

CA 84-03

"DRINS" IN VIS UIT DE HOLLANDSE IJSSEL.

Mia Kerkhoff, Piet Otte, Arie de Vries en
Jacob de Boer.

CA 84-03

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

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

Afdeling: CHEMISCH ONDERZOEK

Rapport: CA 84-03
"DRINS" IN VIS UIT DE HOLLANDSE IJSSEL.

Auteur: Mia Kerkhoff, Piet Otte, Arie de Vries en
Jacob de Boer.

Project: 2-7133 - PCB's en pesticiden onderzoek.

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

Datum van verschijnen:

Inhoud:

SAMENVATTING.	
I INLEIDING.	p.1
II BEMONSTERING EN MONSTERVERWERKING.	p.2
III ANALYSE METHODE.	p.2
IV RESULTATEN.	p.3
V DISCUSSIE.	p.4
VI MENSELIJKE CONSUMPTIE.	p.5
VII CONCLUSIES.	p.6
VIII LITERATUUR.	p.6
TABELLEN EN FIGUREN.	
BIJLAGEN 1a, b, c, 2.	

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

MAK/vdW

2293096

"DRINS" IN VIS UIT DE HOLLANDSE IJSSEL

=====

SAMENVATTING.

Aal en blankvoorn uit de Hollandse IJssel en de polder Stolwijk zijn onderzocht op de aanwezigheid van 20 individuele chloorbifenylen en 23 andere organohalogeenvbindingen. In de Hollandse IJssel werden extreem hoge dieldringehalten aangetroffen: aal: 810 (1983), 1100 µg/kg (1982); blankvoorn: 21 µg/kg (1983). Ook endrin was in genoemde vissen aanwezig in ongewoon hoge concentraties. De aal uit de Hollandse IJssel bevatte weliswaar 40% minder chloorbifenylen dan die uit de Rijn, maar overschreed nog steeds de totaal-PCB norm van 5000 µg/kg. Door het totaalpakket van verontreinigende stoffen wordt de consumptiekwiteit van vis uit de Hollandse IJssel sterk aangetast. Uit de dringehalten van de blankvoorns bleek dat de drinverontreiniging zich niet tot in de polder Stolwijk had uitgebreid.

INLEIDING

In het verleden zijn kleiaanslibbingen (zellingen) langs de oevers van de Hollandse IJssel gebruikt als buitendijkse stortplaatsen voor zowel huishoudelijk als chemisch afval. De meest beruchte van deze vuilstorten is die onder de bebouwde Zellingwijk te Gouderak, waar in de periode 1956-1960 naast Rotterdams huisvuil afval gestort is van de petrochemische industrie, o.a. van de "drin"-fabrikage van Shell uit Pernis (1).

Onderzoekingen van het RIV en het IMG-TNO hebben aangetoond, dat in de kruipruimten van huizen uit deze wijk sterk verhoogde concentraties van aldrin, dieldrin, endrin, isodrin en HCB aanwezig zijn (2). Provinciale Waterstaat Zuid-Holland, het RID en de Grontmij N.V. hebben in de bodem en het grondwater aanzienlijke hoeveelheden koolwaterstoffen, polycyclische aromaten (PCA's), polychloorbifenylen (PCB's) en "drins" aangetroffen (1). Onderzoek van RWS-RIZA heeft uitgewezen, dat water en slib uit de Hollandse IJssel eveneens met deze stoffen vervuild zijn o.a. tengevolge van uittredend water en olie uit de vuilstort. Voorts blijkt ook het slib bij diverse andere stortplaatsen langs de Hollandse IJssel verontreinigd te zijn. Zeer hoge "drin" concentraties zijn behalve bij Gouderak o.a. ook aangetroffen bij de Kattendijkse polder (3).

Aangezien diverse van de in bodem, water en slib aangetroffen stoffen door vis geaccumuleerd worden, zijn door het RIVO in 1982 en 1983 aal en blankvoorn uit de Hollandse IJssel en een tweetal aangrenzende wateren onderzocht.

De verzamelnaam "drins" wordt gebruikt voor de aanduiding van de bestrijdingsmiddelen aldrin, dieldrin, isodrin, endrin en Telodrin. Het zijn breedspectrum insecticiden met een groot toepassingsgebied. Zij zijn gebruikt voor de bestrijding van bodeminsecten, de behandeling van zaden en gewassen, het insectbestendig maken van timmerhout (termieten) en kabels en de antimotbehandeling van wol en wolprodukten. De EPA heeft de toepassing van deze stoffen in de VS in 1972 verboden (4) en in de meeste landen van de Europese Gemeenschappen is het gebruik momenteel eveneens verboden of is slechts zeer beperkt gebruik toegestaan (5). Zo mag in Nederland endrin nog tot eind 1985 gebruikt worden voor speciale gewasbehandelingen (6).

"Drins" werden en worden, zij het in teruglopende hoeveelheden, geproduceerd door Shell Nederland Chemie B.V. te Pernis. Aldrin werd als eerste in produktie genomen in 1954, gevolgd door dieldrin in 1955 en endrin in 1957. Telodrin is in verband met zijn grote toxiciteit slechts korte tijd geproduceerd. In 1958 startte de proeffabriek en de feitelijke produktie vond plaats van 1961 tot en met 1965 (7). Voor de abnormale sterfte van de grote sterns en de eidereenden in de Waddenzee in die jaren bleek deze laatste stof verantwoordelijk te zijn (8). Drins behoren tot de cyclodieen bestrijdingsmiddelen, die bereid worden via een Diels-Alder additie van een dieen aan een dienofiel. De oriëntatie van de moleculen wordt bij deze reactie bepaald door de Woodward-Hoffmann regels voor orbital symmetrie, waardoor voornamelijk endo-isomeren gevormd worden. Aldrin ontstaat bij een reactie tussen norbornadien en hexachloorcyclopentadien. Door epoxidatie van aldrin ontstaat dieldrin. Uit hexachloornorbornadien en cyclopentadien kan isodrin gevormd worden, dat door epoxidatie wordt omgezet in endrin. Een additie van hexachloorcyclopentadien aan 2,5-dihydrofuran gevolgd door een verdere chlorering geeft Telodrin (9,10). Zie voor details ten aanzien van de synthese en de officiële chemische naamgeving bijlage 1a, 1b en 1c.

BEMONSTERING EN MONSTERVERWERKING

In het PCB-aalprogramma van 1982 (11) was een monster uit de Hollandse IJssel nabij Gouderak opgenomen. Het hoge "drin"-gehalte hierin leidde tot een herhaalde monsternamen in het voorjaar van 1983. Naast aal werd toen ook blankvoorn bemonsterd in de Hollandse IJssel, het Kattendijksblok en het Middelblok (fig.1), zodat enige informatie over de beïnvloeding van de vuilstortplaatsen op de verontreinigingsniveaus in vis uit het achtergelegen polderwater kon worden verkregen. Om een goed gemiddeld beeld van de verontreinigingsgraad te krijgen werd gestreefd naar monsters van 25 vissen, waardoor de spreiding in gehalten ten gevolge van de variatie in biologische parameters zoveel mogelijk uitgemiddeld zou worden. Helaas was dit niet altijd mogelijk en moest soms met een kleiner aantal vissen gewerkt worden. De bemonsteringen werden verzorgd door de Operationale Groep van de afdeling Sportvisserij en Beroepsbinnenvisserij van de Directie van de Visserijen. Van alle vissen werd zowel de lengte als het gewicht bepaald. De minimale, maximale en gemiddelde waarden van deze parameters staan vermeld in tabel 1. De vissen werden gefileerd en per vangplaats werd een mengmonster bereid door van ieder exemplaar een gelijke hoeveelheid visvlees te nemen en het vlees van de 25 vissen te zamen te homogeniseren. De homogenaten werden in glazen potten diepgevroren (- 20° C) bewaard totdat met de analyse werd aangevangen.

ANALYSE METHODE

Voor de extractie en clean-up werden dezelfde methoden toegepast als bij voorgaand aalonderzoek (11,12). Een Soxhletextractie werd gevolgd door een vetverwijderingsstap ($Al_2O_3 \cdot 5\%H_2O$) en een fractionering (SiO_2). Deze laatste stap geschiedde op LiChroprep SI 60 (25 - 40 μm , Merck no. 9390), waarbij 2 fracties werden verkregen. In deze beide fracties werden de gehalten van 20 individuele chloorbifenylen (fr.I) en 11 organochloorpesticiden (fr.I + fr.II) bepaald met behulp van capillaire gaschromatografie (zie tabel II en III). Om voor variaties ten gevolge van de injectie te kunnen corrigeren werd na fractionering Mirex als interne standaard toegevoegd (alleen in 1983 geschied). Totaal-PCBgehalten werden door extrapolatie verkregen (11).

GC-omstandigheden

Apparatuur	: Packard Becker gaschromatograaf (type 419 met Ni^{63} -ECD) uitgerust met een Varian 8000 autosampler en een integrator (Spectra Physics Autolab System I).
Kolom	: fused silica WCOT CP-Sil 8 CB; filmdikte 0,42 μm ; lengte 25 m; i.d. 0,25 mm.
Dragergas	: He, gassnelheid: $\pm 1,0$ ml/min, druk gecontroleerd 150 k Pa ~ 1 at.
Bypass	: (make up gas + detector purge) N_2 , 30 ml/min.
Temperatuur oven	: begin temp. 87° C (6 min); programmering met 32° C/min tot 215° C (4 min); eind temp. 215° C (90 min).
Temperatuur injector	: 240° C.
Temperatuur detector	: 305° C.
Injectie procedure	: volgens Grob; splitter open na 5 min, splitverhouding 1:10.

Het aalmonster van 1982 werd uitvoeriger onderzocht dan de overige vier monsters. Het vormde een onderdeel van een uitgebreide studie naar het voorkomen van tri-, tetra-, penta- en hexachloorbenzenen en pentachloorthioanisol (13). Om deze nogal vluchtige stoffen goed te kunnen bepalen werd een gewijzigde clean-up gebruikt, waarbij de fractionering en vetverwijdering tegelijkertijd op $Al_2O_3 \cdot 0,5 H_2O$ kolommen geschiedde.

GC-omstandigheden

Apparatuur : Packard Becker gaschromatograaf (type 433 met Ni^{63} -ECD).
Kolom : fused silica WCOT Carbowax 20 M TPA; filmdikte 0,4 μm ; lengte: 25 m; i.d. 0,25 mm.
Dragergas : He; gassnelheid \pm 1 ml/min, druk gecontroleerd 180 kPa \sim 1,2 atm.
Bypass : N_2 , 30 ml/min.
Temperatuur oven : begin temp $80^\circ C$ (8 min); programmering met $8^\circ C/min$ naar $160^\circ C$ (10 min); $160^\circ C$ (3 min); programmering met $25^\circ C/min$ naar $210^\circ C$ (2 min); eind temp $210^\circ C$ (60 min).
Temperatuur injector : $230^\circ C$.
Temperatuur detector : $300^\circ C$.
Injectie procedure : splitloos, splitter open na 0,5 min; splitverhouding 1:25.

Voor de bepaling van de chlordanen en de 2,4,2',4'-tetrabroomdifenyl-ether in datzelfde monster konden zowel de originele clean-up als de WCOT CP-Sil 8 CB kolom gebruikt worden. Alleen voor de kwantificering van heptachlor epoxide en oxychlordanen werd een CP-Sil 19 CB kolom gebruikt, omdat deze beide stoffen op een CP-Sil 8 CB stationaire fase niet gescheiden kunnen worden (14).

GC-omstandigheden

Apparatuur : Packard Becker gaschromatograaf (type 433 met Ni^{63} -ECD).
Kolom : fused silica WCOT CP-Sil 19 CB; filmdikte 0,2 μm ; lengte: 16 m; i.d. 0,22 mm.
Dragergas : He, flow \pm 0,7 ml/min, druk gecontroleerd 165 kPa \sim 1,1 atm.
Bypass : N_2 , 35 ml/min.
Temperatuur oven : begin temp. $80^\circ C/min$ (3 min); programmering met $35^\circ C/min$ naar $150^\circ C$ (2 min); programmering met $3^\circ C/min$ tot $216^\circ C$ (22 min); eind temp $216^\circ C$ (max 30 min).
Temperatuur injector : $230^\circ C$.
Temperatuur detector : $300^\circ C$.
Injectie procedure : volgens Grob; splitter open na 0,5 min; splitverhouding 1:20.

RESULTATEN

In de aal uit de Hollandse IJssel was het gehalte van dieldrin het hoogst gevolgd door de gehalten van diverse individuele chloorbifenylen (52, 95*, 101, 118, 138, 149, 153 en 180) en HCB (tabel II en III). Opmerkelijk was de aanwezigheid van endrin op een niveau, dat gelijk was aan dat van p,p'-DDE of p,p'-DDD, terwijl endrin

meestal niet in vis gevonden wordt omdat het relatief snel gemetaboliseerd en uitgescheiden kan worden. Hoewel ook in de blankvoorn uit de Hollandse IJssel hoge dieldringehalten voorkwamen waren de gehalten van de individuele chloorbifenylen en HCB in deze vis hoger. Ook het endringehalte was verhoudingsgewijs lager en bedroeg ongeveer de helft van het p,p'-DDDgehalte. De verschillen tussen de beide vissoorten komen beter tot uiting bij de gehalten op vetbasis (tabel IV). De DDT, QCB, HCB en HCH gehalten lagen op ongeveer hetzelfde niveau, terwijl in blankvoorn relatief meer PCB's en OCS aanwezig waren en in aal meer drins en HCBd.

In blankvoorn uit het Kattendijksblok en Middelblok van de polder Stolwijk waren de gehalten van endrin, HCBd, HCB, QCB, OCS en de chloorbifenylen minstens een orde van grootte lager dan in die uit de Hollandse IJssel en de gehalten van dieldrin en de DDT metabolieten waren circa zevenvoudig lager. Een verontreinigende invloed van de vuilstortplaatsen langs de Hollandse IJssel op vis uit de polder Stolwijk kon dus niet worden waargenomen. De HCH gehalten lagen in alle drie de wateren op ongeveer hetzelfde niveau, wijzend op een meer uniforme verspreiding van deze stoffen, waarvan het gebruik in Nederland is toegestaan.

DISCUSSIE

De in de Hollandse IJssel aanwezige aldrin en dieldrin hebben geleid tot voor Nederland extreem hoge dieldringehalten in aal (1100 en 810 $\mu\text{g}/\text{kg}$). In de Rijn, de Maas en hun zijrivieren hebben we wel eens maximale gehalten rond de 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vastgesteld, maar gemiddeld ligt het niveau daar op 40-50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, terwijl in wateren, die niet met deze rivieren in verbinding staan de aal meestal 20-30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bevat (15). Rond 1970 zijn als gevolg van dieldringebruik in de wolindustrie in Groot Brittannië vergelijkbare hoge dieldringehalten in aal (520-950 $\mu\text{g}/\text{kg}$) gemeten (16). Een dieldrinlozing van industriële aard veroorzaakte in de zestiger jaren in forel en baars uit Loch Leven (Schotland) zelfs een even hoge dieldrinverontreiniging (17). Uit het feit, dat deze beide vissoorten aanzienlijk minder vet zijn dan aal kan geconcludeerd worden dat het hier wel een zeer ernstige waterverontreiniging betrof, getuige ook de slechte toestand waarin de vis verkeerde. Onzorgvuldig werken met dieldrin / γ -HCH dompelbaden voor schapen veroorzaakte in Schotland in die zelfde tijd vissterften, waarbij in het spierweefsel van dode beekforel dieldringehalten van 700 tot 3400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ werden aangetroffen (17). Ook ten tijde van de stortingen in de Hollandse IJssel hebben zich diverse vissterften voorgedaan, maar dieldringehalten uit die tijd zijn niet bekend.

Omdat endrin relatief snel kan worden gemetaboliseerd en uitgescheiden, wordt het in vis zelden aangetroffen en zijn nauwelijks gegevens over deze stof in vis gepubliceerd. Koeman heeft bij zijn onderzoek naar de sterfte onder de grote sterns en de eidereenden in de Waddenzee in de periode 1965-1970 melding gemaakt van de aanwezigheid van endrin in mosselen tot (max 1200 $\mu\text{g}/\text{kg}$) uit het Nederlandse kustwater (8).

Met behulp van GC/MS is endrin aangetoond in vis uit de Wabash River (18). Naast endrin bleken daar een aantal andere bijzondere gechlorreerde koolwaterstoffen aanwezig te zijn, waaronder hexachloornorboreen, heptachloornorborene en hexachloorepoxynorborene. Deze drie stoffen waren al eens eerder geïdentificeerd in vis uit de Mississippi River (19). De eerste twee zijn tussenproducten van de endrinsynthese (zie bijlage 1b) en de epoxyverbinding is de metaboliet van hexachloornorboreen. De oorzaak van hun aanwezigheid was dan ook de in

Memphis gevestigde endrinfabriek. In het sediment van de haven nabij de Shellfabriek te Pernis zijn deze beide tussenprodukten, ook bekend als C-601 en C-773, door Wegman aangetroffen (20) en bij een door het IMG-TNO uitgevoerd onderzoek naar de lucht in de kruipruimten van een van de woningen te Gouderak zijn de beide stoffen eveneens geïdentificeerd (2). De kans, dat deze stoffen in vis uit de Hollandse IJssel voorkomen lijkt daarom groot. Aangezien bovendien voldoende onbekende pieken in de chromatogrammen (figuur 2, 3 en 4) aanwezig zijn zal in 1984 onderzocht worden of de drie genoemde stoffen ook in aal voorkomen. Tevens zal dan geprobeerd worden de identiteit van de andere onbekende pieken op te helderen, waarbij de in bijlage 2 vermelde bijprodukten van aldrin, dieldrin en endrin als leidraad zullen dienen.

Omdat cyclopentadien en hexachloorcyclopentadien, beide tussenprodukten van de drinsynthese, samen een Diels-Alder adduct (chlordene: 4,5,6,7,8,8-hexachloor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene) kunnen vormen, waaruit bij verdere chlorering heptachlor, *cis*- en *trans*-chlordane en *cis*- en *trans*-nonachlor kunnen ontstaan (9). Werd het aalmonster van 1982 op de aanwezigheid van deze verbindingen onderzocht. Alle gehalten waren laag en op vetbasis vergelijkbaar met die in kabeljauwlever uit de Noordzee (21). Het heptachlor epoxide gehalte was vergelijkbaar met de elders in Nederlandse aal gevonden waarden, terwijl de chlordanen in 2 tot 3 voudig hogere concentraties voorkwamen. Het is echter onvoldoende duidelijk of deze verhoging toevallig is of door een bijdrage vanuit de stort kan zijn veroorzaakt. Mocht dit laatste het geval zijn, dan is de hoeveelheid ten opzichte van de drinuitloging echter verwaarloosbaar klein.

Hoewel PCB's en HCB in de stort gevonden zijn (1) is dit uit de gevonden gehalten in de vis niet op te maken. De chloorbifenygehalten in de aal waren 40% lager als die in de Rijn en de samenstelling van de PCB verontreiniging vertoonde de meeste overeenkomst met die in de Rijn, Waal, Lek en Nieuwe Maas (11). De gehalten van HCB en de andere chloorbenzenen waren een factor 2 of meer lager dan die in het Rijn stroomgebied en waren even hoog als in het Amsterdam-Rijnkanaal. De 2,4,2',4'-tetrabroomdifenylether bleek aanwezig te zijn op een niveau dat ongeveer de helft bedroeg van het niveau in Rijn aal.

MENSELIJKE CONSUMPTIE

Aal uit de Hollandse IJssel overschrijdt de Nederlandse PCB norm van 5 mg/kg nog net en wordt daarmee officieel ongeschikt bevonden voor consumptie. Uit oogpunt van consumeerbaarheid is de drinverontreiniging in de vis uit dit water echter van veel ernstiger aard, maar Nederland heeft voor deze stoffen in visserijprodukten geen normen. Zweden, West-Duitsland en de Verenigde Staten hebben wel normen voor deze stoffen en ook voor HCB, waaraan de hier gevonden gehalten gerelateerd kunnen worden (22):

<u>Zweden</u> : aldrin + dieldrin	: 100 µg/kg op produktbasis voor
(uitgedrukt als dieldrin)	vis, schaal- en schelpdieren.
HCB	: 200 µg/kg op produktbasis voor
	vis, schaal- en schelpdieren.
<u>West-Duitsland</u> : aldrin + dieldrin	: 1000 µg/kg op vetbasis voor aal,
(uitgedrukt als dieldrin)	zalm, vislever, kuit en hom.
	500 µg/kg op vetbasis voor de overige
	visprodukten en schelpdieren.

endrin + γ -keto endrin : 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis voor alle
(uitgedrukt als endrin) visprodukten.
HCB : 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op vetbasis voor vis,
schaal- en schelpdieren.

Verenigde Staten: aldrin + dieldrin: 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis voor
alle visserijprodukten.
endrin : 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis voor
alle visserijprodukten.

Alle bovenstaande toleranties worden door de aal overschreden, terwijl bij de blankvoorn de gehalten alleen boven de West-Duitse dieldrin en HCB norm liggen. Samenvattend kan dus gesteld worden, dat de consumptie kwaliteit van vis uit de Hollandse IJssel sterk is aangetast. In het bijzonder de consumptie van vette vis, zoals aal moet ontraden worden.

CONCLUSIES

- De verontreinigingsproblemen bij vis uit de Hollandse IJssel worden voor waar het de gehalogeneerde stoffen betreft, vooral bepaald door het aanwezige dieldrin en endrin en in iets mindere mate door de PCB's en HCB.
- Van alle andere onderzochte stoffen werden geen afwijkende of verontrustende niveaus aangetroffen.
- Consumptie van aal uit de Hollandse IJssel moet worden ontraden.
- De drinverontreiniging heeft zich niet uitgebreid tot de oppervlaktewateren uit de polder Stolwijk.

LITERATUUR

1. 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.
2. 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.
3. Mol, G.A.J., 1983 - Onderzoek relatie vuilstorten en kwaliteit bodemslik Hollandse IJssel.
Rapport RIZA/OW-DZW, april 1983.
4. EPA, 1972 - Pesticides containing aldrin/dieldrin.
Federal Register Doc 72-9929, 26 June 1972.
5. Butijn, G.D., J.H. Koeman, 1977 - Evaluation of the possible impact of aldrin, dieldrin and endrin on the aquatic environment.
Report ENV/471/77, september 1977, prepared for the Commission of the European Communities - Environment and Consumer Protection Service.
6. Mondelinge mededeling Imminkhuizen Plantenziektkundige Dienst., Wageningen.
7. Jager, K.W., 1970 - Aldrin, dieldrin, endrin and Telodrin - An epidemiological and toxicological study of long-term occupational exposure.
Elsevier, Amsterdam.

8. Koeman, J.H., 1971 - Het voorkomen en de toxicologische betekenis van enkele chloorkoolwaterstoffen aan de Nederlandse kust in de periode van 1965 tot 1970. Proefschrift, april 1971.
9. Brooks, G.T., 1974 - Chlorinated insecticides - Vol.I Technology and application. Chapter 3 - Insecticides of the diene-organo-chlorine group. CRC Press Inc., Cleveland, Ohio.
10. Arent, H., 1978 - Reduction of aldrin, dieldrin and endrin contained in industrial effluents, taking into account the best technical means available. Report ENV/19/78, November 1977, prepared for the Commission of the European Communities - Environment and Consumer Protection Service.
11. Kerkhoff, M., A. de Vries, P. Otte, J. de Boer, 1983 - PCB onderzoek in rode aal uit Nederlandse wateren (1981, 1982). RIVO-rapport CA 83-07.
12. Kerkhoff, M. J. de Boer, A. de Vries, 1981 - 4 jaar PCB onderzoek in aal uit Nederlandse binnenwateren (1977-1980). RIVO-rapport CA 81-01.
13. Boer, J. de, 1983 - Onderzoek naar chloorbenzenen en pentachloorthioanisol in aal uit Nederlandse binnenwateren (1977-1982). RIVO-rapport CA 83-03.
14. Kerkhoff, M., P. Otte, 1983 - Organochlorine pesticides analysis on CP-Sil 19 CB columns. Chrompack News 10(3) 6-7 (1983).
15. Gegevens RIVO aalonderzoek 1977-1983.
16. Holden, A.V., 1973 - International cooperative study of organochlorine and mercury residues in wildlife, 1969-1971. Pestic. Monit. J. 7 (1), 37-52.
17. Holden, A.V., 1966 - Organochlorine insecticide residues in salmonid fish. J. of Applied Ecol. 3, 45-53.
18. Kuehl, D.W., E.N. Leonard, K.J. Welch, G.D. Veith, 1980 - Identification of hazardous organic chemicals in fish from the Ashtabula River, Ohio, and Wabash River, Indiana. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63 (6), 1238-1244.
19. 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.
20. 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.
21. Kerkhoff, M., P. Otte en J. de Boer, 1982 - Chlordane components in the North Sea - their origin and pathway. ICES paper CM 1982/E:57.
22. Nauen, C.E., 1983 - Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. FAO Fisheries Circular No.764.

TABEL 1 - Monstergegevens van aal (*Anguilla anguilla*) en blankvoorn (*Rutilus rutilus*) uit de Hollandse IJssel en omgeving.

	vangdatum	aan- tal	gewicht (g) min-max-gem	lengte (cm) min-max-gem	totaal vetgehalte (g/kg)
1. aal Hollandse IJssel (Gouderak)	11-05-'82	25	19-481-92	22-60-34	198
2. aal Hollandse IJssel (Gouderak)	01-06-'83	25	32-464-75	26-62-34	151
3. blankvoorn Hollandse IJssel (Gouderak)	03-05-'83	20	29-159-59	13-22-17	12
4. blankvoorn Kattendijksblok	03-05-'83	8	18-44-24	12-15-13	14
5. blankvoorn Middelblok	03-05-'83	25	28-131-60	13-21-17	9

TABEL II - Pesticidengehalten in aal en blankvoorn; uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis.

	aal H.IJ.82	aal H.IJ.83	blankvoorn H.IJ.83	blankvoorn K.blok '83	blankvoorn M.blok '83
dieldrin	1100	810	21	3	3
endrin	180	150	6	-	-
p,p'-DDE	130	120	16	3	1
p,p'-DDD	120	160	12	2	1
p,p'-DDT	21	24	< 2	-	-
Σ p,p'-DDT	270	300	28	5	2
α -HCH	20	12	0,6	0,3	0,3
γ HCH	70	74	4	3	3
OCS	75	88	19	0,2	0,1
HCBD	35	41	0,8	-	-
HCB	360	310	24	0,4	0,5
QCB	65	66	3	0,1	0,1
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	3				
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	24				
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	5				
1,2,4-trichloorbenzeen	13				
1,2,3-trichloorbenzeen	3				
pentachloorthioanisol	7				
<i>trans</i> -chlordane	10				
<i>cis</i> -chlordane	19				
<i>trans</i> -nonachlor	22				
oxychlordane	24				
Σ chlordanes	75				
heptachlor epoxide	9				
2,4,2',4' TBDE	70				

niet bepaald

-: beneden de detectiegrens $0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$.

TABEL III - Polychloorbifenyylgehalten in aal en blankvoorn; uitgedrukt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ op produktbasis.

nr'	structuur	aal H.IJ.82	aal H.IJ.83	blankvoorn H.IJ. '83	blankvoorn K.blok '83	blankvoorn M.blok '83
28	2,4,4'	110	65	?	?	?
52	2,5,2',5'	240	300	34	1,3	0,74
49	2,4,2',5'	89	140	20	0,80	0,49
44	2,3,2',5'	n.	190	22	0,86	0,27
95*	2,3,6,2',5'	310	370	83	2,5	1,7
101	2,4,5,2',5'	290	350	66	2,5	1,6
97	2,4,5,2',3'	41	69	17	0,48	0,31
87	2,3,4,2',5'	n.b.	74	11	0,66	0,38
151	2,3,5,6,2',5'	42	66	12	0,43	0,35
149	2,3,6,2',4',5'	210	250	54	1,7	1,4
118	2,4,5,3',4'	370	370	56	2,0	1,2
153	2,4,5,2',4',5'	410	420	73	2,6	2,3
141	2,3,4,5,2',5'	29	47	10	0,43	0,48
138	2,3,4,2',4',5'	410	390	58	2,4	2,0
187	2,3,5,6,2',4',5'	170	110	12	0,44	0,41
128	2,3,4,2',3',4'	67	67	10	0,42	0,40
180	2,3,4,5,2',4',5'	180	170	32	1,1	1,2
170	2,3,4,5,2',3',4'	69	73	14	0,41	0,53
201	2,3,4,5,2',3',5',6'	24	22	8	0,13	0,12
194	2,3,4,5,2',3',4',5'	11	16	3	0,14	0,18
Σ "20"		3070	3560	600	21,2	16,1
totaal-PCB	0	5000	5500	920	33	25

IUPAC nummer.

* nr 95 valt samen met nr 66 een tetrachloorbifenyyl.

0 geëxtrapoleer uitgaande van de som van 20 chloorbifenylen.

n.b. niet bepaald ivm storing p,p'-DDE

n. niet bepaald ivm aanwezigheid onbekende verbinding.

? niet bepaald ivm achtergrond storing.

TABEL IV - Chloorbifenyyl en pesticidengehalten in aal en blankvoorn;
uitgedrukt in µg/kg op vetbasis.

	aal H.IJ. '82	aal H.IJ. '83	blankvoorn H.IJ. '83	blankboorn K.blok '83	blankvoorn M.blok '83
CB28	560	430	?	?	?
CB52	1 210	1 980	2 930	90	80
CB101	1 460	2 340	5 690	170	170
CB118	1 870	2 440	4 830	140	130
CB153	2 070	2 770	6 290	180	240
CB138	2 070	2 580	5 000	160	220
CB 180	910	1 130	2 760	70	130
Totaal-PCB	25 000	36 000	79 000	2 300	2 700
dieldrin	5 600	5 400	1 810	240	300
endrin	910	970	530	-	-
p,p'-DDE	660	810	1 380	180	150
p,p'-DDD	610	1 060	1 030	150	120
p,p'-DDT	110	160	< 200	-	-
Σ p,p'-DDT	1 360	2 030	2 410	330	270
α-HCH	100	79	53	21	33
γ-HCH	350	490	380	210	280
QCB	330	440	290	10	12
HCB	1 820	2 020	2 070	31	63
HCBD	180	270	69	-	-
OCS	380	580	1 640	16	16

? niet bepaald ivm achtergrond storing.

- < 0,1 µg/kg op produktbasis ~ < 10 µg/kg op vetbasis.

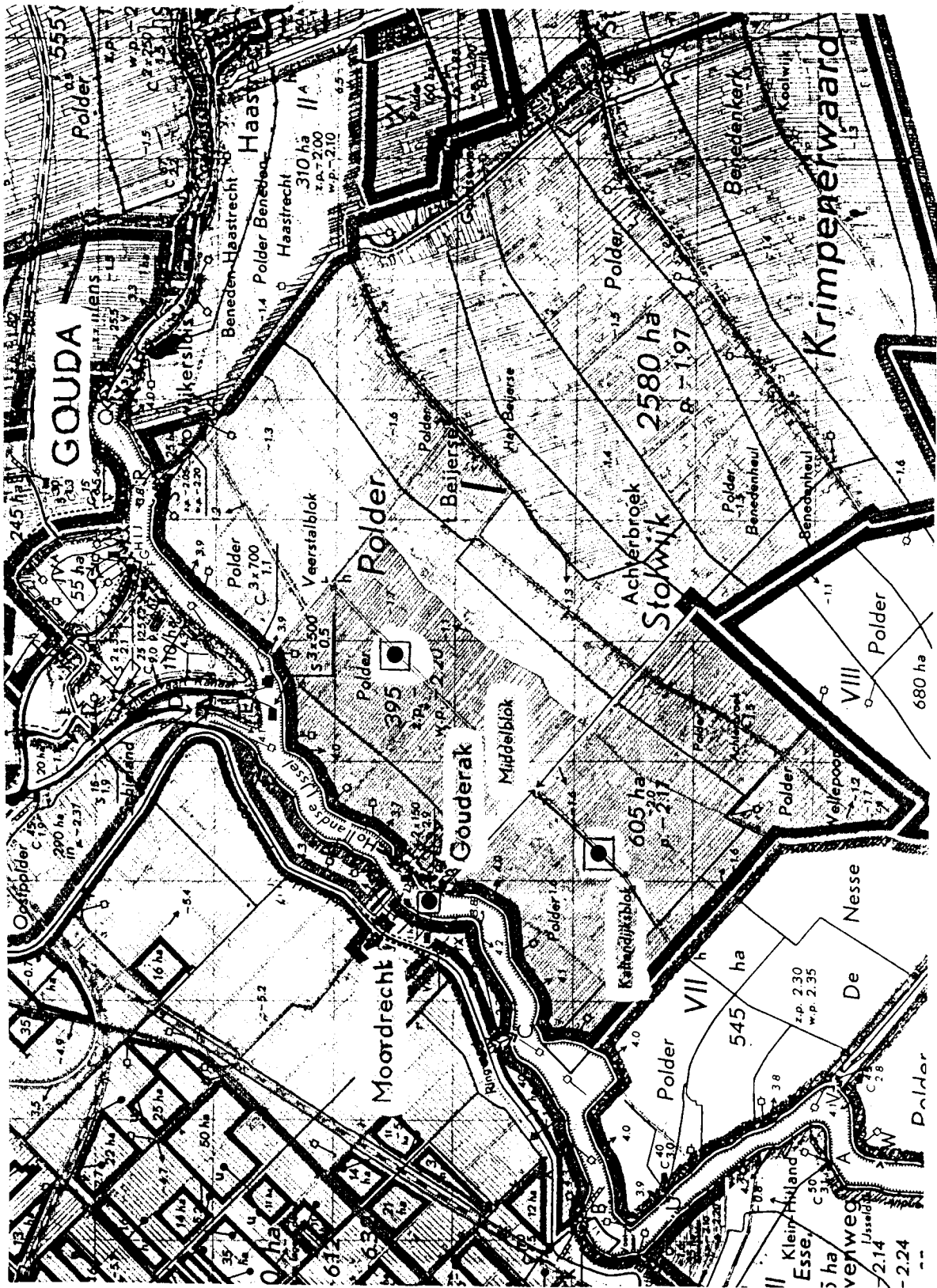


Fig. 1 - Monsterpunten "drin"-onderzoek in aal en blankvoorn.

Fig.2
 Chromatogram Aal 1982
 Hollandse IJssel, Gouderak
 1e fractie, CP-Sil 19 CB

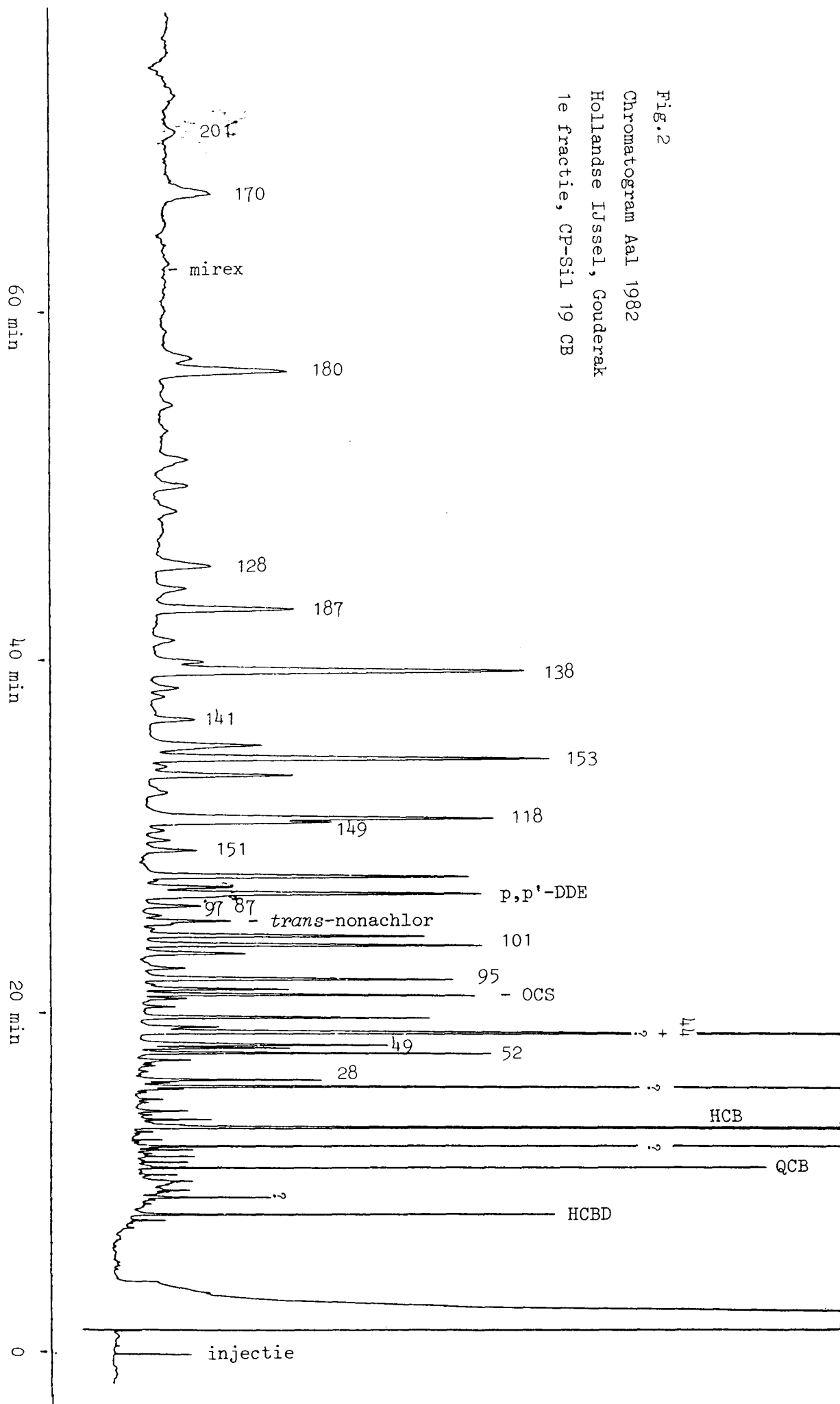
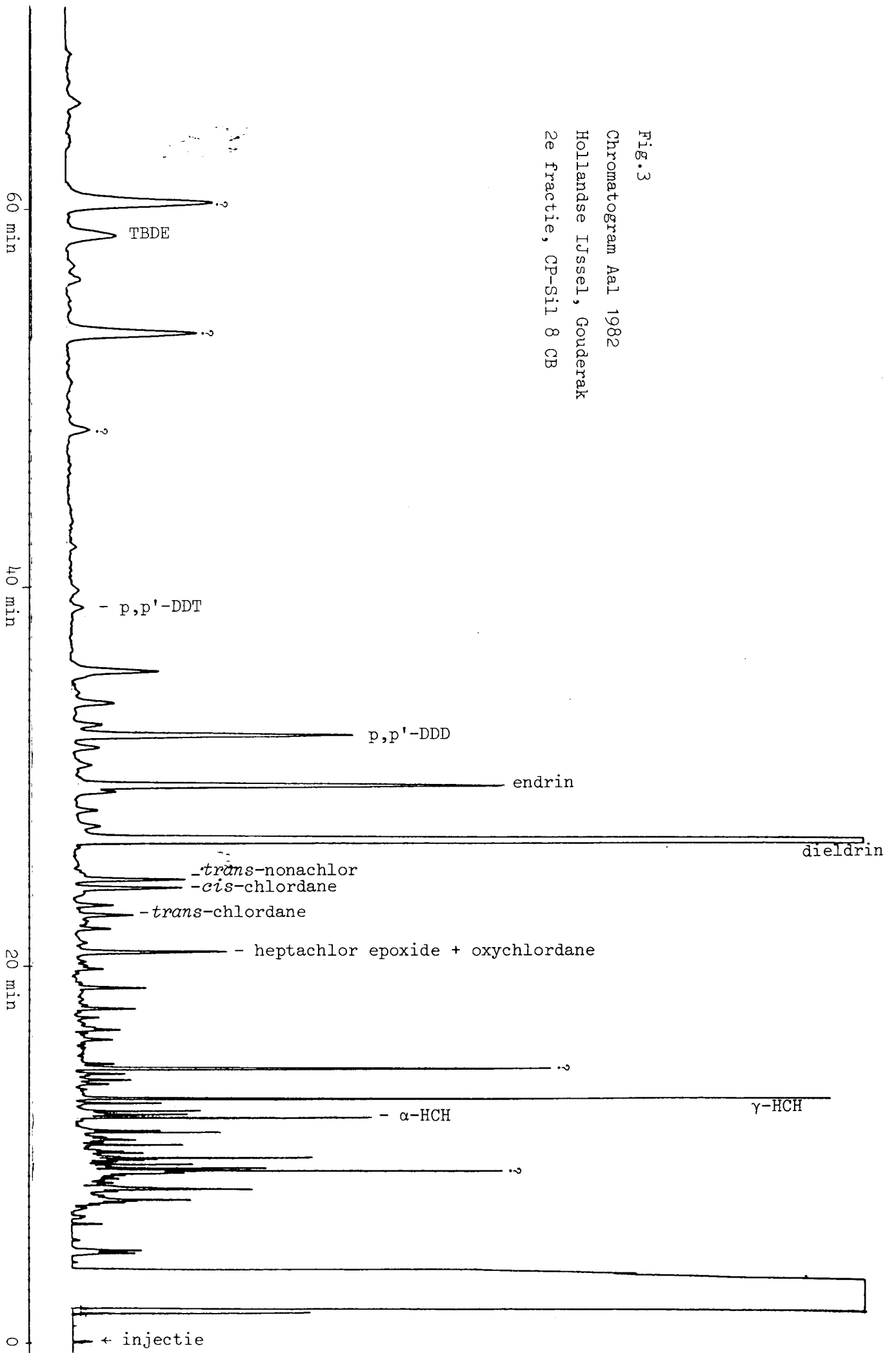


Fig. 3
Chromatogram Aal 1982
Hollandse IJssel, Gouderak
2e fractie, CP-Sil 8 CB



α START DEC01'82 12:13

0

20 min

40 min

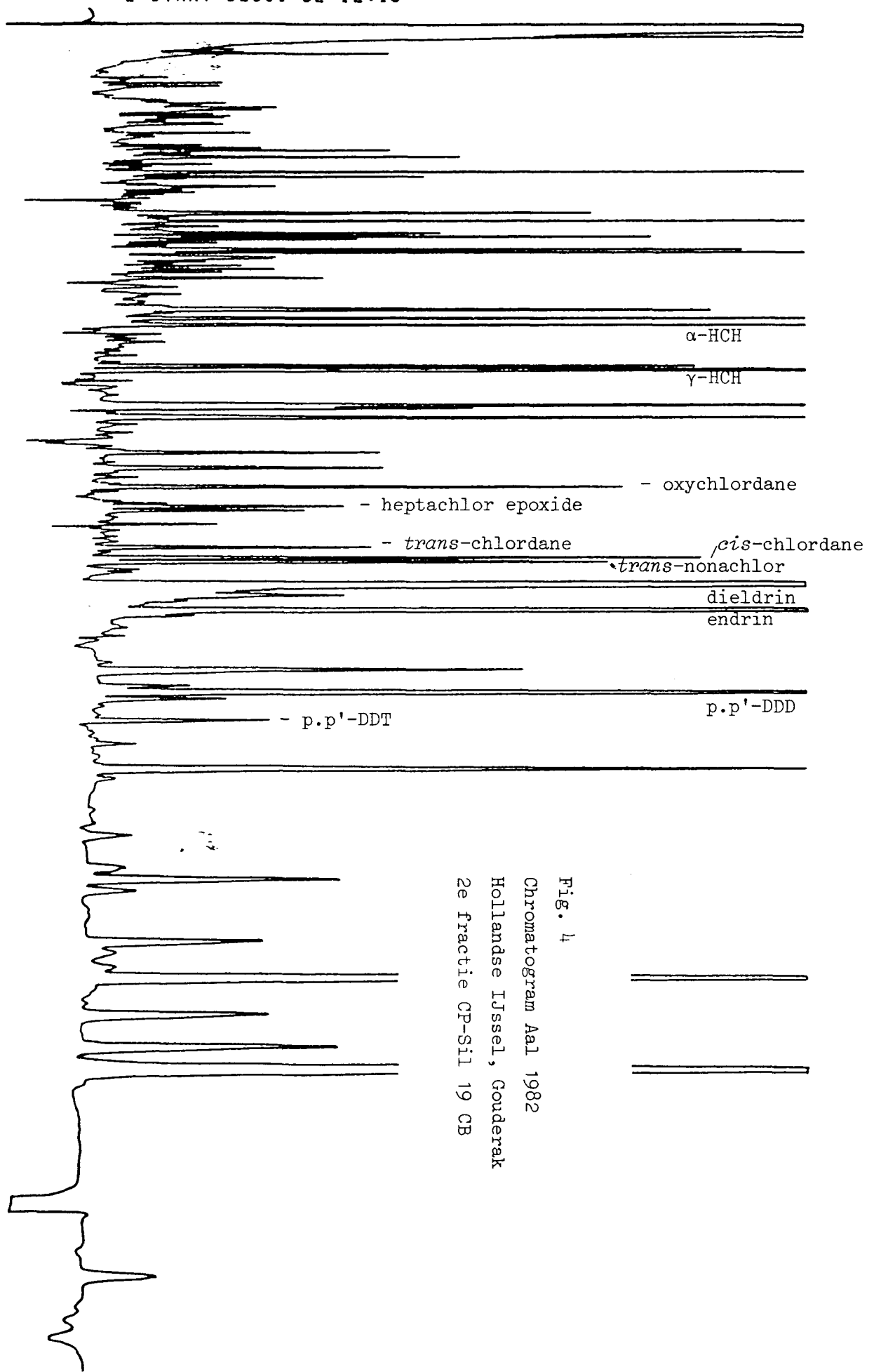
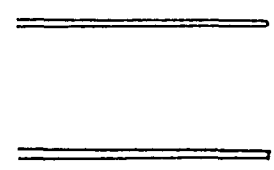
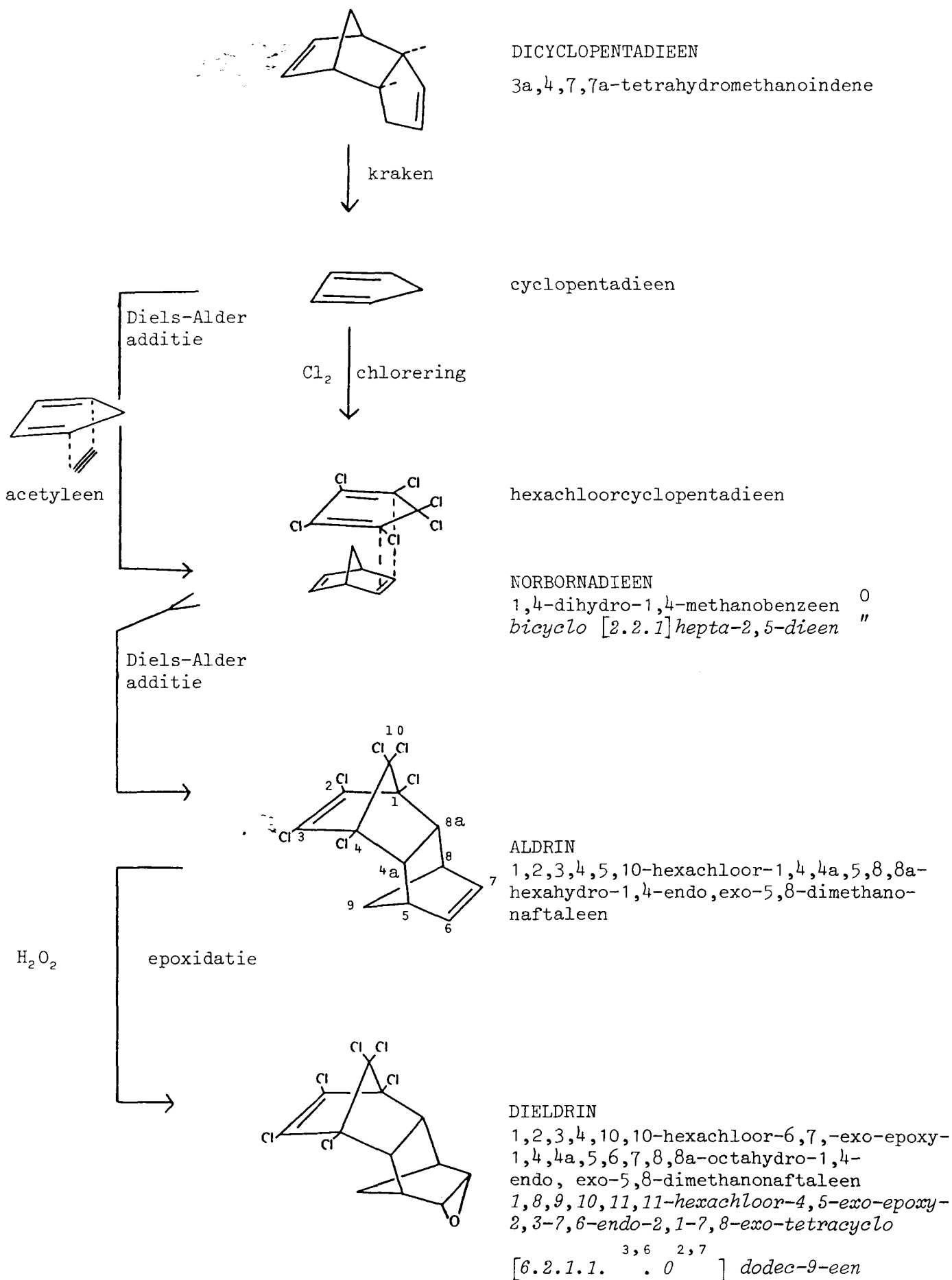


Fig. 4
 Chromatogram Aa1 1982
 Hollandse IJssel, Gouderak
 2e fractie CP-Sil 19 CB

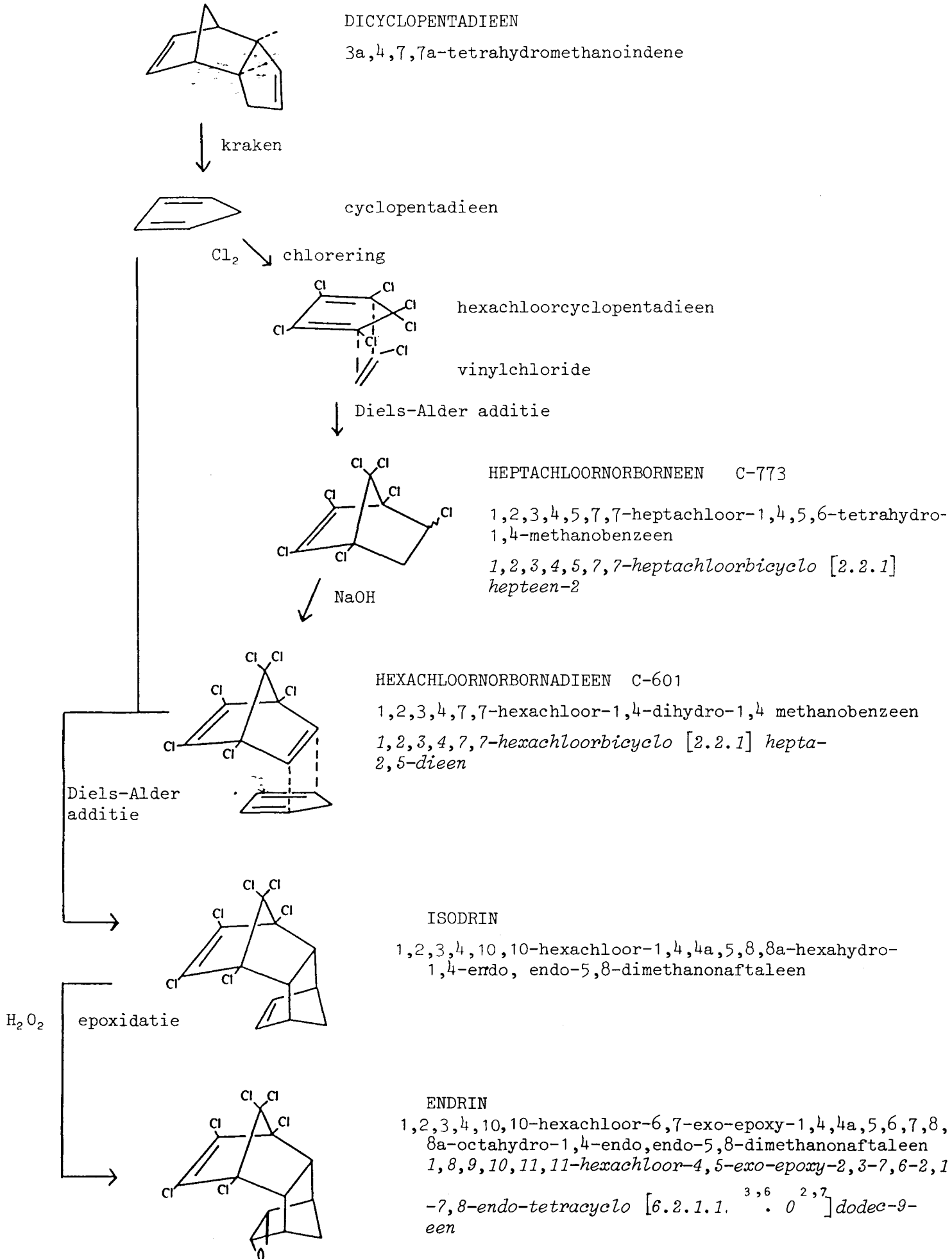




⁰ Systematische nomenclatuur.

" Polycyclonomenclatuur

Productieproces van Endrin via Isodrin (9,10)



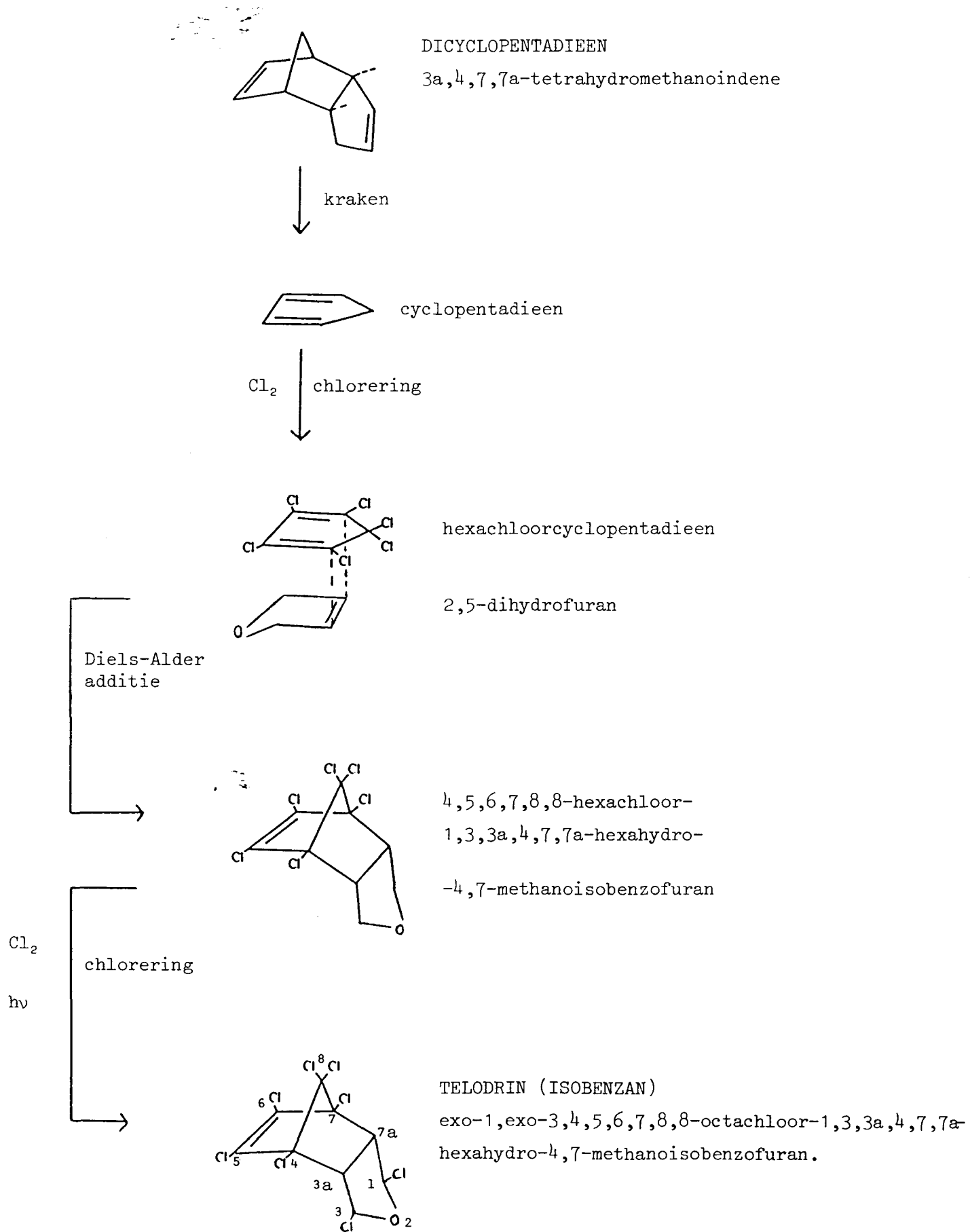
Productieproces van Telodrin (9)

TABLE 15

Composition of Typical Production Batches of Technical Aldrin, Technical Dieldrin, and Technical Endrin (for definitions see text)

Technical Aldrin	
Component	% by weight
HHDN	85
Other polychlorohexahydro-dimethanonaphthalenes	3
HHDN diadduct	3
Bicycloheptadiene	1
Hexachlorocyclopentadiene	1
Hexachlorobutadiene	3
Hexachloroethane	2
Octachlorocyclopentene	2
Technical Dieldrin	
HEOD	83
Other polychloroepoxyoctahydro-dimethanonaphthalenes	2
Hexachloroethane	1
Octachlorocyclopentene	2
Carbonyl compounds	4
Benzene	0.4
Acetic acid	0.3
Balance	7.3
Technical Endrin	
Endrin	96.6
HEOD	0.42
HHDN	0.03
Isodrin	0.79
1,2,3,4,7,7-hexachloro-1,4-dihydro-1,4-methanobenzene (hexachloronorbornadiene)	0.03
1,2,3,4,5,7,7-heptachloro-1,4,5,6-tetrahydro-1,4-methanobenzene (heptachloronorbornene)	0.08
1,2,3,4,5-pentachloro-7-oxo-1,4,5,6-tetrahydro-1,4-methanobenzene	0.09
Endrin half-cage ketone (Δ -keto-endrin; $C_{12}H_8Cl_6O$)	1.57
Endrin aldehyde ($C_{12}H_8Cl_6O$)	<0.05
Acidity (calculated as HCl)	0.18
Unidentified components	0.12

Data by courtesy of the Shell International Chemical Company