOELSTELLING.....	13
3. OPZET VAN HET ONDERZOEK	15
3.1 FASERING VAN HET ONDERZOEK	15
3.2 AFBAKENING VAN HET ONDERZOEK.....	15
4. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK.....	17
4.1 LITERATUURONDERZOEK	17
4.2 ADSORPTIEGEVOELIGE MATERIALEN.....	17
4.3 SELECTIE EN MONSTERNEMING VAN GEGASTE OBJECTEN	17
4.3.1 <i>Selectie</i>	17
4.3.2 <i>Monsterneming</i>	17
4.4 ANALYSE TEDLAR BAGS	18
4.5 NALEVERINGSONDERZOEK IN DE EMISSIEKAMER.....	18
4.6 VERWERKING VAN DE MEETGEGEVENS	18
5. RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK	21
5.1 LITERATUURONDERZOEK	21
5.2 LIJST ADSORPTIEGEVOELIGE MATERIALEN	21
5.3 GESELECTEERDE OBJECTEN	22
5.4 NALEVERINGSONDERZOEK	23
6. EXTRA ONDERZOEK NAAR AANLEIDING VAN TUSSENTIJDSE RESULTATEN NALEVERINGSONDERZOEK	25
7. BESPREKING VAN DE RESULTATEN.....	27
7.1 CONTAINERONDERZOEK.....	27
7.1.1 <i>Algemeen</i>	27
7.1.2 <i>Bestrijdingsmiddelen</i>	27
7.1.3 <i>Combinaties van bestrijdingsmiddelen</i>	28
7.2 NALEVERINGSONDERZOEK	28
7.3 INTERPRETATIE VAN DE RESULTATEN	30
8. CONCLUSIES.....	33
9. AANBEVELINGEN	35
BIJLAGE 1 GEZONDHEIDSASPECTEN VAN METHYLBROMIDE, CHLOORPICRINE, 1,2- DICHLOORETHAAN, SULFURYLFLUORIDE EN FOSFINE	37
BIJLAGE 2 MONSTERNEMING IN TEDLAR BAGS DOOR MIDDEL VAN DE VAC-U-TUBE.....	42
BIJLAGE 3 TOEGEPASTE VELDMEETMETHODEN IN HET NALEVERINGSONDERZOEK.....	43
BIJLAGE 4 LABORATORIUMANALYSE VAN LUCHTMONSTERS IN TEDLAR BAGS.....	44
BIJLAGE 5 DE EMISSIEKAMER – OPSTELLING VOOR METING VAN NALEVERING VAN GASSEN UIT MATERIALEN	45

BIJLAGE 6	METINGEN VAN DE CONCENTRATIE BESTRIJDINGSMIDDEL IN DE EMISSIEKAMER	47
BIJLAGE 7	THEORETISCHE ACHTERGROND VAN DE NALEVERINGSMETINGEN IN DE EMISSIEKAMER.....	48
BIJLAGE 8	LIJST VAN ALLE IN HET ONDERZOEK.....	49
	BETROKKEN OBJECTEN	49
BIJLAGE 9	ONDERZOEK AAN BEGASTE MEDICIJNEN	55
BIJLAGE 10	ONDERZOEK AAN BEGASTE LEVENSMIDDELEN.....	57

Samenvatting

Uit onderzoek uitgevoerd in 2002 door het RIVM in opdracht van en in samenwerking met de VROM-Inspectie, is gebleken dat een grote diversiteit aan goederen die in containers in Nederland worden ingevoerd, is behandeld met een bestrijdingsmiddel. Sommige van deze goederen zijn niet of nauwelijks gasvrij te krijgen, en blijven gedurende langere tijd bestrijdingsmiddelen zoals methylbromide uitdampen.

Het hier gerapporteerde onderzoek is uitgevoerd in 2004. In het onderzoek is nagegaan of deze uitdamping kan leiden tot blootstelling van mens en milieu aan bestrijdingsmiddelen. Dit onderzoek is gebeurd in opdracht van de VROM-Inspectie.

Het onderzoek bestond uit monsterneming van goederen uit met gasvormige bestrijdingsmiddel(en) behandelde containers, en plaatsing van deze goederen in een emissiekamer, waarin de afgifte van gasvormige bestrijdingsmiddel(en) werd gemonitord. Op deze wijze is het afgiftegedrag van bestrijdingsmiddel(en) uit de monsters vastgesteld.

Uit het onderzoek is gebleken dat:

1. importcontainers zonder wettelijke noodzaak worden behandeld met gasvormige bestrijdingsmiddelen.
2. blootstelling van consumenten aan gasvormige bestrijdingsmiddelen kan plaatsvinden ten gevolge van afgifte van deze verbindingen uit begaste producten. Opname kan optreden via inademing en via de huid.
3. methylbromide en chloorpicrine in driekwart van het aantal onderzochte objecten uitdampen, volgens afgiftepatronen die per object en per verbinding verschillen.
4. consumenten mogelijk een gezondheidsrisico ondervinden van blootstelling aan gasvormige bestrijdingsmiddelen ten gevolge van afgifte van deze verbindingen uit begaste producten.
5. de omvang (blootstellingsduur, concentratie, route etc.) van het mogelijke gezondheidsrisico ten gevolge van genoemde blootstelling op basis van deze onderzoeksresultaten niet goed is te kwantificeren.
6. nog geen uitspraak kan worden gedaan over eventuele afgifte van fosfine uit begaste goederen
7. behalve opname van bestrijdingsmiddelen leidend tot afgifte uit goederen, ook onomkeerbare adsorptie kan plaatsvinden in goederen in containers die met bestrijdingsmiddelen worden behandeld. Bij voedingsmiddelen of medicijnen kan dit leiden tot orale opname van bestrijdingsmiddelen via voedsel of medicijn, en wellicht ook tot verandering van de chemische samenstelling hiervan.

Lijst van afkortingen

RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu

1. Aanleiding

Uit onderzoek¹ uitgevoerd in 2002 door het RIVM in opdracht van en in samenwerking met de VROM-Inspectie, is gebleken dat minstens 21% van de ladingen in containers die in Nederland worden ingevoerd, behandeld zijn met een bestrijdingsmiddel.

Uit praktijkervaringen van de VROM-Inspectie is gebleken dat de goederen die worden gegast zeer divers van aard zijn evenals de verpakkingsmaterialen. In een aantal gevallen is in de praktijk vastgesteld dat diverse goederen en verpakkingen niet of nauwelijks gasvrij te krijgen zijn. Zo zijn er ladingen aangetroffen zoals verhuisgoederen en diverse kunststoffen (onder andere speelgoed), die grote hoeveelheden gas (zoals methylbromide) leken te hebben geadsorbeerd waardoor deze ladingen soms pas na maanden tot een jaar, of in het geheel niet, gasvrij bleken te zijn.

De VROM-Inspectie heeft onvoldoende inzicht in de aard van de risico's, en welke materialen een mogelijk blijvend risico vormen, voor mensen en het milieu door nalevering als gevolg van behandeling met een giftig gas.

Om die reden acht de VROM-Inspectie het noodzakelijk om hiernaar onderzoek te doen. Dit onderzoek is uitgevoerd in 2004, en wordt in dit rapport beschreven.

¹ T. Knol-de Vos, Gasmetingen in importcontainers, RIVM-rapport 609021024, 2003

2. Doelstelling

Het hierna beschreven onderzoek heeft tot doel vast te stellen of uitdamping van bestrijdingsmiddelen uit begaste goederen een risico kan vormen voor mens en/of milieu.

Het betreft goederen die in het buitenland in containers worden gepakt, die vervolgens met gasvormige bestrijdingsmiddelen worden behandeld. Na aankomst in Nederland zijn de containers soms niet gasvrij te krijgen, wat wellicht te verklaren is door uitdamping van bestrijdingsmiddelen uit de lading in de container.

Het onderzoek is nadrukkelijk niet gericht op de vraag in welk tijdsbestek containers met een behandelde lading gasvrij zullen zijn.

3. Opzet van het onderzoek

3.1 Fasering van het onderzoek

In het onderzoek zijn vier verschillende fasen onderscheiden:

1. Literatuuronderzoek naar bekende gegevens ten aanzien van nalevering (uitdamping) van gasen zoals de gebruikelijke bestrijdingsmiddelen, uit begaste materialen.
2. Opstellen van een lijst met objecten die interessant zijn voor dit onderzoek, enerzijds in verband met de materiaal soort van de objecten (zijn er materialen die extra gevoelig zijn voor uitdamping?), anderzijds in verband met gebruik van de objecten (brengt de wijze van gebruik extra blootstellingsrisico's met zich mee?).
3. Selectie en monsterneming van gegaste objecten die voldoen aan het risicoprofiel onder 2. genoemd
4. Naleveringsonderzoek van de bemonsterde objecten in een zogenoemde emissiekamer.

3.2 Afbakening van het onderzoek

Dit naleveringsonderzoek kent een afbakening op het gebied van:

- soorten gasen en beschikbare analysemethoden:
het onderzoek is in eerste instantie beperkt tot de gasvormige bestrijdingsmiddelen methylbromide, fosfine en sulfurylfluoride. Methylbromide en fosfine worden veel toegepast als bestrijdingsmiddel in containers. Van sulfurylfluoride wordt verwacht dat dit steeds vaker gaat worden toegepast. Voor deze drie gasen zijn zowel veldmeetmethoden beschikbaar (voor sulfurylfluoride pas zeer recent ontwikkeld), als laboratoriummeetmethoden waarmee eventuele nalevering van deze gasen in de emissiekamer kan worden gevolgd.
Lopende het onderzoek is gebleken dat chloorpicrine en 1,2-dichloorethaan ook in hoge concentraties in de containerlucht meetbaar waren. Daarop zijn ook veldmetingen op chloorpicrine uitgevoerd. Voor 1,2-dichloorethaan was geen veldmeetmethode beschikbaar. Deze verbinding bleek kruisgevoeligheid te vertonen op de methylbromide-detectiebuis. Laboratoriumanalyse van de containerlucht toonde daarna 1,2-dichloorethaan aan.
- gebruiksdoel van de objecten:
De selectie van onderzoeksobjecten is mede bepaald door het gebruiksdoel van de objecten: nauw contact tussen mens en objectmateriaal, of milieu en objectmateriaal.
- veiligheidsaspecten monsterneming:
De veiligheidsaspecten van de monsterneming, bijvoorbeeld de bereikbaarheid van goederen in de container, hebben mede de selectie van onderzoeksobjecten bepaald.
- afmetingen emissiekamer:
De afmetingen van de emissiekamer bepaalden of onderzoeksobjecten in hun geheel in de emissiekamer (70cm x 30cm x 50cm) konden worden geplaatst. In

sommige gevallen was het mogelijk om objecten tot passende afmetingen te verkleinen, of onderdelen van objecten in de emissiekamer te plaatsen.

- onderzoeksduur:
De tijd gedurende welke de emissie uit een object in de emissiekamer gemeten is, is beperkt tot maximaal 14 dagen. Binnen deze tijdsduur is ten minste waarneembaar welke afgifteprocessen een rol spelen bij de emissie van gassen uit het onderzoeksobject.
- mogelijke uitspraken naar aanleiding van emissieonderzoek:
Naar aanleiding van het emissieonderzoek kan antwoord worden gegeven op de vraag of nalevering van bestrijdingsmiddelen kan plaatsvinden uit begaste objecten zoals deze de eindgebruiker bereiken.
- gasvrij geven van containers:
Het onderzoek geeft geen antwoord op de vraag in welk tijdsbestek containers met een behandelde lading gasvrij zullen zijn. Het gasvrij geven van grote hoeveelheden behandelde ladingen in containers is afhankelijk van factoren zoals de aard van de lading, de weersomstandigheden en de aard en concentratie van het toegepaste bestrijdingsmiddel.

4. Uitvoering van het onderzoek

4.1 Literatuuronderzoek

Het literatuuronderzoek was gericht op de zoektermen nalevering, begassing, methylbromide, fosfine, sulfurylfluoride, vikaan, adsorptie, transport, gezondheid, in de periode van 1985 tot 2003, in een brede set bibliografische bestanden van wetenschappelijke literatuur en rapporten van overheidsinstellingen.

4.2 Adsorptiegevoelige materialen

Met behulp van de resultaten van het literatuuronderzoek is een lijst opgesteld van materialen die volgens literatuurgegevens minder geschikt zijn voor begassing, in die zin dat ofwel in begassingsrichtlijnen gewaarschuwd wordt voor adsorptie en uitdamping door het materiaal, ofwel in onderzoeken aan deze begaste materialen adsorptie en uitdamping van bestrijdingsmiddelen zijn vastgesteld. Deze lijst is in hoofdstuk 5.2 weergegeven.

4.3 Selectie en monsterneming van gegaste objecten

4.3.1 Selectie

Een voorselectie is gemaakt van containers die bij reguliere controle met veldmetingen (zie Bijlage 3) door VROM-Inspectie niet gasvrij zijn bevonden. Vervolgens is door VROM-Inspectie, in overleg met het RIVM, en met raadpleging van de lijst van adsorptiegevoelige materialen, besloten of de inhoud van de container in aanmerking kwam voor beproeving in de emissiekamer. Daarbij waren ook parameters als bijvoorbeeld de afmetingen van de objecten in de container van belang, gezien de beperkte afmetingen van de emissiekamer.

4.3.2 Monsterneming

Geselecteerde objecten zijn bemonsterd door een medewerker van VROM-Inspectie. Hiertoe zijn door deze medewerker eerst ter plaatse metingen aan de lucht in de container verricht. Vervolgens is de container geopend en is met behulp van de Vac-U-Tube een luchtmonster verzameld in een tedlar bag (zie Bijlage 2).

Hierna zijn een of meerdere objecten uit de inhoud van de container geselecteerd voor beproeving in de emissiekamer. De objecten zijn, eventueel in hun handelsverpakking, luchtdicht verpakt in kunststoffolie en samen met de tedlar bag(s) direct vervoerd naar het RIVM.

Tijdelijke opslag van de objecten, in geval de emissiekamer niet direct beschikbaar was, vond plaats in een koelruimte bij een temperatuur van 6 °C. Door metingen is vastgesteld dat in deze koelruimte geen bestrijdingsmiddelen vrijkwamen uit de verpakte objecten.

4.4 Analyse tedlar bags

Ter controle van de resultaten van de veldmetingen zijn de luchtmonsters door middel van GC-MS²-analyse geanalyseerd op het in het veld vastgestelde bestrijdingsmiddel alsook eventuele andere organische componenten (zie Bijlage 4).

4.5 Naleveringsonderzoek in de emissiekamer

Voor het naleveringsonderzoek is door het RIVM een zogenoemde emissiekamer ontwikkeld. In Bijlage 5 is de emissiekamer en de werking ervan gedetailleerd beschreven.

In deze kamer zijn de onderzoeksobjecten geplaatst en is vervolgens onder gecontroleerde omstandigheden (temperatuur, luchtvochtigheid, ventilatievoud) de concentratie van het betreffende bestrijdingsmiddel in de lucht gevolgd door middel van metingen met een gaschromatograaf met een massaspectrometer. In Bijlage 6 is de wijze beschreven waarop on-line de concentratie bestrijdingsmiddel in de emissiekamer is gevolgd.

Op basis van het concentratieverloop in de emissiekamer is vastgesteld of, en zo ja volgens welke processen nalevering van bestrijdingsmiddelen uit het monstermateriaal plaatshad.

Bijlage 7 beschrijft de theorie van de verschillende afgifteprocessen die een rol kunnen spelen bij uitdamping van gasvormige componenten uit producten.

De maximale beproevingstijd in de emissiekamer was veertien dagen. Een aantal objecten is korter beproefd in verband met het waargenomen concentratieverloop in de emissiekamer, dat in die gevallen reeds de benodigde informatie verschaftte om de modelberekeningen te kunnen uitvoeren.

4.6 Verwerking van de meetgegevens

Uit het gemeten concentratieverloop is per object het volgende vastgesteld:

- a) of er sprake is van afgifte door het object van het in de containerlucht aanwezige bestrijdingsmiddel
- b) de totale afgifte in mg bestrijdingsmiddel per kg object
- c) de karakteristieken van de afgifteprocessen die een rol spelen voor het betreffende object
- d) de halfwaardetijd³ van de afgifteprocessen.

De onder de punten b) t/m d) genoemde parameters zijn berekend door de meetgegevens in een bestaand emissiemodel in te voeren, na vastgesteld te hebben dat het waargenomen concentratieverloop daadwerkelijk in het betreffende emissiemodel paste.

² GC-MS: gaschromatografie met massaspectrometrie

³ Halfwaardetijd: de tijd waarin de helft van de totaal aanwezige hoeveelheid bestrijdingsmiddel is uitgedampt

Door deze parameters te bepalen, kon het afgiftegedrag van de beproefde producten vergeleken worden.

5. Resultaten van het onderzoek

5.1 Literatuuronderzoek

Het literatuuronderzoek resulteerde in een lijst met ruim tweehonderd referenties, waarvan de meeste betrekking hadden op blootstelling van arbeiders tijdens, of kort na gassing van bijvoorbeeld voedingsmiddelen en grond.

Slechts zeventien referenties betroffen constatering van nalevering van bestrijdingsmiddelen uit gegaste materialen, met name uit woningen, maar ook uit kunststof waterleidingbuizen. Geen van de referenties beschreef nalevering uit consumentenproducten, net zo min als de nalevering werd gekwantificeerd in de referenties.

5.2 Lijst adsorptiegevoelige materialen

Op basis van de beperkte informatie uit het literatuuronderzoek is een lijst opgesteld van materialen die waarschijnlijk gevoelig zijn voor adsorptie van de in dit onderzoek betrokken gasvormige bestrijdingsmiddelen. Deze materialen zijn in Tabel A opgenomen.

Tabel A: Materialen, gevoelig voor adsorptie van gasvormige bestrijdingsmiddelen

(Schuim)rubber
Piepschuim
Vinyl, cellofaan
Veren, dons
Leer
Wol, garens
Hout, houtskool, papier, koolstof
Beton, sintelblokken (poreus)
Grond
Fruit, noten

Behalve de materiaalsoort speelde ook het gebruiksdoel van objecten een rol bij de uiteindelijke selectie als proefobject in de emissiekamer. De wijze van gebruik kan het blootstellingsrisico immers beïnvloeden: denk bijvoorbeeld aan huidcontact met methylbromide-emitterende objecten, of emissie van gassen uit speelgoed voor jonge kinderen.

In Bijlage 1 is een korte weergave van de gezondheidsaspecten van blootstelling aan methylbromide, chloorpicrine, 1,2-dichloorethaan, sulfurylfluoride en fosfine opgenomen.

Relevante opnameroutes voor methylbromide en chloorpicrine zijn de ademhaling en de huid, en voor opname van 1,2-dichloorethaan, sulfurylfluoride en fosfine vormt de ademhaling een relevante route.

5.3 Geselecteerde objecten

In tabel B zijn de voor beproeving geselecteerde objecten opgenomen, met toegepast bestrijdingsmiddel, en de concentratie hiervan in de container, vastgesteld door middel van GC-MS-analyse van de bemonsterde lucht in tedlar bags.

Tevens is in de tabel per object weergegeven welke opnameroute (ademhaling, huid, mond) het meest waarschijnlijk is gezien de aard van het object.

Tabel B: Geselecteerde objecten en concentraties bestrijdingsmiddelen in de containers

Volg-nummer	Container	Object	MeBr	CP	DCE	SO ₂ F ₂	PH ₃	Overwegende opnameroute
			mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	
1	1	slippers	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling/huid
2	1	sierknikkers	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
3	2	poef	174	1	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling/huid
4	3	medicijnen	7	0,3	0,9	n.d.	n.d.	Mond (spijsvertering)
5	4	bamboe windgong	87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
6	1	schoenen	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling/huid
7	3	tafellopers	7	0,3	0,9	n.d.	n.d.	Ademhaling
8	5	matras	115	3,9	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling/huid
9	3	kussens	7	0,3	0,9	n.d.	n.d.	Ademhaling/huid
10	6	droogbloemen	9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
11	7	kunststof blokjes	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling/huid
12	8	polyresin beeldjes	n.d.	n.d.	36	n.d.	n.d.	Ademhaling
13	9	tasjes	2	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
14	9	fotoalbums	2	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling/huid
15	9	decoratiemateriaal	2	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
16	9	juwelendoosje	2	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
17	10	pistachenoten	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Mond (spijsvertering)
18	9	kaarshouder	2	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
19	11	kerstman-beeldje	n.d.	n.d.	6,2	n.d.	34	Ademhaling
20	1	scheepsmodel	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling
21	1	rugtassen	18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Ademhaling

n.d.= niet gedetecteerd

MeBr = methylbromide

CP=chloorpicrine

DCE=1,2-dichloorethaan

SO₂F₂=sulfurylfluoride (vikaan)

PH₃=fosfine

Op geen van de containers zijn aanwijzingen (stickers, ladingpapieren) gevonden dat de inhoud van de containers onder gas had gestaan.

In geen van de containers is stuw hout gebruikt.

De onderzochte containers bevatten geen goederen die noodzakten, of wettelijk verplichtten tot begassing van de container.

5.4 Naleveringsonderzoek

Het monstermateriaal is gewogen en vervolgens in de emissiekamer geplaatst onder gecontroleerde omstandigheden. Vanaf het moment van plaatsing van het monstermateriaal is de concentratie van het betreffende bestrijdingsmiddel in de emissiekamer gemeten, door elke 30 minuten via een bypass een luchtmonster uit de emissiekamer in een GC-MS aan te zuigen en te analyseren.

Op grond van de analyseresultaten en de bekende instellingen van de emissiekamer is modelmatig berekend:

- a. de totale hoeveelheid bestrijdingsmiddel die wordt afgegeven (in mg bestrijdingsmiddel per kg object), alsook
- b. de karakteristieken van de afgifteprocessen die een rol spelen voor het betreffende object, en
- c. de halfwaardetijd voor de verschillende afgifteprocessen per object.

In tabel C zijn de rekenresultaten van alle beproefde monsters in een verzameltabel opgenomen.

In Bijlage 8 zijn, naast afbeeldingen van alle in het onderzoek betrokken objecten, ook de onderzoeksresultaten per object samengevat vermeld.

Tabel C: Totale afgifte en afgifteprocessen per object, op basis van meetgegevens emissiekamer

Volgnr.	container nummer	Object	totale afgifte (mg/kg)					bestrijdingsmiddel	afgifteprocessen					
			MeBr	CP	DCE	SO ₂ F ₂	PH ₃		A (%)	T _{1/2} (u)	B (%)	T _{1/2} (u)	C (%)	T _{1/2} (u)
1	1	Slippers	2,6	0	0	0	0	MeBr	85	3	0		15	50
2	1	Sierknikkers	8,6	0	0	0	0	MeBr	6	8	94	236	0	0
3	2	Poef	39	0	0	0	0	MeBr	100	1	0		0	
4	3	Medicijnen	0	0	0	0	0	MeBr	0		0		0	
5	4	Bamboe windgong	0,4	0	0	0	0	MeBr	64	2	36	46	0	
6	1	Schoenen	3,6	13	0	0	0	MeBr	5	3	76	27	19	255
								CP	14	60	86	2080	0	
7	3	Tafellopers	0,03	1	0	0	0	MeBr	100	2	0		0	
								CP	23	9	77	108		
8	5	Matras	11	12	0	0	0	MeBr	47	9	5	61	48	7620
								CP	60	43	40	147	0	
9	3	Kussens	1	0	0	0	0	MeBr	100	4	0		0	
10	6	Droogbloemen	0,1	0	0	0	0	MeBr	8	2	92	96		
11	7	Kunststof blokjes	0	0	0	0	0	Nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt
12	8	Polyresin beeldjes	0	0	+	0	0	DCE	-	-	-	-	-	-
13	9	Tasjes	0	43	0	0	0	CP	96	4	4	65	0	
14	9	Fotoalbums	+	+	0	0	0	MeBr/CP	-	-	-	-	-	-
15	9	Decoratiemateriaal	0	0	0	0	0	MeBr/CP	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt
16	9	Juwelendoosje	0	0	0	0	0	MeBr/CP	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt
17	10	Pistachenoten	2,5	0	0	0	0	MeBr	100	28	0		0	
18	9	Kaarshouder	0	0	0	0	0	Nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt
19	11	Kerstman-beeldje	0	0	0,8	0	0	DCE	15	3	4	9	81	139
20	1	Scheepsmodel	0,01	0	0	0	0	MeBr	54	2	46	14	0	
21	1	Rugtassen	0,08	0	0	0	0	MeBr	50	3	50	21	0	

+ = gemeten concentraties te hoog om in model te passen, geen modellering mogelijk

- = gegevens ontbreken omdat afgiftepatroon niet in model past (zeer snelle afgifte)

nvt = niet van toepassing (geen meetbare afgifte)

T_{1/2} = halfwaardetijd

A = snelle afgifteproces (zie bijlage 7)

B = langzame afgifteproces (zie bijlage 7)

C = zeer langzame afgifteproces (zie bijlage 7)

MeBr = methylbromide

CP = chloorpicrine

DCE = 1,2-dichloorethaan

SO₂F₂ = sulfurylfluoride (vikaan)

PH₃ = fosfine

6. Extra onderzoek naar aanleiding van tussentijdse resultaten naleveringsonderzoek

Tijdens het naleveringsonderzoek aan object 4 (medicijnen) werden in de emissiekamer geen gasvormige verbindingen aangetoond. Hiervoor waren twee verklaringen denkbaar:

- a. ofwel er had geen adsorptie van bestrijdingsmiddelen plaatsgehad
- b. ofwel er had een onomkeerbare opname van bestrijdingsmiddelen plaatsgevonden.

Om inzicht hierin te krijgen is, buiten de doelstelling van het naleveringsonderzoek om, nader onderzoek verricht aan object 4. Dit onderzoek is beschreven in Bijlage 9. De onderzoeksresultaten geven aan dat niet alleen een onomkeerbare opname van methylbromide in de medicijnen heeft plaatsgehad, maar dat methylbromide tevens een reactie is aangegaan met de bestanddelen van de medicijnen. Hierdoor is de samenstelling van de medicijnen gewijzigd, en moesten de medicijnen dientengevolge uit de markt worden gehaald ter vernietiging.

Nog tijdens het opstellen van dit rapport werd een container met levensmiddelen aangetroffen waarin methylbromide werd aangetoond. De ervaringen van het hierboven beschreven medicijnenonderzoek indachtig zijn mie, chocoladebiscuits en snoepjes uit deze container onderzocht op methylbromide-gehalte en op afgifte van methylbromide. Bijlage 10 beschrijft dit onderzoek.

Uit de onderzoeksresultaten is gebleken dat mie, chocoladebiscuits en de snoepjes methylbromide bevatten, en dat contaminatie met chloorpicrine niet kan worden uitgesloten.

7. Bespreking van de resultaten

7.1 Containeronderzoek

7.1.1 Algemeen

Op geen van de elf containers waaruit de proefobjecten zijn betrokken, waren aanwijzingen te vinden waaruit bleek dat deze containers begast waren. Wettelijk is voorgeschreven dat begaste containers moeten zijn voorzien van opschriften en gevaarssymbolen waaruit de begassing blijkt.

In geen van de containers is stuwhout gebruikt, net zomin als de aard van de handelsgoederen in de container tot begassing van de container noodzaakte of wettelijk verplichtte.

7.1.2 Bestrijdingsmiddelen

In tabel D is per container weergegeven of, en zo ja welke bestrijdingsmiddelen in de lucht van de betreffende container zijn aangetroffen.

Tabel D: Gasvormige bestrijdingsmiddelen per container

container middel	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Totaal aantal containers per bestrijdingsmiddel
MeBr	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	8
CP	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	4
DCE	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	2
PH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	1
SO ₂ F ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

+ = aangetroffen

- = niet aangetroffen

MeBr = methylbromide

CP = chloorpicrine

DCE = 1,2-dichloorethaan

PH₃ = fosfine

SO₂F₂ = sulfurylfluoride

Fosfine is aangetoond in één container.

Sulfurylfluoride is in dit onderzoek niet in de containers aangetroffen.

In één container (nr. 10) van de elf in het onderzoek betrokken containers is sprake geweest van een vals positieve veldmeting: in de containerlucht zijn geen bestrijdingsmiddelen aangetoond, terwijl de positieve veldmeting wel aanleiding was voor selectie van de container voor monsterneming.

7.1.3 Combinaties van bestrijdingsmiddelen

In acht van de elf in het onderzoek betrokken containers is methylbromide toegepast. Opvallend is dat in vier van deze containers ook chloorpicrine is aangetoond, en dat in één van deze vier containers ook nog aanwezigheid van 1,2-dichloorethaan is vastgesteld.

1,2-Dichloorethaan is aangetoond in twee containers, die beide zogenoemde polyresin beeldjes bevatten. De toepassing van 1,2-dichloorethaan als bestrijdingsmiddel is wel bekend, maar VROM-Inspectie heeft dit in voorgaande jaren niet in zeecontainers aangetroffen. Het is in deze situaties niet vast te stellen of het 1,2-dichloorethaan in het beeldjesmateriaal verwerkt is en uitdampt, of dat deze stof ten gevolge van begassing in de containers meetbaar is. Opvallend is wel dat bij reguliere containeronderzoeken buiten het naleveringsonderzoek om, in 2004 al acht keer 1,2-dichloorethaan is vastgesteld. Voor 1,2-dichloorethaan is geen veldmeetmethode beschikbaar. Het is aan te bevelen om een veldmeetmethode voor deze verbinding te ontwikkelen opdat in de toekomst ook in het veld op 1,2-dichloorethaan kan worden gemeten (zie ook Aanbevelingen).

7.2 Naleveringsonderzoek

In het naleveringsonderzoek zijn objecten met verschillende blootstellingsroutes betrokken. In de helft van de objecten (twaalf) vormt de ademhaling vrijwel de enige opnameroute, in zeven gevallen vormt ook de huid een opnameroute, terwijl de twee overige onderzochte objecten via de mond worden opgenomen.

In Tabel E is weergegeven van welke objecten afgifte van één of meerdere bestrijdingsmiddelen is vastgesteld.

Tabel E: Afgifte van bestrijdingsmiddelen per object

object en containergas		afgegeven gas	MeBr	CP	DCE	SO ₂ F ₂	PH ₃
1	slippers	MeBr	+	-	-	-	-
2	sierknikkers	MeBr	+	-	-	-	-
3	poef	MeBr en CP	+	-	-	-	-
4	medicijnen	MeBr en CP	-	-	-	-	-
5	bamboe windgong	MeBr	+	-	-	-	-
6	schoenen	MeBr	+	+	-	-	-
7	tafelopers	MeBr en CP en DCE	+	+	-	-	-
8	matras	MeBr en CP	+	+	-	-	-
9	kussens	MeBr en CP en DCE	+	-	-	-	-
10	droogbloemen	MeBr	+	-	-	-	-
11	kunststof blokjes	MeBr	-	-	-	-	-
12	polyresin beeldjes	DCE	-	-	+	-	-
13	tasjes	MeBr en CP	-	+	-	-	-
14	fotoalbums	MeBr en CP	+	+	-	-	-
15	decoratiemateriaal	MeBr en CP	-	-	-	-	-
16	juwelendoosje	MeBr en CP	-	-	-	-	-
17	pistachenoten	-	+	-	-	-	-
18	kaarshouder	MeBr en CP	-	-	-	-	-
19	kerstman-beeldje	DCE en PH ₃	-	-	+	-	-
20	scheepsmodel	MeBr	+	-	-	-	-
21	rugtassen	MeBr	+	-	-	-	-
Totaal			13	5	2	0	0

+ = afgifte vastgesteld

- = geen afgifte vastgesteld

MeBr = methylbromide

CP = chloorpicrine

DCE = 1,2-dichloorethaan

SO₂F₂ = sulfurylfluoride

PH₃ = fosfine

Dertien van de onderzochte objecten geven methylbromide af. In vier gevallen van deze dertien is bovendien sprake van chloorpicrine-afgifte.

Eén object geeft uitsluitend chloorpicrine af.

Twee objecten emitteren 1,2-dichloorethaan. Het is niet bekend of deze verbinding als bestrijdingsmiddel in de container is toegepast.

Slechts één met fosfine begast object is onderzocht op nalevering. Er is geen afgifte van fosfine vastgesteld.

Vijf van de eenentwintig beproefde objecten geven geen bestrijdingsmiddelen af; dit betreft vier objecten die met methylbromide en chloorpicrine zijn begast en een object dat met fosfine behandeld is. De niet-emitterende objecten verschillen sterk qua samenstelling: medicijnen, hard kunststof, hout, papier, karton.

Verklaringen voor het niet afgeven van de bestrijdingsmiddelen methylbromide en eventueel chloorpicrine kunnen zijn:

- a. deze objecten hebben geen bestrijdingsmiddelen opgenomen, of
- b. er is sprake van een onomkeerbare opname van bestrijdingsmiddelen

De afgiftepatronen van een bestrijdingsmiddel kunnen per object verschillen; bijvoorbeeld methylbromide in een poef dampt volgens het snelle afgifteproces uit, terwijl methylbromide uit droogbloemen een voorkeur vertoont voor uitdamping volgens het langzame afgifteproces.

Wanneer verschillende bestrijdingsmiddelen op één object zijn toegepast, kunnen deze sterk verschillende afgiftepatronen vertonen.

De halfwaardetijden voor de afgifteprocessen lopen in dit onderzoek op tot ruim 300 dagen (matras). Dat wil zeggen dat pas tien maanden na aankomst in Nederland de helft van de totale hoeveelheid bestrijdingsmiddelen uit de onderzochte matras is uitgedampt.

7.3 Interpretatie van de resultaten

Dit onderzoek is uitgevoerd vanuit de vraag of het denkbaar is dat consumenten blootgesteld worden aan bestrijdingsmiddelen bij gebruik van goederen uit begaste containers. Gezien de in het onderzoek vastgestelde halfwaardetijden is blootstelling van consumenten aan de gebruikte middelen waarschijnlijk. Immers, bij verschillende producten is een halfwaardetijd vastgesteld van meerdere maanden. Gedurende deze tijd zijn de meeste onderzochte goederen via de handel in de huizen van de consumenten terecht gekomen.

De vraag dient zich vervolgens aan wat het risico van deze blootstelling is en of dit een niet acceptabel risico is. Deze vragen zijn niet met dit onderzoek te beantwoorden. Uit de doelstelling van het onderzoek volgt de gehanteerde en beschreven werkwijze.

Deze werkwijze kent voor- en nadelen. Voor de juiste interpretatie van de resultaten moeten de volgende aspecten meegewogen worden.

De metingen aan objecten zijn grotendeels bepaald door wat zich in de praktijk aangediend heeft. De resultaten geven dus een beeld van wat in de praktijk *kan* optreden. Het onderzoek levert geen gegevens op over in welke mate iets optreedt: uit de in Nederland binnenkomende containers zijn begaste goederen gehaald en onderzocht. Van de begaste goederen is telkens één object onderzocht. Wellicht hadden andere goederen in de container een grotere of kleinere nalevering door een andere plaatsing in de container, een ander contactpatroon met de (bron van de) bestrijdingsmiddelen of een andere samenstelling van de goederen.

Er is via metingen vastgesteld dat nalevering van bestrijdingsmiddelen optreedt. De mate waarin de bevolking blootgesteld wordt, is niet onderzocht en geenszins uit dit onderzoek af te leiden. Dat was niet het onderzoeksdoel. In dit onderzoek is vastgesteld óf bestrijdingsmiddelen (in de emissiekamer) uitdampen of niet. De daarbij gemeten concentraties zijn niet representatief voor de mate van blootstelling en daarom niet gerapporteerd. Om het risico voor de bevolking in kaart te brengen moeten de blootstellingsroutes in beeld gebracht worden. Als men dat doet, zal een groot aantal variabelen blijken. De onderzochte producten kennen immers heel verschillende blootstellingsroutes door het gebruik en de omstandigheden van het gebruik:

- schoeisel en kleding leidt tot blootstelling via de huid, naast de blootstelling door inademing van vrijgekomen gassen. Bij kwantificering van de blootstelling moet rekening gehouden worden met zaken zoals de lange contacttijd bij dragen, wassen van kleding, verwijdering door regen op kleding en schoeisel en het effect van andere kleding

- de blootstelling bij matrassen en knuffelbeesten kan groter zijn bij gebruik door de druk die erop uitgeoefend wordt, waardoor lucht met bestrijdingsmiddelen vlakbij de neus uit het materiaal geblazen wordt. Naast deze inademing is er ook huidcontact. De mate van blootstelling wordt mede beïnvloed door de grootte van de kamer, de ventilatie, afdekkende kleding en andere (bed)materialen
- de effecten die bij medicijnen en voedingsmiddelen zijn vastgesteld, zijn van heel andere orde: niet alleen kunnen de bestrijdingsmiddelen in de producten zitten, waarschijnlijk is ook dat deze middelen reageren met de bestanddelen. Welke producten daarbij ontstaan is afhankelijk van het voedingsmiddel en de reactieomstandigheden.

Ondanks alle beperkingen van dit onderzoek om uitspraken te doen over de grootte van het risico blijft de conclusie overeind dat er blootstelling van consumenten aan bestrijdingsmiddelen optreedt door begassing van producten. In de meeste gevallen was deze begassing niet nodig voor het onderzochte product. De blootstelling vindt plaats via inademing, via huidcontact of oraal. De orale blootstelling treedt op bij inname van begaste voedingsmiddelen en medicijnen en betreft dan blootstelling aan de bestrijdingsmiddelen en aan onbekende reactieproducten.

De mate van acceptatie van het risico is een maatschappelijke kwestie die gebaseerd is op de grootte van het risico en de mate waarin het risico nodig is.

8. Conclusies

1. Importcontainers worden zonder wettelijke noodzaak behandeld met gasvormige bestrijdingsmiddelen.
2. Uit dit onderzoek volgt dat blootstelling van consumenten aan gasvormige bestrijdingsmiddelen kan plaatsvinden ten gevolge van afgifte van deze verbindingen uit begaste producten. Opname kan optreden via inademing en via de huid.
3. Van methylbromide en chloropicrine is in dit onderzoek vastgesteld dat deze in driekwart van het aantal onderzochte objecten uitdampen. De afgifte- of uitdampingspatronen verschillen per object en per verbinding.
4. In dit onderzoek is sprake van 1,2-dichloorethaan-afgifte uit twee objecten. Hoewel het niet zeker is of deze nalevering het gevolg is van eerdere begassing met 1,2-dichloorethaan, mag op grond van deze waarneming worden verondersteld dat gebruik van 1,2-dichloorethaan als bestrijdingsmiddel kan leiden tot uitdamping van deze stof.
5. Afgifte van fosfine uit objecten die met dit middel zijn behandeld kon in dit onderzoek niet worden vastgesteld; slechts één object is onderzocht, waarbij geen fosfine-afgifte meetbaar was.
6. De omvang van het mogelijke gezondheidsrisico ten gevolge van genoemde blootstelling aan gasvormige bestrijdingsmiddelen is op basis van deze onderzoeksresultaten niet nauwkeurig te kwantificeren.
7. Indien geen afgifte van bestrijdingsmiddelen wordt gemeten aan objecten uit behandelde containers, dient ten minste voor medicijnen en levensmiddelen onderzocht te worden of deze middelen wellicht onomkeerbaar in deze producten zijn opgenomen.

9. Aanbevelingen

1. Uit dit onderzoek is gebleken dat afgifte van bestrijdingsmiddelen uit begaste materialen daadwerkelijk kan plaatsvinden, waardoor consumenten thuis aan bestrijdingsmiddelen kunnen worden blootgesteld. Gezien de opzet van dit onderzoek is niet vast te stellen of in de praktijk blootstelling aan gevaarlijke concentraties bestrijdingsmiddelen voorkomt. Het is daarom aan te bevelen nader praktijkonderzoek uit te voeren, waarbij de blootstellingsroute via de huid niet verwaarloosd mag worden.
2. Nu vastgesteld is dat afgifte van bestrijdingsmiddelen daadwerkelijk tot blootstelling van de bevolking leidt, is het aan te bevelen om bijvoorbeeld de Gezondheidsraad te vragen om een advies met betrekking tot de wenselijkheid van deze situatie, mede gezien de vermijdbaarheid van de blootstelling (het tot nu toe ontbreken van enige wettelijke verplichting of noodzaak tot begassing), en afgezien van de vraag of het gezondheidsrisico kan worden vastgesteld.
3. Aangetoond is dat onomkeerbare opname van methylbromide of chloorpicrine in levensmiddelen kan plaatsvinden. Het is niet bekend of dit ook voor fosfine geldt. Het is aan te bevelen nader onderzoek uit te voeren naar:
 - opname van fosfine in levensmiddelen;
 - risico's van inname van fosfine-houdende levensmiddelen;
 - risico's van inname van methylbromide- of chloorpicrine-houdende levensmiddelen;
 - levensmiddelen die zijn gegast met de diverse gassen.
4. Nader onderzoek naar eventueel (een toename van het) gebruik van 1,2-dichloorethaan als bestrijdingsmiddel in containers is aan te bevelen. Dit is een verbinding waarop nog niet standaard metingen worden uitgevoerd door gassingsbedrijven, en waarvoor ook nog geen veldmeetmethode beschikbaar is.
5. Het is aan te bevelen een veldmeetmethode voor 1,2-dichloorethaan in lucht te ontwikkelen, opdat in de toekomst containers ook op deze verbinding in het veld kunnen worden onderzocht.

Bijlage 1 Gezondheidsaspecten van methylbromide, chloorpicrine, 1,2-dichloorethaan, sulfurylfluoride en fosfine

Methylbromide

Methylbromide is giftig bij inademing en kan in lage concentraties narcotische effecten opwekken. Symptomen die na blootstelling kunnen optreden, zijn onder andere: duizeligheid, hoofdpijn, misselijkheid, evenwichtstoornissen, irritatie van de ademhalingswegen. Methylbromide kan ook inwerken op het centraal zenuwstelsel en bij hoge concentraties zelfs leiden tot overlijden als gevolg van een ademstilstand.

Normen

De ATSDR heeft voor acute en subchronische blootstelling – dus tot max. een jaar – een Minimal Risk Level (MRL) vastgesteld van 0,05 ppm (50 ppb). Voor chronische blootstelling is het MRL een factor 10 lager, dus gelijk aan 5 ppb. Het MRL geldt in beide gevallen voor blootstelling gedurende 7 dagen per week en 24 uur per dag. Opgemerkt dient te worden dat methylbromide ook wordt opgenomen via de huid. Deze opname is onder andere afhankelijk van doorbloeding, vochtigheid en bedekking van de huid. Bij een relatief groot lichaamsoppervlak in relatie tot het gewicht (bijvoorbeeld bij babies) is het denkbaar dat huidopname substantieel bijdraagt aan de belasting van het lichaam. Deze bijdrage is met de huidige beperkte gegevens niet te schatten of te modelleren

Voor werknemers is een MAC-waarde voor methylbromide vastgesteld, bij welke concentratie een werknemer bij een blootstellingsduur van 8 uur per dag, gedurende maximaal 40 uur per week, een arbeidsleven lang moet kunnen werken zonder daar nadeel van te ondervinden voor zijn gezondheid. Deze MAC-waarde bedraagt 0,250 ppm methylbromide.

Referenties:

Anon. (2001) Evaluated OECD data on methyl bromide.

Hertel R.F. and Kielhorn T. (1995) Methyl bromide. Environmental Health Criteria 166. IPCS/WHO.

Normal K.N.T. (2000) The persistence of methylbromide residues in rice, dried fruits, seeds and nuts following laboratory fumigation. Pest manag Sci 56: 154-158.

Norman K.N.T., Scudamore K.A., Matthews W.A. and Wilson M.F. (1995) Determination of methyl bromide residues in stored foods using automated headspace gas chromatography. Pest Sci 44: 309-316.

Chloorpicrine

Chloorpicrine is een vluchtige stof die bij inademing sterk irriterend is voor ogen, neus, keel en ademhalingswegen. Opvallend is de traanopwekkende werking. Het gebruik van chloorpicrine als insecticide gaat terug tot het begin van de twintigste eeuw. In de Tweede Wereldoorlog is chloorpicrine gebruikt als oorlogsgas. Inademing van chloorpicrine leidt zoals gezegd tot irritatie en daarnaast tot misselijkheid en braken. Longbeschadiging treedt vooral op in de middelgrote en kleine bronchiën, longoedeem is meestal de sterfteoorzaak. Expositie kan ook leiden tot inhalatoire sensibilisatie.

Normen

Voor chloorpicrine zijn geen orale grenswaarden beschikbaar. Inhalatoire grenswaarden zijn beperkt tot acute waarden voor calamiteitsituaties. Deze zgn. Rampeninterventiewaarde zijn als volgt:

Voorlichtingsrichtwaarde (VRW): 0,2 mg/m³ (oogirritatie)
Alarmeringsgrenswaarde (AGW): 2 mg/m³ (oogirritatie)
Levensbedreigende waarde (LBW): 10 mg/m³ (sterfte dieren)

Deze grenswaarden gelden voor eenmalige exposities van één uur. De enige bekende grenswaarde voor langere expositieduur is de arbeidstoxicologische MAC-waarde. Deze bedraagt 0,7 mg/m³. Deze waarde is gebaseerd op zeer beperkte gegevens (Amerikaanse TLV beoordeling).

Referenties:

ACGIH (1991) Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Indices and Biological Exposure Indices. Sixth Edition, Volume 1.

BCPC (2002) The Pesticide Manual 2002-2003. Twelfth Edition, British Crop Protection Council.

ERPG (1999) Emergency Response Guidelines Chloropicrin, dated 1999.

GGD (2000) Beknopte stofdocumenten interventiewaarden gevaarlijke stoffen: Chloorpicrine (versie 2000, pagina 76). GGD Rotterdam.

WHO (2003) Chloropicrin in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/52.

1,2-Dichloorethaan

Dit aangenaam geurende vluchtige oplosmiddel werkt bij eenmalige of herhaalde blootstelling in op diverse orgaansystemen: lever, nieren, zenuwstelsel, het cardiovasculaire systeem, immuunsysteem. Waargenomen symptomen bij humane intoxicaties omvatten onder andere onderdrukking van het centrale zenuwstelsel, misselijkheid en braken, ademhalingseffecten, lever- en nierschade. Bij letale intoxicaties was de veronderstelde doodsoorzaak meestal hart-aritmie. In toxicologisch onderzoek van langere duur zijn genotoxiciteit (aantasting erfelijk materiaal), carcinogeniteit en schadelijke werking op de zwangerschap en de reproductie gebleken.

Normen

Door het RIVM is in 2001 chronische grenswaarde voor lucht (TCL) voorgesteld van $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en een chronische orale grenswaarde (TDI) van $14 \mu\text{g}/\text{kg}$ lichaamsgewicht/dag (beide gebaseerd op de genotoxisch-carcinogene werking). Specifieke grenswaarden voor kortdurende exposities ontbreken.

Referenties:

ATSDR (2001) Toxicological Profile for 1,2-Dichloroethane. Agency of Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services.

RIVM (2001) Re-evaluation of human-toxicological Maximum Permissible Risk levels. RIVM rapport nr. 711701025, d.d. Maart 2001.

Sulfurylfluoride

Sulfurylfluoride is een kleurloos en geurloos gas. De stof werkt onderdrukkend op het zenuwstelsel. Intoxicatiesymptomen bestaan uit sufheid, trage motoriek en spraak, misselijkheid, braken, buikpijn, dronken gevoel, jeuk, stuip trekkingen. Bij hoge concentraties doet zich irritatie van de ademhalingswegen voor of respiratoir falen. Huidcontact is ongevaarlijk maar contact met de vloeibare vorm kan pijnreacties veroorzaken als gevolg van de snelle verdamping. De lange termijn effecten zijn dezelfde als die van fluoride, dat wil zeggen aantasting van het skelet en het gebit.

Normen

Voor deze stof zijn geen gezondheidkundige normen bekend.

Referenties:

EXTOXNET (Extension Toxicology Network). Pesticide Information Profiles: sulfuryl fluoride. <http://extoxnet.orst.edu/pips/sulfuryl.htm>

Fosfine

Fosfine is primair een stofwisselingsgif: het werkt in op belangrijke enzymen in het ademhalingsstelsel van lichaamscellen met als gevolg inwendige verstikking. Bovendien kan bij inhalatie een plaatselijke werking verwacht worden op de luchtwegen. De symptomen bij letale concentraties zijn: verlaging van de bloeddruk en collaps. Bij iets lagere concentraties doet zich longoedeem voor dat ook letaal kan zijn. Verder kunnen zich bij acute intoxicaties ernstige afwijkingen voordoen in hersenen, hart, lever en nieren.

Normen

Door het RIVM zijn in 1996 toxicologische grenswaarden voor de algemene bevolking afgeleid voor fosfine. Voor blootstellingen aan fosfine met een duur van maximaal 24 uur leidde het RIVM een grenswaarde voor de algemene bevolking af van $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Voor blootstellingen aan fosfine met een duur van maximaal 2 weken leidde het RIVM een grenswaarde voor de algemene bevolking af van $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Voor chronische blootstellingen aan fosfine (tot levenslang) stelde het RIVM een grenswaarde voor de algemene bevolking vast van $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Referenties:

RIVM (1996) Containerontsmettingen met fosfine - Afleiding van inhalatoire grenswaarden. Ad hoc-advies RIVM/CSR, d.d. april 1996.

RIVM (2000) Toxicologisch profiel voor Fosfine. Ad hoc-advies RIVM/CSR, d.d. 20 september 2000.

Bijlage 2 Monsterneming in tedlar bags door middel van de Vac-U-Tube

Figuur 1 is een afbeelding van de Vac-U-Tube.

Figuur 1: Vac-U-Tube



De Vac-U-Tube werkt als volgt:
In de cilinder van de Vac-U-Tube wordt een lege tedlar bag aanbebracht. Door middel van de plunjer wordt in de cilinder een vacuüm gecreëerd, waardoor de tedlar bag uitzet, en zich vult met lucht uit de te bemonsteren atmosfeer.
Vervolgens wordt de tedlar bag afgesloten en uit de cilinder verwijderd.
De tedlar bag wordt voorzien van een monstercode en bij omgevingstemperatuur getransporteerd naar het analyselab.

Bijlage 3 Toegepaste veldmeetmethoden in het naleveringsonderzoek

- Detectiebuizen

Detectiebuizen werken volgens het verkleuringsprincipe. De te detecteren verbinding gaat een kleurreactie aan met stof(fen) in de detectiebuis, en de intensiteit van de verkleuring is een maat voor de concentratie van deze verbinding in de aangezogen lucht.

Er zijn in dit onderzoek detectiebuizen gebruikt voor methylbromide-metingen, chloorpicrine-metingen en sulfurylfluoride-metingen.

Voor het gebruik van detectiebuizen geldt dat er een zekere kruisgevoeligheid bestaat, waardoor een verkleuring kan optreden ten gevolge van de aanwezigheid van andere verbindingen in de lucht dan, in dit geval, methylbromide, chloorpicrine of sulfurylfluoride. De verkleuring kan, maar hoeft niet noodzakelijkerwijs, af te wijken van de gebruikelijke verkleuring ten gevolge van aanwezigheid van methylbromide, chloorpicrine of sulfurylfluoride.

- Elektrochemische cel

In een elektrochemische cel wekken moleculen van de te bepalen verbinding een spanningsverschil op, evenredig met de concentratie van deze verbinding in de lucht. Afhankelijk van de te detecteren component is de specifieke elektrochemische cel meer of minder gevoelig voor interferentie door andere verbindingen.

In dit onderzoek is gebruik gemaakt van een elektrochemische cel voor metingen op fosfine.

Bijlage 4 Laboratoriumanalyse van luchtmonsters in tedlar bags

Voor de analyse van methylbromide, chloorpicrine en sulfurylfluoride in lucht wordt uit een tedlarbag 50 ml luchtmonster geanalyseerd met een gaschromatograaf met een massaspectrometer.

Hierbij wordt het monster gescheiden op een capillaire kolom in de gaschromatograaf en gedetecteerd met een massaspectrometer in de electron impact mode. Het full scan bereik is 29 – 300 m/z. Kwantificering gebeurt ten opzichte van een 0,5 ppm sulfurylfluoride standaard en 0,1 ppm methylbromide standaard in een tedlar bag, en een 0,24 ppm chloorpicrine standaard in een canister.

De overige componenten zijn geïdentificeerd met de NIST bibliotheek (120. 000 componenten) en AMDIS deconvolutie techniek. Koolwaterstoffen die deel uit maken van de TO-14 standaard (onder andere 1,2-dichloorethaan) zijn ten opzichte van deze standaard-concentraties gekwantificeerd.

Bijlage 5 De emissiekamer – opstelling voor meting van nalevering van gassen uit materialen

Het te onderzoeken materiaal bevindt zich in het emissievat met een inhoud van circa 200 l, dat met gezuiverde buitenlucht met een instelbaar debiet (tot 45 l/min, gecontroleerd met behulp van mass flow controllers) gespoeld wordt. Uit deze luchtstroom wordt elke dertig minuten een monster genomen voor analyse. Een tweede circuit zorgt voor optimale menging van de ingeleide schone lucht en de geëmitteerde gassen. De temperatuur wordt stabiel gehouden op 30 °C.

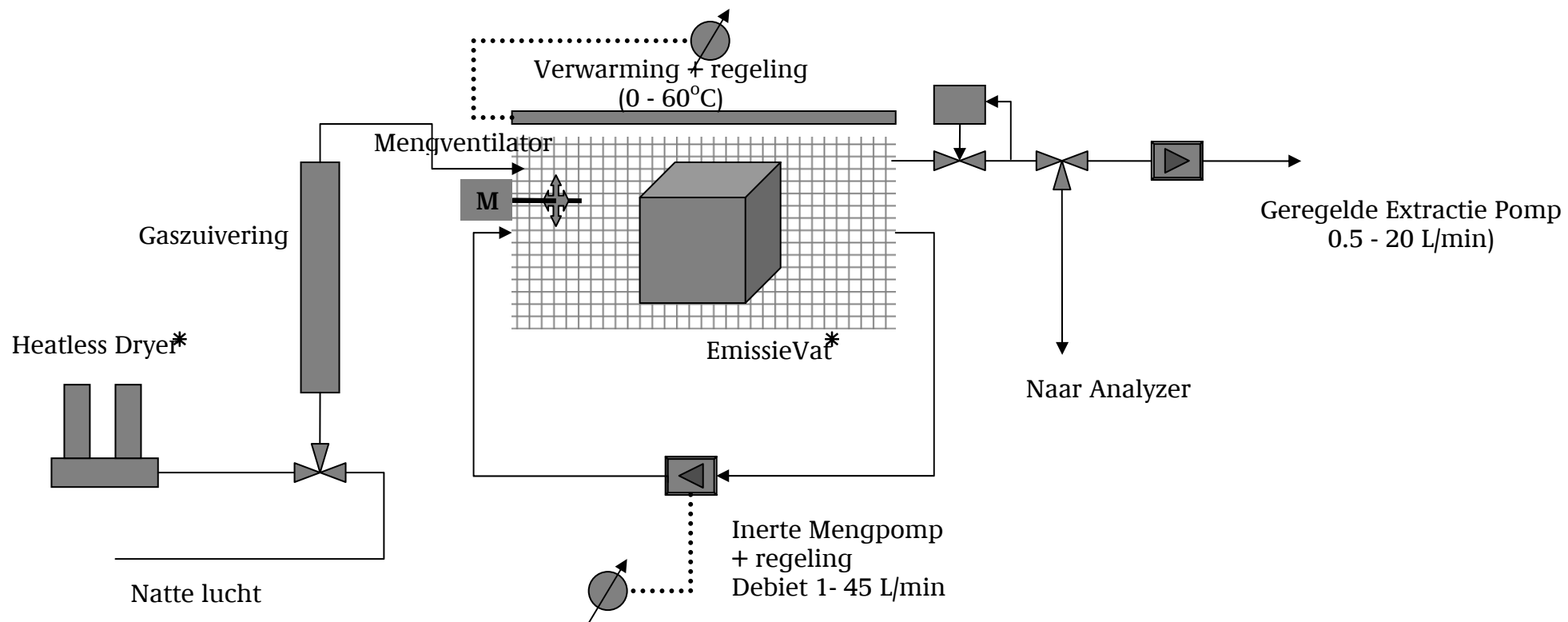
Een afbeelding van de lege emissiekamer is hieronder gegeven.

Figuur 2: Emissiekamer



Een schematische weergave van de opstelling is op de volgende bladzijde gegeven.

Schema Emissievat opstelling



Bijlage 6 Metingen van de concentratie bestrijdingsmiddel in de emissiekamer

- Methylbromide, chloorpicrine, 1,2-dichloorethaan en sulfurylfluoride
Voor het volgen van het concentratieverloop van verbindingen (methylbromide, chloorpicrine, 1,2-dichloorethaan en sulfurylfluoride) in de lucht in de emissiekamer is ieder half uur een luchtmonster (50 ml) uit de emissiekamer getrokken met behulp van een aanzuigpomp in een gaschromatograaf met een massaspectrometer.

Het luchtmonster wordt vervolgens direct geanalyseerd volgens de in Bijlage 4 beschreven analysemethode.

- Fosfine

De fosfine-concentratie in de lucht in de emissiekamer is op een andere wijze gevolgd. Hiertoe is elke 30 minuten een luchtmonster van 62,5 ml uit de emissiekamer op een Thermosorptie-buis (AirToxic tube) gebracht. De buis is vervolgens geanalyseerd op een gaschromatograaf met een massaspectrometer met thermodesorptiesampler, met gebruikmaking van een blanco en ten opzichte van twee fosfine-standaarden (28 ppb en 500 ppb).

Bijlage 7 Theoretische achtergrond van de naleveringsmetingen in de emissiekamer

Bij de bepaling van de hoeveelheid fumigant die beschikbaar is in het te testen materiaal wordt uitgegaan van het principe dat fumigant die is opgeslagen in het materiaal beschikbaar komt op een manier waaruit een aantal kenmerken van deze processen afgeleid kunnen worden.

De basis vormt een goed gecontroleerde omgeving waarin het materiaal wordt geplaatst en de luchtstroom waarmee gedesorbeerd fumigant wordt afgevoerd. Door de temperatuur van het materiaal en snelheid van de luchtstroom binnen zekere marges te houden worden de processen waardoor de fumigant door het materiaal wordt afgegeven constant gehouden.

Aangenomen wordt dat de afgifteprocessen onder deze omstandigheden alleen nog bepaald worden door de hoeveelheid fumigant die in het materiaal beschikbaar is. Omdat de hoeveelheid fumigant in de loop van de tijd door afgifte minder wordt, zal ook de afgifte minder worden. Door regelmatige metingen uit te voeren van de concentraties in de lucht rondom het materiaal wordt deze afname zichtbaar en daarmee de karakteristieken van de afgifteprocessen.

De aard van de afgifteprocessen kan niet worden vastgesteld met deze karakteristieken. In dit onderzoek worden drie afgifteprocessen onderscheiden, namelijk een snel proces (A), een langzaam proces (B) en een zeer langzaam proces (C). Doorgaans zullen deze processen bestaan uit desorptie (een relatief snel proces), diffusie en migratie (langzame processen). In deze aanpak wordt een aantal aannames gedaan die gecontroleerd worden met behulp van de modelbenadering waarmee de karakteristieken van de processen worden berekend.

Aan de hand van de karakteristieken kan de hoeveelheid totaal beschikbare hoeveelheid fumigant, die door ieder van deze processen wordt afgegeven, en de snelheid waarmee dit onder de ingestelde omstandigheden gebeurt (gekenmerkt door de halfwaarde tijd) worden berekend.

De ontwikkeling van de emissiekamer en de methode voor emissiemetingen uit goederen is beschreven in het RIVM-rapport (in voorbereiding) Assessment of emission of fumigants from consumerproducts, door H.J.T. Bloemen, M.R. Ramlal, J.W. Uiterwijk, E.M. van Putten.

Bijlage 8 Lijst van alle in het onderzoek betrokken objecten

Naast de afbeelding van elk object worden zeer kort de resultaten van het naleveringsonderzoek vermeld. In het afgiftepatroon worden drie processen onderscheiden; in de resultaten wordt vermeld voor het betreffende object welke processen in welke mate een rol spelen.

Object 1: Slippers

**Totale afgifte:**

Methylbromide: 2,6 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

85% snel, $T_{1/2}$ = 3uur15% zeer langzaam, $T_{1/2}$ = 3uur

Object 2: Sierknikkers

**Totale afgifte:**

Methylbromide: 8,6 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

6% snel, $T_{1/2}$ = 8uur94% langzaam, $T_{1/2}$ = 236 uur

Object 3: Poef

**Totale afgifte:**

Methylbromide: 39 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

100% snel, $T_{1/2}$ = 1uur

Object 4: Medicijnen

Totale afgifte:
geen afgifte

Afgiftepatroon:
Niet van toepassing

Object 5: Bamboe windgong

Totale afgifte:
Methylbromide: 0,4 mg/kg

Afgiftepatroon:
Methylbromide:
64% snel, $T_{1/2}$ = 2uur
36% zeer langzaam, $T_{1/2}$ = 46uur

Object 6: Schoenen

Totale afgifte:
Methylbromide: 3,6 mg/kg
Chloorpicrine: 13 mg/kg

Afgiftepatroon:
Methylbromide:
5% snel, $T_{1/2}$ = 3uur
76% langzaam, $T_{1/2}$ = 27 uur
19% zeer langzaam, $T_{1/2}$ = 255 uur
Chloorpicrine:
14% snel, $T_{1/2}$ = 60uur
86% langzaam, $T_{1/2}$ = 2080 uur

Object 7: Tafellopers

Totale afgifte:
Methylbromide: 0,03 mg/kg
Chloorpicrine: 1 mg/kg

Afgiftepatroon:
Methylbromide:
100% snel, $T_{1/2}$ = 2uur
Chloorpicrine:
23% snel, $T_{1/2}$ = 9uur
77% langzaam, $T_{1/2}$ = 108uur

Object 8: Matras

**Totale afgifte:**

Methylbromide: 11 mg/kg

Chloorpicrine: 12 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

47% snel, $T_{1/2}$ = 9 uur5% langzaam, $T_{1/2}$ = 61 uur48% zeer langzaam, $T_{1/2}$ = 7620 uur

Chloorpicrine

60% snel, $T_{1/2}$ = 43uur40% langzaam, $T_{1/2}$ = 147 uur

Object 9: Kussens

**Totale afgifte:**

Methylbromide: 1 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

100% snel, $T_{1/2}$ = 4 uur

Object 10: Droogbloemen

**Totale afgifte:**

Methylbromide: 0,1 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

8% snel, $T_{1/2}$ = 2 uur92% langzaam, $T_{1/2}$ = 96 uur

Object 11: Kunststof blokjes

**Totale afgifte:**

Geen afgifte

Afgiftepatroon:

Niet van toepassing

Object 12: Polyresin beeldjes



Totale afgifte:

Dichloorethaan: zeer hoog

Afgiftepatroon:

Dichloorethaan

Afgiftegegevens passen niet in model

Object 13: Tasjes



Totale afgifte:

Chloorpicrine: 43 mg/kg

Afgiftepatroon:

chloorpicrine:

96% snel, $T_{1/2}$ = 4 uur

4% langzaam, $T_{1/2}$ = 65 uur

Object 14: Fotoalbums



Totale afgifte:

Methylbromide: zeer hoog

Chloorpicrine: zeer hoog

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

Afgiftegegevens passen niet in model

Chloorpicrine:

Afgiftegegevens passen niet in model

Object 15: Decoratiemateriaal



Totale afgifte:

Geen afgifte

Afgiftepatroon:

Niet van toepassing

Object 16: Juwelendoosje

**Totale afgifte:**

Geen afgifte

Afgiftepatroon:

Niet van toepassing

Object 17: Pistachenoten

**Totale afgifte:**

Methylbromide: 2,5 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

100% snel, $T_{1/2}$ = 28 uur

Object 18: Kaarshouder

**Totale afgifte:**

Geen afgifte

Afgiftepatroon:

Niet van toepassing

Object 19: Kerstman-beeldje

**Totale afgifte:**

Dichloorethaan: 0,8 mg/kg

Afgiftepatroon:

Dichloorethaan:

15% snel, $T_{1/2}$ = 3uur4% langzaam, $T_{1/2}$ = 9uur81% zeer langzaam, $T_{1/2}$ = 139 uur

Object 20: Scheepsmodel



Totale afgifte:

Methylbromide: 0,01 mg/kg

Afgiftepatroon:

Methylbromide:

54% snel, $T_{1/2}$ = 2uur

46% langzaam, $T_{1/2}$ = 14uur

Object 21: Rugtassen



Totale afgifte:

Methylbromide: 0,08 mg/kg

Afgiftepatroon

Methylbromide:

50% snel, $T_{1/2}$ = 3uur

50% langzaam, $T_{1/2}$ = 21uur

Bijlage 9 Onderzoek aan begaste medicijnen

Op 13 april 2004 zijn medicijnen bemonsterd uit een begaste container. Tevens is de lucht uit deze container bemonsterd in een tedlar bag.

Analyse van het luchtmonster toonde een methylbromideconcentratie aan van 7 mg/m^3 , en een chloorpicrineconcentratie van $0,27 \text{ mg/m}^3$, en daarnaast talrijke andere gechloreerde koolwaterstoffen.

Op grond van deze analyseresultaten werd geconcludeerd dat de container met methylbromide met chloorpicrine was gegast. Chloorpicrine wordt vaak als geurstof toegevoegd aan methylbromide.

De begassing zou tot gevolg kunnen hebben gehad dat bestrijdingsmiddelen tot binnenin de producten in de container waren doorgedrongen.

Een onderzoek naar afgifte van de bestrijdingsmiddelen uit de medicijnen in de emissiekamer resulteerde in niet-meetbare concentraties methylbromide en chloorpicrine.

Dit zou kunnen betekenen dat:

- a. de bestrijdingsmiddelen NIET waren doorgedrongen in de medicijnen, of dat
- b. de bestrijdingsmiddelen onomkeerbaar waren opgenomen in de medicijnen.

Deze veronderstellingen hebben geleid tot het hierna beschreven nader onderzoek naar de samenstelling van de begaste medicijnen.

Doel:

Vaststellen of medicijnen gecontamineerd zijn als gevolg van begassing met methylbromide van de container waarin de medicijnen zijn vervoerd

Onderzoeksmateriaal

Het onderzoeksmateriaal bestond uit medicijnen met de merknaam Haloperidol met de werkzame stof butyrofенon. Het onderzoeksmateriaal is voorafgaand aan dit contaminatie-onderzoek, beproefd in de emissiekamer. In de emissiekamer werden geen meetbare concentraties methylbromide en chloorpicrine vastgesteld. Volgens opgave van de leverancier van de medicijnen bevat Haloperidol geen broomhoudende verbindingen.

Uitvoering van het onderzoek

Screening op totaalgehalte broom

Om een indicatie te krijgen voor het eventueel voorkomen van methylbromide in de bemonsterde medicijnen is het totaal-broomgehalte bepaald door middel van XRF-analyse (röntgenfluorescentie).

De resultaten van dit indicatieve onderzoek waren aanleiding voor een kwantitatieve bepaling van de methylbromide-concentratie in medicijnen.

Gehaltesbepaling van methylbromide

Voor de kwantitatieve bepaling van het methylbromidegehalte in medicijnen was geen gevalideerde analysemethode beschikbaar. Er is gebruik gemaakt van een 'purge and trap'-methode, waarbij vluchtige organische stoffen, waaronder methylbromide, uit het monster gedesorbeerd worden en op een geschikt

adsorbens vastgehouden. Het adsorbens is vervolgens na thermische desorptie geanalyseerd met GC-MS op vluchtige organische verbindingen.

Resultaten van het onderzoek

In tabel 1 zijn de resultaten weergegeven van de screenende XRF-bepaling op broom van twee monsters medicijnen (haloperidol). Gemiddeld is 30 mg broom per kg medicijn aangetoond.

Tabel 1: Resultaten XRF-bepaling totaal-broomgehalte

Monster	Totaal-broomgehalte (mg Br/kg product)
A	28,8
B	30,7
Gemiddeld totaal-broomgehalte	30

De kwantitatieve bepaling van het methylbromidegehalte in haloperidol toonde aan dat haloperidol geen methylbromide bevatte.

Bespreking van de resultaten

Het is aannemelijk dat het broomgehalte van 30 mg/kg, vastgesteld door middel van XRF-analyse, in haloperidol dat volgens de leverancier geen broom bevat, is veroorzaakt door opname van methylbromide waarmee de container is begast. Deze verbinding is echter niet in het medicijn terug te vinden.

Het is denkbaar dat methylbromide een reactie is aangegaan met de werkzame stof (butyrofenon) van haloperidol; nader onderzoek door middel van proton-NMR toonde verontreiniging van het medicijn aan die in theorie veroorzaakt zou kunnen zijn door methylering van butyrofenon.

Conclusie

Het medicijn haloperidol, bemonsterd uit een met methylbromide begaste container, is waarschijnlijk gecontamineerd met methylbromide. De contaminant is mogelijk een reactie aangegaan met de werkzame stof van het medicijn, waardoor de samenstelling van het medicijn kan zijn veranderd.

Bijlage 10 Onderzoek aan begaste levensmiddelen

Op 19 november 2004 zijn drie voedingsproducten bemonsterd uit een begaste container. Tevens is de lucht uit deze container bemonsterd in een tedlar bag. Analyse van het luchtmonster toonde een methylbromideconcentratie aan van $0,186 \text{ mg/m}^3$. Chloorpicrine werd niet boven de detectielimiet van $0,025 \text{ mg/m}^3$ vastgesteld.

Op grond van deze analyseresultaten is geconcludeerd dat de container met methylbromide was gegast. Toevoeging van chloorpicrine aan methylbromide kon niet worden bevestigd.

Uit eerder onderzoek is gebleken dat methylbromide in begaste producten (irreversibel) kan worden opgenomen, en mogelijk kan reageren met bestanddelen van deze producten (zie RIVM-briefrapport 2004 0959 IMD mhb). Het was daarom noodzakelijk om nader onderzoek te verrichten naar eventuele contaminatie van de bemonsterde begaste voedingsproducten.

Doel:

Vaststellen van eventuele contaminatie van voedingsproducten ten gevolge van begassing met methylbromide.

Onderzoeksmateriaal

Drie voedingsproducten zijn voor dit onderzoek bemonsterd:

- 1 zakje mie (Rice sticks), monstercode FSCU 767919-2 A
- 12 plastic speelgoedbekers, gevuld met snoepgoed, monstercode FSCU 76919-2 B
- 1 doosje chocolade biscuitjes, monstercode FSCU 76919-2 C

De monsters zijn in de figuren 1, 2 en 3 afgebeeld.

Figuur 1: Mie (FSCU 767919-2 A)



Figuur 2: Bekers met snoepgoed (FSCU 767919-2 B)



Figuur 3: Chocolade biscuitjes (FSCU 767919-2C)

Uitvoering van het onderzoek

Screening op totaalgehalte broom en chloor

Om een indicatie te krijgen voor het eventueel voorkomen van methylbromide en/of chloorpicrine in de bemonsterde medicijnen is het totaal-broomgehalte en het totaal-chloorgehalte in de voedingsproducten bepaald door middel van XRF-analyse (röntgenfluorescentie).

Gehaltebepaling van methylbromide en chloorpicrine

Parallel aan de screening van de monsters voedingsproducten zijn samenstellingsanalyses uitgevoerd door middel van headspace analyse. Dit zijn indicatieve analyses, omdat momenteel nog geen gevalideerde analysemethode voor deze verbindingen in vaste stoffen beschikbaar is.

Voor de headspace-analyse is monstermateriaal overgebracht in een gasdicht afgesloten vaatje, dat vervolgens in een oven is geplaatst bij 80 °Celsius. Na evenwichtinstelling van de analyten in de gasfase en in de vaste stof fase is een deelvolumen van de headspace geanalyseerd met GC-MS.

Resultaten van het onderzoek

In tabel 1 zijn de resultaten weergegeven van de screenende XRF-bepaling op broom en chloor van de drie monsters voedingsproducten

Tabel 1: Resultaten XRF-bepaling totaal-broomgehalte en totaal-chloorgehalte

Monstercode (omschrijving)	Totaal-broomgehalte (mg/kg product)	Totaal-chloorgehalte (mg/kg product)
FSCU 76919-2 A (mie)	12	72
FSCU 76919-2 A (mie)	11	93
FSCU 76919-2 B (snoep)	3	227
FSCU 76919-2 B (snoep)	3	212
FSCU 76919-2 B (snoep)	3	109
FSCU 76919-2 C (koekjes)	4	156
FSCU 76919-2 C (koekjes)	4	206
Blanco mie	<1	6

In tabel 2 zijn de resultaten opgenomen van de headspace-analyses aan drie monsters voedingsproducten.

Tabel 2: resultaten headspace-analyses op methylbromide en chloorpicrine in voedingsproducten

Monstercode (omschrijving)	Methylbromide (µg/kg product)	Chloorpicrine (µg/kg product)
FSCU 76919-2 A (mie)	0,1	< DL
FSCU 76919-2 B (snoep)	2,8	< DL
FSCU 76919-2 C (koekjes)	29,3	< DL

Bespreking van de resultaten

In de monsters voedingsproducten is broom en chloor aangetoond door middel van XRF-analyse. De gemeten gehalten van maximaal 12 mg/kg broom en 227 mg/kg chloor vormen een aanwijzing voor opname van methylbromide en chloorpicrine in de voedingsproducten. Voor het mie-monster is een vergelijkbaar product verkregen dat als blanco is onderzocht, en waarin broom en chloor slechts op detectiegrensniveau werden aangetoond.

Headspace-analyse heeft in alle drie monsters voedingsproducten methylbromide aangetoond.

Chloorpicrine werd niet gemeten boven de detectiegrens van de meetmethode. De gemeten verhoogde totaal-chloorgehalten in aanmerking nemend, zou een verklaring hiervoor kunnen zijn dat chloorpicrine onomkeerbaar in de producten is opgenomen, dan wel een reactie is aangegaan met bestanddelen uit het product.

Contaminatie van de voedingsproducten met methylbromide is hiermee aangetoond; contaminatie van de voedingsproducten met chloorpicrine kan niet worden uitgesloten.

Conclusie

Contaminatie met methylbromide van drie voedingsproducten uit een met methylbromide begaste container is aangetoond. Contaminatie van deze voedingsproducten met chloorpicrine, dat veelal aan methylbromide wordt toegevoegd, is niet aangetoond, maar kan op basis van de onderzoeksresultaten niet worden uitgesloten.