

V0-1769

RIVO

BIBLIOTHEEK
RIJKSINSTITUUT VOOR
VISSERIJONDERZOEK

MO 86-05

MASSASPECTROMETRISCH ONDERZOEK NAAR
CHLOORSTYRENE.

P.F. Otte.

MO 86-05

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK
IJMUIDEN

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

Haringkade 1 - Postbus 68 - IJmuiden - Tel. (02550) 3 16 14

Afdeling:

MILIEU ONDERZOEK

Rapport:

MO 86-05

MASSASPECTROMETRISCH ONDERZOEK NAAR
CHLOORSTYRENEEN.

Auteur:

P.F. Otte.

Project:

2-7133

Projectleider:

Mw. Drs. M.A.T. Kerkhoff

Datum van verschijnen:

augustus 1986

Inhoud:

	Pag.
SAMENVATTING	1
1. INLEIDING	2
2. BEMONSTERING EN MONSTERVERWERKING	3
3. METHODE	3
3.1. Extractie	3
3.2. GC-ECD analyse methode	4
3.3. GC-MS analyse methode	4
4. RESULTATEN	6
5. DISCUSSIE	7
6. LITERATUUR	9
Tabellen en figuren.	

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

2291752

Samenvatting

Hexa-, hepta- en octachloorstyreen werden massaspectrometrisch aangetoond in aal uit de Nederlandse binnenwateren en in kabeljauwlever uit het zuidelijke en centrale deel van de Noordzee. Van de onderzochte chloorstyreenen was octachloorstyreen steeds de component met de hoogste concentratie. Van de 4 aangetoonde heptachloorstyreen isomeren kwam slechts 1 isomeer voor in concentraties die vergelijkbaar waren met de octachloorstyreen concentratie. De concentraties van de overige heptachloorstyreen isomeren en de concentraties van de 5 aangetoonde hexachloorstyreen isomeren lagen op detectiegrens niveau. (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis).

De hoogste gehalten werden aangetroffen in aal uit de Nederlandse binnenwateren. De octachloorstyreen gehalten in het stroomgebied van de Rijn lagen tussen de 140 en 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis en voor heptachloorstyreen tussen de 60 en 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis. De gehalten in kabeljauwlever uit de zuidelijke Noordzee lagen voor octachloorstyreen tussen de 40 en 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en voor heptachloorstyreen tussen de 20 en 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis.

De analyse resultaten voor octachloorstyreen met behulp van GC-ECD zijn over het algemeen goed vergelijkbaar met de analyse resultaten verkregen door GC-MS. Wanneer echter lage octachloorstyreen gehalten gemeten worden ($< 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis) in monsters met een hoge PCB verontreiniging vindt men bij analyse met GC-ECD te hoge gehalten door het samenvallen van octachloorstyreen met een tetrachloorbifenyl.

Voor het aantonen van hexa- en heptachloorstyreenen is men, mede door het ontbreken van standaarden, aangewezen op analyse met GC-MS.

1. Inleiding

Polygechloreerde styrenen werden voor zover bekend tot nu toe niet commercieel gemaakt zoals dat met bijvoorbeeld PCB's het geval is. Deze verbindingen ontstaan als bijproduct bij verschillende chemische processen.

Kaminsky et.al. (1984) vonden een verband tussen de produktie van chloor aan Lake Ontario en de octachloorstyreen concentratie in het slib nabij deze chloorproducenten. Zij veronderstelden dat deze verbindingen gevormd werden door de elektrolytische produktie van chloor aan grafiët elektroden. Hierbij ontstaat een teerachtig afvalprodukt ("taffy" genaamd) waarin door chlorering gevormde gechloreerde aromaten aanwezig zijn zoals octachloorstyreen. Bij de produktie van magnesium ontstaan via dezelfde chemische wegen ook gechloreerde aromaten. Dit werd bevestigd door de verhoogde concentraties van OCS en HCB in het bloed van het produktie personeel van een magnesium fabriek (Lunde et. al., 1977). Ook de papier industrie en de PVC produktie worden als mogelijke oorzaken van de aanwezigheid van gechloreerde styrenen in het milieu genoemd (Baumann Offstad et. al., 1978).

Door deze veelheid aan bronnen is het niet verwonderlijk dat gechloreerde styrenen wijd verspreid zijn in het milieu van de geïndustrialiseerde samenleving.

De aanwezigheid van octachloorstyreen in het Nederlandse milieu werd al gerapporteerd in 1972 (ten Noever de Brauw et.al., 1972). Kerkhoff et. al. (1986/2) vonden OCS gehalten in aal uit de Nederlandse binnenwateren tot gehalten van 4,0 mg/kg op vetbasis. De hoogste gehalten werden gevonden in het stroomgebied van de Rijn. Ernst et.al. (1984) identificeerden en kwantificeerden octachloorstyreen in vislever, water en sediment uit de Noordzee en aangrenzende estuaria. Zij vonden octachloorstyreen gehalten in kabeljauwlever tot 150 µg/kg op vetbasis. Steinwandter en Zimmer (1985) identificeerden 14 gechloreerde styrenen in vis uit de Rijn t.w. 1 pentachloorstyreen, 8 hexachloorstyrenen, 4 heptachloorstyrenen en octachloorstyreen. De meest toegepaste methode om octachloorstyreen te bepalen is analyse met behulp van capillaire GC met een elektronen invangsdetector. Wanneer octachloorstyreen op deze wijze wordt bepaald is verwarring met of storing door andere gechloreerde verbindingen, zoals met name PCB's, niet uitgesloten (figuur 1). Recent werd een analysemethode voor gechloreerde styrenen beschreven met behulp van negatieve chemische ionisatie (NCI-GC-MS). Hierbij werd een vergelijkbare detectiegrens bereikt als bij GC-ECD analyse en door de goede selectiviteit van massaspectrometrische analyses een hoge betrouwbaarheid van de bepaling (Ramdahl et. al., 1986). Ook met behulp van elektron impact GC-MS zijn, wanneer gebruik wordt gemaakt van selected ion monitoring, lage detectie grenzen te bereiken (EI-GC-MS met SIM).

In dit rapport is een methode beschreven voor de bepaling van chloorstyrenen in visweefsel met behulp van EI-GC-MS.

Tevens werden de octachloorstyreen gehalten bepaald met EI-GC-MS

vergeleken met de analyse resultaten bepaald met GC-ECD. Eén en ander om te onderzoeken in hoeverre de GC-ECD analyses van octachloorstyreen worden beïnvloed door de aanwezigheid van PCB's en andere gechloreerde verbindingen.

2. Bemonstering en monsterverwerking

In tabel 1 staan de gegevens vermeld van de onderzochte mariene monsters. Van de kabeljauw- en heekmonsters werd van ieder exemplaar eenzelfde hoeveelheid van de lever genomen waarna deze hoeveelheden bij elkaar werden gevoegd en ingevroren (-20°C). Voor de analyse werden de monsters ontdooid en gehomogeniseerd. De onderzochte dolfijn- en zeehondmonsters werden incidenteel verkregen. Het dolfijnmonster kwam uit de Atlantische Oceaan (westelijk van Ierland) en de zeehond was aangespoeld op het strand van IJmuiden.

De rode aal werd bemonsterd in de maanden maart tot en met juni (Kerkhoff et. al., 1986/1).

Van deze vissen werden per vangstplaats mengmonsters gemaakt door van ieder exemplaar een gelijke hoeveelheid visvlees te nemen en het vlees van alle vissen gezamenlijk te homogeniseren. De homogenaten werden tot de analyse diepgevroren bewaard in glazen potten.

Zie voor de monstergegevens tabel 2.

3. Methode

3.1. Extractie

Een afgewogen hoeveelheid monsterhomogenaat werd met watervrij Na_2SO_4 gewreven tot een droog poeder. Dit werd gedurende minimaal 4 uur gesoxhlet met n-pentaaan-dichloormethaan (50:50 vv.). Nadat 5 ml iso-octaan was toegevoegd werd de dichloormethaan aan de rotavapor verwijderd. Het vetextract werd met pentaan kwantitatief overgespoeld in een maatkolf van 100 ml en aangevuld.

Het vetgehalte werd bepaald door het indampen van 10 ml oplossing en terugwegen van het vetresidu.

Voor een GC-ECD analyse werd 250 mg vet in bewerking genomen en voor de GC-MS analyse 1500-2000 mg.

3.2. GC-ECD analyse methode

Een hoeveelheid monsterextract overeenkomend met 250 mg vet werd op een 15 g $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kolom gebracht waarna werd geëluëerd met 250 ml n-pentaaan. De vetten bleven hierbij op de kolom achter. Na deze clean-up werd de pentaan oplossing voorzichtig ingedampt aan de rotavapor tot een volume van 2 ml.

Daarna volgde een fractionering over een 2 g silicagel kolom (i.d. 6 mm). De eerste fractie werd geëluëerd met 10 ml iso-octaan en de tweede fractie met 10 ml 15% ether/iso-octaan. In de eerste fractie bevonden zich de PCB's, de polychloorstyrenen, de polychloorbenzenen en enkele pesticiden, terwijl in de tweede fractie zich de overige pesticiden bevonden.

Aan de eerste fractie werd tetrachloornaftaleen als een interne standaard toegevoegd waarna de oplossing afhankelijk van de te verwachte concentratie verdund of geconcentreerd werd. De concentratie van octachloorstyreen werd bepaald ten op zichte van een standaard met behulp van een Packard Becker 419 gaschromatograaf uitgerust met een elektronen invangsdetector. /1,2,3,4-

Apparatuur en analyse omstandigheden voor de GC-ECD bepaling

-Apparatuur

GC-ECD: Packard-Becker model 419 uitgerust met een 63-Ni ECD, een Varian 8000 autosampler en een Spectra Physics Autolab System I integrator.

Kolom: WCOT CP Sil 8 CB (fused silica)
lengte 25 m ; i.d. 0,22 mm ; laagdikte 0,40 μm

-Gaschromatografische omstandigheden

Dragergas: He (1 at; druk gecontroleerd)

Gassnelheid: 25 cm/s

Bypass: N_2 (flow: 25 ml/min)

Temperatuur: injector 240°C, detector 305°C
oven 87°C (6 min), temperatuurprogrammering met 32°C/
min naar 215 C (4 min), 215°C (90 min).

Injectievolume: 1 μl , splitloos volgens Grob; splitter open na 5 min; splitverhouding 1:25.

3.3. GC-MS analyse methode

Een hoeveelheid monsterextract overeenkomend met 1500-2000 mg vet werd op een 30 g $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kolom gebracht. De organische microverontreinigingen waaronder de gechloreerde styrenen werden met 500 ml n-pentaaan van de kolom geëluëerd.

Na deze clean-up bleek het eluaat nog resten vet te bevatten. Om deze resten te verwijderen volgde een tweede clean-up over een kolom van 15 g $Al_2O_3 \cdot 5\%H_2O$. Daartoe werd het eerste eluaat ingedampt tot 20 ml waarna de gechloreerde styrenen, de gechloreerde benzenen en de PCB's met 50 ml n-pentaan van de kolom werden geeluëerd.

Aan het eluaat werd een interne standaard toegevoegd (tetrachloornaftaleen) en het volume afhankelijk van de te verwachte concentratie op 2-10 ml gebracht. Aangezien de concentraties aan gechloreerde styrenen op een laag niveau lagen werd voor massaspectrometrische identificatie gebruik gemaakt van selected ion monitoring. Octachloorstyreen werd geïdentificeerd door 5 massa's in het hoge massa gebied waaronder de basispiek (m/z 308), het molecuulion (m/z 380) en een aantal isotoop pieken in combinatie met de retentietijd van de standaard.

Hexa- en heptachloorstyreen werden geïdentificeerd door het molecuulion, de basispiek en een aantal isotoopieken.

Voor de kwantificering van octachloorstyreen werd gebruikgemaakt van de piekoppervlakte van de basispiek. Na de optimalisatie van het GC-MS systeem werd met behulp van een standaarden reeks van octachloorstyreen een ijklijn geconstrueerd van 10-200 pg/ μ l.

Door interpolatie werd de octachloorstyreen concentratie berekend waarna correctie volgde voor recovery en blanco.

Alle bepalingen werden in duplo uitgevoerd. Aan een kabeljauwlevermonster uit de Zuidelijke Noordzee (1983) werd een octachloorstyreen spike toegevoegd van 1 μ g aan 1750 mg vet. Met iedere serie bepalingen werden blanco's en standaarden meegenomen.

Voor het opnemen van full scan massaspectra werden de extracten eerst behandeld met een druppel geconcentreerd zwavelzuur en daarna ingedampt tot 200 μ l.

De massaspectrometer werd zodanig afgeregeld dat een massaspectrum van decafluortrifenyfosfine vergelijkbaar was met gepubliceerde spectra (Eichelberger, 1975).

Apparatuur en analyse omstandigheden voor GC-MS analyse van chloorstyrenen

-Apparatuur

GC/MS/DS: Hewlett Packard 5993-C (quadrupole).

Kolom: WCOT CP Sil 8 CB (fused silica), direct gekoppeld aan de MS.

 lengte 25 m
 inwendige diameter 0,22 mm
 filmdikte 0,20 μ m

-Analyse omstandigheden voor selected ion monitoring (SIM)

Ionisatie techniek: Elektron Impact (70 eV).

GC: dragergas He 0,5 at (druk gecontroleerd)

gassnelheid 30 cm/s
 splitflow 40 ml/min
 septumpurge 4 ml/min

Temperatuur: injector 240°C
 interface 280°C
 bron 180°C
 analyzer 220°C
 oven: 80°C (6 min), temperatuur programmering met
 30°C/min naar 140°C; vervolgens programmering
 met 2°C/min naar 230°C; handhaving 230°C (20
 min).

Injectie: 1 µl splitloos (volgens Grob); splitter open na 5 min,
 splitverhouding 1:40.

SIM parameters	massa's (m/z)	aantal scans/s	rel. rt (t.o.v. OCS)
hexachloorstyreen	240,242,275,310,312	3	0,62;0,63;0,64;0,69;0,70
heptachloorstyreen	274,276,344,346	3	0,77;0,78;0,86;0,92
octachloorstyreen	308,310,343,378,380	3	1,00
tetrachloornaftaleen	264,266,268	3	0,90
trichloorbifenyyl	256,258,260	3	-
tetrachloorbifenyyl	290,292,294	3	-
pentachloorbifenyyl	324,326,328	3	-

-Analyse omstandigheden voor full scan analyse

Er werd gemeten vanaf m/z 150 tot m/z 600 met een scansnelheid van 1 scan/s. De overige GC-MS omstandigheden waren identiek aan die van de bij selected ion monitoring procedure.

4. Resultaten

In de tabellen 3,4 en 5 worden de analyse resultaten weergegeven van de chloorstyreen bepalingen met behulp van GC-MS in kabeljauw- en heeklever, aal, en een dolfijn- en een zeehondmonster. De recovery percentages lagen voor de verschillende analyse series tussen de 87 en 92%. De lineaire regressiecoëfficiënt van de ijklijn was minimaal 0,9991 zodat geconcludeerd mag worden dat de massaspectrometer een nagenoeg lineair gedrag vertoonde in het meetgebied. De gemiddelde spreidingsbreedte tussen de duplo's was bij lage octachloorstyreen gehalten (d.w.z. <100 µg/kg) 12%, bij een octachloorstyreen gehalte in het middengebied (d.w.z. 100-300 µg/kg) 6%, en bij hoge octachloorstyreen gehalten (>300 µg/kg) 5%. De analyse van het kabeljauwlevermonster waaraan een octachloorstyreen spike was toegevoegd gaf bevredigende resultaten. De recovery van de spike was, bij de bepaling in duplo, respectievelijk 101% en 108%.

In tabel 6 worden de analyse resultaten van de GC-MS en de GC-ECD methoden met elkaar vergeleken.

In de onderzochte aal- en kabeljauwlevermonsters werden behalve octachloorstyreen ook hexa- en heptachloorstyreenen aangetroffen. In kabeljauwlever uit de zuidelijke Noordzee (1977) werden vijf hexachloorstyreen isomeren aangetroffen (figuur 3). De gehalten aan hexachloorstyreen isomeren lagen op een ongeveer 10 voudig lager niveau als het octachloorstyreen gehalte ($<5\mu\text{g/kg}$ op produktbasis). Verder werden in dit monster vier heptachloorstyreen isomeren aangetroffen (figuur 4), waarvan één isomeer in significante hoeveelheden.

De kwantificering van deze heptachloorstyreen isomeer was, door het niet ter beschikking hebben van een standaard, niet zonder meer mogelijk. E. Baumann Ofstad et.al. (1978) kwantificeerde heptachloorstyreen door de ECD respons van deze verbinding te vergelijken met de ECD respons van hexachloorbenzeen. Aangenomen werd hierbij een vergelijkbare ECD respons voor beide verbindingen. Vanwege de aanwezigheid van tri- en tetrachloorbifenylen in de monsters dient echter de voorkeur gegeven te worden aan massaspectrometrische detectie zodat vals-positieve identificatie vrijwel uitgesloten is.

De in de tabellen 3, 4 en 5 gegeven heptachloorstyreen gehalten werden benaderd ten opzichte van de octachloorstyreen standaard door uit te gaan van een vergelijkbare massaspectrometrische respons.

Uit bestudering van de massaspectra van octa- en heptachloorstyreen (figuur 2) bleek namelijk een vergelijkbaar fragmentatie patroon.

In beide gevallen worden de massaspectra gekarakteriseerd door drie chloorclusters, veroorzaakt door afsplitsing van Cl (figuur 2).

De intensiteit van de basispiek van octachloorstyreen (m/z 308) was 14-15% van de totale intensiteit van de drie chloorclusters tesamen. Voor heptachloorstyreen was de intensiteit van de basispiek (m/z 276) 16-17% van de totale intensiteit van de chloorclusters M^+ , $(M-Cl)^+$ en $(M-2Cl)^+$.

5. Discussie

Met behulp van EI-GC-MS is het goed mogelijk om gechloreerde styreenen te bepalen in visweefsel waarbij, door gebruik te maken van selected ion monitoring, gehalten tot $2\mu\text{g/kg}$ op produktbasis kunnen worden bepaald. Wanneer octachloorstyreen bepaald werd met behulp van GC-ECD werden incidenteel afwijkende gehalten gevonden (tabel 6). Uit massaspectrometrische analyses bleek dat octachloorstyreen samenviel met een tetrachloorbifenyl waardoor bij detectie met ECD te hoge gehalten werden gevonden. In verschillende technische PCB mengsels is deze chloorbifenyl aanwezig (met name in Aroclor 1248). Deze verbinding komt echter in vergelijking met andere PCB's in zeer lage concentraties voor zodat de aanwezigheid in de onderzochte monsters in de meeste gevallen niet tot grote fouten leidde. Alleen in extreme situaties, zoals in de Roer (Kerkhoff, 1985/1), waar de PCB

verontreiniging zeer groot was, bleek een GC-MS analyse voor een betrouwbare bepaling van octachloorstyreen noodzakelijk. Datzelfde geldt voor octachloorstyreen bepalingen in dolfijn- en zeehondmonsters. De hoge concentraties aan PCB's in deze monsters (zeehond 120 mg/kg op vetbasis en dolfijn 67 mg/kg op vetbasis) verstoren ook hier de octachloorstyreen analyse met behulp van GC-ECD. Ook voor octachloorstyreen bepalingen op een laag concentratie niveau dient de voorkeur te worden gegeven aan GC-MS analyse. In de onderzochte monsters bleek van alle geïdentificeerde chloorstyreenen, octachloorstyreen steeds de component met de hoogste concentratie. De hoogste gehalten in het mariene milieu werden aangetroffen in kabeljauwlever uit het zuidelijke gedeelte van de Noordzee (tot 137 µg/kg op produktbasis). In dit gedeelte is de invloed van de uitwatering van de Rijn goed merkbaar (Kerkhoff et al., 1986/2). De octachloorstyreen gehalten in kabeljauwlever uit de centrale- en de noordelijke Noordzee lagen op een beduidend lager niveau. In heeklever uit de Ierse Zee en de Golf van Biscaye lagen de octachloorstyreen gehalten beneden de detectiegrens.

De gevonden octachloorstyreen gehalten waren vergelijkbaar met andere gepubliceerde gehalten in kabeljauwlever (W. Ernst et al., 1984) uit de Noordzee.

De in de Rijn geconstateerde afname van de octachloorstyreen gehalten in aal (Kerkhoff et al., 1986/2) is in kabeljauwlever uit het zuidelijk gedeelte van de Noordzee nog niet zo duidelijk merkbaar. Wel werd in 1984 het laagste octachloorstyreen gehalte vastgesteld. Of hier sprake is van een dalende trend of van een incidenteel laag gehalte zal door vervolg onderzoek dienen te worden vastgesteld.

Opmerkelijk is dat de chloorstyreen concentraties in de zeehond en dolfijn veel lager liggen dan men op grond van bio magnificatie factoren zou mogen verwachten. De gehalten aan PCB's en Σ p,p'-DDT lagen in deze monsters (PCB's in zeehond: 120 mg/kg; in dolfijn: 67 mg/kg op vetbasis en Σ p,p'-DDT in zeehond: 6 mg/kg; in dolfijn: 49 mg/kg op vetbasis) op een veel hoger niveau dan in aal (Kerkhoff et al., 1986/1 en 1986/2) en kabeljauwlever (de Boer et al., 1982). De chloorstyreen gehalten liggen echter in dezelfde orde van grootte. Vermoedelijk worden chloorstyreenen door zeezoogdieren voor een deel gemetaboliseerd.

Onderzoekingen naar de toxiciteit van octachloorstyreen voor ratten doen veronderstellen dat de toxische eigenschappen vergelijkbaar waren met die van hexachloorbenzeen (Chu et al., 1982/1 en 1982/2). Mede hierdoor, en de gerapporteerde hoge bioaccumulatie factoren in vis (Tarkpea et al., 1985) maken dat de aanwezigheid van chloorstyreenen in het mariene ecosysteem, en de vis in het bijzonder, ongewenst zijn.

LITERATUUR

- Baumann Ofstad, E., G. Lunde and K. Martinsen, 1978 - Chlorinated aromatic hydrocarbons in fish from an area polluted by industrial effluents. *Sci. Total Environ.* 10, 219-230.
- de Boer, J., Kerkhoff, M., Otte, P., 1982 - PCB en pesticiden onderzoek in kabeljauw- en heeklever uit de Noordzee en Atlantische Oceaan 1981. RIVO-rapport CA 82-01.
- Chu, I., Secours, V.E., Villeneuve, D.C., Valli, V.E., 1982 - Acute and subacute toxicity of octachlorostyrene in the rat. *J. of Toxicology and Environmental Health.* 10, 285-296.
- Chu, I., Villeneuve, D.C., Secours, V., Benoit, F.M., Vian, A., 1982 - The tissue distribution, metabolism, and excretion of octachlorostyrene in the rat. *Drug Metab. Dispos.* 10, 632-635.
- Eichelberger, J.W., L.W. Harris, W.L. Budde, 1975 - *Anal. Chem.*, 47, 995-1000.
- Ernst, W.V. Weigelt and K. Weber, 1984 - Octachlorostyrene- A permanent micropollutant in the North Sea. *Chemosphere.* 13(1), 161-168.
- Kaminsky, R. and R.A. Hites, 1984 - Octachlorostyrene in Lake Ontario: sources and fates. *Environmental Science Technol.* 18, 275-279.
- Kerkhoff, M., de Boer, J., de Vries, A., Otte, P., Warnaar, D. en Masereeuw, P., 1986/1 - De PCB verontreiniging van rode aal: trends in chloorbifenyl gehalten (1977-1985). RIVO-rapport MO 86-01.
- Kerkhoff, M., de Boer, J., de Vries, A., Otte, P., 1986/2 - Negen jaren van organochloor- pesticiden onderzoek in rode aal. RIVO-rapport MO 86-01.
- Kuehl, D.W., Kopperman, H.L., Veith, G.D. and Glass, G.E., 1976 - Isolation and identification of polychlorinated styrenes in Great Lake fish. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 16 (2), 127-132.
- Lunde, Gulbrand and Alf Bjorseth, 1977 - Human blood samples as indicators of occupational exposure to persistent chlorinated hydrocarbons. *Sci. Total Environ.* 8, 241-246.
- Ramdahl, T., G.E. Carlberg and P. Kolsaker, 1986 - Analysis of chlorinated styrenes in environmental samples using negative ion chemical ionization mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 48, 147-155.

Tarkpea, M., Hagen. I., Carlberg, G., Kolsaker, P. and Storflor, H., 1985 - Mutagenicity, acute toxicity and bioaccumulation potential of six chlorinated styrenes. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 35, 525-530.

Ten Noever de Brauw, M.C. and J. Koeman, 1972 - Identification of chlorinated styrenes in cormorant tissues by a computerized GC-MS system. Sci. Total Environ. 1, 427-432.

Steinwanter, H. and L. Zimmer, 1983 - Determination of polychlorinated styrenes (PCS's) in Rhine fish. Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 705-710.

Tabel 1: monstergegevens kabeljauwlever (KL), heeklever (HL),
dolfijnspek (DS) en zeehondspek (ZS).

Plaats	code	jaar	gewicht(g)			lengte (cm)			totaal vet geh g/kg
			min	max	gem	min	max	gem	
Golf van Biscaye	HL	1983	900	1330	1100	52	57	54	448
Golf van Biscaye	HL	1983	480	790	620	43	47	45	373
Ierse Zee	HL	1982				61	91	75	551
Kanaal	HL	1982	490	750	590	39	46	42	615
Centrale Noordzee	KL	1983				86	104	96	487
Centrale Noordzee	KL	1984				83	110	93	569
Noordelijke Noordzee	KL	1983				73	99	92	499
Noordelijke Noordzee	KL	1984				52	107	83	535
Zuidelijke Noordzee	KL	1977	6793	18130	9189	82	113	90	515
Zuidelijke Noordzee	KL	1979	3200	6350	4690	68	80	74	562
Zuidelijke Noordzee	KL	1981	2430	6870	4130	60	85	71	465
Zuidelijke Noordzee	KL	1982	4020	8490	5988	73	99	83	539
Zuidelijke Noordzee	KL	1984				65	109	75	443
Atlantische Oceaan	DS	1983							836
IJmuiden (kust)	ZS	1982							1000

Tabel 2: Gegevens rode aal bemonstering.

Plaats	gewicht (g)			lengte (cm)			aantal	totaal vet geh vissen g/kg	datum
	min	max	gem	min	max	gem			
Rijn (Lobith)	47	363	102	30	59	45	25	199	20-03-84
Waal (Nijmegen)	49	990	121	31	78	37	25	234	21-05-84
Maas (Eijsden)	59	474	193	34	59	46	17	161	22-05-84
Roer (Vlodrop)	64	648	293	32	64	50	19	222	09-05-84
Hollands Diep	38	89	51	29	37	31	25	149	05-06-84
Delfzijl (buitenhaven)	44	430	125	31	58	39	25	133	26-09-84

Tabel 3: Octachloorstyreen en heptachloorstyreen gehalten in kabeljauwlever en heeklever bepaald met GC-MS.
De gehalten zijn uitgedrukt in µg/kg op produktbasis.

Vangstplaats	monster	jaar	octachloorstyreen	heptachloorstyreen
Z Noordzee	kabeljauw	1977	108	50
Z Noordzee	kabeljauw	1979	63	30
Z Noordzee	kabeljauw	1981	137	30
Z Noordzee	kabeljauw	1982	98	30
Z Noordzee	kabeljauw	1984	34	20
C Noordzee	kabeljauw	1984	16	<10
N Noordzee	kabeljauw	1984	<6	<10
G v Biscaye	heek	1983	<3	<10
G v Biscaye	heek	1983	<3	<10

Tabel 4: Octachloorstyreen en heptachloorstyreen in aal uit de Nederlandse binnenwateren bepaald met GC-MS.
De gehalten zijn uitgedrukt in µg/kg op produktbasis.

Vangstplaats	jaar	octachloorstyreen	heptachloorstyreen
Rijn (Lobith)	1984	248	60
Roer (Vlodrop)	1984	2	<3
Waal (Nijmegen)	1984	175	60
Maas (Eijsden)	1984	60	20
Hollands Diep	1984	137	110
Eems (Delfzijl)	1984	13	5

Tabel 5: Octachloorstyreen en heptachloorstyreen in dolfijn- en zeehondspek bepaald met GC-MS.
De gehalten zijn uitgedrukt in µg/kg op produktbasis.

Vangstplaats	monster	jaar	octachloorstyreen	heptachloorstyreen
IJmuiden (kust)	zeehond	1982	123	120
Atlantische Oc	dolfijn	1983	12	8

Tabel 6: Vergelijking van de analyse resultaten van octachloorstyreen bepaald met GC-MS en met GC-ECD.
De gehalten zijn uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis.

Vangstplaats	monster	jaar	GC-MS analyse	GC-ECD analyse
Golf van Biscaye	heeklever	1983	<10	8
Golf van Biscaye	heeklever	1983	<10	14
Ierse Zee	heeklever	1982	n.b.	7
Kanaal	heeklever	1982	n.b.	4
Centrale Noordzee	kabeljauwlever	1983	n.b.	17
Centrale Noordzee	kabeljauwlever	1984	27	26
Noordelijke Noordzee	kabeljauwlever	1983	n.b.	12
Noordelijke Noordzee	kabeljauwlever	1984	<10	11
Zuidelijke Noordzee	kabeljauwlever	1977	210	n.b.
Zuidelijke Noordzee	kabeljauwlever	1979	112	n.b.
Zuidelijke Noordzee	kabeljauwlever	1981	295	n.b.
Zuidelijke Noordzee	kabeljauwlever	1982	181	181
Zuidelijke Noordzee	kabeljauwlever	1984	77	72
IJmuiden (kust)	zeehond	1982	123	240
Atlantische Oceaan	dolfijn	1983	14	56
Rijn (Lobith)	aal	1984	1267	1336
Roer (Vlodrop)	aal	1984	12	148
Waal (Nijmegen)	aal	1984	749	643
Maas (Eijsden)	aal	1984	372	322
Hollands Diep	aal	1984	919	778
Delfzijl (buitenhaven)	aal	1984	95	120

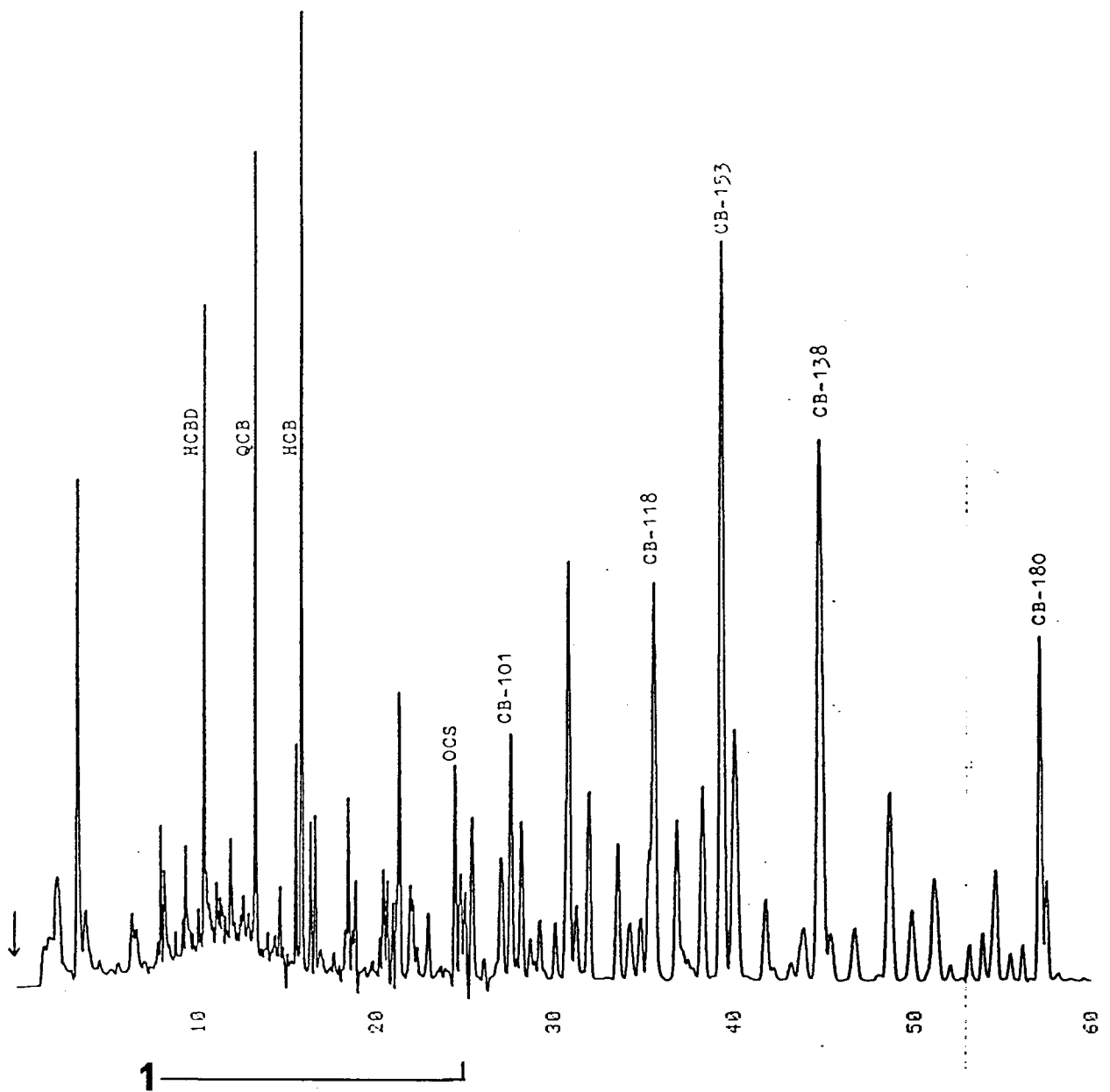
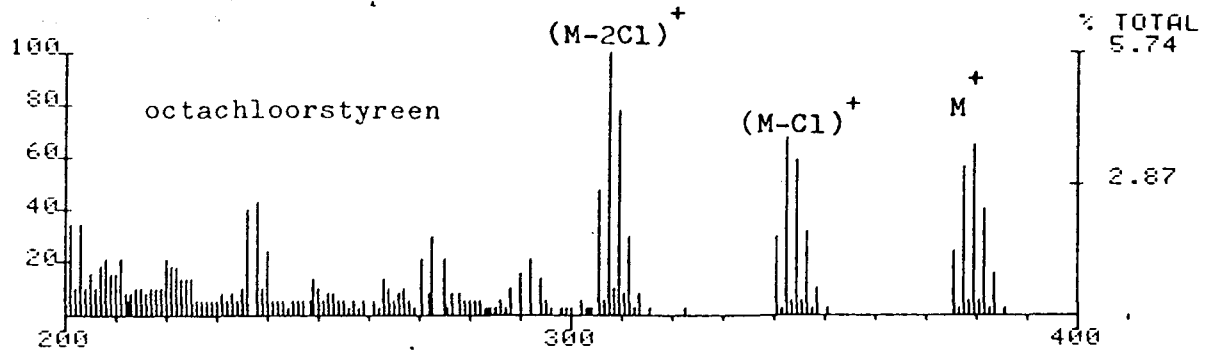


Fig 1: ECD-chromatogram van een kabeljauwlever uit de Zuidelijke Noordzee (1977). Aangegeven is de plaats in het chromatogram (1) waar PCB's en andere organochloorverbindingen kunnen samenval- len met chloorstyrenen.

FRN 8110 SPECTRUM 510
BASE PK: 307.9 BASE PK ABUND: 37.



FRN 8110 SPECTRUM 323
BASE PK: 274.0 BASE PK ABUND: 130.

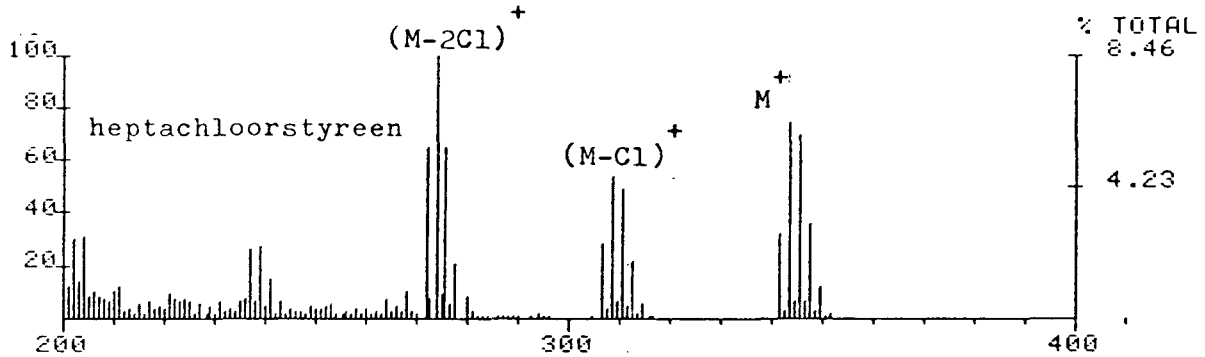


Fig 2: Massaspectra van octa- en heptachlorostyreen in aal uit de Rijn bij Lobith (1984).

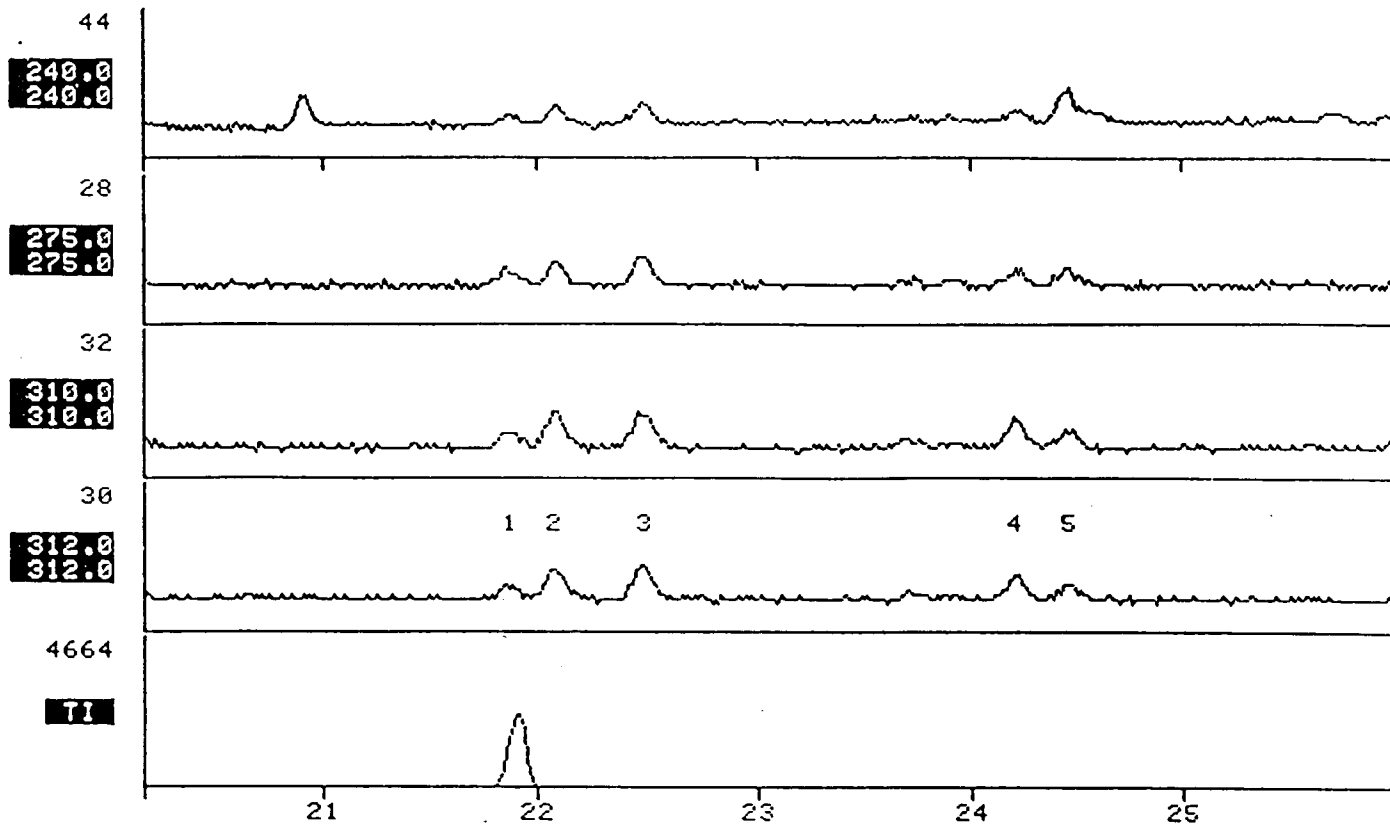
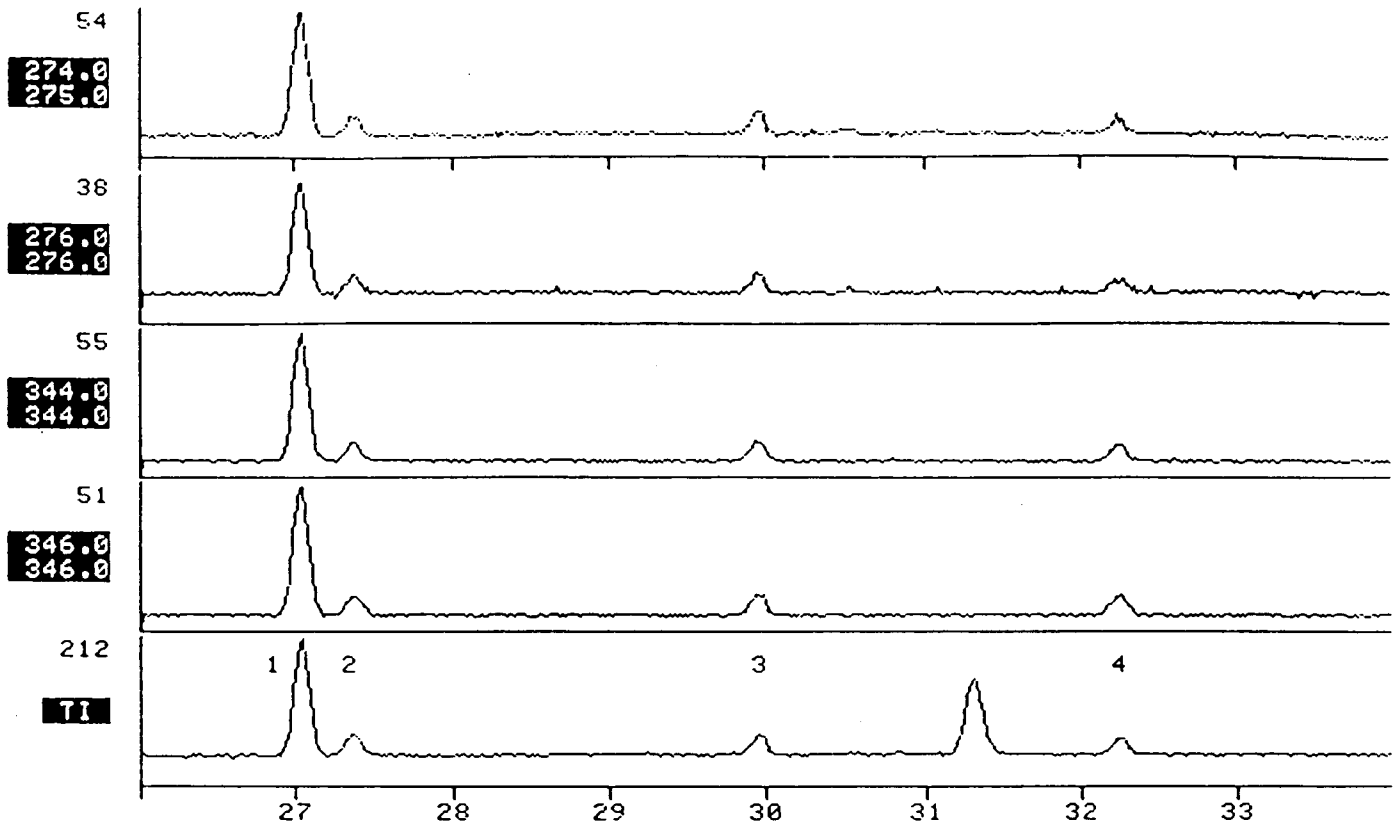


Fig. 3: SIM-chromatogram van hexachloorstyreen isomeren in kabeljauwlever uit de Zuidelijke Noordzee. (1977).



Fig⁴ : SIM-chromatogram van heptachloorstyreen isomeren in kabeljauwlever uit de Zuidelijke Noordzee (1977).