

Afdeling Contaminanten 1981-08-28

VERSLAG 81.71 Pr.nr. 505.0400

Onderwerp: Massaspectrometrisch onderzoek
van een nederlandse aal

Verzendlijst: Directeur, sektorhoofd (3x), Dir. VKA, afd. Contaminanten (4x), Normalisatie, Projektbeheer

Projekt: Ontwikkeling methoden voor het aantonen en bepalen van diverse organische contaminanten.

Onderwerp: Massaspectrometrisch onderzoek van een nederlandse aal.

Doel:

1. Nagaan welke chlorobiphenylen in nederlandse aal aantoonbaar zijn; het vastleggen van de volgorde van elutie van deze componenten op een fused silica capillaire kolom gecoat met CP-Sil 5 fase.
2. Nagaan of er nog andere contaminanten aantoonbaar zijn.

Samenvatting:

Naast 48 chlorobiphenylen, worden 5 chloorbenzenen aangetroffen evenals octachloorstyreen, hexachloorbutadieen en pp-DDE. Ook esters van phtaalzuur zijn aanwezig. In tabel I zijn de resultaten weergegeven van de gechloreerde bifenylen en in tabel II van de overige contaminanten.

Verantwoordelijk: ir L.G.M.Th. Tuinstra *86*

Medewerker : W.A. Traag *W.A. Traag*

Inleiding:

De laatste jaren is zowel door het RIKILT als door het RIVO te IJmuiden veel aandacht besteed aan de analyse van PCB's in nederlandse vis door middel van capillaire gaschromatografie.

In dit verslag wordt melding gemaakt van de resultaten van een monster nederlandse aal, afkomstig uit de Waal (vangplaats Gorkum).

De monstervoorbewerking vond plaats op het RIVO. Het extract werd met behulp van de massaspectrometer onderzocht op aanwezige contaminanten met vooral aandacht voor PCB's.

Monstername:

Verzorgd door RIVO te IJmuiden. Het monster aal is afkomstig uit de Waal bij Gorkum.

Monstervoorbewerking:

Vetextractie vlg. Bligh en Dyer (1). Eerste zuivering over Al_2O_3 . Afscheiding van de PCB's van pesticiden door middel van een silicagel kolom chromatografie (2). Het extract van 1 ml komt overeen met 0,9 g aal. Om een voldoende sterk signaal te verkrijgen bij de massaspectrometer werd het extract ca. 20x geconcentreerd.

GC-MS onderzoek:

Aan het ca. 20 x geconcentreerde extract werd PCA toegevoegd als interne standaard. De GC analyse vond plaats op een CP-Sil 5 kolom 25 m lang, inwendige diameter 0,2 mm, laagdikte 0,1 μm . 5 μl van het extract werd splitloos geïnjecteerd. De oventemperatuur bedroeg bij injectie 80°C. Na vier minuten werd de temperatuur met 10°C/min verhoogd naar 150°C en aansluitend met 3°C/min. naar 240°C.

Elke seconde werd door de MS een scan uitgevoerd van massa 100 tot 500. De gegevens werden opgeslagen in de computer.

In figuur 1a t/m c is het gereconstrueerde chromatogram gegeven.

Resultaten:

Door gebruik te maken van een automatische procedure (SAMEL) werd het gehele chromatogram door de computer onderzocht. Afhankelijk van de in SAMEL ingevoerde parameters werden pieken waargenomen door de computer. In dat geval werd het spectrum van de desbetreffende piek afgedrukt evenals het resultaat van een bibliotheek search.

Op die manier ontdekte de computer meer dan 100 componenten. Naast echte componenten zit er uiteraard nogal wat "rommel" tussen. Daarom werd in onduidelijke situaties nog eens manueel het chromatogram onderzocht.

Omdat de belangstelling uitging vooral naar PCB's werd onder deze gaschromatografische omstandigheden een standaardmengsel individuele chlorobiphenyl standaarden geïnjecteerd. Hun retentietijden werden vergeleken met die van de pieken uit het aalmonster.

In totaal werden op die manier 48 chlorobiphenylen ontdekt, zie tabel I. Een deel daarvan kon geïdentificeerd worden doordat die componenten in ons bezit waren. Dit resultaat stemt goed overeen met de literatuur. Ballschmiter komt bij bestudering van zijn chromatogrammen tot ca. 53 chlorobiphenylen (3). Jensen komt tot ca. 50 PCB componenten (4).

In tabel I is ook nog per geïdentificeerde component het gehalte gegeven zoals berekend door het RIVO, waardoor een idee verkregen wordt omtrent de belangrijkste componenten. Voor een aantal componenten is door ons een schatting gemaakt door vergelijking t.o.v. bekende componenten met een gelijk aantal chlooratomen.

Naast de bovengenoemde PCB's werden er nog een aantal andere contaminanten ontdekt te weten gechlloreerde benzenen, waaronder hexachloorbenzeen (HCB), esters van phtaalzuur, hexachloorbutadieen, octachloorstyreen en DDE. Zie tabel II.

Er werd niet getracht hoeveelheden te bepalen.

Literatuur:

- 1) Intern Verslag F 54
- 2) Intern Verslag F 8 en F 9.
- 3) K. Ballschmiter, H. Buchert, S. Bihler, M. Zell:
Fresenius Z. Anal. Chemie 306, 323-339 (1981).
- 4) S. Jensen, B. Jansson: Annual of the New York Academy of Science
320 (1979) 436-448.

Tabel I GC-MS resultaten van het onderzoek naar polychloorbifenylen in een monster paling.

Scan	RRT	Code *1	aantal cl. atomen	berekende *2 hoeveelheid µg/kg	geschatte *3 hoeveelheid µg/kg
1328	1,041	28 en/of 31	3	510	
1382	1,083	--	3		140
1451	1,137	52	4	1050	
1466	1,149	49	4	650	
1476	1,157	---	4		480
1516	1,188	44	4	830	
1527	1,196	---	4		420
1558	1,220	72	4	1340	
1580	1,238	---	4		210
1644	1,288	--	4		580
1646	1,289	--	4		760
1668	1,307	66	4	1540	
1671	1,309	95	5		
1692	1,326	--	5		170
1721	1,349	--	4		180
1740	1,365	84	5	350	
1761	1,380	101	5	950	
1778	1,393	--	5		770
1829	1,433	97	5	290	
1844	1,445	87	5	320	
1857	1,455	---	5		270
1867	1,463	136	6	210	
1879	1,473	--	5		1800
1911	1,498	--	5		140
1935	1,516	151	6	250	
1943	1,552	---	5		<25
1947	1,526	--	6		80
1974	1,547	149	6	660	
1978	1,550	---	5		950

Tabel I Vervolg

Scan	RRT	Code *1	aantal cl. atomen	berekende *2 hoeveelheid µg/kg	geschatte *3 hoeveelheid µg/kg
2046	1,604	---	6		110
2059	1,614	132	6	410	
2070	1,622	153	6	660	
2108	1,652	141	6	160	
2114	1,657	---	7		30
2134	1,672	---	6		<25
2155	1,689	138	6	820	
2168	1,699	---	6		<25
2229	1,747	187	7	120	
2239	1,755	128	6	150	
2247	1,761	---	7		30
2264	1,774	---	6		<25
2317	1,815	---	7		30
2334	1,829	---	7		50
2414	1,892	180	7	330	
2523	1,977	170	7	170	
2588	2,028	---	8		<25
2619	2,052	---	8		<25
2677	2,097	---	8		<25
				Σ 11,77 .10 ³	Σ 7,28 .10 ³

*1 Codering volgens (3) voor de bijbehorende structuur zie bijlage 1.

*2 Voor zover de door ons geïdentificeerde componenten overeenkomen met de RIVO identificatie is de quantificatie van het RIVO gebruikt.

*3 Het gehalte is geschat door middel van vergelijking van de niet geïdentificeerde componenten met de bekende componenten.

Tabel II GC-MS resultaten van het onderzoek naar organische contaminanten in een monster paling.

<u>Scan</u>	<u>RRT</u>	<u>Component</u>
418	0,328	trichloorbenzeen
470	0,368	hexachloorbutadieen
570	0,446	tetrachloorbenzeen
582	0,456	benzeen 1,3,5 tri(1 methyl-ethyl)
615	0,482	tetrachloorbenzeen
791	0,620	pentachloorbenzeen
1075	0,843	hexachloorbenzeen
1310	1,027	phtaalzuurester
1472	1,154	phtaalzuurester
1652	1,129	octachloorstyreen
1859	1,456	pp-DDE

35 large 1: Systematic numbering of PCB compounds. The number is used as a synonym for the corresponding PCB compound in tables and figures

No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure	No.	Structure
	Monochlorobiphenyls		Tetrachlorobiphenyls		Pentachlorobiphenyls		Hexachlorobiphenyls
1	2	52	2,2',5,5'	105	2,3,3',4,4'	161	2,3,3',4,5',6
2	3	53	2,2',5,6'	106	2,3,3',4,5	162	2,3,3',4',5,5'
3	4	54	2,2',6,6'	107	2,3,3',4',5	163	2,3,3',4',5,6
		55	2,3,3',4	108	2,3,3',4,5'	164	2,3,3',4',5',6
	Dichlorobiphenyls	56	2,3,3',4'	109	2,3,3',4,6	165	2,3,3',5,5',6
4	2,2'	57	2,3,3',5	110	2,3,3',4',6	166	2,3,4,4',5,6
5	2,3	58	2,3,3',5'	111	2,3,3',5,5'	167	2,3',4,4',5,5'
6	2,3'	59	2,3,3',6	112	2,3,3',5,6	168	2,3',4,4',5',6
7	2,4	60	2,3,4,4'	113	2,3,3',5',6	169	3,3',4,4',5,5'
8	2,4'	61	2,3,4,5	114	2,3,4,4',5		
9	2,5	62	2,3,4,6	115	2,3,4,4',6		Heptachlorobiphenyls
10	2,6	63	2,3,4',5	116	2,3,4,5,6	170	2,2',3,3',4,4',5
11	3,3'	64	2,3,4',6	117	2,3,4',5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
12	3,4	65	2,3,5,6	118	2,3',4,4',5	172	2,2',3,3',4,5,5'
13	3,4'	66	2,3',4,4'	119	2,3',4,4',6	173	2,2',3,3',4,5,6
14	3,5	67	2,3',4,5	120	2,3',4,5,5'	174	2,2',3,3',4,5,6'
15	4,4'	68	2,3',4,5'	121	2,3',4,5',6	175	2,2',3,3',4,5',6
		69	2,3',4,6	122	2',3,3',4,5	176	2,2',3,3',4,6,6'
	Trichlorobiphenyls	70	2,3',4',5	123	2',3,4,4',5	177	2,2',3,3',4',5,6
16	2,2',3	71	2,3',4',6	124	2',3,4,5,5'	178	2,2',3,3',5,5',6
17	2,2',4	72	2,3',5,5'	125	2',3,4,5,6'	179	2,2',3,3',5,6,6'
18	2,2',5	73	2,3',5',6	126	3,3',4,4',5	180	2,2',3,4,4',5,5'
19	2,2',6	74	2,4,4',5	127	3,3',4,5,5'	181	2,2',3,4,4',5,6
20	2,3,3'	75	2,4,4',6			182	2,2',3,4,4',5,6'
21	2,3,4	76	2',3,4,5		Hexachlorobiphenyls	183	2,2',3,4,4',5',6
22	2,3,4'	77	3,3',4,4'	128	2,2',3,3',4,4'	184	2,2',3,4,4',6,6'
23	2,3,5	78	3,3',4,5	129	2,2',3,3',4,5	185	2,2',3,4,5,5',6
24	2,3,6	79	3,3',4,5'	130	2,2',3,3',4,5'	186	2,2',3,4,5,6,6'
25	2,3',4	80	3,3',5,5'	131	2,2',3,3',4,6	187	2,2',3,4',5,5',6
26	2,3',5	81	3,4,4',5	132	2,2',3,3',4,6'	188	2,2',3,4',5,6,6'
27	2,3',6			133	2,2',3,3',5,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
28	2,4,4'		Pentachlorobiphenyls	134	2,2',3,3',5,6	190	2,3,3',4,4',5,6
29	2,4,5	82	2,2',3,3',4	135	2,2',3,3',5,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
30	2,4,6	83	2,2',3,3',5	136	2,2',3,3',6,6'	192	2,3,3',4,5,5',6
31	2,4',5	84	2,2',3,3',6	137	2,2',3,4,4',5	193	2,3,3',4',5,5',6
32	2,4',6	85	2,2',3,4,4'	138	2,2',3,4,4',5'		
33	2',3,4	86	2,2',3,4,5	139	2,2',3,4,4',6		Octachlorobiphenyls
34	2',3,5	87	2,2',3,4,5'	140	2,2',3,4,4',6'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	88	2,2',3,4,6	141	2,2',3,4,5,5'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
36	3,3',5	89	2,2',3,4,6'	142	2,2',3,4,5,6	196	2,2',3,3',4,4',5',6
37	3,4,4'	90	2,2',3,4',5	143	2,2',3,4,5,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
38	3,4,5	91	2,2',3,4',6	144	2,2',3,4,5',6	198	2,2',3,3',4,5,5',6
39	3,4',5	92	2,2',3,5,5'	145	2,2',3,4,6,6'	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
		93	2,2',3,5,6	146	2,2',3,4',5,5'	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
	Tetrachlorobiphenyls	94	2,2',3,5,6'	147	2,2',3,4',5,6	201	2,2',3,3',4',5,5',6
40	2,2',3,3'	95	2,2',3,5',6	148	2,2',3,4',5,6'	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
41	2,2',3,4	96	2,2',3,6,6'	149	2,2',3,4',5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
42	2,2',3,4'	97	2,2',3',4,5	150	2,2',3,4',6,6'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
43	2,2',3,5	98	2,2',3',4,6	151	2,2',3,5,5',6	205	2,3,3',4,4',5,5',6
44	2,2',3,5'	99	2,2',4,4',5	152	2,2',3,5,6,6'		
45	2,2',3,6	100	2,2',4,4',6	153	2,2',4,4',5,5'		Nonachlorobiphenyls
46	2,2',3,6'	101	2,2',4,5,5'	154	2,2',4,4',5,6'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
47	2,2',4,4'	102	2,2',4,5,6'	155	2,2',4,4',6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
48	2,2',4,5	103	2,2',4,5',6	156	2,3,3',4,4',5	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
49	2,2',4,5'	104	2,2',4,6,6'	157	2,3,3',4,4',5'		
50	2,2',4,6			158	2,3,3',4,4',6		Decachlorobiphenyl
51	2,2',4,6'			159	2,3,3',4,5,5'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
				160	2,3,3',4,5,6		

* O = Biphenyl.

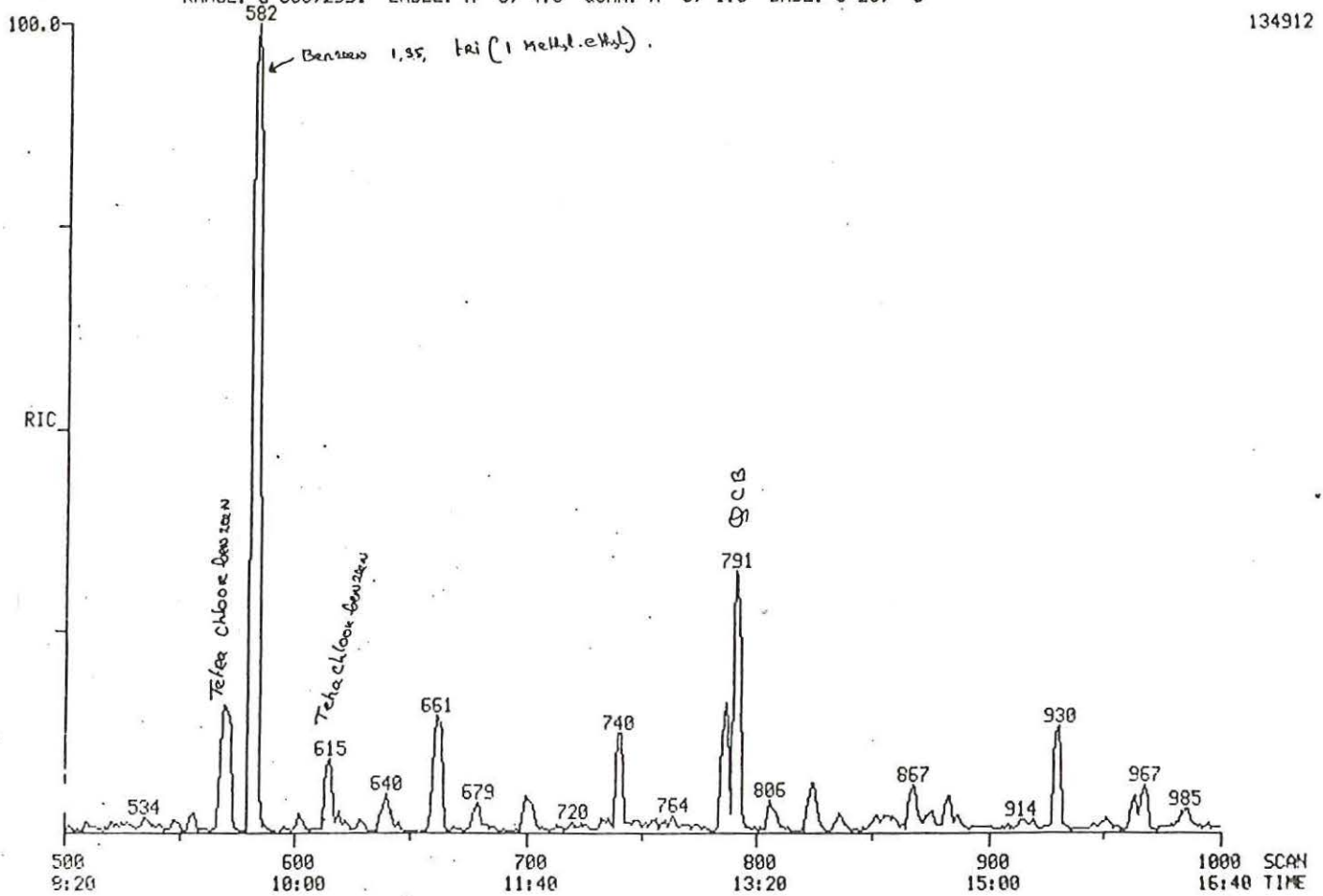


fig. 1a: Totaal ionenstroomchromatogram van een palingmonster (Scan 500 tot 1000).

Geïdentificeerde polychloorbifenylen zijn aangegeven d.m.v. codenummers (zie tabel III)

Bij niet geïdentificeerde PCB's is het aantal chlooratomen aangegeven

RIC
12/12/80 17:04:00
SAMPLE: AAL UIT DE WAAL BY GORKUM + PCA
RANGE: G 500,2991 LABEL: N, 0, 4.0 QUAN: A 0, 1.0 BASE: U 20, 3

SCANS 1000 TO 1500

257536

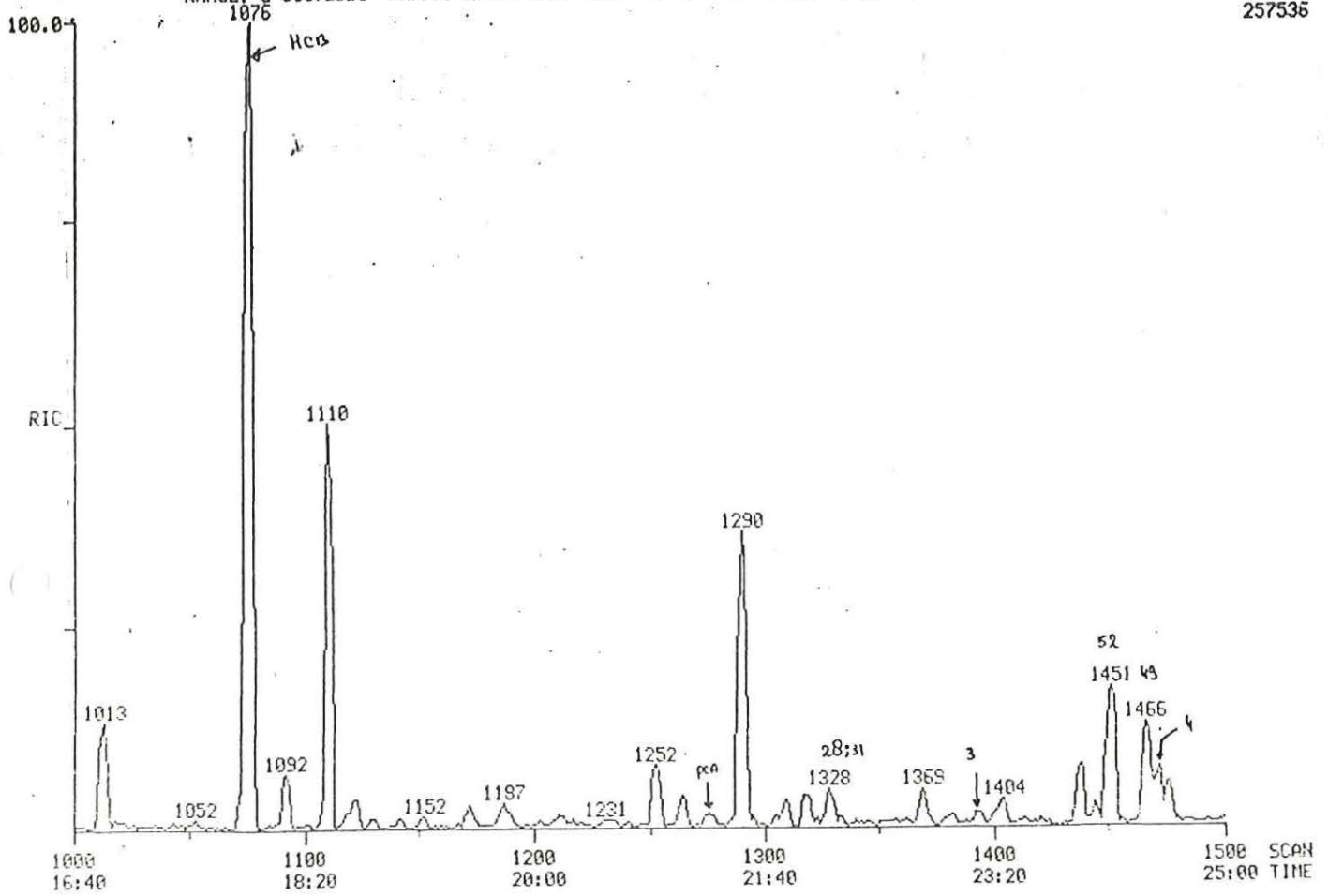


fig. 1b: idem figuur 1a (Scan 1000-1500)

RIC
12/12/00 17:04:00
SAMPLE: AAL UIT DE WAAL BY GORKUM + PCA
RANGE: G 500,2991 LABEL: N 0, 4.0 QUAN: A 0, 1.0 BASE: U 20, 3

SCANS 1500 TO 2000

53760

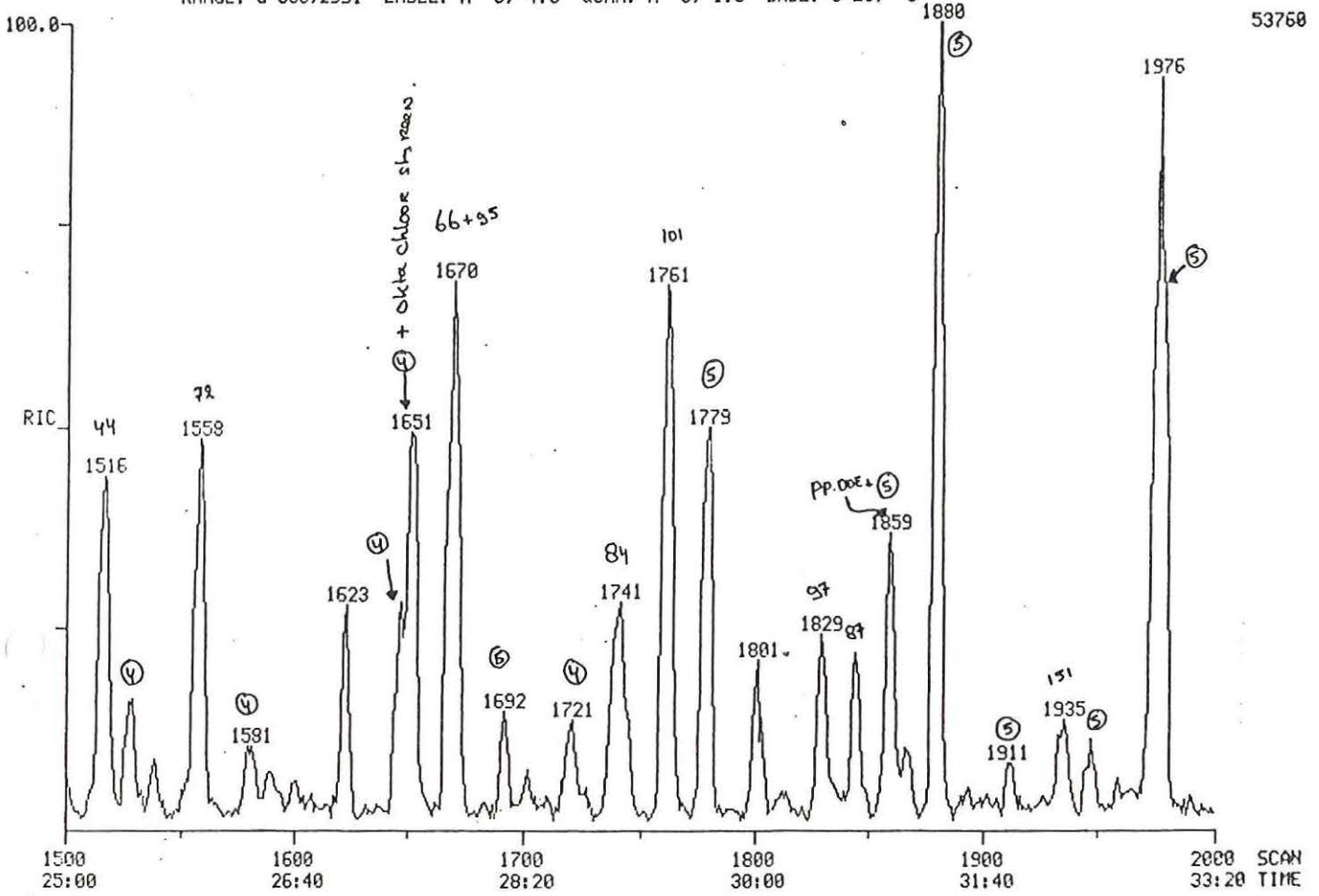


fig. 1c: idem figuur 1a (Scan 1500-2000)

RIC
12/12/00 17:04:00
SAMPLE: AAL UIT DE WAAL BY GORKUM + PCA
RANGE: G 500,2991 LABEL: N 0, 4.0 QUAN: A 0, 1.0 BASE: U 20, 3

SCANS 2000 TO 2991

36928

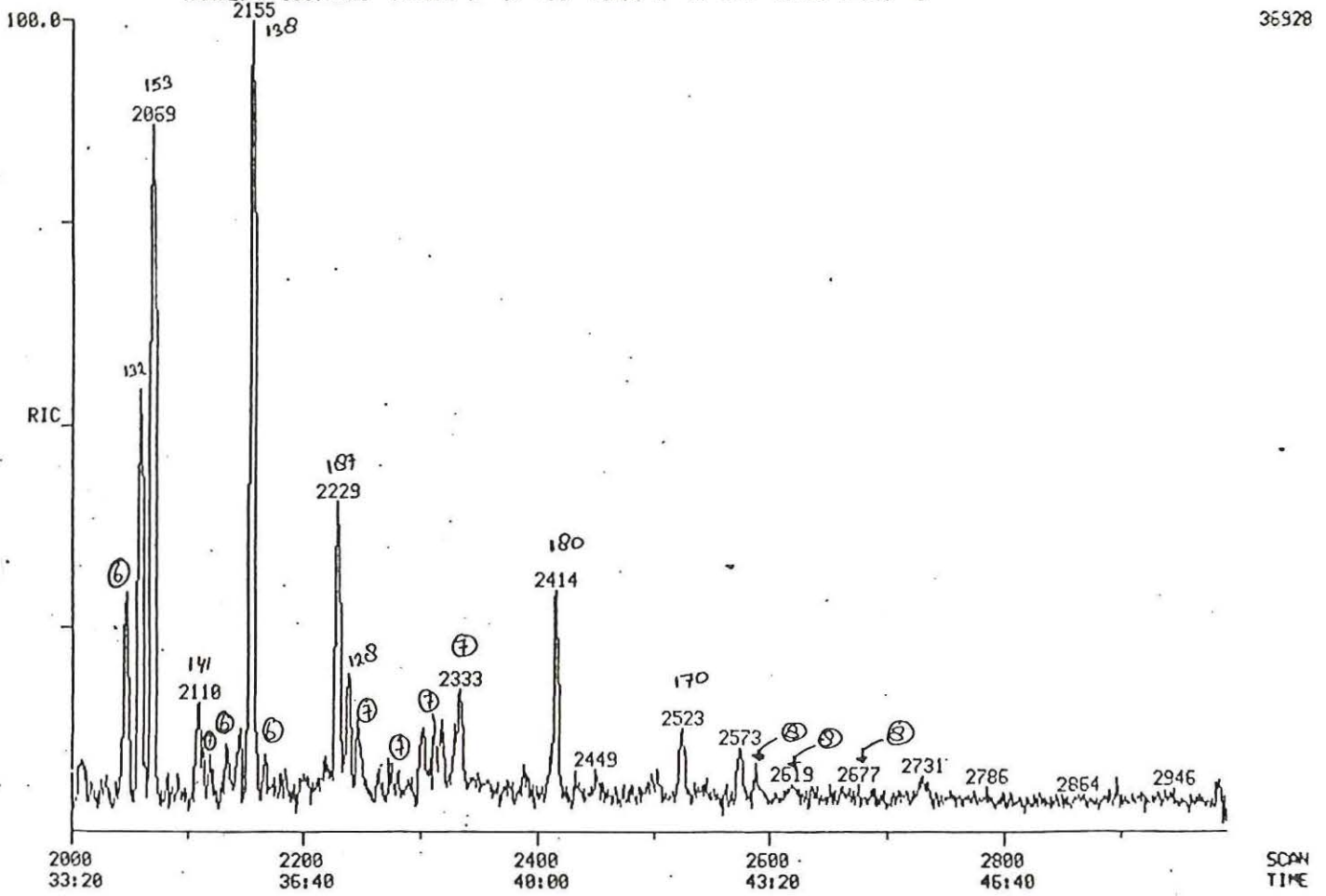


fig. 1d: idem figuur 1a (Scan 2000-2991)