

MINISTERIE VAN LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Rijkscentrum voor Landbouwkundig Onderzoek - Gent
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ
Oostende
Directeur : P. HOVART

**DE EVOLUTIE VAN HET N-ALKAANPATROON VAN
KABELJAUW IN FUNKTIE VAN ZIJN GEWICHT.**

K. VANDAMME.

MINISTERIE VAN LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Rijkscentrum voor Landbouwkundig Onderzoek - Gent
RIJKSSTATION VOOR ZEEVISSERIJ
Oostende
Directeur : P. HOVART

**DE EVOLUTIE VAN HET N-ALKAANPATOORN VAN
KABELJAUW IN FUNKTIE VAN ZIJN GEWICHT.**

62244

K. VANDAMME.

Mededelingen van het Rijkstation voor Zeevisserij (CLO Gent)

Publicatie nr. 183.

D/1982/0889/3

1. Inleiding.

De Noordzee kent een olieverontreiniging door de input via de rivieren van met olie gepollueerd industrieel afvalwater, door al of niet accidentele lozingen van tankers, door atmosferische uitval via neerslag en door verliezen die optreden bij olieprospectie en oliewinning.

In het kader van de studie over organische polluenten in vis van de Belgische kustwateren wordt ook aandacht besteed aan de aanwezigheid van koolwaterstoffen. Uit de analyseresultaten van kabeljauw, bot en haring (Vandamme, 1982) blijkt dat er sporen n-alkanen aanwezig zijn zowel in het visvlees, als in de lever en dat minstens een gedeelte aan petroleumverontreiniging kan worden toegeschreven. Uit deze vroegere publikatie bleek ook dat de n-alkaandistributie beïnvloed wordt door het voedingspatroon van de vis. In dit rapport wordt de invloed van de grootte (gewicht) van de vis op het n-alkaan patroon nagegaan.

2. Materiaal en methoden.

Gedurende de maanden september-oktober 1981 werden twintig specimens kabeljauw (*Gadus morhua*) uit de Belgische kustwateren bemonsterd. Van de twintig vissen behoorden er vijf tot de EEG categorie 5 (minder dan 1 kg), tien vissen waren van categorie 3 (gewicht begrepen tussen 2 en 4 kg) en vijf vissen waren van de tussenliggende categorie 4 (gewicht tussen 1 en 2 kg). Van elke vis werd een stuk visvlees (epidorsale spier) en de lever bewaard door invriezen.

De analyseprocedure werd in een vorige publikatie beschreven (Vandamme, 1982). Kort samengevat bestaat de methode erin de niet verzeepbare koolwaterstoffen na verzeeping van de monsters te extraheren met hexaan. Vervolgens worden de verzadigde koolwaterstoffen, waaronder de n-alkanen, door middel van een silicagelkolom gescheiden van andere apolaire stoffen. Na concentratie wordt het extract gaschromatografisch geanalyseerd met een Carlo Erba - Fractovap 4160, voorzien van een WCOT-kolom (20 m x 0,3 mm met SE 54 als stationnaire fase).

3. Resultaten en bespreking.

Bij vergelijking van de chromatogrammen van het spierweefsel van de 20 kabeljauwstalen blijkt het n-alkaanpatroon afhankelijk te zijn van het visgewicht. Het visvlees van specimen lichter dan 1 kg (kategorie 5) wordt gekenmerkt door één maximum bij C20 (figuur 1), terwijl specimen van meer dan 2 kg (kategorie 3) twee maxima hebben bij C17 en C27 (figuur 2). De tussenliggende categorie 4 - vissen met een gewicht begrepen tussen 1 en 2 kg - vertonen geen vast patroon. De chromatogrammen van de kabeljauwlevers lijken niet beïnvloed te worden door de grootte van de vis en geven dan ook een vrij konstant alkaanprofiel met één maximum bij C27 (figuur 3).

De aanwezigheid van fytaan en van een reeks n-alkanen zonder dominantie van even of oneven ketens is volgens Shaw et al. (1980) voldoende om te besluiten dat de gedetekteerde koolwaterstoffen (alkanen) te wijten zijn aan de petroleumverontreiniging van het mariene milieu. Het is inderdaad zo dat fytaan (2, 6, 10, 14 tetramethylhexadecaan) enkel voorkomt in ruwe olie en zijn derivaten (Platt et al., 1981). Een ander geïdentificeerd terpeen, namelijk pristaan (2, 6, 10, 14 tetramethylpentadecaan) komt in analoge concentraties als fytaan voor in ruwe olie, maar kan ook van biogene oorsprong zijn (Bocard et al., 1977).

Ook de aanwezigheid van een "bult" in de chromatogrammen is volgens Warner (1976) en Teal et al. (1977) een indicatie voor de aanwezigheid van sporen petroleum. Deze "bult" (of "unresolved complex mixture" = U.R.C.M.) bestaat o.a. uit gaschromatografisch niet gescheiden stoffen, zoals acyclische en polycyclische isoprenofden (Albaigés, 1978).

Figuur 4 geeft het gemiddeld n-alkaan patroon in het visvlees van de 5 onderzochte vissen van categorie 5. Het gemiddeld patroon van de 10 vissen van categorie 3 is weergegeven in figuur 5. Figuur 6 en 7 tonen het globaal gemiddeld alkaanprofiel in respectievelijk het visvlees en de lever van de 20 onderzochte specimen. De figuren 4 tot 7 vermelden ook de gehalten aan de individuele n-alkanen.

Het gemiddeld totaal n-alkaan gehalte (som van de concentraties aan n-C12 tot en met n-C30) in het visvlees van het globale monster bedraagt 0,29 ppm, terwijl de kategoriën 5 en 3 respectievelijk gemiddeld 0,15 ppm en 0,42 ppm bevatten. Het vrijwel 3 maal hoger totaal alkaan gehalte in de categorie 3 in vergelijking met de categorie 5 is grotendeels te verklaren door de aanwezigheid van relatief belangrijke hoeveelheden van de hogere n-alkanen C25 tot C30.

Het gemiddeld totaal n-alkaangehalte in de lever bedraagt 1,95 ppm. Volgens Whittle et al. (1977) zijn deze hogere gehalten te verklaren door het hogere vetgehalte van de lever. De aanwezigheid van één maximum bij C27-C29 is analoog aan de vaststelling van Whittle et al. (1974). De waarneming van Whittle et al. (1975) dat in tegenstelling tot het visvlees, met een vlot alkaanpatroon, er in kabeljauwlever een dominantie zou zijn van oneven ketens kan niet bevestigd worden. Zoals uit figuur 7 blijkt, is het alkaan profiel, op de twee pieken bij C27 en C29 na, vlot te noemen.

Een verklaring voor het verschillend alkaanprofiel in functie van het gewicht van de kabeljauw is niet met zekerheid te geven. Misschien is het te wijten aan het verschillend migratiegedrag van geslachtsrijpe en niet-geslachtsrijpe vissen (De Clerck, 1973) waardoor beide groepen in gebieden komen met verschillen in aard en niveau van verontreiniging.

Een andere hypotese, die tevens de dominantie van de langere n-alkanen in alle levers kan verklaren, is misschien te vinden in de betere degradeerbaarheid van de kortere ketens (Bailey et al., 1973) waardoor zwaardere, en ook oudere vissen relatief rijker worden aan langere ketens. Dit is des te meer zo voor de lever die het biochemisch centrum is voor afbraak en opbouw van organische stoffen.

De proefnemingen worden verder doorgevoerd, teneinde de bevestiging te bekomen van de waarneming.

4. Samenvatting.

De aanwezigheid van fytaan, van een reeks n-alkanen zonder dominantie van even of oneven ketens en van een "bult" of U.R.C.M. (= unresolved complex mixture) in de chromatogrammen van kabeljauwweefsel duidt op de aanwezigheid van sporen petroleum.

Het n-alkaan patroon in kabeljauwvisvlees lijkt afhankelijk te zijn van het gewicht. Zo vertoont het visvlees van specimens van minder dan 1 kg (kategorie 5) een n-alkaan profiel met 1 maximum bij C20, terwijl species van meer dan 2 kg (kategorie 3) getypeerd worden door 2 maxima bij C17 en C27. De tussenliggende categorie 4 (vissen met een gewicht begrepen tussen 1 en 2 kg) heeft geen konstant patroon.

In de levers worden hogere alkaangehalten waargenomen, hetgeen waarschijnlijk te verklaren is door het hogere vetgehalte. Het n-alkaan patroon van de levers is gekenmerkt door 1 uitgesproken maximum voor de langere ketens C27-C29.

5. Bibliografie.

Albaigés, J. (1978). Fingerprinting petroleum pollutants in the Mediterranean Sea.

Analytical techniques in environmental chemistry. Ed. Albaigés 646 p. Pergamon Press.

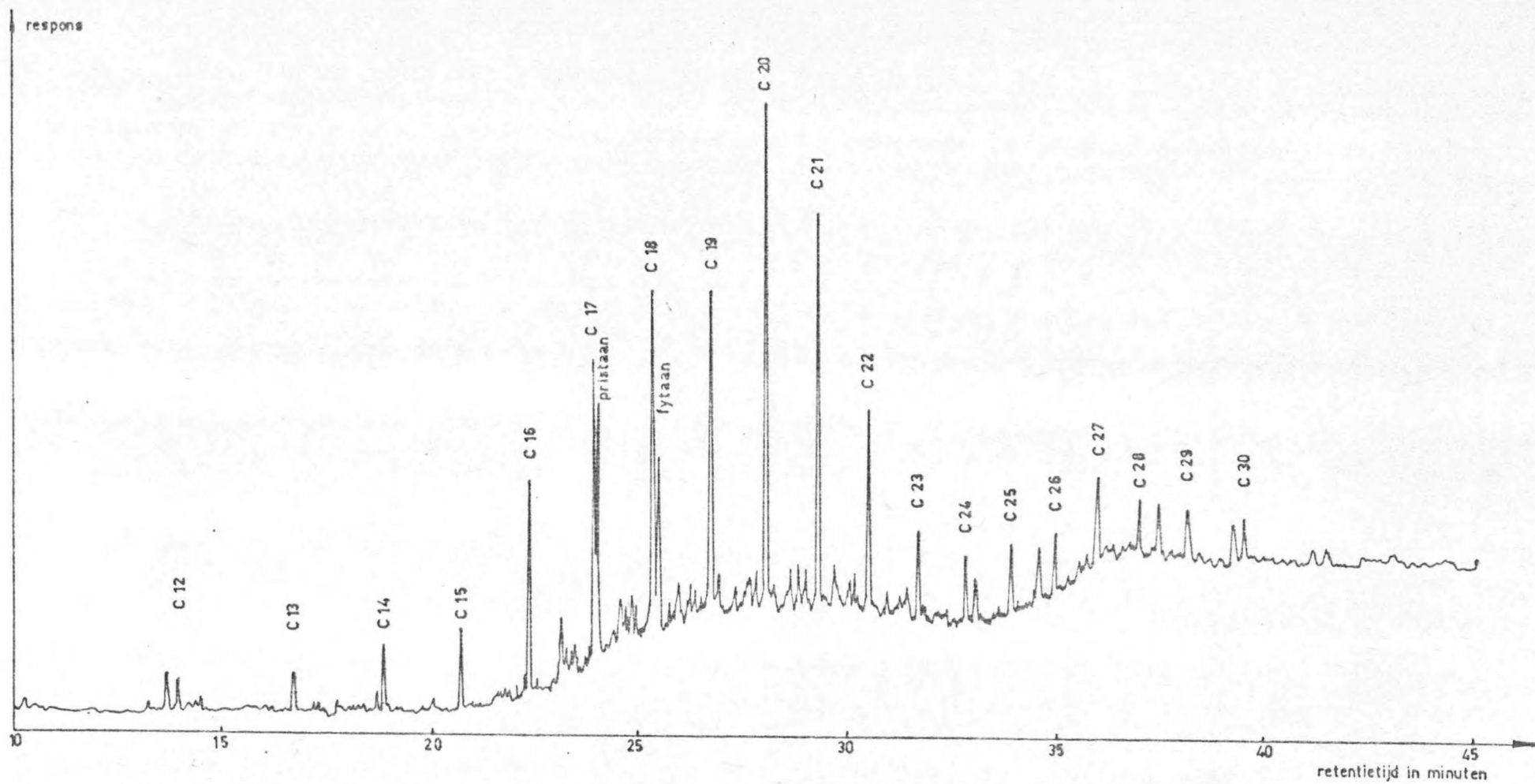
Bailey, N., Jobson, A. en Rogers, M. (1973). Bacterial degradation of crude oil : comparison of field and experimental data. Chemical Geology 11, 203-221.

Bocard, C., Gatellier, C., Petroff, N., Renault, Ph. en Roussel, J. (1977).

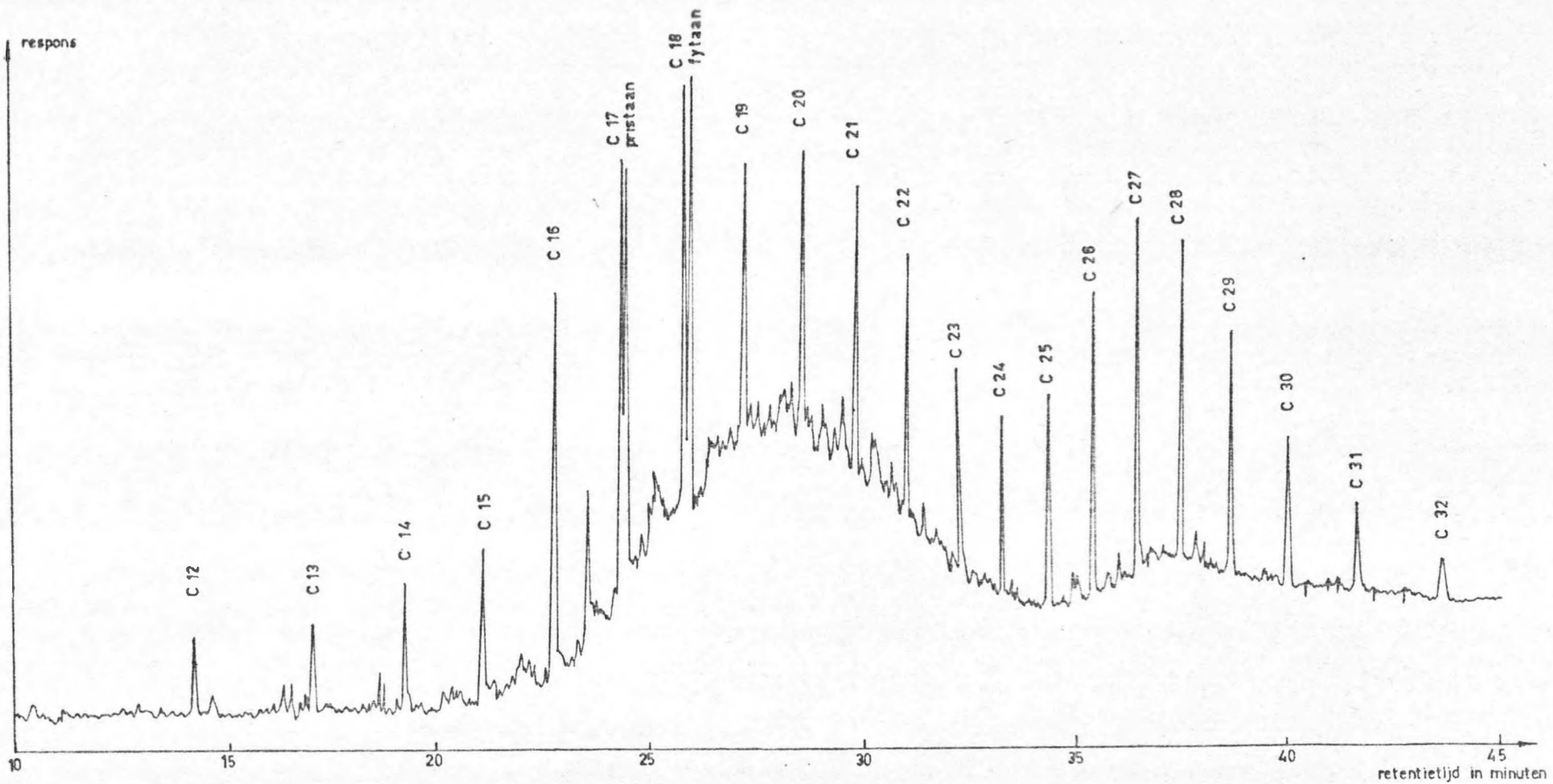
Biogenic hydrocarbons and petroleum fractions.

Rapp. P.-V. Réunion. Cons. int. Explor. Mer, 171, 91-93.

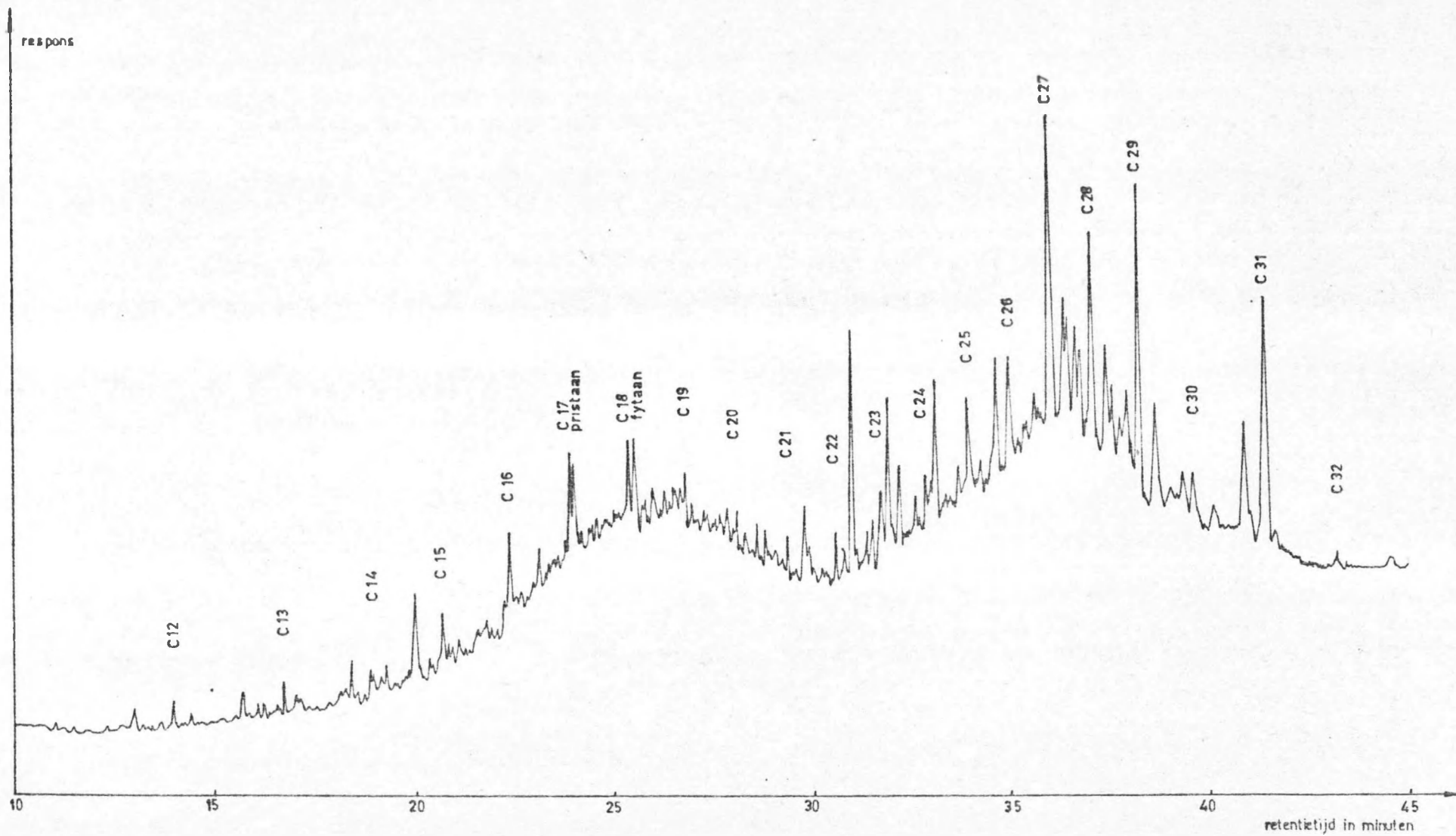
- De Clerck, R. (1973). Tagging experiments on cod off the Belgian Coast. ICES CM 1973/F:33. Demersal Fish Committee.
- Platt, H. en Mackie, P. (1981). Sources of Antarctic hydrocarbons. Marine Pollution Bulletin 12, 407-409.
- Shaw, D. en Wiggs, J. (1980). Hydrocarbons in the intertidal environment of Kachemak Bay, Alaska. Marine Pollution Bulletin 11, 297-300.
- Teal, J. en Farrington, J. (1977). A comparison of hydrocarbons in animals and their benthic habitats. Rapp. P.-V. Réun. Cons. int. Explor. Mer, 171, 79-83.
- Vandamme, K. (1982). De aanwezigheid van alkanen in kabeljauw, bot en haring van de Belgische kustwateren. Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C. L. O. - Gent) nr 181.
- Warner, J. (1976). Determination of aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine organisms. Analytical Chemistry, 48, 578-583.
- Whittle, K., Mackie, P., Hardy, R. en Mc. Intyre, A. (1974). The fate of n-alkanes in marine organisms. ICES CM 1974/E:33, Fisheries Improvement Committee.
- Whittle, K., Mackie, P., Hardy, R., Mc Intyre A. en Blackman, R., (1975) U.K. area hydrocarbon baseline survey: main findings, preliminary conclusions and implications for future survey and monitoring programmes. ICES CM 1975/E:38, Fisheries Improvement Committee.
- Whittle, K., Mackie, P., Hardy, R., Mc. Intyre, R. en Blackman, R. (1977). The alkanes of marine organisms from the United Kingdom and surrounding waters. Rapp. P.-V. Réun. Cons. int. Explor. Mer, 171, 72-78.



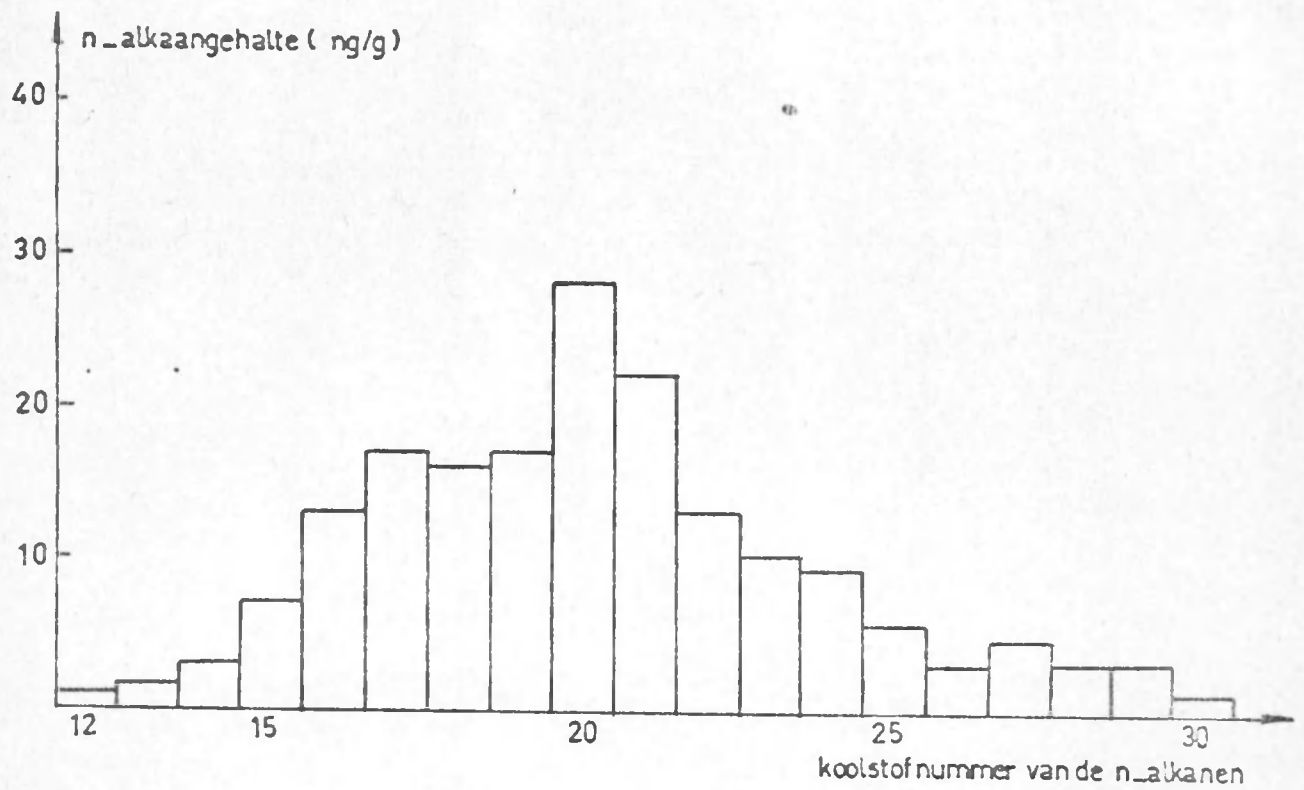
Figuur 1 - Chromatogram van een staal visvlees van kabeljauw categorie 5 (gewicht lager dan 1 kg).



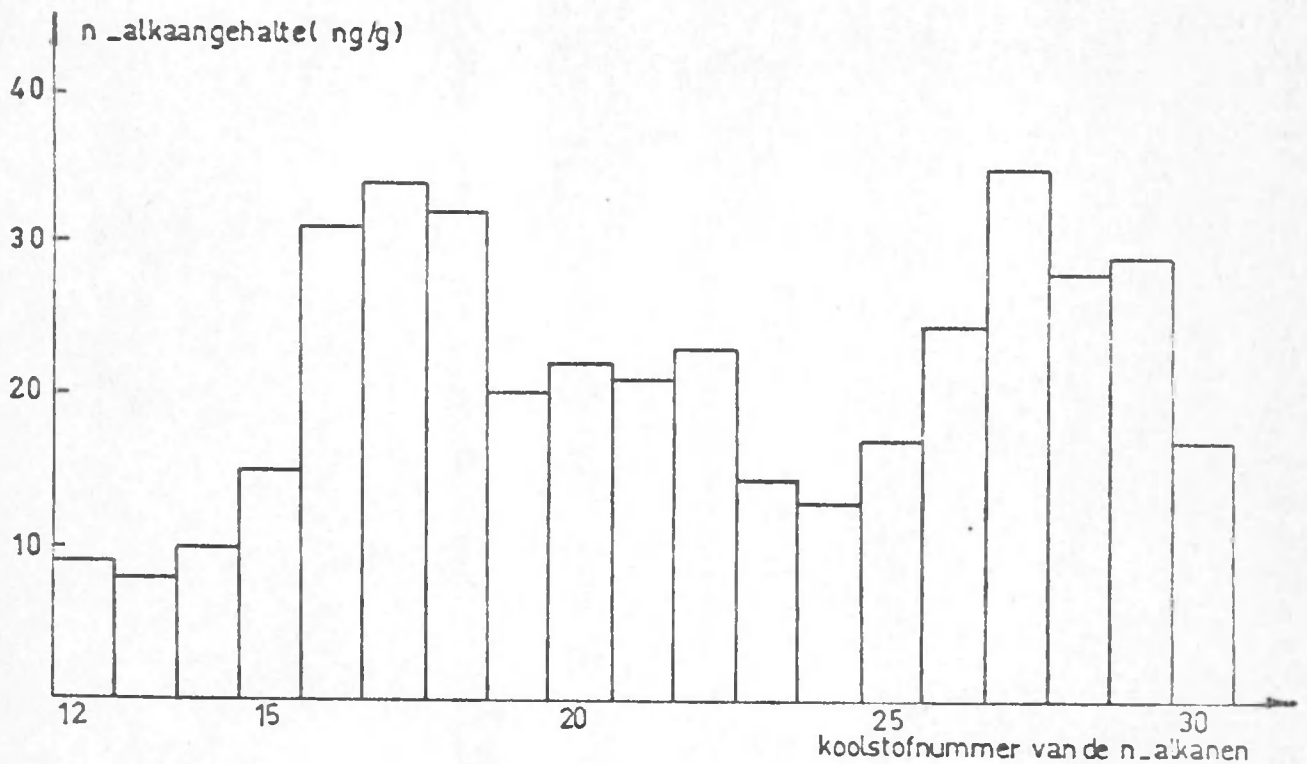
Figuur 2 - Chromatogram van een staal visvlees van kabeljauw categorie 3 (gewicht begrepen tussen 2 en 4 kg).



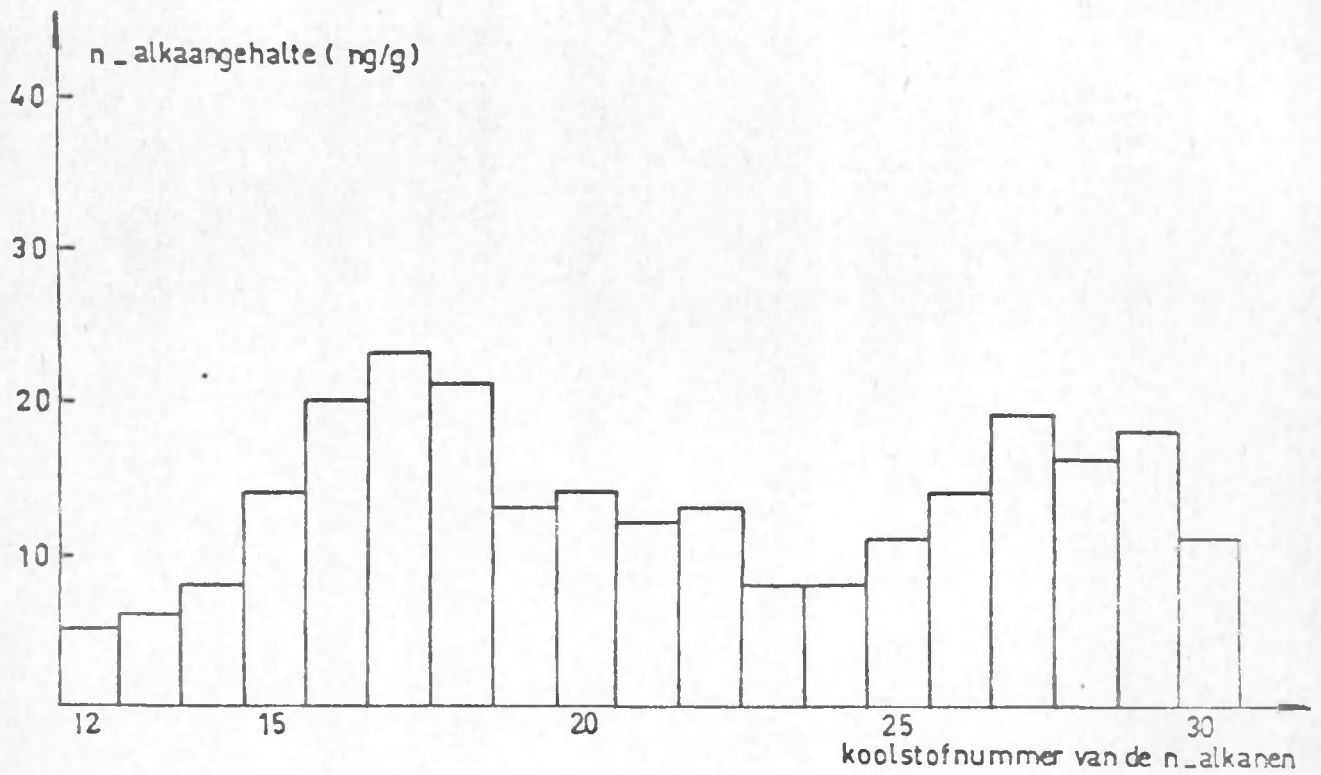
Figuur 3 - Chromatogram van een staal kabeljauwlever.



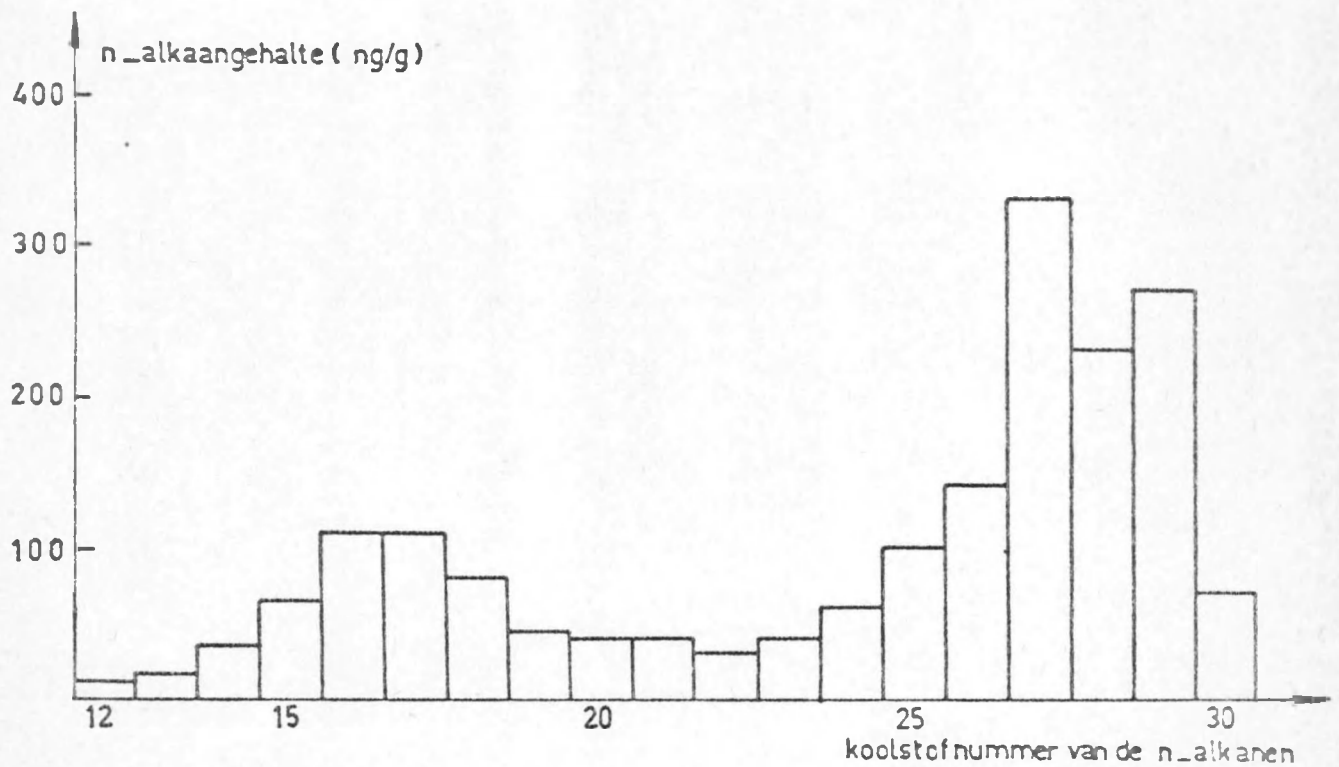
Figuur 4 - Gemiddeld n-alkaan patroon in het visvlees van kabeljauw - categorie 5 (gewicht lager dan 1 kg).



Figuur 5 - Gemiddeld n-alkaan patroon in het visvlees van kabeljauw - categorie 3 (gewicht begrepen tussen 2 en 4 kg).



Figuur 6 - Gemiddeld n-alkaan patroon in het visvlees van het globale monster (kabeljauw - categorieën 3, 4 en 5).



Figuur 7 - Gemiddeld n-alkaan patroon in de levers van het globale monster (kabeljauw - categorieën 3, 4 en 5).

