

RIVO

BIBLIOTHEEK
RIJESINSTITUUT VOOR
VISSERIJONDERZOEK

MO 86-04

MASSASPECTROMETRISCHE IDENTIFICATIE EN
KWANTIFICERING VAN PRODUKTEN VAN DE "DRIN"-
FABRICAGE IN AAL UIT DE HOLLANDSE IJSSEL.

P.F. Otte

*aldrin dieldrin endrin
gas chromatography
mass spectrometry
anguillidae*

lib

MO 86-04

RIJESINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK
IJMUIDEN

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

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

Afdeling: MILIEU ONDERZOEK

Rapport: MC 86-04
MASSASPECTROMETRISCHE IDENTIFICATIE EN
KWANTIFICERING VAN PRODUCTEN VAN DE "DRIN"-
FABRICAGE IN AAL UIT DE HOLLANDSE IJSSEL.

Auteur: P.F. Otte

*aldrin dieldrin endrin
gas chromatografie
mass spectrometrie
anquillidae*

hjk

Project: 2-7133

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

Datum van verschijnen: maart 1986

	pagina
Inhoud: SAMENVATTING	1
1 - INLEIDING	2
2 - BEMONSTERING EN MONSTERVERWERKING	3
3 - METHODE	3
3.1 - Monstervoorbereiding en clean-up	3
3.2 - GC-MS analyse	4
3.2.1 - Apparatuur	4
3.2.2 - Conditie full scan monitoring	5
3.2.3 - Conditie selected ion monitoring	5
4 - RESULTATEN	7
4.1 - Full scan analyse	7
4.2 - Selected ion monitoring	7
4.2.1 - "Drins"	7
4.2.2 - chloorstyrenen	8
5 - DISCUSSIE	9

LITERATUUR + Tabellen en figuren

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

2291821

SAMENVATTING

Met behulp van capillaire gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie is onderzoek verricht naar het voorkomen van "drins" en hun uitgangsubstanties in aal uit de Hollandse IJssel, bemonsterd nabij Gouderak in de jaren 1982-1984.

Naast dieldrin (tot 1660 µg/kg) en endrin werd de aanwezigheid van aldrin (tot 200 µg/kg), heptachloornorbordeen (tot 76 µg/kg) en heptachloorstyreen (tot 92 µg/kg) aangetoond. De aanwezigheid van isodrin, hexachloornorbornadiëen en hexachloorepoxynorbordeen kon niet worden vastgesteld.

1 - INLEIDING

In het kader van het PCB-aalmonitorprogramma van 1982 werd een monster onderzocht uit de Hollandse IJssel nabij Gouderak (Kerkhoff, 1984). In dit monster werden extreem hoge concentraties aan dieldrin en endrin aangetroffen (respectievelijk 1100 µg/kg en 180 µg/kg op produktbasis). Na uitvoerige analyses van aal en blankvoorn uit het gebied werd geconstateerd dat het verontreinigingsprobleem vooral bepaald werd door de aanwezigheid van dieldrin en endrin en in mindere mate door PCB's en HCB (Kerkhoff, 1984). Deze hoge dieldrin en endrin concentraties bleken te worden veroorzaakt door diverse vuilstorten aan de oevers van de Hollandse IJssel onder andere onder de bebouwde Zellingwijk te Gouderak (Mol, 1985). In het verleden zijn op deze storten onder andere chemisch afval van de "drin" fabricage van Shell uit Pernis gestort (Provinciaal Bestuur van Zuid-Holland, 1982).

Tijdens de analyse van de monsters met behulp van capillaire gaschromatografie met elektronen invangsdetectie werden met name in de chromatogrammen in het aalmonster van 1982 een aantal onbekende pieken aangetroffen. Verondersteld werd dat de pieken afkomstig waren van tussenprodukten van de fabricage van dieldrin en endrin. Wanneer we de productieprocessen bekijken zien we dat de aanwezigheid van hexachloornorbornadiëen, heptachloornorbordeen, isodrin en aldrin tot de mogelijkheden zouden kunnen behoren. Tevens zou hexachloorepoxynorbordeen, een meta-boliet van hexachloornorbornadiëen in de aalmonsters aanwezig kunnen zijn. Hexachloornorbornadiëen, ook bekend als C-601 en heptachloornorbordeen bekend als C-773 zijn ook aangetroffen in het slib nabij de Shell fabriek in Pernis (Wegman, 1982) en in de atmosfeer van de kruipruimten in de woningen te Gouderak (Wiel, 1982).

Met behulp van capillaire GC-MS werd achtereenvolgens de aanwezigheid van dieldrin en endrin bevestigd, de identiteit van de onbekende pieken achterhaald en hun gehalten bepaald.

2 - BEMONSTERING EN MONSTERVERWERKING

De bemonsteringen werden verzorgd door de Operationele Groep van de Directie van de Visserijen.

In de periode 1982-1984 werd ieder jaar in de maanden mei en juni een aalmonster van 25 exemplaren gevist. Van elk exemplaar werd de lengte en het gewicht bepaald. De minima, maxima en gemiddelde waarden van deze parameters worden gegeven in tabel 1. Mengmonsters werden bereid door van ieder exemplaar een gelijke hoeveelheid van de filet te nemen en bij elkaar te voegen. De monsters werden gehomogeniseerd met een Waring Blendor en tot de analyse diepgevroren bewaard in glazen potten.

3 - METHODE

3.1 - Monstervoorbereiding en clean-up

Voor de identiteits bepaling van de onbekende verbindingen werd het aalmonster van 1982 gebruikt. Dit monster onderging de volgende monstervoorbereiding. Door middel van een 6 uur durende soxhletextractie met pentaan-dichloormethaan (50:50 v.v.) werd een vetoplossing van het aalmonster verkregen. De dichloormethaan werd aan de rotovapor voorzichtig weggedampt waarna 2 g van het vet werd opgelost in 50 ml n-pentaan. Voor de vetverwijdering volgde een clean-up over een 30 g $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.6\% \text{H}_2\text{O}$ kolom (i.d. 20 mm). In verband met de beperkte belaadbaarheid van de kolom werd de vetoplossing in tweeën gedeeld en ieder deel op een kolom gebracht. De PCB's, pesticiden en andere organische microverontreinigingen werden met 500 ml n-pentaan van de kolom geëlueerd, terwijl de vetten achterbleven. Daarna werden de beide eluaten samengevoegd en ingedampt tot 10 ml. Om de laatste vetsporen uit dit eluaat te verwijderen werd de vetverwijderingsstap herhaald.

Hierna volgde een fractionering over een kolom (i.d. 6 mm) van 2 g Lichroprep SI 60 (25-40 μm ; Merck no 9390). Bij de fractionering werden apolaire verbindingen, zoals de PCB's en enkele pesticiden, van de kolom geëlueerd met 11 ml iso-octaan

(1^e fractie). De meer polaire verbindingen, waaronder dieldrin en endrin werden van de kolom geëluëerd met 10 ml 15% ether-iso-octaan (2^e fractie). Beide fracties werden voorzichtig onder een stikstofstroom ingedampt tot 200 µl, waarna de full-scan GC-MS analyse volgde.

De monstervoorbereidingsmethode voor de kwantitatieve analyses was in grote lijnen dezelfde als de gevolgde methode voor de GC-MS 'full scan' analyses.

Er werd uitgegaan van een kleinere monsterhoeveelheid (+ 1 g vet) en een enkelvoudige vetverwijderingsstap bleek voldoende te zijn. De fractionering werd achterwege gelaten en door de gevoeligheidswinst, welke bereikt werd door 'selected ion monitoring' toe te passen was concentratie tot 200 µl overbodig. Als interne standaard werd decafluorbifenyyl in een concentratie van 0,100 µg/ml toegevoegd, waarna het volume op 10 ml werd gebracht. Alle bepalingen werden in duplo uitgevoerd.

3.2 - GC-MS analyse

3.2.1 - Apparatuur

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

ionisatie: Electron Impact (70 eV)

kolom: fused silica WCOT CP sil 8 CB, direct gekoppeld aan de massaspectrometer.

lengte 25 m; i.d. 0.23 mm; filmdikte 0.41 µm (voor de kwalitatieve analyses) en 0.20 µm (voor de kwantitatieve analyses).

dragergas: He (5 psi) gassnelheid + 30 cm/s

septumpurge: 4 ml/min.

splitflow: 40 ml/min.

3.2.2 - Conditioes Full scan monitoring (kwalitatieve analyses)

GC temperatuur programma: oven 90^o C (6 min); programmering met 30^o C/min naar 215^o C; eindtemperatuur 215^o C (60 min).

injector: 240^o C

interface 280^o C; bron 180^o C; analyzer 220^o C

injectie 1 µl splitloos; splitter open na 5 min.

druk massaspectrometer 0.8 x 10⁻⁵ torr.

Volledige massaspectra werden opgenomen in het massagebied van m/z 100 - m/z 500 met een scan snelheid van 1 scan/sec.

3.2.3 - Conditioes selected ion monitoring (kwantitatieve analyses)

De gaschromatografische omstandigheden werden voor iedere verbinding geoptimaliseerd. De meer vluchtige verbindingen konden in één analyse bepaald worden, terwijl voor dieldrin, endrin en de chloorstyrenen een ander temperatuur programma werd gekozen.

Voor een zo hoog mogelijke gevoeligheid van de detector werd de massa-as dusdanig gec calibreerd, dat een optimale detector respons in het gemeten massa gebied werd bereikt.

Iedere verbinding werd gedetecteerd op 3 tot 5 karakteristieke massa's, bij voorkeur in één chloorcluster. In combinatie met de relatieve retentietijd gaf dit een voldoende selectiviteit voor het bepalen van de verschillende verbindingen.

- hexachloornorbornadiëen (C-601), heptachloornorborneen (C-773) en aldrin.

GC temperatuur programma: 60^o C (2.5 min), programmering met 10^o C/min naar 240^o C, 10 min 240^o C.

injectie poort temperatuur: 240^o C

injectie volume: 1 µl (splitloos); splitter open na 2 min.

interne standaard: decafluorbifenyl 100 pg/µl

SIM parameters

	massa (m/z)	scans/s	t (min) r
decafluorbifenyl	264.9, 333.9	5	7.8
C-601	260.8, 262.8, 264.8	5	13.3
C-773	269.8, 271.8, 273.8	5	15.2
aldrin	260.8, 262.8, 264.8	5	19.0

- dieldrin, endrin, hepta- en octachloorstyreen

GC temperatuur programma: 60 °C (3 min); programmering met
30 °C/min naar 215 °C; programmering met
25 °C/min naar 240 °C; 20 min 240 °C

injectie poort temperatuur: 240 °C

injectievolume: 1 µl (splitloos) splitter open na 2.5 min.

interne standaard: decafluorbifenyl 100 pg/µl.

SIM parameters

	massa (m/z)	scans/s	t (min) r
decafluorbifenyl	264.9, 333.9	6	5.8
heptachloorstyreen	273.8, 275.8, 343.8, 345.8	3	10.4
octachloorstyreen	307.8, 309.8, 377.8, 379.8	3	12.5
dieldrin	260.8, 262.8, 264.8, 345.0 380.0	3	14.9
endrin	260.8, 262.8, 264.8, 345.0	3	15.9

4 - RESULTATEN

4.1 - Full scan analyse

Bij de massaspectrometrische analyse van het aalmonster van 1982 trad in het lage massagebied (tot m/z 150) een relatief hoge achtergrond op die waarschijnlijk te wijten was aan een toch nog onvoldoende zuivering van het extract. Deze storing kon ten dele voorkomen worden door de extracten een nabehandeling te geven met geconcentreerd zwavelzuur. Experimenten met standaarden wezen uit dat de recovery van C-601, C-773, aldrin en ook chloordaan verbindingen niet werd beïnvloed door deze behandeling. Dieldrin en endrin bleken echter door geconcentreerd zwavelzuur te worden geoxideerd. De figuren 1 en 2 tonen de chromatogrammen van de massaspectrometrische full scan analyse. De geconstateerde hoge dieldrin (piek no 1; tr. 22.87 min.) en endrin (piek no 2; tr. 24.79 min) contaminatie van het aalmonster (2^e fractie) werd massaspectrometrisch bevestigd. (zie figuur 2, 6 en 7).

De massaspectra komen overeen met elders gepubliceerde spectra van deze verbindingen (Damico, 1968).

In de 1^e fractie van het aalmonster (figuur 1) werd de aanwezigheid van heptachloornorbordeen (piek no 1; tr. 12.20 min), aldrin (piek no 3; tr. 16.92 min) en heptachloorstyreen (piek no 2; tr. 14.67 min) geconstateerd naast die van de al gerapporteerde verbindingen (Kerkhoff, 1984). De massaspectra (figuur 3,4,5) van deze verbindingen waren identiek aan die van de beschikbare standaarden.

Isodrin, hexachloorbornadien (C-601) en hexachloorepoxynorborneen werden niet aangetroffen.

4.2 - Selected ion monitoring

4.2.1 - "Drins"

De kwantificering van de "Drins" geschiedde door selected ion monitoring (figuur 8).

Voor de analyse van de monsters werd met behulp van standaarden

onderzocht of er verliezen van de meer vluchtige componenten op zouden treden door het indampen van de extracten onder een zachte stikstof stroom. Uit de experimenten bleek dat de recovery nauwelijks beïnvloed werd door deze methode.

Gegevens over de betrouwbaarheid van de analyse zijn gegeven in tabel 2. De in deze tabel gegeven recovery werd bepaald door het meenemen van een standaard mengsel bij de analyse. De reproduceerbaarheid van de massaspectrometrische detectie werd bepaald door 4 achtereenvolgende injecties van hetzelfde monster (aal 1982), en de nauwkeurigheid van de gehele analyse werd bepaald door de spreiding die optrad tussen de verschillende duplo's. Bij de analyse van de standaarden bleek dat endrin ontleedde op de gebruikte kolom. Daarom zijn de analyse resultaten van deze stof buiten beschouwing gelaten.

Aan een aalmonster uit de Rijn (1 g vet) werd een spike van 0.550 µg C-601 0.540 µg C-773 en 0.500 µg aldrin, dieldrin en endrin toegevoegd. De analyse resultaten van dit monster en van de spike zijn gegeven in tabel 3.

De concentraties aan C-601, C-773, aldrin en dieldrin zoals die vastgesteld werden in aal uit de Hollandse IJssel in de jaren 1982, 1983 en 1984 zijn vermeld in tabel 4.

De dieldrin concentratie lag 30-50% hoger dan de eerder, met GC-ECD, bepaalde concentratie (tabel 5). Mogelijk dat de oorzaak van dit verschil ligt in het feit dat dieldrin, bij ionisatie door electron impact (E I) enorm fragmenteert naar lage massa's (Damico, 1968), waardoor de bepaling aan nauwkeurigheid verliest.

4.2.2 - Chloorstyrenen

Van de zes mogelijke heptachloorstyreen isomeren werd slechts 1 isomeer in significante hoeveelheden aangetroffen (figuur 9). De concentratie van de overige heptachloorstyreen isomeren lag op detectiegrens niveau (< 10 µg/kg op vetbasis).

De kwantificering van heptachloorstyreen was niet zonder meer mogelijk omdat er geen standaard van deze verbinding beschikbaar was.

Wel kon een benadering van de concentratie gegeven worden waarbij gebruik gemaakt werd van de volgende massaspectrometrische gegevens.

Uit bestudering van de massaspectra van octa- en heptachloorstyreen bleek dat beide massaspectra vergelijkbare fragmentatie patronen vertoonden (Otte, 1984).

In beide gevallen werd het massaspectrum gekarakteriseerd door drie chloorclusters. De intensiteit van de 'base peak' (m/z 308) van octachloorstyreen was 14-15% van de intensiteit van de drie chloorclusters gezamenlijk. Voor heptachloorstyreen was dit 16-17% zodat een vergelijkbare gevoeligheid verwacht mocht worden. De heptachloorstyreen concentratie werd daarom benaderd door vergelijking met een octachloorstyreen standaard. In tabel 6 worden de analyse resultaten gegeven van de octa- en heptachloorstyreen analyses. De 'base peak' werd gebruikt voor de kwantificering. Wanneer gekwantificeerd werd op het molecuulion, werden vergelijkbare concentraties gevonden.

In tabel 7 worden de octachloorstyreen concentraties verkregen met GC-MS en GC-ECD analyse met elkaar vergeleken. Over het algemeen blijkt dat de ECD wat hogere waarden oplevert. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door storing van een samenvallende (tetra) chloorbifenyl die op de ECD ten onrechte wordt mee bepaalt.

5 - DISCUSSIE

Hexachloornorbordiëen, heptachloornorbordiëen en aldrin zijn goed te bepalen met behulp van GC-MS.

Door de grote selectiviteit van deze techniek is de kans op interferentie door PCB's of andere verontreinigingen vrijwel nihil.

De detectiegrens van aldrin ligt bij kwantificering op ionen met hoge massa's in verband met de sterke fragmentatie op een relatief hoog niveau (zie tabel 2). Dit zelfde treed op bij dieldrin en endrin. Door gebruik te maken van chemische ionisatie zal een

sterke verlaging van de detectiegrens bewerkstelligd kunnen worden. Endrin ontleedde gedeeltelijk op de capillaire kolom die werd gebruikt bij de GC-MS analyses. Bij de GC-ECD analyses werd geen ontleding geconstateerd, mogelijk omdat bij deze analyse gebruik werd gemaakt van een kolom met een andere laagdikte (0.41 μm). Voor de bepaling van endrin en dieldrin dient vooralsnog de voorkeur gegeven te worden aan analyse met GC-ECD. De aanwezigheid van heptachloornorbordeen (C-773), aldrin, dieldrin en endrin in de aalmonsters bevestigt dat het verontreinigingsprobleem wordt veroorzaakt door de stort van afvalproducten van de fabricage van aldrin, dieldrin en endrin.

Opmerkelijk is de aanwezigheid van aldrin in het aalmonster van 1982. Deze verbinding kan door vis vrij snel worden gemetaboliseerd tot dieldrin en wordt om die reden nooit aangetroffen in vis. Aldrin is overigens wel in hoge concentraties aanwezig in de storten en het sediment van de Hollandse IJssel (Mol, 1985). De gevonden gehalten aan heptachloornorbordeen (C-773) liggen tussen 60 en 76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis.

Deze gehalten liggen op een lager niveau dan de gehalten, zoals die in vis uit de Mississippi River (Yurawecz, 1978) werden aangetroffen. In vis uit deze rivier werd, nabij een endrin-fabrikant, heptachloornorbordeen (C-773) aangetroffen tot een concentratie van 16200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vis, hexachloornorbornadiëen tot een concentratie van 5200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vis en hexachloorexpoxybordeen tot een concentratie van 520 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vis.

Hexachloornorbornadiëen (C-601) en de epoxy verbinding daarvan, werden niet in de aal uit de Hollandse IJssel aangetroffen. Aangezien hexachloornorbornadiëen wel door vis wordt geaccumuleerd en deze verbinding werd aangetroffen in de atmosfeer van de kruipruimten van de huizen boven de stort is het ontbreken van deze verbinding niet direct te verklaren. Waarschijnlijk is de concentratie van deze verbinding in aal te laag voor detectie met GC-MS.

Heptachloorstyreen wordt ook in aalmonsters van andere plaatsen

uit de Nederlandse binnenwateren aangetroffen. Het gehalte aan hepta- en octachloorstyreen (resp. tot 92 µg/kg en 83 µg/kg aal) lag op hetzelfde niveau als het gehalte aan chloorstyreen in aal uit het Hollands Diep (Otte, 1986). Opmerkelijk is wel dat de heptachloorstyreen concentratie in aal uit de Hollandse IJssel, hoger is dan de octachloorstyreen concentratie. In de meeste onderzochte aalmonsters uit de Nederlandse binnenwateren is octachloorstyreen de belangrijkste van de twee.

Gechloreerde styrenen worden evenals gechloreerde benzenen gevormd bij produktie van chloorgas door electrolyse van waterig NaCl of KCl. Bij de produktie van "drins" vindt chlorering plaats van cyclopentadiëen tot hexachloorcyclopentadiëen. Deze chlorering met behulp van chloorgas kan dus de oorzaak zijn van de aanwezigheid van gechloreerde styrenen, het is ook mogelijk dat andere industriële afvalprodukten met gechloreerde styrenen gestort zijn.

LITERATUURLIJST

- Bligh, E.G., W.J. Dyer, 1959 - A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917.
- Damico, J.N., R.P. Barron and J.M. Ruth, 1968 - The mass spectra of some chlorinated pesticidal compounds, *Organic Mass Spectrometry*. 1, 331-342.
- Kerkhoff, M., P. Otte, A. de Vries en J. de Boer, 1984 - "Drins" in vis uit de Hollandse IJssel, RIVO-rapport CA 84-03.
- Mol, G.A.J., H. van der Zwaan, 1985 - Onderzoek naar de kwaliteit van sediment op enige plaatsen in de Hollandse IJssel in april 1983.
Rijksinstituut voor Zuivering Afvalwater nota nr. 85-05.
- Otte, P.F., Massaspectrometrisch onderzoek naar chloorstyrenen. RIVO-rapport in voorbereiding.
Provinciaal Bestuur van Zuid-Holland, 30 november 1982.
Aanvankelijk standpunt van het College van Gedeputeerde Staten van Zuid-Holland inzake de sanering van de bodemverontreiniging in de Zellingwijk e.o. te Gouderak.
- Wegman, R.C.C., A.W.M. Hofstee, 1982 - Determination of organochlorines in river sediment by capillary gas chromatography; Application to Dutch river sediment. *Water Res.* 16, 1265-1272.
- Wiel, H.J. van de, H.P. Bos, 1982 - Onderzoek naar de verontreiniging van de lucht in woningen gebouwd op een voormalige stortplaats te Gouderak.
Rapport RIV 218101034, november 1982.
- Yurawecz, M.P., J.A.G. Roach, 1978 - Gas-liquid chromatographic determination of chlorinated norbornene derivatives in fish. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61 (1), 26-31.

Tabel 1 - Monstergegevens van aal (*Anquilla anquilla*) uit de
Hollandse IJssel nabij Gouderak.

jaar	vangstdatum	aantal	gewicht (g)		lengte (cm)		totaal vetgehalte ¹⁾ (g/kg)
			min-max-gem	min-max-gem	min-max-gem	min-max-gem	
1982	11-05	25	19-481-92		22-60-34		198
1983	01-06	25	32-464-75		26-62-34		151
1984	25-06	25	45-102-63		28-37-32		201

1) vetgehalte bepaald volgens Bligh and Dyer (1959).

Tabel 2 - Analyse gegevens van de bepaling van C-601, C-773,
aldrin, dieldrin en endrin.

naam	recovery %	reproduceerbaarheid (relatieve standaard- deviatie $S/\bar{X} \cdot 100\%$)	spreiding %	detectiegrens ($\mu\text{g}/\text{kg}$ vet)
C-601	94	n.b.	n.b.	20
C-773	95	9	20	40
aldrin	101	8	30	80
dieldrin	93	15	30	200
endrin	-	-	-	-

Tabel 3 - Analyse resultaten van een aalmonster uit de Rijn, met en zonder toevoeging van een spike.

naam	toegevoegde spike ($\mu\text{g}/\text{kg}$ vet)	gehalte in aal + spike ($\mu\text{g}/\text{kg}$ vet)	gehalte in aal ($\mu\text{g}/\text{kg}$ vet)
C-601	550	597	< 20
C-773	540	600	< 40
aldrin	500	638	< 80
dieldrin	500	543	< 200

Tabel 4 - Gehalten aan C-601, C-773, aldrin en dieldrin in aal uit de Hollandse IJssel (1982-1984), uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op vet- en produktbasis.

naam	berekend op vetbasis			berekend op produktbasis		
	1982	1983	1984	1982	1983	1984
C-601	< 20	< 20	< 20	< 4	< 4	< 4
C-773	340	400	380	67	60	76
aldrin	1010	< 80	< 80	200	< 15	< 15
dieldrin	8400	7000	4900	1660	1060	990

Tabel 5 - Gehalten aan dieldrin in aal uit de Hollandse IJssel;
bepaald met GC-MS en met GC-ECD uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op
vetbasis.

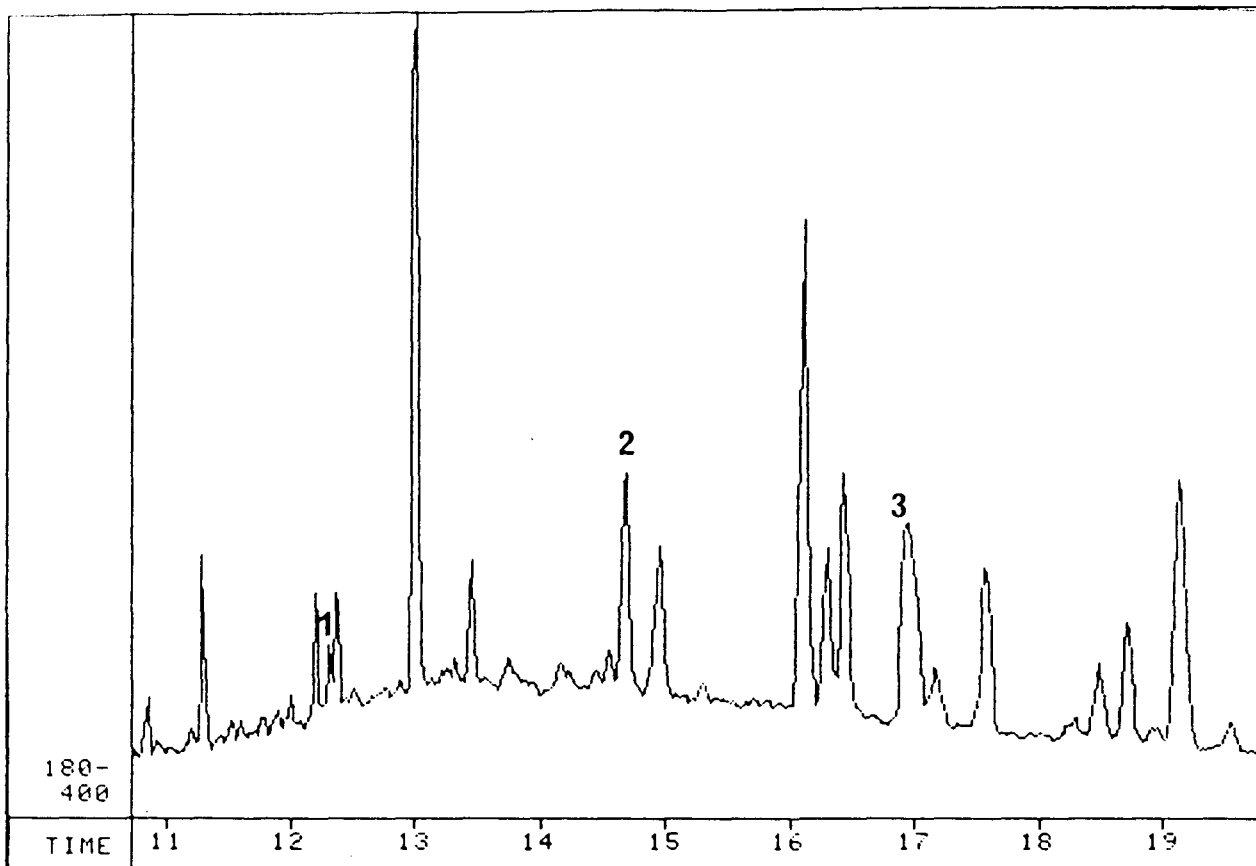
jaar	GC-MS analyse	GC-ECD analyse
1982	8400	5600
1983	7000	5400
1984	4900	3800

Tabel 6 - Gehalten aan hepta- en octachloorstyreen in aal uit de
Hollandse IJssel (1982 - 1984) uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op
vet- en produktbasis.

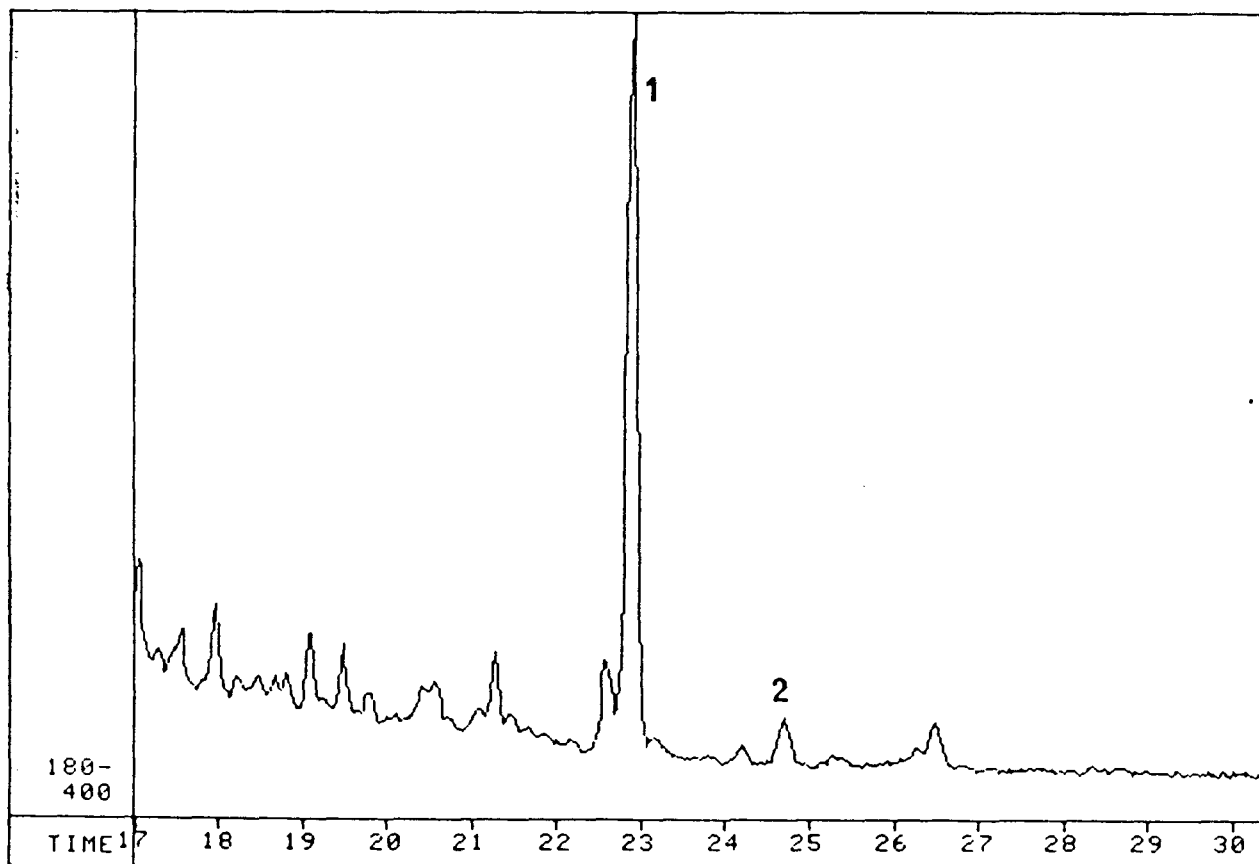
naam	vetbasis ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			produktbasis ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	1982	1983	1984	1982	1983	1984
heptachloorstyreen	440	610	440	87	92	88
octachloorstyreen	280	550	400	55	83	80

Tabel 7 - Gehalten aan octachloorstyreen in aal uit de Hollandse IJssel; bepaald met GC-MS en met GC-ECD uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis.

jaar	GC-MS analyse	GC-ECD analyse
1982	280	380
1983	550	580
1984	400	510

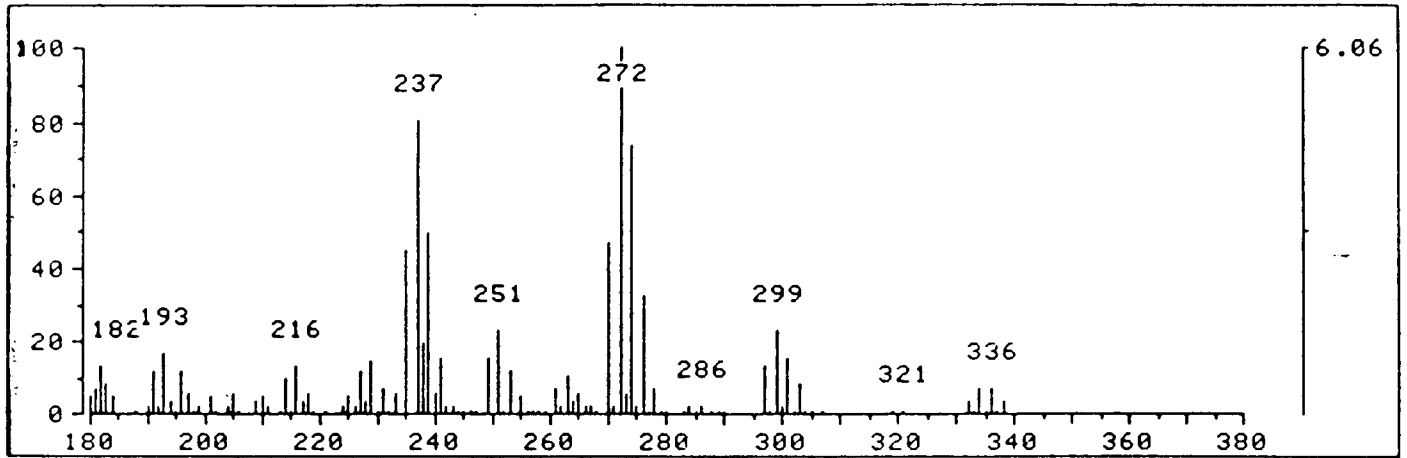


Figuur 1 : TI-chromatogram van aal uit de Hollandse IJssel 1982
 (1e fractie).
 Scan range m/z 180 - 400.



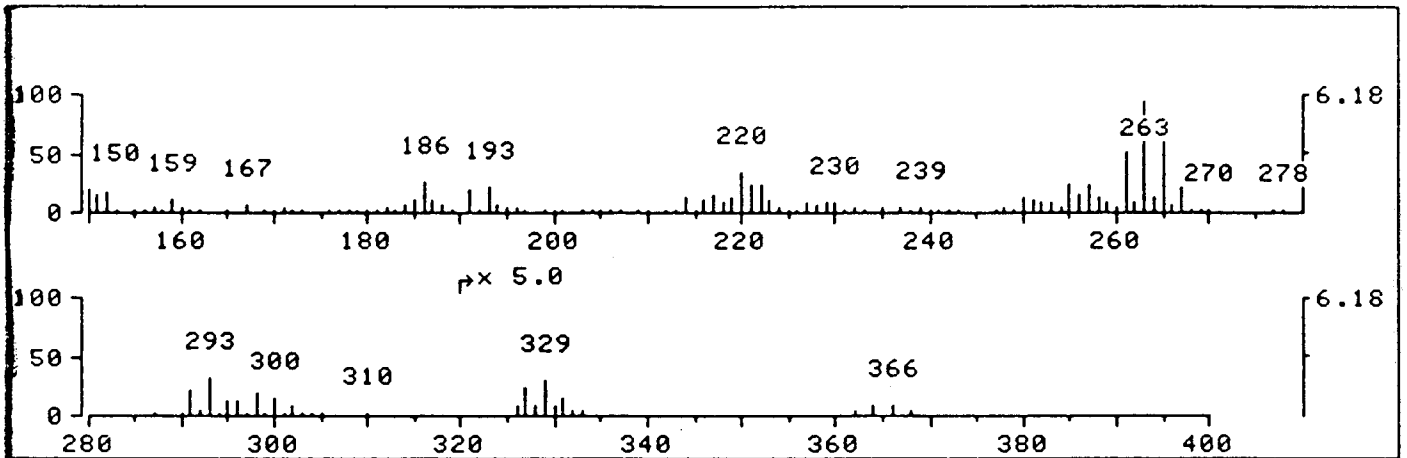
Figuur 2 : TI-chromatogram van aal uit de Hollandse IJssel 1982
 (2e fractie).
 Scan range m/z 180 - 400

AVERAGED SPECTRUM * retention time 12.20 min.



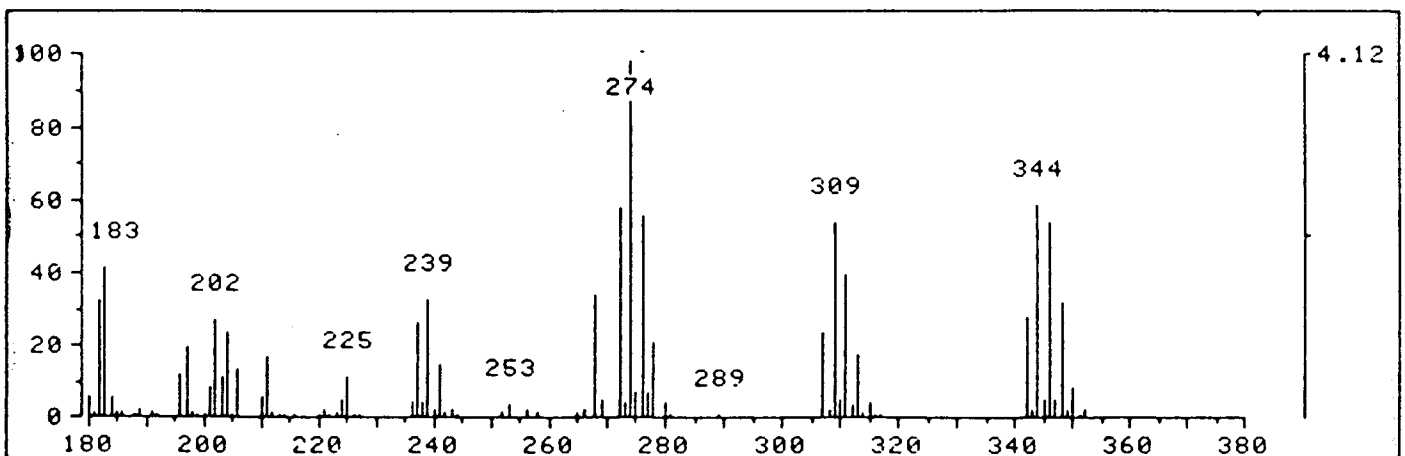
Figuur 3 : Massaspectrum van heptachloornorborneen in aal uit de Hollandse IJssel 1982 (1e fractie).
m/z 180 - 380, background substracted.

AVERAGED SPECTRUM * retention time 16.92 min.



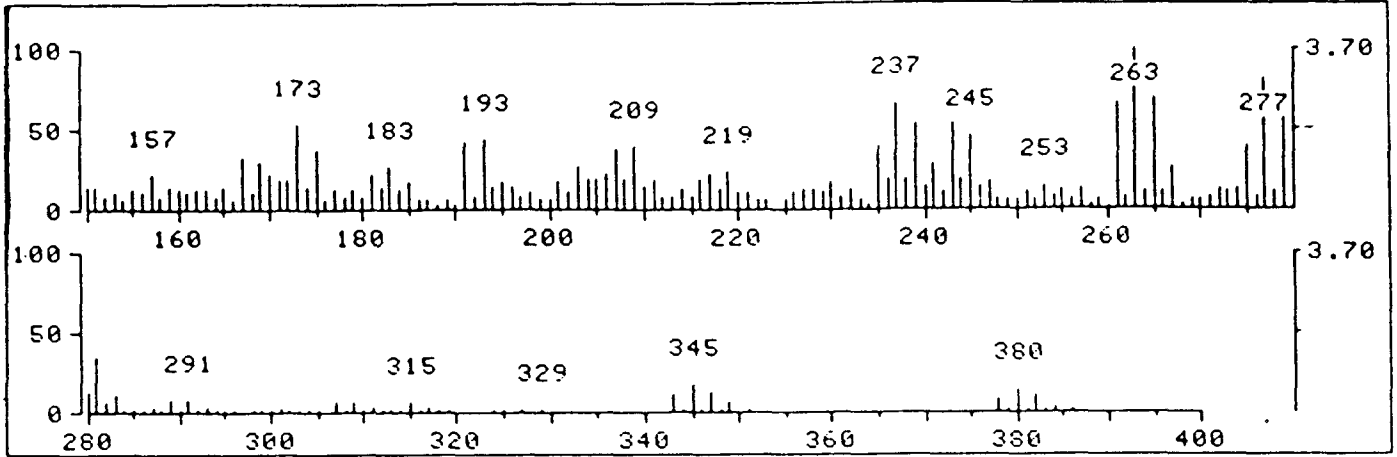
Figuur 4 : Massaspectrum van aldrin in aal uit de Hollandse IJssel 1982 (1e fractie).
m/z 150 - 400, background substracted.

AVERAGED SPECTRUM * retention time 14.67 min.



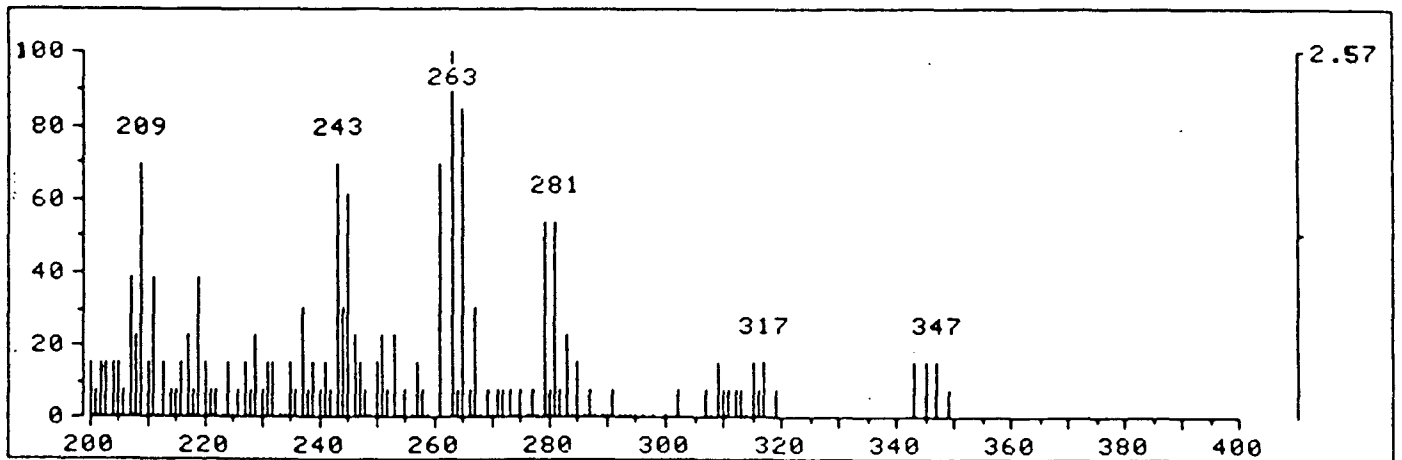
Figuur 5 : Massaspectrum van heptachloornorborneen in aal uit de Hollandse IJssel 1982 (1e fractie).
m/z 180 - 380, background substracted.

• 389 RET. TIME: 22.87 min.



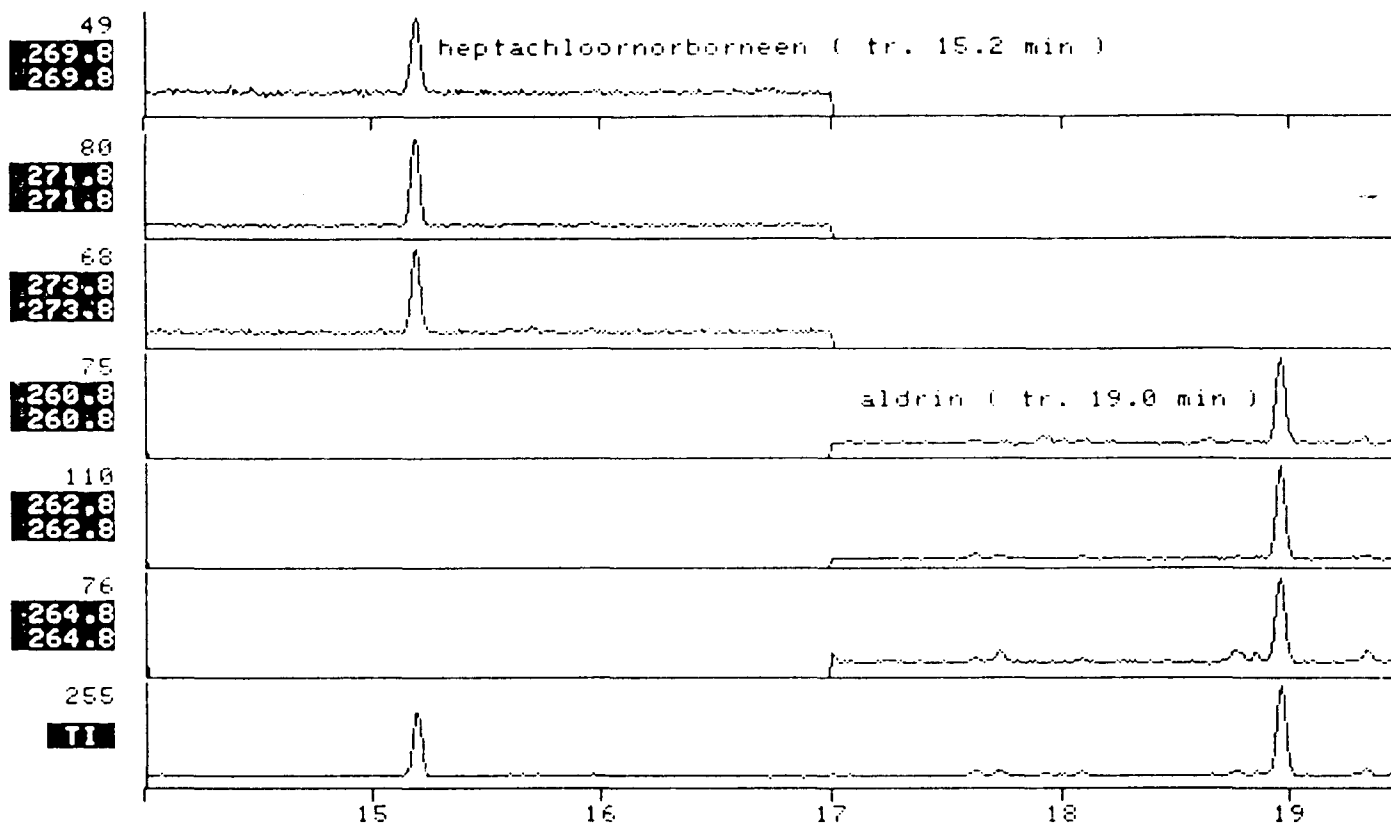
Figuur 6 : Massaspectrum van dieldrin in aal uit de Hollandse IJssel 1982
(2e fractie).
m/z 150 - 400

AVERAGED SPECTRUM * retention time 24.79 min.



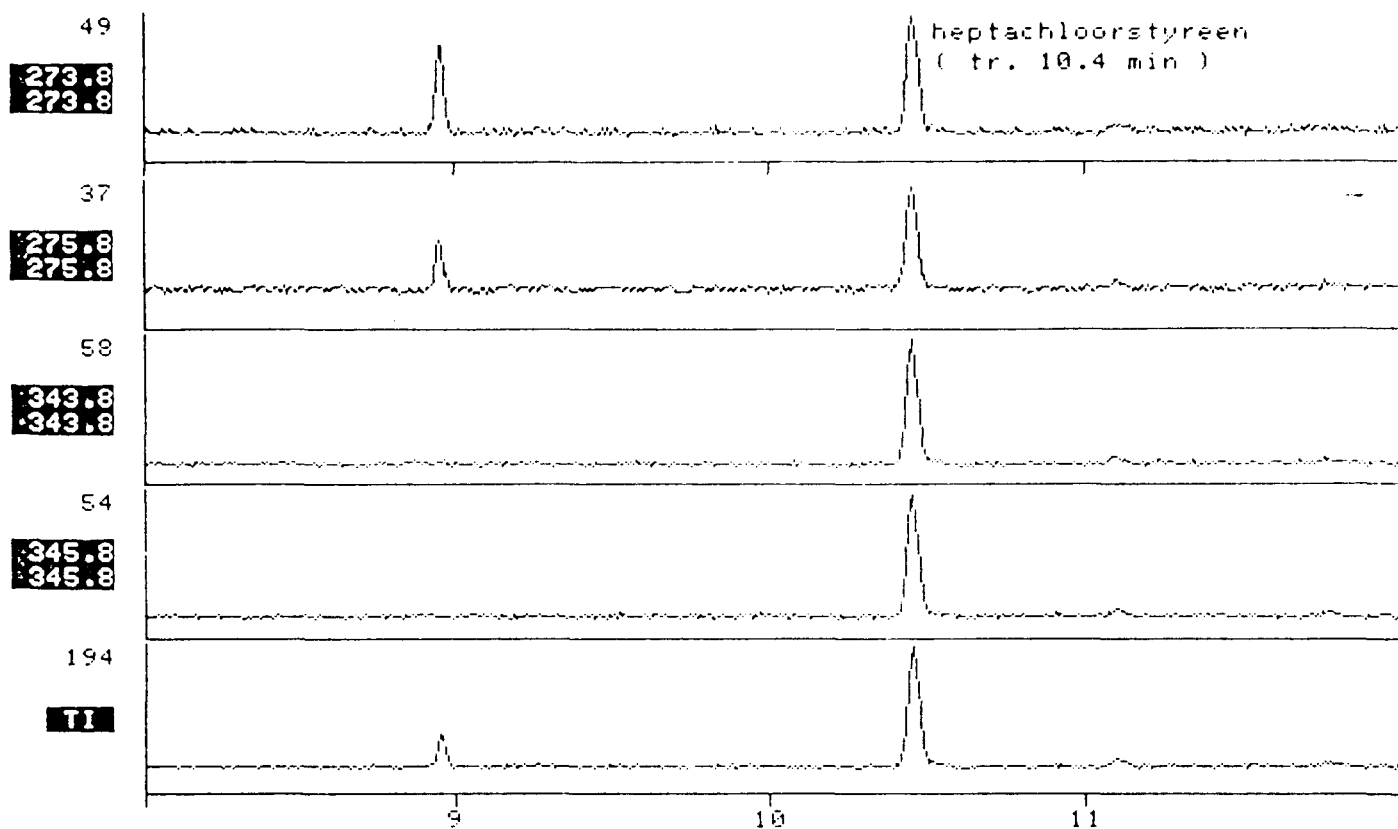
Figuur 7 : Massaspectrum van endrin in aal uit de Hollandse IJssel 1982
(2e fractie).
m/z 200 - 400

NAME H.Y.'82
MISC 0710-7



Figuur 8 : Analyse van heptachloornorborneen en aldrin in aal uit de Hollandse IJssel van 1982 (GC-MS- selected ion monitoring)

NAME HOLL IJSSEL '82
MISC 2810-3



Figuur 9 : Analyse van heptachloorstyreen in aal uit de Hollandse IJssel van 1982 (GC-MS- selected ion monitoring).