

BOEKEN  
RIJKSINSTITUUT VOOR  
VISSERIJONDERZOEK

256 359

CA 85 - 04

De kwantitatieve bepaling van broomfenolen  
in een monster gemarineerde haring.

A. de Vries

CA 85-04

# RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

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

Afdeling: MILIEU ONDERZOEK

Rapport: CA 85 - 04  
De kwantitatieve bepaling van broomfenolen  
in een monster gemarineerde haring.

Auteur: A. de Vries

Project: 2-7144

Projectleider: H. Pieters en M.A.T. Kerkhoff

Datum van verschijnen: September 1985

Inhoud: Zie inhoudsopgave

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

## INHOUDSOPGAVE

- I Samenvatting
- II Inleiding
- III Monster en Monsterverwerking
- IV Analysemethode
  - 1. Materialen
  - 2. Micro-stoomdestillatie-extractie (MSDE)
  - 3. Derivatisering en Clean-Up
  - 4. GC/MS analyse
- V Resultaten en Discussie
  - 1. Optimalisatie monobroomfenolanalyse
    - a. Invloed van het extractiemiddel bij MSDE
    - b. Invloed van de extractietijd op de recovery van de monobroomfenolen
    - c. Invloed van de organische fase bij de derivatisering
    - d. De keuze van de Interne Standaard
    - e. Lineariteit van de derivatisering
    - f. Detectiegrens
  - 2. Aanwezigheid hoger gebromeerde fenolen
- VI Conclusies
- VII Literatuur

## I. SAMENVATTING.

Een monster gemarineerde haring uit de Oostzee, wat geur- en smaakafwijkingen vertoonde, bleek 2-broomfenol als de hiervoor verantwoordelijke verbinding te bevatten (Bemelmans 1983).

Om gegevens omtrent de mogelijke bron van deze verontreiniging (industrieel, natuurlijk of ontstaan bij het marinageproces) te verkrijgen, werd een analysemethode ontwikkeld waarmee het mogelijk is om monobroomfenolen, dibroomfenolen en tribroomfenolen op  $\mu\text{g}/\text{kg}$  niveau te bepalen. Deze methode is gebaseerd op een gecombineerde stoomdestillatie-extractie procedure gevolgd door een derivatiseringsstap, waarbij tevens clean-up plaatsvindt. Detectie en kwantificering geschiedde met behulp van GC/MS (EI; SIM). Hierbij werd een detectiegrens van  $3 \mu\text{g}/\text{kg}$  voor de tot acetaatesters gederivatiseerde monobroomfenolen bereikt. Bij een extractietijd van 6 uur werden voor alle broomfenolen recovery-percentages van 90-100% gevonden.

Naast 2-broomfenol ( $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) werd eveneens 4-broomfenol ( $60 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), 2,4-dibroomfenol ( $112 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), 2,6-dibroomfenol ( $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) en 2,4,6-tribroomfenol ( $11 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) aangetoond. Bij de discussie wordt nagegaan wat deze resultaten kunnen betekenen voor de mogelijke herkomst van de verontreiniging.

## II. INLEIDING.

Gemarineerde haring uit de Oostzee blijkt van tijd tot tijd een afwijkende geur en smaak (jodium -en fenolachtig) te hebben. In het verleden is dit verschijnsel al als 'jodgeschmack' beschreven. (Biegler, 1960)

Uit onderzoeken van Bemelmans (1983) is gebleken, dat de verbinding 2-broomfenol de oorzaak was van die geur- en smaakbezwaren. Om gegevens omtrent de mogelijke herkomst van deze verbinding (natuurlijk, industrieel of een gevolg van het marinageproces) te verkrijgen werd een analysemethode ontwikkeld, waarmee naast 2-broomfenol, ook 4-broomfenol en hoger gebromeerde fenolen bepaald konden worden.

## III. MONSTER EN MONSTERVOORBEWERKING.

Voor de ontwikkeling van de methode zijn twee mengmonsters gemarineerde haring gebruikt, beide ter beschikking gesteld door het IVP - TNO instituut te IJmuiden.

De haring in het gecontamineerde monster was afkomstig uit de Oostzee, gevangen in jan/febr. 1981, en gemarineerd door H.V.K. De Jager B.V., visverwerkingsbedrijf te

's Gravenzande. Als referentiemonster werd haring uit de Zuidelijke Noordzee (gevangen febr 1981) door het IVP-TNO gemarineerd volgens hetzelfde proces De Jager. (Weber, pers. med.)

De filets werden ontdaan van de marinade en met behulp van een Waring Blendor werden mengmonster-homogenaten bereid.

## IV. ANALYSEMETHODE

Voor de analyse van de relatief vluchtige broomfenolen werd gekozen voor een extractie via stoomdestillatie gevolgd door een clean-up/derivatiserings stap en de detectie met behulp van GC/MS. Bij de resultaten beschrijving wordt ingegaan op de wijze, waarop de verschillende onderdelen van de analysemethode voor monobroomfenolen geoptimaliseerd werden. Bij de hieronder beschreven analysemethode wordt reeds vooruitgelopen op hetgeen bij de resultaten en discussie aan de orde zal komen.

### 1. Materialen

#### Apparatuur:

Supermixer	(LabLine Instruments)
Blendor	(Waring)
Omnimixer	(Sorvall)
Centrifuge max. 7000rpm	(MSE)
Koelapparaat DLK 300	(Fryka-Kältetechnik)
Pomp (cap. 13 l/min)	(Eheim)
Contactthermometer	(Jumo)
GC/MS HP 5993 C	(Hewlett-Packard)
CP Sil-8 CB fused silica capillaire kolom, L=25 m, ID=0,23 mm,	



filmdikte=0,20  $\mu\text{m}$  (Chrompack)  
Micro-stoomdestillatie-extractie-apparaat (fig. 1)

Chemicalien:

dichloormethaan	(Mallinckrodt, Nanograde, No 3023)
iso-octaan	(Mallinckrodt, Nanograde, No 6051)
azijnzuuranhydride	(Baker, Analyzed Reagent, No 6004)
zwavelzuur 95-97 %	(Merck, No 731)
borax	(Merck, No 6308)
natriumhydroxide	(Merck, No 6498)
watervrij natriumsulfaat	(Merck, No 6649)
bidest (dubbel gedestilleerd water)	
2-broomfenol	(ICN Pharmaceuticals, No 15711)
4-broomfenol	(Fluka, puriss, No 18010)
2,6-dibroomfenol	(Eastman, No 854)
2,4-dibroomfenol	(Eastman, No 3043)
2,4,6-tribroomfenol	(Pfaltz & Bauer, T18325)
decafluorbifenyyl	

stock-oplossing monobroomfenolen in 0,1 N NaOH :

149  $\mu\text{g/ml}$  2-broomfenol  
164  $\mu\text{g/ml}$  4-broomfenol

broomfenolenmix in 0,1 N NaOH :

17,4  $\mu\text{g/ml}$  2-broomfenol  
18,4  $\mu\text{g/ml}$  4-broomfenol  
18,6  $\mu\text{g/ml}$  2,6-dibroomfenol  
23,3  $\mu\text{g/ml}$  2,4-dibroomfenol  
25,0  $\mu\text{g/ml}$  2,4,6-tribroomfenol

## 2. Micro-stoomdestillatie-extractie (MSDE)

Voor de extractie van de broomfenolen werd gebruik gemaakt van een micro-stoomdestillatie-extractie-apparaat (fig 1). Van het homogenaat werd 5 tot 10 gram afgewogen in een mixbeker van de Sorvall Omnimixer.

Na toevoeging van 50 ml 10% zwavelzuur in bidest werd gedurende 2 min geroerd waarbij een suspensie van het vismateriaal ontstond.

Door de aanwezigheid van het zwavelzuur vond tijdens het stoomdestillatieproces ontsluiting van de vismatrix plaats, waarbij de pH laag genoeg (ca 1) bleef om dissociatie van de fenolen te onderdrukken. De suspensie van het vismateriaal (50 ml) werd in kolf W (100 ml) gebracht en kolfje E (2 ml) werd gevuld met ca 1,5 ml dichloormethaan.

Om kookvertraging te voorkomen werd in beide kolfjes een glazen kookstaafje geplaatst. Bij E werd gebruik gemaakt van een "micro-kookstaafje", vervaardigd uit

een pasteurpipet.

In de scheidingskamer (SK) werd 3 ml dichloormethaan gepipetteerd, waarna hierop voorzichtig met behulp van een pipet 10% zwavelzuur werd gebracht tot de beide terugvloeibuisjes Tw en Te begonnen over te lopen (ca 2,5 ml).

De temperatuur van het koelwater werd met behulp van de contactthermometer ingesteld op 5 °C.

Nadat de koude vinger KV in het MSDE-apparaat was geplaatst, werd kolf E door middel van een oliebadje verwarmd tot 60-65 °C. Na 5 min refluxen werd, eveneens met een oliebad, kolf W op 140 °C gebracht.

De extractie vond plaats op KV waar de stoom, de vluchtige componenten uit de vismatrix en het extractiemiddel dichloormethaan tesamen condenseren. De beide fasen werden gescheiden in SK en via Tw en Te teruggevoerd naar resp. W en E, zodat in E een continue verrijking plaatsvond.

Na 6 uur extraheren werd de inhoud van E overgebracht in een 10 ml reageerbuis met ingeslepen stop. Door het MSDE-apparaat schuin te houden werd de dichloormethaan in SK via Te overgebracht in dezelfde reageerbuis.

### 3. Derivatisering en Clean-Up

Daar chloorfenolen in ongederivatiseerde vorm niet goed gas-chromatografeerbaar zijn, werden deze verbindingen voor injectie op de GC omgezet in de overeenkomstige acetaatesters met behulp van azijnzuuranhydride.

Bij de stoomdestillatie kwamen ook andere (ongewenste) vluchtige bestanddelen in vrij grote hoeveelheden over, welke bij de GC/MS analyse zouden kunnen storen en overbelading en vervuiling van het systeem zouden kunnen veroorzaken.

Behalve derivatisering bleek daarom tevens zuivering van het dichloormethaan-extract noodzakelijk te zijn. Dankzij het feit dat fenolen protolyten zijn, konden derivatisering en clean-up gecombineerd worden:

Door extractie van het concentraat met loog werden de fenolen als fenolaat-ionen overgebracht in de waterfase, hetgeen noodzakelijk is voor de reactie met het azijnzuuranhydride (derivatiseringsreactie). Hiertoe werd de dichloormethaan tweemaal geextraheerd met 1,5 ml 0,1 N NaOH. Er werd gedurende 1 min geschud met behulp van de Super Mixer, waarna 5 min werd gecentrifugeerd bij 4000 rpm. De bovenstaande loofasen werden verzameld waarbij de organische fase werd verwijderd (zuiveringsstap 1).

De loofase werd vervolgens gebufferd met 3 ml 4% borax, waarbij de pH van 13 op 10 werd gebracht. Na het toevoegen van 2 ml iso-octaan met interne standaard (100 ng/ml decafluorbifeny1) en 100 µl azijnzuuranhydride werd weer 1 min geschud en 5 min gecentrifugeerd bij 4000 rpm, waarbij de gevormde acetaat-esters van de waterfase overgingen naar de organische fase (zuiveringsstap 2).

Voor injectie op de GC werd de iso-octaanfase gedroogd met wat watervrij natriumsulfaat.

#### 4. GC/MS analyse

In verband met de geringe ECD-respons van monobroomfenol-derivaten en de complexiteit van de chromatogrammen werd gekozen voor detectie en kwantificering met behulp van de massaspectrometer (GC/MS) met Electron Impact Ionisatie (70 eV). Gezien het feit dat 18 µg/kg 2-broomfenol in olie al aanleiding geeft tot smaakbezwaren (Bemelmans, 1983) moest de analyse gericht zijn op lage concentraties van monobroomfenolen en werd gebruik gemaakt van 'Selected Ion Monitoring' (SIM). Kwantificering bleek op µg/kg niveau mogelijk te zijn.

Na full scan opname van de massaspectra van de monobroomfenolen werden deze met behulp van het spectrum van decafluortrifeny1fosfine genormaliseerd. Deze genormaliseerde spectra staan gegeven in de fig. 2, 3 en 4.

De massaspectra van geacety1eerde monobroomfenolen worden gekarakteriseerd door de twee isotoop-pieken van het (M-42)+ ion, die ontstaan door afsplitsing van C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. De acetylgroep zelf (m/z 43) is ook sterk vertegenwoordigd (base peak), terwijl de molecuulionen nauwelijks waarneembaar zijn. Kenmerkend voor de spectra zijn voorts de isotoopclusters van de aanwezige broomatomen.

Voor de identificatie en de kwantificering werden de (M-42)+ ionen gebruikt. Voor de monobroomfenolen waren dat m/z 172 en m/z 174 (fig. 2 en 5a). De GC/MS analyse vond plaats op een CP Sil-8 CB kolom onder de volgende omstandigheden:

begintemp.	: 70 °C (1,5 min.)
temp.programma	: 15 °C/min
eindtemp.	: 220 °C (8,5 min.)
injectortemp.	: 240 °C
dragergas	: Helium
druk	: 50 kPa
gassnelheid	: 30 cm/s
splitflow	: 40 ml/min



septumpurge : 4 ml/min  
splitloze injectie (1 µl) volgens Grob (1972, 1974);  
splitter open na 1 min.  
direct interface : 280 °C  
brontemp. : 180 °C  
analyzertemp. : 220 °C

V. RESULTATEN EN DISCUSSIE.

1. Optimalisatie monobroomfenolanalyse

a. Invloed van het extractiemiddel bij MSDE

-----  
Uit onderzoeken van Rijks et al (1983) bleek dat n-pentaaan bij de bepaling van alkylfenolen als extractiemiddel minder goed voldoet dan dichloormethaan. Een experiment met een standaardoplossing toonde aan dat dit ook geldt voor de monobroomfenolen.

De verdelingscoefficient van deze polaire verbindingen is in het dichloormethaan/water systeem gunstiger dan in het pentaan/water systeem.

b. Invloed van de extractietijd op de recovery

-----  
van de monobroomfenolen.  
-----

Na 4 uur stomen van 50 ml 10% zwavelzuur met 2- en 4-broomfenol in concentraties van elk 6 µg/ml werden de volgende recovery-percentages in de verschillende compartimenten van het MSDE-apparaat gevonden :

	2-Br	4-Br
	=====	=====
concentraat (E)	100	55
scheidingskamer (SK)	-	36
monsterreservoir (W)	-	9 (*)
	=====	=====
	100	100

(\*) bepaald door directe L/L extractie met dichloormethaan

Hieruit bleek duidelijk, dat door het verschil in vluchtigheid van de beide fenolen voor een volledige recovery van 4-broomfenol een langere stoomtijd vereist is. Tevens bleek dat na 4 uur destillatie weliswaar 91% 4-broomfenol is gedestilleerd, maar dat zich nog een aanzienlijke hoeveelheid van deze verbinding (36%) in de scheidingskamer SK bevindt. Het 'doorspoelen' van SK kan geschieden door na-refluxen met dichloormethaan, doch bij een gemiddeld dichloormethaan-volume van 2,5 ml in SK

duurt dit vrij lang. Een snellere methode is het samenvoegen van de dichloormethaan in E en SK na afloop van het MSDE-proces.

Bij een 6 uur durend recovery-experiment met 5 gram gecontamineerde haring werd na ieder uur de dichloormethaan uit SK en E verwijderd en samengevoegd, waarna het experiment werd voortgezet nadat in SK 3 ml en in E 2 ml dichloormethaan gepipetteerd waren. Onderstaande tabel geeft de recoverypercentages (R%) van de verschillende fracties.

MSDE-tijd (uur)	2-Br	4-Br
1	100	30
2	-	26
3	-	19
4	-	12
5	-	6
6	-	7
	100	100

Uit het voorgaande kan worden afgeleid dat voor 2-broomfenol een extractietijd van 1 uur voldoende is, terwijl voor een kwantitatieve bepaling van 4-broomfenol gedurende van 6 uur een gecombineerde stoomdestillatie-extractie noodzakelijk is.

De totaal-gehalten welke bij dit experiment werden gevonden zijn 22 en 62 µg/kg voor resp. 2- en 4-broomfenol.

Bij 7 uur continu extraheren van hetzelfde monster werden gehalten gevonden van 18 en 60 µg/kg. Deze gehalten werden berekend op een 1:2 verdunde stock-oplossing waarvan 2 ml was toegevoegd aan 10 g niet gecontamineerde haring. Hierbij werd voor de beide monobroomfenolen 100% recovery gevonden.

c. Invloed van de organische fase bij de derivatisering.

Omdat de geacetyleerde fenolen uiteindelijk in iso-octaan terecht komen is het wenselijk om bij de clean-up/derivatisering zoveel mogelijk storende verbindingen welke oplosbaar zijn in iso-octaan, te verwijderen.

In eerste instantie werd daarom het dichloormethaan-extract opgenomen in iso-octaan door toevoeging van 2 ml iso-octaan en indampen onder een

zachte stikstof-stroom tot het volume iets kleiner was dan 2 ml.

Bij de extractie met loog kwam echter een witte gel-achtige substantie in de iso-octaanfase terecht, die het verwijderen van deze bovenstaande fase ten zeerste bemoeilijkte.

Dit probleem deed zich niet voor bij de directe loogextractie van het dichloormethaan-concentraat waarbij de witte substantie in de onderstaande fase terecht kwam. De heldere bovenstaande loogfase kon eenvoudig met behulp van een pasteurpipet naar een andere reageerbuis worden overgebracht.

De uiteindelijke iso-octaan oplossing van de derivaten bleek voldoende zuiver voor de GC/MS analyse.

d. De keuze van de Interne Standaard

---

De functie van de interne standaard bij de derivatisering is tweeledig: correctie voor variaties in het volume van de iso-octaanfase en in het injectievolume bij de GC/MS analyse.

De verbinding welke als interne standaard wordt gebruikt moet aan een aantal voorwaarden voldoen:

- A. niet oplosbaar in de waterfase
- B. specifieke massa
- C. retentietijd vergelijkbaar met die van de broomfenolen.

De verbindingen tetrachloornaftaleen (m/z 266) en decafluorbifenyyl (m/z 334) voldoen beide aan voorwaarden A en B.

Op grond van de retentietijden (ca 5 min voor DFB en ca 16 min voor TCN ten opzichte van 7 - 7,5 min voor de monobroomfenolen) werd gekozen voor decafluorbifenyyl als interne standaard (fig. 5a).

e. Lineariteit van de derivatisering

---

Teneinde na te gaan of de derivatiseringsmethode voldoet over een groter concentratiebereik, werden behalve de stockoplossing zelf, de volgende verdunningen hiervan gederivatiseerd: 1/10, 2/10, 5/10 en 7/10.

De correlatiecoëfficiënten van de ijklijnen, verkregen bij lineaire regressie, bedroegen voor zowel 2-broomfenol als 4-broomfenol 0,995. Het lineair bereik voor 2-broomfenol varieerde van 14,9 tot 149 µg/ml en voor 4-broomfenol van 16,4 tot 164 µg/ml.

f. Detectiegrens

---

De detectiegrens voor de monobroomfenolen werd vastgesteld met behulp van een monster niet gecontamineerde gemarineerde haring waaraan 2 ml van de 1/10 verdunde stockoplossing was toegevoegd. Bij een signaal/ruis verhouding van 3 levert dit een detectiegrens op van 3 µg/kg, uitgaande van max. 10 g monster.

Afhankelijk van de conditie van bepaalde onderdelen van de massaspectrometer kunnen variaties optreden in de detectiegrens.

De genoemde grens van 3 µg/kg moet echter ten alle tijde onder standaardomstandigheden bereikt kunnen worden.

## 2. Aanwezigheid hoger gebromeerde fenolen

Nadat 2- en 4-broomfenol (fig. 6a) in het haringmonster waren aangetoond werd nagegaan of behalve deze verbindingen ook di -en tribroomfenolen aanwezig zijn. Bij de bromering van fenol in waterig milieu worden immers alle ortho -en para H-atomen vervangen en ontstaat meestal 2,4,6-tribroomfenol (Morrison en Boyd 1965).

SIM-analyses bij de (M-42)+ ionen (fig. 3 en 4) van dibroomfenol (m/z 250, m/z 252, en m/z 254) en tribroomfenol (m/z 330 en m/z 332) wezen uit dat 2,4- en 2,6-dibroomfenol en 2,4,6-tribroomfenol inderdaad aanwezig waren. Op de juiste retentietijden werden pieken waargenomen in de correcte clusterverhoudingen: 1:2:1 voor de dibroomfenol en 1:1 voor de tribroomfenol (fig. 5b en 5c).

Door aan het niet gecontamineerde haringmonster 2 ml broomfenolenmix toe te voegen werden de recovery-percentages, in tweevoud, bepaald. Bij de gebruikelijke 6 uur extraheren bedroegen de recovery-percentages gemiddeld 100% voor de dibroomfenolen en 90% voor de tribroomfenol.

Met behulp van deze gegevens konden de volgende gehalten (µg/kg produkt) in de gecontamineerde haring worden vastgesteld:

2,6-dibroomfenol	:	10
2,4-dibroomfenol	:	112
2,4,6-tribroomfenol	:	11

Het feit dat alleen de ortho -en para plaatsen door broom bezet zijn wijst op een electrofiele aromatische

substitutie reactie onder milde omstandigheden (o,p richtende werking van de hydroxylgroep). Hierbij wordt meer 4-broomfenol dan 2-broomfenol gevormd (Vogel 1959), hetgeen in overeenstemming is met de gevonden gehalten.

Een natuurlijk origine van deze verbindingen lijkt uiterst onwaarschijnlijk. Het is echter moeilijk aan te geven of de marinage verantwoordelijk is voor de aanwezigheid van deze stoffen of een externe chemische verontreiniging. Nader onderzoek zal hierover uitsluitel moeten geven.

#### VI. CONCLUSIES.

- Met behulp van micro-stoomdestillatie-extractie kunnen 2- en 4-broomfenol, 2,4 en 2,6-dibroomfenol en 2,4,6-tribroomfenol in gemarineerde haring bepaald worden. Bij een extractietijd van 6 uur worden voor al deze verbindingen goede recovery-percentages ( $\geq 90\%$ ) gevonden.
- Door omzetting van de fenolen in de overeenkomstige acetatesters is detectie met behulp van GC/MS (EI; SIM) mogelijk met een detectiegrens van  $3 \mu\text{g}/\text{kg}$  voor de monobroomfenolen.
- Het gecontamineerde haring monster bevatte niet alleen de voor de reuk -en smaakbezwaren verantwoordelijke verbinding 2-broomfenol ( $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), doch ook 2,4-dibroomfenol ( $112 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), 4-broomfenol ( $60 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), 2,4,6-tribroomfenol ( $11 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) en 2,6-dibroomfenol ( $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).
- Met de aanwezigheid van al deze stoffen lijkt een bron van natuurlijke origine uitgesloten en moet voor de vervuiling gedacht worden aan een chemische contaminatie of een door marinage veroorzaakt probleem.

VII. LITERATUUR.

Bemelmans, J.M.H. and H.J.A. den Braber, Investigation of an iodine-like taste in herring from the Baltic Sea, Wat.Sci.Tech. 15 (1983) 105-113.

Biegler, P., Fischwaren-Technologie  
In: Der Fisch, Mitteilungen für die Fischindustrie,  
Herausgegeben von Clara Baader  
Band V  
I.M. Verlag "Der Fisch" Clara Baader, Lübeck 1960.

Grob, K en Grob, jr., K., J. of Chromatography 94 (1974) 53.

Grob, K en Grob, G Chromatographia. 5 (1972) 3-12.

Morrison, R.T and R.N. Boyd (1965) Organic Chemistry p. 601-602 Allyn and Bacon Inc. Boston.

Rijks J., J. Curvers, Th. Noy and C. Cramers,  
Possibilities and limitations of steam  
distillation-extraction as a pre-concentration technique  
for trace analysis of organics by capillary  
gaschromatography.  
J. of Chromatography 279(1983)395-407.

Vogel, A.I. (1959) A textbook of practical organic chemistry including quantitative organic analyses p. 666 , Spottiswoode, Ballantine and Co Ltd, London.

Weber, C.J., IVP-TNO te IJmuiden, persoonlijke mededeling.



Figuur 1.

Micro-stoomdestillatie-extractie  
apparaat

KV = koude vinger

SK = scheidingskamer

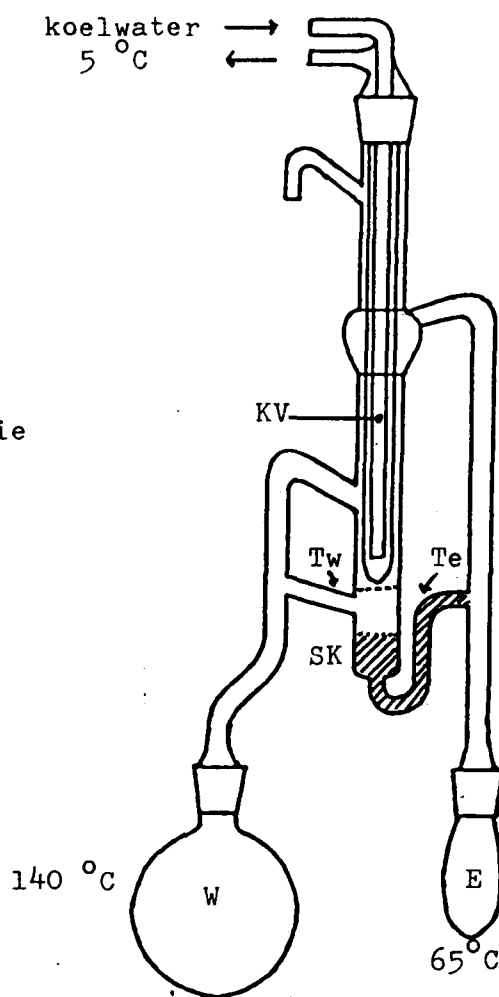
Tw = terugvloeibuis water

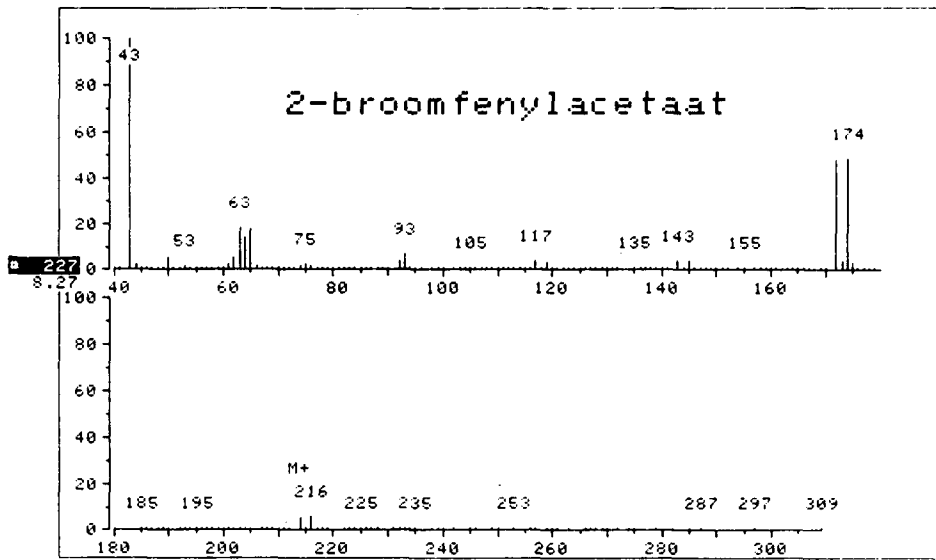
Te = terugvloeibuis extractiemiddel

W = kolf met daarin de waterige suspensie  
van het monster materiaal

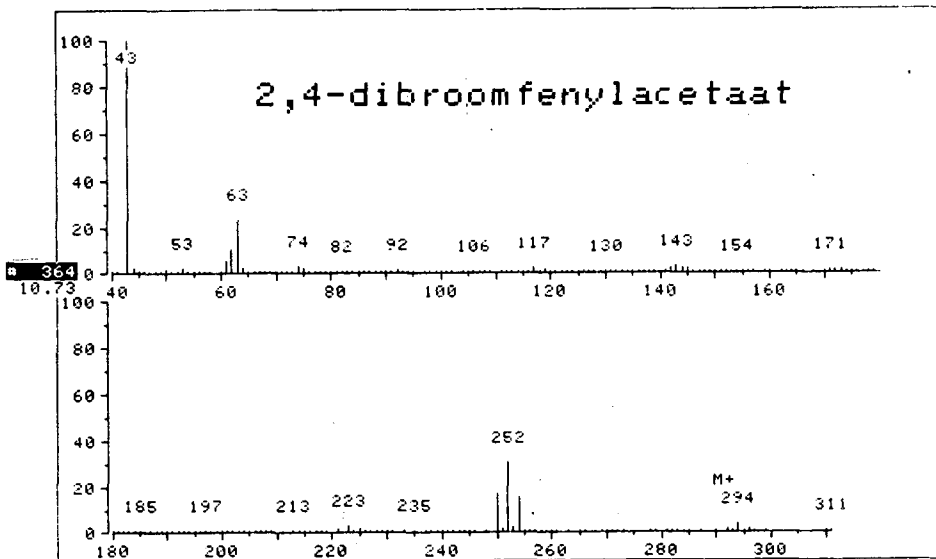
E = kolfje met extractiemiddel

////// = dichloormethaan

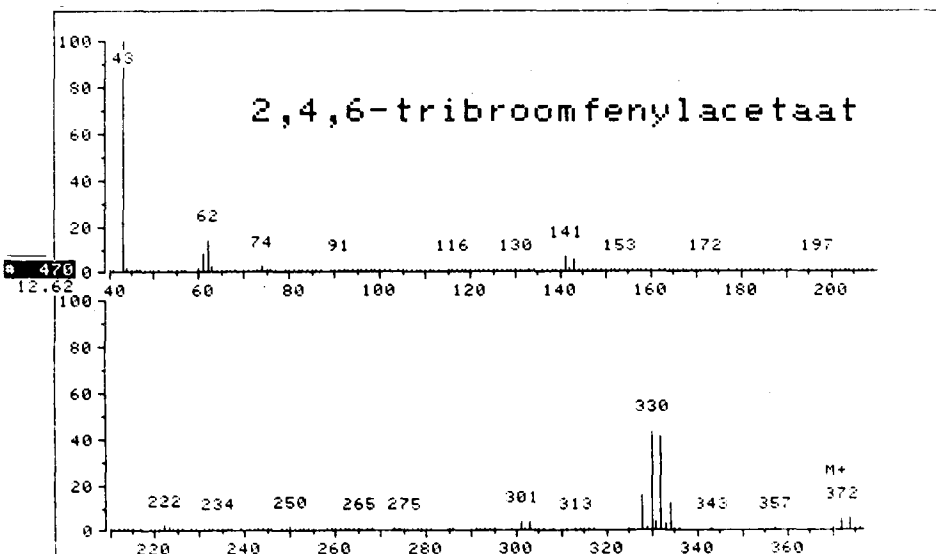




Figuur 2



Figuur 3



Figuur 4

Massaspectra van geacetyleerde broomfenolen.

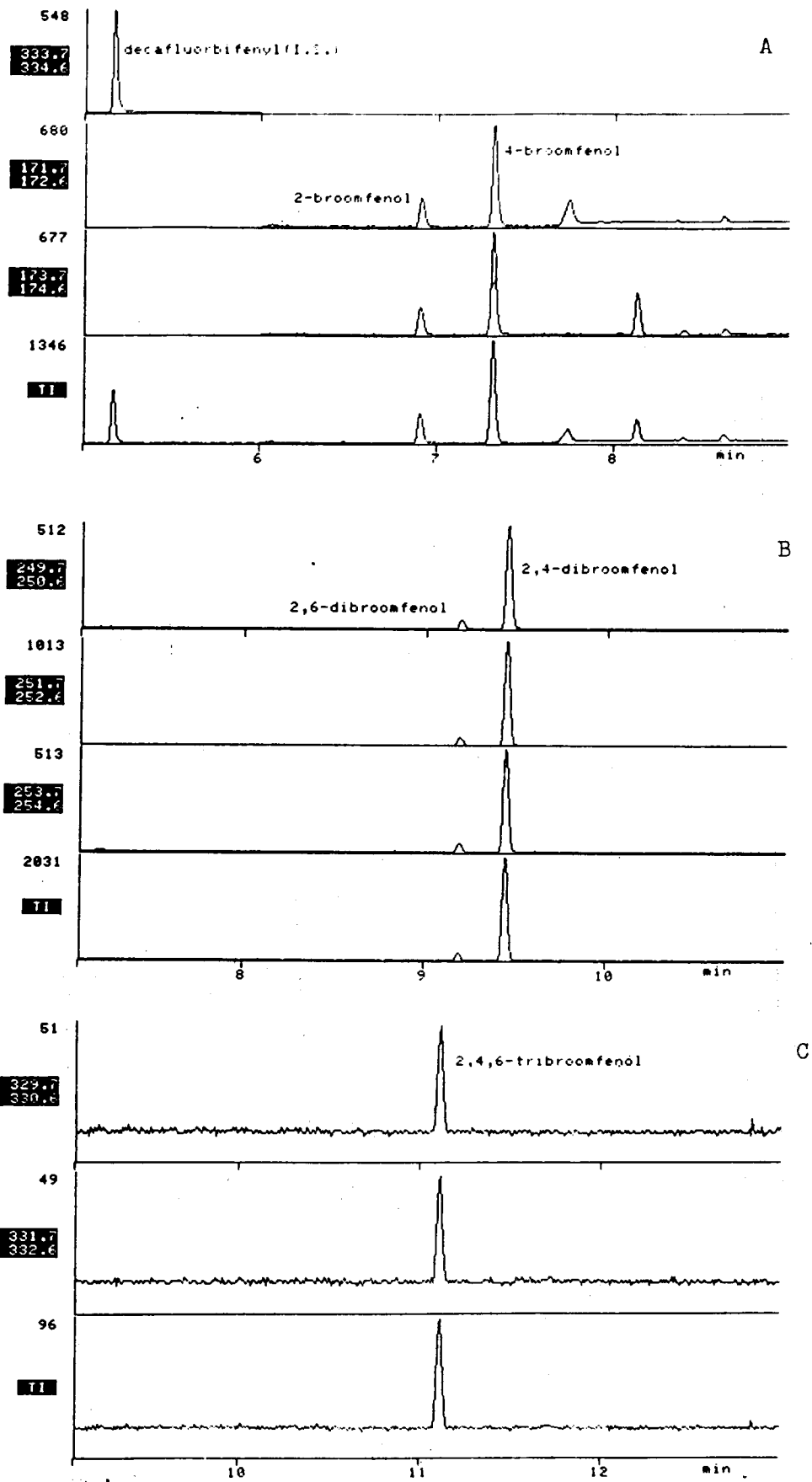


Fig. 5. SIM-chromatogrammen van broomfenolen in gecontamineerde gemarineerde haring. (TI is de totale ionenstroom bij de gescande massa's).