

Gehalte aan PCB's en organochloorpesticiden in mariene organismen van de Belgische kustwateren.

K. Vandamme
M. Baeteman

Ministerie van Landbouw
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Centrum voor Landbouwkundig Onderzoek - Gent
Rijksstation voor Zeevisserij
Ankerstraat, 1 B - 8400 Oostende

62249

Gepolychloreerde biphenylverbindingen (PCB's) en enkele organochloorpesticiden werden bepaald in bot, kabeljauw, tong, garnaal en mossel door middel van kapillaire gaschromatografie. PCB's vertegenwoordigen 75 tot 90 % van het totaal gehalte aan organochloorresidu's. Het gemiddelde PCB-gehalte in het nat spierweefsel varieerde van 39,5 ppb voor garnaal tot 262,1 ppb voor mossel.

Van de groep "DDT en metabolieten" zijn enkel de derivaten p, p'-DDE en p,p'-DDD te kwantificeren.

De individuele organochloorpesticide-gehalten in het nat weefsel zijn meestal lager dan 5 ppb.

Van gezondheidskundig standpunt lijken de organochloorresidu's in zee-organismen geen probleem te zijn.

1. Inleiding

De hoge chemische stabiliteit van gepolychloreerde biphenylverbindingen (PCB's) en organochloorpesticiden verklaart de sterke verspreiding ervan in het milieu. Vissen, schaal- en weekdieren behoren tot een klasse van organismen met de hoogste gehalten aan organochloorresidu's. Vandaar ook dat vele onderzoekers aandacht besteed hebben aan de PCB- en organochloorpesticide concentraties in zeeorganismen (Contardi et al., 1979; Goerke et al., 1979; Riley et al., 1977; Wharfe et al., 1978; Murray, 1981). Ook internationale organismen, zoals de Internationale Raad voor het Onderzoek van de Zee en de Commissie van de Konventies van Oslo en Parijs ter voorkoming van de verontreiniging van de zee hechten veel belang aan de bepaling van organochloorverbindingen (vooral PCB's) in biota.

In onderhavige studie worden de analyse-resultaten gegeven van vijf organismen (bot, kabeljauw, tong, garnaal en mossel) die bemonsterd werden in de Belgische kustwateren en geanalyseerd werden met een recente techniek, nl. de kapillaire gaschromatografie. Uit internationale interkalibratieoefeningen (Uthe et al., 1980) is gebleken dat de tot nog toe gebruikte analysetechnieken (gaschromatografie met gepakte kolom, eventueel na perchloratie van de PCB-isomeren tot decachlorobiphenyl) niet altijd de gewenste resultaten gaven. Het gebruik van kapillaire kolommen blijkt hier echter verbetering te brengen. De hier medegedeelde resultaten zijn te beschouwen als refe-

rentiewaarden voor verder onderzoek.

2. Materiaal en methoden

2.1. Bemonstering

Gedurende de maanden september-oktober 1980 werden langsheen de Belgische kust organismen bemonsterd, nl.: bot (*Platichthys flesus*), kabeljauw (*Gadus morhua*), tong (*Solea solea*) en garnaal (*Crangon crangon*). Daarenboven werden mosselen (*Mytilus edulis*) op golfbrekers vóór Nieuwpoort, Oostende en Blankenberge bemonsterd. Tabel 1 geeft enkele specificaties van de onderzochte monsters.

2.2. Extraktie en clean-up van de monsters

De vetextraktie is gebaseerd op de methode van Bligh en Dyer (1959). De methode bestaat erin een ternair systeem te vormen door het mixen van nat visweefsel met een mengsel van chloroform en methanol. Door het toevoegen van water en chloroform wordt het homogenaat gesplitst in twee lagen; nl. een chloroformlaag met het vet erin opgelost en een methanol-water laag die de niet-lipiden bevat. Na uitdampen van de chloroformlaag kan het vetgehalte berekend worden.

De organochloorkomponenten worden van het vet gescheiden op een alumina kolom (Holden en Marsden, 1969). De alumina wordt bereid door het activeren van aluminium hydroxide bij 800°C gedurende 4 h en gedeeltelijk deactiveren met 5 % water. Twee gram alumina wordt

Tabel 1 Specificaties van de onderzochte monsters

	Bot (<i>Platichthys flesus</i>)	Kabeljauw (<i>Gadus morhua</i>)	Tong (<i>Solea solea</i>)	Garnaal (<i>Crangon crangon</i>)	Mossel (<i>Mytilus edulis</i>)
Aantal monsters	20	20	20	10	3
Aantal individuen per monster	1	1	1	50	50
Bemonsteringsperiode	sept. 1980	sept. 1980	juni 1980	sept. 1980	augustus 1980
Lengte (cm)					
— spreiding	29 - 37	31 - 44	26 - 34	5,7 - 6,9	3,8 - 5,7
— gemiddeld	32	34	30	6,1	4,8
Gewicht (g)					
— spreiding	286 - 644	392 - 950	147 - 375	1,15 - 1,85	—
— gemiddeld	396	639	188	1,39	—
Leeftijd (jaar)					
— spreiding	2 - 5	1 - 2	4 - 5	—	—
— gemiddeld	3,7	1,4	4,6	—	—
Vergehalte (%)					
— spreiding	0,94 - 2,47	0,69 - 0,92	0,64 - 1,29	1,70 - 2,02	2,82 - 3,09
— gemiddeld	1,73	0,79	0,86	1,92	3,00

droog gepakt in een chromatografiekolom van 0,6 cm diameter. Eén ml hexaan, die max. 100 mg vet bevat wordt op de kolom gebracht. De kolom wordt geëluëerd met 25 ml hexaan. Dit eluaat wordt gekoncentreerd tot ± 1 ml. De organochloorcomponenten worden op een silicagel kolom (Holden en Marsen, 1969) in twee frakties gescheiden om een aantal piekoverlappingen te vermijden. Twee gram silicagel (70-230 mesh), geactiveerd bij 120°C gedurende 2 h en gedeeltelijk gedeactiveerd met 5 % water, wordt droog gepakt in een kolom van 0,6 cm diameter. Het gekoncentreerde eluaat uit de alumina kolom wordt op de kolom gebracht en geëluëerd met achtereenvolgens 10 ml hexaan en 15 ml diethylether in hexaan (10/90).

De eerste fraktie bevat de PCB's, HCB, heptachloor, aldrin, p,p'-DDE, o,p'-DDT en p,p'-DDT.

De tweede fraktie bevat α -HCH, γ -HCH, heptachloorepoxide, dieldrin, o,p'-DDD, endrin en p,p'-DDD.

Aan de twee frakties wordt mirex toegevoegd als interne standaard en vervolgens worden beide gekoncentreerd tot ± 1 ml. Van elk wordt 1 μ l gaschromatografisch geanalyseerd.

2.3. Gaschromatografische specificaties

Gaschromatograaf : Carlo Erba, Fractovap 4160 met Ni 63 EC detector.

Mobiele fase : N₂, 2 ml/min.

Make-up gas : N₂, 20 ml/min.

Purge gas : N₂, 22 ml/min (20 ml voor injectie ruimte en 2 ml voor septum).

Kolom : kapillair, 20 m x 0,3 mm met als stationaire fase SE 54.

Temperatuur injector : 250°C.

Temperatuur detector : 260°C.

Oventemperatuur in de loop van een analysecyclus :

- injectie bij 150°C, 1 μ l, splitless;
- na 40 sec wordt de splitter geopend;
- 2 min na de injectie wordt de oven-temperatuur verhoogd tot 250°C, 5°C/min;
- isothermaal bij 250°C gedurende 5 min;
- koeling tot 150°C;
- sluiten van de splitter;
- injectie van een volgend monster.

2.4. Berekening

De berekening van de PCB-gehalten is

gebaseerd op een ijkcurve met Arochlor 1254, waarbij net als voor de monsters acht pieken voor kwantificering worden gebruikt. Deze acht pieken hebben retentietijden die overeenstemmen met de volgende individuele gechloreerde biphenyls : 2,4,5,2'5'; 2,3,6,2'3'6'; 2,3,6,2'4'5'; 2,3,4,2'4'6'; 2,3,4,2'3'4'; 2,3,4,2'4'5'; 2,3,4,5,2'4'5'; 2,3,4,5,2'3'4'.

De organochloor pesticiden worden bepaald door het individueel opstellen van een ijkcurve.

Zowel bij het opstellen van de ijkcurven als bij de analyse van monsters worden instrumentele of analysevariatiën opgevangen door het gebruik van mirex als interne standaard.

3. Resultaten en bespreking

De aanwezigheid in het spierweefsel van de volgende organochloorresidu's werd onderzocht : gepolychloreerde biphenylverbindingen (PCB's); hexachlorobenzeen (HCB); α -hexachlorocyclohexaan (α -HCH); γ -hexachlorocyclohexaan (γ -HCH of lindaan); heptachloor; heptachloorepoxide; aldrin, dieldrin; endrin; o,p'-DDT; p,p'-DDT; o,p'-DDD; p,p'-DDD en p,p'-DDE.

Heptachloor, aldrin en endrin konden in geen enkel monster geïdentificeerd worden. Heptachloorepoxide, o,p'-DDD, o,p'-DDT en p,p'-DDT waren in alle monsters aanwezig, maar in te lage concentraties om te kwantificeren. In de garnalmonsters kwamen ook α -HCH, γ -HCH en p,p'-DDD in onvoldoende hoeveelheden voor om te kwantificeren.

De resultaten zijn samengevat in de tabellen 2 en 3. In tabel 2 zijn de gehalten uitgedrukt op basis van het nat spierweefsel en in tabel 3 op vetbasis. Telkens wordt de spreiding, het gemiddelde en de standaardafwijking opgegeven.

Uit tabel 2 en 3 blijkt dat voor alle monsters de PCB's 75 tot 90 % uitmaken van het totaal aan organochloorresidu's. Deze PCB dominantie werd waargenomen in alle recente studies over de Noordzee-bijta (bv. ICES, 1977, 1980, 1981 en Goerke et al., 1979). Van de DDT-groep domineren de DDT-derivaten p,p'-DDD en voornamelijk p,p'-DDE. Ook in zeemeeuwen werd door Falandysz (1980) deze vaststelling gemaakt.

Uit tabel 2 blijkt dat mosselen het meest organochloorresidu's bevatten. Dit is

Tabel 2 **Koncentratie aan organochloorresidu's in het spierweefsel van 5 zeeorganismen**

Organisme	Residu-koncentratie (in μ g/kg nat spierweefsel = ppb)						
	PCB's	HCB	p,p'-DDE	α -HCH	γ -HCH	Dieldrin	p,p'-DDD
Bot (<i>Platichthys flesus</i>)							
— spreading	63,6-371,6	1,1-4,5	1,1-5,3	0,5-3,8	0,8-4,8	1,4-5,4	2,2-3,6
— gemiddeld	222,6	2,4	2,9	2,0	2,1	2,6	2,6
— stand. afw.	90,8	1,0	1,3	1,2	1,2	1,1	0,4
Kabeljauw (<i>Gadus morhua</i>)							
— spreading	25,1-147,9	0,7-2,8	3,0-6,2	1,2-2,4	0,8-1,9	0,8-3,2	0,9-2,8
— gemiddeld	58,5	1,5	4,0	1,7	1,2	1,4	1,3
— stand. afw.	37,2	0,6	0,9	0,4	0,3	0,6	1,1
Tong (<i>Solea solea</i>)							
— spreading	29,9-80,5	0,2-2,4	1,5-7,6	0,6-1,5	0,7-1,5	1,8-4,2	0,9-6,9
— gemiddeld	58,1	0,9	4,6	0,9	1,0	2,7	3,5
— stand. afw.	19,1	0,9	2,0	0,3	0,3	1,0	1,8
Garnaal (<i>Crangon crangon</i>)							
— spreading	25,7-50,4	0,4-4,8	2,8-4,6	—	—	0,6-1,2	—
— gemiddeld	39,5	2,4	3,6	—	—	0,9	—
— stand. afw.	7,7	1,4	0,5	—	—	0,2	—
Mossel (<i>Mytilus edulis</i>)							
— spreading	249-272	1,6-2,3	4,6-8,4	2,7-3,1	2,7-3,1	5,9-6,6	4,9-8,1
— gemiddeld	262,1	2,0	6,5	2,9	2,9	6,1	6,1
— stand. afw.	12,2	0,3	1,8	0,2	0,2	0,4	1,0

Tabel 3 **Koncentratie aan organochloorresidu's in het vet van 5 zeeorganismen**

Organisme	Residukoncentratie (in μ g/kg vet = ppb)						
	PCB's	HCB	p,p'-DDE	α -HCH	γ -HCH	Dieldrin	p,p'-DDD
Bot							
<i>(Platichthys flesus)</i>							
— spreading	6100-18000	114-211	111-404	41-267	74-300	97-261	102-276
— gemiddeld	12300	158	199	138	147	166	160
— stand. afw.	5300	43	95	92	79	54	58
Kabellauw							
<i>(Gadus morhua)</i>							
— spreading	3100-16100	82-359	390-678	166-304	105-239	110-405	104-391
— gemiddeld	7210	197	504	223	160	196	184
— stand. afw.	4140	88	105	47	47	78	104
Tong							
<i>(Solea solea)</i>							
— spreading	3800-12100	27-235	199-1153	76-218	74-228	226-467	95-737
— gemiddeld	6950	104	549	119	132	317	380
— stand. afw.	2910	76	263	47	61	90	236
Garnaal							
<i>(Crangon crangon)</i>							
— spreading	1300-2600	24-188	163-238	—	—	31-62	—
— gemiddeld	2060	127	188	—	—	50	—
— stand. afw.	400	74	21	—	—	10	—
Mossel							
<i>(Mytilus edulis)</i>							
— spreading	8820-9790	59-80	165-311	89-112	94-107	202-223	161-287
— gemiddeld	9150	72	230	101	101	212	224
— stand. afw.	550	11	74	15	9	15	89

waarschijnlijk te verklaren door de voedingswijze van deze organismen ("filter-feeders") en de gevoeligheid voor verontreiniging. Anderzijds is het ook zo dat enkel voor mosselen het gastro-intestinaal apparaat mee onderzocht werd en is het algemeen gekend dat de lever een accumulatieplaats is van polluanten. Ook bot bevat vrij hoge PCB-gehalten. Dit kan misschien verklaard worden door het feit dat dit organisme konstant in de meer gepollueerde kustzone en estuaria blijft. Dit lijkt in overeenstemming te zijn met de gegevens bekomen voor kwik in mariene organismen (De Clerck et al., 1979) waaruit blijkt dat bot de hoogste gehalten bevat. Anderzijds zijn de gehalten aan organochloorpesticiden in bot vrij normaal. Garnalen bevatten de laagste gehalten aan organochloorcomponenten. Misschien kan dit verklaard worden door het feit dat garnaal een lagere schakel van de voedselketen uitmaakt. In tabel 3 worden de gehalten uitgedrukt op vetbasis. Dit vergemakkelijkt de onderlinge vergelijking van de organismen omdat de variabiliteit wegens wisselend vetgehalte uitgesloten wordt. De organochloorresidu's zijn vetoplosbaar waar-

door vetrijke organismen hogere gehalten (op basis van nat spierweefsel uitgedrukt) kunnen bevatten. Toch zijn er nog andere factoren die een onderlinge vergelijking bemoeilijken zoals leeftijd, gewicht, bemonsteringsperiode enz. Zo werd tong bemonsterd in juni, dus kort na zijn paai-periode. Daardoor is zijn vetreserve laag en zijn de gehalten aan organochloorresidu's uitgedrukt op vetbasis, waarschijnlijk hoger dan normaal.

De vraag kan gesteld worden of de aanwezigheid van organochloorresidu's toxicologisch een probleem vormt. Van belang hierbij is de ADI-waarde van deze residu's. Onder ADI of "Acceptable Daily Intake" wordt volgens de Wereldgezondheidsorganisatie (WHO) verstaan: de hoeveelheid van een stof die zonder vermeldenswaardig risico gedurende een mensenleven dagelijks mag opgenomen worden. Voor de meest voorkomende organochloorresidu's nl. de PCB's werd de ADI-waarde voorlopig vastgelegd op 1 tot 3 $\mu\text{g}/\text{dag}/\text{kg}$ lichaamsgewicht (WHO, 1975). Uit de cijfers van tabel 2 blijkt dan ook dat er op dit gebied geen problemen zijn.

Besluit

De PCB- en organochloorpesticidegehalten in de onderzochte organismen zijn laag te noemen. De PCB-gehalten in het nat spierweefsel variëren van gemiddeld 39,5 ppb voor garnaal tot 262,1 ppb voor mosselen. De PCB's maken 75 tot 90 % uit van het totaal aan organochloorresidu's. De organochloorpesticidegehalten zijn meestal lager dan 5 ppb. Van gezondheidkundig standpunt stellen de organochloorresidu's momenteel geen probleem. Veiligheidshalve is echter verder onderzoek nodig.

De relatief hoge gehalten aan organochloorresidu's in mosselen bevestigt het nut van dit dier als indikatororganisme voor de pollutiegraad.

Summary

Polychlorinated biphenyls (PCBs) and some organochlorine pesticides were measured in flounder, cod, sole, shrimps and mussels by capillary gaschromatography. PCBs predominated among the organochlorine residues and represented 75 to 90 % of the global content. The average PCB-concentration in the wet tissue ranged from 39.5 ppb in shrimps to 261.1 ppb in mussels.

From the group "DDT and its metabolites" only the derivatives p,p'-DDE and p,p'-DDD could be quantified.

The different organochlorine pesticides were present in concentrations generally below 5 ppb in wet tissue.

From the point of view of public health the organochlorine residues in marine organisms seem to present no risk.

Bibliografie

- BLIGH E. and DYER W. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **37**, 911-917.
- CONTARDI V., CAPELLI R., PELLACANI T. and ZANICCHI G. 1979. PCBs and Chlorinated Pesticides in Organisms from the Ligurian Sea. *Marine Pollution Bulletin* **10**, 307-311.
- DE CLERCK R., VANDERSTAPPEN R., VYNCKE W. en VAN HOEYWEGHEN P. 1979. Het gehalte aan zware metalen in mariene organismen uit de bijvangst van de Belgische kustvisserij. *Landbouwtijdschrift* **3**, 779-786.
- FALANDYSZ J., 1980. Chlorinated Hydrocarbons in gulls from the Baltic South Coast. *Marine Pollution Bulletin* **11**, 75-80.
- GOERKE H., EDER G., WEBER K. and ERNST W., 1979. Patterns of Organochlorine Residues in animals of different trophic levels from the Weser estuary. *Marine Pollution Bulletin* **10**, 127-133.
- HOLDEN A. and MARSDEN K. 1969. Single stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatog.* **44**, 481-492.
- ICES 1977. Cooperative Research Report. The Ices coordinated monitoring programmes 1975 and 1976 nr. 72.
- ICES 1980. Cooperative Research Report. Extension to the baseline study of contaminant levels in living resources of the North Atlantic nr. 95.
- ICES 1981. Cooperative Research Report. Extension to the baseline study of contaminant levels in living resources of the North Atlantic nr. 98.
- MURRAY A. 1981. Metals, organochlorine pesticides and PCB residue levels in fish and shellfish landed in England and Wales during 1975. Aquatic environment monitoring report nr. 5. Directorate of Fisheries research.
- RILEY J. and WAHBY S. 1977. Concentration of PCBs, dieldrin and DDT residues in marine animals from Liverpool Bay. *Marine Pollution Bulletin*, **8**, 9-10.
- UTHE J. and MUSIAL C. 1980. Report on the Fifth ICES intercalibration study of PCBs in biological material. ICES, Marine Environmental Quality Committee, E:8.
- WHARFE J. and VAN DEN BROEK W. 1978. Chlorinated Hydrocarbons in macroinvertebrates and fish from the Lower Medway Estuary, Kent, *Marine Pollution Bulletin* **9**, 76-79.
- WHO 1975. The hazards to health and ecological effects of persistent substances in the environment. Report on a working group, EURO 3109 (2).