

24

RIVO

RIJKSINSTITUUT VOOR  
VISSERIJONDERZOEK

CA 81-01

4 JAAR PCB ONDERZOEK IN AAL UIT  
NEDERLANDSE BINNENWATEREN (1977-  
1980).

=====

M. Kerkhoff, J. de Boer, A. de Vries

CA 81-01

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK  
RIJMUIDEN

# RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

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

Afdeling: CHEMISCH ONDERZOEK

Rapport: CA 81-01

4 JAAR PCB ONDERZOEK IN AAL UIT  
NEDERLANDSE BINNENWATEREN (1977-  
1980).

=====

Auteur: M. Kerkhoff, J. de Boer, A. de Vries

Project: 7121 - Organische microverontreinigingen

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

Datum van verschijnen: 31 januari 1981

Inhoud: Samenvatting.  
Inleiding.  
Monsternamen.  
Analyse methoden : Extractie en clean-up,  
Gaschromatografische analyse.  
Resultaten : NPGS kolom,  
Capillaire kolom.  
Discussie : Vergelijkend NPGS-capillaire methode,  
Toekomstige analyse methode,  
Samenstelling van de PCB verontreiniging,  
Grootte en verspreiding van de PCB verontreiniging,  
Consumeerbaarheid,  
Bio-accumulatie.  
  
Literatuur.  
Tabellen I - VII.  
Figuren 1 t/m 7.

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

E 241083

#### 4 JAAR PCB ONDERZOEK IN AAL UIT NEDERLANDSE BINNENWATEREN.

##### Samenvatting.

Gedurende 4 jaar zijn PCB gehalten in aal uit Nederlandse binnenwateren bepaald. De methode gebruikmakend van gepakte NFGS kolommen is vergeleken met de capillaire gaschromatografische methode. Het vaststellen van afzonderlijke polychloorbifenylen levert naast betrouwbare gehalten ook extra gegevens op over de samenstelling van de PCB-vervuiling. Aal uit de Rijn bij Lobith bevat vrij veel laaggechloreerde PCB's integensstelling tot aal uit de Maas bij Eijsden. Aal uit de Boven Merwede bevat de meeste tri-, tetra- en pentachloorbifenylen. Meer dan de helft van in Nederlandse aal gevonden PCB's zijn afkomstig van grensoverschrijdende verontreiniging. In Nederland neemt het gehalte aan laag gechloreerde bifenylen toe in de Waal tussen Lobith en Gorinchem en het aantal hoog gechloreerde bifenylen in Hollands Diep, Haringvliet. Deze laatste toename kan niet worden verklaard door luchttransport van PCB's uit het Rotterdamse industriegebied. De PCB gehalten in aal uit de diverse binnenwateren worden sterk bepaald door de invloed van Rijn- en Maaswater op die gebieden. Totaal PCB gehalten in aal uit de Rijn-Maasdelta en uit deze rivieren zelf liggen boven de 5 mg/kg op produktbasis.

### Inleiding.

Polychloorbifenylen zijn momenteel de belangrijkste vertegenwoordigers van de groep slecht afbreekbare milieuverontreinigende verbindingen. Zij worden over de gehele wereld aangetroffen in diverse compartimenten van het milieu. In het noordelijk deel van de Atlantische Oceaan staan de zuidelijke Noordzee, de Oostzee, de Ierse Zee en de St. Laurensbaai bekend als gebieden met een sterke PCB vervuiling (1). De PCB vervuiling van het marine milieu vindt zijn oorsprong op het land, waar PCB's in de industrie worden geproduceerd en toegepast. Ook in het zoete water valt daarom een meer of minder ernstige PCB vervuiling te verwachten.

Om inzicht te verkrijgen betreffende het voorkomen van PCB's in Nederlandse binnenwateren werd in 1977 een onderzoek gestart naar deze stoffen in rode aal (2). Aal is door zijn hoge vetgehalte, en de daardoor veelal hoge organohalogeengehalten, een bijzonder geschikt organisme voor dit soort onderzoek. In de volgende drie jaar werd het onderzoek voortgezet, waarbij de bemonstering en analyse werden aangepast rekening houdende met de reeds verkregen gegevens.

Het onderzoek verschaft informatie over de verspreiding en de oorsprong van de PCB vervuiling en de verandering van de gehalten in de tijd.

### Monstername

De rode aal werd in de maanden april, mei en juni bemonsterd op in het totaal 26 verschillende plaatsen (tabel I). Zes van de tien monsterplaatsen van 1974 werden ook in de volgende jaren onderzocht. Omdat het onderzoek van 1977 wees in de richting van een invloed van de grote rivieren op de pesticiden en PCB gehalten werd het onderzoek van 1978 met een zes-tal monsterpunten in Rijn, Lek, Waal en Maas uitgebreid. In 1979 werden de punten in de Lek en het Maas-Waalkanaal vervangen door twee punten voor de Nederlandse kust en één punt in de Waddenzee. Het onderzoek van 1980 is vooral gericht geweest op de wateren in de omgeving van Rotterdam.

Vele monsters werden verzorgd door de Operationele Groep van de afdeling Sportvisserij en Beroepsbinnenvisserij van het Ministerie van

Landbouw en Visserij. De andere monsters werden verkregen van beroepsvissers en van een sportvisser (mp. 25).

Bij de monsternamen is alleen gelet op de lengte van de vissen, die varieerde van 25 tot 51 cm met voor ieder monsterpunt een gemiddelde van ongeveer 40 cm. Naast de lengte werd het gewicht van de alen bepaald (tabel II). Omdat correlaties tussen PCB gehalten en leeftijden van aal bij eerdere onderzoeken niet werden gevonden en de analyse in mengmonsters plaatsvond werd de tijdrovende leeftijdsbepaling achterwege gelaten.

Per vangplaats werden mengmonsters gemaakt door van iedere vis 10 g vlees te nemen en het vlees van alle vissen tesamen te homogeniseren. De eerste drie jaar werden meestal mengmonsters gemaakt van 15 vissen. Aangezien mengmonsters van meerdere vissen beter representatieve monsters geven, werden in 1980 25 exemplaren voor onderzoek gebruikt (3).

#### Analyse methoden

##### Extractie en clean-up

10 g van een gehomogeniseerd mengmonster werd met watervrij  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gewreven tot een droog mengsel. Dit werd overgebracht in een glazen soxhletbuis en 3 uur met n-pentaan (Baker, resi analysed) geëxtraheerd in een soxhletapparaat. Het extract werd overgebracht in een maatkolf en aangevuld tot 100 ml. Het vetgehalte van de oplossing werd bepaald door 10 ml van het pentaanextract droog te dampen en te wegen.

Van ieder extract werd een volume hoeveelheid overeenkomend met maximaal 250 mg vet op een kolom gebracht bestaande uit 15 g  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\% \text{H}_2\text{O}$  (basisch, Aktivitätsstufe I, Merck No 1076) met bovenop een laagje watervrij  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . De organochloorverbindingen werden geëlueerd met 230 ml n-pentaan, terwijl de meer polaire vetten op de kolom achterbleven. Het eluaat werd aan de rotavapor ingedampt tot bijna droog en het residu werd kwantitatief overgebracht in een maatcilinder. Het uiteindelijke volume in de maatcilinder werd op 2 ml gebracht.

Fractionering geschiedde op een silicagelkolom (i.d. 6 mm, 2 g  $\text{SiO}_2$  één nacht geactiveerd bij  $210^\circ\text{C}$ ). Eerst werd 2 ml monster opgebracht, vervolgens werd nagespoeld met 1 ml hexaan (Baker, resi analysed), gevolgd door een elutie met 10 ml hexaan (1e fractie) en een elutie met 10 ml



hexaan/15% diëthylether (2e fractie). De eerste fracties bevatten naast de PCB's ook HCB<sub>D</sub>, QCB, HCB en een gedeelte van de hoeveelheden p,p'-DDE en o,p'-DDE. In de tweede fracties zijn de overige pesticiden aanwezig. Beide fracties werden gaschromatografisch onderzocht. Alle analyses werden in duplo uitgevoerd.

#### Gaschromatografische analyse

Bij de detectie werd gebruik gemaakt van een Packard Becker gaschromatograaf (type 419 met Ni<sup>63</sup>-ECD) uitgerust met een autosampler (Varian 8000) en een integrator (Spectra Physics Autolab System I). De eerste twee jaar werden de analyses uitgevoerd op gepakte kolommen. Het derde jaar werd naast de gepakte kolommen ook incidenteel gebruik gemaakt van capillaire kolommen, terwijl in 1980 alle analyses op zowel gepakte als capillaire kolommen geschied zijn. Naast de PCB's werden ook tal van pesticiden bepaald, waarover elders gerapporteerd zal worden.

Voor de onderlinge vergelijkbaarheid van de resultaten werden alle PCB gehalten bepaald op een NPGS kolom. De gehalten werden berekend t.o.v. Aroclor 1260 gebruik makend van één piek met een relatieve retentie-tijd van 1.32 t.o.v. p,p'-DDE

G.C omstandigheden: 3 % NPGS op Gaschrom Q 100 - 120 mesh

lengte: 1,5 m i.d.: 2 mm

dragergas: 15 ml/min Ar/CH<sub>4</sub> (5 %)

bijpass: 55 ml/min Ar/CH<sub>4</sub> (5 %)

temperatuur: oven: 215°C

injector: 225°C

detector: 305°C

Op de capillaire kolommen werden de gehalten van individuele PCB isomeren bepaald t.o.v. een standaard van 27 isomeren, welke in het kader van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" waren aangeschaft bij Analabs en Chrom-pack of werden verkregen van prof. C.A. Wachtmeister van de Universiteit van Stockholm. De PCB isomeren standaard was als volgt samengesteld:

<u>Piek nummer</u>	<u>Ballschm. nummer</u>	<u>isomeer</u>	<u>Piek nummer</u>	<u>Ballschm. nummer</u>	<u>isomeer</u>
1	52	25-2'5'	15	149	236-2'4'5'
2	49	24-2'5'	16	140	234-2'4'6'
3	44	23-2'5'	17	153	245-2'4'5'
4	103	246-2'5'	18	132	234-2'3'6'
5	95	236-2'5'	19	141	2345-2'5'
6	121	246-3'5'	20	138	234-2'4'5'
7	155	246-2'4'6'	21	187	2356-2'4'5'
8	101	245-2'5'	22	128	234-2'3'4'
9	119	246-3'4'	23	185	23456-2'5'
10	97	245-2'3'	24	202	2356-2'3'5'6'
11	87	234-2'5'	25	180	2345-2'4'5'
12	136	236-2'3'6'	26	170	2345-2'3'4'
13	154	245-2'4'6'	27	198	2345-2'3'5'6'
14	151	2356-2'5'			

De concentratie van iedere isomeer bedroeg 0.32 µg/ml. Voor injectie werd deze oplossing 1 op 10 verdund.

In 1979 werd met de extracten van alle monsterpunten met uitzondering van die van het Hollands Diep, het Haringvliet en de Rijn een capillaire analyse in enkelvoud uitgevoerd op een WCOT SE-30 kolom.

G.C omstandigheden: WCOT SE-30, film dikte: 0.4 µm

Lengte: 50 m, i.d.: 0,5 mm

dragergas: He; druk gecontroleerd: 70kPa ~ 0.7 atm

bijpass (make up gas + detector purge): 72 ml/min Ar/CH<sub>4</sub> ( 5%)

directe injectie

temperatuur: oven (isotherm): 210°C

injector: 230°C

detector: 305°C

Vanwege de betere scheiding tussen p,p'-DDE en de PCB isomeren werd in 1980 overgegaan op een WCOT CP-Sil 7 kolom. De injectieprocedure geschiedde volgens Grob (4). Tijdens de injectie was de splitter gesloten. Na 2 minuten werd de splitter geopend en na 3 minuten startte de temperatuurprogrammering.

G.C omstandigheden: WCOT CP-Sil 7, filmdikte 0.4  $\mu$ m  
lengte: 25m, i.d.: 0.25 mm  
dragergas He (+ 1,5 ml/min); druk gecontroleerd: 150 kPa  $\sim$   
1,5 atm  
bijpass (make up gas + detectorpurge): 75 ml/min Ar/CH<sub>4</sub> (5%)  
splitverhouding: 1:25  
temperatuur: oven: 83<sup>o</sup>C (3 min); temperatuurprogrammering  
met 33<sup>o</sup>C/min tot 215<sup>o</sup>C (4 min); handhaving  
215<sup>o</sup>C (+ 35 min)  
injector: 230<sup>o</sup>C  
detector: 305<sup>o</sup>C

### Vetbepalingen

Voor het geven van PCB gehalten op vetbasis zijn vetbepalingen nodig. De gehalten van niet gebonden vetten werden berekend uit de vetgehalten van de pentaanextracten. Naast deze zogenaamde vrije vetten zijn ook gebonden vetten in het visweefsel aanwezig, die bij het accumulatie proces van belang zijn. Daarom is in 1980 overgegaan tot het bepalen van een totaal vetgehalte via de Bligh en Dyer methode (5). Bij de zeer vette aal dragen de gebonden vetten relatief weinig bij aan het totale vetgehalte, dit in tegenstelling tot bij de magere vissoorten. Bij aal kunnen PCB gehalten op pentaan extraheerbaar vet gebaseerd daarom vergeleken worden met PCB gehalten gebaseerd op de totale hoeveelheid vet (6).

### Resultaten

#### NPGS kolom

De resultaten, die verkregen zijn op de NPGS kolommen kunnen gebruikt worden om de PCB gehalten van alle jaren onderling te vergelijken. Deze gehalten zijn in tabel III gegeven op produkt- en vetbasis. Over het geheel genomen zijn de PCB gehalten in aal over de periode '77-'80 tamelijk constant gebleven. In het Haringvliet en in de Maas bij Eisdan werden de grootste fluctuaties in PCB gehalten waargenomen. Het PCB gehalte van Lauwersmeer aal van 1980 is merkwaardig hoog gezien de resultaten van de voorafgaande jaren.



Haringvliet, Hollands Diep en Biesbosch zijn het sterkst verontreinigd met PCB's met een gemiddeld gehalte van 20 mg/kg op produktbasis (115 mg/kg op vetbasis). De figuren 1 en 2 geven een beeld van de PCB vervuiling in Nederland aan de hand van de gehalten (NPGS) in aal. De figuren 1A en B geven een overzicht van de gehalten op produktbasis en de figuren 2A en B geven dit overzicht gebaseerd op de gehalten op vetbasis. De PCB vervuiling, die de Rijn ons land binnenvoert is groter, dan die van de Maas. In de grote rivieren bedraagt het PCB gehalte gemiddeld 12 mg/kg (produktbasis). De gehalten in de IJssel en het Ketelmeer vertonen een zekere overeenkomst en zijn ongeveer 2 keer zo hoog als die van aal uit het IJsselmeer (3,5 mg/kg, produktbasis). De invloed van de Rijn strekt zich ook uit tot de kustwateren, waar de gehalten variëren van 2,5 tot 5 mg/kg. In wateren, die niet met de grote rivieren in verbinding staan worden veel lagere PCB gehalten aangetroffen. De Grevelingen vormt een op zichzelf staand gebied met aal met bijzonder lage vetgehalten en een relatief geringe PCB vervuiling.

#### Capillaire kolommen

Toen in 1978 capillaire kolommen ook bij organohalogeene analyses steeds vaker werden gebruikt is onze apparatuur aangepast aan deze techniek. Het grote scheidend vermogen van capillaire kolommen maakt het mogelijk vele PCB isomeren afzonderlijk te detecteren en te kwantificeren. Het exact vaststellen van de gehalten van individuele isomeren betekent een duidelijke analytisch-chemische vooruitgang van de PCB bepaling. De oude methode, waarbij op gepakte kolommen het PCB gehalte ten opzichte van een industrieel mengsel wordt bepaald levert immers niet meer dan een benadering van het werkelijke gehalte op.

Theoretisch kan men 210 PCB isomeren onderscheiden. Tijdens het productieproces bestaat een voorkeur voor de vorming van bepaalde isomeren en in de industriële mengsels zijn maar ongeveer 120 isomeren aangetoond (7). De diverse isomeren gedragen zich verschillend in het milieu en de gehalten die in biologisch materiaal voorkomen wijken dan ook af van de waarden, die men op grond van de samenstelling van de industriële mengsels zou verwachten. Om de veelheid van gegevens te ordenen hebben Ballschmiter en Zell (7) alle isomeren genummerd en bij de rapportage van de aalgegevens zal van deze nummering gebruik gemaakt worden. Op de SE-30 kolom van 1979 zijn de gehalten van 7 isomeren berekend, welke op produktbasis gegeven staan in tabel IV. Voor de aalen van 1980 zijn de gehalten van 17 isomeren vastgesteld en op produktbasis gegeven in tabel V.

Van de overige 10 isomeren in de standaardoplossing zijn de 246-2'5' pentachloor (nr. 121), de 234-2'3'6' hexachloor (nr. 132), de 234-2'4'6' hexachloor (nr. 140), de 245-2'4'6' hexachloor (nr. 154) en de 2356-2'3'5'6' octachloor (nr. 202) bifenylen afwezig en wordt aan de aanwezigheid van de 246-2'5' pentachloor (nr. 103), de 246-3'4' pentachloor (nr. 119), de 236-2'3'6' hexachloor (nr. 136), de 246-2'4'6' hexachloor (nr. 155) en de 23456-2'5' heptachloor (nr. 185) bifenylen getwijfeld. Isomeren waarvan gehalten van 1 mg/kg of hoger zijn aangetroffen zijn:

nr. 52: 25-2'5' tetrachloorbifenyl (max. 1.0 mg/kg; Boven Merwede)  
nr. 95: 236-2'5' pentachloorbifenyl (max. 1.5 mg/kg; Boven Merwede)  
nr. 101: 245-2'5' pentachloorbifenyl (max. 1.0 mg/kg; Hollands Diep)  
nr. 138: 234-2'4'5' hexachloorbifenyl (max. 1.5 mg/kg; Haringvliet)  
nr. 153: 245-2'4'5' hexachloorbifenyl (max. 1.7 mg/kg; Haringvliet)

Isomeren, waarvan de gehalten steeds beneden de 0,5 mg/kg liggen zijn de 245-2'3' pentachloor (nr. 97), 234-2'5' pentachloor (nr. 87), 2356-2'5' hexachloor (nr. 151), 2345-2'5' hexachloor (nr. 141), 234-2'3'4' hexachloor (nr. 128), 2345-2'3'4' heptachloor (nr. 170) en 2345-2'3'5'6' octachloor (nr. 198) bifenylen.

Uit de chromatogrammen blijkt dat de samenstelling van de PCB vervuiling niet voor alle monsterpunten gelijk is. Het meest verschillend zijn de Boven Merwede (fig. 3) met relatief veel tetrachloorbifenylen en de Maas bij Eisdien (fig. 4), waar hexa- en heptachloorbifenylen de belangrijkste bijdrage aan de PCB vervuiling geven. De samenstelling van PCB vervuiling in Rijn aal (fig. 5) wijkt eveneens af van die in Maas aal door een grotere hoeveelheid lager gechlloreerde bifenylen. Het percentage lager gechlloreerde bifenylen in een bepaald gebied lijkt zelfs nauw samen te hangen met de invloed van Rijnwater op dat gebied. Zo komen ook in de Lek, de Nieuwe Maas, de Oude Maas en het Ketelmeer meer lager gechlloreerde PCB's voor.

#### Discussie

##### Vergelijk NPGS-capillaire methode

Bij de presentatie van de gegevens is een duidelijk onderscheid gemaakt tussen de gehalten verkregen met NPGS kolommen en die verkregen met capillaire kolommen, waarbij de resultaten van de laatste de meest zo niet enig betrouwbare waarden genoemd moeten worden. Dit roept ogenblikkelijk de vraag op welke waarde men aan de resultaten van de fingerprint methode

op de NPGS kolommen moet hechten.

In tabel VI worden de NPGS gehalten van 1980 vergeleken met de capillaire resultaten. Door sommatie van de gehalten van de 17 isomeren is een totaal PCB gehalte verkregen dat gegeven wordt in kolom B. Naast de 17 gekwantificeerde isomeren zijn nog andere chloorbifenylen in de monsters aanwezig. Door gebruik te maken van de gegevens van Ballschmiter en Zell (7) en met de aanname dat in een gaschromatogram een niet in de standaard aanwezige PCB isomeer dezelfde response heeft op de ECD als een naastliggende chloorbifenyyl uit de standaardoplossing zijn voor een aantal qua samenstelling uiteenlopende monsters de totale PCB gehalten geschat (kolom C). De sommatie van 17 isomeren blijkt dan 50 tot 60 % van het werkelijke PCB gehalte op te leveren (kolom D).

Worden de NPGS gehalten gedeeld door de sommatie gehalten van kolom B dan wordt voor de meeste monsters een getal verkregen tussen de 2.0 en 2.6 (kolom E). Een veel hoger verhoudingsgetal wordt gevonden voor de Grevelingen en een veel lager voor de Boven Merwede, de Rijn en de Oude Maas. Met de NPGS kolom worden dus voor de aal uit de Grevelingen relatief te hoge en voor de Boven Merwede, de Rijn en de Oude Maas relatief te lage gehalten vastgesteld. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in de verschillen in de samenstelling van de PCB verontreiniging. Injecteren van de 27 afzonderlijke chloorbifenylen op de 3 % NPGS kolom leerde dat slechts één van de isomeren, de 2,4,5-trichloorbifenyyl (nr. 153), dezelfde retentietijd heeft als de piek die gebruikt wordt voor de PCB bepaling. Isomeer 153 is een van de belangrijkste isomeren in de aalmonsters en de NPGS bepaling lijkt dus vooral gebaseerd te zijn geweest op de aanwezigheid van deze isomeer. De verhouding tussen het NPGS gehalte en het gehalte van isomeer 153 blijkt redelijk constant te zijn met een quotient variërend van 11.7 tot 18.8 (mediaanwaarde 13.6; gemiddelde waarde 14.5 en standaard deviatie 2.1). Door het gehalte van isomeer 153 te vermenigvuldigen met 14 kan een indruk verkregen worden van het NPGS gehalte en omgekeerd. Nu wordt ook duidelijk waarom in de Grevelingen, waar isomeer 153 een relatief grote bijdrage levert aan het totaal PCB gehalte, de fingerprint methode een te hoog gehalte oplevert. De relatief geringe bijdrage van 153 in Boven Merwede, Rijn en Oude Maas veroorzaakt in aal uit deze gebieden tevens de te lage gehalten. Kortom de NPGS gehalten geven meer een indruk van het voorkomen van isomeer 153 dan van de totale PCB vervuiling. Voor de meeste aalmonsters met een minder uiteenlopende PCB samenstelling lijkt de NPGS fingerprint methode gehalten te hebben opgeleverd die enigszins aan de hoge kant zijn, al bedraagt die verhoging vermoedelijk niet meer dan 20 %. Omdat in de Rijn,

de Boven Merwede en de Oude Maas de NPGS gehalten toch een scheef beeld geven moeten deze met de nodige terughoudendheid worden bekeken. Zij zijn daarom in de figuren 1 en 2 gestippeld weergegeven.

#### Toekomstige analyse methode

De enige betrouwbare manier om totaal PCB gehalten te bepalen blijkt het vaststellen van de gehalten van alle afzonderlijke chloorbifenylen te zijn gevolgd door een optelling. Routinematige analyses worden op deze manier echter wel zeer gecompliceerd en tijdrovend. Beperking van het aantal te bepalen isomeren verdient daarom de voorkeur, waarbij de gemaakte selectie representatief moet zijn voor diverse soorten PCB vervuiling. De industriële mengsels Clophen A30 en Aroclor 1016 en 1242 bevatten veel laag gechlloreerde PCB's (tri- en tetrachloor), terwijl Clophen A40 en A50 en Aroclor 1254 en 1260 meer hoger gechlloreerde hexa- en heptachloorbifenylen bevatten. Omdat de alen van dit onderzoek een zeer gevarieerd PCB patroon hebben (zie de figuren 3 t/m 7) is het mogelijk isomeren te selecteren, die representatief zijn voor vervuiling met zowel laag als hoog gechlloreerde PCB's. De 6 isomeren die vanwege hun bioaccumulatie het meest in aanmerking komen voor onderzoek zijn de nummers 52, 95, 101, 138, 153 en 180. Tesaamen bepalen deze isomeren 60 tot 70 % van het PCB gehalte, dat door sommatie van 17 chloorbifenylen wordt verkregen (tabel VI, kolommen H en I). Aangezien de sommatie van die 17 chloorbifenylen een gehalte oplevert dat 50 tot 60 % van het werkelijke totaal PCB gehalte bedraagt bepalen de 6 gekozen isomeren 30 tot 50 % van het werkelijke PCB gehalte. Natuurlijk was het niet mogelijk andere niet in de standaard aanwezige isomeren bij de overwegingen te betrekken. Na aanschaf van bv. 24-4' trichloor (nr. 28) en 24-2'4' tetrachloor (nr. 47) bifenyl moet een uitbreiding dan wel wijziging van deze selectie opnieuw worden overwogen. Tevens dient hierbij bedacht te worden, dat nr. 95 samenvalt met nr. 66, 24-3'4' tetrachloorbifenyl en een eenduidige bepaling van deze componenten niet goed mogelijk is.

#### Samenstelling van de PCB verontreiniging

De capillaire kolom geeft niet alleen betrouwbare PCB gehalten, maar verschaft tevens extra informatie over de samenstelling van de PCB

verontreiniging. Het totaal PCB gehalte van Rijn en Maas aal blijkt heel verschillend te zijn opgebouwd met veel tri- en tetrachloorbifenylen in de Rijn (fig. 5) en relatief meer hexa- en heptachloorbifenylen in de Maas. Om de indruk, die verkregen wordt door het bekijken van de chromatogrammen in een exactere vorm te gieten is het voorkomen van de 6 geselecteerde isomeren nader bestudeerd. De isomeren 153 en 138 komen in de meeste aalmonsters in redelijk dezelfde hoeveelheden voor, waarbij beurtelings de ene dan wel de andere het hoogste gehalte heeft. (tabel VII nr. 138/153).

Heel anders is dit voor de nummers 52, 95 en 101. Naarmate het percentage laag gechlloreerde bifenylen toeneemt, neemt ook het quotient van de gehalten van deze isomeren t.o.v. nr. 153 toe (tabel VII). Gebieden met laag gechlloreerde bifenylen onderscheiden zich van andere, doordat het quotient nr. 52/153 boven de 0.7 ligt, het quotient van nr 95/153 boven de 1.0 en het quotient nr 101/153 boven de 0.8. Nr. 95 geeft in feite de bijdrage van de laag gechlloreerde bifenylen het beste weer, maar heeft als probleem het samenvallen met nr. 66. Wellicht kan ook isomeer 28, de belangrijkste component in laag gechlloreerde industriële PCBmengsels dienen voor de identificatie van deze PCB's. Gebieden met verontreiniging van laag gechlloreerde bifenylen zijn de Boven Merwede, de Rijn, de Lek, de Oude Maas, de Nieuwe Maas, het Ketelmeer en de IJssel. Lage verhoudingsgetallen voor 52, 95 en 101, zoals in de Grevelingen, bij Akkersdijk en in de Maas bij Eisdien wijzen op het gering voorkomen van laag gechlloreerde bifenylen.

De aanwezigheid van heptachloorbifenylen nr. 180 blijkt karakteristiek te zijn voor de Maasverontreiniging. Zowel bij Eisdien als bij Heusden is het quotient nr 180/153 hoog ( $\gg 0.8$ ) vergeleken met dat van de andere monsterplaatsen, wijzend op een vervuiling met Clophen A60 of Aroclor 1260. Van deze heptachloorbifenylen wordt in de Grevelingen opvallend weinig aangetroffen. De PCB vervuiling in de Grevelingen wordt dan ook vooral bepaald door de hexachloorbifenylen 138 en 153 en zoals reeds eerder werd opgemerkt lijkt de Grevelingen een op zichzelf staand gebied te zijn (fig. 6).

Met het PCB patroon, aangevuld met een aantal verhoudingsgetallen van gehalten van afzonderlijke chloorbifenylen, zoals hierboven geschetst is, kan men de herkomst van aal bepalen. Rijn, Maas en Grevelingen aal hebben karakteristieke patronen. Andere monsterpunten vertonen tussenliggende beelden o.a. bepaald door de invloed van de rivieren. Zo is de PCB vervuiling van het kustwater een soort gemiddelde van Haringvliet en IJsselmeer.

Patroonherkenning maakt, aannemend dat aal de fluctuaties in de PCB concentraties van het water uitmiddelt, ook opsporing van vervuiliingsbronnen mogelijk.

De Rijn bij Lobith voert de nodige laag gechlloreerde bifenylen binnen welke bij Krimpen aan de Lek nog steeds aanwezig zijn, zij het in iets geringere hoeveelheid. Aal uit de Boven Merwede bevat echter een veel hoger percentage tetra- en pentachloorbifenylen, daarmee aangevend dat tussen Lobith en Gorinchem in de Waal een toename van de laag gechlloreerde bifenylen plaatsvindt. Hierbij kan gedacht worden aan een contaminatie met Clophen A30 of Aroclor 1016/1242.

De NPGS gehalten in de Biesbosch, het Hollands Diep en de Haringvliet, die 2 x zo hoog zijn als die in de rivieren, vormen een aanwijzing voor een toename van PCB's in deze gebieden. De NPGS gehalten geven echter meer informatie over het voorkomen van isomeer 153 dan over het totaal PCB gehalte en het is dan ook beter op te merken, dat de hexachloorbifenylen gehalten (nr. 138 en 153) hoger zijn in Haringvliet en Hollands Diep dan elders in Nederland. (tabel V). De met capillair gaschromatografie verkregen PCB gehalten in deze gebieden verschillen nauwelijks van die in de rivieren, maar de wijze, waarop ze zijn samengesteld is wel duidelijk anders. Op grond van het feit dat het water in Hollands Diep en Haringvliet voor  $\frac{3}{4}$  afkomstig is uit de Boven Merwede en voor  $\frac{1}{4}$  uit de Maas zou een grotere bijdrage van de lager gechlloreerde bifenylen verwacht mogen worden dan in werkelijkheid het geval is (fig. 7). Een nalevering van PCB's geadsorbeerd aan Rijn slib, dat hier in de loop der tijden bezonken is, lijkt onwaarschijnlijk, omdat dan ook in Ketelmeer aal extreem hoge gehalten zouden moeten voorkomen en daar zijn de gehalten goed vergelijkbaar met die van de IJssel en de Rijn. Kortom in Hollands Diep en Haringvliet treedt eveneens een toename op van de PCB vervuiling, maar dan met hoger gechlloreerde bifenylen. (Clophen A60, Aroclor 1254/1260).

Om na te gaan of het industriegebied rond Rotterdam als diffuse bron deze PCB verhoging kon veroorzaken door transport van PCB's via de lucht is in 1980 aal onderzocht uit Akkerdijk, een afgesloten stuk water onder de rook van Rotterdam. Dit Akkersdijkmonster heeft een zeer lage PCB verontreiniging, waaruit geconcludeerd kan worden, dat de invloed van luchttransport bij de PCB vervuiling van vis uit het Hollands Diep en Haringvliet van ondergeschikt belang is.

#### Grootte en verspreiding van de PCB verontreiniging.

De PCB vervuiling in de Nederlandse binnenwateren wordt sterk bepaald door de grote rivieren, hetgeen resulteert in hoge gehalten in aal uit de rivieren en de delta. Meer dan de helft van die PCB verontreiniging is grensoverschrijdende verontreiniging meegevoerd met de Rijn en in mindere mate met de Maas.



Nederland zelf voegt een hoeveelheid lager gechloteerde bifenylen toe in de Waal tussen Lobith en Gorinchem en een hoeveelheid hoger gechloteerden in het gebied Haringvliet, Hollands Diep. De PCB verontreiniging is het grootst in Haringvliet, Hollands Diep, Biesbosch en de rivieren zelf gevolgd door het Ketelmeer. De invloed van de rivieren is merkbaar tot op het IJsselmeer en in de kustwateren. Lage gehalten worden alleen waargenomen in gebieden die niet in open verbinding staan met de grote rivieren. De gehalten in het IJsselmeer (3-3,5 mg/kg) komen overeen met die van Hagel e.a. (8). De PCB gehalten in aal uit de grote rivieren zijn vergelijkbaar met die in de St. Laurensrivier in Canada (gem. 8 mg/kg). Het Ontariomeer met een gemiddeld PCB gehalte van 17 mg/kg voor aal is vergelijkbaar met Hollands Diep en Haringvliet (9). De vis uit tal van wateren in de Verenigde Staten bevat hoge PCB gehalten. Waarden variërend van 0.3 tot 140 mg/kg worden genoemd, waarbij 21 procent van de onderzochte vis meer dan 10 mg/kg, PCB's bevatte (10). Net als in de Rijn komen ook in de rivieren in de V.S. zowel hoog als laag gechloteerde bifenylen voor en de bepalingen zijn uitgevoerd met zowel Aroclor 1254 als 1016 en 1242 als standaard. De ergste PCB vervuiling is toch wel die van de Hudson River, met een 5 tot 10 voudig hogere PCB verontreiniging dan de Rijn en aal met PCB gehalten van 3 tot 400 mg/kg (11). Aal uit het stroomgebied van de Moezel bevat 1.7 mg/kg, PCB's. De PCB vervuiling van de Elbe is groter dan die van de Moezel. Een brasem uit de Elbe heeft volgens Huschenbeth een PCB gehalte van 3.9 mg/kg (12).

#### Consumeerbaarheid

De hoge PCB gehalten tasten de consumptiewaarde van de vis aan. Gehalten boven de 5 mg/kg (de oude Amerikaanse norm en de in 1977 voorgestelde tolerantie van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging") (13) worden aangetroffen in Ketelmeer, Hollands Diep, Haringvliet, Biesbosch, Rijn, IJssel, Waal, Lek, Boven Merwede, Nieuwe Maas, Oude Maas en Maas. Op 28 juni 1979 heeft de FDA echter tot normverlaging besloten en de nieuwe norm op 2 mg/kg gesteld (14). Bij het hanteren van deze waarde overschrijden niet alleen alen uit bovengenoemde gebieden de tolerantie, maar ook die uit het Lauwersmeer (1980), het IJsselmeer en de kuststrook.

### Bioaccumulatie

De bioaccumulatie van polychloorbifenylen zal van isomeer tot isomeer verschillen. Enige indicatie over de grootte orde van de bioaccumulatie kan echter worden verkregen door gehalten in aal te vergelijken met die in water. Wegman e.a. (15) en Duinker e.a. (1974; 1976) (16) rapporteren in Rijnwater PCB concentraties van 0.1 tot 0.5 µg/l. Het gemiddelde gehalte in aal uit de Rijn bedraagt 12 mg/kg op produktbasis overeenkomend met 50-70 mg/kg op vetbasis. Dit betekent een accumulatiefactor van  $10^5$  tot  $10^6$ . De PCB concentratie, die Duinker in 1979 (16) voor de Nieuwe Maas noemt is echter ongeveer 10-voudig lager dan de gehalten van 1974/6 en wijst op een 10-voudig hogere bioaccumulatiefactor van  $10^6$  tot  $10^7$ . Tulp e.a. (17), die een theoretische beschouwing over bioaccumulatie geven noemen ook getallen tussen  $10^5$  en  $10^7$ .

Literatuur.

- ( 1 ) M. Kerkhoff, J. de Boer  
RIVO-rapport CA 79-03  
De analyse van kabeljauwlever uit de Noordzee (1977/1978).
- ( 2 ) M. Kerkhoff, J. de Boer, R. Pronk  
RIVO-rapport CA 77-04  
Polychloorbifenylen en pesticidengehalten in aal afkomstig uit diverse Nederlandse binnenwateren.
- ( 3 ) J. de Boer, A. de Vries  
RIVO-rapport CA 79-09  
PCB en pesticidengehalten in kabeljauwlever uit de Noordzee en heeklever uit de Atlantische Oceaan (1978/1979).
- ( 4 ) K. Grob, G. Grob  
Chromatographia (1972) 5, 3-12  
Techniques of Capillary Gas Chromatography. Possibilities of the Full Utilization of High-Performance Columns. Part. I : Direct Sample Injection.
- ( 5 ) E.G. Bligh, W.J. Dyer  
Can. J. Biochem. Physiol. (1959) 37, 911-917  
A rapid method of total lipid extraction and purification.
- ( 6 ) M.A.T. Kerkhoff, L.G.M.T. Tuinstra  
RIVO-rapport CA 80-02  
De invloed van extractiemethoden op PCB gehalten in visweefsel in relatie tot de hoeveelheid geëxtraheerd vet.
- ( 7 ) K. Ballschmiter, M. Zell  
Fres. Z. Anal. Chem. (1980) 302, 20-31  
Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography. Composition of Technical Aroclor- and Clophen - PCB Mixtures.
- ( 8 ) P. Hagel, L.G.M.Th. Tuinstra  
Bull. Environm. Contam. Toxicol. (1978) 19, 671-676  
Trends in PCB Contamination in Dutch Coastal and Inland Fishery Products 1972-1976.

- ( 9 ) J.M. Graham  
EPA-560/6-75-004, "National Conference on Polychlorinated Biphenyls (November 19-21, 1975, Chicago, Illinois)", Conference Proceedings (1976), 155-160.  
Levels of PCBs in Canadian Commercial Fish Species.
- (10) G.D. Veith, D.W. Kuehl, E.N. Leonard, F. A. Puglisi, A.E. Lemke  
Pesticides Monitoring J. (1979) 13, 1-11.  
Polychlorinated Biphenyls and Other Organic Chemical Residues in Fish from Major Water sheds of the United States, 1976.
- (11) J.J. Spagnoli, L.C. Skinner  
Pesticides Monitoring J. (1977) 11, 69-87  
PCBs in Fish from Selected Waters of New York State.
- (12) E. Huschenbeth  
Arch. Fisch. Wiss. (1977) 28, 173-186  
Überwachung der Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Fisch.
- (13) Nota IAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" 29 maart 1977  
IAC nr. 77.48
- (14) Food and Drug Administration  
Federal Register, Friday June 29 (1979) 44 (127) 38330-38340  
Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Reduction of Tolerances.
- (15) R.C.C. Wegman, P.A. Greve  
Proceedings International Symposium on the Analysis of Hydrocarbons and Halogenated Hydrocarbons; Hamilton, Ontario, Canada, May 23-25, 1978, Plenum Press, Burlington (1980), 405-415.
- (16) J.C. Duinker, M.T.J. Hillebrand  
Neth. J. Sea Res. (1979) 13, 256-281  
Behaviour of PCB, Pentachlorobenzene, Hexachlorobenzene,  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ -HCH, Dieldrin, Endrin and p,p' DDD in the Rhine-Meuse Estuary and the Adjacent Coastal Area.
- (17) M. Th. M. Tulp, O. Hutzinger  
Chemosphere (1978) 10, 849-860  
Some thoughts on Aqueous Solubilities and Partition Coefficients of PCBs, and the Mathematical correlation between Bioaccumulation and Physi co-Chemical Properties.

Tabel I: Monsterplaatsen en data van monsternamen van rode aal uit Nederlandse binnenwateren in 1977 - 1980.

<u>Plaats</u>	<u>data</u>			
	<u>1977</u>	<u>1978</u>	<u>1979</u>	<u>1980</u>
1 Lauwersmeer	31-5	24-4	21-5	2-6
2 Fluessen (Friesland)	26-5			
3 IJsselmeer	13-6	24-4	21-5	28-5
4 Ketelmeer	26-5	24-4	29-5	19-6
5 Drontermeer	26-5			
6 IJmeer	1-7			
7 Biesbosch	16-6			
8 Hollands Diep	16-5	11-5	29-5	3-6
9 Haringvliet	16-5	10-5	29-5	3-6
10 Grevelingen	16-5	10-5	29-5	19-6
11 IJssel, Deventer-Olst		13-6	17-6	
12 Rijn, Lobith		21-6	17-6	30-5
13 Lek, Culemborg		15-6		
14 Waal, Tiel		14-6	17-6	
15 Maas-Waalkanaal, Heumen		12-6		
16 Maas, Eijsden		29-5	17-6	28-4
17 Noordzee, Goeree			4-6	
18 Waddenzee, Den Oever			10-6	
19 Noordzee, IJmuiden			20-6	
20 Maas, Heusden				3-6
21 Oude Maas, Barendrecht				29-5
22 Akkersdijk				19-5
23 Spaarndam				26-6
24 Lek, Krimpen a.d. Lek				4-6
25 Nieuwe Maas, Rotterdam				6-9
26 Boven Merwede, Gorinchem				29-5

Tabel IIA Monstergegevens - rode aal 1977.

monsterpunt	gewicht (g)		lengte (cm)		aantal vissen	vetgehalte g/kg
	min-max-gem	min-max-gem	min-max-gem	min-max-gem		
1 Lauwersmeer	50-120-66	32 - 42 - 35	15	198		
2 Fluessen	54-106-70	34 - 39 - 36	15	109		
3 IJsselmeer (Staveren)	55-145-75	32 - 42 - 35	15	279		
4 Ketelmeer	45- 88-61	30 - 36 - 33	15	250		
5 Drontermeer	65-143-92	35 - 40 - 37	15	239		
6 IJmeer	59-123-82	31 - 41 - 35	15	262		
7 Biesbosch	58-125-80	33 - 42 - 36	15	207		
8 Hollands Diep	68-115-89	34 - 41 - 38	15	180		
9 Haringvliet	76-112-88	35 - 41 - 37	15	155		
10 Grevelingen	57-140-95	36 - 45 - 40	15	75		

Tabel IIB Monstergegevens - rode aal 1978.

monsterpunt	gewicht (g)		lengte (cm)		aantal vissen	vetgehalte (g/kg)
	min-max-gem	min-max-gem	min-max-gem	min-max-gem		
1 Lauwersmeer	49 - 86- 64	30 - 38- 34	15	245		
3 IJsselmeer	45 - 80- 64	31 - 36- 33	15	261		
4 Ketelmeer	44 - 87- 62	30 - 37- 33	15	242		
8 Hollands Diep	28 - 87- 50	25 - 39- 30	15	126		
9 Haringvliet	55 - 85- 68	31 - 37- 34	15	162		
10 Grevelingen	46 - 88- 65	33 - 41- 35	15	55		
11 IJssel	49 -166- 87	28 - 44- 35	15	186		
12 Rijn	45 -128- 82	31 - 44- 37	15	152		
13 Lek	53 -124- 80	30 - 38- 34	15	225		
14 Waal	36 -146- 69	27 - 40- 32	15	186		
15 Maas-Waalkanaal	43 -114- 72	28 - 41- 33	15	214		
16 Maas	34 -147- 82	28 - 43- 35	15	117		



Tabel IIc Monstergegevens - rode aal 1979.

monsterpunt	gewicht (g)	lengte (cm)	aantal vissen	vetgehalte (g/kg)
	min-max-gem	min-max-gem		
1 Lauwersmeer	68 -180-105	35 - 49- 40	15	163
3 IJsselmeer	51 - 95- 67	30 - 40- 34	15	301
4 Ketelmeer	60 -170- 91	32 - 45- 36	15	234
8 Hollands Diep	58 -140- 91	31 - 43- 37	15	233
9 Haringvliet	60 -163-101	35 - 44- 39	15	154
10 Grevelingen	57 - 93- 75	34 - 42- 40	15	50
11 IJssel	84 -231-146	34 - 48- 42	15	175
12 Rijn	88 -228-152	35 - 51- 42	15	166
14 Waal	56 -146- 92	31 - 43- 37	15	154
16 Maas	64 -223-106	32 - 45- 38	15	177
17 Goeree	69 -201-121	35 - 48- 42	10	154
18 Den Oever	52 -174-100	32 - 47- 39	9	119
19 IJmuiden	44 -184-116	29 - 47- 41	10	152

Tabel IIId Monstergegevens - rode aal 1980.

monsterpunt	gewicht (g)	lengte (cm)	aantal vissen	vetgehalte (g/kg)
	min-max-gem	min-max-gem		
1 Lauwersmeer	43 - 85- 57	30 - 37- 33	25	237
3 IJsselmeer	38 - 81- 56	30 - 39- 33	25	270
4 Ketelmeer	36 -116- 60	29 - 40- 32	25	243
8 Hollands Diep	47 - 98- 70	31 - 39- 35	25	201
9 Haringvliet	40 -111- 62	30 - 37- 33	26	228
10 Grevelingen	41 -102- 68	31 - 41- 35	25	48
12 Rijn	35 -185- 81	27 - 44- 33	25	195
16 Maas, Eijsden	13 - 86- 31	19 - 35- 25	20	53
20 Maas, Heusden	38 -133- 69	26 - 41- 32	25	258
21 Oude Maas	38 - 93- 62	28 - 35- 32	25	250
22 Akkersdijk	30 - 83- 57	28 - 37- 32	25	239
23 Spaarndam	49 -182- 85	29 - 46- 35	25	205
24 Lek, Krimpen	58 -104- 79	30 - 37- 33	25	240
25 Nieuwe Maas	66 -370-147	33 - 55- 42	25	280
26 Boven Merwede	35 -111- 59	25 - 38- 30	25	275

TABEL III - PCB-gehalten in rode aal uit Nederlandse binnenwateren in 1977-1980  
bepaald op een 3 % NPGS kolom.

Monsterplaats		Jaar	Vetgehalte (g/kg)	PCB-gehalte op vetbasis (mg/kg)	PCB-gehalte op produkt- basis (mg/kg)
1	Lauwersmeer	1977	198	3,0	0,59
		1978	245	2,7	0,66
		1979	163	2,8	0,46
		1980	237	17	4,0
2	Fluessen	1977	109	5,0	0,55
3	IJsselmeer	1977	279	12	3,4
		1978	261	12	3,0
		1979	301	13	3,9
		1980	270	14	3,8
4	Ketelmeer	1977	250	32	8,0
		1978	242	29	7,0
		1979	234	45	11
		1980	243	28	6,9
5	Drontermeer	1977	239	3,9	0,93
6	IJmeer	1977	262	7,5	2,0
7	Biesbosch	1977	207	84	18
8	Hollands Diep	1977	180	83	15
		1978	126	131	17
		1979	233	104	24
		1980	201	105	21
9	Haringvliet	1977	155	79	12
		1978	162	128	21
		1979	154	219	34
		1980	228	107	24
10	Grevelingen	1977	75	22	1,6
		1978	55	24	1,3
		1979	50	22	1,1
		1980	48	20	0,95
11	IJssel	1978	186	25	4,7
		1979	175	45	7,9
12	Rijn (Lobith)	1978	152	67	10
		1979	166	88	15
		1980	195	46	9
13	Lek (Culemborg)	1978	225	41	9,2
14	Waal (Tiel)	1978	186	76	14
		1979	154	83	13
15	Maas-Waalkanaal	1978	214	47	10

TABEL III (vervolg)

Monsterplaats		Jaar	Vetgehalte (g/kg)	PCB-gehalte op vetbasis (mg/kg)	PCB-gehalte op produkt- basis (mg/kg)
16	Maas (Eijsden)	1978	117	53	6,2
		1979	177	73	13
		1980	53	77	4,1
17	Goeree	1979	154	32	5,0
18	Den Oever	1979	119	21	2,5
19	IJmuiden	1979	152	26	3,9
20	Maas (Heusden)	1980	258	72	18
21	Oude Maas	1980	250	52	13
22	Akkersdijk	1980	239	2,5	0,60
23	Spaarndam	1980	205	11	2,2
24	Lek (Krimpen aan de Lek)	1980	240	74	18
25	Nieuwe Maas	1980	280	39	11
26	Boven Merwede (Gorinchem)	1980	275	35	9,7

Tabel IV PCB-isomeren gehalten in rode aal uit Nederlandse binnenwateren in 1979.  
 Uitgedrukt in µg/kg, op produktbasis.

isomeer	nr*	Lauwers- meer	IJssel- meer	Ketel- meer	Greve- lingen	IJssel	Waal	Maas	Goeree	Den Oever	IJmuiden
236-2'5'	95		180	790	13	650	760	370	280	80	150
245-2'5'	101	8	110	450	13	370	530	410	170	60	90
245-2'4'5'	153	50	300	720	85	440	780	990	350	190	260
234-2'4'5'	138	40	290	700	70	560	910	1060	330	170	290
2356-2'4'5'	187	15	100	210	30	240	390	770	120	70	110
2345-2'4'5'	180	30	150	280	25	200	470	1000	130	60	140
2345-2'3'4'	170	7	50	110	9	80	160	280	30	20	40

\* nummering volgens Ballschmiter en Zell.

Tabel V PCB-isomeren gehalten in rode aal uit Nederlandse binnenwateren in 1980.  
 Uitgedrukt in µg/kg, op productbasis.

isomeer	nr <sup>2</sup>	Lauwers- meer	IJssel- meer	Ketel- meer	Holl. Diep	Haring- vliet	Greve- lingen	Rijn (Lobith)	Maas (Eisden)	Maas (Heusden)	Oude Maas	Akkers- dijk	Spaarn- dam	Lek (Krimpen)	Nieuwe Maas	Boven Merrede
25-2'15'	52	140	100	340	680	640	10	630	60	310	780	23	60	640	340	1040
24-2'15'	49	25	18	160	350	260	2	410	24	87	340	-	16	350	150	650
23-2'15'	44	34	49	240	470	330	2	540	32	140	570	-	18	480	270	830
236-2'15'	95	130	160	560	1120	1070	14	980	70	410	1160	10	70	1070	770	1540
245-2'15'	101	270	130	430	1030	990	14	670	120	470	950	11	75	810	390	930
245-2'13'	97	71	16	100	190	190	4	220	16	76	250	-	11	210	80	290
234-2'15'	87	94	29	100	210	210	2	250	22	95	238	-	17	200	110	310
2356-2'15'	151	40	27	100	180	190	2	200	36	130	240	-	14	190	21	260
236-2'14'5'	149	130	130	310	920	910	17	500	160	640	930	15	68	680	190	660
245-2'14'5'	153	230	280	510	1470	1730	70	680	310	1050	1110	51	160	960	640	660
2345-2'15'	141	47	45	83	220	250	4	120	61	240	200	5	30	170	61	120
234-2'14'5'	138	300	250	460	1300	1480	58	770	300	1040	1180	47	150	970	690	830
2356-2'14'5'	187	29	75	120	430	450	18	250	210	520	530	13	39	380	170	270
234-2'13'4'	128	67	29	67	180	210	9	130	36	140	170	7	24	140	120	150
2345-2'14'5'	180	77	160	240	840	900	22	380	350	860	650	33	88	520	350	330
2345-2'13'4'	170	34	56	100	300	340	10	150	140	350	260	10	36	220	160	170
2345-2'13'5'6'	198	9	18	24	100	110	3	50	75	170	100	4	11	70	35	44

<sup>2</sup> nummering volgens Ballschmiter en Zell.

Tabel VI Vergelijking van PCB gehalten bepaald op de NPGS kolom en de WCOT CP-Sil 7 capillaire kolom (gehalten uitgedrukt in mg/kg op produktbasis).

nr.	Monster 1980	PCB gehalte NPGS	PCB gehalte <sup>+</sup> I 17 isomeren	PCB gehalte tot.aantal schatting	B/C x 100%	A/B <sup>x</sup>	gehalte 153: 245-214/51	A/f <sup>*</sup>	I 6 isomeren	H/B x 100%	H/C x 100%
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Lauvermeer	4.0	1.7			2.35	0.23	17.4	1.1	65	
3	IJsselmeer	3.8	1.6			2.38	0.28	13.6	1.1	69	
4	Ketelmeer	6.9	3.9			1.77	0.51	13.5	2.5	64	
- 8	Hollands Diep	21	10.0			2.10	1.47	14.3	6.5	65	
9	Haringvliet	24	10.3	17	61	2.33	1.73	13.9	6.8	66	40
10	Grevelingen	0.95	0.26	0.4	65	3.65	0.07	13.6	0.19	73	48
12	Rijn (Lobith)	9	6.9	13	53	1.30	0.68	13.2	4.1	59	31
16	Maas (Bisden)	4.1	2.0			2.05	0.31	13.2	1.2	60	
20	Maas (Heusden)	18	6.7			2.69	1.05	17.1	4.1	61	
21	Oude Maas (Barendrecht)	13	9.7	16	61	1.34	1.11	11.7	5.9	61	37
22	Akkerdijk	0.6	0.23			2.61	0.05	12.0	0.17	74	
23	Spaarndam	2.2	0.89			2.47	0.16	13.8	0.60	67	
24	Lek (Krimpen a/d Lek)	18	8.1			2.22	0.96	18.8	5.0	62	
25	Nieuwe Maas (Rotterdam)	11	4.5			2.44	0.64	17.1	3.2	71	
26	Boven Merede (Gorinchem)	9.7	9.1	18	51	1.06	0.66	14.7	5.3	58	29

+ 17 isomeren van Tabel V

$\bar{G} = 14.5$ ,  $S = 2.1$ , mediaanwaarde 13.6

$\bar{x} = 2.18$ ,  $S = 0.62$ , mediaanwaarde 2.33

\* 6 gebruikte isomeren zijn: nr. 52, 95, 101, 138, 153, 180



TABEL VII - Vergelijking van diverse PCB isomeer gehalten t.o.v. het gehalte van 245 - 2'4'5' (nr. 153).

Monsterplaats	Nr. 138/153	Nr. 52/153	Nr. 95/153	Nr. 101/153	Nr. 180/153
1 Lauwersmeer (1979)	0.8	-	-	0.16	0.6
Lauwersmeer (1980)	1.30	0.61	0.55	1.18	0.34
3 IJsselmeer (1979)	0.98	-	0.6	0.37	0.5
IJsselmeer (1980)	0.89	0.36	0.58	0.46	0.57
4 Ketelmeer (1979)	0.97	-	1.10	0.63	0.39
Ketelmeer (1980)	0.90	0.67	1.09	0.85	0.48
8 Hollands Diep (1980)	0.88	0.46	0.76	0.70	0.57
9 Haringvliet (1980)	0.86	0.37	0.63	0.57	0.52
10 Grevelingen (1979)	0.82	-	0.15	0.15	0.3
Grevelingen (1980)	0.83	0.14	0.20	0.20	0.31
11 IJssel (1979)	1.27	-	1.48	0.86	0.45
12 Rijn (Lobith 1980)	1.13	0.92	1.44	0.99	0.56
14 Waal (Tiel 1979)	1.17	-	0.97	0.69	0.60
16 Maas (Eisden 1979)	1.06	-	0.37	0.41	1.00
Maas (Eisden 1980)	0.97	0.19	0.23	0.40	1.13
17 Noordzee (Goeree 1979)	0.90	-	0.8	0.48	0.37
18 Waddenzee (Den Oever 1979)	0.89	-	0.44	0.32	0.32
19 Noordzee (IJmuiden 1979)	1.11	-	0.58	0.34	0.54
20 Maas (Heusden 1980)	0.99	0.30	0.39	0.44	0.82
21 Oude Maas (Barendrecht 1980)	1.06	0.70	1.04	0.85	0.58
22 Akkersdijk (1980)	0.92	0.45	0.20	0.22	0.64
23 Spaarndam (1980)	0.94	0.38	0.43	0.46	0.55
24 Lek (Krimpen aan de Lek 1980)	1.01	0.67	1.11	0.84	0.55
25 Nieuwe Maas (Rotterdam 1980)	1.08	0.53	1.19	0.61	0.55
26 Boven Merwede (Gorinchem 1980)	1.26	1.58	2.35	1.42	0.51

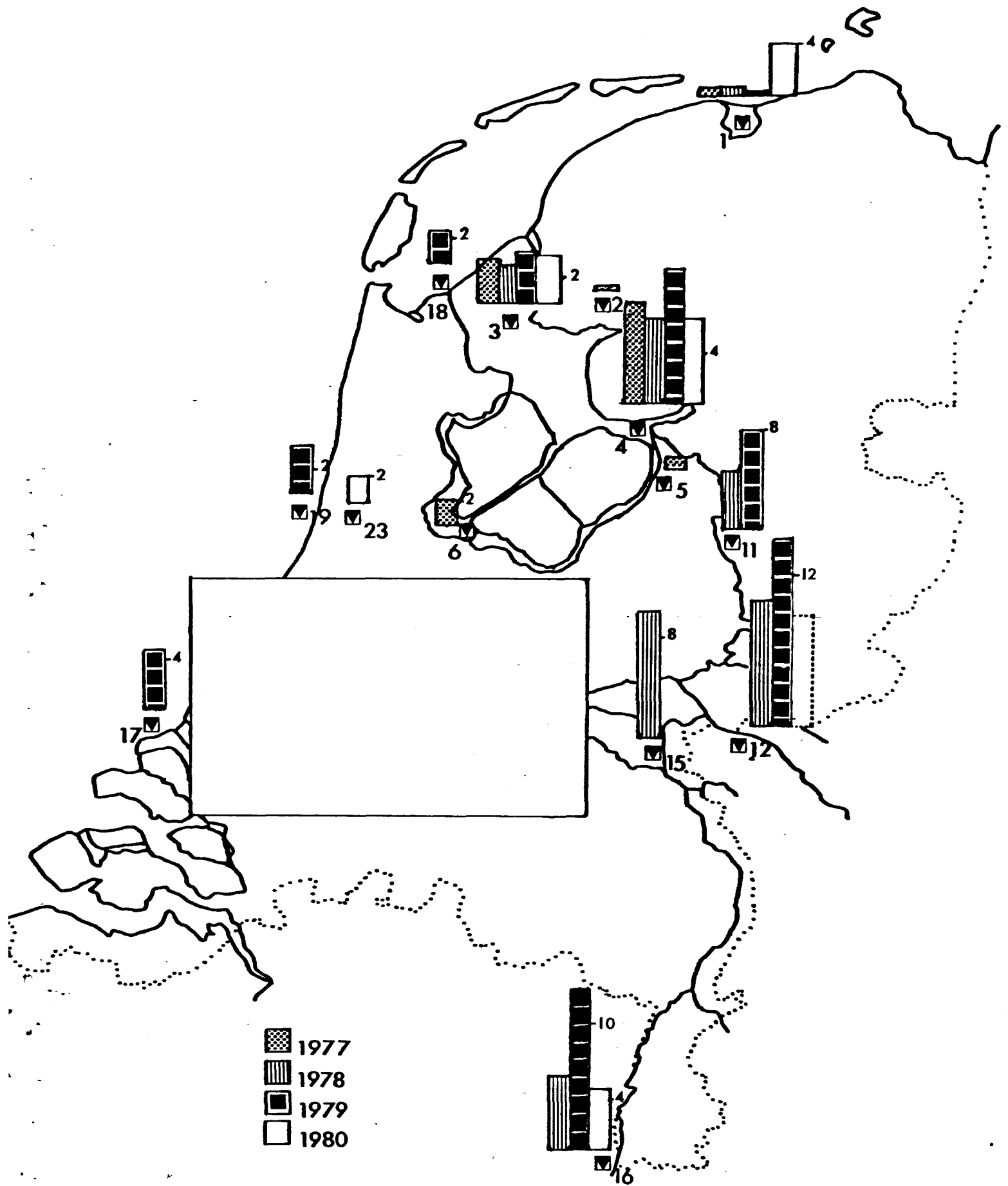


Fig. 1 A PCB gehalten in v<sub>al</sub>, bepaald op een NPGS kolom, uitgedrukt in mg/kg op produktbasis (1977-1980)

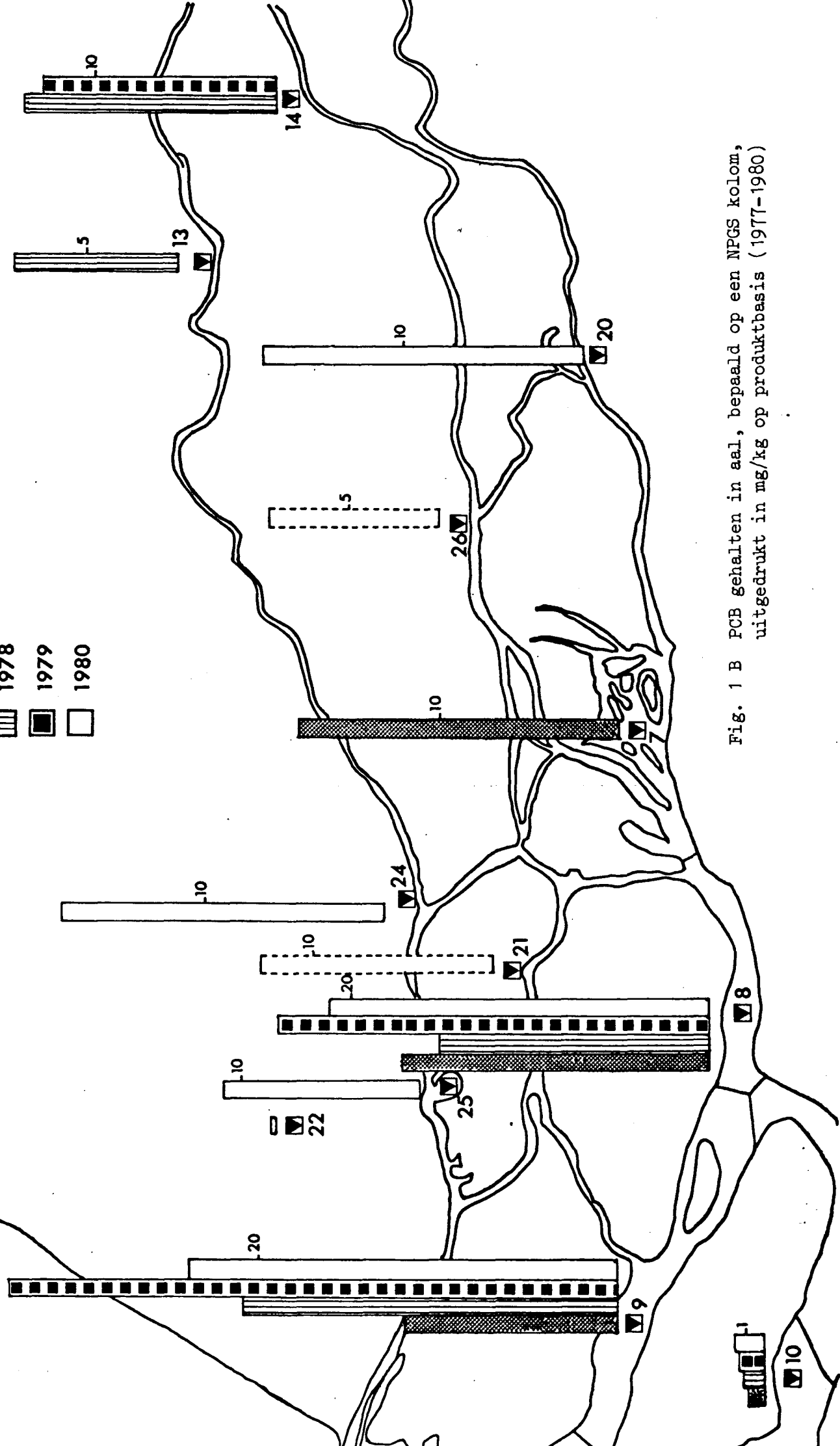


Fig. 1 B PCB gehalten in aal, bepaald op een NPGS kolom, uitgedrukt in mg/kg op produktbasis (1977-1980)

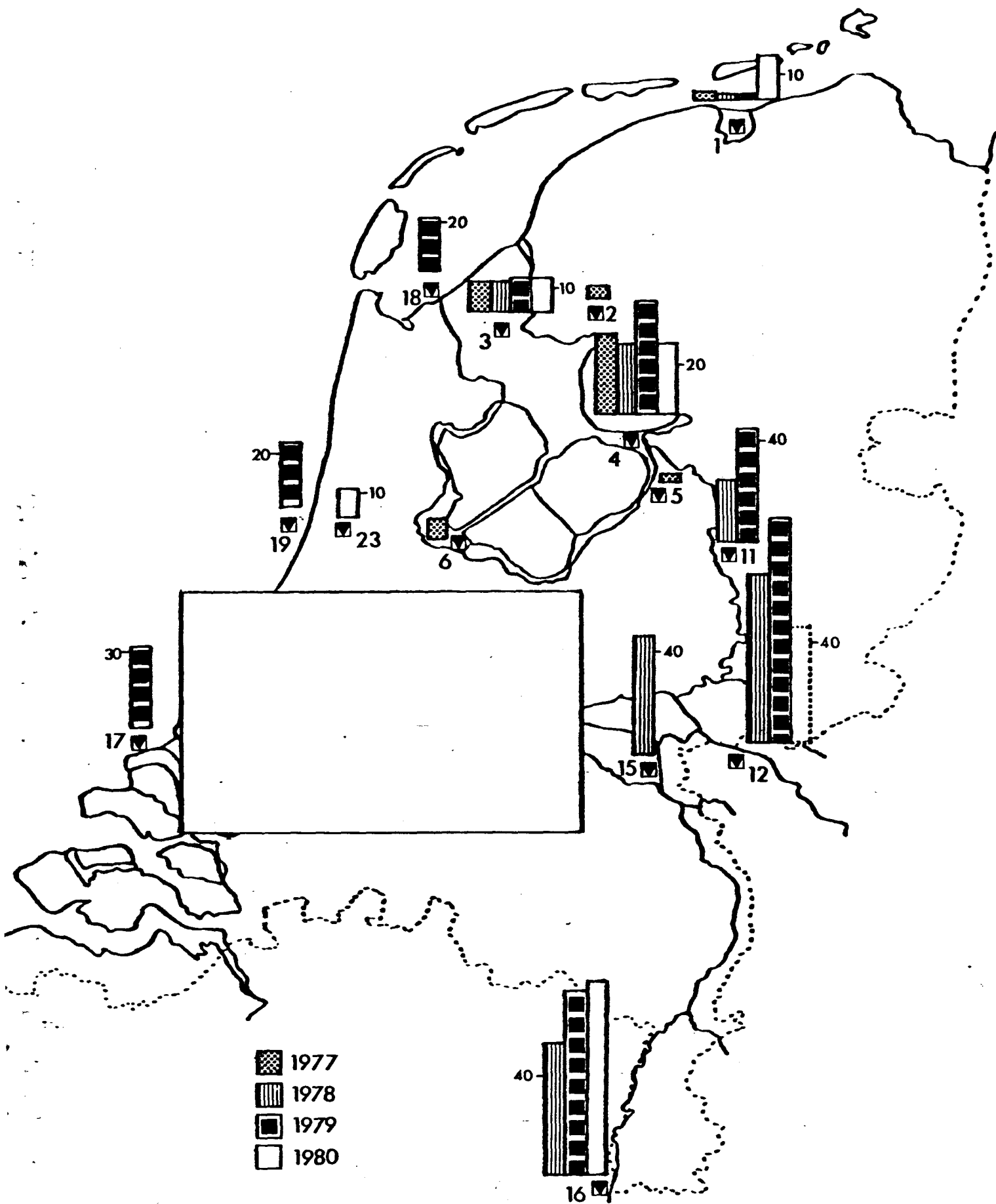


Fig. 2 A PCB gehalten in 'aal, bepaald op een NPGS kolom, uitgedrukt in mg/kg op vetbasis (1977-1980)

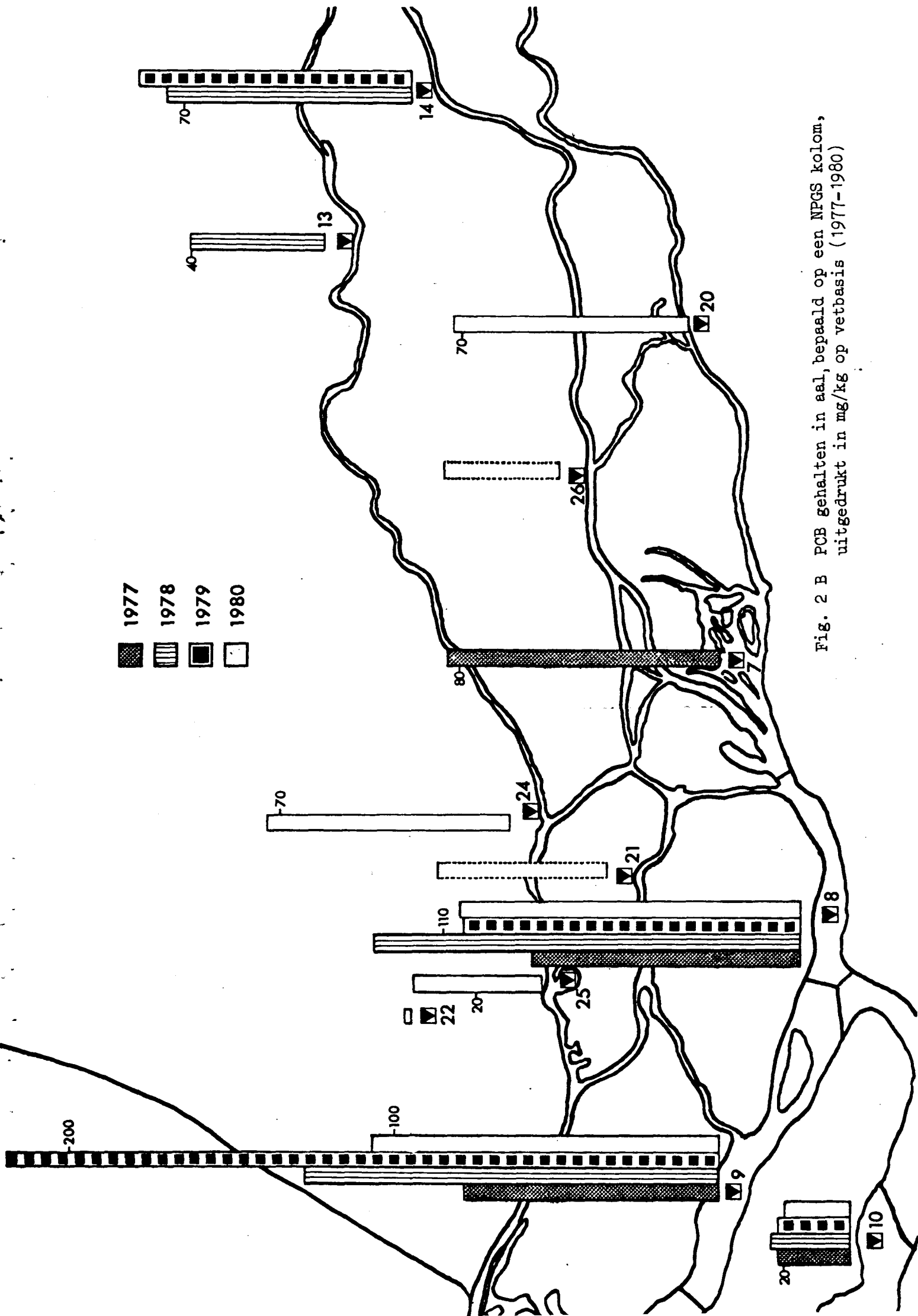


Fig. 2 B PCB gehalten in aal, bepaald op een NPGS kolom, uitgedrukt in mg/kg op vetbasis (1977-1980)

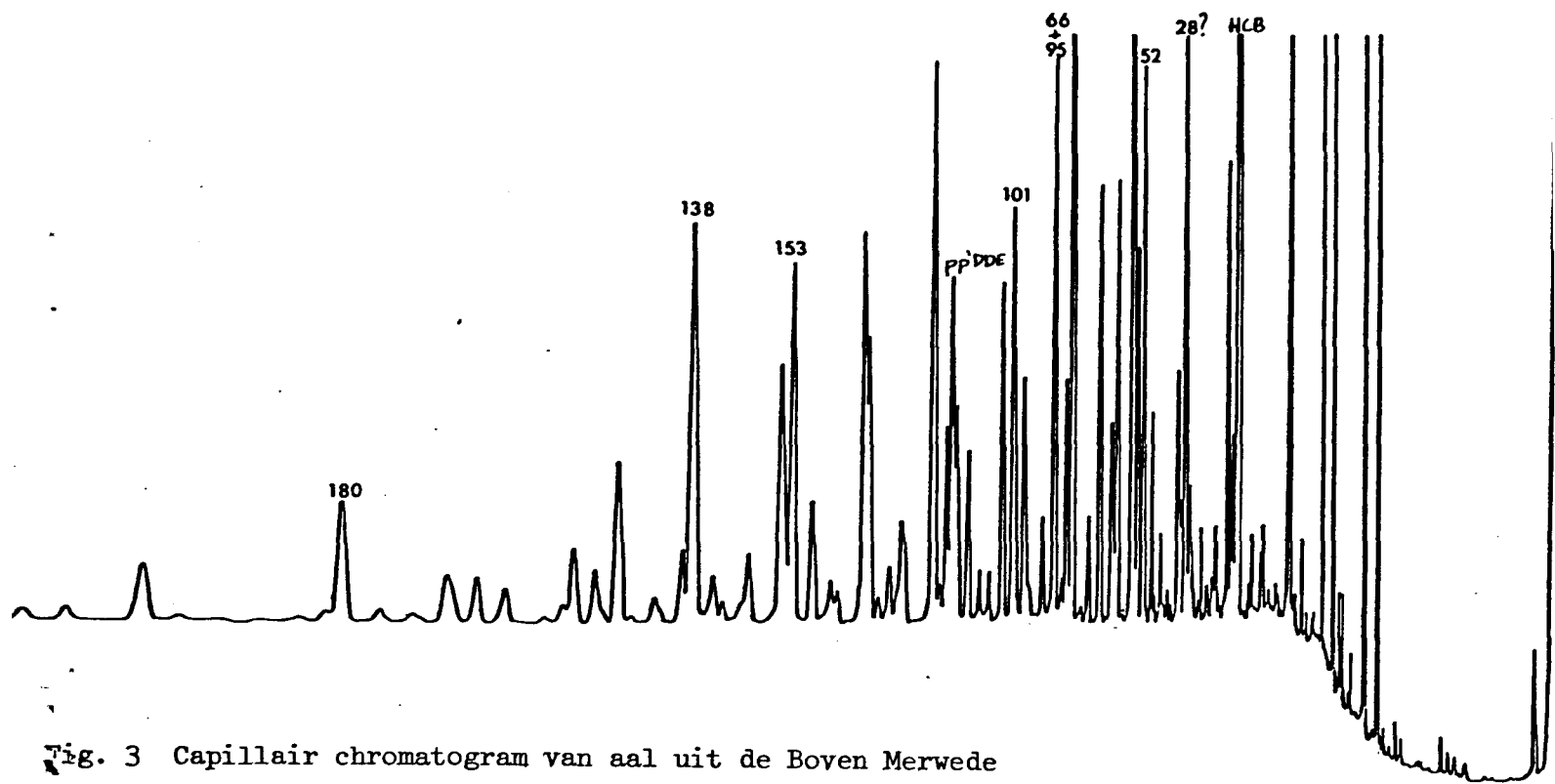


Fig. 3 Capillair chromatogram van aal uit de Boven Merwede

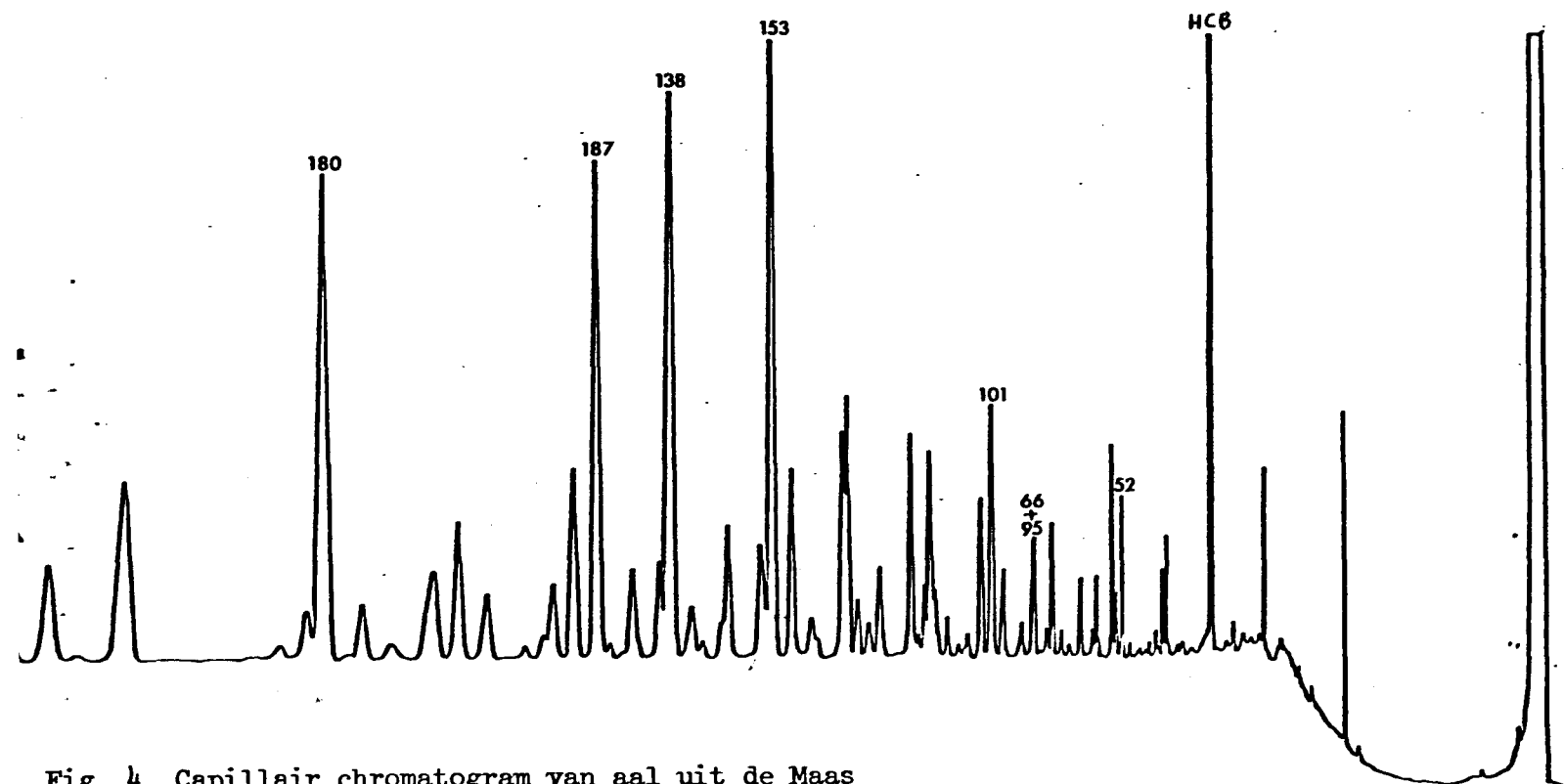


Fig. 4 Capillair chromatogram van aal uit de Maas



