

Projectnr.: 71 314 01

Operationeel maken van methoden t.b.v. WDT

Projectleider: dr. J. de Jong

Rapport 98.022

oktober 1998

MICROSCOPISCHE IDENTIFICATIE VAN MINERALE VOEDERMIDDELEN IN HET KADER VAN WETTELIJKE REGELINGEN

drs. W.J.H.J. de Jong

Afdeling: Kwaliteitsbewaking

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 0317-475400

Telefax 0317-417717

Copyright 1998, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO).

Overname van de inhoud is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

programmameiders

marketing/communicatie (MC)

bibliotheek

dr. J. de Jong

drs. W.J.H.J. de Jong

V.G.Z. Pinckaers

L.G.T.M. Pricken

J.J.M. Vliege

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Ministerie LNV, Directie Wetenschap en Kennisoverdracht

Ministerie LNV, Directie Landbouw (ir. G. de Peuter)

Algemene Inspectie Dienst (dhr. J.H.J. Cremer)

Belastingdienst/Douane Laboratorium (drs. G.J. Sluis, drs. T. Knol)

Hoofdproductschap Akkerbouw (dhr. H. Boone)

Productschap Diervoeder (ing. J. den Hartog)

Europese Commissie, Directoraat Generaal voor de Landbouw, Directoraat VI/BII.1 Kwaliteit en Gezondheid (dr. F. Verstraete)

Nederlands Normalisatie-instituut, Secretariaat ISO/TC 34, SC 10 "Animal feedingstuffs" (ir. R.J. Zwart)

Keuringsdienst Diervoedersector (KDD), Productschap Diervoeder (ir. W.J.G. Thielen, ir. D.F. Wolters)

ABSTRACT

Microscopische identificatie van minerale voedermiddelen in het kader van wettelijke regelingen

Microscopic identification of mineral feedingstuffs within the framework of legal regulations (in Dutch)

Report 98.022

October 1998

W.J.H.J. de Jong

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)
P.O. Box 230, NL-6700 AE Wageningen, The Netherlands

1 annex, 1 table, 26 pages, 14 references, 36 figures

Minerals normally used and marketed as ingredients for the manufacture of compound feedingstuffs intended for animals other than pets are listed in a non-exclusive list of the main feedingstuffs (Annex part B of Council Directive 96/25/EC).

In this report a survey is given of the microscopic and microscopic-chemical identification of the minerals as mentioned in this EC-legislation.

Keywords: minerals, feedingstuffs, microscopic identification.

INHOUD	<u>blz</u>
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODEN	9
2.1 Monstermateriaal	9
2.2 Microscopisch onderzoek	9
2.3 Microscopisch-chemisch onderzoek	9
2.4 Opnametechniek	10
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	10
3.1 Koolzure voederkalk	10
3.2 Koolzure magnesiavoederkalk	13
3.3 Koolzure algenkalk	14
3.4 Magnesiumoxide	15
3.5 Kieseriet	15
3.6 Dicalciumfosfaat	16
3.7 Mono-dicalciumfosfaat	17
3.8 Natuurlijk voederfosfaat, gedefluoreerd	19
3.9 Beendermeel, ontlijmd	20
3.10 Monocalciumfosfaat	21
3.11 Calcium-magnesiumfosfaat	21
3.12 Monoammoniumfosfaat	22
3.13 Natriumchloride	23
3.14 Magnesiumpropionaat	24
4 CONCLUSIES	24
LITERATUUR	25
BIJLAGE	

SAMENVATTING

Op grond van wettelijke regelingen (EG-richtlijnen) worden aan mineralen, die in de diervoeding worden toegepast, bepaalde eisen gesteld. Het betreft o.m. zuiverheidseisen en etiketteringvoorschriften.

Bij de etikettering van de mineralen als voedermiddelen dienen deze te voldoen aan vastgestelde omschrijvingen en aan bepaalde eisen. Deze mineralen moeten met hun specifieke naam op het etiket worden vermeld.

De belangrijkste mineralen staan vermeld in de "niet-exclusieve lijst van de belangrijkste voedermiddelen" (Bijlage Deel B van Richtlijn nr. 96/25/EG en Bijlage II Deel B van Verordening PDV Diervoeders 1998). Ook bij de etikettering van mengvoeders moeten de mineralen met hun specifieke naam worden vermeld in afnemende volgorde van belangrijkheid van het gewichtspercentage of worden vermeld als categorie i.c. de categorie: Mineralen.

Microscopisch onderzoek is een belangrijke techniek voor de identiteitscontrole van diervoeders. Het onderzoek kan onder meer worden toegepast voor de controle op de naleving van wettelijke regelingen zoals bovenstaande etiketteringvoorschriften, waarbij de controle van de samenstelling van mengvoeders en de identiteit en zuiverheid van diervoedergrondstoffen een rol speelt.

De identificatie van mineralen wordt zowel stereomicroscopisch, microscopisch als microscopisch-chemisch uitgevoerd.

Bij het stereomicroscopisch onderzoek (vergroting 8* tot 50*) worden de mineralen onderzocht op uiterlijke fysische kenmerken zoals vorm (amorf, kristallijn), deeltjesgrootte, structuur, glans en kleur.

Bij het microscopisch onderzoek (vergroting 100* tot 400*) worden microscopische preparaten van de mineralen met verschillende insluitmiddelen en reagentia onderzocht met en zonder gepolariseerd licht op specifieke morfologische en fysische kenmerken zoals grootte, vorm (amorf, kristallijn), dubbelbreking in gepolariseerd licht, kleur, transparantie en oplosbaarheid.

Bij het microscopisch-chemisch onderzoek van mineralen worden met behulp van reagentia specifieke kwalitatieve chemische reacties (spottesten) onder een stereomicroscopie uitgevoerd.

In dit rapport wordt een beschrijving van deze waarnemingen gecombineerd met gegevens uit de literatuur per mineraal uit de niet-exclusieve lijst weergegeven.

Van de belangrijkste c.q. meest karakteristieke kenmerken van de verschillende mineralen zijn microscopische en stereomicroscopische beelden opgenomen in het RIKILT-DLO databank-programma en uitgeprint met een kleurenprinter (NEC SuperScript Color 3000).

Uit de resultaten van het onderzoek blijkt dat door microscopisch onderzoek in combinatie met microscopisch-chemisch onderzoek het mogelijk is om de identiteit van de mineralen vast te stellen.

Een uitzondering moet worden gemaakt voor monocalciumfosfaat en mono-dicalciumfosfaat. Deze mineralen zijn microscopisch en microscopisch-chemisch niet van elkaar te onderscheiden.

1 INLEIDING

Voor de etikettering van voedermiddelen, die in de diervoeding worden toegepast, is een aantal EG-richtlijnen van kracht. Voor de etikettering van diervoedergrondstoffen is Richtlijn 96/25/EG over het handelsverkeer in (enkelvoudige) voedermiddelen [1] en voor de etikettering van mengvoeders is Richtlijn 79/373/EEG over de handel in mengvoeders van belang [2].

Deze EG-richtlijnen zijn opgenomen in de Nederlandse wetgeving in Verordening PDV Diervoeders 1998. In Hoofdstuk 3 “over het verkeer van voedermiddelen” is de etikettering van enkelvoudige diervoeders en mengvoeders geregeld [3].

In artikel 3:2:3 is bepaald dat de in Deel B van bijlage II opgenomen voedermiddelen slechts mogen worden verhandeld onder de daarin vermelde benaming en ze dienen te voldoen aan de daarin opgenomen omschrijving en eventuele eisen.

Andere voedermiddelen die niet in de lijst voorkomen mogen alleen maar in de handel worden gebracht onder andere benamingen, die de koper niet kunnen misleiden.

Bijlage II Deel B omvat een “niet-exclusieve lijst van de belangrijkste voedermiddelen”. De lijst is verdeeld in 12 Hoofdstukken. In Hoofdstuk 11 staan de mineralen vermeld (Tabel I).

In artikel 7:3:2 is de etikettering van de grondstoffensamenstelling van mengvoeders geregeld. Om controle-technische redenen is alleen de vermelding van de grondstoffen (in afnemende volgorde van belangrijkheid van hun gewichtspercentage) toegestaan. De benamingen van de grondstoffen dienen eveneens volgens de “niet-exclusieve lijst van de belangrijkste voedermiddelen” te worden vermeld (Tabel I).

In plaats hiervan is bij de etikettering van mengvoeders ook de vermelding van categorieën mogelijk waartoe betreffende voedermiddelen behoren (eveneens in afnemende volgorde van hun gewichtspercentages). Deze categorieën staan vermeld in Bijlage VI B van Verordening PDV Diervoeder 1998. De mineralen staan in deze Bijlage vermeld als categorie 13.

TABEL I. Niet-exclusieve lijst van de belangrijkste minerale voedermiddelen [3].

MINERALEN			
Nummer	Benaming	Omschrijving	Verplichte Vermeldingen
11.01	Koolzure voederkalk (calciumcarbonaat) (1)	Product verkregen door het malen van stoffen die calciumcarbonaat opleveren, bij voorbeeld kalksteen, krijt, schelpen van mosselen en oesters of door precipitatie uit een zuuroplossing (in HCl oplosbare as: max. 5%)	Calcium In HCl onoplosbare as
11.02	Koolzure magnesiavoederkalk (calcium-magnesiumcarbonaat)	Natuurlijk mengsel van calciumcarbonaat en magnesiumcarbonaat	Calcium Magnesium
11.03	Koolzure algenkalk	In de natuur voorkomend, uit kalkalgen ontstaan product, gemalen of gekorrelde (in HCl oplosbare as: max. 5%)	Calcium In HCl onoplosbare as
11.04	Magnesiumoxide	Technisch zuiver magnesiumoxide (MgO)	Magnesium
11.05	Kieseriet	In de natuur voorkomend magnesiumsulfaat (MgSO ₄ ·H ₂ O)	Magnesium
11.06	Dicalciumfosfaat (2)	Geprecipiteerd calciummonowaterstoffosfaat uit beenderen of anorganisch materiaal (CaHPO ₄ ·xH ₂ O)	Calcium Totaal fosfor
11.07	Mono-dicalciumfosfaat	Langs chemische weg verkregen product dat is samengesteld uit gelijke delen dicalciumfosfaat en monocalciumfosfaat	Totaal fosfor Calcium
11.08	Natuurlijk voederfosfaat, gedefluoreerd	Product verkregen door het malen van in de natuur voorkomende fosfaten die zijn gezuiverd en op gepaste wijze gedefluoreerd	Totaal fosfor Calcium
11.09	Beendermeel, ontlíjmd	Ontvette, ontlíjmd, gesteriliseerde, gemalen beenderen	Totaal fosfor Calcium
11.10	Monocalciumfosfaat	Technisch zuiver calcium-bis(diwaterstoffosfaat) (Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·xH ₂ O)	Totaal fosfor Calcium
11.11	Calcium-magnesiumfosfaat	Technisch zuiver calcium-magnesiumfosfaat	Magnesium Totaal fosfor
11.12	Monoammoniumfosfaat	Technisch zuiver monoammoniumfosfaat (NH ₄)H ₂ PO ₄)	Totaal stikstof Totaal fosfor
11.13	Natriumchloride (1)	Technisch zuiver natriumchloride of product verkregen door het malen van natuurlijke natriumchloridebronnen, bij voorbeeld steenzout en zeezout	Natrium
11.14	Magnesiumpropionaat	Technisch zuiver magnesiumpropionaat	Magnesium

(1) De aard van de herkomst mag bij of in plaats van de benaming worden vermeld.

(2) De bereidingswijze mag in de benaming worden aangegeven.

Voor de controle op bovengenoemde etiketteringvoorschriften van diervoedergrondstoffen en mengvoeders is de identificatie van de grondstoffen van belang.

In dit rapport wordt de microscopische identificatie van de mineralen uit "de niet-exclusieve lijst van de belangrijkste voedermiddelen" beschreven. Deze beschrijvingen zijn gebaseerd op microscopisch, stereomicroscopisch en microscopisch-chemisch onderzoek van referentiemonsters.

Bij de beschrijving van de microscopische en microscopisch-chemische identificatie van de mineralen is gebruik gemaakt van verschillende publicaties op dit gebied [4-8] en van gegevens uit een aantal "Tagungsprotokollen" van de Sectie Microscopie van de "Internationale Arbeitsgemeinschaft für Futtermitteluntersuchung (IAG)" [9-14].

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Monstermateriaal

Bij het ontwikkelen van microscopische methoden voor de identificatie van mineralen is gebruik gemaakt van de verzameling referentiemonsters van RIKILT-DLO.

2.2 Microscopisch onderzoek

Het microscopisch onderzoek wordt zowel met een stereomicroscoop als met een polarisatiemicroscoop uitgevoerd. Voor het stereomicroscopisch onderzoek wordt een kleine hoeveelheid van het te identificeren mineraal onder een stereomicroscoop gebracht en bij wisselende vergrotingen (8*-50*) onderzocht op uiterlijke fysische kenmerken zoals vorm (kristallijn of amorf), deeltjesgrootte, kleur, structuur, glans, hardheid, splijtbaarheid en poreusheid.

Voor het microscopisch onderzoek worden van enkele deeltjes van een mineraal een microscopisch preparaat gemaakt met paraffineolie, alcohol of water. Deze preparaten worden microscopisch onderzocht bij wisselende vergrotingen (100*, 160* en 400*) met en zonder gepolariseerd licht op specifieke eigenschappen zoals grootte, vorm (amorf of kristallijn), dubbelbreking in gepolariseerd licht, kleur, transparantie en oplosbaarheid.

2.3 Microscopisch-chemisch onderzoek

Voor het microscopisch-chemisch onderzoek worden enkele te onderzoeken deeltjes overgebracht op een aantal objectglasjes. Na het bevochtigen met ethanol (96%) wordt aan het te identificeren mineraal een of enkele druppels van een of meerdere specifieke reagentia toegevoegd. Hierbij laat men de reagentia inwerken op de deeltjes in onopgeloste vorm. De microscopisch-chemische testen (spottesten) worden onder een stereomicroscoop met wisselende vergrotingen (8*-50*) gevolgd. Ieder deeltje reageert apart, waardoor het waarnemen van de reactie zeer wordt vereenvoudigd.

Het microscopisch-chemisch onderzoek is gebaseerd op identificatie van anionische groepen en van de daarbij behorende kationen. Bij de meeste spottesten is het aan te bevelen de preparaten voorzichtig te verwarmen.

2.4 Opnametechniek

Van de mineralen en van de spottesten daarop zijn met behulp van een digitale microscoopcamera (DMC) kleuropnamen gemaakt. Verder is gebruik gemaakt van een databankprogramma ('Treasury Imaging Database'). De beelden zijn vastgelegd in TIFF-formaat (16 bit, 33.768 kleuren). Opgeslagen beelden zijn uitgeprint met een kleurenprinter (NEC SuperScript Color 3000 in 300 dpi) (zie BIJLAGE).

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Koolzure voederkalk

A. Samenstelling

Koolzure voederkalk (calciumcarbonaat, CaCO_3) is het product dat is verkregen door het malen van stoffen, die calciumcarbonaat opleveren, bij voorbeeld kalksteen, krijt, schelpen van mosselen en oesters of door precipitatie uit een zuuroplossing. De aard van de herkomst kan bij of in de plaats van de benaming zijn vermeld.

Chemisch zuiver calciumcarbonaat wordt in de veevoeding praktisch niet toegepast. Het bestaat uit 40,0% calcium en 44,0% kooldioxide. Calciumcarbonaat als mineraal voedermiddel is beschikbaar in verschillende vormen.

Koolzure voederkalk bevat behalve calciumcarbonaat bepaalde bijmengingen zoals magnesiumverbindingen, aluminiumoxide, ijzeroxide, zand (kwarts), klei en soms ook organische bestanddelen afhankelijk van de herkomst ervan.

Geprecipiteerde koolzure kalk wordt verkregen door de behandeling van oplossingen van calciumzouten met koolstofdioxide. Bij verschillende industriële processen wordt koolzure kalk als bijproduct verkregen bij voorbeeld schuimaarde uit de suikerindustrie. Het bestaat in hoofdzaak uit calciumcarbonaat, een hoeveelheid organische stof en water. Door gisting van de organische stof treedt bederf op waardoor dit product niet toepasbaar is in de veevoeding.

Krijt is natuurlijk calciumcarbonaat en wordt verkregen door het malen van kalkafzettingsgesteente. Deze kalkafzettingen zijn ontstaan in het Krijt en bestaan voornamelijk uit kalkschelpen en skeletdelen van in het water levende meestal zeer kleine organismen (*Foraminiferen, Nummuliten, Coccolithen, kalkalgen e.a.*). Op veel vindplaatsen bestaat het krijt uit bijna zuivere koolzure kalk en is direct bruikbaar. Andere krijtsoorten bevatten bijmengingen zoals vuurstenen, zand en klei. Door slibben kan hieruit een zuiver product verkregen worden (geslibd krijt).

Marmer is een harde, homogene, fijnkorrelige kalksteen met een kristallijne structuur (calciet), soms doorschijnend maar meestal gekleurd door minerale oxiden. Er bestaan ook witte marmersoorten. Schelpgrit bestaat uit grof of fijn gemalen schelpen. Men onderscheidt schelpgrit, oestergrit en mosselgrit. Oestergrit bevat relatief weinig bijmenging en bestaat voor 98-99% uit koolzure kalk. In mosselgrit komt wel eens zand voor als verontreiniging.

B. Microscopische identificatie

Afhankelijk van de herkomst heeft koolzure voederkalk een bepaalde morfologische structuur.

De stabiele geologische structuur van koolzure kalk is het calciet of kalkspaat. Calciet bestaat uit rhombische goed splijtbare micro- of macrokristallen. Er zijn veel varianten op basis van insluitingen en gestoorde kristalvormen.

Behalve kristallijn komt koolzure kalk ook in amorge vorm voor zoals in vers geprecipiteerde koolzure kalk.

De instabiele, niet geologische kristalvorm van koolzure kalk is het aragoniet. Deze kristalvorm is niet goed splijtbaar. Onder bepaalde chemisch-fysische reactie-omstandigheden slaat calciumcarbonaat in deze vorm neer. Bij 400 °C gaat aragoniet over in calciet.

Geprecipiteerde koolzure kalk

Geprecipiteerde koolzure kalk is een zuiver wit, gemakkelijk samenballend, niet hygroscopisch poeder (Fig. 1). Vers geprecipiteerd amorf calciumcarbonaat vormt zich geleidelijk om tot de eerste kristallijne modificatie aragoniet. Aragoniet komt in verschillende kristalvormen voor en deze zijn dubbelbrekend (anisotroop) in gepolariseerd licht. Handelsproducten van geprecipiteerde koolzure kalk komen zowel amorf als in calciet- als in aragonietstructuur en in mengsels er van voor.

Krijt en geslibd krijt

Krijt en geslibd krijt van natuurlijke herkomst zijn witte of bijna witte zeer fijnkorrelige producten, die lijken te bestaan uit bijna zuivere amorge koolzure kalk. Ook kan geslibd krijt bestaan uit zeer fijne anisotrope calcietkristallen, die kleurloos en transparant zijn of gekleurd en mat. De deeltjes variëren in grootte van 5 tot 500 µm. Het materiaal is veel losser dan kalksteen. Krijt is dikwijls rijk aan fossielen (Fig. 2). Kalkskeletjes van foraminiferen (*Foraminifera*) maken hiervan een belangrijk deel uit. De gebroken skeletfragmenten hiervan zijn transparant, het oppervlak is glad tot ruw.

Gemalen kalksteen

Gemalen kalksteen is een wit, grijs, kleurloos of gekleurd, korrelig, niet hygroscopisch product. Het bestaat uit harde brokjes van fijne kristallen van koolzure kalk (calciet) met verschillende vormen en afmetingen. In gepolariseerd licht zijn de calcietkristallen sterk dubbelbrekend (anisotroop) (Fig. 3).

Gemalen marmer

Marmer bestaat uit in de natuur voorkomende zeer zuiver kristallijn calciumcarbonaat (calciet). Gemalen marmer bestaat uit harde, onregelmatige, hoekige korrels. De kleur kan variëren van mat wit of grijs of gekleurd. De grootte van de deeltjes is afhankelijk van de fijnheid van het maalproces. De deeltjes zijn in gepolariseerd licht sterk dubbelbrekend (anisotroop) (Fig. 4).

Schelpgrit

Schelpgrit bestaat eveneens uit kristallijne koolzure kalk (calciet) en is stereomicroscopisch goed te herkennen aan de karakteristieke structuur en de kleur van de schelpdeeltjes. Vaak hebben de schelpdeeltjes een witte of gekleurde, matte, gegolfde of gerimpelde buitenzijde en een gladde, glanzende, opaliserende binnenzijde.

Mosselschelpdeeltjes zijn aan de buitenzijde bruinzwart en aan de binnenzijde blauwwit met een sterke parelmoerglans (Fig. 5). Microscopisch zijn de schelpdelen blauw doorschijnend zonder bijzondere structuur.

Oesterschelpdeeltjes zijn dik, meestal wit soms iets blauwachtig. Stereomicroscopisch zijn onregelmatige punten waar te nemen. Bij grotere vergrotingen blijken deze punten te bestaan uit poriën. Verder komen lange, smalle spleten voor.

Schelpdeeltjes van andere weekdieren zijn dun, soms plat, convex, conisch of spiraalvormig.

Schelpgrit zoals het wordt verwerkt in pluimveevoeder bevat naast gebroken schelpen kleine steentjes of kiezeltjes (het feitelijke grit).

C. Microscopisch-chemische identificatie

Koolzure voederkalk is praktisch onoplosbaar in water maar lost gemakkelijk op in verdunde zuren. De identificatie van koolzure kalk kan plaats vinden door toevoegen van verdund zoutzuur (10%) aan enkele korrels koolzure kalk (geprecipiteerde koolzure kalk, krijt, kalksteen, marmer, schelpkalk). Een sterk opbruisen van kooldioxide treedt op (Fig. 6). Bij een matig bruisen is er mogelijk sprake van ontlind beendermeel (zie par. 3.9.C). Ook bij harde kalksteengrit kan het bruisen wat minder sterk zijn.

Bij het oplossen van koolzure voederkalk van natuurlijke herkomst in verdund zuur wordt de oplossing niet volledig helder door de aanwezigheid van verontreinigingen zoals aluminiumsilicaat, organische bestanddelen of ijzeroxide.

Calcium is aan te tonen door de omvorming tot calciumsulfaat. Door oplossen van calciumzouten in hete geconcentreerde zwavelzuur (66%) kristalliseert bij het afkoelen watervrije calciumsulfaat in korte rhombische prisma's uit. Ook de toevoeging van oplosbare sulfaten of van kleine hoeveelheden verdunde zwavelzuur aan oplossingen van calciumzouten leidt steeds tot de kristallisatie van waterhoudend calciumsulfaat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

De spottest kan als volgt worden uitgevoerd: breng enkele kristallen in 1 druppel van de salpeterzuuroplossing (10%) op een voorwerpglasje, voorzichtig droogdampen en het residu opnemen in

een druppel water. Hierin een druppel zwavelzuur (10%) brengen en indampen tot randkristallisatie. Er ontstaan kristalnaalden in de vorm van bundels of rozetten ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 7). De dunne monokliene prisma's (gipsnaalden) zijn 15 tot 90 μm lang en dubbelbrekend (anisotroop) in gepolariseerd licht.

3.2 Koolzure magnesiavoederkalk

A. Samenstelling

Koolzure magnesiavoederkalk (calcium-magnesiumcarbonaat, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) bestaat uit een natuurlijk mengsel van calciumcarbonaat en magnesiumcarbonaat. Andere benamingen voor het product zijn magnesiumhoudend krijt, magnesium-calciumcarbonaat, gemalen magnesiumhoudende calciumcarbonaatrots, dolomitische kalksteen of dolomiet.

Zuivere koolzure magnesiavoederkalk is een dubbelzout van $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Gewoonlijk komt het echter niet exact voor in deze samenstelling maar in het algemeen bestaat het uit 50% CaCO_3 en 35% MgCO_3 . In de natuur komt calciummagnesiumcarbonaat voor in dolomiet. Het magnesiumcarbonaatgehalte van dolomiet kan variëren van 20% tot 45%. Dolomiet is in tegenstelling tot kalksteen moeilijk oplosbaar in verdunde zuren en op grond daarvan minder geschikt als mineraal voedermiddel.

B. Microscopische identificatie

In het algemeen heeft koolzure magnesiavoederkalk (dolomiet) hetzelfde uiterlijk als kalksteen (calciet) met uitzondering van de geelbruine tot bruine kleur. De bruine kleur wordt veroorzaakt door ijzeroxiden, die als verontreinigingen veel in dolomiet voorkomen. Het kan van koolzure kalk onderscheiden worden door microscopisch-chemisch onderzoek.

Microscopisch bestaat dolomiet uit kleurloze, in het algemeen gelijke delen van het dubbelzout van calciumcarbonaat en magnesiumcarbonaat. De kristallen zijn sterk dubbelbrekend (anisotroop) in gepolariseerd licht.

C. Microscopisch-chemische identificatie

In tegenstelling tot koolzure kalk is koolzure magnesiavoederkalk (dolomiet) bijna onoplosbaar in koude verdunde zoutzuur (10%) en moet er verwarmd worden, voordat het bruisen van het kooldioxide zichtbaar wordt.

Calcium kan worden vastgesteld met de spottest met salpeterzuur en zwavelzuur (zie par. 3.1.C).

Voor het aantonen van magnesiumverbindingen kan men gebruik maken van een oplossing van magneson (p-nitrobenzol-azo- α -naphthol). Een kleine hoeveelheid magneson wordt op een voorwerpglasje gebracht en opgelost in 2 druppels natriumhydroxide (2,5%). Hier wordt een kleine hoeveelheid koolzure magnesiavoederkalk aan toegevoegd. Om de kristallen ontstaan zeer fijne blauwe oplossingshofjes door de aanwezigheid van magnesiumionen. Bij deze test is het

voorzichtig verwarmen van het preparaat noodzakelijk (Fig. 8).

Een reagens op magnesiumionen is verder titaangeel A (thiazolgeel of clayton yellow). Deze test kan worden uitgevoerd door enkele te onderzoeken kristallen op een voorwerpglasje op te lossen in enkele druppels zoutzuur (10%) en te neutraliseren met overmaat natronloog (2,5%). Vervolgens worden enkele druppels titaangeel A-oplossing (0,1%) toegevoegd. Bij de aanwezigheid van magnesiumionen ontstaat een rood neerslag.

3.3 Koolzure algenkalk

A. Samenstelling

Koolzure algenkalk (CaCO_3) is een in de natuur voorkomend, uit kalkalgen door verassing bereid product, dat is gemalen of gekorrelde.

Kalkalgen (*Corallinaceae*) behoren tot de roodwieren (*Rhodophyta*). De belangrijkste soorten zijn *Lithothamnion calcareum* en *L. corallioides*. Kalkalgen vormen uitgestrekte banken in zee van levend en afgestorven materiaal. Ze komen onder meer in grote hoeveelheden voor aan de Atlantische kust van Noordwest Europa. Met name in Bretagne worden kalkalgen (algemeen bekend als maërl) uit zee gevisst, gedroogd en gemalen om te worden toegepast als kalkmeststof en in de veevoeding. Lithothamniumkalk bevat sporenelementen en een geringe hoeveelheid organisch materiaal. Dit in tegenstelling tot koolzure voederkalk die is verkregen door het malen van fossiele kalksteen (krijt).

B. Microscopische identificatie

Afhankelijk van de bereiding bestaat het gekorrelde of gemalen kalkhoudend zeewier uit brosse korrels of een fijn poeder met een witte of grijze kleur.

Bij niet te fijn gemalen producten kunnen in een paraffineoliepreparaat de vertakte vormen van de thallus van de algen worden vastgesteld (Fig. 9). Door het malen echter is de microscopische identificatie van koolzure algenkalk niet altijd mogelijk. In algenkalk komen vaak ook kalkskeletjes van foraminiferen voor (Fig. 10).

C. Microscopisch-chemische identificatie

De microscopisch-chemische identificatie van koolzure algenkalk kan op dezelfde wijze worden uitgevoerd als de bij koolzure voederkalk (zie par. 3.1.C). Door toevoegen van verdund zoutzuur (10%) ontstaat een sterk opbruisen van kooldioxide. Calcium is aan te tonen de spottest met salpeterzuur en zwavelzuur waarbij bij het droogdampen gipskristallen ontstaan.

Algenkalk bevat 1,2 - 1,5% ijzer. Dit ijzer is relatief homogeen door het materiaal verdeeld, zodat met kaliumferrocyanide (10%) geen reactie (blauwkleuring) te zien is [16].

3.4 Magnesiumoxide

A. Samenstelling

Magnesiumoxide is het product dat bestaat uit technisch zuiver magnesiumoxide (MgO). Chemisch zuiver magnesiumoxide heeft een magnesiumgehalte van 60,3%. Het wordt uit natuurlijk magnesiumcarbonaat (magnesiet) door gloeien bij 700°C tot 800°C bereid. Technisch magnesiumoxide bevat meestal 52% tot 58% magnesium en dus 86% tot 97% zuivere magnesiumoxide.

Het natuurlijk voorkomend kristallijn magnesiumoxide (periklaas) is zeer slecht oplosbaar en voor voederdoeleinden niet geschikt.

B. Microscopische identificatie

Magnesiumoxide dat bereid is door het branden van magnesiumcarbonaat (magnesiet) bestaat uit een zeer fijn, geurloos, matig hygroscopisch, wit, geel tot roodbruin poeder.

Het natuurlijk voorkomende magnesiumoxide (periklaas) bestaat uit een zeer licht, reukloos, fijn, donkerbruin poeder. De deeltjes zijn doorschijnend en kleurloos. In gepolariseerd licht dubbelbrekende (anisotrope) insluitingen van magnesiet (MgCO_3) en magnetiet (Fe_3O_4) kunnen voorkomen.

C. Microscopisch-chemische identificatie

Magnesiumoxide, dat bereid is door het branden van magnesiumcarbonaat, is in water onoplosbaar, maar wordt toch langzaam omgezet in magnesiumhydroxide. In verdund zuur lost het gemakkelijk op.

Magnesiumoxide geeft met de indicator phenolphthaleïne een roodviolet verkleuring. Bij deze spottest is voorzichtig verwarmen van het preparaat noodzakelijk (Fig. 11).

Magnesium kan worden vastgesteld met de spottest met magneson en loog of met de test met titaangeel A (zie par. 3.2.C) (Fig. 12).

3.5 Kieseriet

A. Samenstelling

Kieseriet is een in de natuur voorkomend magnesiumsulfaat ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Theoretisch bevat kieseriet 17,6% magnesium (Mg). Het komt als natuurlijk mineraal in zoutafzettingen in zoutmijnen voor. Het kan ook door uitkristalliseren van hete magnesiumsulfaatoplossingen bij temperaturen boven 70°C verkregen worden. Natuurlijke en technische producten bevatten meestal maar 15% tot 16% magnesium.

Behalve het monohydraat van magnesiumsulfaat (kieseriet) is er ook het tetra-, penta-, hepta- en dodekahydraat van magnesiumsulfaat. Het heptahydraat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) is bekend onder de namen

bitterzout, Engels zout of Epsomzout.

B. Microscopische identificatie

Kieseriet is een grijswit tot lichtbruin, grof kristallijn, reukloos poeder, dat lijkt op zand. Het lost langzaam op in water in tegenstelling tot bitterzout ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dat snel in oplossing gaat.

In vochtige lucht nemen de kristallen langzaam kristalwater op. Afhankelijk van de verwerking zijn de kristallen glashelder tot grijswit.

Microscopisch bestaat kieseriet uit kleurloze, transparante, onregelmatig afgeronde maar ook rechthoekige tot staafvormige kristallen van 0,1 mm tot 2 mm (Fig. 13). In gepolariseerd licht zijn de kristallen sterk dubbelbrekend (anisotroop).

Bitterzout bestaat uit een zuiver wit, grof, kristallijn product. Microscopisch zijn de kristallen gemakkelijk herkenbaar. Het zijn als ze nog niet verweerd zijn kleurloze, glasheldere, merendeels staafvormige kristallen (Fig. 14). In gepolariseerd licht zijn de kristallen eveneens sterk dubbelbrekend (anisotroop).

C. Microscopisch-chemische identificatie

Kieseriet lost zeer moeilijk op in koud water. Voor de verschillende spottesten moeten de preparaten verwarmd worden. De magnesiumionen zijn aan te tonen met magneson of met titaangeel A-reagens (zie 3.2.C) (Fig. 15).

Sulfaat ionen kunnen als volgt worden aangetoond. Breng enkele kristallen kieseriet of bitterzout op een voorwerpglasje. Voeg enkele druppels salpeterzuur (10%) toe en damp voorzichtig droog. Voeg vervolgens enkele druppels calciumchloride-oplossing (7%) toe en verwarm voorzichtig tot beginnende randkristallisatie. In het microscopisch preparaat (100* en 400* vergroting) is een groot aantal gipsnaalden waar te nemen in de vorm van bundels of rozetten. Deze naaldkristallen van calciumsulfaat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zijn 15 tot 90 μm lang en dubbelbrekend (anisotroop) in gepolariseerd licht.

3.6 Dicalciumfosfaat

A. Samenstelling

Dicalciumfosfaat (DCP) is het product dat bestaat uit geprecipiteerd calciummonowaterstoffosfaat uit beenderen of anorganisch materiaal al dan niet kristalwaterhoudend ($\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Het product is ook bekend onder de naam fosforzure voederkalk.

Dicalciumfosfaat (secundair calciumfosfaat, calciumwaterstoffosfaat) met 2 moleculen kristalwater bestaat uit 20,6% H_2O , 23,3% Ca, 18,0% P en watervrij dicalciumfosfaat uit 29,5% Ca en 22,8% P. De calcium- fosforverhouding (Ca/P) bedraagt 1,3.

De naam fosforzure voederkalk is voorbehouden aan dicalciumfosfaat, dat uit beenderen is bereid. Door mechanisch gereinigde beenderen te behandelen met verdunde zoutzuur (circa 8%) gaan de

minerale bestanddelen volledig in oplossing. Met calciumhydroxide wordt geneutraliseerd waardoor het fosforzuur in hoofdzaak als dicalciumfosfaat en een kleine hoeveelheid als tricalciumfosfaat neerslaat. De term beenderprecipitaat voor $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ duidt op deze bereidingswijze.

Technisch dicalciumfosfaat komt overeen met fosforzure voederkalk en wordt op een zelfde manier uit ruwe fosfaten gewonnen door een behandeling hiervan met zwavelzuur, zoutzuur of salpeterzuur. Door reinigingsprocessen worden schadelijke bestanddelen zoals fluor, lood, arseen en ijzer grotendeels verwijderd waarna met calciumhydroxide het dicalciumfosfaat wordt neergeslagen evenals een geringe hoeveelheid calciumzouten zoals carbonaat, sulfaat of nitraat.

Dicalciumfosfaat wordt met het natuurlijke kristalwater in de handel gebracht (dicalciumfosfaat-dihydraat). Door het te ontwateren verkrijgt men dicalciumfosfaat, watervrij (dicalciumfosfaat-anhydride). Dit product heeft een iets hoger fosforgehalte maar de oplosbaarheid is minder.

B. Microscopische identificatie

Kristalwaterhoudend dicalciumfosfaat bestaat uit een licht, wit, reukloos, kristallijn, niet hygroscopisch poeder. Microscopisch bestaat het uit losliggende of gekruiste kristallen, die 50 tot 250 μm lang en tot 25 μm breed zijn. In gepolariseerd licht zijn deze kristallen dubbelbrekend (anisotroop) (Fig. 16).

Kristalwatervrij dicalciumfosfaat bestaat uit een wit, fijn, niet hygroscopisch poeder. Microscopisch bestaat het uit ronde conglomeraten met een doorsnede tot 40 μm en een amorfe structuur. Slechts een gering aantal deeltjes vertoont zwakke dubbelbreking in gepolariseerd licht (Fig. 17).

C. Microscopisch-chemische identificatie

Dicalciumfosfaat is zeer slecht oplosbaar in water, onoplosbaar in alcohol, maar oplosbaar in verdund zoutzuur en salpeterzuur. Op fosfaten wordt in het algemeen gereageerd met zilvernitraat (5%). Door toevoegen van een druppel zilvernitraat aan enkele kristallen dicalciumfosfaat worden deze nauwelijks oplosbare kristallen bedekt met een zeer dunne gele laag van microkristallijn zilverfosfaat, zodat de oorspronkelijke vorm nog goed te herkennen is (Fig. 18). In een meer geconcentreerde oplossing van zilvernitraat (10 tot 20%) is de geelkleuring van het neerslag vooral ook bij watervrij dicalciumfosfaat sterker.

Op calciumionen kan gereageerd worden met salpeterzuur en zwavelzuur (zie par. 3.1.C).

Het is mogelijk om onderscheid te maken tussen dicalciumfosfaat bereid uit beenderen en dicalciumfosfaat bereid uit ruwe fosfaten door de dicalciumfosfaat te verassen. De kleur van de as van beenderfosfaat is steeds grijs, bij alle mineraalfosfaten wit.

3.7 Mono-dicalciumfosfaat

A. Samenstelling

Mono-dicalciumfosfaat (MDCP) is het langs chemische weg verkregen product, dat is samengesteld

uit ongeveer gelijke delen dicalciumfosfaat en monocalciumfosfaat.

Theoretisch bevat mono-dicalciumfosfaat bestaande uit monocalciumfosfaat-monohydraat en dicalciumfosfaat-dihydraat (50/50) uit 21,28% fosfor, 19,54% calcium en bedraagt de calcium-fosforverhouding (Ca/P) 0,92. Mono-dicalciumfosfaat kan worden bereid door aan een fosforzuuroplossing calciumcarbonaat of calciumhydroxide toe te voegen, waardoor een neerslag van mengkristallen van mono- en dicalciumfosfaat ontstaat. Technisch zijn er bij de bereiding meerdere verhoudingen tussen mono- en dicalciumfosfaat mogelijk. Een technisch zuiver handelsproduct van mono-dicalciumfosfaat bestaat bij voorbeeld uit 21,3% fosfor, 16,9% calcium en de verhouding calcium/fosfor (Ca/P) bedraagt 0,79. Hieruit kan berekend worden dat het product bestaat uit circa 70% monocalciumfosfaat en circa 30% dicalciumfosfaat. Bij deze berekeningen moet rekening worden gehouden met de mogelijkheid dat begeleidende stoffen zoals calciumsulfaat aanwezig is. Handelsproducten mono-dicalciumfosfaat bevatten bij voorbeeld 3,6% (Klößner & Co, Duisburg) of 4,9% (Nagel KG, Hamburg) sulfaat.

De microkristallijne aggregaten van monocalciumfosfaat en dicalciumfosfaat zijn gedeeltelijk gehydrateerd. Het product wordt geneutraliseerd, gedroogd en meestal gegraneerd in de handel gebracht.

B. Microscopische identificatie

Mono-dicalciumfosfaat bestaat uit een niet hygroscopisch, grijswit poeder of een grijswit brokkelig, relatief grofkorrelig granulaat (Fig. 19). Microscopisch bestaat het uit microkristallijne aggregaten van dicalciumfosfaat en monocalciumfosfaat, gedeeltelijk gehydrateerd.

Een microscopisch onderscheid met monocalciumfosfaat is moeilijk vast te stellen.

Bij het gloeien van een spatelpunt van gegraneerd mono-dicalciumfosfaat zwellen de korrels pas op vlak voor dat ze smelten. Moeilijk oplosbare fosfaten doorstaan de verhitting zonder wezenlijke verandering in hun uiterlijke structuur.

C. Microscopisch-chemische identificatie

In een mengsel van mono- en dicalciumfosfaat is monocalciumfosfaat beter oplosbaar in water dan dicalciumfosfaat. Monocalciumfosfaat kan worden geïdentificeerd door aan enkele kristallen op een voorwerpglasje een à twee druppels zilvernitraat (5%) toe te voegen. Om de deeltjes ontstaan daarbij gele puntige kristalnaalden, die de korrels een "egelachtig" uiterlijk geven (Fig. 20).

Ook bij mengsels van mono- en dicalciumfosfaat is deze opvallende kristalvorming waar te nemen. Het is dus niet zonder meer mogelijk om op deze wijze microscopisch een onderscheid te maken tussen monocalciumfosfaat en mono-dicalciumfosfaat. Een juiste identificatie van monocalciumfosfaat en mono-dicalciumfosfaat is mogelijk aan de hand van de chemische bepaling van de calcium- en fosforverhouding (Ca/P). Bij zuiver monocalciumfosfaat is de verhouding calcium/fosfor (Ca/P) 0,65, bij technisch zuiver monocalciumfosfaat (ca. 90-92% monocalciumfosfaat en 8-10% dicalciumfosfaat) 0,70, bij een mono-dicalciumfosfaat (50/50) 0,92 en bij dicalciumfosfaat 1,29.

3.8 Natuurlijk voederfosfaat

A. Samenstelling

Natuurlijk voederfosfaat is het product, dat verkregen is door het malen van in de natuur voorkomende fosfaten, die zijn gezuiverd en op gepaste wijze gedefluoreerd.

Natuurlijke voederfosfaten bevatten als hoofdbestanddeel hydroxylapatiet, $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Het fosforgehalte hiervan bedraagt 18,5%, calciumgehalte 39,9% en de verhouding calcium- en fosforverhouding (Ca/P) is 2,1. Daarnaast bevatten de verschillende soorten natuurlijke voederfosfaten nog een aantal andere verbindingen zoals fluorapatiet.

Curaçaofosfaat (Curaphos) bestaat bij voorbeeld uit 58% hydroxylapatiet, 15% carbonaathydroxylapatiet, 8% fluorapatiet, 2% chloorapatiet, 0,5% ijzerfosfaat, 0,5% aluminiumfosfaat en geringe hoeveelheden calciumcarbonaat, zand en klei. Voor Curaçaofosfaat worden de volgende gehalten gegarandeerd: ten minste 14,0% fosfor en 31,0% calcium en ten hoogste 0,5% fluor.

Israëliisch calciumfosfaat (Negevfosfaat) bestaat uit gedefluoreerd en gecalcineerd natuurlijk fosfaat waarvan het hoofdbestanddeel (tot ca. 95%) uit calciumnatriumfosfaat bestaat. Het fosforgehalte bedraagt ten minste 18%, het calciumgehalte 31-32%, het natriumgehalte ten minste 5% en de verhouding calcium/fosfor (Ca/P) is 1,75.

B. Microscopische identificatie

Gedefluoreerd natuurlijk voederfosfaat, waarvan het meeste fluor is verwijderd, bestaat uit poeder- vormig, grijs, niet-hygroscopisch product. Is het product niet zo fijn gemalen dan zijn er bij de grotere deeltjes (groter dan 0,5 mm) verschillende grijstinten waar te nemen en het oppervlak vertoont tekenen van de hittebehandeling.

Van Curaçao-fosfaat varieert de kleur van de deeltjes van vuilwit tot licht blauwwit. Daarnaast bevat het oranjebruine deeltjes. Vooral deze oranjebruine deeltjes zijn karakteristiek (Fig. 21).

Israëliisch calciumfosfaat (Negev-fosfaat) heeft een licht groene kleur. Het bestaat uit een loskorrelig, niet-hygroscopisch product. Stereomicroscopisch is de groene kleur niet waar te nemen maar bestaat het product uit witte en lichtbruine hoekige deeltjes en uit conglomeraten van kleurloze glazige bolvormige kristalletjes (Fig. 22).

Microscopisch zijn de grote dubbelbrekende kristallen karakteristiek (Fig. 23).

C. Microscopisch-chemische identificatie

In tegenstelling tot monocalciumfosfaat en dicalciumfosfaat vertoont natuurlijk voederfosfaat geen reactie met zilvernitraat (5%). Natuurlijk voederfosfaat bevat ongeveer 7% koolzure kalk en reageert met verdund zoutzuur (10%) door een opbruising van kooldioxide bij het oplossen hiervan. Het opbruisen is minder heftig dan bij koolzure voederkalk.

Het fosfaat in natuurlijk voederfosfaat kan worden geïdentificeerd door op een voorwerpglasje enkele kristallen ammoniummolybdaat te brengen en enkele druppels salpeterzuur (10%) toe te voegen. Na voorzichtig verwarmen worden enkele deeltjes natuurlijk voederfosfaat in de oplossing gebracht. Om de deeltjes ontstaan daarbij direct eerst losse, later dichtere hofjes van zeer kleine gele ammoniummolybdaatfosfaatkristallen (Fig. 24). Het ontstaan van koolzuurgasbelletjes uit de aanwezige carbonaten met name bij Curaçaofosfaat kan hierbij storend werken. Ammoniummolybdaat (10%) is een universeel reagens voor fosfaten dus ook voor dicalciumfosfaat en monocalciumfosfaat.

3.9 Ontlijmd beendermeel

A. Samenstelling

Ontlijmd beendermeel is het product dat bestaat uit ontvette, ontlijmd, gesteriliseerde en gemalen beenderen. Het is een bijproduct van de gelatinebereiding.

In oorspronkelijke toestand bevatten beenderen 50 tot 60% mineralen, 25% ruw eiwit, 5 tot 15% ruw vet en 10% vocht. De mineralen bestaan voor 80% calciumhydroxylapatiet, 1,4% magnesiumfosfaat, 6,6% calciumcarbonaat en kleine hoeveelheden andere mineralen. Na ontlijmen, ontvetten, drogen en malen ontstaan brosse, minerale beenderbestanddelen. Dit product bestaat uit 14-15% fosfor, 28-33% calcium, 5% vocht en 1% vet. De verhouding calcium/fosfor (Ca/P) bedraagt 2,3.

Ontlijmd beendermeel is een uitgesproken mineraal voedermiddel door het hoge gehalte aan calcium en fosfor.

B. Microscopische identificatie

Ontlijmd beendermeel bestaat uit grijze of witte, harde, sponsachtige, onregelmatig gevormde brokstukjes met matte breukvlakken (Fig. 25). Microscopisch zijn in een paraffineoliepreparaat van een niet te fijn gemalen product duidelijk de lacunen als zwarte of donkere stippen in het botweefsel waar te nemen. Deze lacunen zijn noot- of spleetvormig en 10 tot 15 μm lang (Fig. 26). In zeer fijn gemalen beendermeel zijn deze lacunen niet meer waar te nemen.

C. Microscopisch-chemische identificatie

De fosfaten in ontlijmd beendermeel kunnen worden aangetoond met de spottest met ammoniummolybdaat (zie par. 3.8.C) (Fig. 27). De fosfaten in ontlijmd beendermeel vertonen geen reactie met zilvernitraat (5%).

Door toevoeging van verdund zoutzuur (10%) aan ontlijmd beendermeel ontstaat een matig opbruisen van kooldioxide door de aanwezigheid van carbonaten hierin.

3.10 Monocalciumfosfaat

A. Samenstelling

Monocalciumfosfaat (MCP) is het product dat bestaat uit technisch zuiver calcium-bis(d)waterstoffosfaat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Monocalciumfosfaat met één molecule kristalwater heeft een fosforgehalte van 24,6%, een calciumgehalte van 15,9% en een calcium- fosforverhouding (Ca/P) van 0,65.

Het kristalwater vrije monocalciumfosfaat heeft een fosforgehalte van 26,5% en calciumgehalte van 17,1%. De meeste in de handel voorkomende monocalciumfosfaten bestaan uit monocalciumfosfaat-anhydride en monocalciumfosfaat-monohydraat. Ze kunnen verder nog dicalciumfosfaat en calciumsulfaat bevatten. Het gehalte aan calciumsulfaat ligt meestal onder de 4%.

B. Microscopische identificatie

Monocalciumfosfaat bestaat uit witte, beige of grijze gegranuleerde korrels tot 2 mm groot (afhankelijk van het fabrikaat). Het product kan door de technische bewerking bij de productie in uiterlijk variëren. Het kan bij voorbeeld bestaan uit overwegend ronde korrels met een ruw bobbelig oppervlak, licht- tot donkergrijs. (Fig. 28). In een vochtige atmosfeer vervloeien de kristallen.

C. Microscopisch-chemische identificatie

De korrels van monocalciumfosfaat zijn gedeeltelijk oplosbaar in water onder vorming van fosforzuur en verschillende calciumfosfaten. Verder is monocalciumfosfaat oplosbaar in verdunde salpeterzuur, zoutzuur, azijnzuur en praktisch onoplosbaar in alcohol.

Wanneer aan enkele kristallen monocalciumfosfaat op een voorwerpglasje één à twee druppels zilvernitraat (5%) worden toegevoegd, ontstaan om de deeltjes gele puntige kristalnaalden, die de korrels een "egelachtig" uiterlijk geven (Fig. 29). Op calcium kan gereageerd worden met verdund zwavelzuur (zie par. 3.1.C).

3.11 Calcium-magnesiumfosfaat

A. Samenstelling

Calcium-magnesiumfosfaat is het product dat bestaat uit technisch zuiver calcium-magnesiumfosfaat. Calcium-magnesiumfosfaat wordt bereid uit dicalciumfosfaat, magnesiumoxide en fosforzuur. Het bevat 21,8% fosfor, 18,0% calcium, 2,0% magnesium en de verhouding calcium/magnesium (Ca/P) is 0,83. De samenstelling kan echter variëren omdat bij de bereiding uitgegaan kan worden, binnen bepaalde grenzen, van willekeurige hoeveelheden aan uitgangproducten. Het complexe reactieproduct bestaat uit monocalciumfosfaat, dicalciumfosfaat en dimagnesiumfosfaat.

B. Microscopische identificatie

Calcium-magnesiumfosfaat bestaat uit grijze tot lichtbruine, gegranuleerde, niet-hygroscopische korrels (Fig. 30). Het product kan door de technische bewerking bij de productie in uiterlijk variëren. Microscopisch zowel met als zonder gepolariseerd licht is calcium-magnesiumfosfaat niet te onderscheiden van monocalciumfosfaat en van mono-dicalciumfosfaat.

C. Microscopisch-chemische identificatie

Calcium-magnesiumfosfaat is slecht oplosbaar in water, oplosbaar in verdund zoutzuur en verdund salpeterzuur en onoplosbaar in alcohol. Voor de verschillende spottesten moeten de preparaten verwarmd worden. Op fosfaten wordt in het algemeen gereageerd met zilvernitraat (5%). Door toevoegen van een druppel zilvernitraat aan enkele deeltjes calcium-magnesiumfosfaat worden deze bedekt met gele puntige kristalnaalden ("egelachtig" uiterlijk) (Fig. 31). Deze kristalvorm komt overeen met dezelfde reactie van mono- en monodicalciumfosfaat.

Calcium kan geïdentificeerd worden met de spottest met salpeterzuur en verdund zwavelzuur (zie par. 3.1.C).

Magnesium kan worden vastgesteld met de spottest met magneson en loog of met de test met het titaangeel A-reagens (zie par. 3.2.C).

3.12 Monoammoniumfosfaat

A. Samenstelling

Monoammoniumfosfaat bestaat uit technisch zuiver monoammoniumfosfaat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

Het handelsproduct (primair ammoniumfosfaat, ammoniumdiwaterstoffosfaat) bevat 25,0% fosfor, en 11,0% stikstof.

B. Microscopische identificatie

Het gegranuleerde product bestaat uit witte, glanzende, weinig hygroscopische korrels.. Bij het samendrukken van de korrels vallen deze uiteen in relatief onregelmatig gevormde kleine brokstukken die bestaan uit kristallen. De kristallen hebben een staafvormige kristalstructuur (Fig. 32).

C. Microscopisch-chemische identificatie

Het kristallijn poeder lost gemakkelijk op in water. In verdund zoutzuur (10%) vallen de bolletjes uiteen in spoelvormige kristallen, die in gepolariseerd licht sterk lijken op de staafvormige kristallen van dicalciumfosfaat. Het fosfaat is aan te tonen door op een voorwerpglasje aan enkele kristallen een à twee druppels zilvernitraat (5%) toe te voegen. Er ontstaat spontaan een fijn geel neerslag in de vorm van naalden (Fig. 33). Ook met de spottest met ammoniummolybdaat treedt spontaan een geelkleuring op door de vorming van zeer kleine ammoniummolybdaatfosfaatkristallen (zie par.

3.8.C).

Ammonium in monoammoniumfosfaat kan worden aangetoond met een spottest met Nessler's reagens, een alkalische oplossing van kaliumtetrajodomercuraat (II) (K_2HgI_4).

Door aan enkele kristallen monoammoniumfosfaat op een voorwerpglasje enkele druppels Nessler's reagens toe te voegen ontstaat onmiddellijk een vlokking roodbruin neerslag. Deze reactie is zeer gevoelig (Fig. 34). Monoammoniumfosfaat is ijzerhoudend wat is aan te tonen met kaliumferrocyanide (10%). Bij verhitting van ammoniumfosfaten smelten deze zeer snel onder vorming van ammoniak (NH_3). Dit geeft een sterke geur.

3.13 Natriumchloride

A. Samenstelling

Natriumchloride is het technisch zuiver natriumchloride of het product dat verkregen is door het malen van natuurlijke natriumchloridebronnen, bij voorbeeld steenzout of zeezout. In bepaalde gevallen wordt de herkomst bij of in de plaats van de benaming vermeld, bij voorbeeld Bad Reichenhaller steenzout.

Natriumchloride, chloornatrium, keukenzout of zeezout ($NaCl$) bestaat uit 39,3% natrium en 60,7% chloor. Technisch natriumchloride is door de aanwezigheid van resten magnesium-, kalium- en calciumzouten enigszins hygroscopisch, zodat het bij bewaren gemakkelijk vochtig wordt en klonten vormt. Gejodeerd keukenzout is keukenzout, dat 38 tot 76 mg jodium/kg bevat.

B. Microscopische identificatie

Stereomicroscopisch is keukenzout goed te identificeren aan zijn glasheldere, kleurloze, tot 1 mm grote, kubusvormige kristallen. Ook kubusvormige kristallen met afgeronde hoeken en bolvormige c.q. ronde kristallen kunnen voorkomen (Fig. 35). Zogenaamd veevoederzout of zeezout is wat onregelmatiger en grover van korrel. Het ruwe zeezout vormt tot 2 mm grote, onregelmatige, rechthoekige kristallen, die opgebouwd zijn uit kleinere kristallen. Keukenzoutkristallen behoren tot het kubische systeem en vertonen daarom geen dubbelbreking (isotropie) in gepolariseerd licht.

C. Microscopisch-chemische identificatie

Natriumchloride is gemakkelijk oplosbaar in water. Door aan enkele kristallen keukenzout op een voorwerpglasje enkele druppels zilvernitraat (5%) toe te voegen ontstaat een wit vlokking neerslag van zilverchloride ($AgCl$) dat na enige tijd grijsbruin (Fig. 36) wordt. Natrium is aan te tonen door de zogenaamde gele vlamreactie. Door een keukenzoutkristal in een kleurloze vlam te houden wordt deze vlam geel gekleurd. Deze reactie is zeer gevoelig.

3.14 Magnesiumpropionaat

A. Samenstelling

Magnesiumpropionaat is het technisch zuiver magnesiumpropionaat. Het bevat 9,6% water. Het water vrije zout bestaat uit 14,3% magnesium en 86,9% propionzuur.

B. Microscopische identificatie

Over magnesiumpropionaat is in de literatuur weinig tot geen informatie te vinden. Het product is voor zover kan worden nagegaan niet in de handel verkrijgbaar. In verband hiermee wordt de beschrijving van de microscopische identificatie buiten beschouwing gelaten.

C. Microscopisch-chemische identificatie

Magnesiumpropionaat is gemakkelijk oplosbaar in water en in alcohol. Door sterke verhitting valt het uiteen in diethylketon, magnesiumoxide en kooldioxide.

Magnesium is aan te tonen met de spottesten met magneson en loog of met titaangeel A-reagens (zie par. 3.4.C)

4 CONCLUSIES

Uit de resultaten van het onderzoek blijkt dat door microscopisch onderzoek in combinatie met microscopisch-chemisch onderzoek de mineralen uit de "niet-exclusieve lijst" (Richtlijn 96/25/EG) kunnen worden geïdentificeerd. Een uitzondering moet worden gemaakt voor monocalciumfosfaat en mono-dicalciumfosfaat. Het is niet zonder meer mogelijk om microscopisch en microscopisch-chemisch een onderscheid te maken tussen deze twee fosfaten. Een juiste identificatie is alleen mogelijk aan de hand van chemische bepaling van de calcium- en fosforverhouding (Ca/P).

LITERATUUR

- 1 Richtlijn nr. 96/25/EG van de Raad van 29 april 1996 betreffende het verkeer van voedermiddelen, tot wijziging van de Richtlijnen 70/524/EEG, 74/63/EEG, 82/471/EEG, en tot intrekking van Richtlijn 77/101/EEG. PB E.G. Nr. L 125/35 (1996).
- 2 Richtlijn nr. 79/373/EEG van de Raad van 2 april 1979 betreffende de handel in mengvoeders. PB E.G. Nr. L 86/30 (1979).
- 3 Verordening PDV Diervoeders 1998. Bundel: Diervoederwetgeving in Nederland.: deel I. Productschap Diervoeder, 's-Gravenhage (1998) Hoofdstuk 3, 1-170.
- 4 Becker, M., K. Nehring (Hrsg): Handbuch der Futtermittel. 3. Band: Mineralische Futtermittel. Verlag Paul Parey, Hamburg (1967) 312-399.
- 5 Vöhringer, H.: Zur mikroskopischen Identifizierbarkeit von Futterphosphaten. Landwirtsch. Forsch. Sonderh. 32, Kongressband (1975) 98-103.
- 6 Vöhringer, H.: Qualitätskontrolle bei der Produktion von Premixen, Konzentraten und Mischfuttermitteln durch Stereomikroskopie, mikroskopisch-chemische Tests und andere einfache Verfahren. 3., erweiterte Fassung. Hoffmann-La Roche, Wien (1997) 38-42, 54-55.
- 7 Wöhlbier, W. (Hrsg): Handelsfuttermittel. Bd. 2. Teil B. Futtermittel pflanzlicher Herkunft, mineralische Futtermittel, Sonderthemen aus der Futtermittelkunde. Ulmer, Stuttgart (1983) 930-1038.
- 8 Wright, P.S. Fertilizer microscopy. Division of Chemistry, Florida Department of Agriculture, (1978) 10-18.
- 9 Kändler, U.: Monocalciumphosphat - Mono-Dicalciumphosphat. Tagungsbericht (Protokoll) IAG, Hamburg (1984) 96-98.
- 10 Kändler, U.: Das Problem Monocalciumphosphat. Tagungsbericht (Protokoll) IAG, Speyer (1987) 95-96.
- 11 Kändler, U.: Bemerkenswerte Proben aus der Untersuchungspraxis 1989/1990. Tagungsbericht (Protokoll) IAG, Kiel (1990) 25.

- 12 Westermann, H.-D.: Die Unterscheidung von algogenen Düngekalken unterschiedlicher Herkunft. Tagungsbericht (Protokoll) IAG, Posieux (1983) 90-91.
- 13 Westermann, H.-D.: Mikroskopische und mikrochemische Kennzeichnung von "Monamphos". Tagungsbericht (Protokoll) IAG, Hameln (1975) 35-37.
- 14 Vöhringer, H.: Zur Identifizierung von Futterphosphaten im Rahmen der mikroskopischen Untersuchung. Tagungsbericht (Protokoll) IAG, Parijs (1976) 46-50.

MICROSCOPISCHE EN STEREOMICROSCOPISCHE AFBEELDINGEN VAN MINERALEN UIT DE NIET-EXCLUSIEVE LIJST VAN DE BELANGRIJKSTE INGREDIËNTEN

Fig. 1 GEPRECIPITEERDE KOOLZURE KALK

Paraffineoliepreparaat, gepolariseerd licht + Rood I (160*).

Zeer fijnkorrelig product gedeeltelijk in de vorm van kluitjes. Korrels uitgekristalliseerd tot de eerste kristallijne modificatie aragoniet, dubbelbrekend (anisotroop) in gepolariseerd licht.

Fig. 2 KRIJT

Fractie > 0,160 mm (20*).

Fossielen.

Fig. 3 KALKSTEENMEEL

Paraffineoliepreparaat, gepolariseerd licht + Rood I (160*).

Dubbelbrekende (anisotrope), harde, onregelmatige en hoekige brokjes van fijne kristallen van koolzure kalk (calciet) met verschillende vormen en afmetingen, zowel kleurloos als wit of verschillend van kleur.

Fig. 4 MARMERSLIJP

Paraffineoliepreparaat, gepolariseerd licht + Rood I (100*).

Zuiver kristallijn calciumcarbonaat (calciet). Harde, onregelmatige, hoekige korrels.. Sterk dubbelbrekend (anisotroop) in gepolariseerd licht .

Fig. 5 SCHELPGRIT, MOSSELGRIT

Schelpfragmenten (20*)

Zwarte buitenzijde en een glanzende, opaliserende , witte binnenzijde.

Fig. 6 SCHELPGRIT, ZEESCHELPENGRIT

Schelpfragmenten in zoutzuur (10%) (8*).

Witte of gekleurde, matte, gegolfde buitenzijde en een gladde, glanzende, opaliserende binnenzijde. In verdund zoutzuur lossen de deeltjes bruisend op onder vorming van koolzuurgas.

Fig. 7 GIPSNAALDEN UIT KOOLZURE KALK

Zwavelzuurpreparaat (160*).

Naaldvormige gipskristallen van 15 tot 90 micrometer lang.

Fig. 8 KOOLZURE MAGNESIAVOEDERKALK

Magneson-spottest (50*).

Test op magnesiumionen met magneson. Zeer fijne lichtblauwe oplossingshofjes.

Fig. 9 KOOLZURE ALGENKALK

Thallusdelen van kalkalgen (8*).

Fig. 10 KOOLZURE ALGENKALK

Kalkskeletjes van foraminiferen uit koolzure algenkalk (12*).

Fig. 11 MAGNESIUMOXIDE

Phenolphtaleïne-spottest (50*).

Roodvioletten verkleuring (basisch reagerende stof).

Fig. 12 MAGNESIUMOXIDE

Magneson-spottest (50*).

Test op magnesiumionen met magneson. Zeer fijne lichtblauwe oplossingshofjes. Reactie gevoeliger dan magneson-spottest met koolzure magnesiavoederkalk.

Fig. 13 KIESERIET

Kleurloze, transparante, staafvormige kristallen 0,1 tot 2 mm lang (20*).

Fig. 14 BITTERZOUT

Kleurloze, transparante, merendeels staafvormige kristallen (20*).

Fig. 15 KIESERIET

Magneson-spottest (20*).

Test op magnesiumionen met magneson. Zeer fijne lichtblauwe oplossingshofjes.

Fig. 16 DICALCIUMFOSFAAT-DIHYDRAAT

Glycerinepreparaat, gepolariseerd licht + Rood I (100*).

Losliggende of gekruiste kristallen, 50 tot 250 micrometer lang en tot 25 micrometer breed. Dubbelbrekend (anisotroop) In gepolariseerd licht).

Fig. 17 DICALCIUMFOSFAAT, ANHYDRIDE

Glycerinepreparaat, gepolariseerd licht + Rood I (400*).

Ronde conglomeraten met een doorsnede tot 40 micrometer en amorfe structuur. Slechts een gering aantal deeltjes vertoont een zwakke dubbelbreking in gepolariseerd licht.

Fig. 18 DICALCIUMFOSFAAT

Zilvernitraat-spottest (50*).

Kristallen bedekt met een zeer dunne gele laag van microkristallijn zilverfosfaat. De oorspronkelijke vorm is nog goed te herkennen.

Fig. 19 MONO-DICALCIUMFOSFAAT

Gegranuleerd mono-dicalciumfosfaat (8*).

Grijswit, brokkelig, relatief grofkorrelig product. Het onderscheid met monocalciumfosfaat is moeilijk vast te stellen.

Fig. 20 MONO-DICALCIUMFOSFAAT

Zilvernitraat-spottest (20*).

Gele puntige kristalnaalden, die de deeltjes een "egelachtig" uiterlijk geven.

Fig. 21 CURACAOFOSFAAT

Kleur van de deeltjes van vuilwit tot lichtblauw en oranjebruin (mengsel) (20*).

Fig. 22 ISRAËLISCH FOSFAAT

Losse, niet-hygroscopische conglomeraten van kleine ronde kristallen en witte en lichtbruine hoekige partikels (20*).

Fig. 23 ISRAËLISCH FOSFAAT

Paraffineoliepreparaat, gepolariseerd licht + Rood I (100*).

Conglomeraten van ronde tot 80 micrometer grote kristallen, sterk dubbelbrekend (anisotroop) in gepolariseerd licht.

Fig. 24 CURACAOFOSFAAT

Ammoniummolybdaat-spottest (50*)

Gele oplossingshofjes van zeer kleine, gele ammoniummolybdaatfosfaatkristallen rond de deeltjes natuurlijk voederfosfaat.

Fig. 25 ONTLIJMD BEENDERMEEL

Witte en grijze, harde, sponsachtige partikels met een onregelmatige vorm met matte breukvlakken (20*).

Fig. 26 ONTLIJMD BEENDERMEEL

Paraffineoliepreparaat (100*).

Met luchtgevulde lacunen als zwarte of donkere stippen in het botweefsel waar te nemen. Deze lacunen zijn noot- of spleetvormig en 10 tot 15 micrometer lang.

Fig. 27 ONTLIJMD BEENDERMEEL

Ammoniummolybdaat-spottest (32*).

Zeer kleine gele kristallen van ammoniummolybdaat als oplossingshofjes om de deeltjes.

Fig. 28 MONOCALCIUMFOSFAAT

Gegranuleerde korrels (20*).

Korrels tot 2 mm groot (afhankelijk van het fabriekaat). Het product kan door technische bewerkingen bij de productie in uiterlijk variëren.

Fig. 29 MONOCALCIUMFOSFAAT

Zilvernitraat-spottest (20*).

Gele puntige kristalknaalden, die de korrels een "egelachtig" uiterlijk geven. Het is niet mogelijk om op deze wijze een onderscheid te maken met mono-dicalciumfosfaat (zie 20).

Fig. 30 CALCIUM-MAGNESIUMFOSFAAT

Gegranuleerde korrels (12*).

Grijze tot lichtbruine, gegranuleerde, niet hygroscopische korrels.

Fig. 31 CALCIUM-MAGNESIUMFOSFAAT

Zilvernitraat-spottest (32*).

Gele puntige kristalnaalden ("egelachtig uiterlijk"). Reactie komt overeen met mono- en mono-dicalciumfosfaat.

Fig. 32 MONOAMMONIUMFOSFAAT

Kleurloze, glanzende, staafvormige kristallen (32*).

Fig. 33 MONOAMMONIUMFOSFAAT

Zilvernitraat-spottest (50*).

Geel fijn neerslag in de vorm van kleine naalden.

Fig. 34 MONOAMMONIUMFOSFAAT

Spottest met Nessler's reagens (8*).

Vlokkig roodbruin neerslag.

Fig. 35 NATRIUMCHLORIDE

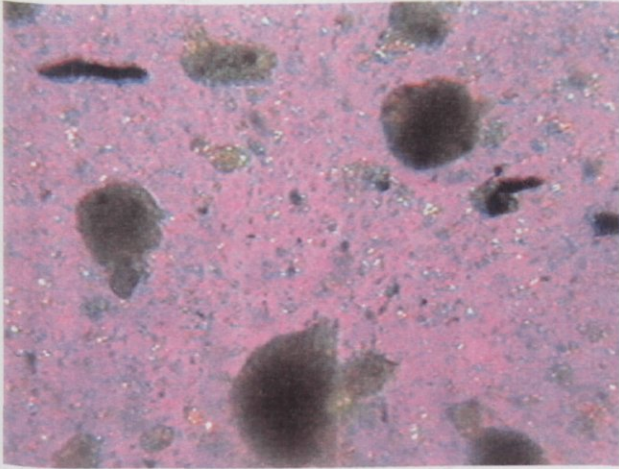
Glasheldere, tot 1 mm grote, kubusvormige kristallen (32*).

Fig. 36 NATRIUMCHLORIDE

Zilvernitraat-spottest (12*).

Wit vlokkig neerslag van zilverchloride (AgCl) dat na enige tijd grijsbruin wordt.

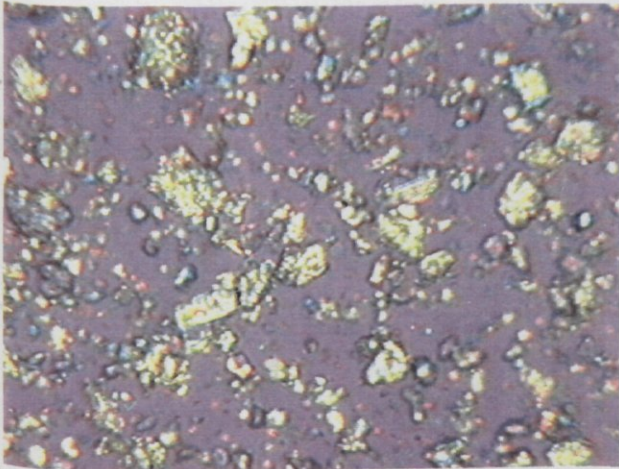
1. Geprecipiteerde koolzure kalk



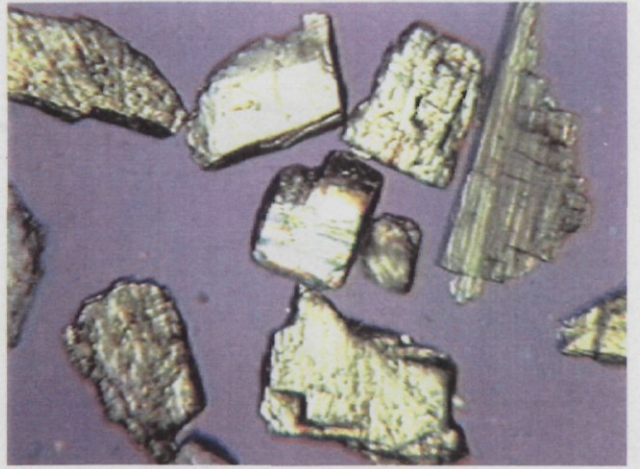
2. Krijt



3. Kalksteenmeel



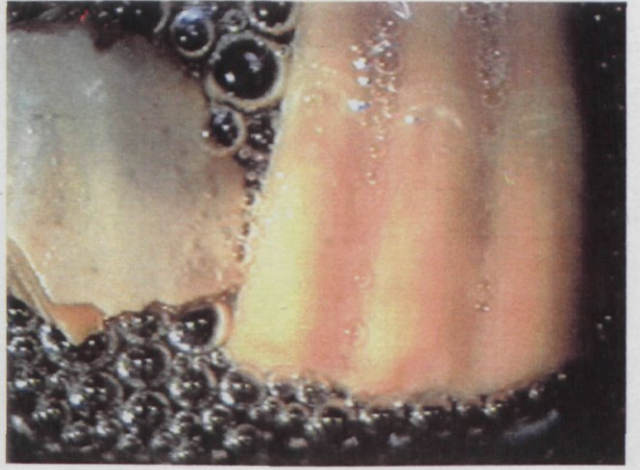
4. Marmerslijp



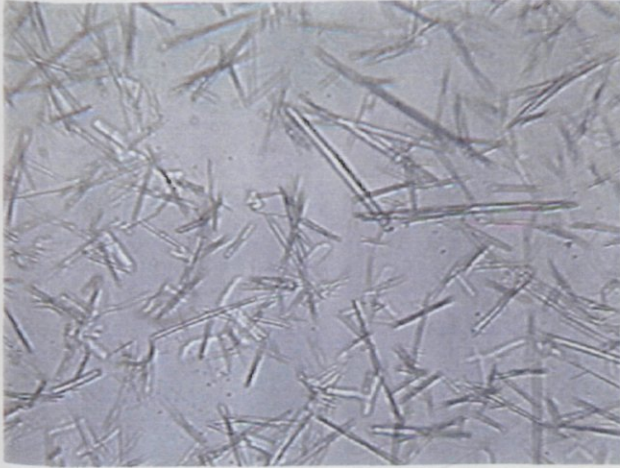
5. Schelpgrit, mosselgrit



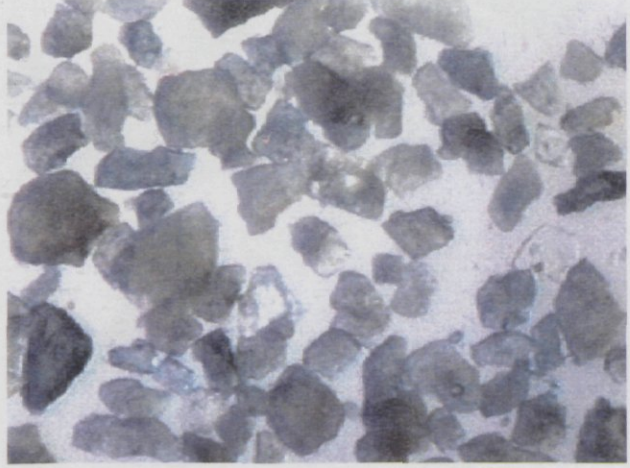
6. Schelpgrit, zeeschelpengrit



7. Gipsnaalden uit koolzure kalk



8. Koolzure magnesiavoederkalk



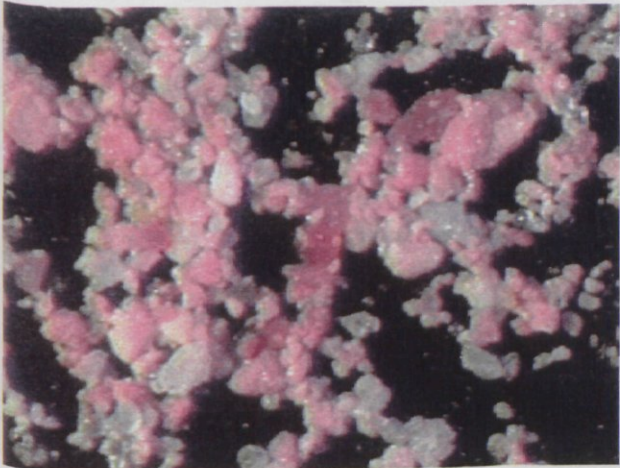
9. Koolzure algenkalk



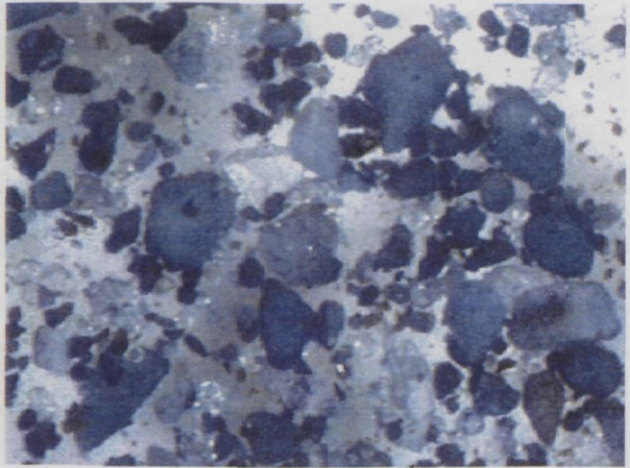
10. Koolzure algenkalk



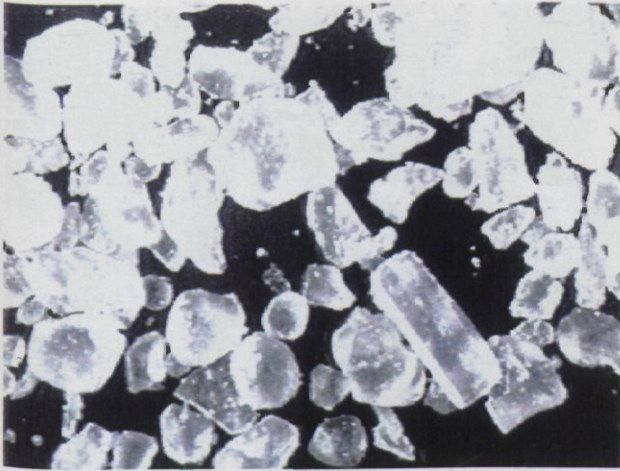
11. Magnesiumoxide



12. Magnesiumoxide



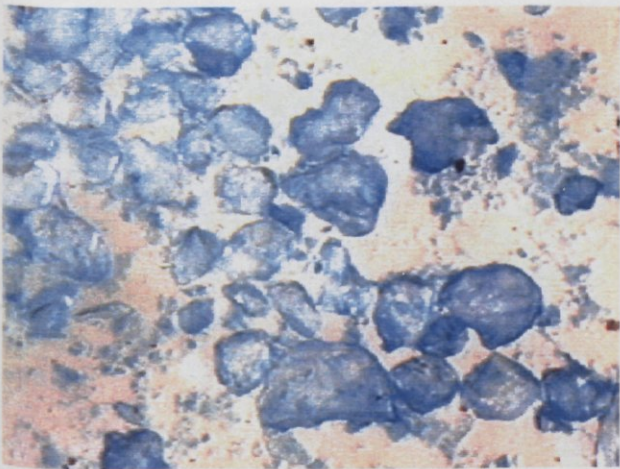
13. Kieseriet



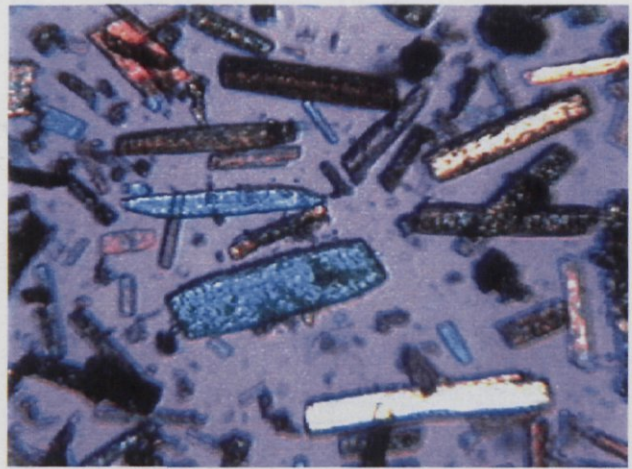
14. Bitterzout



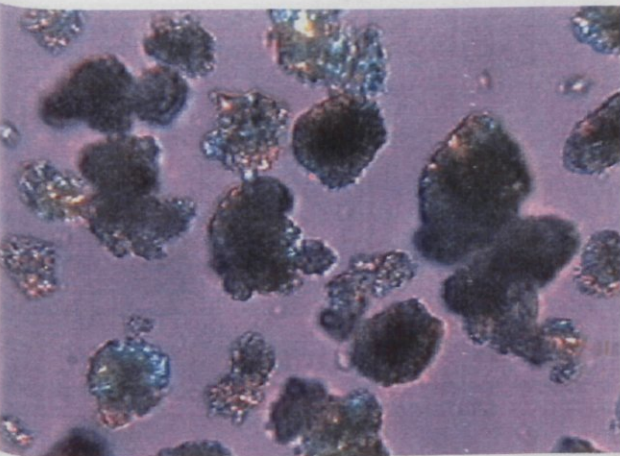
15. Kieseriet



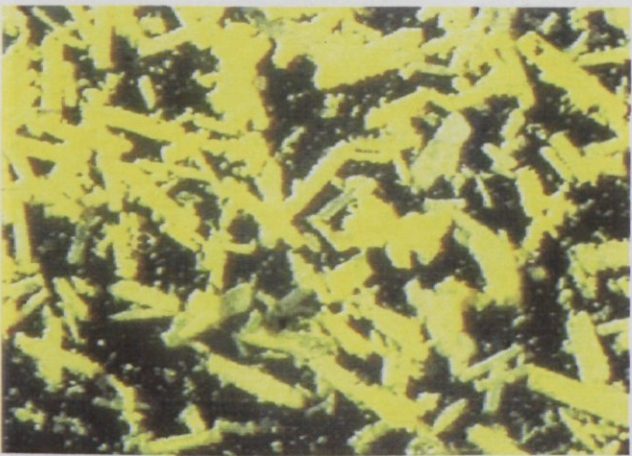
16. Dicalciumfosfaat-dihydraat



17. Dicalciumfosfaat, watervrij



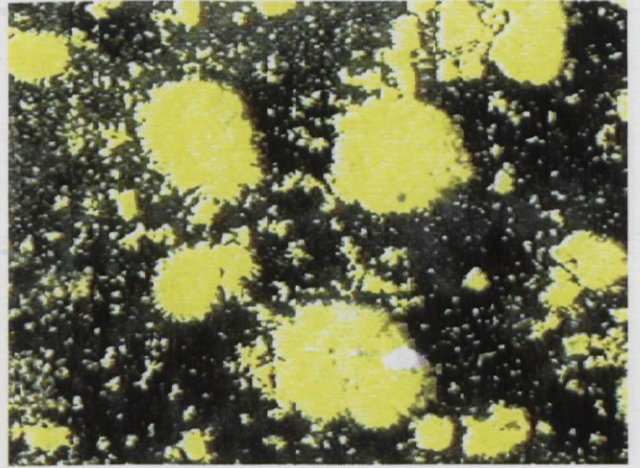
18. Dicalciumfosfaat



19. Mono-dicalciumfosfaat



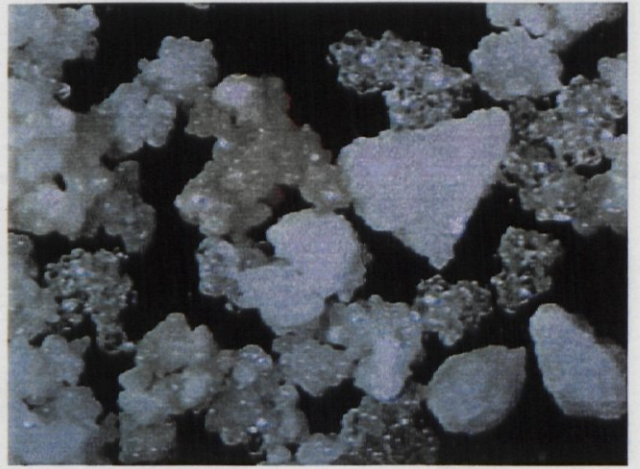
20. Mono-dicalciumfosfaat



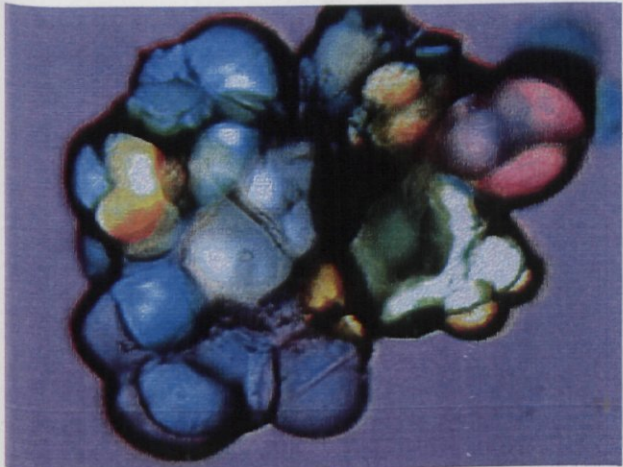
21. Curacaofosfaat



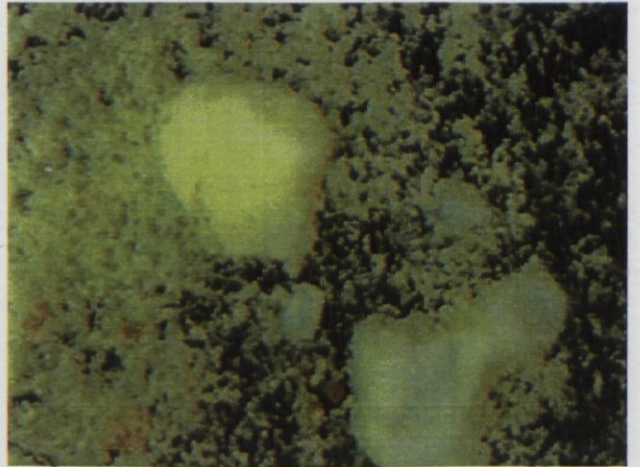
22. Israelisch fosfaat



23. Israelisch fosfaat



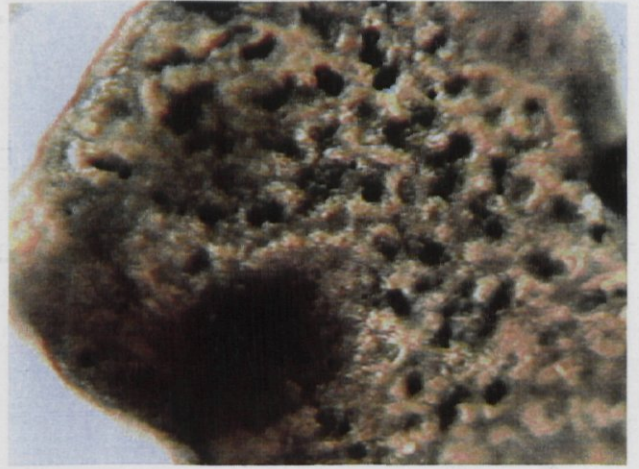
24. Curacaofosfaat



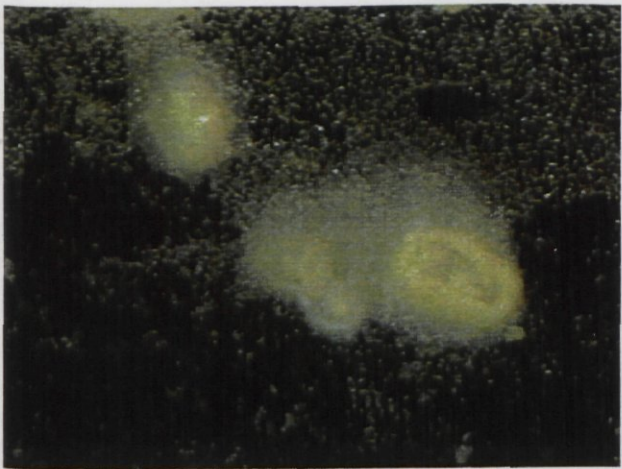
25. Ontlijmd beendermeel



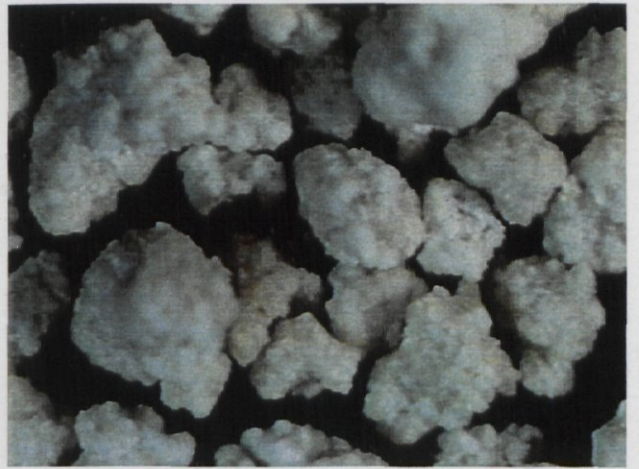
26. Ontlijmd beendermeel



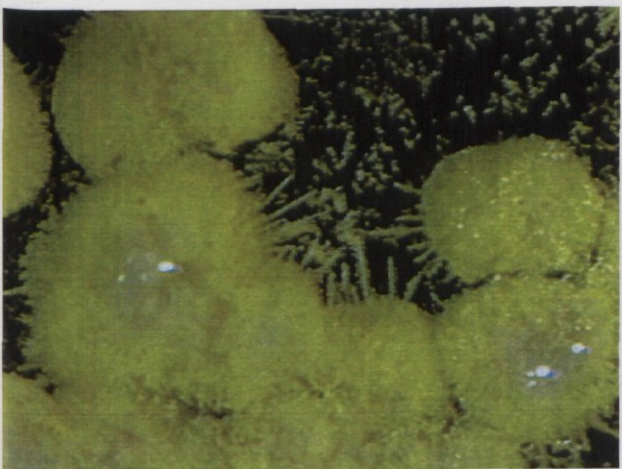
27. Ontlijmd beendermeel



28. Monocalciumfosfaat



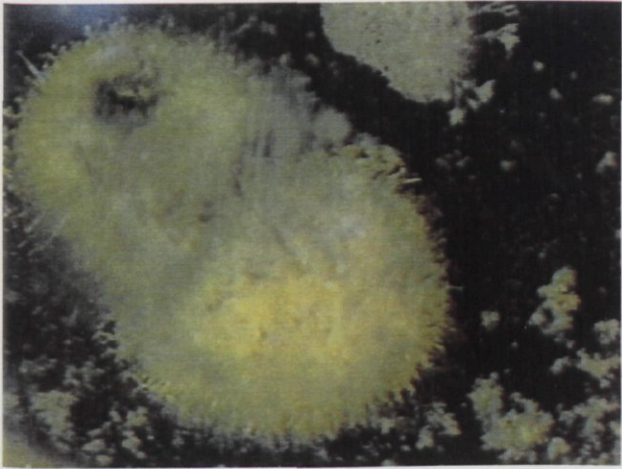
29. Monocalciumfosfaat



30. Calcium-magnesiumfosfaat



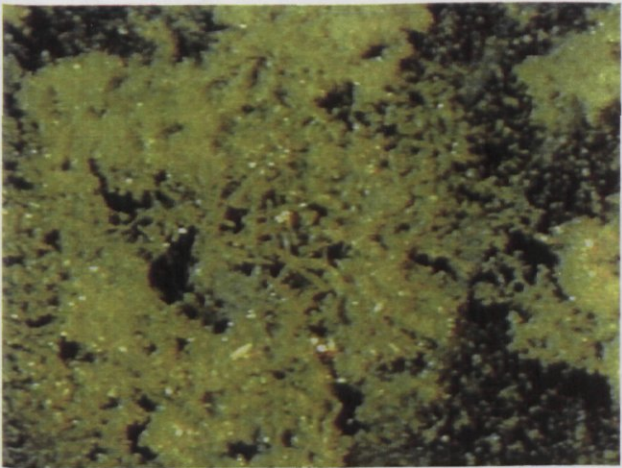
31. Calcium-magnesiumfosfaat



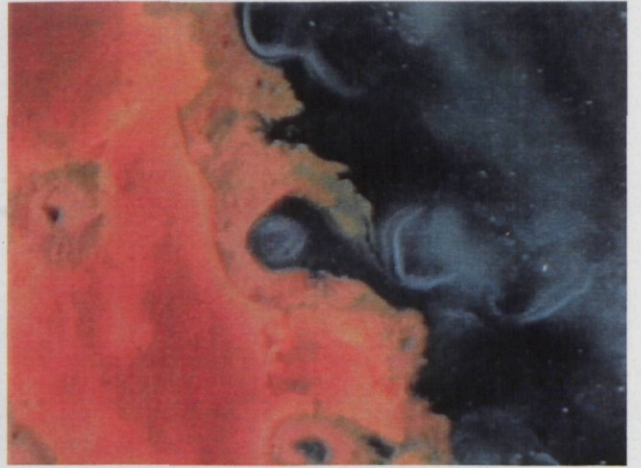
32. Monoammoniumfosfaat



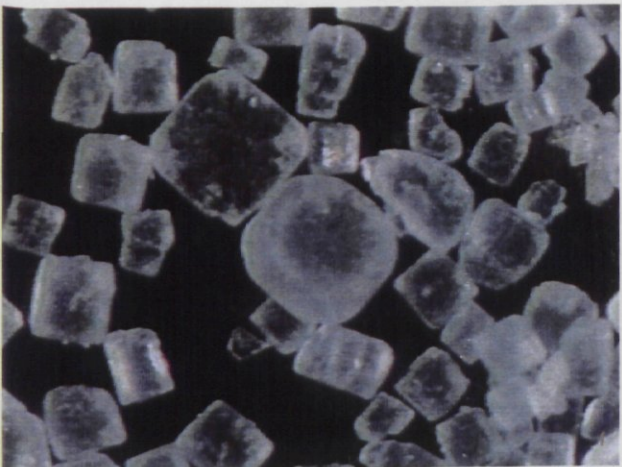
33. Monoammoniumfosfaat



34. Monoammoniumfosfaat



35. Natriumchloride



36. Natriumchloride

