

CA 81-05

PCB EN PESTICIDEN ONDERZOEK IN KABELJAUW
EN HEEKLEVER UIT DE NOORDZEE EN DE ATLANTISCHE
OCEAAN IN DE PERIODE 1974 - 1980

Mia Kerkhoff, Jacob de Boer, Arie de
Vries, Jos Geerdes.

CA 81-05

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

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

Afdeling: CHEMISCH ONDERZOEK

Rapport: CA 81-05
PCB EN PESTICIDEN ONDERZOEK IN KABELJAUW-
EN HEEKLEVER UIT DE NOORDZEE EN DE ATLAN-
TISCHE OCEAAN IN DE PERIODE 1974 - 1980.

Auteur: Mia Kerkhoff, Jacob de Boer, Arie de
Vries, Jos Geerdes.

Project: 7121 - Organische microverontreinigingen

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

Datum van verschijnen: Mei 1981

Inhoud:	SAMENVATTING	Pag.	1
	INLEIDING		1
	MONSTERNAME		2
	ANALYSE		2
	RESULTATEN		3
	DISCUSSIE	PCB's	3
		Pesticiden	5
		Consumeerbaarheid	5
		Bio-accumulatie	5
	REFERENTIES		7
	TABELLEN		
	FIGUREN		

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

2986257
isw = 1896740

PCB EN PESTICIDEN ONDERZOEK IN KABELJAUW- EN HEEKLEVER UIT DE NOORDZEE EN DE ATLANTISCHE OCEAAN IN DE PERIODE 1974 - 1980.

=====

SAMENVATTING

In de periode 1974 - 1980 is de verontreiniging van PCB's en de meeste pesticiden in kabeljauwlever uit het zuidelijk, centraal en noordelijk gedeelte van de Noordzee constant geweest. Onderzoekingen van 1980 met behulp van capillaire gaschromatografie maken een correctie op eerder verschaft PCB resultaten nodig: PCB gehalten in kabeljauwlever uit de zuidelijke Noordzee liggen tussen de 10 en 15 mg/kg, die in de centrale Noordzee tussen 4 en 6 mg/kg en die in de noordelijke Noordzee tussen 0,5 en 1,5 mg/kg. Heeklever uit de Atlantische Oceaan heeft ongeacht de vangplaats een PCB gehalte van 2 tot 3 mg/kg. De gehalten van 17 PCB componenten werden vastgesteld ten opzichte van de individuele verbindingen. Naar schatting bepalen deze 17 samen 50 tot 55 % van het totale PCB gehalte. De hoogste gehalten werden gevonden voor twee hexachloorbifenylen: nr. 138 (2, 3, 4 - 2', 4', 5') en nr. 153 (2, 4, 5 - 2', 4', 5'), die ieder circa 10 % van het totale PCB gehalte bepalen. Verschillen in de samenstelling van de PCB verontreiniging in kabeljauwlever in de Noordzee zijn niet aangetroffen.

Alleen voor dieldrin wordt in de zuidelijke Noordzee een afname waargenomen. Gezien de stabiliteit in de niveau's van alle andere pesticiden lijkt het niet nodig vaker dan eens per 2 tot 5 jaar een analyse uit te voeren. Door de hoge PCB gehalten wordt de consumptiewaarde van vooral lever uit de zuidelijke Noordzee aangetast.

Bio-accumulatiefactoren voor de organochloorverbindingen variëren tussen de 10^4 en 10^7 afhankelijk van de betreffende verbinding.

INLEIDING

In het kader van de ICES "Working Group on Marine Pollution Baseline and Monitoring Studies" is in 1974/75 begonnen met een onderzoek naar het voorkomen van PCB's en pesticiden in kabeljauw- en heeklever afkomstig van verschillende gebieden in de Noordzee en de Atlantische Oceaan. Dit onderzoek is in de daarop volgende jaren voortgezet en heeft tot nu toe 5 keer plaats gevonden. Bij de eerste 4 analyses werden de PCB gehalten gaschromatografisch bepaald op gepakte kolommen (1, 2, 3, 4). Ontwikkelingen in de analytische chemie hebben echter geleid tot de introductie van capillaire kolommen, waardoor de detectie van organochloorverbindingen verbeterd is. Door het zoveel groter scheidend vermogen van capillaire kolommen kunnen de vele polychloorbifenylen afzonderlijk gedetecteerd en gekwantificeerd worden. Van de theoretisch mogelijke 209 individuele PCB's worden er in industriële mengsels ongeveer 120 aangetroffen (5). Die 120 verbindingen gedragen zich verschillend in het milieu en de PCB patronen, die in de diverse monsters worden aangetroffen kunnen afwijken van de samenstelling van de industriële mengsels. Dit beïnvloedt uiteraard het PCB gehalte en het is daarom beter PCB gehalten van afzonderlijke componenten vast te stellen in plaats van een totaal PCB gehalte ten opzichte van een industrieel mengsel, zoals tot op heden meestal gebruikelijk is.

Bij het onderzoek van 1979/80 is een capillaire kolom gebruikt en zijn de PCB gehalten bepaald ten opzichte van een standaard met afzonderlijke verbindingen. De resultaten van dit laatste onderzoek geven aan dat een correctie op vroegere via gepakte kolommen verkregen PCB gehalten nodig is. Naast een rapportage van de nieuwste gegevens zal daarom een kritische beschouwing van de resultaten van 1974 tot en met 1980 gegeven worden.

MONSTERNAME

De volgende monsters werden voor onderzoek gebruikt:

- kabeljauwlever, zuidelijke Noordzee (52°35'N, 4°25'E), 26 oktober 1979 (5 stuks) en 1 november 1979 (20 stuks).
- kabeljauwlever, centrale Noordzee (55°30'N, 4°15'E), 12 februari 1980 (27 stuks).
- heeklever, Lands End (50°0'N, 5°0'W), maart 1980 (32 stuks).

De exacte gegevens van de vissen staan vermeld in tabel I.

De levers werden uit de vissen genomen en afzonderlijk ingevroren. Vlak voor de analyse werden de levers ontdooid en met de Sorvall mixer gehomogeniseerd. Per vangplaats werden mengmonsters gemaakt door van iedere lever 10 g te nemen, deze bij elkaar te voegen en te homogeniseren.

ANALYSE

5 g van een gehomogeniseerd levermonster werd met Na₂SO₄ gewreven en in een Soxhlet apparaat geëxtraheerd met pentaan, waarna zuivering via Al₂O₃ . 5 % H₂O geschiedde, gevolgd door een fractionering op een silicagelkolom (6). Beide fracties werden gaschromatografisch onderzocht op capillaire kolommen. Alle analyses vonden in duplo plaats.

De PCB gehalten werden bepaald ten opzichte van een standaard met 27 individuele componenten, welke in het kader van de LAC-Stuurgroep "Visverontreiniging" waren aangeschaft bij de firma's Analabs en Chrompack of werden verkregen van prof. C.A. Wachtmeister van de Universiteit van Stockholm (☆).

De PCB standaard was als volgt samengesteld:

Piek- nummer	Ballschm. nummer	PCB	Piek- nummer	Ballschm. nummer	PCB
1	52	2,5-2',5'	15	149 ☆)	2,3,6-2',4',5'
2	49	2,4-2',5'	16	140	2,3,4-2',4',6'
3	44	2,3-2',5'	17	153	2,4,5-2',4',5'
4	103	2,4,6-2',5'	18	132 ☆)	2,3,4-2',3',6'
5	95 ☆)	2,3,6-2',5'	19	141	2,3,4,5-2',5'
6	121	2,4,6-3',5'	20	138	2,3,4-2',4',5'
7	155	2,4,6-2',4',6'	21	187 ☆)	2,3,5,6-2',4',5'
8	101	2,4,5-2',5'	22	128	2,3,4-2',3',4'
9	119	2,4,6-3',4'	23	185	2,3,4,5,6-2',5'
10	97	2,4,5-2',3'	24	202	2,3,5,6-2',3',5',6'
11	87	2,3,4-2',5'	25	180 ☆)	2,3,4,5-2',4',5'
12	136	2,3,6-2',3',6'	26	170 ☆)	2,3,4,5-2',3',4'
13	154	2,4,5-2',4',6'	27	201 ☆)	2,3,4,5-2',3',5',6'
14	151	2,3,5,6-2',5'			

De concentratie van iedere polychloorbifenyyl bedroeg 0,32 µg/ml. Voor injectie werd deze oplossing 1 op 10 verdund.

G.C. omstandigheden: WCOT CP-Sil 7, filmdikte 0,4 µm

lengte: 25 m, i.d.: 0,25 mm

dragergas: He (+ 1,5 ml/min); druk gecontroleerd:
150 kPa ~ 1,5 atm

bypass (make up gas + detector purge): 75 ml/min
Ar/CH₄ (5 %)

splitloze injectie; splitter open na 2 min;

splitverhouding: 1 : 25

temperatuur: oven : 83 °C (3 min); temperatuurpro-
grammering met 33 °C/min tot 215 °C (4
min); handhaving 215 °C (+ 35 min).

injector: 230 °C

detector: 305 °C

De pesticiden gehalten werden onder dezelfde gaschromatografische omstandigheden bepaald als de PCB gehalten.

Om de resultaten met die van de vorige jaren te kunnen vergelijken werden tevens PCB gehalten bepaald op een NPGS kolom. De gehalten werden berekend ten opzichte van Aroclor 1260 gebruikmakend van één piek met een relatieve retentietijd van 1,32 ten opzichte van p,p'-DDE.

G.C. omstandigheden: 3 % NPGS op Gaschrom Q 100-200 mesh
lengte: 1,5 m i.d. 2 mm
dragergas: 15 ml/min Ar/CH₄ (5 %)
bypass: 55 ml/min Ar/CH₄ (5 %)
temperatuur: oven : 215 °C
injector: 225 °C
detector: 305 °C

RESULTATEN

Van de 27 in de PCB standaard aanwezige componenten zijn 17 componenten gekwantificeerd en de resultaten hiervan zijn gegeven in tabel II. Bij de verslaglegging wordt gebruik gemaakt van een nummering volgens de IUPAC regels, zoals door Ballschmiter en Zell is voorgesteld (5). Van de tien niet gekwantificeerde PCB's zijn de nummers 119, 121, 136, 140, 154, 155 en 185 niet aanwezig. Pieken met dezelfde retentietijd als 2,3,5,6-2',3',5',6'-octachloorbifenyyl (nr. 202) blijken afkomstig te zijn van een heptachloorbifenyyl (7) en ook ten aanzien van de identificatie van nr. 103 en nr. 132 bestaat enige twijfel.

De hoogste gehalten binnen de groep van de PCB's worden waargenomen voor de hexachloorbifenylen nr. 153 (2,4,5-2',4',5') en nr. 138 (2,3,4-2',4',5'). Verder worden belangrijke bijdragen geleverd door nr. 180 (2,3,4,5-2',4',5'), nr. 101 (2,4,5-2',4'), nr. 187 (2,3,5,6-2',4',5') en nr. 95 (2,3,6-2',5'), waarbij deze laatste bijdrage is samengesteld uit die van nr. 95 zelf en van een tetrachloorbifenyyl, naar alle waarschijnlijkheid nr. 66 (7).

De PCB gehalten, welke via de oude methode op een 3 % NPGS kolom ten opzichte van Aroclor 1260 verkregen zijn, worden op produktbasis in tabel III vergeleken met de resultaten van de voorafgaande jaren. Alle pesticiden gehalten van de afgelopen onderzoeken zijn in tabel IV en V weergegeven op produktbasis terwijl van het laatste onderzoek (1979/80) de gehalten op vetbasis gegeven worden in tabel VI.

DISCUSSIE

PCB's:

De capillaire gaschromatografie heeft van 17 afzonderlijke PCB's betrouwbare gehalten opgeleverd. Het chromatogram (figuur 1) toont echter dat nog meer PCB componenten aanwezig zijn. Om nu een idee te krijgen van het totaal PCB gehalte is een schatting gemaakt, waarbij is aangenomen dat in een chromatogram een niet in de standaard aanwezige PCB dezelfde response zal hebben op de ECD als een naastliggende component. Het aldus geschatte totaal PCB gehalte blijkt voor kabeljauwlever uit de zuidelijke Noordzee 13 mg/kg te zijn en met de tijdens dit onderzoek aanwezige componenten wordt 6,9 mg/kg dat wil zeggen 50 tot 55 % van het totale PCB gehalte bepaald (zie tabel VII).

Opvallend is dat in de visleveren de belangrijkste bijdragen aan het totaal PCB gehalte geleverd worden door veelal dezelfde PCB componenten als bij de aal. De beide hexachloorbifenylen nr. 138 en nr. 153 dragen ieder circa 10 % bij aan het totaal PCB gehalte. Andere componenten, die in belangrijke mate het totaal PCB gehalte bepalen zijn gerangschikt naar intensiteit de nummers 118, 95 + 66, 180, 101, 110 + 77, 99. Hiervan zijn de niet in de standaard aanwezige nummers 118 (2,4,5-3',4'), 110 (2,3,6-3',4'), 77 (3,4-3',4') en 99 (2,4,5-2',4') met uitzondering van nr. 77 niet commercieel verkrijgbaar,

waardoor het op korte termijn niet zo eenvoudig zal zijn om de exacte gehalten van deze verbindingen vast te stellen.

Vier van de acht belangrijkste PCB componenten in de vislevers maken deel uit van de selectie van 6 componenten (nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180), die op grond van een aantal criteria door ons worden aanbevolen voor routinematige bepalingen (8). De gehalten van nr. 28 en nr. 52, die vooral representatief zijn voor vervuiling met laag gechlloreerde bifenylen zijn in de levers aan de lage kant in tegenstelling tot bijvoorbeeld in de aal uit de rivier de Rijn. De 6 geselecteerde PCB's bepalen samen circa 34 % van het totaal PCB gehalte in de kabeljauw- en heeklevers. Indien het criterium van de absolute scheiding van PCB's op de capillaire kolom minder strikt gehanteerd wordt, valt te overwegen de selectie van 6 uit te breiden met bijvoorbeeld nr. 118 al dan niet in combinatie met nr. 149, nr. 95 + nr. 66 en nr. 77 + nr. 110. Door het toepassen van de capillaire gaschromatografie wordt ook informatie verkregen over de samenstelling van de PCB verontreiniging. Bij het aalonderzoek kwam een grote verscheidenheid in PCB samenstelling naar voren, die in relatie bleek te staan met de vangplaats. Een dergelijke verscheidenheid in de PCB samenstelling wordt bij de kabeljauw- en heeklevers niet waargenomen. Om de PCB samenstelling nader te bestuderen is dezelfde werkwijze toegepast als bij het aalonderzoek en is de verhouding van de gehalten van nr. 52, 95 + 66, 101, 138 en 180 ten opzichte van het gehalte van nr. 153 bepaald. Deze quotiënten die in tabel VIII gegeven zijn laten evenals de chromatogrammen zien dat de samenstelling van de PCB vervuiling in de drie onderzochte gebieden, zuidelijke en centrale Noordzee en de Atlantische Oceaan bij Lands End vrijwel gelijk is. Alleen de bijdrage van nr. 180 (2,3,4,5-2',4',5' heptachloorbifenyyl) lijkt in de heeklever bij Lands End toch iets groter te zijn dan in de kabeljauwlever van de Noordzee wijzend op een iets grotere bijdrage van hoger gechlloreerde bifenylen zoals Clophen A 60 of Aroclor 1260. De PCB samenstelling in de Noordzee kabeljauwlevers lijkt het meest op die van de aal uit de Waddenzee, terwijl ook met de aal van het kustwater bij IJmuiden en die uit de Grevelingen een redelijk goede overeenkomst gevonden wordt (zie tabel VIII) (6).

Van de drie onderzochte leverhomogenaten wordt in tabel II naast de som van 17 componenten ook een totaal PCB gehalte verschaft, dat op basis van een 50 tot 55 % bijdrage van de 17 componenten tot stand gekomen is. Worden deze totaal PCB gehalten vergeleken met de via de NPGS methode verkregen waarden dan blijken de laatste een factor 1,4 tot 1,8 maal hoger te zijn. Zoals ook al bij de aalonderzoekresultaten naar voren gekomen is, is de NPGS methode eigenlijk gebaseerd op de aanwezigheid van nr. 153 in zowel monsters als Aroclor 1260 standaard. Bij de aal bleken de NPGS gehalten door een afwijkende PCB samenstelling zowel boven (in de Grevelingen) als beneden (in de Rijn) het werkelijke PCB gehalte te kunnen liggen. Het kabeljauwleveronderzoek heeft met de NPGS methode gehalten opgeleverd die boven de werkelijke PCB gehalten liggen en de resultaten van de afgelopen onderzoekingen zijn daarom uitsluitend bruikbaar voor het vaststellen van een trend in de verontreiniging. Uit de in tabel III samengevatte PCB gehalten (NPGS methode) blijkt dat de PCB verontreiniging in de diverse delen van de Noordzee sinds 1974 min of meer stabiel geweest is. Het niveau van de PCB verontreiniging moet uiteraard met behulp van de verkregen gegevens gecorrigeerd worden en bedraagt in kabeljauwlever uit de Noordzee (zie figuur 2):

zuidelijk deel :	10	-	15	mg/kg
centraal deel :	4	-	6	mg/kg
noordelijk deel:	0,5	-	1,5	mg/kg

In de heeklever uit de Atlantische Oceaan bedraagt het PCB gehalte circa 2 - 3 mg/kg en in die uit de Golf van Biscaye 4 - 5 mg/kg. Deze correcties veranderen overigens niets aan het feit dat de zuidelijke Noordzee behoort tot een van de gebieden met de hoogste PCB vervuilingsgraad van het Noord Atlantische gebied (3).

Pesticiden:

Bij de pesticidenbepaling heeft de overgang op het gebruik van capillaire kolommen al twee jaar geleden plaatsgevonden (zie ook figuur 3). In tegenstelling tot bij de PCB's zijn de pesticiden gehalten van gepakte en capillaire kolommen goed vergelijkbaar. Bezien we de resultaten van de afgelopen onderzoeken dan blijken de gehalten van de meeste pesticiden door de jaren heen in ieder monsterpunt stabiel te zijn (tabel IV). Alleen voor dieldrin kan een afname van het gehalte in kabeljauwlever van de zuidelijke Noordzee geconstateerd worden. Was in de beginjaren het dieldringehalte in de zuidelijke Noordzee hoger dan in de centrale Noordzee de laatste twee jaar zijn de gehalten in beide gebieden nagenoeg gelijk geworden. Het dieldringehalte in de noordelijke Noordzee is ongeveer de helft van dat in de centrale en zuidelijke Noordzee. Van DDT en zijn metaboliëten is de belasting in de Noordzee vrijwel uniform. p,p'-DDE is meestal de belangrijkste vertegenwoordiger van deze groep van verbindingen en bepaalt voor 40 tot 60 % het totaal DDT gehalte in de kabeljauwlever. Van HCB wordt de grootste verontreiniging in de zuidelijke Noordzee aangetroffen (0,2 - 0,3 mg/kg) met een duidelijke afname van het gehalte in noordelijke richting. Pentachloorbenzeen en hexachloorbutadieen, die pas de laatste twee keer bij het onderzoek zijn meebepaald worden eveneens vooral in de zuidelijke Noordzee aangetroffen. Van heptachlor epoxide en α - en γ -HCH worden in de zuidelijke Noordzee weliswaar de hoogste gehalten waargenomen, maar zijn de verschillen in de verontreinigingsniveau's voor de diverse gebieden betrekkelijk gering. De pesticiden gehalten van de heeklevers (tabel V) zijn ondanks de verschillen in herkomst onderling uitstekend vergelijkbaar en komen overeen met die van kabeljauwlever uit de noordelijke Noordzee. De enige uitzondering moet gemaakt worden voor DDT en zijn metaboliëten waarvan bij de Scilly-eilanden en Lands End lagere gehalten gemeten zijn als in een van de andere monsterpunten. Gezien de stabiliteit van de verontreinigingsniveau's lijkt het niet langer noodzakelijk jaarlijks pesticiden gehalten in kabeljauwlever te bepalen en kan in de toekomst worden volstaan met één analyse in de 2 tot 5 jaar.

Consumeerbaarheid:

Voor geenvande in de levers bepaalde verbindingen bestaan in Nederland officiële normen al wordt met name over een PCB norm druk overleg gepleegd tussen de Ministeries van Landbouw en Visserij en Volksgezondheid en Milieuhygiëne. Voor een indicatie over de consumeerbaarheid van de levers staan dus slechts in het buitenland bestaande normen ter beschikking. De Amerikaanse PCB norm van 1973 (5 mg/kg) wordt door de levers uit de zuidelijke Noordzee overschreden en door die uit de centrale Noordzee geëvenaard. De in de USA ter discussie staande verlaging van deze norm tot 2 mg/kg betekent dat zowel levers uit de zuidelijke als de centrale Noordzee de norm overschrijden. De Nederlandse ontwerpnorm van 25 mg/kg doet in het licht van de huidige kennis vreemd hoog aan en verdient bijstelling naar een lagere waarde. Aan de in sommige landen gebruikte totaal-DDT norm van 5 mg/kg voldoen alle levers en ditzelfde geldt voor de West-Duitse HCB norm van 0,5 mg/kg op vetbasis.

Bio-accumulatie:

Van de monsterpunten zelf zijn geen gehalten in zeewater bekend, wel zijn door Duinker (9) gehalten in zeewater gepubliceerd van een punt centraal gelegen in de zuidelijke Noordzee en een punt nabij de monding van de Rijn en zijn door Stadler (10) gehalten gegeven in de Duitse Bocht. Met behulp van deze gehalten en de gehalten (op vetbasis) in de kabeljauwlevers kunnen voor de diverse stoffen bio-accumulatiefactoren geschat worden:

	gehalte zeewater ng/l	gehalte lever mg/kg (vetbasis)	bio-accumulatie- factor
PCB	0,7 - 4,3	8 - 23	$10^6 - 10^7$
Σ DDT	$\pm 0,5$	± 2	$10^6 - 10^7$
dieldrin	0,1 - 0,7	0,4	10^6
HCB	0,1 - 1,1	0,2 - 0,3	$10^5 - 10^6$
QCB	0,1 - 1,2	0,03 - 0,2	10^5
α -HCH	0,9 - 2,0	0,15	10^5
γ -HCH	1,0 - 4,0	0,05 - 0,1	$10^4 - 10^5$

Voor PCB's komen Tulp en Hutzinger (11) via een theoretische benadering tot een bio-accumulatiefactor variërend van 10^5 tot 10^7 en de bij het aalonderzoek vastgestelde factor ligt eveneens in dezelfde range (6). Guppenexperimenten van Könemann (12) hebben voor HCB en QCB bio-accumulatiefactoren opgeleverd, die van dezelfde orde van grootte zijn als de hierboven genoemde waarden.

REFERENTIES

- (1) Kerkhoff, M. en Boer, J. de
Report of the Working Group on Pollution Baseline and Monitoring Studies
in the Oslo Commission and ICNAF Areas, May 4th, 1976.
Organochlorine compounds in cod from the northern, central and southern
part of the North Sea and in hake of the Bay of Biscay in 1974-1975.
- (2) Kerkhoff, M., Boer, J. de en Pronk, R.
Visserij, 30 (8), 488-494 (1977).
Polychloorbifenylgehalten in levers van kabeljauw en heek afkomstig uit
de Noordzee, de Golf van Biscaye en de Atlantische Oceaan.
- (3) Kerkhoff, M. en Boer, J. de
RIVO-rapport CA 79-03
De analyse van kabeljauwlever uit de Noordzee (1977/1978).
- (4) Boer, J. de en Vries, A. de
RIVO-rapport CA 79-09
PCB en pesticidengehalten in kabeljauwlever uit de Noordzee en heeklever
uit de Atlantische Oceaan (1978/1979).
- (5) Ballschmiter, K. en Zell, M.
Fres. Z. Anal. Chem. (1980), 302, 20-31.
Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas
Chromatography. Composition of Technical Aroclor- and Clophen-PCB Mixtures.
- (6) Kerkhoff, M., Boer, J. de en Vries, A. de
RIVO-rapport CA 81-01
4 Jaar PCB onderzoek in aal uit Nederlandse binnenwateren (1977-1980).
- (7) Tuinstra, L.G.M.T. en Traag, W.A.
RIKILT-verslag 81.14
Massaspectrometrisch onderzoek van Aroclor 1221, 1232, 1242, 1248, 1254.
- (8) Kerkhoff, M., Boer, J. de en Vries, A. de
Discussiepaper Marine Chemistry W.G. (ICES) 1981.
Individual PCB components in different environmental samples.
- (9) Duinker J.C. en Hillebrand, M.T.J.
Neth. J. of Sea Res. (1979), 13 (2) : 256-281.
Behaviour of PCB, Pentachlorobenzene, Hexachlorobenzene, α -HCH, γ -HCH,
 β -HCH, Dieldrin, Endrin and p,p'-DDD in the Rhine-Meuse Estuary and the
Adjacent Coastal Area.
- (10) Stadler, D.F.
Deutsche Hydrographische Zeitschrift (1977) 30, 189-215.
Chlorinated Hydrocarbons in the Sea water of the German Bight and the
Western Baltic in 1975.
- (11) Tulp, M.Th.M. en Hutzinger, O.
Chemosphere (1978) 7, 849-860.
Some Thoughts on Aqueous Solubilities and Partition Coefficients of PCB;
and the Mathematical Correlation between Bio-accumulation and Physico-
Chemical Properties.
- (12) Könemann, H. en Leeuwen, K. v.
Chemosphere (1980) 9, 3 - 19.
Toxicokinetics in Fish: Accumulation and Elimination of Six Chlorobenzenes
by Guppies.

TABEL I - Monstargegevens van kabeljauw- en heekleveronderzoek 1979/1980.

Vangplaats zuidelijke Noordzee 52° 35' N, 10° 25' E (Kabeljauw)				Vangplaats centrale Noordzee 55° 30' N, 10° 15' E (Kabeljauw)				Vangplaats Lands End 50° 00' N, 5° 00' W (Heek)									
Datum	No	Jaar- klasse	Gewicht (g)	Lengte (cm)	Geslacht	Datum	No	Jaar- klasse	Gewicht (g)	Lengte (cm)	Geslacht	Datum	No	Jaar- klasse	Gewicht (g)	Lengte (cm)	Geslacht
01-11-79	1	1976	4950	77	m	12-02-80	1	1974	93	03-80	1	1975	1850	62	m		
	2	76	5700	78	v		2	74	92		1680	62	2	75	1680	62	m
	3	76	5050	76	v		3	74	91		76	50	3	76	810	49	m
	4	76	4450	72	v		4	74	96		810	58	4	77	1580	57	v
	5	76	5300	78	v		5	73	93		76	1390	5	76	1740	61	v
	6	76	6350	80	v		6	74	98		76	1190	6	76	1030	54	m
	7	76	4650	73	m		7	74	106		76	77	7	76	740	51	m
	8	76	6100	76	v		8	72	95		76	77	8	76	740	51	v
	9	76	5000	72	v		9	74	103		77	740	9	76	740	46	m
	10	76	4900	71	m		10	73	102		77	400	10	77	740	39	m
26-10-79	11	76	4300	72	v	11	73	100	550	11	77	440	39	v			
	12	76	4900	77	v	12	74	99	480	12	77	440	39	m			
	13	76	4400	74	m	13	74	92	440	13	77	450	39	v			
	14	76	4450	75	v	14	75	93	440	14	77	440	38	v			
	15	76	3950	69	m	15	75	89	280	15	77	440	34	v			
	16	76	4100	73	v	16	74	99	830	16	77	440	47	v			
	17	76	4300	70	m	17	74	92	540	17	77	540	47	m			
	18	76	4300	68	v	18	74	80	650	18	76	660	43	v			
	19	76	4010	74	v	19	75	112	660	19	77	660	43	v			
	20	76	5000	78	v	20	76	107	470	20	77	470	39	v			
26-10-79	21	76	4600	73	v	21	74	88	440	21	77	440	47	m			
	22	76	3200	70	m	22	72	101	450	22	76	590	44	v			
	23	76	3900	74	m	23	76	78	690	23	76	400	46	v			
	24	76	5700	77	v	24	76	78	400	24	77	400	36	m			
	25	76				25	72	101	580	25	76	580	43	v			
					26	72	101	520	26	77	520	39	m				
					27	76	78		27	77							

Mengmonsters	Datum	Aantal	Leeftijd ') gem. (jr)	Gewicht gem. (g)	Lengte gem. (cm)	Geslacht
Zuidelijke Noordzee (kabeljauw)	26-10-79 01-11-79	5) 20)	4	4690	74	16 m)
Centrale Noordzee (kabeljauw)	12-02-80	27	6		96	11 v)
Lands End (Heek)	03-80	32	3,5	790	46	17 m) 15 v)

') voor de Leeftijdsbepaling is uitgegaan van 1980 als jaar van monstername.

TABEL II - PCB gehalten in µg/kg op produktbasis in kabeljauw- en heeklever van 1979/1980.

pieknr.	PCB componenten	Nr (α) Ballschm.	Kabeljauwlever Zuidelijke Noordzee	Kabeljauwlever Centrale Noordzee	Heeklever Lands End
1	2,5-2',5'	52	300	100	50
2	2,4-2',5'	49	180	50	30
3	2,3-2',5'	44	150	40	30
5	2,3,6-2',5'	95 ^{β,γ}	610	160	90
8	2,4,5-2',5'	101	580	200	90
10	2,4,5-2',3'	97	120	30	10
11	2,3,4-2',5'	87	120	?	20
14	2,3,5,6-2',5'	151	190	60	30
15	2,3,6-2',4',5'	149 ^β	300	120	100
17	2,4,5-2',4',5'	153	1390	520	280
19	2,3,4,5-2',5'	141	90	40	20
20	2,3,4-2',4',5'	138 ^β	1320	450	230
21	2,3,5,6-2',4',5'	187 ^β	370	110	70
22	2,3,4-2',3',4'	128 ^β	240	80	30
25	2,3,4,5-2',4',5'	180 ^β	580	210	140
26	2,3,4,5-2',3',4'	170 ^β	250	80	40
27	2,3,4,5-2',3',5',6'	201 ^β	70	30	20
	Σ "17"		6860	2280	1280
A	Schatting totaal PCB		13240	4400	2500
B	PCB gehalte NPGS methode B/A		23000 1,74	6800 1,54	3500 1,40

α Nummering volgens Ballschmitter en Zell (5).

β Verkregen van prof. C.A. Wachtmeister Universiteit van Stockholm.

γ nr. 95 valt samen met een tetrachloorbifenyl.

TABEL III - PCB gehalten bepaald met de NPGS kolom 1974 - 1980
mg/kg op produktbasis.

	Kabeljauw- lever zuidelijke Noordzee	Kabeljauw- lever centrale Noordzee	Kabeljauw- lever noordelijke Noordzee	Heeklever diversen
1974/1975	20	8,5	1,8	7,0 Golf v. Biscaye
1976/1977	23	6,8	2,9	4 At. Oc. West Ierland
1977/1978	27	16	1,1	
1978/1979	15	8,0	5,7	3,7 Scillyeil.
1979/1980	23	6,8		3,5 Lands End
Tendens niveau (NPGS)	Stabiel 20 - 25	Stabiel 6 - 9	Stabiel 1 - 2	
Gecorrigeerde niveau (tot. PCB gehalte)	10 - 15	4 - 6	0,5 - 1,5	2 - 3 (At. Oc.) 4 - 5 (G. v. B.)

TABEL IV - Pesticiden gehalten in kabeljauwlever uit de Noordzee uitgedrukt in mg/kg op gewichtsbasis (1974 - 1980).

Monster	Zuidelijke Noordzee					Centrale Noordzee					Noordelijke Noordzee				
	1974/75	1976/77	1977/78	1978/79	1979/80	1974/75	1976/77	1977/78	1978/79	1979/80	1974/75	1976/77	1977/78	1978/79	1979/80
vetgehalte (g/kg)	527	480	515	518	562	405	382	473	502	536	404	444	545	569	
HCB	n.b.	n.b.	n.b.	0.02	0.02	n.b.	n.b.	n.b.	-	0.02	n.b.	n.b.	n.b.	-	
OCB	n.b.	n.b.	n.b.	0.08	0.13	n.b.	n.b.	n.b.	-	0.02	n.b.	n.b.	n.b.	-	
HCB	0.27	0.35	0.24	0.17	0.19	0.08	0.08	0.10	0.08	0.09	0.06	0.06	0.03	0.05	
α-HCH	0.06	0.10	0.11	0.07	0.09	0.08	0.08	0.06	0.10	0.08	0.03	0.06	0.03	0.06	
β-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
γ-HCH	0.03	0.10	0.08	0.07	0.06	0.02	0.03	0.02	0.04	0.03	< 0.001	0.03	0.01	0.03	
heptachlor epoxide	0.06	0.05	0.03	0.05	0.05	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	
dieldrin	0.41	0.37	0.30	0.19	0.23	0.19	0.12	0.19	0.15	0.19	0.05	0.08	0.07	0.09	
P,p'-DDE	0.42	0.59	0.69	0.41	0.47	0.51	0.53	0.59	0.53	0.51	0.18	0.35	0.23	0.39	
P,p'-DDD	0.26	0.29	0.22	0.18	0.30	0.23	0.23	0.18	0.25	0.28	0.13	0.25	0.13	0.17	
P,p'-DDT	0.28	0.36	0.27	0.18	0.15	0.07	0.57	0.26	0.38	0.34	0.13	0.50	0.23	0.39	
o,p'-DDE	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	-	
o,p'-DDD	n.b.	n.b.	n.b.	-	0.04	n.b.	n.b.	n.b.	0.02	0.03	n.b.	n.b.	n.b.	-	
o,p'-DDT	n.b.	n.b.	n.b.	0.05	0.16	n.b.	n.b.	n.b.	0.11	0.25	n.b.	n.b.	n.b.	0.12	
Σ p,p'-DDT	0.95	1.2	1.2	0.77	0.92	0.98	1.3	1.0	1.2	1.1	0.44	1.1	0.60	0.95	
Σ DDT				0.82	1.1				1.3	1.4				1.1	
antal vissen	10	10	10	10	25	6	10	8	10	27	10	10	8	10	

n.b. = niet bepaald.

TABEL V - Gemiddelde pesticiden gehalten in heeklever uit de Golf van Biscaye (1974), de Atlantische Oceaan, West van Ierland (1976) bij de Scilly-eilanden (1979) en bij Lands End (1980) uitgedrukt in mg/kg op gewichtsbasis.

Monsterplaats	Golf v. Biscaye	West v. Ierland	Scilly-eil.	Lands End
vetgehalte μ /kg	479	510	530	572
HCBD	n.b.	n.b.	-	-
QCB	n.b.	n.b.	-	0.004
HCB	0.05	0.07	0.05	0.05
α -HCH	0.05	0.03	0.04	0.04
β -HCH	-	-	-	-
γ -HCH	0.02	0.01	0.01	0.01
heptachlor epoxide	0.03	-	0.03	0.02
dieldrin	0.08	0.03	0.08	0.10
p,p'-DDE	0.36	0.18	0.12	0.12
p,p'-DDD	0.14	0.24	0.06	0.06
p,p'-DDT	0.28	0.78	0.15	0.10
o,p'-DDE	n.b.	n.b.	-	-
o,p'-DDD	n.b.	n.b.	-	-
o,p'-DDT	n.b.	n.b.	0.03	0.02
Σ p,p'-DDT	0.78	1.2	0.33	0.28
Σ DDT			0.36	0.30
aantal vissen	10	7	10	32

n.b. = niet bepaald.

TABEL VI - PCB en pesticiden gehalten in kabeljauw- en heeklever van 1979/1980 op vetbasis uitgedrukt in mg/kg.

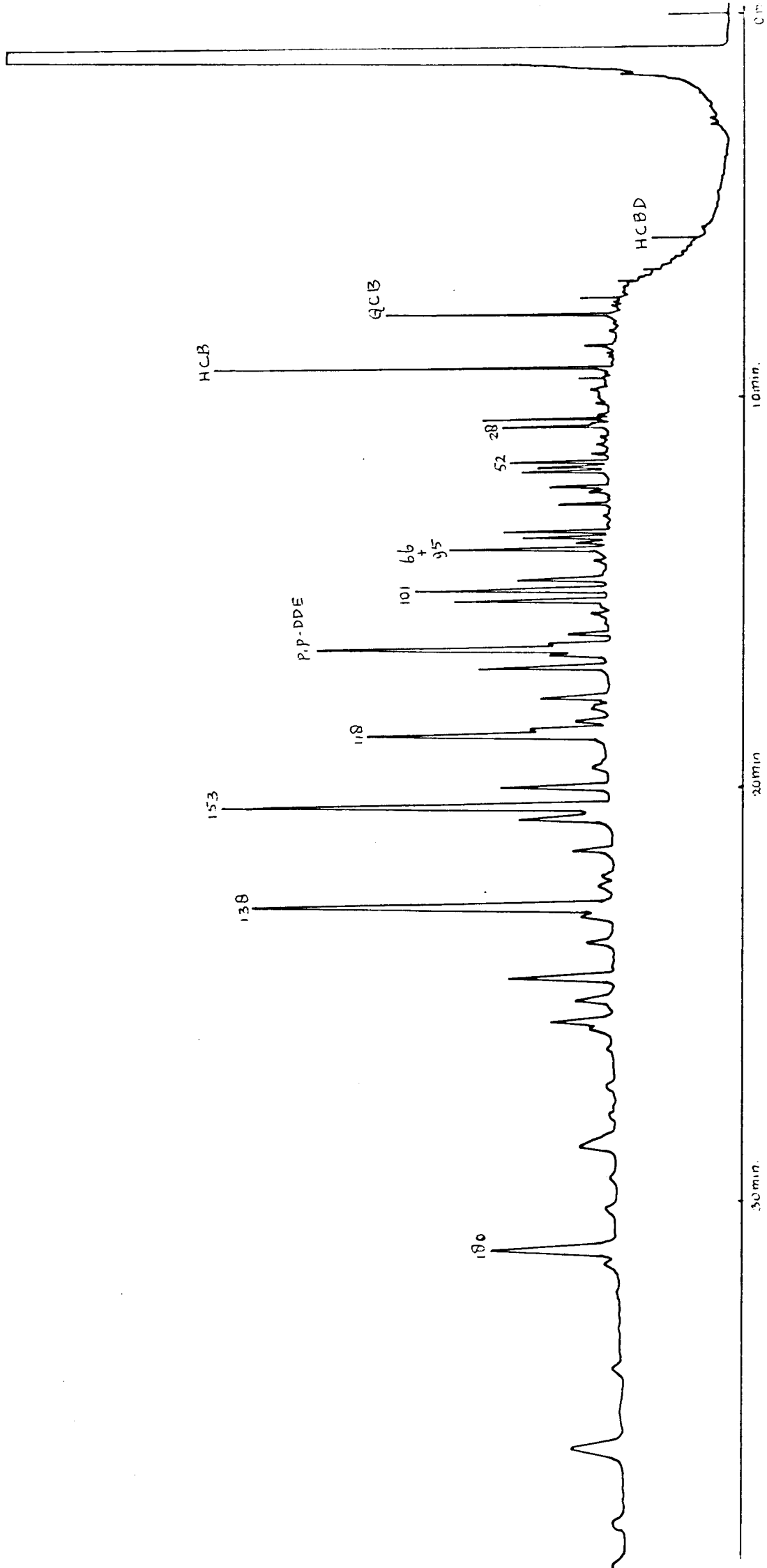
	Kabeljauwlever	Kabeljauwlever	Heeklever
	Zuidelijke Noordzee	Centrale Noordzee	Lands End
vetgehalte (g/kg)	562	538	572
HCBD	0,04	0,04	-
QCB	0,22	0,03	0,007
HCB	0,33	0,16	0,09
α -HCH	0,15	0,16	0,07
γ -HCH	0,11	0,05	0,02
heptachlor epoxide	0,09	0,06	0,04
dieldrin	0,41	0,36	0,17
p,p'-DDE	0,83	0,94	0,21
p,p'-DDD	0,53	0,52	0,11
p,p'-DDT	0,26	0,63	0,17
o,p'-DDE	-	-	-
o,p'-DDD	0,06	0,05	-
o,p'-DDT	0,29	0,46	0,04
Σ p,p'-DDT	1,6	2,1	0,49
Σ DDT	2,0	2,6	0,53
PCB:			
Som 17 componenten	12,2	4,2	2,2
Schatting totaal PCB	23,1	8,2	4,4
Gehalte NPGS	41	12,6	6,1

TABEL VII - Schatting van het totaal PCB gehalte in kabeljauwlever van de zuidelijke Noordzee (mg/kg op gewichtsbasis).

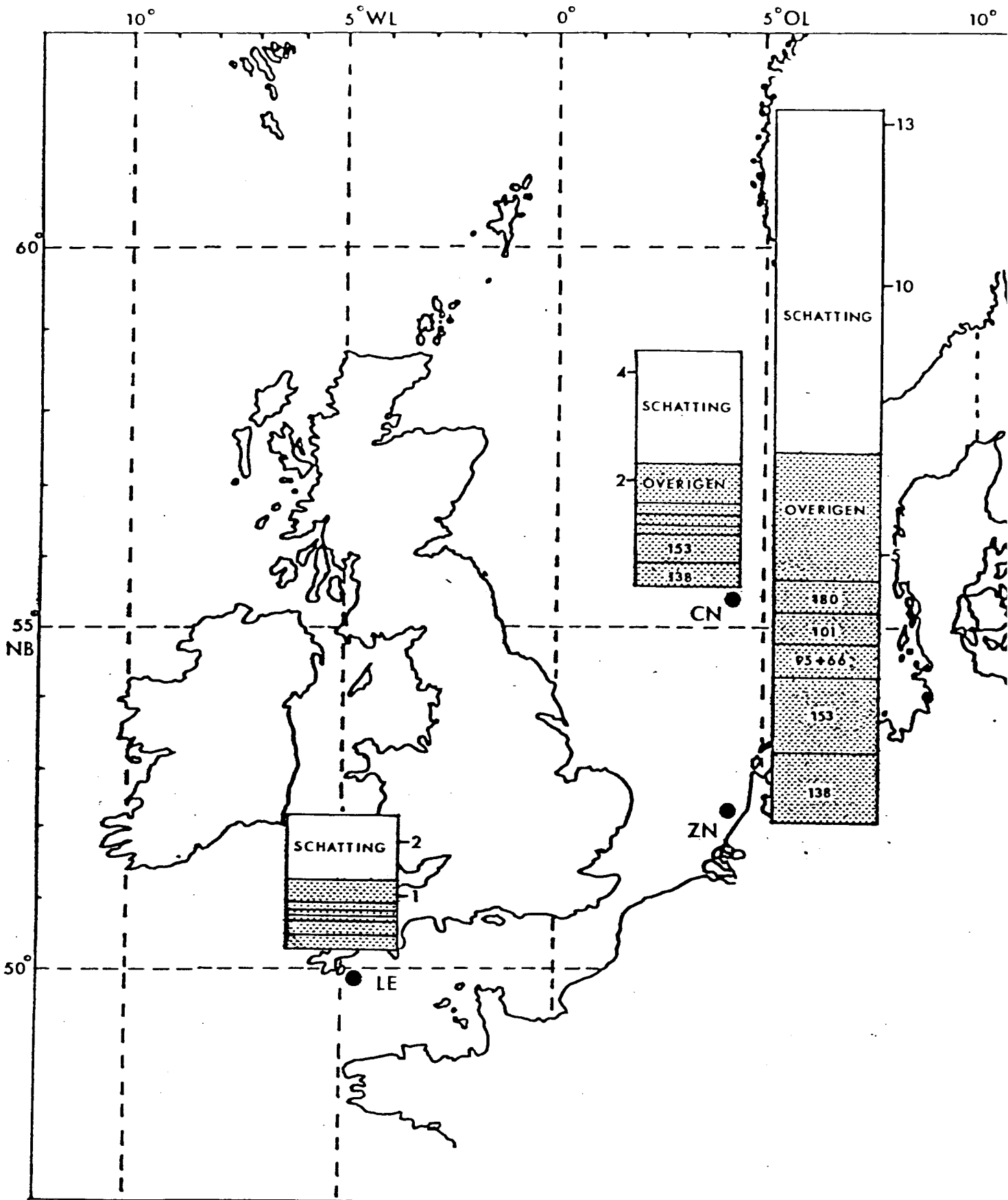
Retentietijd PCB's (mm)	nr. Ballschm.	PCB structuur	Gehalte	
			Bepaald	Geschat
107				270
109	28 + 31	2,4-4'+2,5-4'		300
118	52	2,5-2',5'	300	
119	49	2,4-2',5'	180	
120	47 of pentachlorothioanisol	2,4-2',4'		240
124	44	2,3-2',5'	150	
129	?			60
136	72	2,5-3',5'		260
137	74	2,4,5-4'		230
139	70	2,5-3',4'		80
140	95 + 66	2,3,6-2',5'+2,4-3',4'	610	
148	penta ?			270
151	101	2,4,5-2',5'	580	
154	99	2,4,5-2',4'		450
157	?			40
163	97	2,4,5-2',3'	120	
166	87	2,3,4-2',5'	120	
168	?			130
172	77 + 110 (?)	3,4-3',4'+2,3,6-3',4'		450
180	151	2,3,5,6-2',5'	190	
188	149	2,3,6-2',4',5'	300	
190	118	2,4,5-3',4'		860
203	134 of 146 (?)	2,3,5,6-2',3' of 2,3,5-2',4',5'		430
208	153	2,4,5-2',4',5'	1390	
211	?			370
219	141	2,3,4,5-2',5'	90	
234	138	2,3,4-2',4',5'	1320	
237	?			150
243	178	2,3,5,6-2',3',5'		300
253	187	2,3,5,6-2',4',5'		370
259	163	2,3,5,6-3',4'		260
265	128	2,3,4-2',3',4'	240	
267	?			220
272	185 (?)	2,3,4,5,6-2',5'		200
296	?	hexa + hepta		230
297				
324	180	2,3,4,5-2',4',5'	580	
329	?			70
356	?			60
376	170	2,3,4,5-2',3',4'	250	
396	201	2,3,4,5-2',3',5',6'	70	
407	198	2,3,4,5,6-2',3',5'		80
totaal PCB gehalte			6860	+ 6380 => 13240

TABEL VIII - Vergelijking van de gehalten van de diverse PCB componenten t.o.v. het gehalte van nr. 153.

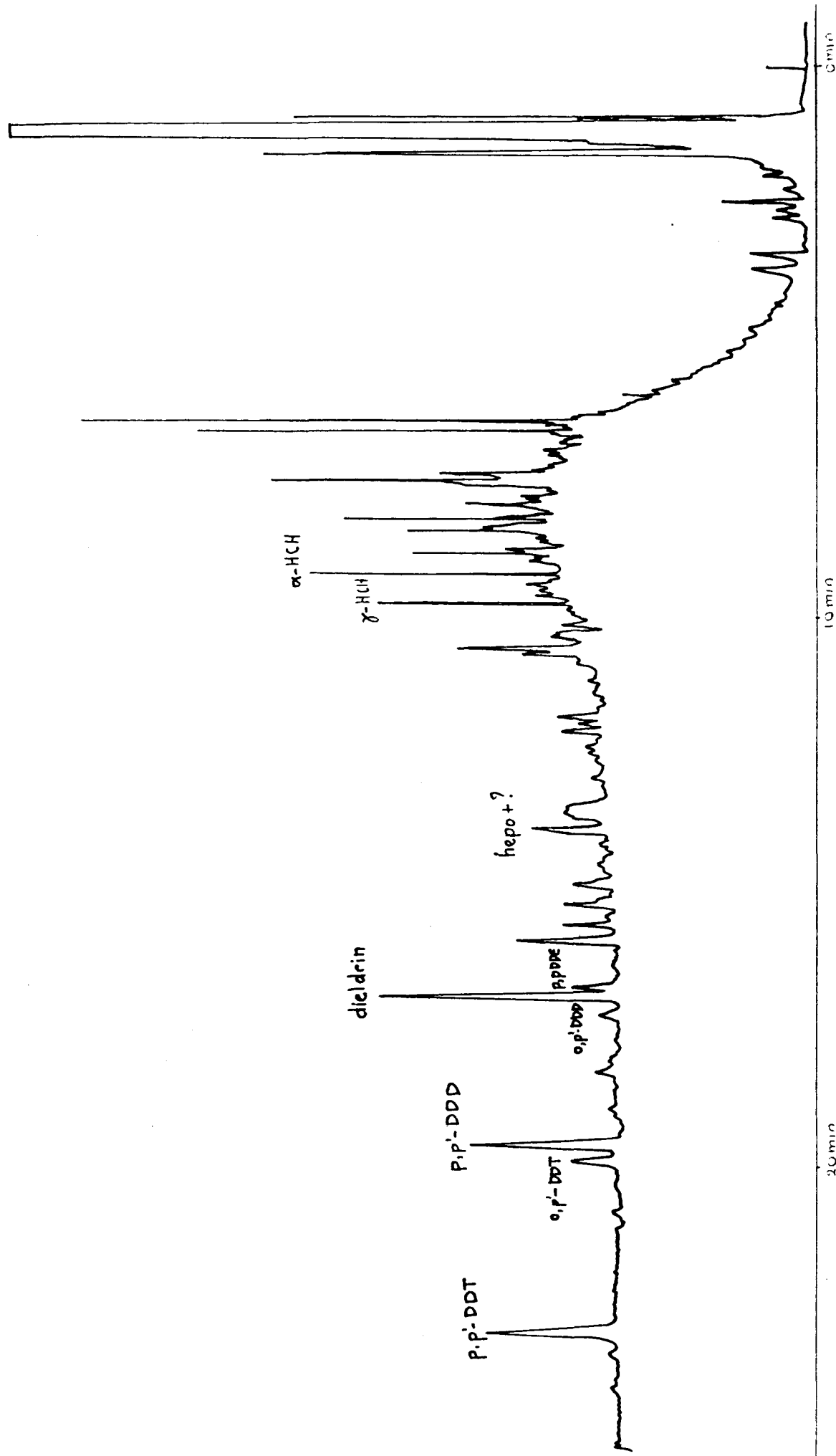
monster	nr 138 nr 153	nr 52 nr 153	nr 95 nr 153	nr 101 nr 153	nr 180 nr 153
Kabeljauwlever z. Noordzee	0,95	0,22	0,44	0,42	0,42
Kabeljauwlever c. Noordzee	0,87	0,19	0,31	0,38	0,40
Heeklever Lands End	0,82	0,18	0,32	0,32	0,50
Aal (Grevelingen)	0,83	0,14	0,20	0,20	0,31
Aal (IJmuiden)	1,11	-	0,58	0,34	0,54
Aal (Den Oever)	0,89	-	0,44	0,32	0,32



Figuur 1 - Capillair gaschromatogram van een extract van kabeljauwlever uit de zuidelijke Noordzee: 1e fractie met PCB's, p,p'-DDE, HCB, QCB en HCB D.



Figuur 2 - PCB gehalten (1980) in mg/kg op gewichtsbasis in kabeljauwlever uit de zuidelijke en centrale Noordzee en heeklever afkomstig van Lands End. De gehalten, die verkregen zijn met behulp van capillaire gaschromatografie, zijn onderverdeeld in een geschat en een exact bepaald gedeelte, waarbij in het laatste gedeelte de bijdragen van de belangrijkste PCB componenten afzonderlijk zijn weergegeven.



Figuur 3 - Capillair gaschromatogram van een extract van kabeljauwlever uit de zuidelijke Noordzee: 2e fractie met pesticiden.