

Transport van PCB's in het milieu

I. PCB-gehalten van verpakkingsmaterialen, afvalstortplaatsen en rioolwater *

1. Inleiding

De ontwikkeling van de milieuchemie tendert steeds meer in de richting van een bestuderen van 'lot' of 'gedrag' van milieuchemicaliën. Werd vroeger vooral de microbiologische afbraak, de zgn. biodegradatie, onderzocht, tegenwoordig besteedt men ook veel aandacht aan niet-biologische afbraakprocessen. Daarbij interesseert men zich vooral voor de fotochemische ontleding [1], vooral omdat ook persistente milieuchemicaliën als bepaalde gehalogeneerde aromaten langs fotoche-



J. W. COPIUS PEEREBOOM
Instituut voor
Milieuvraagstukken
VU



U. A. Th. BRINKMAN
Laboratorium
Analytische Chemie
VU

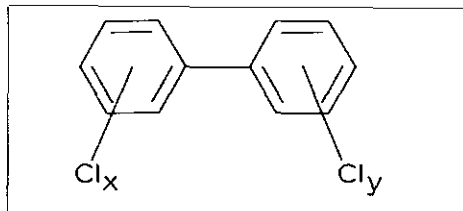
N. J. A. DE BOER
Instituut voor
Milieuvraagstukken
VU



R. B. GEERDINK
Laboratorium
Analytische Chemie
VU

mische weg blijken te kunnen worden omgezet of ontleed. Bekende vertegenwoordigers van deze klasse van verbindingen zijn de PCB's. Dit zijn industriële mengsels van wel 50 tot 70 relatief inerte en hoogkokende verbindingen, bestaande uit een door chloor gesubstitueerde bifenyln-kern (zie afb. 1).

Afb. 1 - Structuurformule van PCB's. Er zijn in totaal 209 mogelijkheden, waaronder 42 tetra-, 46 penta- en 46 hexa-isomeren.



* Het onderzoek werd mede mogelijk gemaakt door een subsidie van het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne.

TABEL I - Kookpunt en viscositeit van verschillende Aroclor PCB-mengsels van Monsanto [2].

Type	Kookpunt (°C)	Viscositeit (cP)
Aroclor 1221	275—320	4,0—5,5*
Aroclor 1232	290—325	6,5—10,0*
Aroclor 1242	325—366	22,0—26,0*
Aroclor 1248	340—375	19,5—22,5**
Aroclor 1254	365—390	7,5—10,0***
Aroclor 1260	385—420	20,0—24,0***
Aroclor 1268	435—450	

* bij 37,8 °C, ** bij 54,4 °C, *** bij 98,5 °C

TABEL II - Samenstelling van enkele veel voorkomende Aroclor PCB-mengsels [3].

Cl-atomen per PCB	Aroclor 1221	Aroclor 1016*	Aroclor 1242	Aroclor 1254
0	11	0,1	0,1	0,1
1	51	1	1	0,1
2	32	20	16	0,5
3	4	57	49	1
4	2	21	25	21
5	0,5	1	8	48
6	nd	0,1	1	23
7	nd	nd	nd	nd
8	nd	nd	0,1	6

* vervangend mengsel voor Aroclor 1242
nd = niet detecteerbaar

Enige bekende merknamen van PCB's, met tussen haakjes de naam van de fabrikant, zijn: Aroclor (Monsanto), Clophen (Bayer), Phenoclor (Prodelec) en Kanechlor (Kanegafuchi). De grootste bekendheid geniet de Aroclor-serie, die wordt gecodeerd met vier cijfers, waarvan de eerste twee het type aangeven — no. '12' betekent 'gechloreerd bifenyln' — terwijl de laatste twee het gewichtspercentage chloor aanduiden.

Gegevens over enige fysische eigenschappen en de samenstelling van een aantal Aroclors vindt men in de tabellen I en II.

Productie van PCB's

In 1881 werden de polychloorbifenylen voor het eerst beschreven, en wel door Schmidt en Schultz [4]; met de commerciële productie maakte de Swann Company in 1929 een begin. Tussen 1930 en 1970 is de productie van PCB's sterk gestegen en bedroeg over dat tijdvak naar schatting 1 - 2 miljoen ton, waarbij de bijdrage van de Aroclors tussen 1960 en 1970 alleen al ca. 350.000 ton was. In 1970 bedroeg de productie van PCB's in de USA 42.500 ton, terwijl die in de gehele wereld op 62.000 ton geschat werd. In verband met sedertdien tussen overheden en bedrijfsleven gemaakte afspraken, volgens welke PCB's in het vervolg slechts in gesloten systemen gebruikt mogen worden, is de PCB-productie in de zeventiger jaren o.a. bij Monsanto drastisch gedaald en door verscheidene andere firma's zelfs beëindigd. In 1971 was de productie van Monsanto gehalveerd en in 1972 tot een derde gedaald. Ook in Nederland is tussen

de overheid en (een deel van) het bedrijfsleven een gentlemen's agreement gesloten voor verbod van PCB's in open systemen. Ondanks de gemaakte afspraken lijkt, in het algemeen gesproken, er geen sprake te zijn van een duidelijke vermindering van de verontreiniging met PCB's in diverse milieucompartimenten (zie bijv. [53]). De huidige PCB-residues kunnen uiteraard hoofdzakelijk een gevolg zijn van de nog steeds in het milieu aanwezige 'oude voorraden' PCB's, maar zij kunnen ook mede veroorzaakt worden door recente lozingen. Met andere woorden, het is niet zeker of de PCB's — wettelijke regelingen of afspraken ten spijt — helemaal niet meer in open systemen worden toegepast. Van belang is hier wellicht het gebruik van PCB's in condensatoren van TL-buizen, die kennelijk niet als open systeem beschouwd worden. Overigens werden in 1974-75 naar schatting tenminste 40 ton PCB's in zuivere vorm in Nederland geïmporteerd.

Eigenschappen en toepassingen van PCB's

De in de handel geleverde PCB's doen zich — afhankelijk van hun chloorgehalte — voor als olie-achtige vloeistoffen, harde niet-kristallijne harsen of witte kristallen. Hun belangrijkste eigenschappen zijn — afgezien van de in de Inleiding vermelde — goede warmtegeleiding, grote diëlektrische constante, grote resistentie tegen hoge temperaturen, permanent thermoplastisch karakter, geringe oplosbaarheid in water gepaard aan goede oplosbaarheid in veel organische oplosmiddelen, tamelijk grote resistentie tegen zuren en basen en geringe agressiviteit tegenover de meeste metalen en legeringen.

De oplosbaarheid van PCB's in water varieert van 0,3 mg/l voor dichloorbifenyln tot 6 µg/l voor heptachloorbifenyln [5]. Volgens Harvey [6] en Paris [7] zijn er geen aanwijzingen voor biologische afbraak in waterige systemen. Ook in de anaerobe bodem blijken PCB's lange tijd onveranderd te blijven (Hom [8]). Mieure [3] en Tucker [9] vermelden het optreden van biodegradatie o.i.v. actief slib. Andere auteurs konden dit evenwel niet bevestigen [10, 11, 12]. Liu [13] beschrijft een bacterie die Aroclor 1221 en Aroclor 1254 snel degradeert. In de PCB-mengsels aanwezig in het vetweefsel van organismen (als mens, zeehond, koe) blijken de lagere PCB's dikwijls geheel of gedeeltelijk te ontbreken. Er wordt aangenomen dat de lagere gechloreerde PCB's beter degradeerbaar zijn [14, 15, 16, 17]. PCB's worden — en werden in ieder geval vóór het begin der zeventiger jaren — voor vele industriële doeleinden gebruikt, en wel in:

1. Gesloten systemen als:

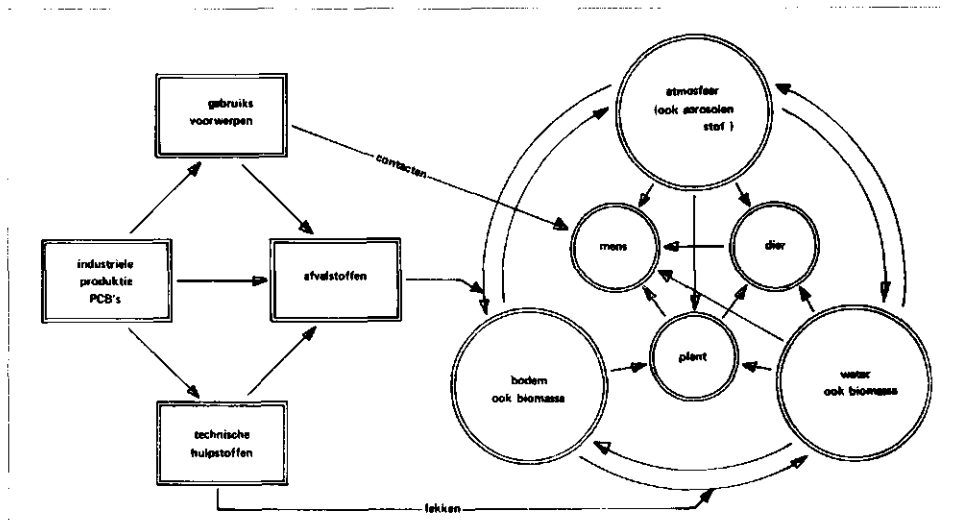
- diëlectricum in condensatoren en transformatoren (o.a. TL-buis condensatoren);
- warmte-overdrachtvloeistof.

2. Open systemen als:

- smeermiddel bij extreme omstandigheden (hoge temperatuur of druk) bij gasturbines en vacuumpompen;
- vloeistof in hydraulische systemen;
- weekmaker voor plastics (PVC, polyethyleen, polyurethaan schuim);
- component van drukinkten, lakken en verven (ter verhoging water- en vuurbestendigheid);
- component van synthetische harsen, wassen (t.b.v. metaalvormen), politoermiddelen, plakband, etc.
- weekmaker voor rubber;
- impregneermiddel voor papier, katoen, asbestvezels (gebruik in isolatoren, lakken en elektrische isolatiematerialen), vuurvaste fiberplaten, textiel-beschermende produkten en houtconserveermiddelen;
- component in verpakkingsmateriaal (vooral in kunststof-papierlaminaten);
- component in anti-stof middelen, schimmelwerende verven voor schepen en component van carbon-vrij doorslagpapier.

De PCB's vertonen door hun sterk lipofiel karakter in vele voedselketens een sterke accumulatie. In de literatuur worden accumulatiefactoren — dat is conc. PCB in organisme/conc. PCB in water — tot 10^4 en zelfs tot 10^8 vermeld. De PCB's blijken diverse schadelijke effecten op organismen te hebben. Een enkele (acute) dosis van 0,5 - 1 mg/kg veroorzaakt bij konijnen levernecrose en chlooracné [18]. Bij de rat wordt de porfurine synthese geschaad [19]. Schade bij de voortplanting is aangetoond bij vogels, zeezoogdieren, rhesusapen [20] en de mens [21].

Opname van PCB's tijdens de beroepsarbeid of tijdens incidentele vergiftiging ('Yusho' incident in Japan) kan chlooracné (een huidziekte) veroorzaken. Er zijn enige aanwijzingen dat de PCB's bij de mens carcinogeen werken [22]. Ontledingsprodukten van PCB's, degradatieprodukten ontstaan door microbiologische werking of metabolieten [23] ontstaan door omzettingen in (hogere) organismen, kunnen soms een even grote of nog grotere mate van toxiciteit bezitten. Vooral de toxiciteit van hydroxy-PCB's kan groter zijn dan die van de uitgangprodukten [24]. In recente studie van Holm blijkt dat uit 2,4,5,2',5'-5'-pentachloorbifenyl in de muis en aap twee monohydroxyverbindingen als metabolieten worden gevormd [25]. Tulp et al. [61] vonden bij het metabolisme van 4,4'-



Afb. 2 - Bronnen van verontreinigingen van het milieu door PCB's. Rechts: kringloop in water, bodem, lucht, mens, dier en plant. Links: weg van productie tot afvalstof (volgens Müller [2]).

TABEL III - Globale schattingen van transportroutes, 'input' en 'output' van PCB's in het milieu (USA, 1970) volgens Nisbet and Sarofim [27].

Categorie input	Hoeveelheid ton/jaar	Aroclor mengsel
— verdamping van weekmakers	1—2 x 10 ³	1248 tot 1260
— verdamping in zgn. 'private' verbrandingsovens	4 x 10 ²	vnl. 1242
— lekken en lozingen van industriële vloeistoffen	4—5 x 10 ³	1242 tot 1260
— vernietigd door verbranding	3 x 10 ³	vnl. 1242
— opslag in (afval)stortplaatsen	1,8 x 10 ⁴	1242 tot 1260
— toename hoeveelheid PCB's in apparatuur, in gebruik	7 x 10 ³	1242 tot 1254

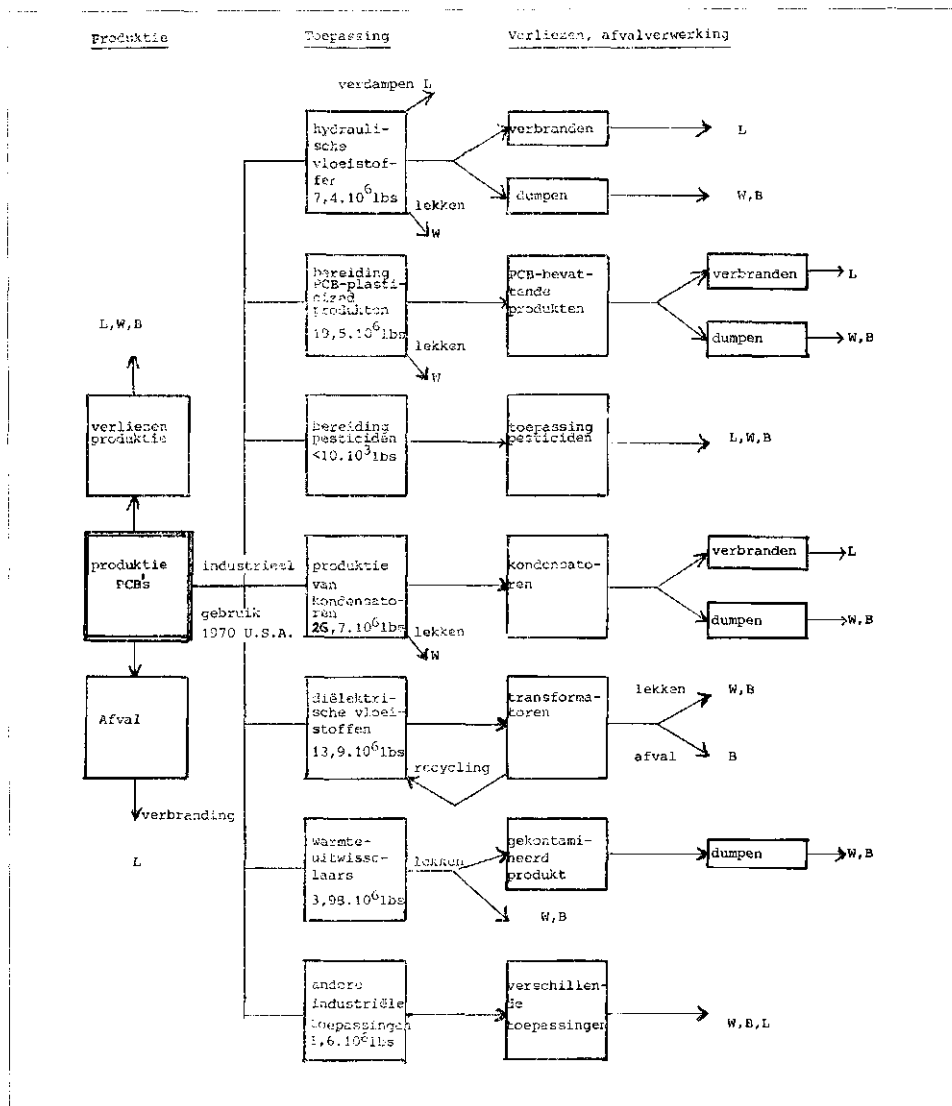
dichloorbifenyl 4 monohydroxy, 4 dihydroxy en 2 trihydroxy metabolieten. In bepaalde PCB mengsels zijn sporen aanwezig van de sterk toxische polychloor-dibenzofuranen (PCDF's). In de met PCB verontreinigde rijstolie die het Yusho incident * veroorzaakte werden naast 0,9 - 1,1 ppm PCB's ook 0,002 - 5,4 ppm PCDF's gevonden. Miyata en Kashimoto [26] hebben sporen PCDF's in menselijk weefsel (o.a. lever en borstweefsel) aangetoond.

Transport van PCB's

Gezien de eerder vermelde toepassingsmogelijkheden is het niet verwonderlijk dat PCB's op vele manieren in het milieu terecht (kunnen) komen. Wij noemen hier rechtstreekse lozingen van PCB-houdende smeeroliën, verliezen en lozingen bij de productie en het transport van PCB's, lekken van PCB-bevattende vloeistoffen uit transformatoren en warmtewisselaars, het verdampen van PCB's uit lakken, verven en plastics, en verspreiding via onvolledige verbranding van PCB-houdende stoffen in verbrandingsovens, via afvalstortplaatsen, waarop PCB-bevattend afval als plastics, papier, condensatoren of TL-buizen gestort

* Voor recente ontwikkelingen betreffende de samenstelling van dit Yusho PCB mengsel, zie ref. [60].

is en via rioolwaterzuiveringsinstallaties (effluent, gevormd slib). In het algemeen zijn er slechts weinig kwantitatieve gegevens beschikbaar omtrent de hoeveelheden PCB's aanwezig in water, bodem, lucht en omtrent de wijze waarop de PCB's in het milieu geraken (samengevat in een zgn. stofbalans). De verspreiding van de PCB's in het milieu wordt schematisch weergegeven in afb. 2. Voor de USA hebben Nisbet en Sarofim [27] de mogelijke transportroutes van de PCB's in een zgn. stofbalans geschetst (afb. 3); de bijbehorende waarden vindt men in tabel III. De auteurs vermelden ook, dat volgens hun berekeningen de totale PCB-verontreiniging van het milieu in de USA in de periode 1930 - 1970 390.000 ton (met een onzekerheidsfactor van 2) heeft bedragen. Vooral de verspreiding van PCB's via de atmosfeer is kwantitatief belangrijk [28]. Via stof en opgelost in regendruppels komen de PCB's weer op de bodem of in het water terecht. In ons onderzoek werd vooral aandacht besteed aan transport via afvalstortplaatsen en rioolwaterzuiveringsinstallaties. Voorlopige resultaten geven aan dat afvalstortplaatsen relatief weinig bijdragen aan de PCB verontreiniging, doch dat via slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) grote hoeveelheden PCB in het milieu gebracht worden.



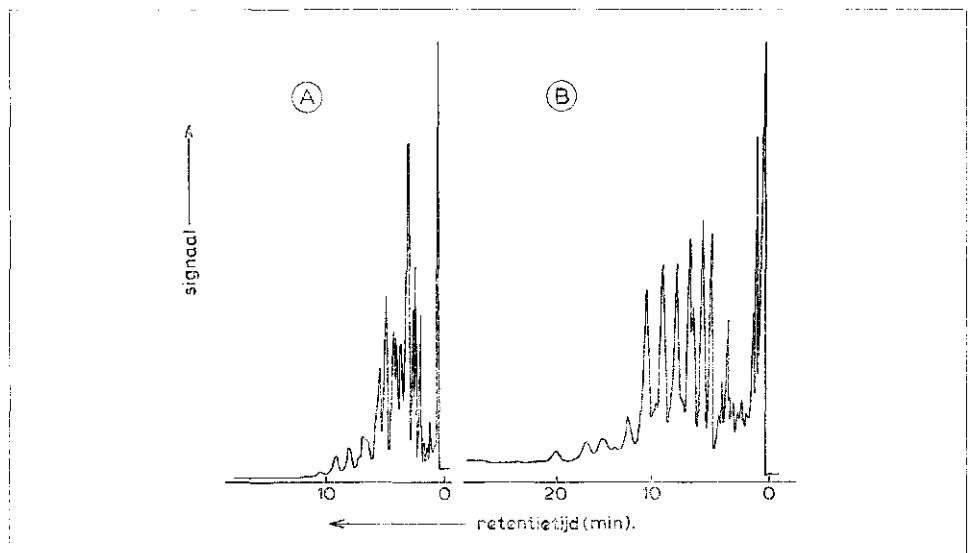
Afb. 3 - Mogelijke transportroutes van PCB's in het milieu, in de USA (1970); volgens Nisbet en Sarofim [27]. L, W en B betekenen lozingen in de lucht, water resp. bodem.

2. Analyse van PCB's

De analyse van PCB's geschiedt in het algemeen op een gaschromatograaf, uitgerust met een elektroninvangst (EC) detector. Eerst moet het monster echter een voorzuivering ondergaan. Meestal bestaat deze uit 2 stappen, te weten een extractie gevolgd door een zuivering over een chromatografische kolom (kiezelgoer, aluminiumoxide of silica gel). In de praktijk wordt als analysemethode meestal de zgn. patroonmethode toegepast: de in het gezuiverde extract aanwezige PCB's worden gaschromatografisch gescheiden in een aantal pieken. Als voorbeeld worden in afb. 4 de gaschromatogrammen van Aroclor 1242 en 1254 gegeven. Door kwantitatief vergelijken van een aantal pieken van het extract met de overeenkomstige pieken van een commercieel verkrijgbaar Aroclor PCB-mengsel kan het PCB-gehalte in het extract bepaald worden.

Afb. 4 - Gaschromatogram van PCB-mengsels.

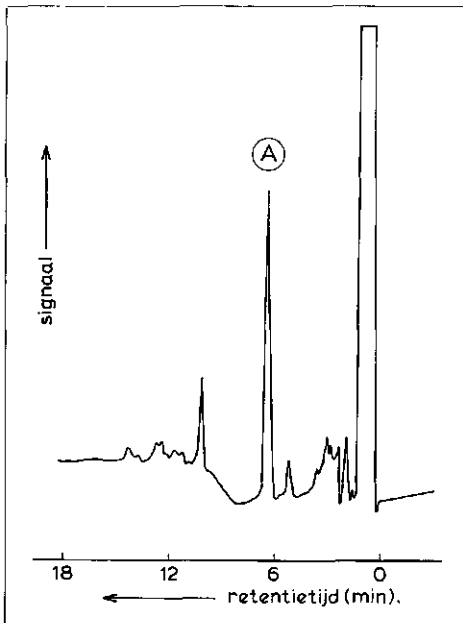
A) Aroclor 1242; B) Aroclor 1254. PYE UnicamGCV, Kolom OV-101 (4%) op Chromosorb WHP; draaggas N₂: 30 ml/min. Temperatuur detector, injector, kolom: 300, 250 resp. 230 °C.



Bij zeer lage PCB-gehalten — zoals die bijv. in oppervlaktewater worden gevonden (ppb range) — is deze patroonmethode dikwijls niet goed toepasbaar. De PCB pieken afzonderlijk zijn dan te klein voor een betrouwbare meting. Bij de zgn. perchloreringsmethode worden alle in het extract aanwezige PCB's via perchloreren (zie par. 6.3) omgezet in decachloorbifenyl (DCB). Alle PCB pieken zijn als het ware op één hoop gegooid, waardoor een relatief grote DCB piek is ontstaan; als additioneel voordeel moet worden genoemd dat de bovengenoemde EC detector gevoeliger is voor DCB dan voor elke andere (lager gechloroerde) PCB. Met andere woorden, er kan nu ook in de ppb range op betrouwbare wijze worden gemeten. (Verbindingen evenwel, die bij perchloreren gedeeltelijk ook in DCB worden omgezet of pieken geven op de plaats van DCB, moeten vooraf worden afgescheiden of afzonderlijk bepaald). In afb. 5 wordt een gaschromatogram van een geperchloreerd extract gegeven. Het DCB-gehalte kan door vermenigvuldigen weer tot PCB-gehalten worden omgerekend; voor Aroclor 1254 is de factor 0,65. De gevolgde procedures worden meer in detail beschreven in par. 6.3.

3. PCB-transport via verpakkingsmaterialen

PCB's kunnen voorkomen in verpakkingsmateriaal als papier en karton en in drukinkten. Vooral in papierwaren in bedrukte toestand worden soms relatief hoge PCB-gehalten aangetroffen. In de literatuur zijn verschillende aanwijzingen te vinden omtrent de PCB-



Afb. 5 - Gaschromatogram van een geperchloroëerd rioolwaterextract [38]. Piek bij A decachloorbivenyl (DCB). PYE Unicam GCV. Kolom OV-101 (4 %) op Chromosorb WHP; draaggas N_2 ; 30 ml/min. Temperatuur detector, injector, kolom: 300, 270 resp. 260 °C.

gehalten in papier en papierwaren.

In de USA werden PCB-gehalten van < 0,5 - 290 ppm met in 11 % van de monsters meer dan 10 ppm PCB's gevonden in bedrukt papier, kringlooppapier en karton [29, 30], alsmede gehalten van gemiddeld 6,4 ppm in kringlooptkarton [31]. In 100 monsters karton werd aan PCB's van 0 - 20 ppm en van PCT's* van 0 - 163 ppm gevonden [32]. Van 569 monsters papier en karton in Canada onderzocht vertoonde 18 % gehalten aan PCB's van 1 - 10 ppm of meer (alsmede 15 % met 1 - 10 ppm PCT's of meer) [33]. In een FDA-onderzoek in de USA (1972) werd gevonden dat 67 % van het verpakkingsmateriaal PCB's bevatte (met uitschieters tot 338 ppm). In slechts 19 % van de monsters werden lage PCB-residues van gemiddeld 0,1 ppm aangetoond.

In de daarmee verpakte voedingsmiddelen werd gemiddeld een residu van 5 ppm aangetoond. Graanprodukten in karton verpakt bleken zo met PCB's te worden gecontamineerd; de gehalten lagen in de range 0,2 - 0,3 ppm. In krantepapier en computerpapier zijn door Furr gehalten van 120 resp. 320 ppb PCB's aangetoond [34]. In 1972 werd op grond van dergelijke waarnemingen in de USA een norm van 10 ppm voor het PCB-gehalte van verpakkingsmateriaal ingevoerd [35]. In recente onderzoeken in West-Duitsland wordt als PCB-gehalte van een monster papier 2,1 ppm vermeld, terwijl in

* Polychloorterfenylen.

fruitzakken en krantepapier 660 resp. 21 ppb werd aangetoond [36]. In plastics komen in het algemeen lagere PCB-gehalten voor in de orde van grootte van 50 ppb [37]. Bij verwerken van oud papier worden de in de inkt enz. aanwezige PCB's deels afgescheiden; soms komen ze ongewild terecht in het eindproduct, het kringlooppapier.

In ons laboratorium werden in 1976 in verschillende soorten karton, kringlooppapier en verpakkingsmateriaal PCB-gehalten variërend van 0,3 - 8,5 ppm aangetroffen (zie tabel IV) [38].

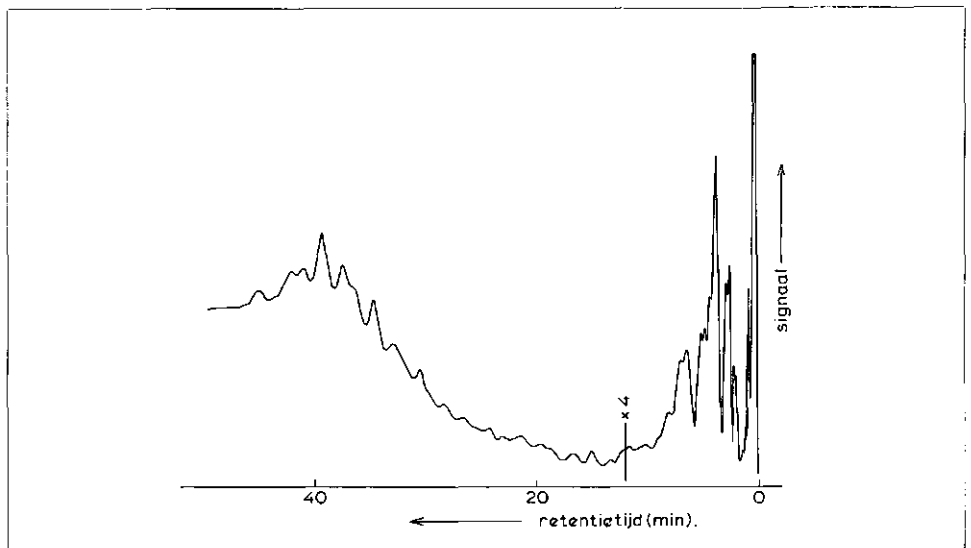
In het onderzoek werd een gebruikelijke extractie en clean-up procedure toegepast [39], bestaande uit refluxen van gesnipperd papier in alcoholische loog gevolgd door een extractie met hexaan (zie verder par. 6). In papier en karton werden in alle gevallen gaschromatografische patronen bepaald die zeer sterk geleken op die van het Aroclor 1242 mengsel.

Een gaschromatografische analyse van het PCB-extract uit Brinta verpakkingsmateriaal wordt gegeven in afb. 6. Naast de PCB's werd in dit extract tevens een ongeveer even grote hoeveelheid polychloorterfenylen PCT's aangetoond, met een patroon sterk gelijkend op dat van Aroclor 5460. De PCT-fractie is redelijk gescheiden van de hoofdcomponenten van het PCB-mengsel. In 3 analyses van dit Brinta verpakkingsmateriaal werden resp. 7,8 ppm, 11,8 ppm en 14,3 ppm PCT aangetoond (bepaald als geperchloroëerd PCT).

4. PCB-transport via afvalstortplaatsen

Een groot gedeelte van alle verpakkingsmateriaal komt tenslotte op een afvalstort-

Afb. 6 - Gaschromatogram van een PCB extract uit Brinta verpakkingsmateriaal (1976). PYE Unicam GCV. Kolom OV-101 (1 %) op Chromosorb WHP; draaggas N_2 ; 30 ml/min. Temperatuur detector en injector: 300 resp. 260 °C. Temperatuur kolom: 2 min. isotherm 175 °C, programma 5 °C/min., 10 min. isotherm 275 °C.



TABEL IV - PCB-gehalten in ppm in papier- en karton.

Monster	I	II
	PCB gehalte volgens patroonmethode	PCB gehalte volgens perchloreringsmethode
Golfkarton **	8,2; 7,6; 8,0	
Karton	1,5; 2,0	1,7; 2,1
Kringlooppapier	—	5,1; 7,7; 5,5
	2,5	—
Krantepapier	—	0,3; 0,5
Verpakkingsmateriaal***	6,3; 7,7; 7,5	7,9; 6,0; 8,5
Verpakkingsmateriaal****	2,3; 2,8	2,5; 3,1
Copieerpapier	nd	—

Alle in de 2de en 3de kolom gegeven gehalten zijn gemiddelden van duplobepalingen; SD meestal $\pm 0,2$.

* Berekend t.o.v. DCB, daarna omgerekend naar Aroclor 1242.

** Verpakkingsmateriaal grote dozen.

*** Verpakkingsmateriaal levensmiddelen: doos.

**** Stroken papier om dozen mee op te vullen, waarin glas vervoerd wordt.

nd = niet detecteerbaar.

plaats terecht. Ook andere PCB-bevattende gebruiksartikelen geraken na gebruik op een afvalstortplaats: resten motor- en smeeroïlen, condensatoren (o.a. van TL-buizen). In de afvalstortplaats kunnen de PCB's door uitloggen in bodem en grondwater terecht komen. Volgens schattingen in de USA zou in de periode 1930-1970 op het hele Noord-Amerikaanse continent 300.000 ton PCB's op stortplaatsen terecht zijn gekomen [27].

De aanwezigheid van PCB bevattende afvalprodukten zou een stortplaats tot een bron van PCB contaminatie kunnen maken [40]. Ten gevolge van op de stortplaats vallende regen kunnen de PCB's in de bodem en het grondwater migreren. Het zgn. perco-

latiewetar zou in dat geval relatief hoge PCB-gehalten kunnen bevatten. Korte heeft op een lezing in Amsterdam [41] (oktober 1974) melding gemaakt van hoeveelheden van 35 ppb tetra-, 35 ppb penta- en 43 ppb hexachloorbifenyl in percolatiewater. Dit water was verzameld in de stortplaats te Jutphaas in een open pijp van 10 cm diameter, die in de stortplaats was geslagen. Voor de stortplaats te Steenwijk vond Korte met deze methode 35 ppb tetra-, 48 ppb penta- en 45-53 ppb hexachloorbifenyl. Door Müller, een medewerker van Korte, zijn in huishoudelijk afval PCB-gehalten van 0,4 - 5,9 (gem. 1,5 ppm) en 9,5 ppm aangetoond [42].

In ons laboratorium heeft daarop de Boer [43] 2 vuilstortplaatsen onderzocht op PCB-gehalten. Onder de vuilstort te Delden zijn door de Stichting Verwerking Afvalstoffen (SVA) op een aantal plaatsen grote stukken PVC-folie op de ondergrond uitgespreid, waarin het door de stort lopende percolatiewater wordt opgevangen. Dit percolatiewater is zeer sterk verontreinigd met allerlei organische en anorganische verbindingen: de COD van percolatiewater uit de stort te Delden bedraagt 18.600 - 74.100 en het ijzergehalte 900 - 3850 mg/l [44]. In de periode mei 1975 t/m maart 1976 werd door ons in dit percolatiewater een 30-tal PCB-analyses verricht. De monsters percolatiewater werden *niet* gefiltreerd. De hoogste en laagste waarden waren 10,3 resp. 0,9 ppb, met een gemiddelde van 4 ppb.

De hoge PCB-gehalten gevonden door Korte konden althans voor het door de Boer onderzochte percolatiewater niet worden bevestigd. In een tweede vuilstortplaats die ook door Korte bemonsterd was kon een menging tussen afval- en oppervlaktewater van een omringende sloot optreden. Aan die zijden van de afvalstortplaats werden PCB-gehalten van 0,5; 4,0 en 6,5 ppb gevonden, eveneens geen erg hoge waarden.

Ter vergelijking diene dat door ons in oppervlaktewater met deze methode PCB-gehalten van 0-2 ppb werden gevonden. Dit ligt in dezelfde orde van grootte als de PCB-concentraties in oppervlaktewater in de USA voor de periode 1971-1974, die 0,1 - 3 ppb bedroegen [45]. In de USA zijn recentelijk op grond van de Toxic Substances Control Act maatregelen betreffende het gebruik, opslag en afvalverwerking van PCB's van kracht geworden [46].

5. PCB-transport via rioolwaterzuiveringsinstallaties

Volgens enige auteurs bevat het slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's)

relatief hoge gehalten aan PCB's [47, 48]. In Zweeds zuiveringsslib werd als gemiddelde 1,5 ppm PCB's aangetoond [49]; in Duits zuiveringsslib 1,8 - 25 ppm [42] en 12,5 ppm [50]. In de USA bepaalden Farrel [51] en Furr [48] in rioolslib waarden van 1,5 - 11,6 ppm PCB. Hutzinger [1] vermeldt in een overzichtstabel PCB gehalten in rioolslib van 1 - 100 ppm. In Wisconsin bepaalde Dube [47] voor het afgevoerde rioolwater (effluent) van rwzi's lage waarden (0,1 - 0,5 ppb; incidenteel 42 ppb). In het effluent van 54 rwzi's in Michigan (USA, 1973) werden gehalten bepaald van < 0,1 tot 1,1 ppb Aroclor 1254 en 2 - 3 ppb Aroclor 1242 [52]. In Japan vond Kaneko [10] in influent betrekkelijk lage waarden van 0,14 - 1,8 ppb. Volgens een enkele waarneming gedaan bij een rwzi in de USA bedroeg het PCB-gehalte van het inkomende rioolwater 10 ppb. In rioolwater afkomstig van een industriepark in Michigan (USA) — met o.a. een PCB-verwerkende industrie — werd door Stratton 11 ppb PCB's en 7 ppb PCT's aangetoond [54].

In het kader van een onderzoek in ons laboratorium werd het influent en het effluent van een beperkt aantal Nederlandse rwzi's geanalyseerd, te weten van:

- rwzi's in urbaan-industrieel gebied: rwzi-C en -E;
- rwzi's van in hoofdzaak urbaan gebied: rwzi-D;
- rwzi's in overwegend agrarisch gebied: rwzi-F.

Met de gebruikelijke opwerkingsprocedure was het niet mogelijk uit rioolwater een extract te verkrijgen dat bij GC analyse een 'normaal' PCB-patroon te zien gaf. Mede door de lage gehalten en door de storende achtergrond is geen duidelijk piekenpatroon te herkennen. Door toepassen van de perchloreringsmethode kon evenwel een goed te kwantificeren DCB-piek worden verkregen. De gevonden PCB-waarden zijn samengevat in tabel V. Het PCB-gehalte van het influent van rwzi's C en E is relatief hoog vergeleken met de eerder voor de USA en Japan vermelde waarden. Dat de effluënten veel lagere PCB-gehalten vertonen dan de influënten, stemt overeen met de gegevens uit de literatuur [10, 47], die vermelden dat in rwzi's meer dan 70 % van de PCB's uit het influent verwijderd wordt.

In oppervlaktewater worden over het algemeen veel lagere waarden gevonden. In de Rijn werden in Nederland (1972) waarden van 0,08 ppb PCB's en 0,08 ppb PCT's aangetoond [55].

In Duitsland zijn in Midden- en Nederrijn

TABEL V - PCB-gehalten in influent en effluent van enkele rioolwaterzuiveringsinstallaties [43].

Monsterplaats	Datum	PCB gehalten *** (als DCB*)	
		influent (ppb)	effluent (ppb)
RWZI-F	19-11-76	1,5	—
	25-03-77	3,5	< 0,5
	28-03-77	5,5	< 0,5
RWZI-D	13-12-76	3,0	< 0,5
	08-02-77	3,0	1,5
	04-04-77	1,5	< 0,5
RWZI-E	29-09-76	29	—
	28-10-76	16	—
RWZI-C	03-08-76	40	—
	21-09-76	29	—
	30-11-76	8	1,0
	24-02-77	28**	1,5

Alle waarden zijn gemiddelden van 3 bepalingen.

* Geanalyseerd met de perchloreringsmethode; — geen meting.

** Gemiddelde van 3 monsters.

*** Gecorrigeerd voor de blanco 0,5—1 ppb.

PCB-gehalten van gemiddeld 0,031 ppb (spreiding 0,012 - 0,06 ppb) en in de Main van gemiddeld 0,08 ppb (spreiding 0,066 - 0,11 ppb) gevonden [56, 57]. In het Bodenmeer en het Züricher meer lagen de gehalten nog aanzienlijk lager. De gemiddelde PCB-vracht in de Rijn is ongeveer 2,3 kg/dag of ongeveer 1000 kg per jaar. Ook in een sloot direct achter de gebouwen van de Vrije Universiteit werd bij controle van onze methode minder dan 0,5 ppb PCB aangetoond. Pogingen om de samenstelling van het PCB-mengsel in het influent nader te identificeren zijn niet gelukt. Bij de monsters van het influent rwzi-C overheerste één brede storende piek het chromatogram, zodat er geen patroon kon worden waargenomen. Bij monsters van het influent van de rwzi-E vertoonde het gaschromatogram wel een zeker patroon, dat echter niet overeenkwam met patronen van industriële PCB-mengsels. Van de overige installaties zijn gezien de lage PCB-concentraties geen monsters voor identificatie onderzocht.

Overigens bleken de PCB's aanwezig in monsters van rwzi's voor 25 - 40 % geadsorbeerd te zijn aan fijne deeltjes (tabel VI). De uitkomsten van de analyses van monsters van het influent vertonen voor alle zuiveringsinstallaties tamelijk grote fluctuaties. Teneinde een beeld te krijgen van deze fluctuaties werd bij rwzi-C een

TABEL VI - PCB-gehalte (als ppb DCB) in een monster influent van RWZI-C, voor en na centrifugeren*.

Monster	Ongecentrifugeerd	Gecentrifugeerd
1	35	9,5
2	42	17
3	46	12

* Bij 10.000 rpm.

TABEL VII - Dagmetingen van PCB-gehalten (als ppb DCB) in niet gefiltreerd influent van RWZI-C.

Datum		Concentraties PCB		
		9 uur	12 uur	15 uur
zondag	09-01-1977	4	7	1
dinsdag	11-01-1977	30	11	4
zondag	16-01-1977	0,5	9	1
dinsdag	18-01-1977	11	17	5
dinsdag	15-02-1977	36	43	54
donderdag	17-02-1977	38	45	14
dinsdag	22-02-1977	26	50	16
donderdag	24-02-1977	29	40	16

meer gedetailleerd onderzoek verricht, waarbij gedurende 2 weken op 2 dagen van de week monsters van het influent zijn genomen op vaste tijdstippen van de dag. Dit onderzoek is ongeveer een maand later herhaald, waarbij nog een derde dag van de week in het onderzoek werd betrokken. De resultaten zijn weergegeven in tabel VII. Het is opmerkelijk dat bij deze dagmetingen bij rwzi-C (tabel VII) in de regel PCB-gehalten gevonden werden die in dezelfde volgorde afnemen — met maximumwaarden omstreeks 12 uur — en dat op twee zondagen relatief lage waarden gemeten zijn. Bij een Amerikaans onderzoek [47] enige jaren geleden is een vergelijkbaar resultaat gevonden.

Dit resultaat gekoppeld aan de — uit tabel V te destilleren — voorlopige conclusie dat influent van rwzi's uit agrarische en zuiver urbane gebieden veelal lagere PCB-gehalten bevatten dan die van rwzi's in gebieden waar ook industrie voorkomt suggereert dat de hogere waarden bij rwzi-C en E toegeschreven zouden kunnen worden aan verspreid plaatsvindende lozingen.

De eventuele lozing van PCB's is kennelijk niet continu, getuige de fluctuaties in de analyseresultaten. In een publicatie uit de USA waarin soortgelijke bevindingen worden gerapporteerd concluderen de auteurs dat er ondanks de afspraak PCB's alleen nog in gesloten systemen toe te passen kennelijk toch aanzienlijke lozingen uit open systemen blijven optreden [54].

Conclusies

Uit bovenstaande onderzoeken kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. Verpakkingsmaterialen bevatten soms tamelijk grote hoeveelheden PCB's (ppm range) (althans in de jaren 1974-1977), maar de Amerikaanse norm van 10 ppm werd in de door ons onderzochte monsters niet overschreden.

2. Het storten van PCB-houdend afval op vuilstortplaatsen lijkt niet te leiden tot een wezenlijke verontreiniging van het milieu via met het percolatiewater van deze stortplaatsen meegevoerde PCB's.

3. Het influent van enige rwzi's in industriële gebieden vertoont PCB-gehalten van dikwijls meer dan 10 ppb, welke gehalten duidelijk variëren met dag en uur van de meting. Bij rwzi's uit niet-industriële gebieden worden veel lagere waarden gevonden. Het aantal waarnemingen is echter nog te beperkt om de geconstateerde verschillen zonder meer toe te schrijven aan industriële lozingen.

4. Naar alle waarschijnlijkheid wordt in ons land een groot gedeelte van de met het influent aangevoerde PCB's in de rwzi's uit het rioolwater verwijderd.

In een volgende publicatie zal nader op deze problematiek, dat is op de PCB-gehalten in het rioolslib, worden ingegaan.

6. Methoden van onderzoek

6.1. Extractie van PCB's uit papier en karton [39]

Aan 5 g verknijpt papier (karton) wordt 80 ml alcoholische loog (2 g NaOH per 100 ml ethanol) toegevoegd. Onder roeren wordt 45 min gerefluxed. Na afkoelen wordt de alcoholische loog door decanteren overgebracht in een scheitrechter. De papierresten (kartonresten) worden 3 x nagespoeld met 40 ml hexaan, die eveneens in de scheitrechter met alcoholische loog worden overgebracht. Na toevoegen van 20 ml gedemin. water wordt geëxtraheerd, de waterige fase wordt afgescheiden en nogmaals geëxtraheerd met 60 ml hexaan. De gecombineerde hexaanfracties worden 2 x gewassen met 60 ml gedemin. water. De hexaanfractie wordt ingedampt tot ca. 5 ml en op een kolom gebracht met inwendige diameter van 0,8 cm, gevuld met 3,5 g Florisil met daarop 7,5 g watervrij Na_2SO_4 , die is voorgespoeld met 50 ml hexaan. Het extract wordt geëluëerd met 75 ml hexaan. Het aldus gereinigde extract wordt ingedampt en op nauwkeurig bekend volume gebracht.

6.2. Extractie van PCB's uit rioolwater

In een erlenmeyer van 1 l (250 ml) worden 500 ml (100 ml) van het watermonster met 100 ml (20 ml) 70 % HClO_4 gedurende 15 min. gerefluxed. Na afkoelen tot ca. 60 °C wordt het mengsel overgebracht in een scheitrechter van 1 l (250 ml) en uitgeschud met 50 ml (25 ml) hexaan. Na scheiden wordt de waterlaag overgebracht in een tweede scheitrechter en nogmaals uitgeschud met 50 ml (25 ml) hexaan. De beide hexaanfracties worden samengevoegd en vervolgens gewassen met 2 x 50 ml (25 ml) gedemin. water. Het extract wordt ingedampt tot ca. 3 ml en vervolgens gereinigd als beschreven in par. 6.1.

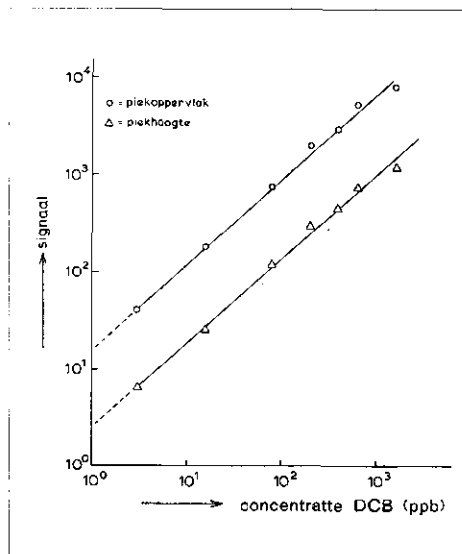
6.3. Perchloreren [58, 59]

De hieronder beschreven methode is gebaseerd op de door Armour [58] verbeterde perchloreringsmethode van Berg [59]. Van het gereinigde extract worden 1 - 2 ml, die ten hoogste 20 μg PCB's mogen bevatten, met enkele druppels tetra in een Cariusbuis m.b.v. een stikstofstroom 'ingedampt' tot een volume van 0,1 ml.

Na toevoegen van 2 ml tetra wordt ingedampt tot 0,1 ml en deze bewerking wordt nog eenmaal herhaald. Na het toevoegen van 0,2 ml SbCl_5 oplossing wordt de buis dichtgesmolten en vervolgens 15 uur ('s nachts) in een oven op 170 °C verhit. Hierna wordt de buis geopend en wordt snel 1 ml 6N Cl overgebracht in een scheitrechter. De Cariusbuis wordt nagespoeld met 15 ml oplosmiddel (hexaan). Na goed schudden en laten scheiden van de lagen wordt de waterlaag overgebracht in een tweede scheitrechter en geschud met 15 ml van het gebruikte oplosmiddel. Deze procedure wordt nog eenmaal herhaald, waarna de waterlaag verwijderd kan worden. De drie extractfracties worden samengevoegd in een 250 ml scheitrechter en vervolgens uitgeschud met achtereenvolgens 2 x 20 ml gedemin. water, 1 x 20 ml 10 % NaHCO_3 oplossing en 2 x 20 ml gedemin. water.

Het extract wordt gedroogd over een kolom met watervrij natriumsulfaat en ingedampt door middel van destillatie. Tot slot wordt het residu op een nauwkeurig bekend volume gebracht en geïnjecteerd in een gaschromatograaf. De condities van de GC-analyse worden gegeven in afb. 4. Uit het piekoppervlak van de DCB-piek wordt met behulp van een ijkcurve (zie afb. 7) het DCB-gehalte van het extract en dus indirect van het

Afb. 7 - Ijklijnen decachloorbifenylnyl [38]. O: piek oppervlak; Δ : piek hoogte.



uitgangsmateriaal bepaald. Het DCB-gehalte wordt omgerekend tot PCB-gehalte met behulp van de vermenigvuldigingsfactoren 0,52, 0,65 en 0,72 voor het omrekenen van DCB naar Aroclor 1242, 1254 resp. 1260.

Literatuur

- Chapter 6: *Photogradation of chlorobiphenyls*. In: O. Hutzinger, S. Safe, V. Zitko. *The Chemistry of PCB's*. CRC Press 1974, p. 119.
- Müller, W., Korte, F. *Polychlorierte Biphenyl-Nachfolger der DDT?* *Chemie in unserer Zeit* 7 (1973) 112.
- Mieure, J. P., Hicks, O. et al. *Characterisation of polychlorinated biphenyls*. National Conf. on PCB's. Nov. 1975 Chicago, EPA, March 1976, p. 84.
- Schmidt, A. H., Schultz, G. *Einwirkung von fünfmal chlorphosphor auf der γ -diphenol*. *Ann. Chem.* 207 (1881) 338.
- Dexter, R. N., Pavlou, S. P. *Mass solubility and aqueous activity coefficients of stable organic chemicals in the marine environment: polychlorinated biphenyls*. *Marine Chem.* 6 (1978) 41.
- Harvey, G. R., Steinhauer, W. G., Miklas, H. *Decline of PCB-concentration in North Atlantic surface water*. *Nature* 252 (1974) 387.
- Paris, D. F., Lewis, D. L. *Chemical and microbial degradation of ten selected pesticides in aquatic systems*. *Residue Rev.* 45 (1973) 95.
- Hom, W., Risebrough, R. W., Soutar, A., Yough, D. R. *Deposition of DDE and PCB in dated sediments of the Santa Barbara Basin*. *Science* 184 (1974) 1197.
- Tucker, E. S., Saeger, V. W., Hicks, O. *Activated sludge primary bio-degradation of PCB*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 14 (1975) 705.
- Kaneko, M., Morimoto, K., Nambu, S. *The response of activated sludge to a polychlorinated biphenyl (KC-500)*. *Water Research* 10 (1976) 157.
- Herbst, E., Scheunert, J., Klein, W., Korte, F. *Fate of PCB - 10 C in sewage treatment — laboratory experiments with activated sludge*. *Chemosphere* 6 (1977) 725.
- Choi, P. S. K., Nack, H., Flinn, J. E. *Distribution of polychlorinated biphenyls in an aerated biological oxidation wastewater treatment system*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 11 (1974) 12.
- Liu, D., *Private communication* (1976). In: Lawrence, J., Tosine, H. M. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 17 (1977) 49.
- Tucker, E. S., Litschgi, W. J., Meer, W. M. *Migration of PCB in soil induced by percolating water*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 13 (1975), 86.
- Baxter, R. A., Gilbert, P. E., Lidgett, R. A., Mainprise, J. H., Vodden, H. A. *The degradation of PCB by micro-organisms. The Science of the Total Environment* 4 (1975) 53.
- Ahmed, M., Focht, D. D. *Oxidation of PCB by *Achromobacter* pCB*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 10 (1973) 70.
- Ballschmiter, K., Zell, M., Neu, H. J. *Persistence of PCB's in the ecosphere: will some PCB-components 'never' degrade?*, *Chemosphere* 7 (1978) 173.
- Vos, J. G., Koeman, J. H. et al. *Identification and toxicological evaluation of chlorinated naphthalene in two commercial polychlorinated biphenyls*. *Food Cosmet. Toxicol.* 8 (1970) 625.
- Schmoldt, A. *Experimentelle Leberveränderungen durch polychlorierte Biphenyle (PCB)*. *Fortschr. Med.* 95 (1977) 2487.
- Barsotti, D. A., Marlar, R. J. et al. *Reproductive dysfunction in rhesus monkeys exposed to low levels of polychlorinated biphenyls (Aroclor 1248)*. *Food Cosmet. Toxicol.* 14 (1976) 99.
- Kuratsune, M., Yoshimura, T. et al. *Epidemiologic study on Yusho, a poisoning caused by ingestion of rice oil contaminated with a commercial brand of polychlorinated biphenyls*. *Environm. Health Perspect.* 1 (1972) 119.
- Bahn, A. K. et al. *Melanoma after exposure to PCB's*. *The New England J. of Med.* 295 (1976) 777.
- Hutzinger, O., Safe, S. et al. *Photochemical degradation of chlorobiphenyls*. *Environm. Health Perspect.* 1 (1972) 15.
- Yamamoto, H., Yoshimura, H. *Metabolic studies on polychlorinated biphenyls III. Complete structure and acute toxicity of the metabolites of 2, 4, 3', 4' tetrachlorobiphenyl*. *Chem. Pharm. Bull.* 21 (1973) 2237.
- Holm, S., *Excretion and metabolism of 2, 4, 5, 2', 5' - pentachlorobiphenyl in the squirrel monkey*. *Food Cosmet. Toxicol.* 15 (1977) 335.
- Miyata, H., Kashimoto, et al. *Detection and determination of polychlorodibenzofurans in normal human tissues and Kanemi rice oils caused 'Kanemi Yusho'*. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 18 (1977) 260.
- Nisbet, I. C. T., Sarofim, A. F. *Rates and routes of transport of PCB's in the environment*. *Environm. Health Perspect.* 1 (1972) 21.
- Harvey, G. R., Steinhauer, W. G. *Atmospheric transport of polychlorobiphenyls to the North Atlantic*. *Atmosph. Environm.* 8 (1974) 777.
- Shahied, S. I., Stanovick, R. P. et al. *Determination of polychlorinated biphenyl residues in grades of pulp, paper and paperboard*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 10 (1973) 80.
- Easty, D. B. *Quantification of mixtures of polychlorinated biphenyls isolated from paperboard containing recycled paper*. *Tappi* 56 (1973) 131.
- Trout, P. E. *PCB and the paper industry*. *Environm. Health Perspect.* 1 (1972) 63.
- Thomas, G. H., Reynolds, L. M. *Polychlorinated terphenyls in paperboard samples*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 10 (1973) 37.
- Villeneuve, D. C., Reynolds, L. M. et al. *Polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls in Canadian food packaging materials*. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 56 (1973) 999.
- Furr, A. K., Mertens, D. R. *Fate of polychlorinated biphenyls, metals and other elements in papers fed to lactating cows*. *J. Agric. Food Chem.* 22 (1974) 954.
- Federal Register 18 March 1972, 37 FR 5703.
- Sümmermann, W., Rohleder, H. et al. *Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Lebensmitteln*. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 166 (1978) 137.
- Garty, O. M. *Improved test for PCB's*. *Modern Packaging* April (1972).
- Boer, N. J. A. de. *De analyse van PCB's*. Verslag TAP-periode mei 1975; *Ant. M. Freyee. De analyse van PCB's in reigers en verpakkingsmateriaal, doctoraalverslag* febr. 1976; C. Bouter. *Verslag bijvak practicum analytische Chemie*, okt. 1976.
- Young, S. J. V., Finsterwalder, C., Burke, J. A. *Extraction and clean-up for determination of polychlorinated biphenyls in paper and paperboard*. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 53 (1970) 957.
- Carnes, R. A., Doerger, J. U. *Polychlorinated biphenyls in solid waste and solid waste related materials*. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* 1 (1973) 27.
- Lezing prof. dr. F. Korte (Institut Oekologische Chemie, Technische Universität München) op 4 okt. 1974 voor Nevuma B.V. 'Vorkomen van Fremdstoffen in Sickerwasser van Mülldeponien'.
- Müller, W. *Verhalten repräsentativer xenobiotischer Substanzen bei der Müllkompostierung*. *Tresis*, Jan. 1974 p. 35.
- Boer, N. J. A. *PCB's in het milieu, voorkomen en transportmechanismen*, Instituut voor Milieu- vraagstukken en Subfaculteit Scheikunde-VU, Verkenningen IvM, Serie C no. 7, febr. 1978.
- Mesu, E., Engers, L. E. van. *Grondwaterverontreiniging ten gevolge van stortplaatsen*. *Landbouwk. Tijdschr.* 86 (1974) 214.
- Dennis, D. S. *Polychlorinated biphenyls in the surface waters and bottom sediments of the major drainage basins in the USA*. National Conference on PCB's. Nov. 1975 Chicago, EPA, March, 1976, p. 183.
- Federal Register 43 (1978) 34, 17 February, Act. Polychlorinated Biphenyls p. 7150.
- Dube, D. J., Veith, G. D. et al. *Polychlorinated biphenyls in treatment plant effluents*. *J. Water Pollut. Control Fed.* 46 (1974) 966.
- Furr, A. K., Lawrence, A. W. et al. *Multi-element and chlorinated hydrocarbon analysis of municipal sewage sludge of american cities*. *Environm. Sci. Technol.* 10 (1976) 683.
- Jansson, S. L., *Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft. Swedens Landwirtschaftliche Forschung* 27/1 (1972) 61 (Sonderheft).
- Müller, W., Korte, F. de. *Beiträge zur Oekologische Chemie CXVII. Polychlorierte Biphenyle und Hexchlorbenzol in Umweltproben aus dem süddeutschen Raum*. *Chemosphere* 5 (1976) 95.
- Farrel, J. B., Salotto, B. V. *The effect of incineration on metals, pesticides, and polychlorinated biphenyls in sewage sludge*. *Proc. Nat. Symp. Ultimate Disposal Waste Waters*. *Water Resource Research Inst.*, 1973, p. 186 - 198.
- Hess, J. L. *Polychlorinated biphenyl usage and sources of loss to the environment in Michigan*. In: National conference on PCB's, nov. 1975, Chicago EPA, March 1976, p. 127.
- Kihlström, J. E., Berglund, E. *An estimation of the amounts of polychlorinated biphenyls in the biomass of the Baltic*. *Ambio* 7 (1978) 45.
- Stratton, C. L., Sosebee, J. B. *PCB and PCT contamination of the environment near sites of manufacture and use*. *Environm. Sci. Technol.* 10 (1976) 1229.
- Freudenthal, J., Greve, P. A. *Polychlorinated terphenyls in the environment*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 10 (1973) 108.
- Selenka, F. *Ergebnisse über die Verunreinigung von Oberflächen gewässern mit polychlorierten Biphenylen*. *Schr. Reihe Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg.* Berlin H 37 (1972) p. 113.
- IAWR. *Arbeitstagung Wiesbaden 1977*; V. J. Borneff. *Die hygienische Bedeutung der Schadstoffe im Rhein*, p. 68.
- Armour, J. A., *Quantitative perchlorination of polychlorinated biphenyls as a method for confirmatory residue measurement and identification*. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 56 (1973) 987.
- Berg, O. W., Diosady, P. L., Rees, G. A. V. *Column chromatographic separation of polychlorinated biphenyls from chlorinated hydrocarbon pesticides and their subsequent gas chromatographic quantation in terms of derivatives*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 7 (1972) 338.
- Miyata, H., Murakami, Y., Koshimoto, T. *Studies on the compounds related to PCB (VI).. Determination of polychlorinated quaterphenyl (PCQ) in Kamemi rice oil caused the Yusho and investigation on the PCQ formation*. *J. Food Hyg. Soc. Japan* 19 (1978) 417.
- Tulp, M. Th. M., Sundström, G., Hutzinger, O. *The metabolism of 4,4'-dichlorobiphenyl in rats and dogs*. *Chemosphere* 6 (1976) 425.